

## Atomvolumen und Packungsdichte der Atome in metallischen Elementen

Atomic Volume and Packing Density of Atoms in Metallic Elements

Sven Hübner und Martin Trömel

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Trömel.

E-mail: troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **55 b**, 1137–1140 (2000); eingegangen am 26. September 2000

Atomic Volume, Packing Density, Metallic Elements

In the body-centered cubic structure and in closest sphere-packings the atoms are arranged to give structures with equal densities. A measure of the packing density of atoms is derived. Several crystal structures of elements, including the bcc structure and the closest sphere packings, represent a state of maximum density in which the atomic volume is characteristic of each element. From any crystal structure of an element its atomic volume in this state can be calculated to a good approximation.

### Volumenregel und dichte Strukturen

Die meisten metallischen Elemente kristallisieren in dichtesten Kugelpackungen (Cu-, Mg-, La- oder Sm-Typ) oder kubisch innenzentriert (W-Typ). In dichtesten Kugelpackungen nehmen Kugeln 74,1% des Raumes ein, in der kubisch innenzentrierten Anordnung bei dichter Packung nur 68,0%. Das Atomvolumen von Elementen, die unter gleichen Bedingungen in beiden Strukturen vorkommen, ist jedoch nahezu gleich [1]. Mit dem Modell des Atoms als starrer Kugel ist dieser Befund unverträglich. Fasst man jedoch Dichte als Teilchenzahl pro Volumeneinheit auf, so sind die kubisch innenzentrierte und die kubisch flächenzentrierte Struktur (sowie die anderen dichtesten Kugelpackungen) etwa gleich dicht. Ein Vergleich der Atomvolumina von 15 metallischen Elementen [2] ergab Volumendifferenzen  $\leq 1\%$ , ausser für Beryllium, wo die Extrapolation auf die bei 1527 K koexistierenden Phasen eine Differenz von 3,6% anzeigt. Wir formulieren – zunächst als Vermutung – die Volumenregel: *Dichteste Kugelpackungen und die kubisch innenzentrierte Struktur sind Strukturen, in denen die Atome in der höchstmöglichen Dichte gepackt sind.*

### Paulings Gleichung

Pauling [3] hat angenommen, dass der Bindungsgrad  $s$  der chemischen Bindung zwischen zwei Atomen

eine eindeutige Funktion ihres Abstands  $R$  ist und der Beziehung

$$\ln s = (R_1 - R)/b \text{ bzw. } s(R) = \exp[(R_1 - R)/b] \quad (1)$$

genügt. Der Bindungsgrad bezeichnet die Zahl der gemeinsamen Elektronenpaare, die die Bindung bewirken,  $R_1$  ist die Länge der Einfachbindung. Die Summe der Bindungsgrade aller chemischen Bindungen eines Atoms ist dessen Bindungswertigkeit  $W$ :

$$W = \sum s = \sum \exp[(R_1 - R)/b] \quad (2)$$

Dabei ist entsprechend der Definition der Koordinationszahl [4] über die Abstände aller chemisch gebundenen Atome vom Zentralatom zu summieren. Als Koordinationszahl legen wir nicht die Zahl der nächsten Nachbarn zu Grunde, sondern die geometrische Koordinationszahl  $GK$  [5].  $GK$  ist definiert als die Zahl der Atome, deren Wirkungsbereiche [6] den des Zentralatoms berühren. Dem Wirkungsbereich entspricht auch die Wigner-Seitz-Zelle bzw. die Frank-Kasper-Domäne [7].

Gelten die Volumenregel und Beziehung (1), so hängt der Parameter  $b$  allein vom Atomvolumen des Elements in dichter Struktur, dem reduzierten Volumen  $V_D$  ab. In der kubisch flächenzentrierten Struktur (F) mit der Gitterkonstanten  $a_F$  umgeben jedes Atom zwölf chemisch gebundene Atome im Abstand  $a_F \cdot \sqrt{2}/2$  und sechs im Abstand  $a_F$ ; in der kubisch innenzentrierten (I) mit der Gitterkonstante

$a_1$  acht Atome im Abstand  $a_1 \cdot \sqrt{3}/2$  und sechs im Abstand  $a_1$ . Das Atomvolumen  $V_D$  beträgt  $0,25 \cdot a_F^3$  bzw.  $0,5 \cdot a_1^3$ . Setzt man  $a_D = \sqrt[3]{V_D}$ , so ist  $a_F = 1,5874 \cdot a_D$  bzw.  $a_1 = 1,2599 \cdot a_D$ . Bei gleicher Wertigkeit eines Elements in beiden Strukturen ergibt sich

$$12 \cdot \exp(-1,1225 \cdot a_D/b) + 6 \cdot \exp(-1,5874 \cdot a_D/b) - 8 \cdot \exp(-1,0911 \cdot a_D/b) - 6 \cdot \exp(-1,2599 \cdot a_D/b) = 0. \quad (3)$$

