

Metallradien, Ionenradien und Wertigkeiten fester metallischer Elemente

Metallic Radii, Ionic Radii, and Valences of Solid Metallic Elements

Martin Trömel

Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität,
Marie Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt a. M.

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

Herrn Prof. Dr. Hans Hartl zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 55 b, 243–247 (2000); eingegangen am 2. Dezember 1999

Metallic Radii, Ionic Radii, Metallic Valence, Atomic Volume

Metallic radii r_m are correlated with the ionic radii r_i by linear relationships. For groups 1 up to 7 as well as for Al, Ga, In, Tl, Sn, and Pb the ionic radii refer to the maximum valences (oxidation states) as known from compounds according to $r_m \approx 1.16 \cdot (r_i + 0.64)$ [Å]. For groups 8 up to 12, $r_m \approx 0.48 \cdot (r_i + 2.26)$ [Å] with valences $W = 14 - G$ (G = group number). These valences are considered regular (W_r). For groups 1 up to 12, they obey the equation $W_r = 7 - |G - 7|$. According to this equation all outer s electrons and the unpaired d electrons should be involved in chemical bonding, *i.e.* in the cohesion of the element in the solid state. From the melting temperatures and the atomic volumes it is concluded, however, that only 19 out of the 30 d -block elements have regular valences, namely the elements of groups 3, 5, 6, 10, 11 as well as Os, Ir, Zn, Cd, and possibly Ru. All of the non-regular valences are lower than the regular ones. Four of them are integers: Mn 3; Fe, Co 4; Re 6.

Metallradien

Metallradien r_m werden gewöhnlich als halbe Atomabstände in den entsprechenden Kristallstrukturen angegeben und hängen dann von der Koordinationszahl in der jeweiligen Struktur ab. Da die charakteristischen Metallstrukturen sich praktisch ohne Volumenänderung ineinander umwandeln [1], werden die Metallradien hier aus den Atomvolumina der Elemente in dichten Strukturen V_D [2] berechnet gemäß

$$r_m = c \cdot V_D^{1/3} \quad (1)$$

mit $c = 0,5612$, entsprechend dichten Kugelpackungen. Die Atomvolumina wurden dazu aus den Gitterkonstanten [3] berechnet. Für Metalle, die in dichten Kugelpackungen kristallisieren, sind diese Metallradien den konventionellen Metallradien für die Koordinationszahl 12 definitionsgleich. Bei Umwandlungen zwischen kubisch innen-zentrierten, kubisch flächenzentrierten und hexagonal dichten Elementstrukturen beträgt die relative Volumenänderung

$$|\Delta V/V| \leq 0,01. \quad (2)$$

Wird die Dichte als Teilchenzahl pro Volumeneinheit aufgefasst, so erscheinen die drei genannten Strukturen in entsprechender Näherung als gleich dicht, obwohl nur zwei von ihnen dichte Kugelpackungen sind. Weitere Strukturen, die Gl. (2) erfüllen, werden ebenfalls als dicht angesehen [2], und das Atomvolumen in diesen Strukturen kann nach Gl. (1) aus den hier angegebenen Radien berechnet werden.

Von den metallischen Elementen der Gruppen 1 bis 14 kristallisieren die meisten bei Raumtemperatur in dichten Strukturen. Für die anderen lässt sich das Atomvolumen V_A bei Kenntnis der Struktur in das einer dichten Struktur V_D umrechnen [4]. Ausnahmen (mit Angabe des Volumenfaktors $f = V_A / V_D$ [4] in Klammern) sind α -Gallium (1,157), β -Zinn (1,064), α -Mangan (1,012), β -Mangan (1,014), Zink (1,013) und Cadmium (1,017) sowie α -Quecksilber (1,029) unterhalb seiner Schmelztemperatur. Im Falle von Mangan ist im folgenden der Wert für das mit dichter Struktur kristallisierende abgeschreckte γ -Mangan eingesetzt.

Lanthan und Lanthanoide (bis auf Lutetium) sind hier nicht zur 3. Gruppe bzw. zu den d -Elementen

Tab. 1. Regelmässige Wertigkeiten, Ionenradien [7] und Metallradien.

