

Berechnung der Moleküle PH_n ($n=1-4$) nach einem erweiterten MO-LCAO-Verfahren*

KURT ISSLEIB und WOLFGANG GRÜNDLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (Saale)

Eingegangen am 20. Mai 1966

Nach einem erweiterten MO-LCAO-Verfahren wird die Elektronenstruktur der Moleküle PH , PH_2^- , PH_3 und PH_4^+ berechnet, wobei für PH_2^- und PH_3 die Bindungswinkel von 90° , $109,5^\circ$ und 120° berücksichtigt werden. Das Modell liefert für PH_2^- und PH_3 die zu erwartenden Bindungswinkel, und die Bindungsenergien stehen mit den Ergebnissen anderer Autoren in Einklang.

Die Verwendung geeigneter definierter Energiegrößen gestattet eine Beurteilung der PH-Bindungsstärke und führt zu Aussagen über die Reaktionsmöglichkeiten dieser Moleküle.

The electronic structure of the molecules PH , PH_2^- , PH_3 and PH_4^+ has been calculated by an extended MO-LCAO method, taking into account the values 90° , $109,5^\circ$, and 120° for the bond angles of PH_2^- and PH_3 . The expected bond angles for PH_2^- and PH_3 are obtained and the bond energies agree well with the results calculated by other authors.

Use of suitable defined energy parameters enables a judgement of the strength of a PH-bond and leads to an appreciation of possible reactions of the molecules.

La structure électronique des molécules PH , PH_2^- , PH_3 et PH_4^+ est calculée par une méthode MO-LCAO élargie en considérant, pour PH_2^- et PH_3 , des angles de liaison égaux à 90° , $109,5^\circ$ et 120° . Le modèle conduit pour PH_2^- et PH_3 aux valeurs attendues des angles de liaison, et les énergies de liaison sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. L'emploi de valeurs de l'énergie convenablement définies permet d'apprécier la force de la liaison dans PH et conduit à une appréciation des aptitudes réactionnelles de cette molécule.

1. Einführung

Das einfache MO-LCAO-Modell von HÜCKEL gestattet als Einelektronenmodell die Beschreibung einiger Eigenschaften konjugierter Kohlenwasserstoffe. Es ist ein Vorzug des Modells, daß es nur wenige, experimentell zu bestimmende Parameter enthält. Um es auf Moleküle mit voneinander verschiedenen Atomen anwenden zu können, muß eine gewisse Freiheit in der Wahl der Parameter zugelassen werden, durch die die Aussagekraft des Modells eingeschränkt wird. Da im Hückel-Modell die Wechselwirkung nichtbenachbarter Atome unberücksichtigt bleibt, können gewisse Moleküleigenschaften prinzipiell nicht erfaßt werden. Um ohne wesentliche Erhöhung des Rechenaufwands die Eigenschaften von Molekülen mit sehr unterschiedlichen Bindungsverhältnissen beschreiben zu können, wurde von verschiedenen Autoren [1, 4, 6, 9] ein erweitertes MO-LCAO-Modell entwickelt, das in folgenden Punkten über das Hückel-Modell hinausgeht:

* Teil der geplanten Dissertation von W. GRÜNDLER, Univ. Halle/S.

a) Die Coulomb-Integrale H_{ii} werden durch einen Satz von Ionisierungsenergien bestimmter Atomzustände festgelegt. Diese Festlegung impliziert eine Kompensation der von der Wirkung der Nachbaratome herrührenden Teile der Coulomb-Integrale.

b) Alle auftretenden Überlappungsintegrale S_{ij} werden berücksichtigt, und die Berechnung erfolgt unter Verwendung geeigneter Atomfunktionen (SCF-, Slater-Funktionen).

c) Es werden alle durch den gewählten Funktionsansatz bedingten Resonanzintegrale H_{ij} verwendet, wobei für deren Berechnung verschiedene Methoden vorgeschlagen werden, die in allen Fällen eine Proportionalität zu dem entsprechenden Überlappungsintegral voraussetzen (1a – c).