(3) lässt sich numerisch nach  $a_D/b$  auflösen:

$$a_D/b = 6,780 \quad (4)$$

bzw. [8]

$$b = 0,1475 \cdot a_D. \quad (5)$$

#### Berechnung des reduzierten Atomvolumens

Aus (5) kann eine Beziehung abgeleitet werden, die es ermöglicht,  $V_D$  für jede Kristallstruktur zu berechnen, die aus nur einer Atomart aufgebaut ist. Dazu wird die Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände in beliebiger Struktur in die in einer dichten Struktur umgerechnet. Setzt man wieder die Wertigkeit in beiden Strukturen gleich, so ergibt sich z. B. mit kubisch flächenzentrierter Struktur F als dichter Struktur:

$$\Sigma \exp(-R/b) = 12 \cdot \exp(-1,1225 \cdot a_D/b) + 6 \cdot \exp(-1,5874 \cdot a_D/b) = C \quad (6)$$

mit der Konstante  $C = 6,070 \cdot 10^{-3}$  [9]. Durch Einsetzen von (5) folgt

$$\Sigma \exp(-6,780 \cdot R/a_D) = 6,070 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$

Die numerische Lösung dieser Gleichung ergibt  $a_D$  und damit  $V_D = a_D^3$ . Das Verhältnis  $V_D/V_A = q \leq 1$  kennzeichnet die Packungsdichte der Atome. (In früheren Mitteilungen [8 - 10] wurden die entsprechenden Beziehungen mit dem Volumenfaktor  $f = 1/q$  formuliert.) Die Kenntnis des Einfachbindungsabstands  $R_1$  ist bei diesen Rechnungen nicht erforderlich. Voraussetzungen sind vielmehr lediglich die Gültigkeit von (1) und die Volumenregel. Ferner wird gleiche Wertigkeit des Elements in beiden Strukturen angenommen.

#### Metalle mit dichten und nichtdichten Strukturen

Unter den Strukturen metallischer Elemente [11] finden sich ausser den dichtesten Kugelpackungen

Tab. 1. Dichte Strukturen mit Angabe des tetragonalen bzw. hexagonalen Achsenverhältnisses und der geometrischen Koordinationszahl GK.

Strukturtyp	c/a	GK
Tetragonal innenzentriert	0,791 - 1,718	
darunter:		
Pa	0,791 - 1	14
W, kubisch I	1	14
$\gamma^*$ -Mn	$1 - \sqrt{2}$	14
Cu, kubisch F	$\sqrt{2}$	18
In	$\sqrt{2} - 1,718$	16
Hexagonale bzw. rhomboedrische Kugelpackungen		18
darunter:		
Mg	1,438 - 1,826	
La	2,876 - 3,852	
Sm	6,471 - 8,217	
Weitere (eigene Strukturtypen):		
$\alpha$ -Ce (68 MPa), monoklin		15
$\beta$ -U (955 K), tetragonal		16
$\gamma$ -Pu (508 K), orthorhombisch		14

Tab. 2. Metallische Elemente [ggf. Strukturtyp] mit nichtdichten Strukturen.

Phase	q	Phase	q
$\omega$ -Ti [AlB <sub>2</sub> ]	0,990	$\alpha$ -Mn	0,988
Cr [Cr <sub>3</sub> Si]	0,987	$\beta$ -W [Cr <sub>3</sub> Si]	0,987
Zn [Mg]	0,987	$\beta$ -Mn	0,986
Cd [Mg]	0,983	$\beta$ -Pu	0,978
$\alpha$ -Hg	0,972	$\alpha$ -U	0,971
$\beta$ -Np	0,967	$\beta$ -Hg	0,965
$\beta$ -Ga	0,961	$\delta$ -Ga	0,955
$\gamma$ -Ga	0,943	$\beta$ -Sn	0,942
$\beta$ -Po	0,935	$\alpha$ -Pu	0,930
$\alpha$ -Np	0,929	$\alpha$ -Po	0,906
Bi [As]	0,880	Sb [As]	0,878
$\alpha$ -Ga	0,864		

und der kubisch innenzentrierten Struktur noch eine Reihe weiterer mit Packungsdichten von  $1 \pm 0,01$  entsprechend der obigen Näherung (Tab. 1). Die tetragonal innenzentrierte Struktur umfasst dabei fünf verschiedene Strukturtypen, von denen kubisch I und kubisch F als Sonderfälle höherer Symmetrie erscheinen. Die tetragonal innenzentrierte Struktur mit  $1 < c/a < \sqrt{2}$  ist hier als  $\gamma^*$ -Mn-Typ bezeichnet, entsprechend dem abgeschreckten metastabilen  $\gamma$ -Mangan [12] als einzigem bekannten Vertreter. Die Ober- und Untergrenze des Bereichs von c/a, in dem die tetragonal innenzentrierten Strukturen dicht sind, stehen im Verhältnis von etwa 2:1. Bei den dichtesten Kugelpackungen beträgt das entsprechende Verhältnis der hexagonalen Achsenverhält-

