

Atomvolumen, Packungsdichte und chemische Bindung in festem Iod unter Druck

Atomic Volume, Packing Density and Chemical Bonding in Solid Iodine under Pressure

Martin Trömel, Sven Hübner und Karlheinz Taxer

Institut für Anorganische Chemie der J.W. Goethe-Universität,
Marie Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Deutschland
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Trömel. Fax 069-798-29235.
E-mail: troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **59b**, 44–48 (2004); eingegangen am 26. September 2003

The volume changes of solid iodine under pressure are discussed with respect to the packing density of the atoms and to valence. The packing density of solid iodine which is 0.805 under ambient pressure increases to 0.976 in monoatomic iodine-II, 0.993 in iodine-III, and 1 in fcc iodine-IV. Simultaneously, the valence increases from 1 in the free molecule to 1.78 in the crystal structure under ambient pressure, 2.72–2.81 in iodine-II, 2.86–2.96 in iodine-III, and 3 in fcc iodine-IV. The valence then remains constant up to about 180 GPa and rises moderately to 3.15 at the highest investigated pressure of 276 GPa. Parameters for calculating bond numbers, valences and atomic volumes of densely packed halogens, hydrogen, oxygen, and nitrogen are given.

Key words: Iodine, High Pressure, Atomic Volume, Packing Density, Chemical Bonding

Packungsdichte

Aus der Kristallstruktur eines chemischen Elements kann nicht nur sein Atomvolumen V_A , sondern auch sein reduziertes Atomvolumen V_D berechnet werden, d. h. sein Atomvolumen in dichtester Packung der Atome bei gleicher Wertigkeit W [1]. Dem liegt der durch zahlreiche Befunde gerechtfertigte Ansatz zu Grunde, dass der Bindungsgrad s eine Funktion des Bindungsabstands R ist [2]. Setzt man die Summe der Bindungsgrade aller Bindungen eines Atoms gleich dessen Wertigkeit, so ist nach diesem Ansatz

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

Da die kubisch innenzentrierte Struktur (*bcc*) und die dichtesten Kugelpackungen, darunter die kubisch flächenzentrierte (*fcc*), als Atomanordnungen in guter Näherung ($\pm 1\%$) gleiches Volumen einnehmen [1], lässt sich aus der Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände der Parameter b in (1) berechnen. Dieser ist a_D , der dritten Wurzel aus V_D , proportional:

$$b = 0,14749 \cdot a_D = 0,14749 \cdot \sqrt[3]{V_D} \quad (2)$$

Die Packungsdichte q wird zweckmäßig definiert als

$$V_D/V_A = q \quad (3)$$

Für die *bcc*- und die *fcc*-Strukturen als Atomanordnungen maximaler Dichte, d. h. dicht gepackte Strukturen, ist $q = 1$, und allgemein sollte $q \leq 1$ sein. Dies entspricht der gesamten bisherigen Erfahrung. Während eine ganze Reihe von Strukturtypen als dicht gepackte Strukturen anzusprechen sind [1], darunter auch die hypothetischen tetragonalen Kugelpackungen [3, 4], wurden Strukturen, in denen die Packungsdichte den Wert 1 signifikant überschreitet, nicht gefunden.

In die Berechnung des reduzierten Atomvolumens gehen keine Eigenschaften des jeweiligen Elements ein, sondern nur Strukturdaten. Die Packungsdichte ist daher eine Eigenschaft der Kristallstruktur.

In der beschriebenen Weise lassen sich Packungsdichte und reduziertes Atomvolumen zumindest in guter Näherung berechnen. Das zeigt sich unter anderem daran, dass grundverschiedenen Strukturen des gleichen Elements auf das gleiche reduzierte Atomvolumen führen. So ergibt sich für Kohlenstoff in Diamant $V_D = 4,097 \text{ \AA}^3$ und in Buckminsterfulleren C_{60} $4,10 \text{ \AA}^3$, während die nicht reduzierten Atomvolumina V_A sich mit $5,672 \text{ \AA}^3$ bzw. $12,08 \text{ \AA}^3$ um einen Faktor > 2 unterscheiden [5]. Für zwölf verschiedene Schwefelmodifikationen mit Molekülgrößen zwischen S_6 und S_{20} resultiert $V_D = 13,4(1) \text{ \AA}^3$ bei Packungsdichten zwischen 0,50 und 0,58 [6]. Diskon-

