

Atomvolumen, Atomabstände und chemische Bindung in festen metallischen Elementen

Atomic Volume, Atomic Distances and Chemical Bonding in Solid Metallic Elements

Martin Trömel und Sven Hübner

Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität,
Marie Curie Strasse 11, D-60439 Frankfurt am Main

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Trömel. E-mail: troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Herrn Prof. Dr. Hans Georg von Schnering zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **56 b**, 364–368 (2001); eingegangen am 15. Dezember 2000

Atomic Volume, Valences, Metallic Elements

Relationships between bond lengths and bond numbers and also between atomic volumes and valencies are derived and parameters for their calculation are given for the s-block, p-block, and d-block metals. From the atomic volumes under pressure, the valencies of three solid lanthanoids have been confirmed or redetermined: La 3; Ce 2, 3, and 4; Yb 2 and 3.

Grundlagen

In einer vorausgehenden Arbeit [1] wurden Konsequenzen aus der Definition der Dichte als Teilchenzahl pro Volumeneinheit behandelt. Mit dem Ansatz, dass der Bindungsgrad s der Bindung zwischen zwei Atomen gleicher Art gemäss

$$s(R) = \exp[(R_1 - R)/b] \quad (1)$$

vom Atomabstand R abhängt [2], ergibt sich, dass nicht nur die kubisch innenzentrierte Struktur und die dichtesten Kugelpackungen, sondern noch weitere Strukturen die gleiche maximale Packungsdichte aufweisen, d.h. dichte Strukturen sind. Die Masszahl für die Packungsdichte der Atome in einer Struktur ist das Verhältnis $q = V_D/V_A$. Dabei ist V_A das experimentell ermittelte Atomvolumen und V_D das reduzierte Atomvolumen, d.h. das Atomvolumen, das sich unter Annahme gleicher Wertigkeit für das Element in dichter Struktur berechnet. $q \leq 1$ ist charakteristisch für die jeweilige Struktur und unabhängig von der jeweiligen Atomart und deren Elektronenkonfiguration. Damit wird das Atomvolumen in guter Näherung in die strukturspezifische Packungsdichte und in das elementspezifische, reduzierte Atomvolumen aufgeteilt [1].

Atomvolumen, Bindungsgrad und Wertigkeit

Zur Ermittlung von V_D und q ist die Kenntnis der Parameter R_1 und b der Pauling-Gleichung (1)

nicht erforderlich, und die Wertigkeit des Elements im festen Zustand muss nicht bekannt sein. b und $a_D = \sqrt[3]{V_D}$ sind einander proportional:

$$b = 0,1475 \cdot a_D \quad (2)$$

Die Summe der Bindungsgrade aller Bindungen eines Atoms ist dessen Bindungswertigkeit W , d.h. die Zahl der Valenzelektronen pro Atom, welche die chemischen Bindungen bilden und die Kohäsion des Festkörpers bewirken:

$$W = \sum s = \sum \exp[(R_1 - R)/b] \quad (3)$$

Bei Summation über die Abstände aller chemisch gebundenen Atome entsprechend der geometrischen Koordinationszahl [3] ergeben sich Beziehungen zwischen W , R_1 und V_D bzw. b , die es gestatten, die chemische Bindung in metallischen Elementen mit den valenztheoretischen Begriffen der Bindungswertigkeit und des Bindungsgrades zu beschreiben. Setzt man z.B. in (3) die Abstände der 14 Nachbarn eines Atoms in einer kubisch innenzentrierten Struktur ein, ausgedrückt als Vielfache von a_D , so ist

$$W = 8 \cdot \exp[(R_1 - 1,0911 \cdot a_D)/b] + 6 \cdot \exp[(R_1 - 1,2599 \cdot a_D)/b] \quad (4)$$

und mit (2) ergibt sich numerisch für den Einfachbindungsabstand [4]

Tab. 1. Volumenverhältnisse in Abhängigkeit von ganzzahligen Wertigkeiten.

