Lithium-tetrahydroaluminat in Ether: eine NMR-Untersuchung

Lithiumtetrahydroaluminate in Ether: an NMR Study

Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. G. Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 119–124 (1980); eingegangen am 7. November 1979

^7Li NMR, ^{27}Al NMR, Relaxation Times, Lithiumtetrahydroaluminate

Ether solutions of LiAlH_4 have been investigated by ^{27}Al and ^7Li magnetic resonance in the concentration range 3.75–0.0075 M. The Al-signal shows a fine structure due to Al–H coupling only at concentrations below 0.15 M. The observed chemical shift ^{27}Al is only slightly concentration dependent. The line width of the ^{27}Al signal, which is inversely proportional to T_2^* , reaches a minimum value at a concentration where the best resolution of the ^{27}Al quintet is observed. This, however, is not matched by the ^7Li line width whose minimum value was found at a somewhat higher concentration. The results are consistent with multiple ion formation at the higher concentrations and with an ion pair at low concentrations.

Lithiumtetrahydroaluminat (Lithiumalanat), LiAlH_4 , zählt zu den wichtigsten Hydrierungsagencien und Reduktionsmitteln. Im festen Zustand [1] ist das Aluminium-Atom von Lithiumalanat leicht verzerrt tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben. Es löst sich in zahlreichen Ethern [2–4]. Mit Diethylether bildet es Solvate im Molverhältnis 1:1 und 1:2 [5]. Erste ebullioskopische Molmassebestimmungen im Konzentrationsbereich 0,08 bis 0,8 M weisen auf eine mit steigender Konzentration zunehmende Assoziation ($i=2-3$) hin [6]. Dieses Assoziationsbestreben des LiAlH_4 wurde bestätigt; im Konzentrationsbereich 0,05–1,75 M wurde der Assoziationsgrad zu $i=1,75-2,1$ bestimmt [7]. Diese Werte dürften besser als die früher bestimmten sein. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von LiAlH_4 -Lösungen in Ether, Tetrahydrofuran (THF) und Diglykoldimethylether (diglym) zeigen signifikante Unterschiede im Lösungszustand des LiAlH_4 auf [7–11]. Schwingungsspektroskopische Studien stehen im Einklang mit den aus den Leitfähigkeitsdaten abgeleiteten Aussagen [7, 8, 12]. Sie weisen darauf hin, daß in der Etherlösung zwei „ LiAlH_4 -Spezies“ vorliegen, die man als Kontakt-Ionenpaar und eine stärker aggregierte Spezies ansehen kann.

Lithiumalanat-Lösungen wurden auch des öfteren kernresonanzspektroskopisch untersucht. Protonen-

resonanzspektren dienten dabei im wesentlichen dazu, die Zahl der zur Solvatbildung erforderlichen Ethermoleküle festzustellen [11]. ^{27}Al -NMR-Spektren führten zu sehr unterschiedlichen Angaben hinsichtlich Signalbreite und Feinstruktur [13–18]. Dies liegt u. a. daran, daß die CW-spektroskopischen Untersuchungen oft keine zufriedenstellenden Ergebnisse insbesondere bei der Ermittlung der Linienbreiten geben, da in keinem Falle eine Protonenentkopplung vorgenommen wurde. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die mittels CW-Spektroskopie an Lösungen von Hydriden und Komplexhydriden erzielten Ergebnisse [17] mittels Multikern-PFT-NMR-Spektroskopie erneut zu untersuchen. Diese Methode erlaubt es insbesondere, Linienbreiten zu messen und zu Aussagen heranzuziehen, wenn die Quadrupolrelaxation des ^{27}Al dominiert. Hier sei über ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Resultate an LiAlH_4 in Ether berichtet.