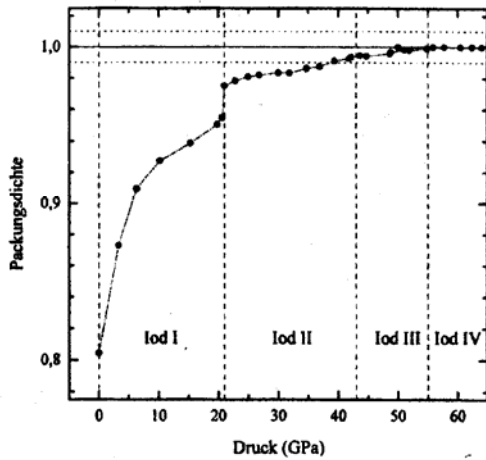


Abb. 1. Packungsdichte von Iod bei Drücken bis 65 GPa. Der Bereich dicht gepackter Strukturen mit $q = 1,00 \pm 0,01$ ist durch punktierte Geraden gekennzeichnet.

tinuierliche Änderungen des Atomvolumens V_A bei Phasenübergängen unter dem Druck p treten in der Kurve $V_D(p)$ nicht mehr in Erscheinung, z. B. bei sechs Hochdruck-Umwandlungen des Siliciums [5] und ähnlich gut belegt bei vier Umwandlungen des Tellurs [6]. In diesen und weiteren Fällen lässt sich das reduzierte Atomvolumen in Abhängigkeit vom Druck darstellen als

$$V_D(p) = V_1 + V_2 \cdot \exp(-C \cdot p) \quad (4)$$

Wertigkeit

Nicht selten berechnen sich aus verschiedenen Formen eines Elements verschiedene Werte für das reduzierte Atomvolumen. Dies lässt auf Unterschiede der Wertigkeit schließen [7]. Die Volumengleichheit von *bcc* und *fcc* führt mit $s = \exp[(R_1 - R)/b]$ auf die Beziehung

$$R_1 = b \cdot (5,1042 + \ln W) \quad (5)$$

die es gestattet, Fälle dieser Art zu behandeln. Ferner ergibt sich

$$(V_D)_2 / (V_D)_1 = [(5,1042 + \ln W_1) / (5,1042 + \ln W_2)]^3 \quad (6)$$

Diese Beziehung führt bei ganzzahligen Wertigkeiten auf deren Absolutwerte, da das Volumenverhältnis für

Tab. 1. Bindungslängen R und Bindungsgrade s für Iod I bei Normaldruck bzw. 20,6 GPa.

0,1 MPa		20,6 GPa	
R (Å)	s	R (Å)	s
$1 \times 2,68$	0,98	2,782	0,65
$2 \times 3,56$	0,18	2,965	0,42
$1 \times 4,05$	0,07	3,350	0,17
$4 \times 4,35$	0,04	3,498	0,12
$2 \times 4,38$	0,04	3,641	0,09
$2 \times 4,48$	0,03	3,734	0,07
$2 \times 4,79$	0,02	3,943	0,04

Tab. 2. Atomvolumina V_A und V_D , Bindungswertigkeit W und Bindungsgradparameter R_1 und b für Iod I bei Normaldruck bzw. 20,6 GPa.

	0,1 MPa	20,6 GPa
V_A (Å ³)	42,51	25,85
V_D (Å ³)	34,21	24,68
W	1,78	2,57
R_1 (Å)	2,6663	2,597
b (Å)	0,5224	0,429

gleiche Wertigkeitsquotienten verschieden ist. So zeigt Cer bei Drücken bis etwa 6 GPa zwei Phasenumwandlungen, bei denen die Wertigkeit von 2 auf 3 bzw. von 3 auf 4 ansteigt. Die Wertigkeit von Ytterbium nimmt zwischen 6 und 30 GPa in drei dicht gepackten Strukturen kontinuierlich von 2 auf 3 zu [7].

Setzt man in (6) $W_1 = 1$ und bezeichnet das entsprechende Volumen $(V_D)_1$ als $V_D(1)$, so ergibt sich die Wertigkeit W aus dem Volumen $(V_D)_2 = V_D(W)$ nach

$$W = \exp\{5,1042 \cdot [(V_D(1)/V_D(W))^{1/3} - 1]\} \quad (7)$$

Kristallines Iod unter Druck: Iod I

In der Molekülstruktur des festen Iods unter Normaldruck [8], die aus I_2 -Molekülen aufgebaut ist, ist die geometrische Koordinationszahl [9] der Iodatome $K = 14$ und die Packungsdichte $q = 0,804$. Nach den vorliegenden Strukturdaten [10, 11] steigt q mit dem Druck bis auf 0,954 bei 20,6 GPa (Abb. 1). Dabei geht das Iod in ein Metall über [11]. Die kürzesten Bindungsabstände in den I_2 -Gruppen verlängern sich von 2,676 Å auf 2,782 Å, während alle anderen erheblich kürzer werden (Tab. 1). Atomvolumina, Packungsdichte, Wertigkeit und Bindungsgradparameter R_1 und b in Abhängigkeit vom Druck sind in Tab. 2 zusammengestellt.