W_r	r_i (Å)	r_m (Å)	W_r	r_i (Å)	r_m (Å)		
Li	1	0,76	1,564	Be	2	0,45	1,128
Na	1	1,02	1,911	Mg	2	0,720	1,602
Al	3	0,535	1,432				
K	1	1,38	2,370	Ca	2	1,00	1,976
Sc	3	0,745	1,641	Ti	4	0,605	1,462
V	5	0,54	1,347	Cr	6	0,44	1,285
Mn	7	0,46	1,306	Fe	6	-	1,277
Co	5	-	1,251	Ni	4	0,48	1,246
Cu	3	0,54	1,278	Zn	2	0,740	1,385
Ga	3	0,620	1,441				
Rb	1	1,52	2,539	Sr	2	1,18	2,151
Y	3	0,90	1,796	Zr	4	0,72	1,603
Nb	5	0,64	1,473	Mo	6	0,59	1,402
Tc	7	0,56	1,363	Ru	6	-	1,339
Rh	5	0,55	1,345	Pd	4	0,615	1,375
Ag	3	0,75	1,444	Cd	2	0,95	1,551
In	3	0,80	1,666	Sn	4	0,69	1,650
Cs	1	1,67	2,735	Ba	2	1,35	2,238
Lu	3	0,861	1,734	Hf	4	0,71	1,580
Ta	5	0,64	1,473	W	6	0,60	1,410
Re	7	0,53	1,375	Os	6	0,545	1,352
Ir	5	0,57	1,357	Pt	4	0,625	1,387
Au	3	0,85	1,442	Hg	2	1,02	1,564
Tl	3	0,885	1,716	Pb	4	0,775	1,750

ten gezählt [vgl. 5, 6], da ihre Elektronenkonfigurationen mit unvollständig besetzten 4f-Unterschalen nicht denen der folgenden d-Elemente entsprechen.

Korrelationen von Metall- und Ionenradien

Für die Elemente der Gruppen 1 bis 7 sowie für Al, Ga, In, Tl, Sn und Pb besteht zwischen den Metallradien und den effektiven Ionenradien r_i zur Koordinationszahl 6 [7] für die jeweils höchsten Wertigkeiten eine lineare Korrelation (I) gemäss

$$r_m = a \cdot (r_i + \Delta r) \quad (3)$$

I: $a = 1,16$; $\Delta r = 0,64$ Å; II: $a = 0,48$; $\Delta r = 2,26$ Å.

Mit $a = 1,16$ und $\Delta r = 0,64$ Å gibt diese die Metallradien der d-Elemente auf $\pm 0,02$ Å, die der Hauptgruppenmetalle auf $\pm 0,07$ Å wieder.

Eine andere Korrelation (II) mit $a = 0,48$ und $\Delta r = 2,26$ Å, nach der sich die Metallradien auf $\pm 0,04$ Å berechnen, gilt für die Elemente der Gruppen 8 bis 12. Die Wertigkeiten, die in dieser Korrelation Ionenradien und Metallradien verknüpfen, entsprechen der Regel $W = 14 - G$ mit $G =$ Gruppen-

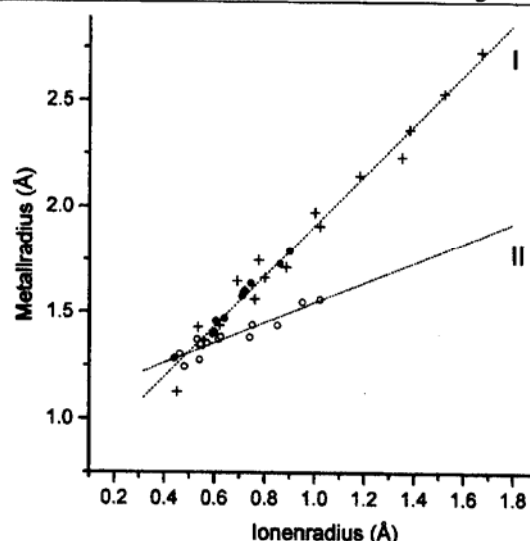


Abb. 1. Korrelationen zwischen Metallradien und Ionenradien. +: Hauptgruppenmetalle, •: Gruppen 3 - 7, o: Gruppen 8 - 12.

nummer. Abb. 1 zeigt beide Korrelationen, Tab. 1 enthält die Gegenüberstellung der Radien.

