

Über einen zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Atomgröße.

Von
E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
Graz.

(Eingelangt am 21. Jan. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jan. 1947.)

Es wird im vorliegenden untersucht, ob aus dem Atomvolumen die Größe der freien Atome einerseits und die Größe der Wirkungssphäre bzw. der Radius der Atome in homöopolarer Bindung oder in der metallischen Bindung der Elemente anderseits abgeschätzt werden kann.

Wege zur Bestimmung des Atomradius.

Zu Angaben über die Größe der Atome („Wirkungssphäre“, „Normalvalenzradius“ [Pauling] und „Radius für metallische Bindung im Elementzustand“ bei gebundenen Atomen; „Wahrer Atomradius“ beim isolierten Atom) kann man auf experimentellen wie auch theoretischen Wegen gelangen.

Experimentell haben vor allem Bragg und Goldschmidt aus röntgenographischen Kristallgittermessungen die Radien der Wirkungssphären bestimmt. Dieselben erweisen sich nicht nur von der Ordnungszahl z , sondern auch von der Zahl (und Art) der Nachbaratome (Koordinationszahl und Kristallstruktur) abhängig. Ferner ist je nach Bindungszustand mit der Möglichkeit einer Überlappung zu rechnen (Pauling), sowie mit einer Deformation (Fajans und Grimm).

Die Ergebnisse verschiedener experimenteller Methoden (röntgenographische Kristallgittermessung, Bestimmung von r aus den Konstanten der van der Waalsschen Gleichung, des Durchgangs von Elektronen und den Elektronenbeugungsaufnahmen an Gasen, der freien Weglänge, der Abstoßungswirkung, der Oberflächenenergie, der Elektronenreibung, der Bestimmung aus optischen und magnetischen Daten [Diamagnetismus,

Abschirmkonstante, Brechungszahl, Dipol- und Quadrupolfeld, Verbreiterung der Spektrallinien, Bandenspektren, Feinstruktur der Ramanlinie und anderen],¹ die im allgemeinen Rückschlüsse auf die Wirkungssphäre, zum Teil auch auf die „wahre Größe“ isolierter Einzelatome zulassen, zeigen untereinander oft eine erhebliche Diskrepanz.² Will man zahlenmäßige Gesetzmäßigkeiten ableiten, so ist zu bedenken, daß im Sinne des Satzes von Goldschmidt nur Radien aus vergleichbaren Strukturen (beim Übergang von einer Koordinationszahl zur anderen sind atomartunabhängige Korrekturen nach Laves anzubringen) vergleichbar sind. Verallgemeinert heißt dies auch, daß exakterweise nur nach derselben Methode gewonnene Radien untereinander in eine Beziehung gesetzt werden sollen. Verhältnisse bleiben, wenn man jeweils die nach einer Methode ermittelten Radien in Beziehung setzt, im allgemeinen erhalten.³

Was nun die „wahren Radien“ betrifft, so spiegelt sich nach Grimm der Gang derselben wahrscheinlich wider in dem Gang der Radien metallisch gebundener Atome⁴ und im konformen Gang der reziproken Werte der Ionisierungsarbeit.

Wahre Werte müßte aber vor allem die Quantentheorie ergeben. So lieferte das Bohrsche Atommodell für Wasserstoff für die Hauptquantenzahl 1 den Wert $r = 0,529 \cdot 10^{-8}$ cm. In diesem zwar nicht streng gültigen, jedoch anschaulichen Bohrschen Atommodell bestimmte die Hauptquantenzahl die Größe des Atomradius. Die theoretische Durchrechnung höherer Atome mit dem Ziel der Ermittlung des wahren Radius (Hartree, Pauling, Zachariasen, Mazumder, Cabrera, Slater, Hund, Schwenzenwein) ist nicht einfach, und man begnügt sich meist mit Näherungsformeln (Pauling, Mazumder, Hume-Rothery, Mark und Wierl, Posejpal) oder Interpolationsmethoden (Davay, Reyhler).