$$H_{ij} = k \cdot S_{ij} \quad (1a)$$

$$H_{ij} = k' \cdot \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \cdot S_{ij} \quad (1b)$$

$$H_{ij} = k'' \cdot \sqrt{H_{ii} \cdot H_{jj}} \cdot S_{ij} \quad (1c)$$

Die Konstanten k , k' , k'' werden für alle Resonanzintegrale so gewählt, um mit dem Modell bestimmte Moleküleigenschaften in der richtigen Größe ausrechnen zu können. Durch die freie Wahl der Konstanten ist der halbempirische Charakter des Modells bedingt.

Das erweiterte MO-LCAO-Modell berücksichtigt die Wechselwirkungen aller Atome des Moleküls und schließt eine Einschränkung der Anwendbarkeit hinsichtlich der Art der Atome und ihrer Bindungsverhältnisse aus.

Im folgenden wird das Modell auf die Moleküle PH , PH_2^- , PH_3 und PH_4^+ unter Betrachtung der Kernkonfigurationen für PH_2^- und PH_3 mit den Bindungswinkeln von 90° , $109,5^\circ$ und 120° angewendet.

2. Wahl der Parameter und Ergebnisse

Die Atomfunktionen des Wasserstoff- und des Phosphoratoms werden durch Funktionen vom Slater-Typ mit den von CLEMENTI [2] angegebenen Abschirmzahlen ausgedrückt.

$$\alpha (\text{H } 1s) = 1,00, \quad \alpha (\text{P } 3s) = 1,88, \quad \alpha (\text{P } 3p) = 1,63.$$

Mit diesen Abschirmzahlen werden die Überlappungsintegrale berechnet, wobei in allen Fällen ein PH-Abstand von $1,42 \text{ \AA} = 2,68 \text{ aE}$ [6] zugrunde gelegt wurde.

Für die Coulombintegrale werden die gemittelten Termenergien von SLATER [8] verwendet.

$$H (\text{H } 1s) = -13,60 \text{ eV}, \quad H (\text{P } 3s) = -18,36 \text{ eV}, \quad H (\text{P } 3p) = -9,79 \text{ eV}.$$

Die Berechnung der Resonanzintegrale erfolgte nach Gl. (1b). k' wurde so festgelegt, daß für PH_3 in der stabilsten Konfiguration der experimentelle Wert der Bindungsenergie erhalten wurde. Der resultierende Wert $k' = 1,55$ ist niedriger als der von HOFFMANN [4] für Kohlenwasserstoffe ($k' = 1,75$) verwendete. Die Coulomb-Integrale werden auch für die Ionen PH_2^- und PH_4^+ beibehalten, da eine andere willkürfreie Festlegung im Rahmen des Modells nicht möglich ist.

Tabelle 1. *Energie der Einelektronenzustände (in eV)*

$C_{\infty v}$:	PH	C_{2v} :	$\text{PH}_2^- (90^\circ)$	C_{2v} :	$\text{PH}_2^- (109,5^\circ)$	C_{2v} :	$\text{PH}_2^- (120^\circ)$
1 A_1	- 19,402	1 A_1	- 19,962	1 A_1	- 19,953	1 A_1	- 19,942
2 A_1	- 12,165	1 B_2	- 13,487	1 B_2	- 13,835	1 B_2	- 14,151
1 E_1	- 9,790	2 A_1	- 11,522	2 A_1	- 11,114	2 A_1	- 10,835
2 E_1	- 9,790	1 B_1	- 9,790	1 B_1	- 9,790	1 B_1	- 9,790
E_{ges} :	- 82,714		- 109,522		- 109,384		- 109,436