^{27}Al -NMR-Spektren

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum von LiAlH_4 in Ether beschrieb erstmals O'Reilly [13]. Er beobachtete ein schlecht aufgelöstes Quintett im $\delta^{27}\text{Al}$ -Bereich für tetrakoordiniertes Aluminium (siehe Tab. I). Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{AlH}}$ wurde zu ~ 110 Hz ermittelt [13], ein Wert, der sicher zu klein ist. Haraguchi und Fujiwara [14], die Al-Verbindungen erstmals systematisch ^{27}Al -NMR-spektroskopisch studierten, fanden für eine gesättigte Lösung von LiAlH_4 in Ether allerdings nur ein brei-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Nöth.
0340-5087/80/0200-0119/\$ 01.00/0

Tab. I. ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_4 in Diethylether (Standard: extern, wäßrige $\text{Al}(\text{OH})_3^{3+}$ -Lösung). Das Signal liegt feldab vom Standard.

$\delta^{27}\text{Al}$ [ppm]	$h\ 1/2$ [Hz]	$^1J_{\text{AlH}}$ [Hz]	Konz. [M]	Lit.
103	600	110	—	13
100	420	—	gesättigt	14
101	—	—	—	15
101	—	—	—	16
99–105	350–600	—	0,31–1,63	17

tes Signal ohne erkennbare Feinstruktur. Die Tab. I faßt die Literaturdaten zusammen.

Hermanek *et al.* [15] sowie Nöth und Wolgardt [17] fanden, daß die Halbhöhenbreite des ^{27}Al -NMR-Signals und damit die beobachtbare Feinstruktur von Alanaten sowohl kationen- als insbesondere auch lösungsmittelabhängig sind. Dies belegt eine starke Wechselwirkung zwischen Kation und AlH_4^- -Anion. Mittels der CW-Spektroskopie ist es jedoch sehr schwierig, Lösungen geringer Konzentration zu untersuchen. Messungen von Wolgardt [17] ergaben eine starke Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al -Linienbreite etherischer LiAlH_4 -Lösungen. Die von O'Reilly beobachtete Feinstruktur, ein schlecht aufgelöstes Quintett, fand er jedoch nicht. Da $\delta^{27}\text{Al}$ von LiAlH_4 in Ether, Tetrahydropyran, 2-Methyl-THF, THF sowie Mono-, Di- und Triglykoldimethylether praktisch solvensunabhängig ist, folgt, daß die Lösungsmittel sicher nicht mit Al unter Erhöhung dessen Koordinationszahl koordinieren [17], denn dies hätte eine Hochfeldverschiebung des Signals

Abb. 1. ^{27}Al -NMR-Spektren – normal und ^1H -breitbandig entkoppelt – und Linienbreiten von LiAlH_4 -Lösungen in Ether, Tetrahydrofuran und Diglym bei $\sim 27^\circ\text{C}$.

zur Folge [14]. Abb. 1 zeigt mittels PFT-Technik aufgenommene ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_4 in drei verschiedenen Ethern. Man erkennt deutlich die zunehmende Auflösung als Folge der wesentlich kleineren Linienbreite in Diglym. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß das Lithium in Diglym stärker solvatisiert ist und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen solvatisiertem Kation und AlH_4^- -Anion auf Grund des größeren Kation-Anion-Abstandes geschwächt wird. Dies verlangsamt die Quadrupolrelaxation und bewirkt damit eine Signalaufschärfung.

Jedoch weist die stark lösungsmittelabhängige Linienbreite darauf hin, daß das Relaxationsverhalten des AlH_4^- im wesentlichen durch eine Ion-

Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_4 in Ether bei Raumtemperatur.

Ion-Wechselwirkung, die eine zeitabhängige Feldgradientenänderung erzeugt, bedingt ist und daß dieser Relaxationsmechanismus hauptsächlich zum Relaxationsverhalten beiträgt. Somit dürfte das von Hertz *et al.* [18–20] entwickelte Modell der Ionen-Quadrupol-Relaxation auch für LiAlH_4 -Lösungen zutreffen.

Wir untersuchten auch den Einfluß von Konzentration und Temperatur auf $\delta^{27}\text{Al}$ und die Linienbreite. Abb. 2 zeigt ^{27}Al -NMR-Spektren im

Abb. 3. Linienbreite des ^{27}Al -NMR-Signals von LiAlH_4 in Ether in Abhängigkeit von der Konzentration.