¹ K. F. Herzfeld, Jb. Rad. 19, 259 (1922); F. Laves, Naturwiss. 25, 721 (1937).

² W. L. Bragg und M. Bell, Nature (London) 107, 107 (1922); W. H. Westphal, Z. Physik 4, 254 (1921).

³ Auf die Tatsache, daß die Verhältniszahlen in vielen Fällen praktisch erhalten bleiben, wenn man nur immer die nach einer bestimmten Methode ermittelten Radien dividiert, soll an Hand des Beispiels Ar/Ne gezeigt werden:

nach Davay	$1,57/1,26 = 1,25$
Röntgenographisch...	$0,80/0,65 \sim 1,2$
Viskosität.....	$1,43/1,11 \sim 1,2$
Innere Reibung	$1,48/1,18 \sim 1,2$
Brechzahl	$0,80/0,644 \sim 1,2$

Bei Edelgasen ist auch das Verhältnis:

$$r_{\text{kristallographisch}} \text{ durch } r_{\text{gaskin. Wirkungsquerschnitt}} = \text{konst. (1,37).}$$

⁴ Bijovot, Kolkmeijer, Mc Gillaway, Röntgenanalyse von Kristallen, S. 119, Berlin 1940.

Nun zeigen bekanntlich die statistischen Atommodelle der neuen Quantentheorie, daß auch in einem beliebig großen Abstand vom Kern die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron ungleich Null ist. Das heißt also, daß dem einzelnen Atom verschiedene Radien, allerdings mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten, zuzuschreiben sind.

Man kann nun einen mittleren Radius \bar{r} in der Weise definieren, daß die in $r = \bar{r}$ errichtete Ordinate die Kurvenfläche in zwei flächengleiche Teile teilt. Die Rechnung für das Wasserstoffatom ergibt:

$$\int_0^{\bar{r}} 4 r^2 \cdot e^{-2r} \cdot dr = \int_{\bar{r}}^{\infty} 4 r^2 \cdot e^{-2r} \cdot dr$$

$$1 = 4 e^{-2\bar{r}} \cdot \left(\bar{r}^2 + \bar{r} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{r}_H = 1,337 \text{ Bohrsche Radien} = 1,337 \cdot 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,706 \text{ Å.}$$

[Der Wert steht in relativ guter Übereinstimmung mit den Werten von Heydweiller und mit dem Wert der Tabelle der Radien für metallische Bindung im Elementzustand (0,78).]

Die analoge Berechnung des Heliumatoms (auf graphischem Wege) ergab den Wert: $\bar{r}_{He} \sim 0,45 \text{ Å.}$

Der Wert weicht von den Messungen von Calthrop (0,51), Zierucci (0,52), den Kernabstandsmessungen von Stuart (0,525) und der Rechnung von Cabrera (0,57) nicht wesentlich ab.

Für das Fermische Atommodell hat W. Braunbeck⁵ \bar{r} als den Radius jener Kugel, außerhalb der nach der gegebenen Ladungsverteilung eine bestimmte, von z (Ordnungszahl) unabhängige absolute Ladung liegt, definiert und (mit Ausnahme der leichtesten Elemente) eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Goldschmidt und Bragg gefunden (wie auch eine solche mit den Werten von L. Pauling vorhanden ist, sowie mit den meisten publizierten Radien für metallische Bindung im Elementzustand und den aus Bandenspektren ermittelten Werten, die vielfach alle den „wahren Radien“ am nächsten kommen).

Eine weitere Möglichkeit, auf die schon M. Born⁶ und R. Lorenz⁷ hinzwiesen, ist eine Abschätzung des Radius aus dem Atomvolumen. Lorenz nennt den aus untenstehender Beziehung errechenbaren Radius den Maximalwert desselben.

Man gibt zweckmäßigerweise das Atomvolumen bei $T = 0^\circ$ abs. ($= v_0$)⁸ an. Beim abs. Nullpunkt kann man dann mit Jensen⁹ annehmen,

⁵ W. Braunbeck, Z. Physik 79, 701 (1932).