T_d :	PH_4^+	C_{3v} :	$\text{PH}_3 (90^\circ)$	C_{3v} :	$\text{PH}_3 (109,5^\circ)$	D_{3h} :	$\text{PH}_3 (120^\circ)$
1 A_1	- 20,567	1 A_1	- 20,329	1 A_1	- 20,310	1 A_1	- 20,294
1 T_1	- 13,835	1 E	- 13,487	1 E	- 13,835	1 E'	- 14,159
2 T_1	- 13,835	2 E	- 13,487	2 E	- 13,835	2 E'	- 14,159
3 T_1	- 13,835	2 A_1	- 11,147	2 A_1	- 10,365	2 A_2''	- 9,790
E_{ges} :	- 124,144		- 116,900		- 116,690		- 116,804

Besetzung der Atomzustände: P $3s^a 3p^b$ (H $1s^c$)_n

	PH	PH_2^-			PH_3			PH_4^+
		90°	109,5°	120°	90°	109,5°	120°	
<i>a</i>	1,75	1,57	1,54	1,51	1,44	1,35	1,28	1,19
<i>b</i>	3,16	4,17	4,26	4,29	3,11	3,32	3,42	2,35
<i>c</i>	1,09	1,13	1,10	1,10	1,15	1,11	1,10	1,115

In Tab. 1 sind die Energien der besetzten Einelektronenzustände wiedergegeben. Letztere wurden durch die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls bezeichnet, nach denen sich die zugehörigen Molekülfunktionen transformieren. Die Tabelle enthält auch die Besetzungszahlen der beteiligten Atomzustände.

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Bindungswinkel

Aus dem Vergleich der Gesamtenergie der Valenzelektronen resultiert für PH_2^- und PH_3 die stabilste Konfiguration bei einem Bindungswinkel von 90° . Der experimentelle Wert für den Bindungswinkel in PH_3 beträgt 93° [3]. Wenn auch experimentelle Angaben über den Bindungswinkel in PH_2^- bisher nicht vorliegen, so ist doch bemerkenswert, daß das mit PH_2^- isoelektronische Molekül H_2S ebenfalls einen Bindungswinkel nahe 90° besitzt.

Ein zweites flacheres Energieminimum besitzen beide Moleküle in der 120° -Konfiguration, während die $109,5^\circ$ -Konfiguration eine relativ wenig stabile Anordnung darstellt.

b) Totale Bindungsenergie

Die totale Bindungsenergie wurde für die Vorgänge

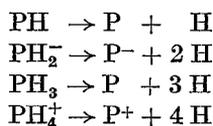


Tabelle 2. *Totale Bindungsenergie/PH-Bindung*

PH	PH_2^-	PH_3	PH_4^+	
3,031	3,200	3,343	3,376	eV
70	73	77	78	kcal/Mol
71	72 - 73	77	—	kcal/Mol nach JORDAN [5]

berechnet und zur Berechnung der Elektronenenergien in den Atomen dienten die gleichen Matrixelemente wie für die Moleküle. Tab. 2 enthält die totale Bindungsenergie/PH-Bindung.

Die Bindungsenergie für PH_3 ist mit der experimentell ermittelten identisch, weil an dieser Größe die Justierung des Parameters k' vorgenommen wurde. Im Falle von PH, PH_2^- und PH_4^+ stehen experimentelle Werte noch nicht zur Verfügung, jedoch zeigt ein Vergleich mit den von JORDAN [5] nach einer völlig anderen halbempirischen Methode berechneten gute Übereinstimmung.

In der Reihe $\text{PH} \dots \text{PH}_4^+$ nimmt die totale Bindungsenergie/PH-Bindungen zu.

c) Elektronenverteilung

Wenn man die Bezugzustände so wählt, daß sich die Molekülladungen stets am P-Atom befinden, folgt für die H-Atome in allen berechneten Molekülen eine negative Teilladung, die in PH_3 am größten ist.

	PH	PH_2^- (90°)	PH_3 (90°)	PH_4^+
Q (H)	-0,093	-0,128	-0,149	-0,116

Somit liegen entsprechend der CH- bzw. NH-Bindung auch für die PH-Bindung analoge Verhältnisse vor, in denen das Wasserstoffatom einen Elektronenüberschuß besitzt.