S. 2. Druckfehler korrigiert:
 Tab. 1, Spalte 2
 Tab. 2, Spalte 2: $R_1 = 2,6663$ Å, $b = 0,5224$ Å

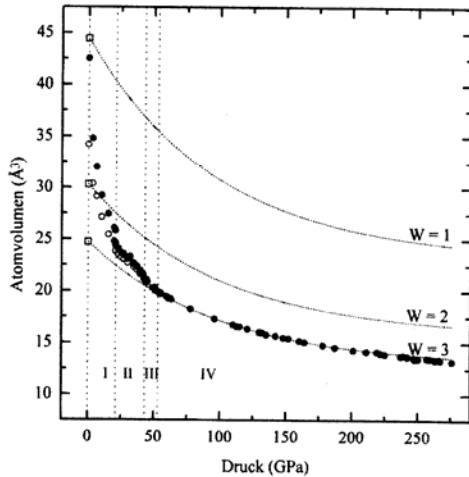


Abb. 2. Atomvolumina von festem Iod unter Druck mit Kurven gleicher Wertigkeit. ●: V_A , ○: V_D , □: V_D berechnet aus dem Atomabstand im Molekül.

Iod II

Bei ≈ 21 GPa wandelt sich Iod I um in Iod II, in dessen orthorhombisch innenzentrierter Struktur zweiatomige Gruppen nicht mehr zu erkennen sind [12, 13]. Die Koordinationszahl der Atome ist $K = 16$, und die Packungsdichte steigt mit dem Druck unter Veränderung der Achsenverhältnisse c/a und b/a von 0,975 auf 0,993, so dass ab etwa 40 GPa Iod II eine dicht gepackte Struktur hat (Abb. 1). Auch in Iod II werden mit steigendem Druck die kürzesten Abstände verlängert, alle anderen verkürzt.

Iod III und Iod IV

Indem das orthorhombische Achsenverhältnis $b/a = 1$ wird, wandelt sich Iod II bei etwa 43 GPa kontinuierlich in Iod III um [12, 13]. Iod III hat die tetragonal innenzentrierte Struktur des Indiums, die hier mit $c/a \approx 1,65$ eine dicht gepackte Struktur ist. K beträgt 16 wie in Iod II. In Iod III nehmen die vier kürzesten Bindungsabstände mit zunehmendem Druck ab.

Weitere kontinuierliche Abnahme des tetragonalen Achsenverhältnisses auf $c/a = \sqrt{2}$ führt bei 50–55 GPa auf die dicht gepackte kubisch flächenzentrierte Struktur [13] von Iod IV mit $K = 18$. Diese Struktur ändert sich bis zu dem höchsten untersuchten Druck von 276 GPa nicht mehr [14]. Die kürzesten Bindungen sind zunächst mit $3,084 \text{ \AA}$ um einiges länger als die in Iod III, nehmen aber mit dem

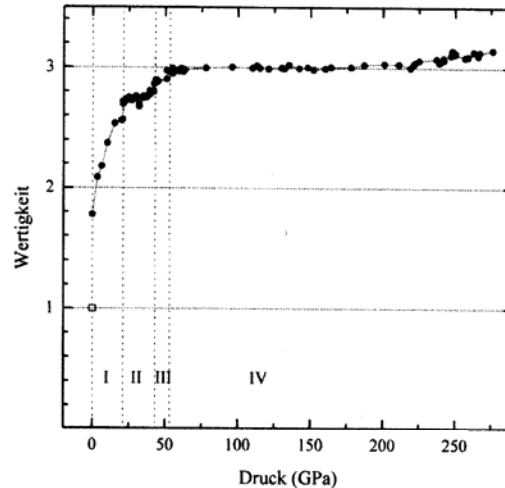


Abb. 3. Wertigkeit von Iod unter Druck. ●: im Kristall, □: im Molekül.