W ₂	W ₁	(V _D) ₂ /(V _D) ₁	W ₂	W ₁	(V _D) ₂ /(V _D) ₁
5	6	1,084	4	5	1,107
3	4	1,146	4	6	1,199
2	3	1,224	3	5	1,268
3	6	1,374	2	4	1,403
1	2	1,465	2	5	1,553
2	6	1,683	1	3	1,794
1	4	2,056	1	5	2,276
1	6	2,466			

$$R_1 = b \cdot (5,104 + \ln W) \quad (5)$$

sowie

$$W = \exp(6,780 \cdot R_1/a_D - 5,104) \quad (6)$$

ferner

$$a_D = 6,780 \cdot R_1 / (5,104 + \ln W) \quad (7)$$

und daraus auch $V_D = a_D^3$. Zur Berechnung verschiedener Wertigkeiten desselben Elements aus verschiedenen a_D -Werten und umgekehrt erhält man aus (6) und (7)

$$\ln(W_2/W_1) = 6,780 \cdot R_1 / (a_D)_2 - 6,780 \cdot R_1 / (a_D)_1 \quad (8)$$

sowie

$$(a_D)_2 / (a_D)_1 = (5,104 + \ln W_1) / (5,104 + \ln W_2) \quad (9)$$

Volumenverhältnisse nach (9) für ganzzahlige Wertigkeiten gibt Tab. 1 wieder. Die Bindungsgrad-Parameter R_1 und b in (1), berechnet nach (2) und (5) aus Wertigkeit und reduziertem Atomvolumen V_D , sind für die metallischen Elemente bekannter Wertigkeit in Tab. 2 zusammengestellt. Die Wertigkeiten sind gegebenenfalls innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,05$ Wertigkeitseinheiten auf ganze Zahlen gerundet [5]. Die Atomvolumina, die von Temperatur und Druck abhängen, sind, soweit nicht anders angegeben, aus den Gitterkonstanten bei Raumtemperatur nach [6] berechnet. Die Gitterkonstante des Radiums wurde [7] entnommen; die Wertigkeit von Ruthenium ist aus dem Atomvolumen bei Raumtemperatur abgeleitet [5]. Das Atomvolumen von Mangan ist das des metastabilen abgeschreckten γ -Mangans [8], hier als γ^* -Mangan bezeichnet. Angaben für die f-Elemente (Lanthan und Lanthanoide ausser Lutetium; Actinium sowie Actinoide), deren Wertigkeiten unbekannt sind, fehlen (zu einem

früheren erfolglosen Versuch, diese abzuschätzen vgl. [9]). Lediglich für Lanthan, Cer und Ytterbium können im folgenden Wertigkeiten ermittelt werden.

Metallradius, Bindungsgrad und Wertigkeit

Aus der Volumenregel wurden Metallradien r_m abgeleitet [5], die gemäss

$$r_m = 0,5612 \cdot a_D \quad (10)$$

den traditionellen Metallradien für die Koordinationszahl 12 entsprechen. Da b und r_m proportional zu a_D sind, ist $r_m/b = 3,805$, und der Bindungsgrad ist mit Einfachbindungsabstand und Metallradius verknüpft:

$$s(R) = \exp[3,805 \cdot (R_1 - R)/r_m] \quad (11)$$

Entsprechendes gilt auch für die Wertigkeit. Der Metallradius darf dabei nicht als Radius einer starren Kugel verstanden werden.

Diskussion

Hier wie in der vorausgehenden Untersuchung [1] liegen Beziehungen zu Grunde, die in der Kristallchemie noch nicht angewendet wurden: das Konzept der dichten Strukturen sowie der Zusammenhang zwischen den Wertigkeiten von Metallen mit Schmelztemperatur und Atomvolumen [5]. Auch die Verwendung der geometrischen Koordinationszahl ist nicht allgemein üblich, obwohl Niggli's Konzept des Wirkungsbereichs [10], das ihr zu Grunde liegt, sich bei der Analyse der Nachbarschaftsverhältnisse in Kristallstrukturen seit langem bewährt hat [11] und die entsprechenden Konzepte der Wigner-Seitz-Zelle bzw. der Frank-Kasper-Domäne [12] in der Physik und in der Kristallchemie der Metalle unentbehrlich sind. Trotz der gleichen zu Grunde liegenden geometrischer Konstruktion unterscheidet sich die geometrische Koordinationszahl von der nach Frank und Kasper [12]. Die letztere ist die Zahl der Flächen, die ein Wirkungsbereich mit anderen teilt. Dagegen ist die geometrische Koordinationszahl definiert als die Zahl der Wirkungsbereiche, die einen anderen berühren, d.h. die mit ihm Punkte gemeinsam haben [3]. In den dichtesten Kugelpackungen berührt ein Wirkungsbereich 12 andere in gemeinsamen Flächen