Mit größer werdendem Bindungswinkel nimmt in PH_2^- und PH_3 die negative Teilladung des H-Atoms ab.

	90°	109,5°	120°
PH_2^-	-0,128	-0,101	-0,096
PH_3	-0,149	-0,109	-0,098

Die Bindung zwischen dem Phosphor- und den Wasserstoffatomen kann durch den Anteil der P 3s- und P 3p-Atomfunktionen an den Überlappungspopulationen charakterisiert werden (Tab. 3).

Tabelle 3. *Überlappungspopulationen der PH-Bindung*

	PH	PH_2^- (90°)	PH_3 (90°)	PH_4^+
n (sH)	0,0734	0,1070	0,1124	0,2053
n (pH)	0,6458	0,6286	0,6285	0,5709
% s-Anteil	11,4	17,0	17,9	36,0

d) Promotion und Umladung

Das nach MULLIKEN [7] definierte Ausmaß der Promovierung $Q(s)$ von Elektronen aus dem P $3s$ - in die P $3p$ -Zustände nimmt von PH bis PH_4^+ zu. Der auf eine PH-Bindung bezogene Promotionsbetrag weist dagegen ein Minimum in PH_3 auf.

Die Ausbildung der endgültigen Elektronenverteilung im Molekül kann in zwei Stufen, nämlich die Umverteilung der Elektronen innerhalb jedes Atoms (Promotion) und die Umverteilung der Elektronen im gesamten Molekül (Umladung) zerlegt werden. Diese Aufteilung ist in gewisser Weise willkürlich. Für den Fall der Berücksichtigung nur eines s - und dreier p -Zustände ist nach MULLIKEN [7] anzunehmen, daß nur die p -Zustände an der Umladung beteiligt sind und ein Elektronendefizit im s -Zustand durch Promotion zustande kommt.

Diesen zwei Stufen entsprechend ist für ein Atom k eine Promotionsenergie $E_P(k) = Q(s_k) \cdot \{H(s_k) - H(p_k)\}$ und eine Umladungsenergie $E_U(k) = \sum_{p_k} Q(p_k) \cdot H(p_k) + Q(s_k) \cdot H(p_k)$ zu definieren. Analoge Größen E_P und E_U für das gesamte Molekül erhält man durch einfache Summierung. Die Promotions- und Umladungsenergien sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Promotions- und Umladungsenergie

	PH	PH_2^- (90°)	PH_3 (90°)	PH_4^+
$Q(s)$	0,25	0,43	0,56	0,81
$Q(s)/\text{PH-Bindung}$	0,25	0,21	0,19	0,20
$E_P/\text{PH-Bindung}$	- 2,126	- 1,830	- 1,588	- 1,738
$E_U/\text{PH-Bindung}$	0,357	0,464	0,571	0,441

Wenn man sowohl den Promotionsbetrag als auch die Promovierungsenergie auf eine PH-Bindung bezieht, weisen diese Größen für PH_3 ein Minimum auf. Die Umladungsenergie ($E_U/\text{PH-Bindung}$) erreicht für PH_3 ein Maximum. Offensichtlich ist in PH_3 zur Erzielung optimaler Bindungsstärke die geringste Elektronenumverteilung bei relativ großem Energiegewinn notwendig. Da von den PH_n -Molekülen PH_3 das chemisch stabilste darstellt, ist zu vermuten, daß die Promotionsenergie und die Umordnungsenergie eine Beurteilung der allgemeinen chemischen Stabilität von Molekülen gestatten.

e) Stärke der PH-Bindung

Die auf eine Bindung bezogene totale Bindungsenergie sagt bekanntlich über die tatsächliche Stärke dieser Bindung wenig aus. Im Rahmen des erweiterten MO-LCAO-Verfahrens läßt sich die totale Bindungsenergie durch Gl. 2 ausdrücken (die Bindungsenergie ist damit als positiv festgelegt).

