

- [16] J. M. Veal, Y. Li, S. C. Zimmerman, C. R. Lamberson, M. Cory, G. Zon, W. D. Wilson, *Biochemistry* **1990**, *29*, 10918; siehe auch: L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *ibid.* **1978**, *17*, 5057.
 - [17] L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, D. Glaubiger, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5057, zit. Lit.
 - [18] Vgl. z.B. a) S. Chandrasekaran, S. Kusuma, D. W. Boykin, W. D. Wilson, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 630; b) W. D. Wilson, F. A. Tanious, H.-J. Barton, R. L. Wydra, R. L. Jones, D. W. Boykin, L. Strekowski, *Anti-Cancer Drug Des.* **1990**, *5*, 31.
 - [19] Beispieldweise: W. A. Denny, *Anti-Cancer Drug Des.* **1989**, *4*, 241.
 - [20] Die C_{50} -Messungen [8] und die Schmelzpunktuntersuchungen [22] wurden – wie in der angegebenen Literatur beschrieben – mit Kalbsstethmus-DNA durchgeführt (mittleres Molgewicht 8.9 Mio.); für die Viskositäts [23]- und NMR-Untersuchungen [18] wurde durch Ultraschallbehandlung DNA-Lösungen mit $500\,000 < M < 800\,000$ (viskosimetrisch [24]) hergestellt. Die Ionenstärke bei den C_{50} -Bestimmungen betrug 0.01 [17] und sollte nach Literaturuntersuchungen [9, 21] nur zu kleinen Erniedrigungen der Komplexierungsenergien führen.
 - [21] a) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442; b) H.-J. Schneider, I. Theis, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3066.
 - [22] H. S. Basu, L. J. Marton, *Biochem. J.* **1987**, *244*, 243.
 - [23] U. Wirth, O. Buchardt, T. Koch, P. E. Nielsen, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 932.
 - [24] a) J. E. Godfrey, *Biophys. Chem.* **1976**, *5*, 285; b) J. Eigner, P. Doty, *J. Mol. Biol.* **1965**, *12*, 549.

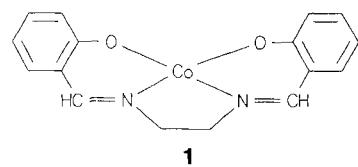
Die elektrochemische Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ in Lösungsmittelgemischen – ein Beispiel für ein Leiterschema mit gekoppelten Elektronentransfer- und Lösungsmittelaustauschreaktionen**

Von Emerich Eichhorn, Anton Rieker und Bernd Speiser*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich wurden von Evans^[1] Elektrodenprozesse diskutiert, in denen Elektronentransfer- (E) und chemische (C) Reaktionen so gekoppelt sind, daß bei waagrechter bzw. senkrechter Formulierung der E- bzw. C-Schritte ein geschlossenes, cyclisches Quadratschema gebildet wird. Zaun- (mehr als zwei Oxidationsstufen, jeweils zwei strukturell unterschiedliche Verbindungen pro Oxidationsstufe) und Leiterschemata (mehr als zwei durch Strukturveränderungen verknüpfte Verbindungen, jeweils zwei Oxidationsstufen) sind erweiterte Quadratschemata, wobei Evans betont, daß Leiterschemata weniger verbreitet seien als Zaunschemata^[2]. Er zitiert eine Reihe von Systemen^[3], bei denen die verschiedenen Ladungstransfers des Leiterschemas im Experiment nicht getrennt erfaßt werden konnten.

Wir stellen nun ein Beispiel für ein dreisprossiges Leiterschema vor, das wir bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyliden)ethylendiaminatocobalt(μ), [Co(salen)] 1, in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Gemischen gefunden haben, und bei dem alle Elektronentransferreaktionen beobachtet werden können.

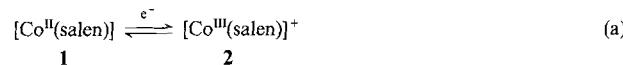


[*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. E. Eichhorn, Prof. Dr. A. Rieker
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1

[**] Elektrochemie von Oxygenierungskatalysatoren, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung durch Sachmittel, vom Land Baden-Württemberg durch ein Graduiertenförderungsstipendium für E. E. und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Heisenberg-Stipendium für B. S. gefördert.

