

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

Über den Zusammenhang von Kovalenzradien und Elektronegativitäten *

Von

GERHARD DERFLINGER ** und OSKAR E. POLANSKY

Zur Berechnung der Kovalenzradien wird eine neue empirische Formel (2) aufgestellt, in welche die Elektronegativitäten und ein nur von der Hauptquantenzahl der Valenzelektronen abhängiger Parameter, den wir Schalenkonstante genannt haben, eingehen. Diese Schalenkonstanten hängen einerseits mit den Elektronendichteverteilungen der Slater-Atom-Orbitale und andererseits mit den Konstanten b_{ij} der von BADGER [3] gefundenen empirischen Formel (6) für die Kraftkonstanten einfach zusammen. Ferner wird unter Zugrundelegung der Gl. (1) von SCHOMAKER und STEVENSON [10] nach der Methode der kleinsten Quadrate ein neues System von Kovalenzradien berechnet.

For the calculation of the covalent radii a new empirical function (2) is given containing the electronegativities and a parameter (called shell constant here), which depends only on the principal quantum number of the valence electrons. This parameter is simply related to the charge cloud density of the Slater atomic orbitals on the one hand and on the other hand to the bond force constants b_{ij} of BADGER'S [3] empirical function (6). Furthermore a new system of covalent radii is calculated taking as basis the function (1) of SCHOMAKER and STEVENSON [10] and using the method of least squares.

Une nouvelle formule empirique (2) est donnée pour le calcul des rayons covalents, contenant les électronégativités et un paramètre (nommé constante de couche) qui ne dépend que du nombre quantique principal des électrons de valence. Cette constante de couche est liée à la distribution de la densité électronique dans les orbitales atomiques de Slater, et aussi aux b_{ij} de la formule empirique (6) de BADGER [3] pour les constantes de force. En outre, un système nouveau de rayons covalents suivant l'équation (1) de SCHOMAKER et STEVENSON [10] est calculé par la méthode des moindres carrés.

In der vorhergehenden Arbeit [8] haben wir die empirische Formel von SCHOMAKER und STEVENSON [10] zur Berechnung von Bindungslängen

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09 | \chi_A - \chi_B | \quad (1)$$

theoretisch begründet. d_{AB} ist die Länge der zwischen den Atomen A und B bestehenden Bindung, r_A und r_B bedeuten die Kovalenzradien, χ_A und χ_B die Elektronegativitäten. Wir interessieren uns nun auch für den Zusammenhang der Kovalenzradien mit den Elektronegativitäten. In Fig. 1 sind die Kovalenzradien r für Einfachbindung gegen die Elektronegativitäten χ aufgetragen. Man sieht, daß für jede Reihe im Periodensystem die Punkte auf je einem Kurvenzug liegen. Die

* Auszugsweise bei der Jahrestagung 1962 des Vereines Österreichischer Chemiker am 12. Oktober 1962 in Wien vorgetragen. Vgl.: Österr. Chem.-Ztg. **63**, 317 (1962); Angew. Chemie **75**, 103 (1963).

** Derzeit am Institut für Statistik der Universität Wien.

Kovalenzradien fallen mit wachsender Elektronegativität, dieser Abfall wird jedoch immer geringer. Die Kurve für die Elemente der ersten Achterperiode wird bei höheren Elektronegativitäten nahezu horizontal, senkt sich jedoch wieder etwas beim Fluor. Dieser Kurvenlauf legt es nahe, die Funktion durch eine kubische Parabel mit dem Wendepunkt in der Gegend von $\chi = 3$ bis 3,5 und mit horizontaler Wendetangente anzunähern. Solch eine Funktion ist von der Form:

$$r = \rho + a(b - \chi)^3. \quad (2)$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man, daß für die erste Achterperiode die Gleichung