Tab. 2. Reduziertes Atomvolumen V_D (Daten nach [6] oder wie angegeben), Wertigkeit [5] (*: diese Arbeit) und Bindungsgrad-Parameter metallischer Elemente.

Element	V_D [\AA^3]	W	R_1 [\AA]	b [\AA]
Li	21,62	1	2,097	0,411
Be	8,11	2	1,718	0,296
Na	39,49	1	2,564	0,502
Mg	23,24	2	2,148	0,421
Al	16,60	3	2,334	0,376
K	75,28	1	3,179	0,623
Ca	43,63	2	3,010	0,519
Sc	25,00	3	2,675	0,431
Ti	17,67	3,51	2,443	0,384
V	13,83	5	2,377	0,354
Cr	12,01	6	2,329	0,338
γ^* -Mn [8]	12,67	3	2,133	0,344
Fe	11,77	4	2,178	0,336
Co	11,13	4	2,137	0,329
Ni	10,94	4	2,125	0,327
Cu	11,81	3	2,083	0,336
Zn	15,02	2	2,109	0,364
α -Ga	16,91	3	2,348	0,379
Rb	92,60	1	3,406	0,667
Sr	56,32	2	3,278	0,565
Y	33,01	3	2,935	0,473
Zr	23,29	3,59	2,688	0,421
Nb	17,95	5	2,592	0,386
Mo	15,58	6	2,540	0,368
Tc	14,34	4,90	2,398	0,358
Ru	13,57	6	2,426	0,352
Rh	13,76	4,85	2,362	0,353
Pd	14,73	4	2,346	0,362
Ag	17,06	3	2,355	0,380
Cd	21,24	2	2,368	0,408
In	26,17	3	2,716	0,438
β -Sn	25,47	4	2,816	0,434
Sb	26,46	3	2,726	0,439

und 6 in gemeinsamen Ecken. Daher beträgt die geometrische Koordinationszahl 18 und ist damit auch gleich der Zahl der Nachbaratome laut Strukturbericht [11].

Unter den Autoren, die Atomabstände in Metallen in Beziehung zur chemischen Bindung gesetzt haben, ist an erster Stelle Pauling zu nennen, der (1) auf Grund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit der interatomaren Kräfte vorgeschlagen hat [2]. Für den Parameter b setzte Pauling zunächst 0,353 \AA an, später 0,60 \AA für Metalle und 0,71 \AA für die Bindungsordnung von C-C-Bindungen [13]. In neuerer Zeit haben O'Keeffe und Brese [14] für zahlreiche Elemente und Verbindungen Bindungsgrad-Parameter (bond valence parameters) ermittelt, die

Tab. 2 (Fortsetzung).

Element	V_D [\AA^3]	W	R_1 [\AA]	b [\AA]
Cs [7]	115,8	1	3,669	0,719
Ba	63,44	2	3,410	0,588
La	37,42	3*	3,060	0,493
Ce	34,40	2*	2,781	0,480
Yb	41,25	2*	2,954	0,510
Lu	29,50	3	2,827	0,456
Hf	22,32	3,75	2,669	0,415
Ta	18,02	5	2,596	0,387
W	15,86	6	2,555	0,371
Re	14,71	6	2,492	0,361
Os	13,99	6	2,451	0,355
Ir	14,14	5	2,395	0,357
Pt	15,11	4	2,366	0,365
Au	16,96	3	2,350	0,379
α -Hg, 234 K	22,70	1,55	2,315	0,418
Tl	28,57	3	2,797	0,451
Pb	30,32	4	2,985	0,460
Bi	31,12	3	2,878	0,464
Po	34,11	2	2,773	0,478
Ra [7]	68,22	2	3,495	0,603