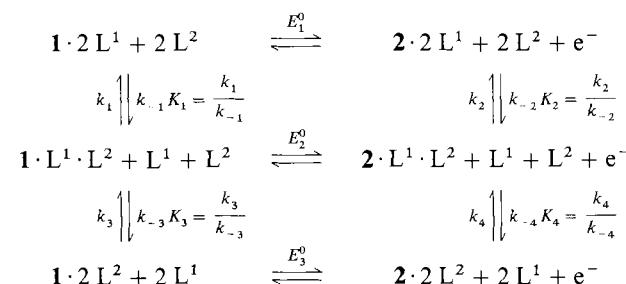
1 wird als Sauerstoffüberträger zur Oxygenierung organischer Substrate eingesetzt^[4] und ist eine Modellverbindung für Enzyme mit Monooxygenase-, Dioxygenase- oder Peroxidaseaktivität. Beim Sauerstofftransfer hängt die katalytische Wirkung stark von der Natur des Lösungsmittels ab^[4, 5].

Frühere Arbeiten hatten bereits gezeigt, daß sich der Komplex **1** in einem relativ schnellen quasireversiblen Ein-elektronenübergang [Gl. (a)] oxidieren läßt^[6], dessen Formalpotential E° stark mit dem verwendeten Lösungsmittel



variiert. Der Komplex **1** muß daher mit dem Solvens auf einer bislang nicht im Detail geklärte Weise wechselwirken. Im Zusammenhang mit der Katalysereaktion zeigten Carter et al.^[7], daß eine Beziehung zwischen E° und dem Vermögen von **1** besteht, Sauerstoff zu binden. Zum Verständnis und zur Steuerung der Katalysereaktion, in der wohl auch die Oxidation von **1** zum kationischen Co^{III} -Komplex **2** nach Gleichung (a) eine Rolle spielt^[8], ist die Kenntnis der Struktur des jeweils vorliegenden Co-Komplexes in den einzelnen Lösungsmitteln und dessen Elektrochemie sehr wichtig. Um diese verschiedenen Komplexe in unterschiedlichen Solventien zu definieren, haben wir die Oxidation nach Gleichung (a) an einer Pt-Elektrode mit Hilfe der Cyclovoltammetrie^[9] untersucht.

Sowohl in Dimethylformamid (DMF) als auch in Pyridin (py) beobachtet man nur ein Peakpaar in den Cyclovoltammogrammen. Benutzt man dagegen Gemische dieser zwei Lösungsmittel, tauchen beim Übergang von L¹ (dmf) zu L² (py) nacheinander die Peaks dreier reduzierbarer Verbindungen auf (Abb. 1). Dies kann nur erklärt werden, wenn drei Co^{III}-Komplexe elektroaktiv sind (Formalpotentiale E_1^0 , E_2^0 und E_3^0 in Schema 1).



Schema 1. Leiterschema für die Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ I in einem Gemisch zweier Lösungsmittel bei zwei komplexierten Solvensmolekülen L^1 und L^2 , hier: DME/Pyridin, Dichlormethan/Pyridin oder Acetonitril/Pyridin.

Ausgehend vom quasireversiblen Voltammogramm in DMF [$E_1^0 = -471$ mV versus Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)] spaltet der Reduktionspeak bei Zugabe von Pyridin (Pyridin-Unterschluß in bezug auf die Konzentration von **1**) auf (Peaks 1 und 2 in Abb. 1a). Liegen Komplex **1** und Pyridin in äquimolaren Mengen vor, dominiert bereits Peak 2, bei weiterer Zugabe von Pyridin schließlich Peak 3. Mit zunehmender Pyridin-Konzentration wird nach dem Elektronentransfer aus **2** · 2 DMF zunächst **2** · DMF · py und dann **2** · py gebildet. Diese drei Komplexe werden bei genügend unterschiedlichem Potential reduziert, so daß getrennte Peaks im Cyclovoltammogramm beobachtet werden können. Der Oxidationspeak verbreitert sich bis zu einem ca. 120fachen Überschuß an Pyridin gegenüber **1**, um dann mit Peak 3 zusammen in Richtung negativer Potentiale zu wan-

dern (in reinem Pyridin findet man $E^0 = -871$ mV). Dies wird für ein vorgelagertes Gleichgewicht (definiert durch K_3 in Schema 1) auch erwartet^[10]. Möglicherweise wird im Anschluß an die Reduktion eines der beiden Lösungsmittelmoleküle unter Bildung des fünffach koordinierten Komplexes abgespalten.

