

Zur Elektronenstruktur des Moleküls PH₅

KURT ISSLEIB und WOLFGANG GRÜNDLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (Saale)

Eingegangen am 21. April 1967

Nach Berechnung der Elektronenstruktur der Moleküle PH_{*n*} mit *n* = 1 – 4 nach einem erweiterten MO–LCAO-Verfahren [1] galt es, die gleiche Rechenmethode auch für das instabile Molekül PH₅ unter Benutzung eines analogen Satzes von Basisfunktionen und Nichtbeachtung von 3*d*-Funktionen am Phosphor-Atom anzuwenden. Die Coulomb-Integrale erhielten die Werte [4] $H(\text{H}1s) = -13,60$ eV, $H(\text{P}3s) = -18,36$ eV und $H(\text{P}3p) = -9,79$ eV. Alle Überlappungsintegrale sind exakt berechnet und die Resonanzintegrale H_{ij} entsprechen näherungsweise dem Ausdruck

$$H_{ij} = K \cdot \frac{1}{2}(H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \text{ mit } K = 1,55 .$$

Für PH₅ wird die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit gleichen PH-Abständen von 1,42 Å = 2,68 aE angenommen und die Molekülsymmetrie D_{3h} mit Gleichwertigkeit der äquatorialen Wasserstoffatome 1,2,3 sowie der axialen 4,5 vorausgesetzt. Die Koordinatenwahl geht aus Abb. 1 hervor. Die Basisfunktionen induzieren die folgenden irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe D_{3h} :

$$\begin{aligned} \text{P}3s: A'_1 - \text{P}3p_x, \text{P}3p_y: E' - \text{P}3p_z: A''_2 \\ \text{H}_11s, \text{H}_21s, \text{H}_31s: A'_1 + E' - \text{H}_41s, \text{H}_51s: A'_1 + A''_2 . \end{aligned}$$

Für den Variationsansatz erhält man die folgenden transformierten Basisfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_{A'_1} &= c_1 \text{P}3s + c_2(\text{H}_11s + \text{H}_21s + \text{H}_31s) + c_3(\text{H}_41s + \text{H}_51s) \\ \psi_{A''_2} &= c_1 \text{P}3p_z + c_2(\text{H}_41s - \text{H}_51s) \\ \psi_{1E'} &= c_1 \text{P}3p_x + c_2(2\text{H}_11s - \text{H}_21s - \text{H}_31s) \\ \psi_{2E'} &= c_1 \text{P}3p_y + c_2(\text{H}_21s - \text{H}_31s) . \end{aligned}$$

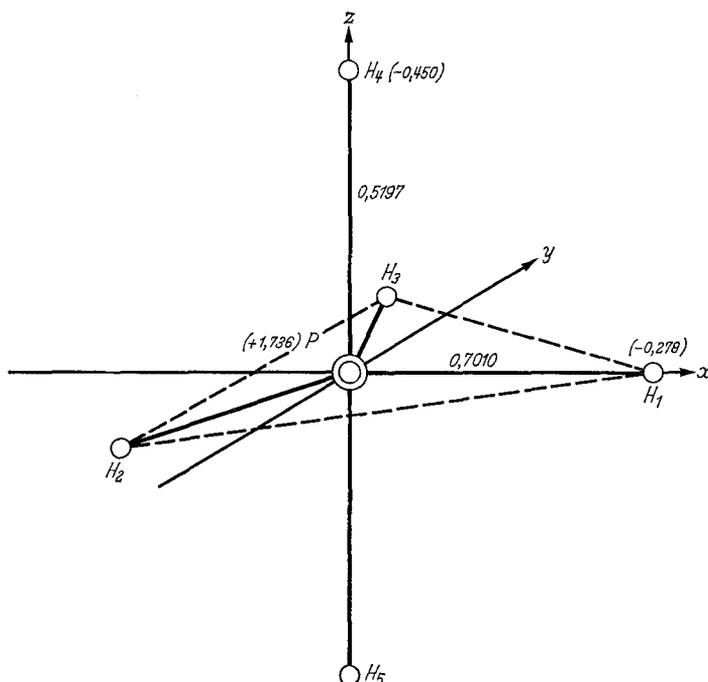
Die Energie der Einelektronenzustände und die Werte der Variationsparameter sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Einelektronenzustände lassen sich qualitativ wie folgt charakterisieren:

- 1A'₁ — Bindung zwischen der P3s- und allen H1s-Funktionen;
- 1A''₂ — Bindung zwischen P3p_z und den axialen H1s-Funktionen;
- 1E', 2E' — Bindung zwischen P3p_x, P3p_y und den äquatorialen H1s-Funktionen;
- 2A'₁ — Keine Bindung, die Elektronen sind an den H-Atomen lokalisiert.

Tab. 2 enthält die über alle Einelektronenzustände summierte Populationsmatrix. Die Diagonalelemente sind die Atompopulationen und die Nichtdiagonalelemente die Bindungspopulationen. Die Besetzung der Atomzustände kann durch

$$\text{P}3s^{1,148} (\text{P}3p_x \text{P}3p_y)^{0,712} \text{P}3p_z^{0,691} (\text{H}_11s, \text{H}_21s, \text{H}_31s)^{1,278} (\text{H}_41s, \text{H}_51s)^{1,450}$$

Abb. 1. Bindungspopulationen und Ladungen für PH_5

dargestellt werden. Die daraus resultierenden Ladungen und die Bindungspopulationen zwischen direkt miteinander verbundenen Atomen sind in Abb. 1 gekennzeichnet. Man erhält große Ladungsunterschiede, denen aber nur qualitative Bedeutung zukommt, da sie bei der Durchführung eines SCF-Verfahrens stark reduziert würden.