$$\Delta E = -E_k + \Delta E_c = - \sum_{r_k s_l} n(r_k s_l) \frac{k'-1}{2} \{H(r_k) + H(s_l)\} + \sum_{r_k} Q(r_k) \cdot H(r_k). \quad (2)$$

Mit $n(r_k s_l)$ werden die nach MULLIKEN [7] definierten Überlappungspopulationen, mit r, s die Atomfunktionen und mit k, l die Atome bezeichnet. Der erste

Tabelle 5. Bindungsstärke der PH-Bindung (Energie in eV)

	PH	PH ₂ ⁻ (90°)	PH ₃ (90°)	PH ₄ ⁺	Zunahme (%)
<i>n</i> (PH)	0,7192	0,7356	0,7409	0,7762	7,6
Δ <i>E</i> /PH-Bindung	3,031	3,200	3,343	3,376	10,8
Δ <i>E</i> (PH)	3,031	3,391	3,618	3,839	23,5
Differenz		0,360	0,227	0,221	

Teil des Ausdruckes, die kovalente Bindungsenergie $-E_k$, stellt eine Summe über alle Paare der im Ansatz verwendeten Atomfunktionen dar. Um den Anteil zu bestimmen, der auf die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen k und l entfällt, genügt es, über die an den betrachteten Atomen lokalisierten Paare von Atomfunktionen r und s zu summieren.

$$E_k(k, l) = \sum_{r,s} n(r_k s_l) \cdot \frac{k'-1}{2} \cdot \{H(r_k) + H(s_l)\}. \quad (3)$$

Der zweite Teil des Ausdruckes für die totale Bindungsenergie, die ionische ΔE_c , stellt eine Summe über alle verwendeten Atomfunktionen dar. Eine zwanglose Aufteilung auf einzelne Bindungen ist nicht möglich. Man kann die ionische Bindungsenergie zwischen zwei Atomen a und b sinnvoll nach Gl. 4 definieren:

$$\gamma(ab/a) = |n(ab)| \left| \sum_l |n(al)| \right| \text{ und } \gamma(ab/b) = |n(ab)| \left| \sum_k |n(kb)| \right|,$$

$n(kl)$ = Überlappungspopulation zwischen den Atomen k und l .

$$\Delta E_c(ab) = \gamma(ab/a) \cdot \Delta E_c(a) + \gamma(ab/b) \cdot \Delta E_c(b), \quad (4)$$

mit $\Delta E_c(a) = \sum_{r_a} Q(r_a) \cdot H(r_a)$ und $\Delta E_c(b) = \sum_{r_b} Q(r_b) \cdot H(r_b)$.

Nach dieser Definition ist dann

$$\Delta E_c = \sum_{kl} \Delta E_c(kl).$$

Für die Bindungsenergie der Bindung (k, l) folgt

$$\Delta E(kl) = -E_k(kl) + \Delta E_c(kl).$$

Die so definierte Bindungsenergie sollte ein besseres Maß für die Stärke der Bindung als die anteilige totale Bindungsenergie darstellen. Von den beiden Teilen der Bindungsenergie $\Delta E(kl)$ ist nur die

kovalente $-E_k(kl)$ der zugehörigen Überlappungspopulation proportional. Letztere, oft zur Charakterisierung der Bindungsstärke verwendete Größe, erfaßt also offensichtlich nur einen Teil der wirksamen Energiebeträge. Diese Größen sind für die Reihe PH...PH₄⁺ in Tab. 5

gegenübergestellt und lassen in dieser Richtung eine Zunahme der Bindungsstärke der PH-Bindung erkennen. Sie ist wesentlich größer, als auf Grund der Überlappungspopulation und der zugehörigen anteiligen totalen Bindungsenergie zu erwarten gewesen wäre. Die PH-Bindungsenergie ΔE (PH) wird pro hinzutretendes Wasserstoffatom etwa um den gleichen Betrag größer.