Für die Gruppen 1 bis 12 entsprechen die Ionenwertigkeiten bzw. Oxidationszahlen der Beziehung

$$W = 7 - |G - 7| \quad (4)$$

und damit einer Beteiligung der äusseren s-Elektronen und der ungepaarten d-Elektronen an den chemischen Bindungen bzw. an der Kohäsion der Elemente im festen Zustand. Diese Wertigkeiten sind im folgenden als regelmässige Wertigkeiten W_r bezeichnet.

Zu den Wertigkeiten der d-Elemente im festen Zustand

Den Metallen der ersten vier Hauptgruppen werden in der Literatur Wertigkeiten gleich ihren traditionellen Gruppennummern zugeschrieben. So gelten die Alkalien als einwertig, die Erdalkalien als zweiwertig und Aluminium als dreiwertig [8 - 10]. Dabei bezeichnet die Wertigkeit - wie in Verbindungen - die Zahl der Elektronen pro Atom, die die chemischen Bindungen bzw. die Kohäsion des Festkörpers bewirken. Die Angaben zu den Wertigkeiten der festen d-Elemente sind bisher widersprüchlich, und es gibt starke Hinweise darauf, dass nicht alle d-Elemente regelmässige Wertigkeiten haben. Bisherige Abschätzungen beruhten auf verschiedenen physikalischen Eigenschaften der festen

Tab. 2. Parameter für Gl. (6).

	α	p	q	s
3d	0,2118	3119	6,439	3,527
4d	0,2967	5106	195,7	1,855
5d	0,3227	7151	634,8	1,384

Elemente (u.a. Dichte, Schmelztemperatur, Atomvolumen, Kompressibilität [11]), die sämtlich in Beziehung zur Kohäsion stehen. Schon die ersten Versuche solcher Abschätzungen führten zu dem Schluss, dass die Wertigkeit, beginnend bei den einwertigen Alkalien, von Gruppe zu Gruppe ansteigt, dass aber die Elemente der 7. Gruppe nicht siebenwertig sind [11,12]. Auch die Kohäsionsenergie [13] bzw. die Atomisierungsenthalpie [14] weist in diese Richtung; sie ist z.B. für Mangan mit 282 kJ/mol um über 100 kJ/mol niedriger als die der Nachbarelemente Chrom und Eisen, obwohl diese Elemente niedrigere regelmässige Wertigkeiten haben. Deshalb kommt der Unterscheidung von Elementen mit regelmässiger bzw. nichtregelmässiger Wertigkeit besondere Bedeutung zu. Eine neuere Abschätzung aufgrund der Schmelztemperaturen ergab nur für 19 der 30 d-Elemente regelmässige Wertigkeiten [15]. Da Schmelztemperatur [16] und Atomvolumen jeweils für einen Teil der d-Elemente die regelmässigen Wertigkeiten abzubilden scheinen, sind im folgenden diese Grössen in Hinblick auf die Feststellung der regelmässigen Wertigkeiten ausgewertet.

Schmelztemperatur und regelmässige Wertigkeit

In jeder d-Reihe (einschliesslich der Erdalkalien mit d^0 -Konfiguration) erscheinen die Schmelztemperaturen von Elementen mit der gleichen regelmässigen Wertigkeit umso niedriger, je höher die Gruppennummer ist, die die Elektronenkonfiguration repräsentiert. Diese Abnahme erscheint in einer Funktion von Schmelztemperatur und Gruppennummer mit $\alpha \approx 0,28$ weitgehend kompensiert:

$$F(T_F, G) = T_F \cdot G^\alpha \quad (5)$$

Zugleich lässt sich $F(T_F, G)$ jeweils für einen Teil der Elemente als nichtlineare Funktion des Arguments $|G - 7|$ von Gl. (4) darstellen, die parabelähnlichen, zu $G = 7$ symmetrischen Kurven entspricht:

