

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.

nach der kürzlich von Wiebcke et al.^[9] publizierten Kristallstruktur diskrete, in den Sodalithkäfigen isolierte H_3O_2^- -Ionen enthält. Abbildung 1 zeigt einen solchen aus alternierenden SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebauten Sodalithkäfig ($[4^6 6^8]$ -Polyeder), aus dem durch dreidimensionale Verknüpfung mit gleichartigen Käfigen über die vier- und sechsgliedrigen Ringe das Sodalithgerüst entsteht. In jedem Käfig be-

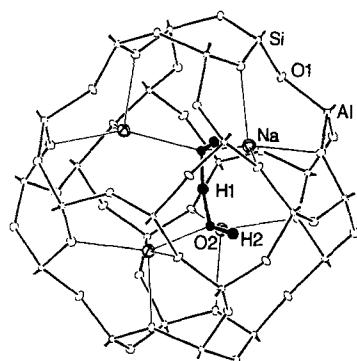


Abb. 1. Struktur von $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)]_2[\text{SiAlO}_4]_6$: $[4^6 6^8]$ -Sodalithkäfig mit dem H_3O_2^- -Ion und vier Na^+ -Ionen als Gastspezies [9].

finden sich ein H_3O_2^- -Ion und vier tetraedrisch über Sechsringfenstern angeordnete Na^+ -Ionen, die zur Ladungskompensation erforderlich sind. Die H_3O_2^- -Ionen zeigen innerhalb der Na_4 -Tetraeder eine sechs- oder eine zwölfache Orientierungsfehlordnung; in Abbildung 1 ist eine der möglichen Orientierungen dargestellt. Der aus den Röntgenbeugungsdaten ermittelte kurze $\text{O}_2 \cdots \text{O}_2$ -Abstand im Ion von nur 2.36(4) Å zeigt das Vorliegen einer sehr starken zentralen Wasserstoffbrücke an, während die großen $\text{H}_2 \cdots \text{O}_1$ - und $\text{O}_2 \cdots \text{O}_1$ -Abstände von 2.83 bzw. 3.38 Å Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen Wasserstoffatomen H2 und den Gerüstsauerstoffatomen O1 definitiv ausschließen. Wechselwirkungen zwischen H_3O_2^- -Ionen in benachbarten Käfigen können aufgrund der großen Entfernung und der gegenseitigen

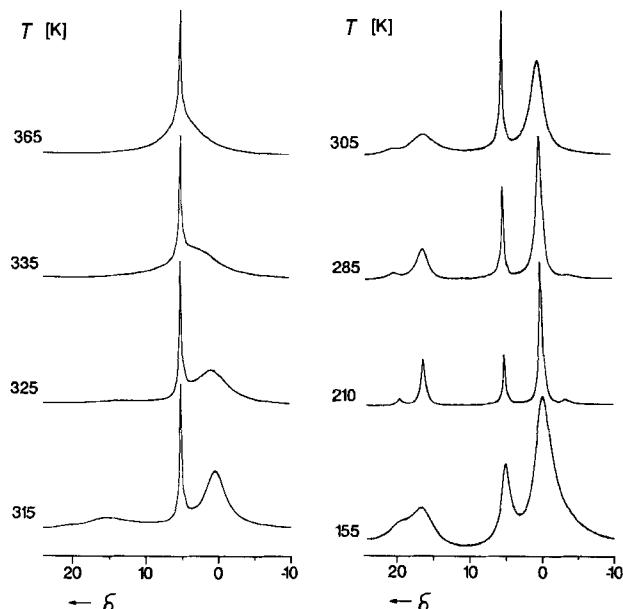


Abb. 2. ${}^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des H_3O_2^- -Ions im Natriumhydroxosodalithhydrat bei mehreren Temperaturen. Das scharfe Signal bei $\delta = 5$ stammt von einer Verunreinigung, die schwachen Signale bei $\delta \approx 20$ und $\delta \approx -4$ sind Rotationsseitenbanden.

gen Abschirmung durch die Na^+ -Ionen und das Käfiggerüst ebenfalls ausgeschlossen werden.