Tabelle 6. Abhängigkeit der PH-Bindungsenergie vom Bindungswinkel (Energie in eV)

	90°	109,5°	120°
PH ₂ ⁻	3,391	3,367	3,329
PH ₃	3,618	3,639	3,599

Numerisch ist die Energie der PH-Bindung größer als die anteilige totale Bindungsenergie. Sie ist in PH_2^- und PH_3 nur wenig vom Bindungswinkel, wie aus Tab. 6 hervorgeht, abhängig.

Die Änderungen betragen im Winkelbereich von 90° bis 120° bei PH_2^- etwa eine kcal/Mol (0,062 eV) und sind für PH_3 wesentlich kleiner.

f) Trennungsenergie

Die Trennungsenergie ist ein Maß für die Stärke, mit der ein bestimmtes Atom a im Molekül festgehalten wird. Sie ist näherungsweise die für die Entfernung des Atoms a in einem bestimmten Ionisierungszustand aus dem Molekül aufzuwendende Energie. Wenn man die Elektronenpopulation des freien Atoms oder Ions a durch die $N_o(r_a)$ charakterisiert, ist die Trennungsenergie durch Gl. 5 gegeben.

$$\Delta E_T(a) = \sum_{l \neq a} \Delta E(al) - \sum_{r_a s_l} \gamma(r_a s_l / r_a) \cdot \{N(r_a) - N_o(r_a)\} \cdot \{H(r_a) - H(s_l)\}. \quad (5)$$

Dabei wird die aufzuwendende Energie mit positivem Vorzeichen versehen. Der erste Teil dieses Ausdrucks gibt die Energiebeträge (positiv oder negativ) der Wechselwirkungen wieder, die bei der Abtrennung aufgehoben werden. Der zweite Teil stellt eine Umordnungsenergie dar, da das gebildete Atom oder Ion im allgemeinen eine andere Ladung als im Molekül trägt. Die Ladung des zurückbleibenden Molekülteils wurde in dem Maße auf die Atomfunktionen s_l verteilt, in dem sie an der Bindung zur Atomfunktion r_a beteiligt sind. Die Trennungsenergie hängt maßgeblich von der Ionisierungsstufe ab, in der das betrachtete Atom abgetrennt wird. So zeigt Gl. 5 unmittelbar, daß eine minimale Trennungsenergie aufgewendet werden muß, wenn die Ladung des abzutrennenden Atoms nicht verändert, also z. B. eine vorwiegend ionisch aufgebaute Verbindung in Ionen zerlegt wird. Dagegen wird die Trennungsenergie für die Spaltung in Atome groß sein. Die Trennungsenergie gestattet also die Beurteilung der Reaktionsmöglichkeiten eines Moleküls.

Die nach Gl. 5 berechnete Trennungsenergie für die Abspaltung eines H-Atoms oder eines H^+ -Ions aus den Molekülen $\text{PH} \dots \text{PH}_4^+$ gibt Tab. 7 wieder.

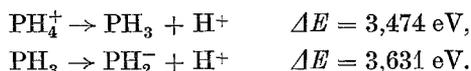
Die zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms notwendige Energie ist in der Reihe $\text{PH} \dots \text{PH}_4^+$ vergleichsweise konstant und kleiner als die Bindungsenergie einer PH-Bindung. Zur Abtrennung eines H^+ -Ions ist ein wesentlich größerer als der Bindungsenergie einer PH-Bindung entsprechender Energiebetrag erforderlich, der von PH nach PH_4^+ abnimmt. Mit diesem Ergebnis stimmt der experimentelle Befund der leichteren Abgabe eines Protons von PH_4^+ zu PH_3 überein.

Diese Berechnung beruht auf der Voraussetzung eines unveränderten Molekülrestes nach der Dissoziation. Die Zahlenwerte kennzeichnen also den ersten Schritt

Tabelle 7. *Trennungsenergie in der Reihe $\text{PH} \dots \text{PH}_4^+$ (eV)*

	PH	PH_2^- (90°)	PH_3 (90°)	PH_4^+
$\Delta E_T(\text{H})$	3,304	3,289	3,372	3,055
$\Delta E_T(\text{H}^+)$	6,239	5,515	5,393	4,895

der Dissoziationsreaktion und haben deshalb die Bedeutung von Aktivierungsenergien. Die zugehörigen Reaktionsenergien lassen sich aus den Bindungsenergien der beteiligten Moleküle errechnen.



