

# RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND IHRE ANWENDUNG IN DER PHOSPHORCHEMIE

E. FLUCK und D. WEBER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, (GFR)*

## ABSTRACT

The fast progress of chemistry during recent decades was partially based on a number of newly developed spectroscopies. One of them, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) is concerned with the binding energies of inner shell electrons. In this paper the results of x-ray photoelectron spectroscopy on phosphorus compounds are given and discussed. Generally aluminium  $K_{\alpha}$ -rays are used for measuring the binding energies of inner shell electrons in phosphorus compounds. Usually the binding energies of  $2p$  electrons are tabulated.

The various theoretical approaches for the interpretation of electron binding energies are discussed.

In the case of phosphoryl and thiophosphoryl compounds it is shown that Pauling's electronegativity values have to be modified in order to get useful correlations between the observed chemical shifts of  $P_{2p}$  binding energies and ligand properties if the latter are to be expressed by electronegativity values. Exceptional binding energies found in phosphorus fluorine compounds and oxoacids of phosphorus are explained by strong  $p_{\pi}(F)-d_{\pi}(P)$  bonds and hydrogen bonding between OH groups and P=O groups, respectively.

Since in phosphorus(III) compounds the hybridization of the central phosphorus atom varies more strongly as a function of the nature of ligands than in compounds with phosphorus of coordination number four, the chemical shift of  $P_{2p}$  binding energies often cannot be obtained by addition of increments having general validity for this class of compound.

For phosphonium salts only a few binding energy data are listed as yet. It is shown that in some phosphorus ylides and in  $BF_3 \cdot P(C_6H_5)_3$  the phosphorus atom has a similar positive charge as in phosphonium salts.

Salts of oxoacids of phosphorus have generally low  $P_{2p}$  binding energies. Moreover substitution of OH groups by hydrogen in these acids has little influence on the effective charge of the phosphorus atom as is expected from Hückel calculations. Generally the observed chemical shifts can be estimated by adding increments which are assigned to the ligands.

---

## EINLEITUNG

Die raschen Fortschritte, die die Chemie in den vergangenen Jahrzehnten machte, beruhten zu einem großen Teil auf einer Reihe neu entwickelter Spektroskopien. Zunächst waren es spektroskopische Methoden, die sich mit der äußersten Elektronenhülle der Atome oder mit den Schwingungen der Atome relativ zueinander in Molekülen oder Ionenkristallen beschäftigten wie etwa einerseits die UV-Spektroskopie oder in jüngerer Zeit Methoden,

denen die optische Rotationsdispersion oder der Zirkulardichroismus zu Grunde liegen, oder andererseits die Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Ihnen folgte eine Reihe von Spektroskopien, die Kernphänomene und ihre Abhängigkeit von der Chemie der fraglichen Atome zu untersuchen erlaubten, wie etwa die Kernmagnetische Resonanz, die Kernquadrupolresonanz oder die rückstoßfreie Emission und Absorption von  $\gamma$ -Quanten durch Atomkerne (Mössbauer-Spektroskopie). Eine der jüngsten Spektroskopien wendet sich nun intensiver dem bislang weitgehend ausgesparten, oder wenn man so will, unzugänglicheren Raum der Atome zu, nämlich den inneren Elektronenschalen. Zwar war der Einfluß der Chemie auf die inneren Elektronen eines Atoms von Siegbahn<sup>1</sup>, Faessler und Goehring<sup>2</sup> und anderen durch die Röntgenabsorptions-Spektroskopie schon einmal zu erfassen versucht worden, aber die chemischen Verschiebungen der Absorptionskanten ließen sich nur mit verhältnismäßig geringer Genauigkeit messen. Die neue analytische Methode, die induzierte Elektronenemission (IEE), wurde nach den Vorarbeiten von Kai Siegbahn in den letzten Jahren rasch weiterentwickelt<sup>3</sup>. Der der Spektroskopie von ihm und seiner Schule zugeschriebene Name ESCA beschreibt zugleich einen wichtigen, wenn sicherlich auch nicht den einzigen Anwendungsbereich, die chemische Analyse. Andere in der Literatur zu findende Abkürzungen für die gleiche Methode sind HEPS (High Energy Photoelectron Spectroscopy) und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

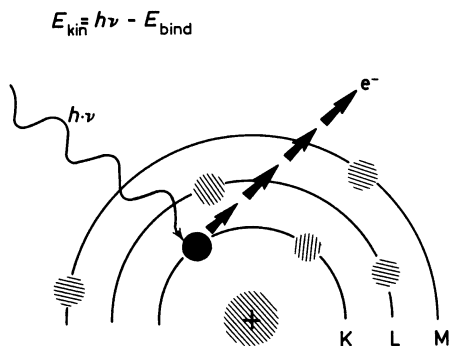


Abb. 1(a). Prinzip der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie werden Elektronen durch Strahlungsquanten aus ihren Aufenthaltsbereichen in Atomen, Molekülen, Ionenkristallen oder Metallen herausbefördert [vgl. Abb. 1(a)]. Als Photonenquellen werden vornehmlich Heliumlampen oder Röntgenröhren, die mit einer Aluminium- oder Magnesium-Antikathode bestückt sind, benutzt. Wir werden uns hier ausschließlich mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, d.h. der Photoionisation durch Röntgenstrahlen beschäftigen. Ohne im einzelnen auf die physikalischen Grundlagen der Methode einzugehen, sei ihr Prinzip kurz erwähnt.

## RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Kennt man die Energie der anregenden Photonen, so läßt sich die Bindungsenergie der emittierten Elektronen bestimmen wenn die kinetische Energie der freigesetzten Elektronen gemessen wird, da die drei Größen in der Beziehung

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}}$$

zueinander stehen. Die auf diese Weise als Bindungsenergie ermittelte Größe muß noch einige Korrekturen erfahren, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie ist seit langem bekannt, doch blieb die Genauigkeit der Messung der kinetischen Energie von Elektronen so weit hinter der Präzision der Lichtquanten- bzw. Wellenlängenmessungen zurück, daß die Unterschiede in den Bindungsenergien, die von der Chemie des betreffenden Atoms verursacht sind, nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Erst die Verfeinerung der Meßtechnik durch Kai Siegbahn und seine Schule in Uppsala machte es möglich, die kinetische Energie der durch Röntgenstrahlen freigesetzten Photoelektronen aus inneren Orbitalen genau zu messen und zu zeigen, daß diskrete, durch Absorptionseffekte unverfälschte Photoelektronenenergien auftreten<sup>3</sup>.

Das Schema eines Photoelektronen-Spektrometers ist in *Abbildung 1(b)* gezeigt. Das System ist auf einen Druck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-7}$  mmHg evakuiert.

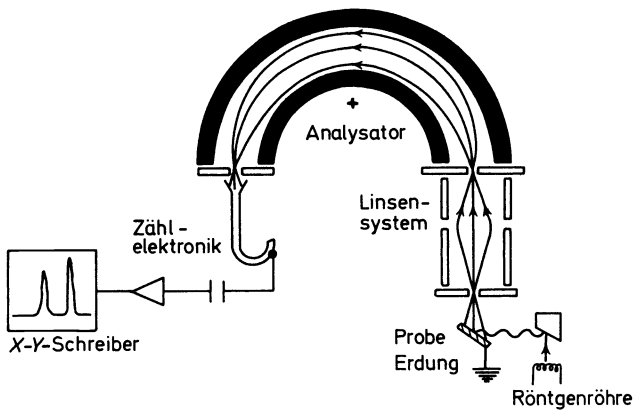


Abb. 1(b). Schema eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers

Von der Antikathode einer Röntgenröhre gehen Röntgenstrahlen aus, die auf die zu untersuchende Substanz auftreffen und an ihrer Oberfläche Photoelektronen induzieren. Die freigesetzten Photoelektronen werden dann auf ihre kinetische Energie hin analysiert. Ist diese bekannt, so läßt sich aus der

vorher gezeigten Beziehung die Bindungsenergie der emittierten Elektronen errechnen, wenn die Energie der anregenden Röntgenquanten bekannt ist.