$$r = 0,74 + 0,055(3,2 - \chi)^3 \quad (3)$$

den Funktionsverlauf am besten wiedergibt. Überraschenderweise braucht man für die übrigen Reihen des Periodensystems die Kurve nur ein passendes Stück senkrecht nach oben zu verschieben, um sie mit den entsprechenden Punkten zur Deckung zu bringen. Die Werte von a und b bleiben somit für alle Reihen des Periodensystems konstant und betragen $a = 0,055 \text{ \AA}$ bzw. $b = 3,2$, während sich der Wert von ρ von Reihe zu Reihe ändert. Da ρ nun für diejenigen Atome, die die gleiche Valenzschale besitzen, konstant bleibt, haben wir ρ als Schalenkonstante bezeichnet. Ihre verschiedenen Werte sind in Fig. 1 angegeben. Entsprechend Gl. (2) können die Schalenkonstanten als Kovalenzradien

der hypothetischen Elemente der Elektronegativität 3,2 aufgefaßt werden. In Tab. 1 sind die nach unserer Formel (2) berechneten Kovalenzradien r_{ber} empirischen Werten r_{emp} gegenübergestellt, die meist als halbe Länge der entsprechenden homonuclearen Bindung erhalten wurden. Wenn entsprechende Meßdaten nicht vorlagen, so wurden vor allem die Längen von Bindungen des betreffenden Elementes mit Wasserstoff oder Halogenen zur Berechnung des Kovalenzradius r_{emp} herangezogen, wobei selbstverständlich gemäß Gl. (1) die Elektronegativitätskorrektur der Bindungslänge berücksichtigt wurde.

Außerdem haben wir aus den 221 in Tab. 2 angeführten Bindungslängen nach der Methode der kleinsten Quadrate die optimalen Kovalenzradien für 32 Elemente berechnet, die ebenfalls in Tab. 1 angegeben werden und mit $r_{\text{Gauß}}$ bezeichnet sind.

Jede der Bindungslängen liefert gemäß Gl. (1) eine Fehlergleichung zwischen zwei Kovalenzradien:

$$r_i + r_j = d_{ij} + 0,09 |\chi_i - \chi_j|. \quad (4)$$

Aus den 221 Fehlergleichungen erhält man in bekannter Weise die 32 Normalgleichungen für die Kovalenzradien der 32 in Betracht gezogenen Elemente und es muß schließlich ein lineares

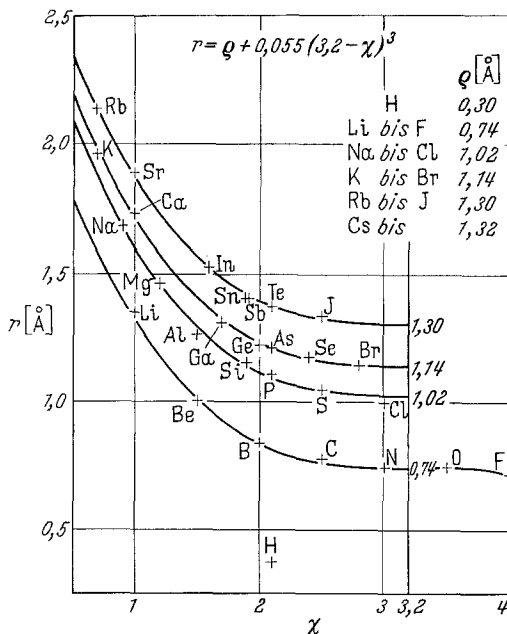


Fig. 1. Abhängigkeit des Kovalenzradius r von der Elektronegativität χ

Gleichungssystem von 32 Gleichungen mit 32 Unbekannten gelöst werden. Diese Rechnungen wurden an der elektronischen Rechenanlage des Institutes für Statistik der Universität Wien durchgeführt.