auch auf metallische Elemente anwendbar sein sollten. Sie legen $b = 0,37 \text{\AA}$ als universelle Konstante zu Grunde, erfassen also die Abhängigkeit dieses Parameters vom reduzierten Atomvolumen nicht. Da sich die b-Werte der metallischen Elemente über einen Bereich von $< 0,3 \text{\AA}$ bis $> 0,7 \text{\AA}$ verteilen (Tab. 2) und auch die Wertigkeiten in den Arbeiten von Pauling bzw. O'Keeffe und Brese von den hier verwendeten zum Teil erheblich abweichen, erübrigt sich ein Vergleich im einzelnen.

Zu der verbesserten Möglichkeit, die Wertigkeit metallischer Elemente auf Grund ihrer Atomvolumina zu diskutieren, einige Beispiele für Änderung der Wertigkeit mit Druck oder Temperatur: Mangan hat in den bei Raumtemperatur beständigen Formen (α , β , γ^*) verschiedene V_A -Werte, und die etwas grösseren Unterschiede in V_D [1] zeigen Wertigkeitsunterschiede an. Setzt man für γ^* -Mangan, das wie die Hochtemperaturformen γ und δ mit dichter Struktur kristallisiert, entsprechend der Schmelztemperatur $W = 3$ an [5], so erhält man nach (8) als mittlere Wertigkeit 3,32 für α -Mangan und 3,13 für β -Mangan, und die Wertigkeiten der kristallographisch verschiedenen Manganatome können nach (3) berechnet werden [4]. Die Wertigkeitsänderungen des Mangans sind mit Phasenumwandlungen verknüpft und an den Änderungen von V_D erkennbar (Hochtemperatur-Daten nach [15, 16]).

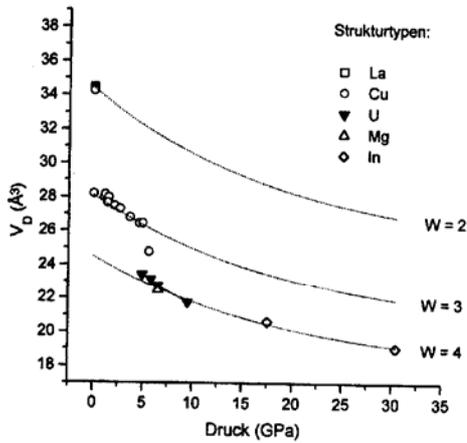


Abb 1. Reduziertes Atomvolumen von Cer als Funktion des Drucks.

Die Wertigkeit des Cers ist schon früh diskutiert worden [vgl. 13], da sich das Atomvolumen unter dem Einfluss von Druck oder Temperatur stark ändert. Das stabile kubisch flächenzentrierte γ -Cer (Cu-Struktur) hat das reduzierte Atomvolumen $V_D = 34,37 \text{ \AA}^3$. Sehr ähnlich ist das von β -Cer (einer Tieftemperaturform mit La-Struktur) mit $34,47 \text{ \AA}^3$ unter normalen Bedingungen [6, 17 - 19]. Für das bei tiefen Temperaturen bzw. oberhalb von 0,78 GPa stabile α -Cer (ebenfalls Cu-Struktur) beträgt V_D unter gewöhnlichen Bedingungen dagegen nur $28,20 \text{ \AA}^3$. Das Volumenverhältnis von 1,219 entspricht Wertigkeiten von 2 und 3 (Tab. 1). Für Drücke über 5 GPa werden weitere Modifikationen mit U-, Mg- bzw. In-Struktur sowie eine monokline Form unbekannter Struktur angegeben. Die V_D -Werte für Drücke unter 5 bzw. über 6 GPa (Abb. 1) ordnen sich um Kurven der Form