Zur Untersuchung von Phosphorverbindungen wird im allgemeinen die Aluminium- $K_{\alpha}$ -Strahlung verwendet. Die Energie der  $K_{\alpha}$ -Photonen beträgt 1486,6 eV. Auch die weniger energiereiche Magnesium- $K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie von 1253,6 eV findet Verwendung. Beide Strahlungen können die Emission von Elektronen aus allen Orbitalen vom 2s-Niveau bis zum Valenzband induzieren. Zur Auswertung gelangen im allgemeinen nur die Daten der 2p- und 2s-Emissionslinien, da die übrigen, von Elektronen des Valenzbereiches herrührenden Linien nur schwer zu beobachten sind. Obwohl die  $P_{2p}$ -Linie aus der Überlagerung von  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  resultiert, ist sie besser zu erfassen als die breitere und weniger intensive 2s-Linie. Aus diesem Grund wird hauptsächlich die Bindungsenergie der 2p-Elektronen tabelliert. Die Halbwertsbreite der Linie liegt in der Größenordnung von 2 eV. Die Differenz der Bindungsenergien von 2p- und 2s-Elektronen bei einer gegebenen Substanz ist nahezu konstant. Diese Beobachtung steht u.a. in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von W. J. Stec *et al.*<sup>4</sup>, die bei einer Reihe Arsenverbindungen ebenfalls eine nahezu konstante Differenz zwischen den  $As_{3d}$ - und  $As_{3p}$ -Bindungsenergien feststellten. Der gesamte Verschiebungsbereich der  $P_{2p}$ -Bindungsenergien beträgt etwa 8,5 eV (Extremwerte von  $NH_4PF_6$  und  $CrP^5$ ). Bei Verbindungen des Arsens, also einem anderen Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems, wird ein ähnlich großer Verschiebungsbereich beobachtet<sup>4</sup>. Dagegen umfassen die Verschiebungen der  $N_{1s}$ -Bindungsenergien einen Bereich, der um einige eV größer ist<sup>4</sup>. Die in der vorliegenden Arbeit tabellierten Werte für die Bindungsenergien sind auf die  $C_{1s}$ -Emissionslinie bezogen, für die ein Wert von 286,6 eV angenommen wird. In der frühen Literatur ist hierfür ein Wert von 285 eV verwendet, worauf bei einem Vergleich von Daten zu achten ist. Da im folgenden ausschließlich Relativwerte verglichen werden, sind die Absolutwerte von untergeordneter Bedeutung.

### CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DER BINDUNGSENERGIE

Die chemische Verschiebung der Bindungsenergie eines inneren Elektrons ist auf die veränderte Verteilung der elektrischen Ladung im Atom bei der Bildung einer chemischen Bindung zurückzuführen. Die Berechnung der Bindungsenergie eines Elektrons und damit auch der chemischen Verschiebung kann in erster Näherung auf der Grundlage eines simplen elektrostatischen Modells geschehen<sup>16</sup>. Wird aus der Valenzschale eines Atoms eine Ladung  $q$  entfernt, so ändert sich die potentielle Energie der inneren Elektronen um

$$\Delta E = q/r$$

wenn  $r$  der Radius des Orbitals des Valenzelektrons ist. Wird das Elektron aus der Valenzschale nur bis zur Valenzschale des benachbarten Atoms gebracht, kann die Energieverschiebung durch die Beziehung

$$\Delta E = (1/r - 1/R)q$$

beschrieben werden, wenn  $R$  der Kernabstand der beiden Atome und  $q$  die

Ladung der transportierten Elektronen bedeutet. Im Kristallgitter muß wegen der Wechselwirkung der Ionen schließlich noch der Madelung-Faktor  $a$  berücksichtigt werden

$$\Delta E = (1/r - a/R)q$$

Die nach dieser einfachen Methode berechneten chemischen Verschiebungen sind jedoch im allgemeinen wesentlich größer als die tatsächlich beobachteten, insbesondere wenn es sich um kovalente Verbindungen handelt.

Bessere Werte für die Bindungsenergien freier Atome oder Ionen liefern in vielen Fällen quantenmechanische Rechnungen. Ein Ergebnis dieser Rechnungen ist die Erkenntnis, daß die Konfiguration der Valenzorbitale eine wichtige Rolle für die Bindungsenergie spielt. *Tabelle 1* zeigt die für  $2p$ -Elektronen des Phosphoratoms mit Hilfe von SCF-Funktionen am freien Atom berechnete Orbitalenergie für verschiedene Oxidationszustände und Valenzkonfigurationen des Phosphoratoms<sup>4, 17</sup>.

*Tabelle 1.*  $P_{2p}$ -Bindungsenergie für freie Phosphoratom- oder -Ionen nach SCF-Rechnungen<sup>4, 17</sup>

Atom	Valenzkonfiguration	Zustand	$2p$ -Energie (eV)
$P^0$	$s^2p^3$	$^4S$	140,4
$P^0$	$sp^4$	$^4P$	142,0
$P^0$	$s^2p^2d$	$^4F$	147,7
$P^0$	$sp^3d$	$^6D$	148,0
$P^+$	$s^2p^2$	$^3P$	151,8
$P^+$	$sp^3$	$^5S$	152,6
$P^+$	$s^2pd$	$^3F$	156,1
$P^+$	$sp^2d$	$^5F$	156,3
$P^{2+}$	$sp^2$	$^4P$	165,9
$P^{2+}$	$spd$	$^4F$	169,0
$P^{5+}$		$^1S$	216,1

Der mathematische Aufwand, der zur Berechnung der chemischen Verschiebung der Bindungsenergie notwendig ist, ist, wenn überhaupt möglich, sehr beträchtlich. Insbesondere bei Elementen, die  $d$ -Orbitale für das Bindungssystem benützen, ist die Ausgangsposition für quantenmechanische Rechnungen wenig befriedigend. Es wurde deshalb schon frühzeitig versucht, Verschiebungen mit einfacheren Größen wie der Elektronegativität zu korrelieren, und eine Beziehung zwischen der Ladung des fraglichen Atoms und bekannten Ligandeneigenschaften herzustellen.

Nach Pauling kann die Ladung eines Zentralatoms in einem Molekül nach der Gleichung

$$q = Q + \sum_N I_N$$

berechnet werden<sup>6</sup>, wobei  $Q$  die formale Ladungszahl und  $\sum I_N$  den Ionencharakter summiert über alle Bindungen des betreffenden Atoms darstellt.