In DMF/Pyridin-Gemischen werden die Oxidationspeaks für die drei verschiedenen Komplexe nicht aufgespalten. Dies wird bei $L^1 = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $L^2 = \text{py}$ beobachtet. Die Reaktion in reinem CH_2Cl_2 als Lösungsmittel ist durch Adsorptionserscheinungen kompliziert (Abb. 1 b). Bei Zugabe

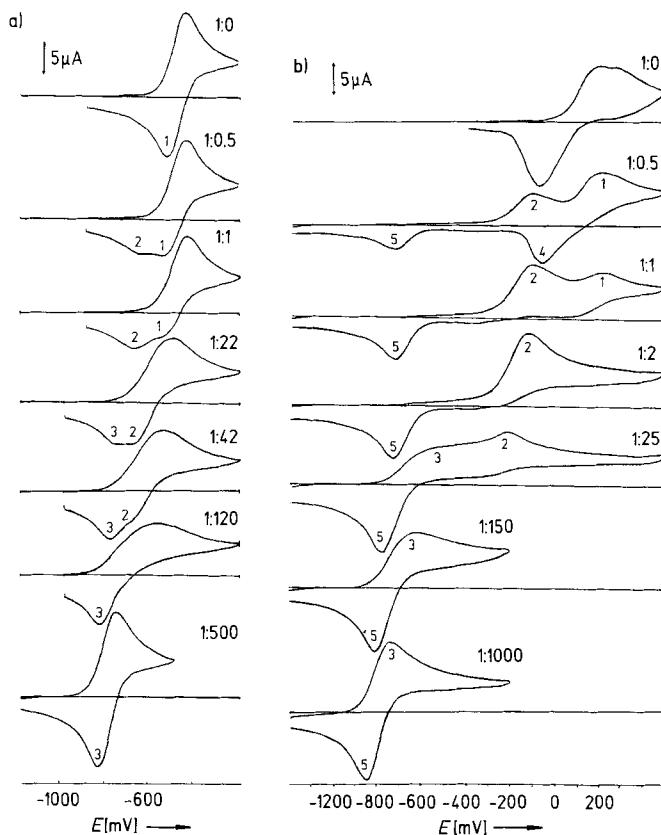


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramme von **1** in Gemischen aus DMF und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $c[1] = 1.0 \text{ mM}$; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von **1** zu Pyridin angegeben, obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem DMF; Peak 1: $2 \cdot 2 \text{ DMF} \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{ DMF}$, Peak 2: $2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{py} \rightarrow \mathbf{1} \cdot \text{DMF} \cdot \text{py}$, Peak 3: $2 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{ py}$. b) Cyclovoltammogramme von **1** in Gemischen aus CH_2Cl_2 und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $c[1] = 1.0 \text{ mM}$; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von **1** zu Pyridin angegeben, obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem CH_2Cl_2 ; Peak 1: $1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \mathbf{2} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, Peak 2: $\mathbf{1} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{py} \rightarrow \mathbf{2} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{py}$, Peak 3: $1 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow \mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$, Peak 4: $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Peak 5: $2 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{ py}$.

eines halben Äquivalents Pyridin (bezogen auf **1**) erhält man eine Aufspaltung des Oxidationssignals in zwei wohldefinierte Peaks 1 und 2 gleicher Intensität. Neben der Reduktion des Komplexes ohne Pyridinliganden (Peak 4) taucht ein Peak 5 bei ca. -750 mV auf, der dem Elektronentransfer auf $\mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$ entspricht. Dessen Intensität ist noch relativ klein, da die Konzentration an Pyridin noch nicht ausreicht, die gesamte Menge an Cobalt(III) in $\mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$ zu überführen. Wird die Pyridinkonzentration erhöht, verschwindet der Reduktionspeak 4, und gleichzeitig vergrößert sich Peak 2 auf Kosten der Intensität von Peak 1. Obwohl eine äquimolare Menge an Pyridin die Gesamtmenge an **1** zu $1 \cdot \text{py} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ umsetzen sollte, tritt Peak 1 immer noch auf, d.h. ein Teil des Pyridins wird von oxidiertem Co-Komplex zur Bildung des