⁶ M. Born, Z. Physik 1, 48, 245 (1920).

⁷ R. Lorenz, Z. Physik 2, 175 (1920).

⁸ Bestimmung der Nullpunktsdichte: Extrapolationsverfahren von Guldberg, Lorenz, von Laar (siehe auch: Z. anorg. allg. Chem. 94, 240 (1916); Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1926; ferner: Herz, Z. anorg. Chem. 105, 171 (1919); neuerdings aus direkten Messungen bei -259°C von W. Heuse u. a.

⁹ H. Jensen, Z. Physik 111, 373 (1938).

daß jedes Atom ziemlich symmetrisch von seinen Nachbaratomen umgeben ist. Man kann die Gestalt der Atome durch eine Kugel approximieren und durch Umformung der von *Jensen* auf Grund einer Annahme über die mittlere Elektronendichte angegebenen Formel findet man für den Kugelradius:

$$R = 0,7346 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{v_0} \text{ cm.}$$

Einen damit übereinstimmenden Ausdruck findet auf Grund einer elementaren geometrischen Überlegung *M. Born*:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot m_H} \cdot \sqrt[3]{v_0 \cdot \frac{1}{1,0078}} = 0,7348 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{v_0} \text{ cm.}$$

Mit diesem so definierten Maximalwert R sollen die im vorigen beschriebenen experimentellen und theoretischen Werte r in Beziehung gesetzt werden.

Die Beziehung R/r .

Berechnet man aus dem Atomvolumen nach obiger Formel die scheinbaren oder maximalen Radien R und dividiert sie durch die in der Einleitung genannten experimentell oder theoretisch bestimmten Atomradien r , so zeigt es sich, daß der Ausdruck: $R/r = c$ annähernd konstant innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems ist.

Die gemittelten c -Werte der (*Haupt-*) Gruppen I bis VIII — speziell unter *Zugrundelegung der röntgenographischen Messungsergebnisse (Goldschmidt, Bragg, Huggins)* in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von *Pauling, Braunbeck u. a.* — sind:

$$1,1, 1,14, 1,25, 1,43, 1,5, 1,7, 1,9,^0 (2,1)^{11}.$$

Lediglich bei der Gruppe VIII, der Gruppe der Edelgase, wurde nicht der röntgenographische Radius, sondern Werte, die sich aus anderen Methoden (theoretisch ermittelte Werte sowie Berechnung von r aus der Abschirmkonstante, Brechzahl und magnetischen Methoden) ergeben, benutzt. Auf diesen Punkt wird im nachfolgenden zurückgekommen.

Die Konstanten steigen also mit steigender Gruppenzahl. Andere Zahlenverhältnisse findet man jedoch bei den Untergruppen, hier wird ein praktisch konstantes c von 1,1 bis 1,2 gefunden. (Auf Grund dieser Tatsache kann auch eine Entscheidung über die Einteilung der Untergruppen getroffen werden.)

Während in den ersten Gruppen — wo übrigens auch die Radien der Wirkungssphären mit den Radien des freien Zustands praktisch zusammenfallen — genannte Beziehung recht genau erfüllt ist, zeigen sich innerhalb

¹⁰ Speziell nach den Werten von *D. Clark*, Transf. Soc. **31**, 585 (1935).

¹¹ 1,1 bis 1,2 für die Wirkungssphäre im Kristall.

der höheren Gruppen gelegentlich Abweichungen; Elemente, die vielfach auch den Verlauf der Atomvolumkurve stören.

So erhalten wir die größten Abweichungen beim Stickstoff, geringfügigere beim Phosphor, Elemente, die ja auch innerhalb der Kurve der Atomvolumen aus der Reihe springen. Gedeutet wurde dieser Effekt durch die Halbbesetzung der p-Elektronengruppe, die sich bei den schwereren Elementen As und Sb nicht mehr auswirkt.