Die partiellen Ionencharaktere können ebenfalls aus der von Pauling aufgestellten Beziehung

$$I = 1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}$$

erhalten werden<sup>7</sup>, in der  $x_A$  und  $x_B$  die Elektronegativitäten der Bindungspartner A und B sind. Bei sehr unterschiedlichen Elektronegativitätswerten soll die Gleichung

$$I = 16(x_A - x_B) + 3,5(x_A - x_B)^2$$

nach Hannay und Smith<sup>8</sup> zu besseren Werten für den prozentualen Ionencharakter der Bindung führen. Ist andererseits die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner kleiner als zwei, so kann auch die Gordysche Beziehung zur Abschätzung des Ionencharakters der Bindung benützt werden<sup>9</sup>

$$I = \frac{1}{2}(x_A - x_B)$$

Die Elektronegativitätswerte können der Paulingschen Skala entnommen oder nach Mulliken als arithmetisches Mittel aus der Ionisierungsenergie  $IE$  und der Elektronenaffinität  $EA$  eines Elements berechnet werden

$$x = \frac{1}{2}(IE + EA)$$

Vielfach ist es aber notwendig, verfeinerte Größen wie die Orbital-, Bindungs- oder Gruppenelektronegativitäten zu benutzen. Jaffé *et al.*<sup>10-13</sup> berechneten mit dem von ihnen entwickelten Konzept der Orbitalelektronegativität die Elektronegativität eines Atoms in Abhängigkeit von der Hybridisierung und der Orbitalbesetzung. In Anlehnung an dieses Konzept stellte J. E. Huheey<sup>14, 15</sup> eine Skala von Gruppenelektronegativitäten auf. Für Elemente wie Silicium, Phosphor und Schwefel, die häufig  $d$ -Orbitale in das Bindungssystem einbeziehen, kann jedoch diese Methode nur bedingt angewendet werden. Trotz der Fragwürdigkeit der Elektronegativitätswerte und ihrer Herleitung beweisen sie auch bei der Abschätzung der chemischen Verschiebungen ihren großen heuristischen Wert.

## PHOSPHORYL- UND THIOPHOSPHORYLVERBINDUNGEN

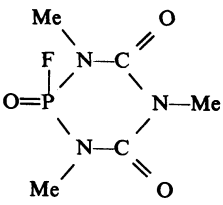
Die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien einer Vielzahl von Verbindungen des Typs  $OPZ_3$  und  $SPZ_3$  sind in *Tabelle 2* verzeichnet. Die niedrigste  $P_{2p}$ -Bindungsenergie unter den Verbindungen tritt bei  $OP(C_4H_9)_3$  auf, während  $OPF_2(OH)$  mit einem um 3, 6 eV höheren Wert die höchste  $P_{2p}$ -Bindungsenergie aufweist.

Aus Daten der Schwingungsspektroskopie<sup>18, 19</sup>, der Berechnung von Kraftkonstanten und der Messung von Bindungslängen wird gefolgert<sup>20</sup>, daß die P—O-Bindung in Phosphorylverbindungen weitgehend Doppelbindungscharakter hat, der im allgemeinen mit zunehmender Elektronegativität der Liganden Z größer wird<sup>21</sup>.

Ausgehend von einer polaren Struktur  $O^{\ominus}-PZ_3^{\oplus}$  wird die Ladungstrennung zwischen Phosphor und Sauerstoff dadurch vermindert, daß über eine oder bei gleichen Liganden Z zwei entartete  $\pi$ -Bindungssysteme Elektronen vom Sauerstoffatom an das Phosphoratom übertragen werden. Der Einfluß des Doppelbindungsanteils auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie kann durch

## RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND IHRE ANWENDUNG

Tabelle 2. Experimentelle Bindungsenergien von Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen

Verbindung	Bindungsenergie (eV)				
	P <sub>2p</sub>	S <sub>2p</sub>	N <sub>1s</sub>	Cl <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	F <sub>1s</sub>
OP (Octyl) <sub>3</sub>	134,1				
OP (n-Butyl) <sub>3</sub>	134,1				
Me <sub>2</sub> P(S)P(S)Me <sub>2</sub> *	134,1	164,1			
OPPh <sub>3</sub>	134,3				
SPPPh <sub>3</sub>	134,3	164,1			
OPPh <sub>2</sub> —N=PPh <sub>3</sub>	134,7		399,2		
SPPPh(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	134,7	164,2	400,8		
OPPh(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	134,7		400,0		
SPPPh <sub>2</sub> SH	134,7				
SPPPh <sub>2</sub> (C≡CPh)	134,8	164,4			
SPPPh <sub>2</sub> OH	135,1	164,6			
OP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	135,2		400,9		
SPPPh(C≡CPh) <sub>2</sub>	135,2	164,4			
SP(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	135,2	164,1	400,6		
OPMe(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	135,5				
OP(C≡CPh) <sub>3</sub>	135,6				
OPH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	135,7				
OPH(OH) <sub>2</sub>	135,9				
OPNH <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	136,2		401,0		
OP(OPh) <sub>3</sub>	136,6				
OPCl(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	136,6			202,6	
OPCl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	137,0			203,1	
OP(OH) <sub>3</sub>	137,0				
	137,0		402,5		689,1
OPCl <sub>2</sub> OPh	137,1			203,1	
SPhCl <sub>3</sub>	137,1	165,5			
OPCl <sub>3</sub>	137,5			203,5	
OPF <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	137,1		401,5		689,4
OPF <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub>	137,6		402,0		689,5
OPF <sub>2</sub> OH	137,7				689,8

\* In dieser und den folgenden Tabellen sowie in den Abbildungen sind für Alkyl- und Arylreste teilweise Abkürzungen verwendet: Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bu = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

deren Vergleich im Kation (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup> und in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO abgeschätzt werden. Erwartungsgemäß ist sie in Triphenylphosphinoxid geringer als in Tetraphenylphosphoniumchlorid und zwar um 0,7 eV. Kristallfeldeffekte sind hierbei unberücksichtigt, zumal die Kalibrierung auf die C<sub>1s</sub>-Energie des Kohlenstoffs in den Phenylresten derartige Einflüsse weitgehend ausschalten sollte. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bietet sich in Form der Phosphorylide an, in denen nach Strukturdaten die P—C-Bindung nahezu eine Einfachbindung darstellt. Dementsprechend wird z.B. für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>+</sup>—CH<sup>-</sup>—COOCH<sub>3</sub> auch eine P<sub>2p</sub>-Bindungsenergie gemessen, die zwischen der von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup> und OP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> liegt. Die P<sub>2p</sub>-Bindungsenergie des BF<sub>3</sub>-Adduktes

von Triphenylphosphin stimmt mit der von  $(C_6H_5)_4P^+$  überein. Ein Valenzelektron des Phosphors ist hier fast vollständig auf die  $BF_3$ -Gruppe übergegangen, während andererseits eine Möglichkeit zur Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung nicht besteht.

In der folgenden näheren Betrachtung von Phosphorylverbindungen wird zunächst der Einfluß der P—O-Bindung auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie als konstant angesehen und der Effekt der Liganden  $Z$  unabhängig vom P—O-Doppelbindungscharakter verfolgt, wenngleich beim Vergleich der Ergebnisse mit den Daten von Phosphinen und Phosphiten deutlich wird, daß der Elektronentransfer vom Sauerstoff zum Phosphor eine Funktion der Elektronegativität der Bindungspartner  $Z$  ist.