Druck bis auf $2,656 \text{ \AA}$ ab, d. h. bis unter die Bindungslänge bei Normaldruck.

Zur Wertigkeit des Iods

Der Versuch, die Beziehung (4) durch Wahl geeigneter Parameter an die Werte von $V_D(p)$ anzupassen, gelingt nur mit den Daten für höhere Drücke (Abb. 2), und zwar im Bereich von 75 bis ≈ 180 GPa. Dies zeigt an, dass sich die Wertigkeit bei niedrigeren Drücken ändert, ohne dass die Wertigkeit zunächst bestimmt werden könnte. Im Molekül in der Gasphase ist Iod jedoch einwertig wie die anderen Halogene und Wasserstoff, d. h. die Bindungslänge R im Molekül, $2,6663 \text{ \AA}$ [15], ist die Länge der Iod-Iod-Einfachbindung R_1 . Damit ergibt sich nach (5) für Normaldruck $b = 0,5224 \text{ \AA}$ und nach (2) $a_D = 3,542 \text{ \AA}$ bzw. für einwertiges festes Iod $V_D(1) = 44,43 \text{ \AA}^3$. Dieser Wert ist erheblich höher als das reduzierte Atomvolumen von Iod I ($V_D = 34,20 \text{ \AA}^3$), so dass kristallines Iod schon bei Normaldruck eine Wertigkeit > 1 haben muss.

Bei der Anpassung von Gleichung (4) an die Werte von $V_D(p)$ zwischen 75 und 180 GPa berechnen sich die Parameter zu $V_1 = 12,94(5) \text{ \AA}^3$, $V_2 = 11,81(6) \text{ \AA}^3$ und $C = 0,0103(1) \text{ GPa}^{-1}$. Die Extrapolation auf $p = 0$ führt auf $V_D(W) = V_1 + V_2 = 24,76 \text{ \AA}^3$. Mit einem Volumenverhältnis von 1,794 ergibt sich daraus für die Wertigkeit des Iods zwischen 75 und 180 GPa nach (6) bzw. (7) $W = 3$, und nach (6) lassen sich Kurven für die verschiedenen Wertigkeitsstufen berechnen

Tab. 3. Bindungsgradparameter R_1 und b sowie reduzierte Atomvolumina V_D für Elemente mit zweiatomigen Molekülen (R = Atomabstand im Molekül [15]).

Molekül	W	R (Å)	R_1 (Å)	b (Å)	V_D (Å ³)
H ₂	1	0,7414	0,7414	0,1453	0,955
F ₂	1	1,4119	1,4119	0,2766	6,597
Cl ₂	1	1,9878	1,9878	0,3894	18,41
Br ₂	1	2,2811	2,2811	0,4469	27,82
O ₂	2	1,2074	1,3714	0,2366	4,126
N ₂	3	1,0977	1,3340	0,2151	3,100

(Abb. 2). Die Wertigkeiten des Iods aus jedem Wertepaar Druck/Volumen gibt Abb. 3 wieder.

Diskussion

Das überraschendste Ergebnis ist wohl die Wertigkeit von 1,78 im festen Iod bei Normaldruck (0,1 MPa). Die Wechselwirkungen zwischen den im Kristall noch deutlich erkennbaren Molekülen sind demnach als schwache chemische Bindungen aufzufassen, wie sie Alcock [16] als Sekundärbindungen bezeichnet hat. Die Zunahme der Wertigkeit über den Wert 1 im freien Molekül hinaus ist als eine Beteiligung weiterer Elektronen aus der fünften Schale an den Bindungen zu verstehen, ähnlich wie der Übergang des festen Xenons in den metallischen Zustand [17, 18] die Annahme erfordert, dass Elektronen aus der abgeschlossenen fünften Schale Bindungen ausbilden. Während das in Xenon unter äußerem Druck geschieht, findet es in Iod schon bei der Kristallisation aus der Gasphase statt. Bei Druckerhöhung nehmen die Wertigkeit und die intermolekulare Wechselwirkung zu, während sich der Bindungsgrad der kürzesten Bindung verringert. Bei ≈ 18 GPa wird Iod metallisch [11], d. h. die lokalisierten Bindungen gehen in nichtlokalisierte über. Zu bemerken ist, dass sich bei der Kristallisation des Iods aus der Gasphase nicht nur b ändert, sondern auch R_1 , die Länge der Einfachbindung.