Bispyridinkomplexes verbraucht. Somit liegt Gleichgewicht K_4 weit auf der Seite von $\mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$. Schließlich bildet ein dritter Oxidationspeak 3 mit dem nun intensiveren Reduktionspeak 5 zusammen das Signal eines quasireversiblen Elektronentransfers, das mit weiter zunehmender Pyridinkonzentration in negative Potentialrichtung auf E_3^0 zuwandert. Obwohl CH_2Cl_2 normalerweise nur schwach koordinierend wirkt, zeigt eine quantitative Auswertung der Peakverschiebung, daß die Gleichgewichtskonstante K_3 einen Wert nahe 1 hat. Dies weist auf schwache Wechselwirkungen des zweiten Solvensmoleküls mit dem Zentralatom des Co^{II}-Komplexes hin.

Im Solvenssystem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Pyridin}$ schließlich können alle sechs Elektronenübertragungsreaktionen getrennt beobachtet werden (Abb. 2). Ausgehend vom Voltammogramm in

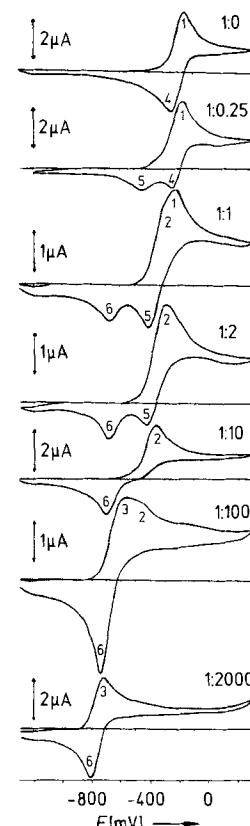


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von **1** in Gemischen aus CH_3CN und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $c[1] = 0.25 \text{ mM}$; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von **1** zu Pyridin angegeben; obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem CH_3CN ; Peak 1: $1 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \mathbf{2} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, Peak 2: $\mathbf{1} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py} \rightarrow \mathbf{2} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py}$, Peak 3: $1 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow \mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$, Peak 4: $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, Peak 5: $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py} \rightarrow \mathbf{1} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py}$, Peak 6: $\mathbf{2} \cdot 2 \text{ py} \rightarrow \mathbf{1} \cdot 2 \text{ py}$.

CH_3CN mit Peaks 1 und 4 (Redoxreaktion bei $E_1^0 = -198$ mV) ist schon bei Zugabe von 0.25 Äquivalenten Pyridin zur Lösung des Cobaltkomplexes in Acetonitril eine Aufspaltung des Reduktionspeaks zu beobachten. Mit steigender Pyridinkonzentration wächst zunächst (Verhältnis Komplex: py = 1:1) eine Schulter an der Flanke des Oxidationspeaks in negativer Potentialrichtung heraus. Gleichzeitig tritt bereits die Reduktion eines dritten Co^{III}-Komplexes auf. Wird mehr Pyridin zugegeben (Überschuß 1:100), erfolgt sukzessiver Übergang in einen dritten Oxidationspeak 3 bei noch negativeren Potentialen. Schließlich ist nur noch die Reduktion der dritten Spezies $\mathbf{2} \cdot 2 \text{ py}$ (Prozeß mit E_3^0) zu beobachten (Peaks 3 und 6).