In Abbildung 2 ist eine Auswahl der im Temperaturbereich zwischen 365 und 155 K aufgenommenen ${}^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des Hydroxosodalithhydrats wiedergegeben. Neben einem bis 210 K in unveränderter Lage ($\delta = 5.0$) und Breite auftretenden scharfen Signal einer Verunreinigung (siehe unten) zeigen die Spektren bei 365 K und 335 K nur ein breites, von diesem scharfen Signal überlagertes Signal bei $\delta \approx 5$. Mit weiter abnehmender Temperatur treten zwei zunächst ebenfalls breite, aber bis 210 K merklich schmäler werdende Signale bei $\delta = -0.1$ und $\delta = 16.3$ auf, die ein integrales Intensitätverhältnis von 2:1 aufweisen. Damit zeigen die Spektren das für einen dynamischen Austausch zwischen zwei chemisch nichtäquivalenten und im Verhältnis 2:1 vorliegenden Protonensorten typische Erscheinungsbild, wie es ganz ähnlich für analoge dynamische Prozesse in flüssiger Phase beobachtet wird (siehe z.B. Lit.^[10]).

Aufgrund der chemischen Verschiebungen und der relativen Intensitäten muß das Signal bei hohem Feld den beiden terminalen H-Atomen H_t , das bei tiefem Feld dem zentralen H-Atom H_c des $(\text{H}-\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}-\text{H})^-$ -Ions zugeordnet werden^[9]. Letztere Zuordnung stimmt ausgezeichnet mit den Ergebnissen von ab-initio-Berechnungen der ${}^1\text{H}$ -chemischen Verschiebung des freien H_3O_2^- -Ions überein, nach denen bei einem $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand von 2.42 Å das zentrale H-Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = 16.3$ hat^[11], sowie mit der von Yesinowski und Eckert angegebenen linearen Korrelation zwischen OH \cdots O-Abständen und ${}^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen^[12]. Das scharfe Signal bei $\delta = 5.0$ ist H_2O -Molekülen in geringen Beimischungen des Hydroxosodaliths $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{SiAlO}_4]_6$ zuzuschreiben, die bei der Herstellung des Hydroxosodalithhydrats kaum zu vermeiden sind^[13]. Die bis 210 K unverändert geringe Signalbreite zeigt, daß diese H_2O -Moleküle einer schnellen dynamischen Umorientierung unterliegen, am Austauschprozeß der H_3O_2^- -Protonen jedoch nicht beteiligt sind.

Aus den Spektren in Abbildung 2 kann demnach zweifelsfrei auf einen dynamischen Austausch zwischen den beiden terminalen Protonen H_t und dem zentralen Proton H_c des H_3O_2^- -Ions geschlossen werden, der auf der NMR-Zeitskala bei 365 K schnell verläuft (Auftreten von nur einem Signal) und mit abnehmender Temperatur langsamer wird (zwei Signale mit abnehmender Signalbreite). Für einen derartigen dynamischen Prozeß ist die Signallage bei schnellem Austausch, δ_{ct} , der mit den Populationen p gewichtete Mittelwert der Lagen der Signale bei langsamem Austausch: $\delta_{ct} = p_t \delta_t + p_c \delta_c$. Mit $p_t = 2/3$ und $p_c = 1/3$ ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $\delta_{ct} = 5.3$. Unterhalb von 210 K werden alle Signale zunehmend breiter (siehe das Spektrum bei 155 K in Abb. 2), was mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Einfrieren der dynamischen Umorientierung des gesamten H_3O_2^- -Ions sowie der H_2O -Moleküle der Verunreinigung im Sodalithkäfig und die damit verbundene Zunahme der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der H-Atome zurückzuführen ist.

Aus den bei mehreren Temperaturen gemessenen Halbwertsbreiten Δv der Signale lassen sich mittlere Aufenthaltszeiten τ_t und τ_c der H-Atome in der terminalen bzw. zentralen Position sowie die Geschwindigkeitskonstanten k und die Aktivierungsenergie E_a des Austauschprozesses abschätzen. Δv muß dabei jeweils um die ohne Austausch auftretende Restbreite der Signale korrigiert werden, für die die Halbwertsbreite (80 Hz) des Signals der nicht am Austausch beteiligten Wasserprotonen bei $\delta = 5.0$ eingesetzt wurde. Für schnellen Austausch, d.h. Beobachtung von nur einem Signal gilt $\tau_t = \Delta v / (4\pi p_c p_t^2 \Delta \delta^2)$ und $\tau_c = \Delta v / (4\pi p_t p_c^2 \Delta \delta^2)$ mit