Die  $I_{1s}$ -Bindungsenergie der P=O-Gruppierung unterscheidet sich sehr stark von der entsprechenden Energie einer P—O—R-Gruppe, die durchschnittlich 1,8 eV grösser ist. Obwohl der Doppelbindungseinfluß auf die  $P_{2p}$ -Energie unverkennbar ist, liegt der Schwerpunkt der Ladungsverteilung im  $\pi$ -Bindungssystem beim Sauerstoffatom, d.h. beim Atom, das ein  $p$ -Orbital zur Ausbildung der  $\pi$ -Bindung verwendet, wie es für  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungssysteme allgemein der Fall ist.

Zur Beurteilung des Einflusses der P—S-Bindung in Thiophosphorylverbindungen muß man von der experimentellen Feststellung ausgehen, daß die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinsulfid innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß sind. Diese Erscheinung muß so interpretiert werden, daß einerseits die gegenüber Sauerstoff geringere Elektronegativität des Schwefels die Elektronendichte am Phosphor in der P—S- $\sigma$ -Bindung weniger vermindert und andererseits über ein  $\pi$ -Bindungssystem weniger Elektronendichte vom Schwefel zum Phosphoratom transferiert wird. Abgesehen von  $SPCl_3$  werden die P—S-Bindung und die P—O-Bindung in Thiophosphoryl- bzw. Phosphorylverbindungen bezüglich des Einflusses auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie als weitgehend gleich angenommen.

Es ist nun interessant zu untersuchen, ob und inwieweit eine proportionale Beziehung zwischen der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie und der Elektronegativität der Substituenten besteht. Einen ersten Hinweis darauf geben die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien in den Verbindungen der Reihe  $SP(C_6H_5)_3$ ,  $SP(C_6H_5)_2$  ( $C\equiv C_6H_5$ ),  $SP(C_6H_5)(C\equiv C_6H_5)_2$  und  $OP(C\equiv C_6H_5)_3$ . Abgesehen vom ersten Schritt der Substitution eines Phenylrestes durch einen Acetylenylrest, der eine Verschiebung von 0,5 eV zur Folge hat, sind die Differenzen zwischen den weiteren Schritten mit jeweils einer Verschiebung von 0,4 eV gleich groß. Offensichtlich besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Liganden und der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie des Phosphoratoms. Das Ergebnis dieser Meßreihe ist aber nicht nur hinsichtlich dieser Feststellung bemerkenswert, sondern auch hinsichtlich der Größe des Effektes, den die Substitution einer Phenylgruppe durch eine Acetylenylgruppe auf die inneren Elektronen des Phosphoratoms hat. Sie macht besonders deutlich, daß die Paulingschen Elektronegativitäten modifiziert werden müssen, um zu brauchbaren Aussagen zu kommen. Dies kann etwa durch den Übergang zu den Orbital- bzw. Gruppenelektronegativitäten erfolgen. So sprechen zahlreiche andere experimentelle Befunde für ein starkes Ansteigen der Elektronegativität des Kohlenstoffatoms mit steigendem  $s$ -Anteil in den C-



Bindungsoptionalen ( $sp^3 < sp^2 < sp$ )<sup>22</sup>. Die Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie als Funktion der Zahl der Substitutionsschritte ist in *Abbildung 2* gezeigt.

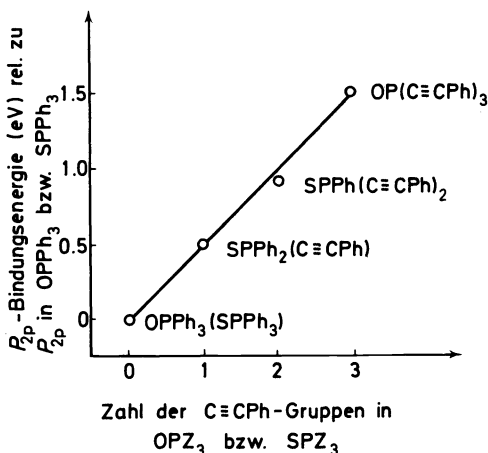


Abb. 2. Änderung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie (eV) bei der Substitution von  $C_6H_5$ -Liganden durch  $C\equiv CC_6H_5$ -Liganden in  $OP(C_6H_5)_3$  bzw.  $SP(C_6H_5)_3$  ( $C_6H_5 = Ph$ )

Eine proportionale Beziehung zwischen der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie und Elektronegativitäten der Liganden kann natürlich nur erwartet werden, wenn zum einen das Phosphoratom in den verglichenen Verbindungen zumindest in erster Näherung die gleiche Hybridisierung aufweist und zum anderen  $\pi$ -Bindungseffekte vernachlässigbar klein oder gleich groß sind. Bei einer Reihe von Halogenmethanen, wo diese Voraussetzungen erfüllt sind, fand Thomas einen solchen linearen Zusammenhang<sup>23</sup> zwischen den Elektronegativitäten der Halogenatome und der  $C_{1s}$ -Bindungsenergie. Bei den Phosphorylverbindungen ist die erste Voraussetzung, nämlich eine gleichartige Hybridisierung nur unvollständig erfüllt, vor allem wenn gemischt substituierte Verbindungen in die Betrachtung einbezogen werden. Nach einer empirischen Regel von Bent<sup>24-26</sup> bevorzugen elektropositive Liganden einen größeren  $s$ -Charakter im Bindungsoptional des Zentralatoms, während elektroneivere über Orbitale mit stärkerem  $p$ -Charakter gebunden sind. Ebenso ist nicht leicht zu beurteilen wie die Stärke der  $\pi$ -Bindungen variiert. Prinzipiell können in allen  $P-Z$ -Bindungen teilweise  $\pi$ -Bindungen vorliegen, wenn  $Z$  mindestens ein freies Elektronenpaar in einem  $p$ - (oder  $d$ -) Orbital zur Verfügung stellen kann. Im Falle von  $P-N$ -,  $P-Cl$ - und  $P-F$ -Bindungen werden  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen allgemein für wahrscheinlich gehalten und diese Ansicht wird durch Daten aus der Schwingungsspektroskopie, Strukturanalyse und kernmagnetischen Resonanzspektroskopie gestützt. Der Effekt, den die  $\pi$ -Rückbindung auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie hat, ist im einzelnen nur schwer quantitativ zu erfassen. Er ist jedoch zur Korrektur der

Tabelle 3. Inkremente zur Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in Phosphoryl- und Thio-phosphorylverbindungen

Substituent	Inkrement (eV)	Substituent	Inkrement (eV)
Alkyl	0	$OC_2H_5/OC_3H_7$	+0,8
H	0	OPh	+0,8
Phenyl	+0,1	OH	+0,9
NMe <sub>2</sub> /Piperidyl	+0,3	Cl	+1,1
NH <sub>2</sub>	+0,4	F	+1,4
$C\equiv C-Ph$	+0,5		

Elektronegativität notwendig. Sind andererseits die beiden genannten Voraussetzungen gut erfüllt, so ist der proportionale Zusammenhang zwischen der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie und der Elektronegativität der Liganden wie in *Abbildung 2* leicht zu erkennen.