Auch die Anfangsglieder der Halogene, zu denen wir den Wasserstoff zählen müssen, fügen sich nicht streng in die Gesetzmäßigkeit.¹²

Heikel ist nun die Einfügung der achten Gruppe, der Edelgase, in diese Beziehung. Schon bei der Betrachtung der Atomvolumkurve ist ja das größere Atomvolumen von Helium gegenüber dem Lithium auffällig. Hier bewirken einerseits die besonders kleinen *van der Waalsschen Kräfte* beim Helium, anderseits die große Kompression des Elektronengases beim Lithium diese Verschiebung; außerdem nimmt *F. Simon*¹³ für Helium starke Abstoßungskräfte in der Nähe des abs. Nullpunktes an (der Wert von $v_0 = 17,4$ ist möglicherweise zu hoch). Bei den folgenden Edelgasen wachsen die Radien, analog den übrigen Elementen, mit z , gleichzeitig aber wirken nach *Hund* die wachsenden zwischenatomaren Kräfte abstandsverringernd, und zwar so stark, daß diese gegenläufigen Effekte bei Neon und Argon zu sichtbaren Abweichungen führen.

Soweit die bisherige Deutung der Atomvolumina der Edelgase, deren Anomalien sich in der Berechnung von c (aus R und r) wider spiegeln.

Der Verlauf der Atomvolumenkurve wurde bereits vielfach atomtheoretisch zu deuten versucht,¹⁴ außerdem hat vor allem *W. Blitz* eine Reihe interessanter zahlenmäßiger Beziehungen aus der Größe v_0 abgeleitet, ohne daß man dieser „Zahlenmystik“, wie er es nennt, eine zu große innere Bedeutung beilegen darf.

Einen weiteren atomtheoretisch kaum deutbaren¹⁵ Befund erhält man, wenn man bei den Edelgasen an Stelle der nachstehend genannten r -Werte die aus den Kristallgittern direkt ermittelten Werte von r — wie sie bei den übrigen Elementen benutzt wurden (in diesem Falle z. B.

¹² *W. Klemm* und *W. Blitz*, Versuch zur Beurteilung von Räumen sehr tief siedender Moleküllaggregate. (Bei sehr tief siedenden Stoffen bewirken die zwischenmolekularen Kräfte ein besonders großes Molvolumen.)

¹³ *F. Simon*, Nature (London) **133**, 529 (1934).

¹⁴ *A. Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien. *Kossel*, Z. Physik **1**, 395 (1920) und Z. Elektrochem. **26**, 322 (1920). — *W. Klemm*, Köth. Chem. Ztg. **62**, 97 (1938). — *W. Blitz*, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 321 (1930); Z. physik. Chem. (Bodenstein-Festband) **1931**, 198. — *W. Blitz* und *K. Meisel*, Z. allg. Chem. **198**, 191 (1931). — *W. Blitz* und *W. Klemm*, Allgemeine Raumchemie fester Stoffe.

¹⁵ *W. Klemm*, Köth. Chem. Ztg. **62**, 97 (1938).

die Werte von *Simon*, *Goldschmidt* u. a.) — in die Beziehung einsetzt. Dann sinkt c_{VIII} auf den Wert von etwa 1,1, statt weiter anzusteigen, und natürlich wird in diesem Falle ein aus v_0 und c_{VIII} errechneter Radius zu groß, da ja die Werte von *Simon* und *Goldschmidt* erheblich größer sind als die atomtheoretisch verlangten Werte. Solche Werte ergeben sich jedoch z. B. aus dem *Landeschen Modell*, der *Weber-Langevinischen Theorie* oder der *Einstein-Smoluchowskischen Formel* bzw. experimentell aus der Abschirmkonstante, der Brechzahl und magnetischen Messungen. Setzt man nun hingegen diese Werte (oder \bar{r}) ein, so liegt c (zufolge der Diskrepanzen und Unsicherheiten unter den verwendeten Werten) zwischen 2,1 bis 2,8 (c_{VIII} ist somit mit einer großen Unsicherheit behaftet und wurde daher auch eingeklammert).