Experimente unter Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v und Aufnahme mehrerer sukzessiver Cyclen sind in Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Bei Veränderung von v verschiebt sich das Verhältnis der Reduktionspeakströme: erhöht man v in DMF bei einem

Verhältnis 1:py von 1:0.5, wächst Peak 1 relativ zu Peak 2, bei höheren Konzentrationen an Pyridin Peak 2 relativ zu 3. Offenbar erfolgt der Austausch von DMF gegen Pyridin auf der Co^{III}-Stufe vergleichsweise langsam. Analoge Effekte beobachtet man für die anderen Lösungsmittelgemische. Löst man für Multicyclus-Experimente das Salz [Co^{III}(salen)]Cl in DMF unter Zusatz eines Äquivalents Pyridin, erhält man ein Gemisch von 2 · 2 DMF und 2 · py · DMF. In einer solchen Lösung beobachtet man wie erwartet die Reduktionspeaks 1 und 2. Wird anschließend oxidiert, findet sich einziger Elektronentransfer bei E_1^0 : Auf der Co^{II}-Stufe bildet sich wegen der geringen Pyridinkonzentration im wesentlichen 1 · 2 DMF (Gleichgewichtskonstante K_1). Ein zweiter Cyclus zeigt nur noch das Redoxverhalten des Bisdimethylformamidkomplexes: Ligandenaustauschreaktionen laufen also an den Co^{II}-Komplexen sehr schnell, auf der Co^{III}-Stufe dagegen langsam ab^[11].

Die hier diskutierten Resultate sind für eine detaillierte Beschreibung der Katalyseaktivität von **1** von Bedeutung. So lässt sich die Redoxwirkung des Cobaltkomplexes durch Variation des Lösungsmittels relativ stark beeinflussen. Der beobachtete Effekt ist weitaus stärker als der von elektro- nisch und sterisch wirksamen Substituenten in den aromatischen Ringen des Liganden^[12]. Die Voltammogramme zeigen, daß die Potentialänderung mit einem Wechsel der Koordinationssphäre des Zentralatoms verbunden ist. Dies könnte sich auch auf die katalytische Aktivität von **1** auswirken, wenn das Substrat der Oxygenierung und – wie postuliert^[4] – gegebenenfalls auch der zu aktivierende Sauerstoff vom Komplex gebunden werden. Weiterhin eröffnet die Analyse der vorgestellten Austauschgleichgewichte einen Zugang zur experimentellen Untersuchung der Primärschritte bei der Katalysereaktion und damit der präparativen Oxygenierung mit **1**. Erste Resultate bei Zugabe von Substraten wie aromatischen Aminen deuten einen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit des Substrats, ein Lösungsmittelmolekül aus der Ligandensphäre des Cobalts zu verdrängen, und seiner Oxygenierbarkeit an.

Eingegangen am 6. Februar 1992 [Z 5172]

CAS-Registry-Nummern:

DMF, 68-12-2; [Co^{II}(salen)], 22541-53-3; [Co^{III}(salen)]⁺, 22541-63-5; Pt, 7440-06-4; CH₂Cl₂, 75-09-2; CH₃CN, 75; Pyridin, 110-86-1.

- [1] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739–751.
- [2] „Ladder schemes... are probably less common than fences owing to the improbability that the various structurally related species... will have sufficiently different electrochemical behavior to allow voltammetric resolution.“ [1].
- [3] A. M. Bond, F. R. Keene, N. W. Rumble, G. H. Searle, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2847–2853; A. M. Bond, T. W. Hambley, M. R. Snow, *ibid.* **1985**, *24*, 1920–1928.
- [4] T. Matsuura, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2869–2905.
- [5] A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9520–9523.
- [6] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 247–251; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *179*, 187–199.
- [7] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 392–400.
- [8] A. Nishinaga, H. Ohara, H. Tomita, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 213–216.
- [9] Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz in 0.1 M Lösung; Arbeitselektrode: Pt-Scheibe mit einer elektroaktiven Fläche von $A = 0.065 \text{ cm}^2$; Bruker E 310 bzw. Bioanalytical Systems BAS 100 B als Funktionsgenerator und Potentiostat; Komplexb Konzentration um 10^{-3} M. Alle Potentiale sind gegen den externen Ferrocenstandard im entsprechenden Lösungsmittel oder Solvensgemisch angegeben.
- [10] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- [11] Die quantitative Bestimmung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten wird an anderer Stelle publiziert.
- [12] A. Nishinaga, K. Tajima, B. Speiser, E. Eichhorn, A. Rieker, H. Ohya-Nishiguchi, K. Ishizu, *Chem. Lett.* **1991**, 1403–1406.