Um zu prüfen, ob eine sinnvolle Beziehung zwischen der  $P_{2p}$ -Verschiebung und Elektronegativitätswerten der Liganden hergestellt werden kann, wurden für verschiedene Liganden aus den Meßwerten der *Tabelle 2* auf empirischem Wege Ligandeninkremente gewonnen. Sie sind in *Tabelle 3* zusammengefaßt und haben als Bezugspunkt die Alkylgruppe [in  $OP(C_4H_9)_3$  oder  $OP(C_8H_{17})_3$ ]. *Tabelle 4* zeigt für eine Reihe von Verbindungen die

Tabelle 4. Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie (eV) relativ zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in  $(OPBu_3)$  und Vergleich mit der Summe der Inkremente aus *Tabelle 3*

Verbindung	$P_{2p}$ -Bindungsenergie in eV rel. $P_{2p}(OPBu_3)$	Summe der Inkremente über die 3 Subst. (eV)
OPBu <sub>3</sub>	0	0
OP(Octyl) <sub>3</sub>	0	0
OPPh <sub>3</sub>	+0,2	0,3
SPPPh <sub>3</sub>	+0,2	0,3
SPPPh(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	+0,6	0,7
OPPh(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	+0,6	0,9
SPPPh <sub>2</sub> (C≡CPh)	+0,7	0,7
SPPPh <sub>2</sub> OH	+1,0	1,1
SPPPh(C≡CPh) <sub>2</sub>	+1,1	1,1
SP(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	+1,1	1,2
OP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	+1,1	0,9
OPMe(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	+1,4	1,6
OP(C≡CPh) <sub>3</sub>	+1,5	1,5
OPH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+1,6	1,6
OPH(OH) <sub>2</sub>	+1,8	1,8
OP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+2,1	2,0
OP(OPh) <sub>3</sub>	+2,5	2,4
OPCl(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+2,5	2,7
OPCl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	+2,9	3,0
OP(OH) <sub>3</sub>	+2,9	2,7
OPCl <sub>2</sub> (OPh)	+3,0	3,0
OPF <sub>2</sub> (NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	+3,1	3,1
OPCl <sub>3</sub>	+3,4	3,3
OPF <sub>2</sub> (OH)	+3,6	3,7

Summen der Inkremente im Vergleich zu der Verschiebung der beobachteten  $P_{2p}$ -Bindungsenergie und in *Abbildung 3* sind diese Größen gegeneinander aufgetragen. Die Punkte liegen in erster Näherung auf einer Geraden mit der Steigung Eins. Daraus geht hervor, daß trotz der Einbeziehung

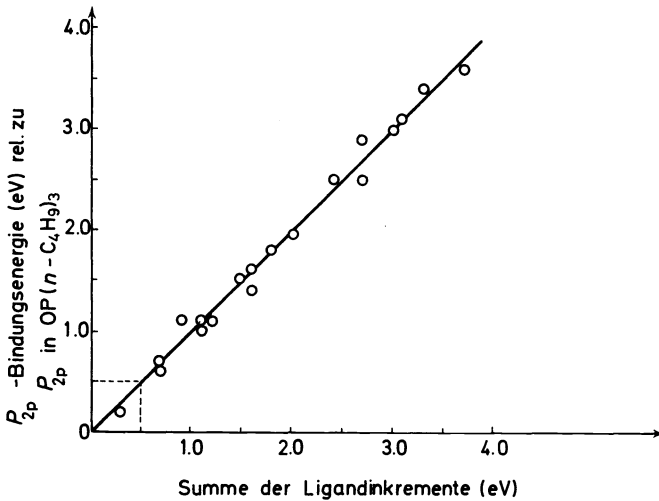


Abb. 3. Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie relativ zu  $OP(n-C_4H_9)_3$  versus Summe der Inkremente aus *Tabelle 3*

von Liganden, die  $\pi$ -Bindungen ausbilden können und der Ungewißheit über Veränderungen der Hybridisierung des Phosphors von einer proportionalen Beziehung zwischen der Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie und der Summe von Ligandeneigenschaften ausgegangen werden kann. Die Inkremente können schließlich durch Elektronegativitätswerte ersetzt werden.

In welchem Zusammenhang stehen die ermittelten Inkremente mit den bisher bekannten Elektronegativitätswerten? Die Werte der Paulingschen Skala können nicht verwendet werden, da beispielsweise Stickstoff und Chlor darin die gleichen Elektronegativitätswerte aufweisen. Der Einfluß eines Chloratoms ist auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie jedoch viel größer als etwa der einer  $N(CH_3)_2$ -Gruppe. Auch die Gegenüberstellung der Inkremente und der Orbitalelektronegativitäten nach Huheey in *Abbildung 4* ergibt kein zufriedenstellendes Bild. Besonders auffallend ist die Stellung von F und OH. Während Thomas bei der Korrelation der  $C_{1s}$ -Bindungsenergie mit Elektronegativitätswerten aus der Paulingschen Skala einen linearen Zusammenhang erhielt und auch Werte nach Huheey eine sehr gute lineare Abhängigkeit zeigen, gelingt im Falle der Phosphorylverbindungen eine ähnlich gute Korrelation nicht. Die Ladungsänderung des Phosphoratoms ist allein durch Elektronegativitätswerte der Liganden nicht zu charakterisieren. Eine gute Übereinstimmung kann allenfalls erreicht werden, wenn die Elektronegativitätswerte modifiziert werden, um den  $\pi$ -Bindungseffekt zu berücksichtigen.

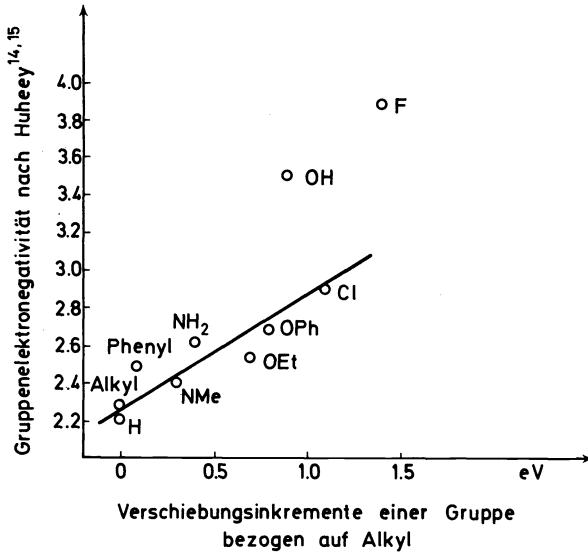


Abb. 4. GruppenElektronegativitäten nach Huheey<sup>14,15</sup> versus Verschiebungsinkremente aus Tabelle 3

Nach Huheey berechnete und modifizierte Elektronegativitäten dieser Art sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Auffällig sind, wie erwähnt, die starken Veränderungen, die bei Fluor und der Hydroxylgruppe als Liganden auftreten. Im ersten Fall kommt zum Ausdruck, daß Fluor infolge der guten Übereinstimmung in der Ausdehnung der  $p(\text{F})$ - und  $d(\text{P})$ -Orbitale besonders starke Bindungen zum Phosphor ausbildet. Im zweiten Fall ist zu bemerken, daß die OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen mit  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppierungen verknüpft sind<sup>27</sup>. Dies hat zur Folge, daß in den letzteren die  $\pi$ -Rückbindung geschwächt und damit die  $\text{P}_{2p}$ -Bindungsenergie erhöht wird. Läßt man die  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung unberücksichtigt, so führt dies zu einer scheinbar erheblichen Verminderung der Elektronegativität der OH-Gruppe.