$\Delta\delta = \delta_c - \delta_t$ (in Hz); für langsamem Austausch, d.h. Auftreten von getrennten Signalen für H_t und H_c , gilt dagegen $\tau_t = (\pi\Delta\nu_t)^{-1}$ und $\tau_c = (\pi\Delta\nu_c)^{-1}$ ^[14]. Da das zentrale H-Atom mit zwei terminalen H-Atomen austauscht, folgt $\tau_c = \tau_t/2$. Die Geschwindigkeitskonstanten k für die verschiedenen Temperaturen T ergeben sich nach $k = 2\tau_t^{-1} = \tau_c^{-1}$; aus ihnen kann nach der Arrhenius-Gleichung, $k = A \exp(-E_a/RT)$, durch Auftragen von $\lg k$ über $1/T$ die Aktivierungsenergie E_a des Protonenaustausches bestimmt werden (Abb. 3).

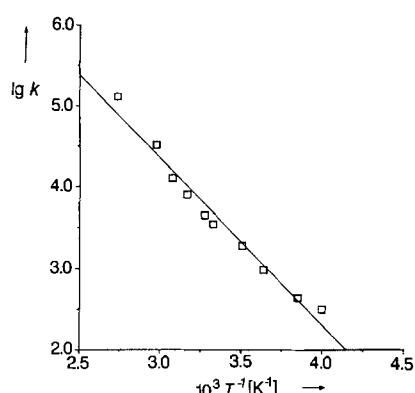


Abb. 3. Arrhenius-Plot der Geschwindigkeitskonstanten k [s^{-1}] für den Protonenaustausch im $H_3O_2^-$ -Ion.

Um Verfälschungen der Signalbreiten durch die bei tiefen Temperaturen auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der H-Atome zu vermeiden, wurden zur Auswertung nur die zwischen 365 und 250 K bei zehn Temperaturen aufgenommenen 1H -MAS-NMR-Spektren des Hydroxosodalithhydrats herangezogen. Dabei ergaben sich gemittelte Aufenthaltszeiten τ_c zwischen 7.5×10^{-3} s bei 365 K und 3×10^{-3} s bei 250 K sowie eine Aktivierungsenergie E_a für den Austauschprozeß von 39 ± 5 kJ mol $^{-1}$ (Fehlerabschätzung nach Lit.^[14]). Letztere liegt deutlich unter der für die Dissoziation von $H_3O_2^-$ in H_2O und OH^- erforderlichen Energie von ca. 100 kJ mol $^{-1}$, die sowohl experimentell^[4] als auch durch ab-initio-Rechnungen^[3] ermittelt wurde. Daraus folgt, daß der Protonenaustausch im Hydroxosodalithhydrat nicht über eine völlige Lösung der H-Brücke und anschließende Umorientierung des H_2O -Moleküls gemäß Schema 1 oben ablaufen kann. Energetisch günstiger und in

Struktur mit linearer H-Brücke liegt^[1, 3]. Der Austausch zwischen terminalen und zentralen H-Atomen könnte demzufolge wie in Schema 1 unten skizziert verlaufen. Analoge 1H -MAS-NMR-Untersuchungen am Hydroxo-alumogermanatsodalith-hydrat $[Na_4(H_3O_2)]_2[GeAlO_4]_6$ zeigten, daß auch hier ein dynamischer Protonenaustausch innerhalb des $H_3O_2^-$ -Ions auftritt, für den eine Aktivierungsenergie von 50 ± 10 kJ mol $^{-1}$ bestimmt wurde.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die 1H -MAS-NMR-Spektroskopie von Feststoffen auch ohne aufwendige Multipulsverfahren wie CRAMPS hochauflöste Spektren liefern kann, aus deren Temperaturabhängigkeit detaillierte und selektive Informationen zu Kinetik und Mechanismus von dynamischen Protonenaustausch- und Umorientierungsprozessen im Zeitbereich zwischen ca. 10^{-2} und 10^{-6} s abgeleitet werden können. Neuere Untersuchungen mit Hilfe der inelastischen und der quasielastischen Neutronenstreuung^[15] ergaben, daß schnellere dynamische Umorientierungen im ps-Bereich, wie sie z.B. für die OH-Gruppe im dehydratisierten Hydroxosodalith $[Na_4(OH)]_2[SiAlO_4]_6$ nachgewiesen wurden^[15, 16], im $H_3O_2^-$ -Ion des Hydroxosodalithhydrats nicht auftreten.