In Tab. 1 sind ferner auch die verwendeten Elektronegativitäten angegeben. In wenigen Fällen haben wir Elektronegativitätswerte verwendet, die etwas von

Tabelle 1. Kovalenzradien (in Ångström)

	<i>H</i> 2,1						
r_{ber}	0,370						
r_{emp}	0,37						
$r_{Gau\beta}$	0,354						
	<i>Li</i> 1,0	<i>Be</i> 1,5	<i>B</i> 2,0	<i>C</i> 2,5	<i>N</i> 3,0	<i>O</i> 3,5	<i>F</i> 4,0
r_{ber}	1,326	1,010	0,835	0,759	0,740	0,739	0,712
r_{emp}	1,34	1,03	0,83	0,77	0,74	0,74	0,71
$r_{Gau\beta}$	1,337	1,043	0,825	0,780	0,745	0,728	0,702
	<i>Na</i> 0,9	<i>Mg</i> 1,2	<i>Al</i> 1,5	<i>Si*</i> 1,9	<i>P</i> 2,1	<i>S</i> 2,5	<i>Cl</i> 3,0
r_{ber}	1,689	1,460	1,290	1,141	1,093	1,039	1,020
r_{emp}	1,54	1,44	1,26	1,16	1,10	1,04	0,99
$r_{Gau\beta}$	1,672	1,426	1,273	1,125	1,090	1,031	1,018
	<i>K*</i> 0,7	<i>Ca</i> 1,0	<i>Ga</i> 1,7	<i>Ge*</i> 1,9	<i>As*</i> 2,1	<i>Se</i> 2,4	<i>Br</i> 2,8
r_{ber}	1,999	1,726	1,326	1,261	1,213	1,168	1,144
r_{emp}	1,96	1,73	1,3	1,22	1,21	1,17	1,14
$r_{Gau\beta}$	1,984	1,747	1,287	1,208	1,217	1,167	1,145
	<i>Rb*</i> 0,7	<i>Sr</i> 1,0	<i>In</i> 1,6	<i>Sn*</i> 1,9	<i>Sb*</i> 1,9	<i>Te</i> 2,1	<i>J</i> 2,5
r_{ber}	2,159	1,886	1,525	1,421	1,421	1,373	1,319
r_{emp}	2,14	1,88	1,52	1,40	1,40	1,37	1,33
$r_{Gau\beta}$	2,100	1,891	1,527	1,404	1,401	1,388	1,344
	<i>Cs*</i> 0,6	<i>Ba</i> 0,9	<i>Tl</i> 1,5	<i>Pb</i> 1,6			
r_{ber}	2,287	1,989	1,590	1,544			
r_{emp}	2,26	1,97	1,59	1,56			
$r_{Gau\beta}$	2,241	1,984	1,586				

$$r_{ber} = q + 0,055 (3,2 - \chi)^3.$$

r_{emp} empirischer Kovalenzradius, im allgemeinen gleich $1/2 d_{AA}$.

$r_{Gau\beta}$... beste Kovalenzradien, aus 221 Bindungslängen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

* Bei diesen Elementen wurden Elektronegativitäten verwendet, die von den Werten PAULINGS abweichen.

den Paulingschen Werten abweichen. So rechnen wir bei den Alkalimetallen *K*, *Rb* und *Cs* mit Elektronegativitäten, die ein Zehntel kleiner sind als die Paulingschen. Wie man in Fig. 1 sieht, verläuft in der Gegend dieser kleinen Elektronegativitäten die Kurve für die Kovalenzradien schon recht steil, die Funktion ist also bereits gegen kleine Elektronegativitätsänderungen recht empfindlich. Für Kalium erhält man beispielsweise mit der Elektronegativität 0,8 einen zu kleinen Kovalenzradius, setzt man 0,7 in die Formel (2) ein, so bekommt man einen

Tabelle 2. Bindungslängen, die zur Berechnung der optimalen Kovalenzradien $r_{Ga\alpha\beta}$ verwendet wurden [12]

