

Mittlere Schwingungsamplituden der „Onium“ Kationen H_3O^+ , H_3S^+ und H_3Se^+

E. J. Baran
Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. 52a, 567–568 (1997);
eingegangen am 15. April 1997

Mean Amplitudes of Vibration of the “Onium” Cations H_3O^+ , H_3S^+ and H_3Se^+

Mean amplitudes of vibration of H_3O^+ , H_3S^+ and H_3Se^+ have been calculated from spectroscopic data in a wide temperature range. The results are briefly discussed in comparison with data of related species.

Key words: “Onium” Cations; Mean amplitudes of vibration; Bond properties.

Die Protonierung von Wasser, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff in Lösungen der supersauren Systeme HF/MF_5 ($M = As, Sb$) erlaubt es, die entsprechenden Oxonium, Sulfonium und Selenonium Kationen in Form kristalliner Salze des Typs $H_3X^+MF_6^-$ zu gewinnen [1–4]. Ein entsprechendes Telluronium-Salz konnte, bedingt durch die geringere Stabilität von H_2Te , bisher nicht erhalten werden [4].

Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwingungseigenschaften einfacher anorganischer Moleküle und Ionen, und um weitere Einsicht in die Bindungseigenschaften dieser neuartigen Kationen zu bekommen, haben wir die mittleren Schwingungsamplituden derselben berechnet.

Die Berechnungen wurden an Hand der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller [5–7] durchgeführt. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden für H_3O^+ der Arbeit von Christe et al. [2], für H_3S^+ der Arbeit von Christe [3] und für H_3Se^+ der Arbeit von Minkwitz et al. [4] entnommen. Außerdem wurden für die entsprechenden Bindungswinkel folgende Werte angenommen: $HOH = 110^\circ$, $HSH = 95^\circ$ und $HSeH = 93^\circ$.

Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aus diesen Werten kann man deutlich erkennen, daß die Amplitudenwerte eine nur ganz geringe Tem-

peraturabhängigkeit aufweisen, da sie im Bereich zwischen 0 und 500 K praktisch keine Änderungen zeigen. Dies beweist eindeutig das Vorliegen von ziemlich starken und stabilen Bindungen.

Weitere interessante Vergleiche ergeben sich aus den in Tab. 2 angegebenen Daten. Zum ersten kann man erkennen, daß im Falle der untersuchten Spezies ein guter Zusammenhang zwischen den Amplitudenwerten und den entsprechenden Kraftkonstanten der jeweiligen X–H-Bindungen besteht: höhere Kraftkonstanten bedingen, erwartungsgemäß, niedrigere mittlere Schwingungsamplituden. Der Vergleich der Amplitudenwerte der H_3X^+ -Spezies mit denjenigen der entsprechenden isoelektronischen und isostrukturellen YH_3 -Moleküle zeigt im Falle von H_3S^+ und H_3Se^+ eine Verstärkung der Bindung (höhere Kraftkonstanten, niedrigere mittlere Schwingungsamplituden) beim Übergang vom Molekül zum Kation. Nur im Falle vom H_3O^+/NH_3 beobachtet man ein umgekehrtes Verhalten. Sehr wahrscheinlich bildet H_3O^+ in den entsprechenden Kristallgittern stärkere Was-

Tabelle 1. Mittlere Schwingungsamplituden von H_3O^+ , H_3S^+ und H_3Se^+ (Werte in Å).

T (K)	H_3O^+		H_3S^+		H_3Se^+	
	u_{O-H}	$u_{H \cdots H}$	u_{S-H}	$u_{H \cdots H}$	u_{Se-H}	$u_{H \cdots H}$
0	0,0742	0,124	0,0830	0,145	0,0856	0,153
100	0,0742	0,124	0,0830	0,145	0,0856	0,153
200	0,0742	0,124	0,0830	0,145	0,0856	0,153
298,16	0,0742	0,124	0,0830	0,145	0,0856	0,153
300	0,0742	0,124	0,0830	0,145	0,0856	0,153
400	0,0742	0,125	0,0830	0,147	0,0856	0,155
500	0,0742	0,126	0,0830	0,149	0,0857	0,158
600	0,0743	0,127	0,0832	0,152	0,0859	0,162
700	0,0743	0,129	0,0835	0,156	0,0863	0,167
800	0,0744	0,131	0,0839	0,160	0,0870	0,172
900	0,0747	0,133	0,0845	0,164	0,0878	0,177
1000	0,0750	0,135	0,0853	0,168	0,0887	0,183

Tabelle 2. Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden (in Å und bei 298 K) und der Kraftkonstanten (in mdyn/Å) der H_3X^+ -Kationen und der entsprechenden isoelektronischen YH_3 -Moleküle.

	H_3O^+	NH_3	H_3S^+	PH_3	H_3Se^+	AsH_3
f_{R-H}	5,91 [2]	6,47 [2]	3,65 [3]	3,10 [8]	3,11 [4]	2,60 [8]
u_{R-H}	0,0743*	0,0725 [9]	0,0830*	0,0870 [6]	0,0856*	0,0910 [6]

* Diese Arbeit.

Reprint requests to Prof. E. J. Baran; Fax: (54) 021 259 485.



serstoffbrücken mit den MF_6^{3-} -Anionen als die anderen zwei Kationen. Die dabei entstehenden H–F-Bindungen schwächen die O–H-Bindungen und sind verantwortlich für die bedeutend niedrigeren Frequenzwerte welche bei den Oxonium-Kationen festzustellen sind (in den anderen Fällen zeigen die „Onium“-Kationen immer höhere Frequenzwerte als die isoelektronischen Moleküle).

Schließlich kann man die berechneten Amplitudenwerte auch noch mit denjenigen der entsprechenden H_2X -Moleküle vergleichen, welche bei 298 K folgende Werte besitzen: $\text{H}_2\text{O} = 0,0677 \text{ \AA}$ [9], $\text{H}_2\text{S} = 0,0796 \text{ \AA}$ [6] und $\text{H}_2\text{Se} = 0,0848 \text{ \AA}$ [6]. Diese Zahlen lassen etwas stärkere Bindungen bei diesen Molekülen als bei

den entsprechenden Kationen erkennen. Auch bei diesem Vergleich ist der Unterschied zwischen H_2O und H_3O^+ bedeutend größer als in den anderen zwei Fällen. Auf alle Fälle ist dieses Verhalten sehr interessant, da es beweist, daß die Protonierung der H_2X -Moleküle, welche den Übergang von C_{2v} zu C_{3v} -Symmetrie bewirkt und eine positive Ladung auf dem neuen Gebilde einführt, mit einer geringfügigen Schwächung der X–H-Bindungen verbunden ist.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Argentina) durchgeführt.

- [1] K. O. Christe, C. J. Schack u. R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **14**, 2224 (1975).
- [2] K. O. Christe, F. Charpin, E. Soulie, R. Bougon u. J. Fawcett, *Inorg. Chem.* **23**, 3756 (1984).
- [3] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **14**, 2230 (1975).
- [4] R. Minkwitz, A. Kornath u. W. Sawodny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 643 (1992).
- [5] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- [6] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: S. J. Cyvin (Hrsg.) *Molecular Structures and Vibrations*. Elsevier, Amsterdam 1972.
- [7] E. J. Baran, *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- [8] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer, Berlin 1966.
- [9] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Elsevier, Amsterdam 1968.