$$V_D = c_1 + c_2 \cdot \exp(-c_3 \cdot p), \quad (12)$$

die durch Ausgleichsrechnung mit den angenommenen Wertigkeiten 2, 3 und 4 erhalten wurden. Dabei ergeben sich die V_D -Werte für $p = 0$ zu $34,40 \text{ \AA}^3$, $28,10 \text{ \AA}^3$ bzw. $24,52 \text{ \AA}^3$. Für die Richtigkeit dieser Wertigkeiten spricht, dass ganzzahlige Wertigkeiten gegenüber nichtganzzahligen stark bevorzugt sind (Tab. 2) und Cer in seinen Verbindungen drei- und vierwertig vorkommt. Auf Wertigkeiten von 3 und 4 für die dichteren Formen ist auch früher bereits geschlossen worden [vgl. 19]. Anders als bei Man-

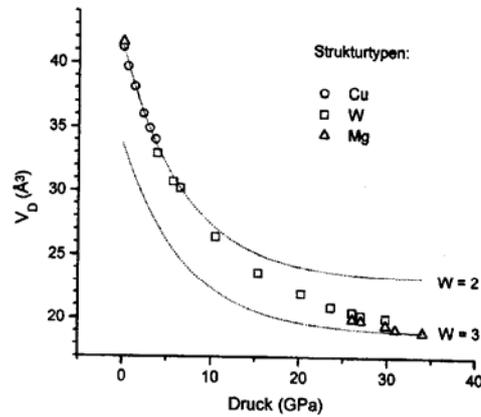


Abb. 2. Reduziertes Atomvolumen von Ytterbium als Funktion des Drucks.

gan sind die verschiedenen Wertigkeiten hier nicht an bestimmte Strukturen gebunden. In der Cu-Struktur steigt die Wertigkeit bei Druckerhöhung vor der Phasenumwandlung von 2 auf 3,4 an. Wenn das reduzierte Atomvolumen in Abhängigkeit vom Druck in fünf verschiedenen Strukturen in einfacher Weise von der Wertigkeit abhängt (Abb. 1), so zeigt das erneut, dass der Zustand maximaler Dichte eines festen Elements in ziemlich weiten Grenzen strukturunabhängig ist [1].

Für Ytterbium wurde schon früher Zweiwertigkeit vermutet. Die Gesamtheit seiner V_D -Werte [20] lässt sich nicht nach (12) auswerten. Aus den Werten für Drücke unter 7 GPa berechnet sich aber eine Kurve, die bei über 30 GPa zu Volumenverhältnissen von 1,216 bzw. 1,231 führt, was wiederum Wertigkeiten von 2 und 3 entspricht (Abb. 2). Der Anstieg der Wertigkeit erfolgt hier zwischen ≈ 10 und 30 GPa überwiegend in der W-Struktur.

Damit führen die hier abgeleiteten Beziehungen, insbesondere (9), auf die Wertigkeiten von Lanthanoiden, die bisher noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnten (vgl. [9]). Die Zweiwertigkeit des Cers bei Raumtemperatur und Normaldruck überrascht zwar, führt aber zu einer mittelbaren Bestätigung der allgemein angenommenen Dreiwertigkeit des Lanthans. Setzt man für Lanthan $W = 3$, so ergeben sich für Caesium, Barium, Lanthan und Cer mit Wertigkeiten von 1 bis 4 sehr gleichmäßig verlaufende V_D -Kurven gleicher Wertigkeit (Abb. 3).

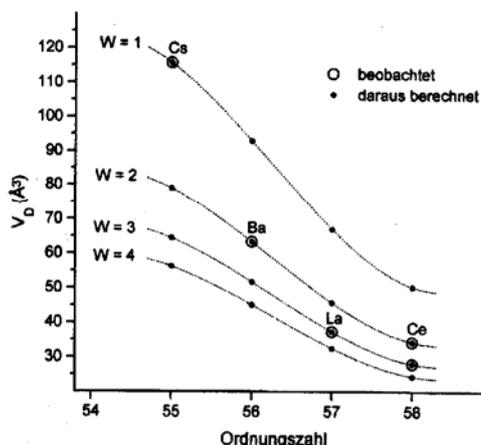


Abb. 3. Atomvolumina von Caesium, Barium, Lanthan und Cer mit Kurven gleicher Wertigkeit.