Bindung	in	d (in Å)	Bindung	in	d (in Å)
<i>Li</i> — <i>Li</i>	<i>Li</i> ₂	2,6725	<i>Al</i> — <i>Br</i>	<i>AlBr</i>	2,295
<i>Li</i> — <i>H</i>	<i>LiH</i>	1,59535	<i>Al</i> — <i>Br</i>	<i>Al</i> ₂ <i>Br</i> ₆	2,21
<i>Na</i> — <i>H</i>	<i>NaH</i>	1,8873	<i>Al</i> — <i>Br</i>	<i>Al</i> ₂ <i>Br</i> ₆	2,33
<i>Na</i> — <i>Cl</i>	<i>NaCl</i>	2,51	<i>Al</i> — <i>J</i>	<i>Al</i> ₂ <i>J</i> ₆	2,53
<i>Na</i> — <i>Br</i>	<i>NaBr</i>	2,64	<i>Al</i> — <i>J</i>	<i>Al</i> ₂ <i>J</i> ₆	2,58
<i>Na</i> — <i>J</i>	<i>NaJ</i>	2,90	<i>Al</i> — <i>H</i>	<i>AlH</i>	1,64822
<i>K</i> — <i>K</i>	<i>K</i> ₂	3,923	<i>Ga</i> — <i>Cl</i>	<i>GaCl</i>	2,208
<i>K</i> — <i>H</i>	<i>KH</i>	2,244	<i>Ga</i> — <i>Cl</i>	<i>Ga</i> ₂ <i>Cl</i> ₆	2,22
<i>K</i> — <i>Cl</i>	<i>KCl</i>	2,79	<i>Ga</i> — <i>Br</i>	<i>Ga</i> ₂ <i>Br</i> ₆	2,34
<i>K</i> — <i>Br</i>	<i>KBr</i>	2,94	<i>Ga</i> — <i>J</i>	<i>GaJ</i> ₃	2,50
<i>K</i> — <i>J</i>	<i>KJ</i>	3,23	<i>In</i> — <i>C</i>	<i>In</i> (<i>CH</i> ₃) ₃	2,46
<i>Rb</i> — <i>H</i>	<i>RbH</i>	2,367	<i>In</i> — <i>H</i>	<i>InH</i>	1,8376
<i>Rb</i> — <i>Cl</i>	<i>RbCl</i>	2,89	<i>In</i> — <i>F</i>	<i>InF</i>	1,9847
<i>Rb</i> — <i>Br</i>	<i>RbBr</i>	3,06	<i>In</i> — <i>Cl</i>	<i>In</i> ₂ <i>Cl</i> ₆	2,46
<i>Rb</i> — <i>J</i>	<i>RbJ</i>	3,26	<i>In</i> — <i>Br</i>	<i>In</i> ₂ <i>Br</i> ₆	2,58
<i>Cs</i> — <i>H</i>	<i>CsH</i>	2,494	<i>In</i> — <i>J</i>	<i>In</i> ₂ <i>J</i> ₆	2,76
<i>Cs</i> — <i>Cl</i>	<i>CsCl</i>	3,06	<i>In</i> — <i>J</i>	<i>InJ</i> ₃	2,86
<i>Cs</i> — <i>Br</i>	<i>CsBr</i>	3,14	<i>Tl</i> — <i>H</i>	<i>TlH</i>	1,870
<i>Cs</i> — <i>J</i>	<i>CsJ</i>	3,41	<i>Tl</i> — <i>F</i>	<i>TlF</i>	2,0844
			<i>Tl</i> — <i>Cl</i>	<i>TlCl</i>	2,4848
<i>Be</i> — <i>H</i>	<i>BeH</i>	1,3431	<i>Tl</i> — <i>Br</i>	<i>TlBr</i>	2,6181
<i>Mg</i> — <i>H</i>	<i>MgH</i>	1,7306	<i>Tl</i> — <i>J</i>	<i>TlJ</i>	2,8136