Tab. 3. Packungsdichten und Atomvolumina [ $\text{\AA}^3$ ] von Elementen in verschiedenen Modifikationen (Abweichungen vom Mittel für die jeweils letzten Stellen in Klammern).

Phase [ggf. Strukturtyp]	q	$V_A$	$V_D$
Ti [Mg]	1	17,67	17,67
$\omega$ -Ti [AlB <sub>2</sub> ]	0,990	17,23	17,05
			Mittel: 17,4(3)
$\alpha$ -Mn	0,988	12,21	12,07
$\beta$ -Mn	0,986	12,59	12,42
$\gamma^*$ -Mn	1,004	12,67	12,67
			Mittel: 12,4(2)
Cr [W]	1	12,01	12,01
Cr [Cr <sub>3</sub> Si]	0,987	12,07	11,92
			Mittel: 11,97(4)
W	1	15,86	15,86
$\beta$ -W [Cr <sub>3</sub> Si]	0,987	16,00	15,80
			Mittel: 15,83 (3)
$\alpha$ -Hg, 83 K	0,972	23,07	22,41
$\beta$ -Hg, 77 K	0,965	22,54	21,75
			Mittel: 22,1(3)
$\alpha$ -Ga	0,864	19,59	16,93
$\beta$ -Ga, 248 K	0,961	18,54	17,81
$\gamma$ -Ga	0,943	18,63	17,58
			Mittel: 17,4(4)
$\beta$ -Sn	0,942	27,04	25,47
$\alpha$ -Sn [Si]	0,722	34,16	24,67
			Mittel: 25,1(4)
$\beta$ -Po	0,935	36,89	34,48
$\alpha$ -Po	0,906	37,90	34,33
			Mittel: 34,41(8)

nisse ca. 5:4. Metallische Elemente mit nichtdichten Strukturen ( $q < 0,990$ ) sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Diskussion

Den hier entwickelten Beziehungen liegen mehrere überprüfungsbedürftige Annahmen zu Grunde: die Volumenregel, die Gültigkeit der Pauling-Gleichung (1) und das Konzept der geometrischen Koordinationszahl. Nur wenn diese wenigstens in guter Näherung zutreffen, sind sinnvolle Werte für das reduzierte Volumen  $V_D$  zu erwarten. Dies kann in einer Reihe von Fällen überprüft werden. Bei Elementen, die in mehreren Modifikationen vorkommen, sollte sich aus jeder Struktur derselbe Wert für  $V_D$  ergeben. Tab. 3 zeigt eine entsprechende Zusammenstellung. Die maximalen Abweichungen betragen ca. 2%, obwohl sich mit Zinn auch ein Element mit einer nichtmetallischen Form darunter befindet, für welches sich die  $V_A$ -Werte

um mehr als 25% unterscheiden. Für Mangan [8] und Titan muss zudem mit kleinen Wertigkeitsunterschieden in den verschiedenen Modifikationen gerechnet werden. Insgesamt spricht die befriedigende Übereinstimmung der reduzierten Volumina ein und desselben Elements für die Gültigkeit der obigen Annahmen. Auch bei Nichtmetallen berechnen sich aus verschiedenen Kristallstrukturen gut übereinstimmende  $V_D$ -Werte [9]. Demnach gelingt es in zahlreichen Fällen, das experimentell ermittelte Atomvolumen in guter Näherung in die strukturspezifische Packungsdichte und in das elementspezifisch reduzierte Atomvolumen aufzuspalten.

Eine ganz unabhängige Bestätigung der hier abgeleiteten Beziehungen ergibt sich aus quantenmechanischen Rechnungen, in denen das Gleichgewichtsvolumen  $V_0$  von Mangan, Kupfer und Technetium in verschiedenen Strukturen (kubisch F, kubisch I, Mg,  $\alpha$ -Mn,  $\beta$ -Mn, kubisch einfach und Diamant = Si) ermittelt wurde [13]. Die  $V_0$  weichen von den beobachteten  $V_A$  z. T. um mehr als 10% ab. Berechnet man jedoch aus ihnen eine quantenmechanische Packungsdichte  $q_0$  als Verhältnis des Gleichgewichtsvolumens in kubisch flächenzentrierter Struktur zu dem jeweils anderen, so stimmt  $q_0$  mit  $q = V_D/V_A$  innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tab. 4; Gleichgewichtsvolumina in der Originalpublikation in atomaren Einheiten). Dieser überraschende Befund zeigt, dass jedenfalls für die drei genannten Elemente die Volumenverhältnisse nur von den Strukturen abhängen, nicht von dem jeweiligen Element und seiner Elektronenkonfiguration. Dem entsprechend ist die Berechnung über (7) einfacher und erfordert erheblich weniger Rechenaufwand.