Dynamischer Protonenaustausch im Hydrogendifhydroxid-Ion H_3O_2^- des Hydroxosodalithhydrats $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2][\text{SiAlO}_4]_6$: ¹H-MAS-NMR-spektroskopischer Nachweis**

Von Günter Engelhardt*, Peter Sieger und Jürgen Felsche

Struktur und Eigenschaften des Hydrogendifhydroxid-Ions H_3O_2^- , d. h. des Monohydrats des Hydroxid-Ions, $[\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}]^-$, in dem zwischen OH^- und H_2O nicht mehr unterschieden werden kann, haben in den letzten 15 Jahren sowohl bei Theoretikern, als auch bei Experimentatoren großes Interesse gefunden. Von mehreren Autoren wurden mit ab-initio-Rechnungen optimierte Strukturen vorgestellt^[1–3], und nach bereits früher durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Hydratisierung von OH^- in der Gasphase^[4] wurde seit 1979 in mehreren Arbeiten über Kristallstrukturen mit diskreten H_3O_2^- -Ionen berichtet (siehe z.B. Lit.^[5–8] und dort zitierte Literatur). So wurde in Verbindungen vom Natrocalcit-Typ^[6, 7] sowie in kristallinen Aquahydroxo-Komplexen von Übergangsmetallen mit organischen Liganden^[5, 8] ein im Mittel symmetrisches $[\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}]^-$ -Ion nachgewiesen, das durch eine starke zentrale Wasserstoffbrücke $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ mit $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen von 2.3–2.6 Å gekennzeichnet ist. In diesen Verbindungen ist das H_3O_2^- -Ion durch benachbarte Sauerstoffatome und/oder Metall-Ionen^[6–8] koordiniert oder durch schwächere H-Brücken an weitere H_2O -Moleküle gebunden^[5].

Ardon und Bino diskutierten die zentrale Bedeutung von H_3O_2^- als Brückenligand in den primären Hydrolyseprodukten von Metallsalzen und die Möglichkeit seiner Existenz in wässrigen Lösungen von Aquahydroxo-Komplexen^[8]. In der gleichen Arbeit wird darauf hingewiesen, daß detaillierte Untersuchungen der Eigenschaften des H_3O_2^- -Ions zu einem vertieften Verständnis von Substitutions- und Redoxreaktionen, einschließlich enzymatischer Reaktionen, in denen ein H-Atom-Transfer über H_3O_2^- -Brücken denkbar ist, beitragen können. Für derartige Überlegungen sind neben der statischen (oder dynamisch gemittelten) Struktur im Kristall, wie sie durch Röntgen- oder Neutronenbeugung erhalten wird, Informationen über dynamische Protonenaustausch- und Umorientierungsprozesse des H_3O_2^- -Ions von besonderem Interesse. Derartige Informationen können beispielsweise mit der ¹H-NMR-Spektroskopie erhalten werden, die bereits vielfach zur Charakterisierung von im Zeitbereich zwischen ca. 1 s und 10^{-6} s ablaufenden molekulardynamischen Prozessen in Flüssigkeiten genutzt wurde. Die Untersuchung von Feststoffen kann allerdings durch starke Signalverbreiterungen aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter H-Atome erschwert werden. Abhilfe schaffen (zumindest teilweise) spezielle Meßverfahren (z.B. MAS = Magic Angle Spinning, CRAMPS = Combined Rotation and Multipulse Spectroscopy) sowie die Verwendung von Proben mit möglichst wenigen und nicht oder nur schwach dipolar gekoppelten H-Atomen. Als erster Schritt zur Charakterisierung der Dynamik des H_3O_2^- -Ions wären deshalb Untersuchungen an einem möglichst isolierten, d. h. nicht oder nur sehr schwach an andere protonenhaltige Zentren gebundenen H_3O_2^- wünschenswert.

Ein geeignetes System für solche Untersuchungen ist das Natriumhydroxosodalithhydrat $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2][\text{SiAlO}_4]_6$, das

[*] Dr. G. Engelhardt

Institut für Technische Chemie I der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Dipl.-Chem. P. Sieger, Prof. Dr. J. Felsche
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.