<i>Ca</i> — <i>H</i>	<i>CaH</i>	2,002			
<i>Sr</i> — <i>H</i>	<i>SrH</i>	2,1455	<i>C</i> — <i>C</i>	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆	1,536
<i>Ba</i> — <i>H</i>	<i>BaH</i>	2,2318	<i>C</i> — <i>C</i>	<i>Adamantan</i>	1,54
			<i>C</i> — <i>C</i>	<i>Diamant</i>	1,54452
<i>B</i> — <i>C</i>	<i>B</i> (<i>CH</i> ₃) ₃	1,56	<i>C</i> — <i>C</i>	<i>Toluol</i>	1,52
<i>B</i> — <i>N</i>	<i>Borazol</i>	1,44	<i>C</i> — <i>Si</i>	<i>CH</i> ₃ <i>SiH</i> ₃	1,857
<i>B</i> — <i>N</i>	<i>B</i> ₂ <i>H</i> ₇ <i>N</i> a)	1,50	<i>C</i> — <i>Si</i>	<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>SiH</i> ₃	1,84
<i>B</i> — <i>O</i>	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ <i>B</i> ₃ <i>O</i> ₃ b)	1,39	<i>C</i> — <i>Ge</i>	(<i>CH</i> ₃) ₄ <i>Ge</i>	1,98
<i>B</i> — <i>P</i>	<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₂₁ <i>B</i> ₃ <i>P</i> ₃ c)	1,94	<i>C</i> — <i>Sn</i>	(<i>CH</i> ₃) ₄ <i>Sn</i>	2,18
<i>B</i> — <i>H</i>	<i>BH</i>	1,2325	<i>C</i> — <i>Sn</i>	<i>CH</i> ₃ <i>SnH</i> ₃	2,143
<i>B</i> — <i>H</i>	<i>B</i> ₂ <i>H</i> ₆	1,187	<i>C</i> — <i>N</i>	<i>CH</i> ₃ <i>NH</i> ₂	1,474
<i>B</i> — <i>Cl</i>	<i>BCl</i> ₃	1,73	<i>C</i> — <i>N</i>	(<i>CH</i> ₃) ₂ <i>NH</i>	1,46
<i>B</i> — <i>Cl</i>	<i>B</i> ₃ <i>N</i> ₃ <i>Cl</i> ₃ <i>H</i> ₃ d)	1,78	<i>C</i> — <i>N</i>	(<i>CH</i> ₃) ₃ <i>N</i>	1,47
<i>B</i> — <i>Br</i>	<i>BBr</i> ₃	1,87	<i>C</i> — <i>P</i>	(<i>CH</i> ₃) ₃ <i>P</i>	1,87
<i>B</i> — <i>Br</i>	<i>BBr</i>	1,887	<i>C</i> — <i>As</i>	(<i>CH</i> ₃) ₃ <i>As</i>	1,98
<i>Al</i> — <i>Cl</i>	<i>AlCl</i>	2,138	<i>C</i> — <i>O</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	1,428
<i>Al</i> — <i>Cl</i>	<i>Al</i> ₂ <i>Cl</i> ₆	2,06	<i>C</i> — <i>O</i>	(<i>CH</i> ₃) ₂ <i>O</i>	1,42
<i>Al</i> — <i>Cl</i>	<i>Al</i> ₂ <i>Cl</i> ₆	2,21	<i>C</i> — <i>S</i>	<i>CH</i> ₃ <i>SH</i>	1,8177