Konzentrationsbereich 0,0075–3,75 M, und in Abb. 3 ist die Linienbreite bzw. die damit indirekt proportionale Relaxationszeit gegen die Konzentration aufgetragen [21]. Man erkennt, daß bei hohen Kon-

zentrationen große Linienbreiten resultieren. Diese sind jedoch innerhalb der Meßfehler für normale und ^1H -breitbandig entkoppelte Signale gleich. Danach führt die in hoher Konzentration offenbar sehr starke Wechselwirkung zwischen AlH_4^- und dem solvatisierten Li-Kation zu einer effektiven Entkopplung der Protonen.

Dieser starke Einfluß des Kations wirkt bis herab zu $\sim 0,15$ M Lösungen. Erst bei größerer Verdünnung, ab $\sim 0,12$ M, tritt sprunghaft eine Feinstruktur des ^{27}Al -Signals zutage, die, wenn auch nicht besonders markant, bis herab zu der kleinsten Konzentration erkennbar bleibt. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{AlH}}$ ist wegen der schlechten Auflösung nicht sehr exakt zu bestimmen. Im Mittel beträgt sie 155 ± 10 Hz. Sie ist also wesentlich größer als eine frühere Messung [13] ergab und liegt in der Nähe des für LiAlH_4 in Diglym sehr genau bestimmbaren Wertes von $^1J_{\text{AlH}} = 173$ Hz.

Die ^{27}Al -Linienbreite von LiAlH_4 in Ether erreicht in 0,06 M Lösung ein Minimum. Bei weiterer Verdünnung nimmt sie merklich, wenn auch nicht so drastisch wie bei steigender Konzentration, zu. Ein derartiges Verhalten, wenngleich weniger ausgeprägt, fand man auch für die Rb^+ -Linienbreiten wäßriger RbCl -Lösungen [19].

Die Linienbreite des ^{27}Al -NMR-Signals ist in hohem Maße temperaturabhängig. Abb. 4 zeigt Spektren einer 0,06 M Lösung, d.h. desjenigen Signals, das bei Raumtemperatur die kleinste Linienbreite aufweist. Seine Linienbreite wächst mit

Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des ^{27}Al -NMR-Signals einer 0,06 M Lösung von LiAlH_4 in Ether.

sinkender Temperatur merklich an, die Feinstruktur des Signals geht dabei verloren. Zwar nimmt die Viskosität mit fallender Temperatur zu, doch sicherlich nicht so drastisch, daß diese für die beträchtliche Signalverbreiterung alleine verantwortlich wäre. Die lineare Temperaturabhängigkeit der Linienbreite entspricht der geforderten Temperaturabhängigkeit von T_2^* , so daß sich der Relaxationsmechanismus nicht ändert.

^7Li -NMR-Spektren

Die chemische Verschiebung $\delta^7\text{Li}$ etherischer LiAlH_4 -Lösungen erweist sich als praktisch konzentrationsunabhängig. Im Konzentrationsbereich $c = 0,47\text{--}0,03\text{ M}$ liegen die beobachteten Änderungen im Bereich des Meßfehlers. Bei größeren und kleineren Konzentrationen wandert das Signal zu größeren Frequenzen. Dies spricht dafür, daß sich die Solvation des Li^+ -Ions im untersuchten Konzentrationsbereich nicht oder nur geringfügig ändert. Die beobachtete chemische Verschiebung erreicht mit $\delta^7\text{Li}$ $0,33\text{--}0,43\text{ ppm}$ nicht die Abschirmung des ^7Li in LiAlMe_4 ($\delta^7\text{Li} = 1,42\text{ ppm}$); sie ist aber wesentlich besser als für Lösungen von LiR in Ether [22].