Auch bei der Umwandlung von Iod I in Iod II nimmt die Wertigkeit diskontinuierlich zu, jedoch geringer als bei der Kristallisation. Beide Phasenübergänge

können, da sich die Wertigkeit ändert, als chemische Vorgänge betrachtet werden, ebenso der kontinuierliche Anstieg der Wertigkeit innerhalb der verschiedenen Phasen. Die Umwandlungen Iod II \rightarrow Iod III und Iod III \rightarrow Iod IV unter Änderung der orthorhombischen bzw. tetragonalen Achsenverhältnisse scheinen kontinuierlich zu verlaufen, doch ist dies wegen der Empfindlichkeit von (7) gegen Bestimmungsfehler nicht sicher zu entscheiden.

Auffällig ist die konstante Wertigkeit von 3 zwischen 75 und 180 GPa (Abb. 3). In diesem Druckbereich hat Iod die dicht gepackte *fcc*-Struktur, so dass durch Erhöhung der Packungsdichte keine Volumenverringerung mehr möglich ist. Dennoch nimmt in diesem Bereich das Atomvolumen um fast 20% ab (Abb. 2). Nach (2) bzw. (5) ist dazu eine Änderung der Bindungsgradparameter R_1 und b erforderlich, wie sie auch sonst bei konstanter Wertigkeit unter Druck gefunden wird [6]. Die Wertigkeit 3, die über einen weiten Druckbereich konstant bleibt (Abb. 3), entspricht einer $5s^2p^2$ -Konfiguration der Atomrümpfe.

Auch für andere Elemente, die bei bekannter Wertigkeit zweiatomige Moleküle bilden (Wasserstoff, Halogene, Sauerstoff und Stickstoff), ergeben sich die Bindungsgradparameter und die reduzierten Atomvolumina aus dem Atomabstand im Molekül. In Tab. 3 sind die entsprechenden Angaben zusammengestellt. Sie gestatten es, die Bindungsgrade der Bindungen zwischen gleichen Atomen aus den Bindungsabständen zu berechnen. So resultiert z. B. für die beiden gleich langen Bindungen von 1,2716 Å [15] in Ozon $s = 1,52$, in guter Übereinstimmung mit der Lewis-Langmuirschen Elektronentheorie, die auf $s = 1,5$ führt.

Die angegebenen reduzierten Atomvolumina beziehen sich jedoch nur auf den hypothetischen Zustand des jeweiligen Elements in dichtest gepackter Struktur unter normalem Druck. Da die Bindungsgradparameter unter Druck abnehmen (Tab. 2), erfordert die Überführung dieser Elemente in den dicht gepackten metallischen Zustand eine Reduktion des Volumens noch unter die in Tab. 3 angegebenen Werte von V_D .

- [1] S. Hübner, M. Trömel, Z. Naturforsch. **55b**, 1137 (2000).
 [2] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).
 [3] W. H. Baur, Mater. Res. Bull. **16**, 339 (1981).
 [4] W. H. Baur, Acta Crystallogr. **A37**, s80 (1981).
 [5] M. Trömel, S. Hübner, Z. Kristallogr. **217**, 591 (2002).
 [6] S. Hübner, Dissertation, Frankfurt am Main (2000).

- [7] M. Trömel, S. Hübner, Z. Naturforsch. **56b**, 364 (2001).
 [8] A. I. Kitaigorodskii, T. L. Khot'syanova, Y. T. Strutskov, Zh. Fiz. Khimii **27**, 780 (1953).
 [9] H. Alig, M. Trömel, Z. Kristallogr. **201**, 213 (1992).
 [10] O. Shimomura, A. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, Phys. Rev. **B 18**, 715 (1978).

- [11] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, J. D. Axe, *Phys. Rev.* **B 26**, 998 (1982).
- [12] Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, N. Hamaya, A. Onodera, *Solid State Comm.* **59**, 85 (1986).
- [13] Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, A. Takemura, *Phys. Rev. Letters* **58**, 796 (1987).
- [14] R. Reichlin, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, J. Hu, R. J. Hemley, H. Mao, Y. Wu, *Phys. Rev.* **B 49**, 3725 (1994).
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73. Aufl., S. 9–19, D. R. Lide (Herausg.), CRC Press, Boca Raton (1992).
- [16] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
- [17] K. A. Goettel, J. H. Eggert, I. F. Silvera, W. C. Moss, *Phys. Rev. Letters* **62**, 665 (1989).
- [18] R. Reichlin, K. E. Brister, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Letters* **62**, 669 (1989).