$$T_F \cdot G^\alpha = p - q \cdot |G - 7|^s \quad (6)$$

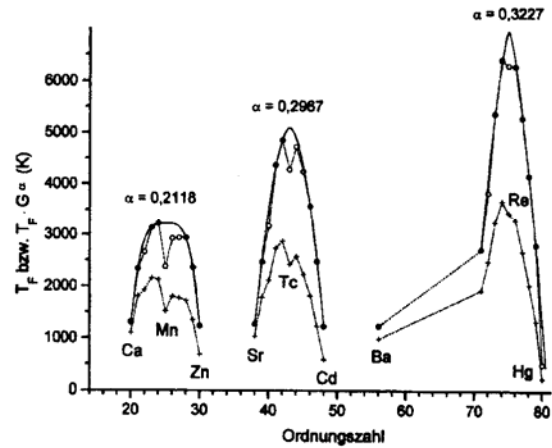


Abb. 2. Schmelztemperaturen und $T_F \cdot G^\alpha$. +: Schmelztemperatur, ●: regelmässige Wertigkeit, ○: nichtregelmässige. Ausgezogene Kurven nach Gl. (6).

Bei geeigneter Wahl der Parameter α , p, q und s (Tab. 2) lässt sich in jeder Reihe die Mehrzahl der Elemente durch solche Funktionen von $|G - 7|$ verknüpfen. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Schmelztemperaturen (+) und die Funktion $T_F \cdot G^\alpha$, beide aufgetragen gegen die Ordnungszahl. Die experimentellen Werte von $T_F \cdot G^\alpha$ liegen für sieben bzw. acht Elemente jeder Reihe auf den Kurven nach Gl. (6), darunter in der 3d- und in der 4d-Reihe die der Paare Calcium-Zink bzw. Strontium-Cadmium, die die regelmässige Wertigkeit 2 haben. Daher kann den anderen Elementen, deren Funktionswerte auf diesen Kurven liegen (●), ebenfalls regelmässige Wertigkeit zugeschrieben werden, insgesamt den Elementen der Gruppen 2, 3, 5, 6, 10 und 11 sowie Osmium, Iridium, Zink und Cadmium.

Zur Bestimmung der Wertigkeit ergibt sich aus Gl. (6)

$$|G - 7| = [(p - T_F \cdot G^\alpha) / q]^{1/s} \quad (7)$$

und mit Gl. (4)

$$W = 7 - [(p - T_F \cdot G^\alpha) / q]^{1/s} \quad (8)$$

Abb. 3 zeigt den Verlauf der regelmässigen Wertigkeiten gegen die Ordnungszahlen nach Gl. (4) und die nach Gl. (8) berechneten Wertigkeiten (regelmässige Wertigkeiten: ●, nichtregelmässige: ○). Alle nichtregelmässigen Wertigkeiten sind kleiner als die regelmässigen, d.h. nicht alle potentiellen Valenzelektronen tragen zu den Bindungen bzw. zur Kohäsion bei. Von den nichtregelmässigen Wertig-

Tab. 3. Nichtregelmässige Wertigkeiten nach Gl. (8).

Ti	3,51	Zr	3,59	Hf	3,75
Mn	3,03 ≈ 3	Tc	4,90	Re	5,95 ≈ 6
Fe	4,00 ≈ 4	Ru	5,70		
Co	4,02 ≈ 4	Rh	4,85	Hg	1,55

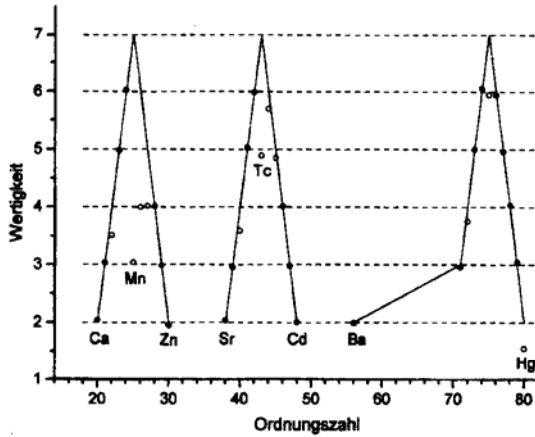


Abb. 3. Wertigkeiten nach Gl. (8). ●: regelmässige, ○: nichtregelmässige. Ausgezogene Kurven nach Gl. (4).

keiten (Tab. 3) sind die für Mangan, Eisen, Cobalt und Rhenium ganzzahlig, die übrigen nicht.