Experimentelles

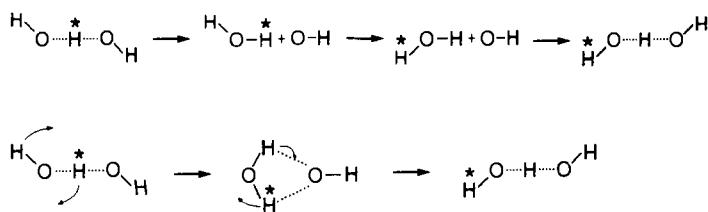
Kristallines Natriumhydroxosodalithhydrat $[Na_4(H_3O_2)]_2[SiAlO_4]_6$ wurde nach der in [13] angegebenen Vorschrift aus gesintertem Kaolin und carbonatfreier, 16 M Natronlauge durch hydrothermale Synthese bei 623 K und 110 MPa hergestellt. Die 0.5–1 mm großen Kristalle wurden vor der NMR-Untersuchung fein gepulvert. Mikrokristalline Pulver des Natrium-hydroxo-alumogermanatsodalith-hydrrats $[Na_4(H_3O_2)]_2[GeAlO_4]_6$ wurden aus GeO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ und carbonatfreier, 16 M Natronlauge bei 473 K und einer Reaktionsdauer von 14 Tagen in Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven erhalten. Die 1H -MAS-NMR-Spektren wurden bei 400.13 MHz mit einem Bruker-MSL-400-NMR-Spektrometer unter Verwendung eines Doppellager-MAS-Probenkopfes und von ZrO_2 -Rotoren mit 4 mm Durchmesser aufgenommen. Als Treib- und Lagergas für die Probenrotation wurde getrockneter Stickstoff verwendet, die Rotationsgeschwindigkeit betrug konstant 8 kHz. Für jedes Spektrum wurden 16 FIDs akkumuliert, die Pulsdauer war 3 μ s (entspricht 65° Flipwinkel), der Pulsabstand 3 s. Die Proben wurden über das Lagergas temperiert und die Temperaturen anhand einer Eichkurve korrigiert, die aus den bei gleichen Temperierungsbedingungen und Rotationsgeschwindigkeiten gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren von Samariumacetat erhalten wurde [17].

Eingegangen am 21. März 1992 [Z 5252]

CAS-Registry-Nummern:

$H_3O_2^-$, 12501-19-8; $[Na_4(H_3O_2)]_2[SiAlO_4]_6$, 142810-07-9.

- [1] M. D. Newton, S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4971.
- [2] C. McMichael Rohlfsing, L. C. Allen, C. M. Cook, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2598.
- [3] J. Gao, D. S. Garner, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4784.
- [4] P. Kebarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1977**, *28*, 445.
- [5] K. Abu-Dari, K. N. Raymond, D. P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3688.
- [6] G. Giester, J. Zemann, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 431.
- [7] G. Chevrier, G. Giester, D. Jarosch, J. Zemann, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 175.
- [8] M. Ardon, A. Bino, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *65*, 1.
- [9] M. Wiebcke, G. Engelhardt, J. Felsche, P. B. Kempa, P. Sieger, J. Scheser, P. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 392.
- [10] K. C. Ramey, J. F. O'Brien, I. Hasegawa, A. E. Borchert, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3418.
- [11] C. McMichael Rohlfsing, L. C. Allen, R. Ditchfield, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *86*, 380.
- [12] J. P. Yesinowski, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6274.
- [13] G. Engelhardt, J. Felsche, P. Sieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1173.
- [14] G. Binsch in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Hrsg.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, 1975, S. 45.
- [15] O. Elsenhans, W. Bührer, I. Anderson, J. Nicol, T. Udrovic, F. Rieutord, J. Felsche, P. Sieger, G. Engelhardt, unveröffentlicht.
- [16] W. Bührer, J. Felsche, S. Luger, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2316.
- [17] G. C. Campbell, R. C. Crosby, J. F. Haw, *J. Magn. Reson.* **1986**, *69*, 191.



Schema 1. Unwahrscheinlicher (oben) und wahrscheinlicher Ablauf des Austauschprozesses im $H_3O_2^-$ -Ion (unten).

besserer Übereinstimmung mit der berechneten Aktivierungsenergie ist die Bildung eines kurzlebigen Intermediates mit gegabelten H-Brücken, dessen Energie nach ab-initio-Berechnungen nur ca. 20 – 40 kJ mol $^{-1}$ über der der $H_3O_2^-$ -