Abb. 5 zeigt die beobachteten Linienbreiten und $\delta^7\text{Li}$ -Werte und ihre Konzentrationsabhängigkeit. Da die Linienbreiten [21] von normalen und ^1H -breitbandig entkoppelten Signalen mit Ausnahme der Signale bei sehr hoher Konzentration gleich sind, erfolgt keine Veränderung der Koordinationssphäre. Insbesondere sind keine direkten Li-H-Al -Bindungen anzunehmen. Eine Wechsel-

wirkung dieser Art zwischen dem solvatisierten Li -Kation und dem AlH_4^- -Anion könnte sich vielleicht bei sehr hoher Konzentration abzeichnen, da die Linienbreite des nicht entkoppelten Signals die des entkoppelten Signals deutlich übertrifft.

Die ^7Li -Linienbreiten erweisen sich als konzentrationsabhängig. Man findet das Minimum bei $\sim 0,9\text{ M}$ im Gegensatz zu den ^{27}Al -NMR-Linienbreiten, dessen Minimum bei $0,06\text{ M}$ liegt. Allerdings ist die Konzentrationsabhängigkeit der ^7Li -Linienbreite wesentlich schwächer ausgeprägt als die von ^{27}Al . Relativ zur Linienbreite von $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ oder LiCH_3 („natürliche“ Linienbreite $0,1\text{ Hz}$) [23] sind die Linienbreiten für Li in den LiAlH_4 -Lösungen relativ breit. Dies weist ebenfalls auf die bereits oben angesprochenen Wechselwirkungen hin.

Diskussion

Nach physikalisch-chemischen Untersuchungen liegen in etherischen Lithiumalanat-Lösungen im wesentlichen Kontakt-Ionenpaare vor, die insbesondere bei höherer Konzentration zu höher aggregierten Spezies zusammentreten [7]. Aus dem Befund, daß die Äquivalentfähigkeit von LiAlH_4 in Ether bei Konzentrationen $< 10^{-3}\text{ M}$ im Gegensatz zu LiAlH_4 in THF nicht ansteigt, schließen Ashby *et al.* [7], daß die Ionen $\text{Li}(\text{Solvens})^+$ und AlH_4^- in direktem Kontakt als Ionenpaar vorliegen. Unter Bezug auf die Leitfähigkeitsdaten von Evans *et al.* [9] leitet Schrauzer [24] für den Konzentrationsbereich $0,067\text{--}0,3\text{ M}$ einen Richtungsfaktor $-1/2$ ab, während für den Bereich $0,6\text{--}1,2\text{ M}$ ein positiver

Abb. 5. ^7Li -NMR-Spektren von LiAlH_4 in Ether.

(Standard: gesättigte wäßrige LiCl -Lösung.)

Richtungsfaktor 3 folgt. Ersteres bedeutet eine einfache Dissoziation des Ionenpaares

nach (1), letzteres eine Assoziation nach (2), wobei $n \approx 8$ ist [9].

Der Anteil an freien Ionen ist außerordentlich gering. Schrauzer [9] schätzt für den Prozeß (1) eine Gleichgewichtskonstante von 10^{-12} bei 25 °C ab. In dieses Bild fügen sich, wie eingangs erwähnt, die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse sehr gut ein [12]. Im Konzentrationsbereich 0,6–2,8 M ändert sich die Lage der IR- und Raman-aktiven Banden etherischer LiAlH_4 -Lösungen nicht, wohl aber deren Intensität. Ihre Lage erweist sich auch als temperaturunabhängig. Diese Ergebnisse entsprechen jenen von D'Or und Fuger [25] während die von Gorin *et al.* [26] gefundene geringfügige Konzentrationsabhängigkeit der Raman-Banden nicht bestätigt werden konnte. Schwingungsspektroskopisch enthalten etherische LiAlH_4 -Lösungen keine freien AlH_4^- -Ionen [12]; der nach (1) entstehende Anteil entzieht sich diesem Nachweis. Wohl aber läßt sich das Kontakt-Ionenpaar mit starker Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen nachweisen; dessen Bildung ist wegen der geringen Dielektrizitätskonstante des Ethers besonders bevorzugt. Eine weitere Spezies, deren Frequenzen langwelliger als jene des Kontakt-Ionenpaares liegen, werden auf eine Kation-Anion-Wechselwirkung mit einem stark solvatisierten Kation bei schwächerer elektrostatischer Wechselwirkung zurückgeführt.