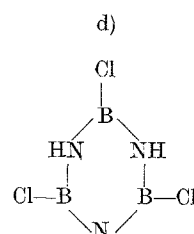
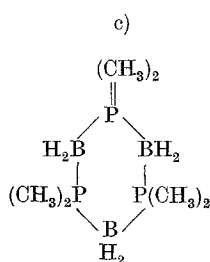
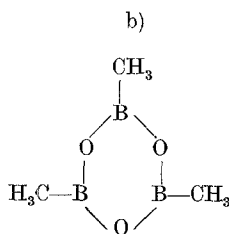
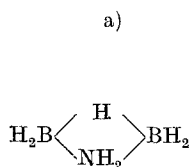


Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bindung	in	d (in Å)	Bindung	in	d (in Å)
$C - S$	$(CH_3)_2S$	1,82	$Ge - Br$	GeH_3Br	2,298
$C - Se$	$(CH_3)_2Se$	1,977	$Ge - J$	GeJ_4	2,50
$C - H$	CH_4	1,0910	$Sn - Cl$	$SnCl_4$	2,30
$C - H$	C_2H_4	1,07	$Sn - Cl$	CH_3SnCl_3	2,32
$C - H$	C_6H_6	1,084	$Sn - Cl$	$(CH_3)_2SnCl_2$	2,34
$C - H$	C_2H_2	1,0637	$Sn - Cl$	$(CH_3)_3SnCl$	2,37
$C - F$	CF_4	1,323	$Sn - Br$	$SnBr_4$	2,44
$C - F$	CHF_3	1,332	$Sn - Br$	CH_3SnBr_3	2,45
$C - F$	CH_2F_2	1,358	$Sn - Br$	$(CH_3)_2SnBr_2$	2,48
$C - F$	CH_3F	1,385	$Sn - Br$	$(CH_3)_3SnBr$	2,49
$C - F$	C_2F_4	1,313	$Sn - J$	SnJ_4	2,64
$C - F$	CH_3COF	1,37	$Sn - J$	CH_3SnJ_3	2,68
$C - F$	C_2H_5F	1,375	$Sn - J$	$(CH_3)_2SnJ_2$	2,69
$C - Cl$	CCl_4	1,766	$Sn - J$	$(CH_3)_3SnJ$	2,72
$C - Cl$	$CHCl_3$	1,767	$Sn - H$	SnH_4	1,700
$C - Cl$	CH_2Cl_2	1,7724			
$C - Cl$	CH_3Cl	1,781			
$C - Cl$	C_2Cl_4	1,72	$N - N$	N_2H_4	1,47
$C - Cl$	CH_3COCl	1,77	$N - O$	NH_2OH	1,46
$C - Cl$	CH_2CHCl	1,736	$N - OH$	HNO_3	1,41
$C - Br$	CBr_4	1,942	$N - OH$	HNO_2	1,46
$C - Br$	CF_3Br	1,908	$N - S$	N_4S_4	1,74
$C - Br$	$CHBr_3$	1,930	$N - H$	NH_3	1,015
$C - Br$	CH_2Br_2	1,907	$N - H$	HN_3	1,021
$C - J$	CJ_4	2,15	$N - H$	NH	1,038
$C - J$	CHJ_3	2,12	$N - F$	NF_3	1,371
$C - J$	CH_2J_2	2,12	$N - F$	NO_2F	1,35
$C - J$	CH_3J	2,139	$N - Cl$	$NHCl_2$	1,76
$C - J$	CH_2CHJ	2,092	$N - Cl$	NH_2Cl	1,77
$Si - Si$	Si_2H_6	2,32	$N - Cl$	NO_2Cl	1,794
$Si - N$	$(SiH_3)_3N$	1,738	$P - P$	P	2,18
$Si - H$	SiH_4	1,4798	$P - P$	P_4	2,21
$Si - H$	SiH_3F	1,46	$P - O$	P_4O_6	1,65
$Si - H$	$SiHF_3$	1,455	$P - O$	P_4O_{10}	1,62
$Si - H$	SiH_3Cl	1,483	$P - S$	P_4S_{10}	2,085
$Si - Cl$	$SiCl_4$	2,01	$P - H$	PH_3	1,4206
$Si - Cl$	$SiHCl_3$	2,021	$P - Cl$	PCl_3	2,043
$Si - Cl$	SiH_2Cl_2	2,02	$P - Cl$	$(PNCl_2)_3$	1,97
$Si - Cl$	SiH_3Cl	2,0497	$P - Br$	PBr_3	2,18
$Si - Br$	$SiBr_4$	2,15	$P - J$	PJ_3	2,43
$Si - Br$	$SiHBr_3$	2,16	$As - As$	As_4	2,44
$Si - Br$	SiH_3Br	2,209	$As - O$	As_4O_6	1,78
$Si - Br$	$SiBrF_3$	2,153	$As - S$	As_4S_6	2,25
$Si - J$	SiJ_4	2,43	$As - H$	AsH_3	1,5192
$Si - J$	SiH_3J	2,433	$As - F$	AsF_3	1,712
$Ge - Ge$	Ge_2H_6	2,41	$As - Cl$	$AsCl_3$	2,161
$Ge - H$	GeH_4	1,527	$As - Br$	$AsBr_3$	2,33
$Ge - H$	GeH_3Cl	1,52	$As - J$	AsJ_3	2,55
$Ge - H$	$GeHCl_3$	1,55	$Sb - H$	SbH_3	1,7073
$Ge - Cl$	$GeCl_4$	2,08	$Sb - Cl$	$SbCl_3$	2,325
$Ge - Cl$	$GeHCl_3$	2,1139	$Sb - Br$	$SbBr_3$	2,51
$Ge - Br$	$GeBr_4$	2,29	$Sb - J$	SbJ_3	2,67