Bemerkenswert sind auch hier einmal die schon für andere Phosphorwasserstoffe gefundene Bindungspolarität P^+-H^- [1] und zum anderen die, verglichen mit der der äquatorialen H-Atome, deutlich größere negative Ladung an den axialen Wasserstoffatomen 4 und 5. Die positive Ladung des Phosphoratoms zeigt dessen Bestreben nach Abbau des Elektronendezetts.

Die Bindungspopulation für $\text{P}-\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$ ist nur wenig kleiner als für die PH -Bindung in PH_3 (0,7409), während sie für die axialen Bindungen $\text{P}-\text{H}_4, \text{H}_5$ nur etwa 75% davon beträgt. Der s -Anteil an der Bindungspopulation beträgt 29% für die äquatorialen und 24% für die axialen Bindungen. Die aus der Rechnung

Tabelle 1. Energie der Einelektronenzustände (in eV) und Variationsparameter

	$1A'_1$	$1A'_2$	$1E'$	$2E'$	$2A'_1$
E	-20,774	-14,537	-14,162	-14,162	-9,135
c_1	0,5979	0,3858	0,4116	0,4116	0,0365
c_2	0,1574	0,4972	0,2950	- 0,5108	0,4520
c_3	0,1576				-0,7012

Tabelle 2. Atom- und Bindungspopulationen

	P	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
P	3,2642	0,7010	0,7010	0,7010	0,5197	0,5197
H ₁		1,2789	0,0274	0,0274	-0,2521	-0,2521
H ₂			1,2789	0,0274	-0,2521	-0,2521
H ₃				1,2789	-0,2521	-0,2521
H ₄					1,4495	0,0808
H ₅						1,4495

folgende Ungleichwertigkeit der PH-Bindungen äußert sich auch experimentell bei Verbindungen mit fünfbändigem Phosphor durch das Auftreten von 3 kurzen und 2 längeren Bindungen [3] entsprechend den unterschiedlichen Kraftkonstanten [7]. Die richtige Wiedergabe experimenteller Ergebnisse zeigt, daß die Beteiligung von $3d$ -Zuständen des Phosphor-Atoms, z. B. in sp^3d -Hybridzuständen, zur Erklärung der Betätigung von fünf Bindungen nicht notwendig ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Rechnungen an Phosphor(V)-halogeniden [6] erhalten. Analoges trifft auch für ClF_3 [2] sowie N_4S_4 [5] zu, da sich die Eigenschaften dieser Moleküle ebenfalls ohne die Beteiligung von $3d$ -Zuständen am Chlor- bzw. Schwefelatom erklären lassen. Für eine Beteiligung der $3d$ -Funktionen am Phosphor-Atom wäre, um ausreichende Überlappung zu erzielen, eine beträchtliche Kontraktion derselben erforderlich. Diese ist jedoch mit einem Energieaufwand verknüpft, der den Gewinn an Bindungsenergie weitgehend kompensiert*.

Die Bindungsenergie von PH_5 , bezogen auf $\text{P} + 5\text{H}$, beträgt 11,450 eV. Aufgeteilt nach der Größe der Bindungspopulationen resultiert für die PH-Bindungen in der Ebene die Energie 2,554 eV = 59 kcal/Mol und für die axialen PH-Bindungen 1,894 eV = 44 kcal/Mol (für PH_3 beträgt die PH-Bindungsenergie 77 kcal/Mol).

Die Instabilität des PH_5 -Moleküls kann also nicht durch die Existenz schwacher PH-Bindungen erklärt werden, sondern ist vielmehr eine Folge des Zerfalls in energieärmere Moleküle gemäß



der mit einem berechneten Energiegewinn von 76 kcal/Mol verbunden ist.

* Diese Tatsache wird im allgemeinen nicht berücksichtigt, wenn man zur Beurteilung der Bindungsmöglichkeiten nur das Kriterium der maximalen Überlappung heranzieht.

Literatur

1. ISSLEIB, K., u. W. GRÜNDLER: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 64 (1966); daselbst weitere Literatur über dieses Gebiet.
2. MANNE, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 312 (1966).
3. ROUAULT, M.: Ann. Physique **14**, 78 (1940).
4. SLATER, J. C.: Physic. Rev. **98**, 1039 (1955).
5. TURNER, A. G., and F. S. MORTIMER: Inorg. Chem. **5**, 906 (1966).
6. VAN DER VOORN, P. C., and R. S. DRAGO: J. Amer. chem. Soc. **88**, 3255 (1966).
7. —, K. F. PURCELL, and R. S. DRAGO: J. chem. Physics **43**, 3457 (1965).

Prof. Dr. K. ISSLEIB
 Institut für Anorganische Chemie
 der Universität Halle
 x 402 Halle/Saale
 Weinbergweg