Tabelle 5. Nach Huheey<sup>14,15</sup> berechnete und zur Berücksichtigung von  $\pi$ -Doppelbindungseffekten modifizierte Elektronegativitätswerte für verschiedene Liganden

Ligand	berechnete Elektronegativität	modifizierte Elektronegativität
Alkyl	2,28	2,3
Phenyl	2,49	2,35
$\text{N}(\text{Me})_2$	2,4	2,5
$\text{NH}_2$	2,61	2,55
$\text{C}\equiv\text{CPh}$		2,6
$\text{OC}_6\text{H}_5/\text{OC}_2\text{H}_5$	2,68 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )	2,8
OH	3,51	2,85
Cl	2,91	2,9 (2,7 bei $\text{PZ}_3$ )
F	3,89	3,1

## PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN

Die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien und die Bindungsenergien einiger anderer Elektronen in Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl drei sind in *Tabelle 6* verzeichnet.

*Tabelle 6.* Experimentelle Bindungsenergien von Phosphor(III)-Verbindungen

Verbindung	Bindungsenergie (eV)			
	$P_{2p}$	$Cl_{2p_{3/2}}$	$N_{1s}$	$F_{1s}$
$P_{rot}$	132,0			
$P(n\text{-Butyl})_3$	132,3			
$PPh_3$	132,7			
$P_4S_3$	132,9*			
$Ph_2PCN$	133,9		401,1	
$P(NMe_2)_3$	133,8		400,8	
$Ph_2PCl$	133,9	201,9		
$P(C\equiv CPh)_3$	134,3			
$PhPCl_2$	134,7	202,1		
$MeP(OPh)_2$	135,0			
$PCl_3$	135,1	202,1		
$ClP(OEt)_2$	135,6	201,4		
$P(OC_3H_7)_3$	135,6			
$FP(OEt)_2$	136,1			688,2

\*  $P_{2p}$ -Bindungsenergie der drei P-Atome an der Basis des Molekülltetraeders

Im Gegensatz zu den Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor läßt sich die chemische Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie nicht mehr aus Inkrementen zusammensetzen, die für einzelne Liganden charakteristisch sind. Dies zeigen beispielsweise die Daten der Verbindungsreihe  $P(C_6H_5)_3$ ,  $ClP(C_6H_5)_2$ ,  $Cl_2PC_6H_5$  und  $Cl_3P$ . Mit fortschreitender Substitution der Phenylreste durch Chlor wird die relative Verschiebung geringer. Im ersten Substitutionsschritt verändert sich die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie um 1,2 eV, beim Übergang von Phenylphosphindichlorid zu  $PCl_3$  nur noch um 0,4 eV. Um die beobachteten Verschiebungen der  $P_{2p}$ -Bindungsenergien bei den Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl Drei interpretieren zu können, genügt es nicht mehr nur die Elektronegativität der Elemente zu berücksichtigen, sondern jetzt spielt die Struktur der Valenzorbitale, die sehr stark variabel ist, eine große Rolle. Die starke Änderung der Hybridisierung der Bindungsorbitale des Phosphors in Abhängigkeit von der Natur der Liganden macht sich beispielsweise in der  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie durch einen außerordentlich großen Bereich der chemischen Verschiebungen bemerkbar, der sich über viele Hundert ppm erstreckt<sup>28</sup>. So wird aus dem H—P—H-Bindungswinkel in  $PH_3$ <sup>29</sup> und aus der chemischen Verschiebung  $\delta_p$  im NMR-Spektrum gefolgert, daß die P-Bindungshybride nur einen sehr geringen s-Anteil haben. In den meisten  $PZ_3$ -Verbindungen beträgt der Z—P—Z-Bindungswinkel 100–105°, entsprechend einem 15–20 prozentigen

*s*-Charakter der bindenden Hybride<sup>14,30</sup>. Bei gemischt-substituierten Phosphinen bzw. Phosphiten  $XPZ_2$ ,  $X_2PZ$  oder  $XPYZ$  variiert das Verhältnis des *s*- und *p*-Anteils an den bindenden Hybriden von Bindung zu Bindung. Nach der Regel von Bent<sup>24-26</sup> bedeutet dies, daß in  $ClP(C_6H_5)_2$  der Chlorligand durch ein *p*-reiches Orbital des zentralen Phosphoratoms, die Phenylliganden durch *p*-ärmere Orbitale gebunden sind. Dies hat zur Folge, daß das Bindungsorbital des Phosphors mit geringerem *s*-Charakter weniger elektronegativer ist als dasjenige mit höherem *s*-Anteil. Nach Berechnungen von Huheey ergibt sich aus dem Ionisierungspotential sowie der Elektronenaffinität für die nichthybridisierten *p*-Orbitale in Einheiten der Paulingschen Skala ein Elektronegativitätswert 1,84, während dem  $sp^3$ -hybridisierten Phosphor ein Wert von 2,79 zukommt.

Tabelle 7. Experimentelle  $P_{2p}$ -Verschiebungen relativ zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in  $P(n-C_4H_9)_3$  und Elektronegativitäten der Liganden nach Huheey

Verbindung ( $PZ_3$ )	$P_{2p}$ -Verschiebung (eV)	Elektronegativität von Z
$P(n-C_4H_9)_3$	0	2,3
$P(C_6H_5)_3$	+0,4	2,35
$P(NMe_2)_3$	+1,5	2,5
$P(C\equiv C-Ph)_3$	+2,0	2,6
$PCl_3$	+2,8	2,7
$P(OC_3H_7)_3$	+3,3	2,8
$PF_3$	+5,1	3,1

Die chemische Verschiebung der  $P_{2p}$ -Energie hängt also in hohem Maße von der Orbitalelektronegativität der an den Bindungen beteiligten Atome ab. Um den Einfluß der Elektronegativität der Liganden getrennt studieren zu können, muß man sich auf Verbindungen beschränken, bei denen die

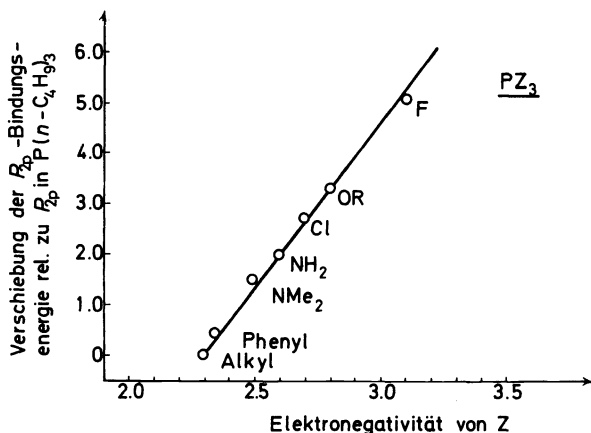
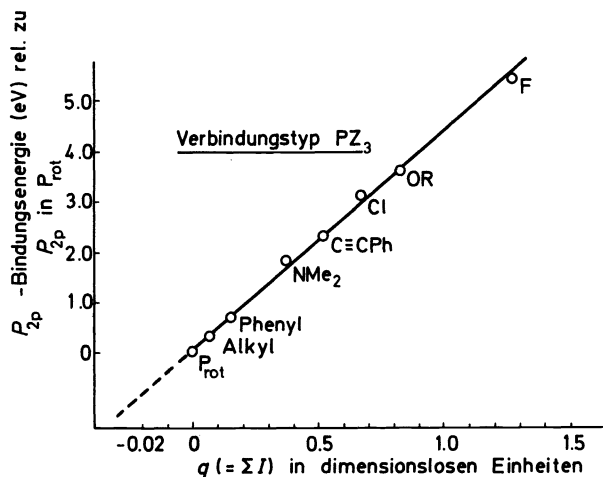