Die geringere zeitliche Auflösung der NMR-Spektroskopie erlaubt es nicht mehr, die beiden hauptsächlich vorliegenden Spezies der etherischen LiAlH_4 -Lösung getrennt nachzuweisen. Jeweils ein Signal für ^7Li und ^{27}Al im NMR-Spektrum belegt den Austausch des $\text{Li}(\text{Solvens})^+$ und AlH_4^- in den durch (1) und (2) beschriebenen Prozessen, d.h. im zeitlichen Mittel wird das Vorliegen einer einzigen Spezies vorgetäuscht [27]. Die NMR-Spektren der verdünnten Lösungen sind mit dem hauptsächlichlichen Vorliegen des Ionenpaares I vereinbar.

Dafür spricht, daß das ^{27}Al -Signal Quintettstruktur zeigt. Die mit steigender Verdünnung zunehmende Linienverbreiterung legt nahe, daß es auf Grund zunehmender Dissoziation zu einem Austauschpro-

zeß zwischen $\text{Li}(\text{Solvens})^+$ mit dem Ionenpaar kommt, der zu einer Änderung des Feldgradienten führt. Die relativ geringe Änderung der Linienbreite

des ^{27}Al - und des ^7Li -NMR-Signals steht damit im Einklang. Die mit sinkender Temperatur zunehmende Linienverbreiterung dürfte zwei Ursachen haben, nämlich

1. die Stabilisierung des Kontaktionenpaares, die zu einem stärkeren Feldgradienten und damit kürzerer Relaxationszeit führt,
2. die Assoziation von I zu höheren Aggregaten. Diese trägt, wie die Assoziation bei höherer Konzentration lehrt, zur Linienverbreiterung bei.

Da das Linienbreitenminimum für ^{27}Al bei einer anderen Konzentration als für ^7Li liegt, könnten die Assoziations- und Austauschprozesse für das Kation und Anion verschieden sein. Wir nehmen an, daß I in Wechselwirkung mit dem hypothetischen Teilchen II steht (erwähnt sei, daß die Assoziante gemäß Leitfähigkeit weit mehr als 2 Teilchen zur Ionenbildung bei höherer Konzentration benötigen), wobei der Austausch von AlH_4^- -Teilchen z.B. bei 0,06 M Lösung langsamer als für Li^+ erfolgt. Die enorme Zunahme der Linienbreite des ^{27}Al -NMR-Signals mit steigender Konzentration legt nahe, daß starke Feldgradienten in den Assoziaten resultieren sowie ein rascher Austausch mit dem Ionenpaar I erfolgt.

Experimenteller Teil

LiAlH_4 der Hans-Heinrich-Hütte wurde in Ether gelöst und durch Filtration vom Unlöslichen abgetrennt. Im Vakuum ließ sich die klare Lösung eingengen. Lithium-, Aluminium- und Wasserstoff-Analysen bestätigten die Zusammensetzung der kaum Cl-haltigen Lösung. Mittels der Spritzentechnik wurde die Standard-Lösung (3,75 M) unter Argon-Schutzgas mit absolutem Ether verdünnt und in 5 mm-NMR-Röhrchen überführt.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren wurden bei 52,148 MHz registriert. Der Offset betrug 11 572 Hz, die Sweepbreite 6666 Hz bei 8 K, der Pulswinkel $15\ \mu\text{s}$. Die computerbedingte Auflösung lag bei 1,7 Hz/Datenpunkt. Die Zahl der zur Registrierung erforderlichen Pulse ist auf der Abbildung angegeben. Die Linienbreite wurde auf dem Bildschirm durch optimale Einstellung gemessen. Der maximale Fehler liegt bei Signalen $> 300\ \text{Hz}$ bei $\pm 10\ \text{Hz}$ bei Signalen $< 300\ \text{Hz}$ bei $\pm 7\ \text{Hz}$.