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bindung	in	d (in Å)	Bindung	in	d (in Å)
$O - O$	H_2O_2	1,49	$Te - F$	TeF_6	1,84
$O - H$	H_2O	0,9584	$Te - Cl$	$TeCl_2$	2,36
$O - H$	H_2O_2	0,97	$Te - Cl$	$TeCl_4$	2,33
$O - H$	CH_3OH	0,967	$Te - Br$	$TeBr_2$	2,51
$O - F$	OF_2	1,418			
$O - Cl$	Cl_2O	1,701			
$O - S$	F_3SOOSF_5	1,66	$H - H$	H_2	0,7415
$S - S$	S_8	2,07	$H - F$	HF	0,9170
$S - S$	H_2S_2	2,05	$H - Cl$	HCl	1,27456
$S - H$	H_2S	1,3455	$H - Br$	HBr	1,41443
$S - H$	CH_3SH	1,3291	$H - J$	HJ	1,6165
$S - F$	SF_6	1,58	$F - F$	F_2	1,4177
$S - F$	SOF_2	1,585	$F - Cl$	ClF	1,6281
$S - F$	SO_2F_2	1,570	$F - Cl$	ClF_3	1,698
$S - Cl$	SCl_2	1,99	$F - Cl$	ClF_3	1,598
$S - Cl$	$SOCl_2$	2,07	$F - Br$	BrF	1,7556
$S - Cl$	SO_2Cl_2	1,99	$Cl - Cl$	Cl_2	1,988
$Se - Se$	Se_8	2,32	$Cl - Br$	$BrCl$	2,138
$Se - H$	H_2Se	1,47	$Cl - J$	JCl	2,32070
$Se - F$	SeF_6	1,70	$Br - Br$	Br_2	2,2836
$Se - F$	SeF_4	1,765	$J - J$	J_2	2,6666

besseren Wert, der jedoch bereits ein wenig größer ist als der empirische Kovalenzradius. Ähnlich verhält es sich bei Rb und Cs . Da bei den Alkalimetallen überdies nur wenige Meßdaten vorliegen und die betreffenden Bindungen beträchtlich von der idealen kovalenten Bindung abweichen, ist der erwähnten Diskrepanz unter Umständen keine Bedeutung beizumessen. Anders verhält es sich bei den Elementen Si , Ge , Sn , As , Sb , wo wir mit etwas höheren Elektronegativitäten rechnen, um gute Kovalenzradien zu bekommen. Verschiedene Autoren [2, 4, 6, 7, 9] sind der Ansicht, daß die von PAULING für diese Elemente angegebenen Werte zu klein sind. Die erste Spalte der Tab. 3 enthält die Paulingschen Elektronegativitäten

Tabelle 3. Elektronegativitäten

	PAULING	PRITCHARD u. SKINNER [9]	Diese Arbeit
Si	1,8	1,8—1,9	1,9
Ge	1,7	1,8—1,9	1,9
Sn	1,7	1,8—1,9	1,9
As	2,0	2,0	2,1
Sb	1,8	1,9	2,0
Ga	—	1,6	1,7
In	—	1,5	1,6
Tl	—	1,4	1,5

der genannten Elemente, die zweite Spalte diejenigen Werte, welche PRITCHARD und SKINNER in ihrer zusammenfassenden Abhandlung über die Elektronegativitäten [9] als die besten bezeichnen, und die dritte Spalte schließlich die von uns verwendeten Werte. In den beiden letzten Spalten werden auch die Elemente Ga , In und Tl , für die PAULING keine Elektronegativitäten angibt, angeführt.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die nach der Formel (2) berechneten Kovalenzradien r_{ber} gut mit den empirischen Kovalenzradien r_{emp} bzw. $r_{Gau\beta}$ übereinstimmen. Eine größere Diskrepanz tritt nur beim Na auf. Hier fällt offenbar der Bindungsabstand im Na_2 -Molekül, auf Grund dessen r_{emp} berechnet wurde, aus der Reihe. Zieht man nämlich die Abstände in den Natriumhalogenid-Gasmolekeln bzw. im NaH zur Berechnung des Kovalenzradius heran, so erhält man einen Wert, der mit dem nach Gl. (2) berechneten Radius r_{ber} gut übereinstimmt. Aus diesem Grund wurde auch der Na_2 -Abstand bei der Berechnung der optimalen Kovalenzradien $r_{Gau\beta}$ nicht berücksichtigt.