Aus den Abweichungen der nach Gl. (8) berechneten regelmässigen Wertigkeiten von den ganzzahligen Werten nach Gl. (4) berechnet sich der mittlere Fehler zu ± 0,05 Wertigkeitseinheiten. Kleinere systematische Abweichungen deuten darauf hin, dass Gl. (8) die Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Wertigkeit, wie zu erwarten, nur in Näherung wiedergibt. Die Abweichungen von den früher mit einer anderen Gleichung abgeschätzten Wertigkeiten [15] liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Atomvolumen und regelmässige Wertigkeit

Die Unterscheidung zwischen regelmässiger und nichtregelmässiger Wertigkeit ist auch aufgrund der Atomvolumina der d-Elemente möglich. Diese zeigen einen bemerkenswert periodischen Verlauf, wobei lediglich in der Mitte der 3d-Reihe auffällige Abweichungen auftreten, auf die schon Pearson hingewiesen hat [1]. In jeder Reihe von d-Elementen lassen sich durch die Werte für die Elemente mit regelmässigen Wertigkeiten Kurven legen (Abb. 4 und 5), die diese Werte mit hoher Genauigkeit wie-

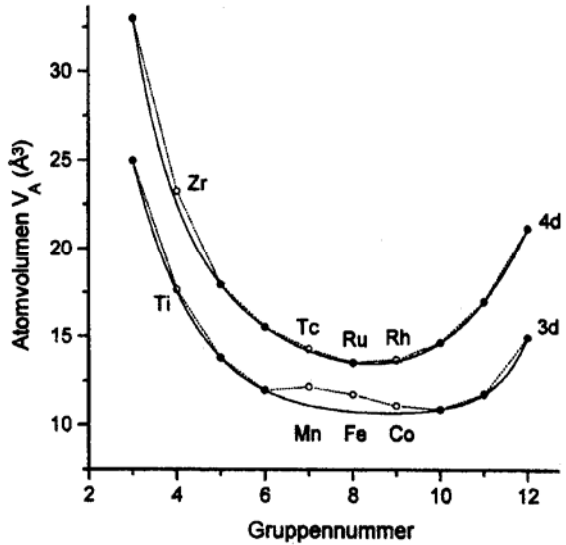


Abb. 4. Atomvolumina der 3d- und 4d-Elemente. ●: regelmässige Wertigkeit, ○: nichtregelmässige. Ausgezogene Kurven: Gl. (9).

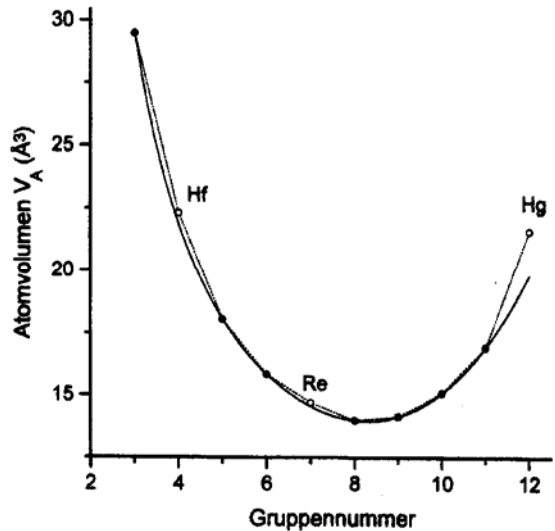


Abb. 5. Atomvolumina der 5d-Elemente wie Abb. 4.

ergeben. Diese Kurven entsprechen der Summe zweier Exponentialfunktionen über einem mit der Gruppennummer G linear veränderlichen Untergrund:

$$V_A = c_0 + c_1 \cdot G + a_1 \cdot \exp(-b_1 \cdot G) + a_2 \cdot \exp(b_2 \cdot G) \tag{9}$$

Die abnehmende Exponentialfunktion scheint dabei den Anstieg der Wertigkeiten mit $G \leq 7$, die zunehmende deren Abnahme mit $G \geq 7$ zu repräsentieren. Das Atomvolumen der Elemente, die nach Gl. (8)

nichtregelmässige Wertigkeiten haben, weicht von diesen Kurven zu höheren Werten ab, die niedrigere Wertigkeiten anzeigen. Die einzige Ausnahme bildet Ruthenium, das dem Atomvolumen zufolge die regelmässige Wertigkeit 6 hat, während sich aus der Schmelztemperatur $W = 5,7$ ergibt. Von dieser Ausnahme abgesehen zeigen die Atomvolumina die gleiche Verteilung von regelmässigen und nichtregelmässigen Wertigkeiten an wie die Schmelztemperaturen.