Abb. 5. Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie relativ zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in  $P(n-C_4H_9)_3$  als Funktion der Elektronegativität von Z in Verbindungen des Typs  $PZ_3$

Hybridisierung der P-Valenzorbitale und damit die Orbitalelektronegativität des Phosphors innerhalb enger Grenzen gleich ist. Dieses Kriterium ist bei Verbindungen des Typs  $PZ_3$  in vielen Fällen erfüllt, wenn  $Z = \text{alkyl}, C_6H_5, C\equiv CC_6H_5, OR$  oder Halogen ist. Die Bindungswinkel liegen in diesen Fällen bei etwa  $100^\circ$ . In Anlehnung an Berechnungen Huheey's angenommene Elektronegativitäten der Liganden  $Z$  und die auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie von Tributylphosphin bezogenen  $P_{2p}$ -Verschiebungen in einer Reihe derartiger Verbindungen sind in *Tabelle 7* zusammengestellt. In *Abbildung 5* sind die beiden Größen gegeneinander aufgetragen. Die erwartete lineare Beziehung der beiden Größen zueinander ist gut erfüllt. Benützt man das Diagramm, um mittels der chemischen Verschiebung von rotem Phosphor  $[-0,3 \text{ eV}$  relativ zu  $P(C_4H_9)_3$ ] dessen Elektronegativität durch Extrapolation zu ermitteln, so ergibt sich ein Wert von 2,25, der nur um 0,05 kleiner als die Elektronegativität von Alkylresten ist. In der ursprünglichen Paulingschen Skala steht dem Wert von 2,1 für Phosphor der Wert 2,5 für Kohlenstoff gegenüber.

*Tabelle 8.* Experimentelle  $P_{2p}$ -Verschiebungen relativ zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in  $P_{rot}$  und Summe der Ionencharaktere der Bindungen

Verbindung ( $PZ_3$ )	$P_{2p}$ -Verschiebung (eV) rel. zu $P_{2p}$ von $P_{rot}$	$q (= \Sigma I)$
$P_{rot}$	0	0
$P(n-C_4H_9)_3$	+0,3	+0,075
$P(C_6H_5)_3$	+0,7	+0,15
$P[N(CH_3)_2]_3$	+1,8	+0,375
$P(C\equiv CC_6H_5)_3$	+2,3	+0,525
$PCl_3$	+3,1	+0,675
$P(OC_2H_5)_3$	+3,6	+0,825
$PF_3$	+5,4	+1,275



*Abb. 6.* Experimentelle Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie (eV) relativ zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in rotem Phosphor versus Summe der Ionencharaktere der Bindungen zu den Liganden für Verbindungen des Typs  $PZ_3$ .

Die mittels der früher erwähnten Gleichung

$$q = Q + \Sigma I_N$$

berechneten Atomladungen sind in *Tabelle 8* zusammengefaßt und in *Abbildung 6* gegen die relative Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie aufgetragen. Die resultierenden Punkte liegen auf einer Geraden. Zwischen der Ladung des Phosphoratoms und der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie besteht nach *Abbildung 6* die folgende Beziehung

$$E_{\text{bind}}(PZ_3) - E_{\text{bind}}(P_{\text{rot}}) = 4,4 \sum_3 I_N$$

## PHOSPHONIUMSALZE

*Tabelle 9* verzeichnet die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien einiger Phosphoniumsalze sowie zu Vergleichszwecken die entsprechenden Daten von zwei Phosphoryliden und des  $BF_3$ -Addukts von Triphenylphosphin. Die Hybridisierung sollte bei Phosphoniumsalzen innerhalb der Verbindungsklasse keine Rolle spielen, da in erster Näherung tetraedrische Bindungsanordnungen angenommen werden können. Die Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergien sollte daher direkt von den Elektronegativitäten der direkt gebundenen Liganden

*Tabelle 9.* Experimentelle Bindungsenergien von Phosphoniumsalzen

Verbindung	Bindungsenergie (eV)	
	$P_{2p}$	$N_{1s}$
$[Ph_3PH]^+ J^-$	134,7	
$[PPh_4]^+ Cl^-$	135,0	
$[Ph_3PCH_2CN]^+ Cl^-$	135,0	401,1
$[Ph_2P-N=PPh_2]^+ Cl^-$	134,9	399,1 (P—N=P)
$[P(HNPh)_4]^+ Cl^-$		400,5 (P—NH <sub>2</sub> )
$[P(HNPh)_4]^+ Cl^-$	135,7	401,1
$PCl_5^+$	138,0	
$Ph_3P^+-CH-COOCH_3$	134,7	
$Ph_3P^+-CH-CN$	134,7	401,1
$BF_3PPh_3$	135,0	

abhängen. Soweit es das wenig umfangreiche Datenmaterial zu beurteilen zuläßt, ist dies tatsächlich der Fall. Allerdings wird an Hand umfangreicheren Materials zu prüfen sein wie groß der Einfluß der Natur der Anionen auf die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie der Phosphoniumkationen ist. Daß ein solcher Einfluß besteht, lassen Untersuchungen an Ammoniumsalzen erwarten, wo eindeutig eine derartige Abhängigkeit der  $N_{1s}$ -Bindungsenergie nachgewiesen werden konnte<sup>31</sup>. Die  $P_{2p}$ -Bindungsenergien bei den beiden untersuchten Phosphoryliden  $(C_6H_5)_3P-CH-C(O)OCH_3$ <sup>32</sup> und  $(C_6H_5)_3P-CH-CN$ <sup>33</sup> bestätigen die aus Bindungslängen<sup>34</sup> gefolgerte Ladungstrennung zwischen dem Phosphor- und Kohlenstoffatom, d.h. die quasi-Phosphoniumstruktur



der beiden Verbindungen. Für beide Substanzen wurde mit 134,7 eV die gleiche  $P_{2p}$ -Bindungsenergie gefunden, die damit um 0,4 eV größer als in  $OP(C_6H_5)_3$  und 0,3 eV geringer als in  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  ist.

## PHOSPHORSÄURE UND IHRE SALZE

Bindungsenergien von Phosphorsäuren und einer Reihe von Salzen sind nach steigenden  $P_{2p}$ -Werten in *Tabelle 10* wiedergegeben.

*Tabelle 10.* Experimentelle Bindungsenergien von Phosphorsäuren und Salzen verschiedener Phosphorsäuren

Verbindung	$P_{2p}$	Bindungsenergie (eV)	
		$Na_{1s}$	$Na_{1s}-P_{2p}$ (unkorr.)
$H_3PO_3$	136,1		
$H_4P_2O_5$	136,5		
$HPO_3$ (glasig)	136,7		
$H_3PO_4$	137,0		
$H_4P_2O_7$	137,1		
$P_4O_{10}$	137,4		
$Na_3PO_4$	134,6	1072,1	937,5
$Na_4P_2O_6$	134,6	1072,1	937,5
$NaH_2PO_2$	134,7	1072,0	937,3
$Na_2HPO_3$	134,7	1072,1	937,3
$Na_2H_2P_2O_6$	135,1	1072,1	937,0
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{P}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	135,2	1072,0	936,8
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{P}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$			
$Na_2HPO_4$	135,2	1072,1	936,8
$Na_4P_2O_7$	135,3	1072,0	936,7
$Na_2O_3POPh$	135,4	1072,0	936,7
$Na_2FPO_3$	135,7	1072,0	936,3
$NaH_2PO_4$	135,8	1072,0	936,3
$(NaPO_3)_3$	136,1	1072,0	935,9