Strukturen mit  $q > 1$  sind bisher unbekannt, ausser  $\gamma^*$ -Mangan mit  $q = 1,004$ . Die Abweichung ist wohl durch die diskontinuierliche Änderung der geometrischen Koordinationszahl von 14 auf 18 (vgl. Tab. 1) bei  $c/a = \sqrt{2} = 1,414$  bedingt ( $\gamma^*$ -Mn:  $c/a = 1,329$ ). Mit  $c/a = \sqrt{2}$  und GK = 14 errechnet sich  $q = 1,005$ , während für GK = 18 die Packungsdichte als 1 definiert ist.

Da  $q$  den Wert von 1 in keinem Fall signifikant überschreitet, sind die dichten Strukturen die dichtesten stabilen Atomanordnungen. Eine ganze Reihe verschiedener Kristallstrukturen repräsentiert diesen Zustand maximaler Dichte, der einen Grenzzustand der kondensierten Materie darzustellen scheint. Das reduzierte Atomvolumen, das jedes

Struktur	$V_A$ beob.	– $V_0$ berechnet für –			$q_s$	$q$
		Mn	Cu	Tc		
kubisch F	11,81	10,18	10,91	13,96	1	1
kubisch I		10,18	<u>10,95</u>	14,14	0,995(5)	1
Mg	14,34	10,14	10,94	13,87	1,003(4)	1
$\alpha$ -Mn	12,07	10,27	11,14	<u>14,09</u>	0,987(6)	0,988
$\beta$ -Mn	12,42	<u>10,31</u>	11,19	14,09	0,984(7)	0,986
$\alpha$ -Po		<u>10,97</u>	12,24	15,19	0,91(2)	0,906
Si		14,34	15,78	18,85	0,71(2)	0,722

Tab. 4. Atomvolumina  $V_A$  und  $V_0$  [ $\text{\AA}^3$ ] nach [13] (Vergleichswerte unterstrichen), daraus ermittelte Packungsdichten  $q_s$  (bezogen auf kubisch F; mittlere Abweichungen für die jeweils letzten Stellen in Klammern) sowie  $q = V_D/V_A$ .

Element in diesem Zustand kennzeichnet, hängt noch von Druck und Temperatur ab. Ausser den Edelgasen sind alle Elemente mit dichten Strukturen Metalle (Tab. 1), doch haben nicht alle Metalle dichte Strukturen. In den nichtdichten Strukturen metallischer Elemente (Tab. 2) ist die Packungs-

dichte der Atome bis etwa 15% niedriger als im dichten Zustand.

#### Dank

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

- |  |   |
|--|---|
| [1] W. B. Pearson: <i>The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys</i> . Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972). | [9] M. Trömel, S. Hübner, <i>Z. Kristallogr. Suppl.</i> <b>15</b> , 85 (1998).  |
| [2] M. Trömel, S. Hübner, <i>Z. Kristallogr.</i> <b>215</b> , 429-423 (2000).  | [10] M. Trömel, S. Hübner, <i>Z. Kristallogr. Suppl.</i> <b>16</b> , 99 (1999).   |
| [3] L. Pauling, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>69</b> , 542-553 (1947).   | [11] <i>Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases</i> , Hrsg. P. Villars und L.D. Calvert, 2nd. edition, ASM International, Materials Park, Ohio 1991. |
| [4] A. Werner, <i>Z. Anorg. Chem.</i> <b>3</b> , 267-330 (1893).   | [12] P. de Wolff, <i>Powder Diffraction File 17-910</i> (1965), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa., USA.  |
| [5] H. Alig, M. Trömel, <i>Z. Kristallogr.</i> <b>201</b> , 213-222 (1992).  | [13] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, <i>Europhysics Letters</i> <b>31</b> , 537-541 (1995).  |
| [6] P. Niggli, <i>Z. Kristallogr.</i> <b>65</b> , 391-415 (1927).  |   |
| [7] F.C. Frank, J.S. Kasper, <i>Acta Crystallogr.</i> <b>11</b> , 184-190 (1958).  |   |
| [8] M. Trömel, S. Hübner, <i>Z. Kristallogr. Suppl.</i> <b>15</b> , 92 (1998).   |   |