Diskussion

Die Vorstellung, dass ein Metall aus positiv geladenen Atomrümpfen besteht, die in das Elektrogenas eingebettet sind [10], erscheint mit den hier beschriebenen Verhältnissen gut vereinbar, zumal alle Ionenradien erheblich kleiner sind als die Metallradien der jeweiligen Elemente. Ein Zusammenhang zwischen Metallradius und Ionenradius bei geeigneter Wertigkeit erscheint ebenfalls plausibel, doch war eine lineare Beziehung wie die Proportionalität zu dem um ein ungefähr konstantes Δr vergrösserten Ionenradius bei Elementen so verschiedener Elektronenkonfiguration und Wertigkeit kaum zu erwarten. Korrelation (I) legt den Gedanken nahe, dass der kugelförmige Atomrumpf aufgrund des positiven Potentials in seiner Umgebung von einer unverhältnismässig grossen Elektronendichte umgeben ist. Allerdings können die Parameter a und Δr von Gl. (3) nicht als Abschätzung der Grössen von Atomrumpf und umgebender Kugelschale verstanden werden, schon weil gemäss Kor-

relation (II) eine Schale der Dicke Δr benachbarte Atomrümpfe nicht nur berühren, sondern durchdringen müsste. Den Parametern a und Δr kommt daher wohl nur eine formale Bedeutung zu. Ohnehin geben die Ionenradien zur Koordinationszahl 6, die hier herangezogen wurden, nur einen Anhaltspunkt für die Grössenverhältnisse der Atomrümpfe und stellen keinesfalls Absolutwerte dar. Sie wurden hier nur deshalb zu Grunde gelegt, weil sie für verhältnismässig viele Elemente in verschiedenen Oxidationszuständen recht zuverlässig bekannt sind.

Für die Unterscheidung regelmässiger und nichtregelmässiger Wertigkeiten, wie sie hier getroffen wurde, spricht, dass mit Schmelztemperatur und Atomvolumen zwei voneinander völlig unabhängige physikalische Konstanten der metallischen Elemente zum nahezu gleichen Ergebnis führen. Einstweilen kann nicht entschieden werden, ob das divergierende Resultat für Ruthenium auf einem Fehler in den experimentellen Daten beruht oder auf den sehr verschiedenen Bedingungen, unter denen die beiden Konstanten ermittelt werden, nämlich Schmelztemperatur bzw. Raumtemperatur. Immerhin ist in Mangan ein Beispiel dafür bekannt, dass die mittlere Wertigkeit eines metallischen Elementes zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt von 3,4 auf 3,0 abnimmt [2].

Dank

Mein Dank gilt dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie) für finanzielle Unterstützung.

- [1] W. B. Pearson: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley - Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
- [2] M. Trömel, S. Hübner, *Z. Kristallogr. Suppl.* **15**, 92 (1998).
- [3] Landolt-Börnstein, Neue Serie, Hrsg. K.-H. Hellwege, Gruppe II: *Kristall- und Festkörperphysik*, Bd. 6, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1971).
- [4] M. Trömel, S. Hübner, *Z. Kristallogr. Suppl.* **15**, 85 (1998).
- [5] C. R. Bury, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1602-1609 (1921).
- [6] W. B. Jensen, *J. Chem. Education* **59**, 634-636 (1982).
- [7] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751-767 (1976).
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [9] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, Wien (1988).
- [10] D. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. Clarendon, Oxford (1995).
- [11] L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899-904 (1938).
- [12] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542-553 (1947).
- [13] D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*. University of California, Berkeley, Los Angeles, Oxford (1991).
- [14] L. Brewer: *The Role and Significance of Empirical and Semiempirical Correlations*, in: *Structure and Bonding in Crystals*, Hrsg. M. O'Keeffe und A. Navrotsky, Bd. 1, S. 155-174. Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco (1981).
- [15] M. Trömel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **11**, 103 (1996).
- [16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1994-1995*, Hrsg. D. R. Lide. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1994).