Die untersuchten Salze von Phosphorsäuren zeichnen sich alle durch eine niedrige  $P_{2p}$ -Bindungsenergie aus. So beträgt der Unterschied zwischen der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in Natriumphosphat und Orthophosphorsäure 2,4 eV. Die dreifach negative Ladung des Phosphations hat demnach einen starken Einfluß auf die Lage des  $P_{2p}$ -Niveaus. Ersetzt man im hochsymmetrischen  $PO_4^{3-}$  Ion ein Sauerstoffatom durch ein Wasserstoffatom, so findet man entgegen der auf Grund der formalen Oxidationszahl erwarteten Erniedrigung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie eine Zunahme. Die formale Oxidationszahl ist in diesem Zusammenhang jedoch wenig bedeutungsvoll wie noch deutlicher

wird am Befund, daß  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  keine nennenswerte Verschiebung relativ zu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  aufweist. Zu einem übereinstimmenden Ergebnis führten Berechnungen Pelavins<sup>5</sup> nach der erweiterten Hückelmethode (iterativ mit  $d$ -Orbitalen), die für die Ladung des Phosphoratoms im  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anion einen Wert von +1,544 und im  $\text{HPO}_3^{2-}$ -Anion einen Wert von 1,420 ergaben.

Vergleicht man die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  mit der von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , so stellt man einen kontinuierlichen Anstieg der Energie fest, der für den Austausch von H gegen Na jeweils 0,6 eV beträgt. Hierin kommt die Verminderung des Elektronentransfers von den Sauerstoffatomen zum Phosphor über  $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen zum Ausdruck, die durch die Protonen bzw. Wasserstoffbrücken verursacht wird.

Tabelle 11. Verschiebungsinkremente zur  $P_{2p}$ -Bindungsenergie von Phosphorsäuren und ihren Derivaten

Ligand	Verschiebungsinkrement (eV)	Ligand	Verschiebungsinkrement (eV)
$-\text{O}^-$	-0,1	OPh	+0,6
$-\text{P} \equiv$	-0,1	OH (Säure)	+0,7
H	0	O—P	+0,7
Phenyl	0	Cl	+0,8
OH (Salz)	+0,5	F	+1,0

Die Ligandeneffekte lassen sich schematisch erfassen. Als Bezugsgröße bietet sich die Bindungsenergie des Tetraphenylphosphoniumions (in  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}]$ ,  $P_{2p} = 135,0$  eV) an, das in der Molekülgeometrie mit den Anionen vergleichbar ist. Da die  $P_{2p}$ -Bindungsenergie in Natriumphosphat 0,4 eV niedriger als die in Tetraphenylphosphoniumion ist, wird dem Ligan-

Tabelle 12. Vergleich der experimentellen  $P_{2p}$ -Verschiebung (eV) relativ zu  $[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$  mit der Summe der Inkremente aus Tabelle 11

Verbindung	$P_{2p}$ -Verschiebung (eV) rel. zu $[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$	Summe der Inkremente (eV) nach Tabelle 11
$[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$	0	0
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	-0,4	-0,4
$\text{Na}_2\text{HPO}_3$	-0,3	-0,3
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	-0,3	-0,2
$\text{Na}_2\text{O}_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}$	+0,3	+0,3
$\text{Na}_4\text{HPO}_4$	+0,2	+0,2
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+0,3	+0,4
$\text{Na}_4\text{FPO}_3$	+0,7	+0,7
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	+0,8	+0,8
$(\text{NaPO}_3)_x$	+1,1	+1,2
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	+1,5	+1,3
$\text{OPH}(\text{OH})_2$	+1,1	+1,3
$\text{Fe}(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl})_2)_3$	+1,4	+1,4
$\text{OP}(\text{OPh})_3$	+1,6	+1,7
$\text{HPO}_3$ (glasig)	+1,7	+2,0
$\text{OP}(\text{OH})_3$	+2,0	+2,0
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+2,1	+2,0
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	+2,4	+2,1

den  $O^-$  relativ zur Phenylgruppe ein Verschiebungsinkrement von 0,1 eV zugeordnet. Die in *Tabelle 11* verzeichneten Inkremente werden für alle derartigen Liganden beibehalten, obwohl die sich u.U. verändernden Doppelbindungsanteile eine Korrektur erfordern würden. Die Gegenüberstellung der Summe der Ligandeninkremente über alle am Phosphor gebundenen Liganden mit den beobachteten  $P_{2p}$ -Verschiebungen in *Tabelle 12* läßt aber erkennen, daß die Vernachlässigung variierender Doppelbindungsanteile zumindest keine gravierenden Fehler verursacht. Die Verschiebung der  $P_{2p}$ -Bindungsenergie läßt sich danach mit Hilfe von konstanten Bindungsinkrementen gut erfassen, wobei die Inkremente natürlich auch durch entsprechende Ionencharaktere der Bindungen ersetzt werden können.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Springer: Berlin (1931).
- 2 A. Faessler und M. Goehring, *Naturwiss.* **39**, 169 (1952).
- 3 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, *ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist und Wiksells AB: Uppsala (1967).
- 4 W. J. Stec, W. E. Morgan, R. G. Albridge und J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* **11**, 219 (1972).
- 5 M. Pelavin, D. N. Hendrickson, J. M. Hollander und W. L. Jolly, *J. Phys. Chem.* **74**, 1116 (1970).
- 6 L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed. New York (1945).
- 7 L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., S. 97. Cornell University Press: Ithaca, NY (1960).
- 8 N. B. Hannay und C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 171 (1946).
- 9 W. Gordy, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 14 (1955).
- 10 R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **31**, 2 (1954).
- 11 R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold: New York, NY (1960).
- 12 J. Hinze, M. A. Whitehead und H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 148 (1963).
- 13 J. Hinze und H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **67**, 1501 (1963).
- 14 J. E. Huheey, *J. Chem. Phys.* **69**, 3284 (1965).
- 15 J. E. Huheey, *J. Chem. Phys.* **70**, 2086 (1966).
- 16 S. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn, *Nature, London*, **210**, 4 (1966).
- 17 R. Nordberg, H. Brecht, G. Albridge, A. Fahlman und J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* **9**, 2469 (1970).
- 18 J. Goubeau und A. Lentz, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1703 (1971).
- 19 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 210 (1954).
- 20 L. Larsen, *Svensk. Kem. Tidskr.* **71**, 336 (1959).
- 21 E. L. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 161 (1963).
- 22 C. A. Coulson, *Valence*, 2nd ed. S. 199. Oxford (1961).
- 23 T. D. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4184 (1970).
- 24 H. A. Bent, *J. Chem. Phys.* **33**, 1258 (1960).
- 25 H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **37**, 616 (1960).
- 26 H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961).
- 27 J. P. Smith, W. E. Brown und J. R. Lehr, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2728 (1955).
- 28 E. Fluck, *Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag: Heidelberg (1963).
- 29 R. J. Gillespie, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5978 (1960).
- 30 D. E. C. Corbridge, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. III, S. 57. Interscience: New York (1966).
- 31 J. J. Jack und D. M. Hercules, *Anal. Chem.* **43**, 729 (1971).
- 32 H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **95**, 1894 (1962).
- 33 G. P. Schiemenz und H. Engelhard, *Chem. Ber.* **94**, 578 (1961).
- 34 A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press: New York (1966).