Man kann natürlich, wie angedeutet, die Beziehung umkehren und aus der Kenntnis von v_0 (bzw. R) und c_a die eingangs gestellte Frage, die Abschätzung von Wirkungssphäre und freiem Radius, lösen.

Innerhalb der I. und II. Gruppe, wo c_I (Raumgitter: kubisch raumzentriert) und c_{II} (Raumgitter: hexagonale Kugelpackung, kubisch flächen- und raumzentriert) nahe an 1 liegt (und innerhalb dieser die Beziehung recht genau erfüllt ist), sind keine nennenswerten Abweichungen zwischen den Radien der metallisch gebundenen Atome und den „wirklichen Radien“.

Vielleicht sind die Radien des freien Zustandes teilweise sogar knapp größer (*J. C. Slater* und *K. C. Mazunder* geben den Radius des freien Mg-Atoms zu 1,68 bis 1,75 Å an).

Daß nun mit steigender Gruppenzahl (III bis VII) immer größere Differenzen zwischen R und r auftreten, steht im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Atomabstände zwischen den Schichten größer werden als in den Schichten, sowie daß wir es mit Molekülgittern (z. B. im Falle von N, O, S, H und Halogene) zu tun haben.

Im vorigen wurde somit aufgezeigt, daß man aus der Beziehung $c = \frac{R}{r}$ (r = röntgenographische Werte) zunächst die Wirkungssphären beliebiger Elemente abschätzen kann. Nachdem — wie betont — bei den Alkali- und Erdalkalimetallen wahrer Radius praktisch gleich der Wirkungssphäre (im metallischen Zustand) ist, kann aus der Kenntnis von v_0 und den im vorliegenden angegebenen c -Werten natürlich auch der freie Radius abgeschätzt werden. Ab der III. Gruppe ergeben die aus v_0 und den röntgenographischen Radien berechneten c -Werte praktisch nur mehr Wirkungssphären wieder. Die wahre Raumerfüllung, (sichtbar am Ansteigen von c) nimmt ab. Und die zur Bestimmung von c benutzten Literaturwerte von r haben ja auch — vom Standpunkt des isolierten Einzelatoms — nur mehr die Bedeutung von (räumlich größeren) Wirkungssphären, als solche sie ja von *Goldschmidt* bezeichnet wurden (z. B. bestimmt *Goldschmidt* die Wirkungssphäre des Tl-Atoms zu 1,7 Å,

10 E. Treiber: Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Atomgröße.

hingegen nehmen *Saha*, *Eve* und *Ray* den Radius des freien Tl-Atoms zu 0,99 Å an).

Für die Berechnung des freien Radius dürfte jedoch folgender Weg richtige Werte ergeben: An Hand des verfügbaren Zahlenmaterials sowie ähnlicher Beobachtungen³ erscheint die Annahme berechtigt, daß auch das Verhältnis $R/r' = c'$ (r' freier Radius, c' Konstante zur Abschätzung des freien Radius für die III. bis VII. Gruppe) konstant ist. Die Umkehrung der Beziehung gäbe dann das gewünschte r' . Zwecks Berechnung von c' müßten natürlich bei mehreren Elementen Aussagen über den „wahren Radius“ vorliegen.

Zusammenfassung.

Nach *Grimm* steht es fest, daß die Kurve der Atomvolumina mit dem Verlauf der Größe der isolierten Atome fast nichts zu tun hat und daß viele Züge des Ganges der wahren Größe der gasförmigen Einzelatome völlig verdeckt sind. Nun ist es durch die Beziehung $R/r = c$ aber trotzdem möglich, einerseits die Wirkungssphären, gegebenenfalls auch „wahre Radien“ beliebiger Elemente aus v_0 abzuschätzen.

Zum Schluß danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. *O. Kratky* und Herrn Univ.-Prof. Dr. *H. Heritsch* für das Interesse an vorliegender Untersuchung.