Die Volumenabnahme von Alkalien und Erdalkalien unter Druck deutet darauf hin, dass deren Wertigkeiten von 1 bzw. 2 überschritten werden und

Elektronen aus abgeschlossenen Schalen sich an den Bindungen beteiligen. Caesium wandelt sich bei 4,3 GPa aus Cs III mit Cu-Struktur in das tetragonale Cs IV um, wobei das Atomvolumen sprunghaft abnimmt [21, 22]. Für Calcium wurde bei 26,5 GPa die Kupfer-Struktur, bei 39 GPa die kubisch einfache Struktur bestimmt [23]. Der Übergang von einer dichten Struktur zu einer weniger dichten mit $q = 0,906$ und kleinerem Atomvolumen weist – wie das Auftreten der nicht-dichten U-Struktur bei Cer (Abb. 1) – auf eine Erhöhung der Wertigkeit hin, ohne die auch (12) auf ein physikalisch sinnloses Ergebnis mit negativem c_1 führt. Auch der Übergang der Edelgase in den metallischen Zustand, der für Xenon gesichert zu sein scheint [24], erfordert eine Erhöhung der Wertigkeit, die nur bei Beteiligung von Elektronen aus abgeschlossenen Schalen an den Bindungen möglich ist.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie e. V.) für finanzielle Unterstützung.

- [1] S. Hübner, M. Trömel, Z. Naturforsch. **55b**, 1137 (2000).
- [2] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).
- [3] H. Alig, M. Trömel, Z. Kristallogr. **201**, 213 (1992).
- [4] M. Trömel, S. Hübner, Z. Kristallogr. Suppl. **15**, 92 (1998).
- [5] M. Trömel, Z. Naturforschung **55b**, 243 (2000).
- [6] Landolt-Börnstein, Neue Serie, Hrsg. K.-H. Hellwege, Gruppe II: Kristall- und Festkörperphysik, Bd. 6, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1971).
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics 1994 - 1995, Hrsg. D. R. Lide, 75. Auflage, S. 12, CRC Press, Boca Raton (1994).
- [8] P. de Wolff, Powder Diffraction File 17-910 (1965), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa., USA.
- [9] M. Trömel, H. Alig, L. Fink, J. Lösel, Z. Kristallogr. **210**, 817 (1995).
- [10] P. Niggli, Z. Kristallogr. **65**, 391 (1927).
- [11] Strukturbericht 1913 - 1939, Ergänzungsbände der Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 1 bis 7, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1931 - 1943).
- [12] F. C. Frank, J. S. Kasper, Acta Crystallogr. **11**, 184 (1958).
- [13] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [14] M. O'Keeffe, N. E. Brese, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3226 (1991).
- [15] Z. S. Basinski, J. W. Christian, Proc. Roy. Soc. (London) **223**, 554 (1954).
- [16] N. Schmitz-Pranghe, Ph. Dünner, Z. Metallkde. **59**, 377 (1968).
- [17] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Hrsg. P. Villars und L.D. Calvert, 2nd. edition, ASM International, Materials Park, Ohio (1991).
- [18] Pearson's Handbook, Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Hrsg. P. Villars, ASM International, Materials Park, Ohio (1997).
- [19] E. Franceschi, G. L. Olcese, Phys. Rev. Letters **22**, 1299 (1969).
- [20] K. Takemura, K. Syassen, J. Physics F: Metal Physics **15**, 543 (1985).
- [21] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Phys. Rev. Letters **49**, 1773 (1982).
- [22] K. Takemura, K. Syassen, Phys. Rev. B **32**, 2213 (1985).
- [23] H. Olijnyk, W. B. Holzapfel, Physics Letters **100 A**, 191 (1984).
- [24] D. A. Young, Phase Diagrams of the Elements, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, Oxford (1991).