Man kommt somit zu wesentlich niedrigeren Zahlenwerten, die auch die mit einem Energiegewinn verbundenen Vorgänge der Ladungsumverteilung nach der Bindungsspaltung enthalten. Alle Zahlenangaben beziehen sich naturgemäß auf Vorgänge an isolierten Molekülen. Bekanntlich muß z. B. in wässriger Lösung zur Realisierung der genannten Vorgänge wesentlich weniger Energie aufgewendet werden.

4. Schlußfolgerungen

Aus der Diskussion der Elektronenverteilung und geeignet gewählter Energiegrößen lassen sich Aussagen über das chemische Verhalten der PH_n-Moleküle machen. In der Reihe PH...PH₄⁺ zeigen sich in dieser Hinsicht wesentliche Regelmäßigkeiten, die in der Tab. 8 zusammenfassend dargestellt sind.

Tabelle 8. *Veränderung wesentlicher Maßzahlen für PH_n (n = 1 - 4)*

	PH	PH ₂ ⁻ (90°)	PH ₃	PH ₄ ⁺
Bindungsenergie ΔE (PH)	----- nimmt zu ----->			
Überlappungspop. n (PH)	nimmt zu			
Promotionsbetrag	nimmt zu			
E _p /PH-Bindung				Min.
E _v /PH-Bindung				Max.
Ladung Q (s)				Max.
P 3s-Anteil an der Bindung	nimmt zu			
ΔE _T (H)	nahezu konstant			
ΔE _T (H ⁺)	nimmt ab			

Bemerkenswert ist, daß bei den untersuchten Molekülen PH₂⁻ und PH₃ eine richtige Aussage über den Bindungswinkel erhalten werden kann, während HOFFMANN [4] für Moleküle wie NH₃ und H₂O bedeutend größere Bindungswinkel erhält.

Die Diskussion der mit dem erweiterten MO-LCAO-Modell erhaltenen Ergebnisse an den Molekülen PH_n (n = 1 - 4) zeigt die Anwendbarkeit des Modells für die Behandlung dieser und ähnlicher Verbindungen.

Wir danken Herrn Dipl.-Math. ALOIS WONKA vom Institut für Numerische Mathematik (Dir.: Prof. Dr. SCHINCKE) für die Berechnung von Eigenwert-Gleichungssystemen auf ZRA 1.

Literatur

- [1] BALLHAUSEN, C. J., and H. B. GRAY: *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).
 [2] CLEMENTI, E., and D. L. RAIMONDI: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
 [3] MC CONAGHIE, W. M., and H. H. NIELSEN: *J. chem. Physics* **21**, 1836 (1953).
 BARTELL, L. S., and R. C. HIRST: *J. chem. Physics* **31**, 449 (1959).
 [4] HOFFMANN, R.: *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).

- [5] JORDAN, P. C.: J. chem. Physics **41**, 1442 (1964).
[6] LOHR JR., L. L., and W. N. LIPSCOMB: J. chem. Physics **38**, 1607 (1963).
JORDAN, T., H. W. SMITH, L. L. LOHR JR., and W. N. LIPSCOMB: J. Amer. chem. Soc. **85**,
846 (1963).
LOHR JR., L. L., and W. N. LIPSCOMB: J. Amer. chem. Soc. **85**, 240 (1963).
[7] MULLIKEN, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
[8] SLATER, J. C.: Phys. Reviews **98**, 1039 (1955).
[9] WOLFSBERG, M., and L. HELMHOLZ: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).

Prof. Dr. K. ISSLEIB
Institut für Anorganische Chemie
40 Halle (Saale)
Weinbergweg