Die ^7Li -NMR-Spektren wurden bei 77,779 MHz registriert. Der Offset betrug 9020 Hz, die Sweepbreite 120 bzw. 60 Hz bei 2 K. Dies führt zu einer

computerbedingten Auflösung von 0,12 bzw. 0,06 Hz/Datenpunkt. Der 90° -Puls lag bei $15\ \mu\text{s}$, die Delay-Zeit betrug bei Spektren mit 120 Hz Breite 9 s, bei 60 Hz-Breite 18,5 s.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren stand ein Bruker WP 200-Gerät mit Multikernausrüstung zur Verfügung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung des Kernresonanzspektrometers, Herrn Robert Rurländer für die Durchführung zahlreicher sorgfältiger Messungen.

- [1] N. Sklar und B. Post, *Inorg. Chem.* **6**, 669 (1967).
- [2] A. E. Finholt, A. C. Bond und H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1199 (1947).
- [3] V. I. Mikheeva und E. A. Troyanovskaya, *Isvest. Akad. Nauk* **1971**, 2627.
- [4] E. Wiberg und E. Amberger, *Hydrides*, S. 416, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, New York 1971.
- [5] E. Wiberg, R. Uson und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **11b**, 488 (1956).
- [6] E. Wiberg, H. Graf und R. Uson, *Z. Naturforsch.* **7b**, 578 (1952).
- [7] E. C. Ashby, F. R. Dobbs und H. P. Hopkins (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3158 (1975).
- [8] G. Jander und K. Krafczyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 217 (1956).
- [9] G. G. Evans, T. P. R. Gibb, J. K. Kennedy und F. P. del Greco, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 40 (1957).
- [10] M. Yoshio, N. Ishibashi, H. Waki und T. Seiyama, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2439 (1972).
- [11] E. C. Ashby, F. R. Dobbs und H. P. Hopkins (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2823 (1973).
- [12] A. Shirk und D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5904 (1973).
- [13] D. G. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **32**, 1007 (1960).
- [14] H. Haraguchi und S. Fujiwara, *J. Phys. Chem.* **73**, 3467 (1969).
- [15] S. Hermanek, O. Kriz, J. Plešek, T. Hanslik und D. C. Kleinschmidt, *Dissert., Indiana University*, 1966, *Zit. in Chem. Ind. (London)* **1975**, 42.
- [16] J. Huet, J. Durand und Y. Infarnet, *Org. Magn. Reson.* **8**, 382 (1976).
- [17] H. Nöth und P. Wolfgardt, unveröffentlichte Ergebnisse, siehe Diplomarbeit P. Wolfgardt, Universität München, 1972; Dissertation P. Wolfgardt, Universität München, 1975.
- [18] H. G. Hertz, M. Holz, R. Klute, G. Stalidis und H. Versmold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 24 (1974).
- [19] H. G. Hertz, M. Holz, G. Keller, H. Versmold und C. Yoon, *ibid.* **78**, 493 (1974).
- [20] H. G. Hertz, *ibid.* **77**, 688 (1973).
- [21] Die Signale zeigen keinen NOE, daher sind die Voraussetzungen für die Proportionalität erfüllt.
- [22] R. J. Hogan, P. A. Scherr, A. T. Weibel und J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **85**, 265 (1975).
- [23] G. E. Hartwell und A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4415 (1971).
- [24] G. N. Schrauzer, *Dissertation, Universität München* 1955.
- [25] L. D'Or und J. Fuger, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **25**, 14 (1956).
- [26] P. Gorin, J. C. Marchon, J. Trachent, S. Kovacevic und J. P. Marsault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3970.
- [27] Darüber hinaus tauschen auch die H^- -Ionen des AlH_4^- sehr langsam aus, wie Untersuchungen von Wolfgardt [17] an Mischungen von LiAlH_4 und LiAlD_4 in Ether lehren.