Die Kovalenzradien sind zunächst reine Rechengrößen. Es ist jedoch klar, daß diese mit der Elektronendichteverteilung insbesondere der Elektronen der Valenzschale eng zusammenhängen müssen. Eine rohe, aber dennoch recht gute Abschätzung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen wird durch die Slater-Atomorbitale gegeben. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Abstand r ist gleich:

$$W = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \psi^* \psi r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \left(\frac{2Z'}{n'}\right)^{2n'+1} \cdot \frac{1}{\Gamma(2n'+1)} r^{2n'} e^{-\frac{2Z'}{n'}r} \quad (5)$$

Z' ist die effektive Kernladungszahl nach SLATER, n' ist die effektive Hauptquantenzahl. Es ist nun sehr naheliegend, Zusammenhänge zwischen den Kovalenzradien und den Slater-Atomorbitalen zu suchen. Von besonderem Interesse sind dabei die Schalenkonstanten ρ , die als die Kovalenzradien der hypothetischen Elemente der Elektronegativität $\chi = 3,2$ aufgefaßt werden können. Wir bestimmten daher durch Interpolation bzw. Extrapolation die der Elektronegativität $\chi = 3,2$ entsprechenden effektiven Kernladungszahlen $Z'_{\chi=3,2}$, die in Fig. 2 angegeben sind*.

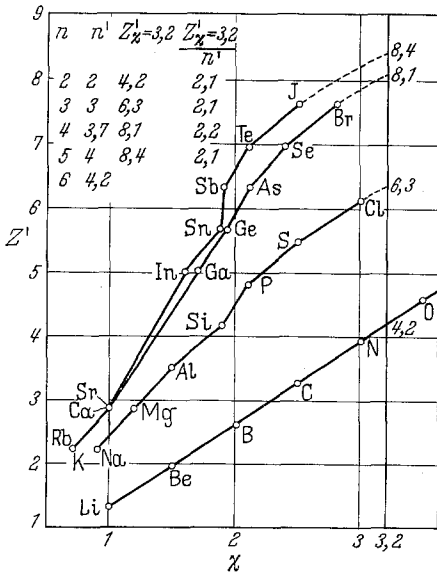


Fig. 2. Effektive Kernladungszahl Z' und Elektronegativität χ

In Fig. 3 sind die nach Gl. (5) berechneten radialen Ladungsdichteverteilungen für $\chi = 3,2$ dargestellt. Gleichzeitig sind auch die Schalenkonstanten ρ eingetragen. Die Prozentzahlen in den einzelnen Diagrammen geben an, wieviel Ladung sich jeweils jenseits der Schalenkonstanten befindet, es sind in allen Fällen etwa 30%. Auch die Differenz zwischen dem Radius maximaler Aufent-

* Es fällt auf, daß diese Werte $Z'_{\chi=3,2}$ proportional der effektiven Hauptquantenzahl n' sind. Der Orbitalexponent $Z'_{\chi=3,2}/n'$ ist also für die Atome der Elektronegativität $\chi = 3,2$ immer der gleiche. Daraus folgt, daß auch die Energie der Slaterorbitale für die Atome der Elektronegativität 3,2 unabhängig von der Hauptquantenzahl immer gleich groß ist. Sie beträgt in atomaren Einheiten $-(Z'/n')^2/2$.

haltungswahrscheinlichkeit r_{max} und der Schalenkonstanten ρ variiert nicht stark, sie beträgt immer ungefähr $1/4 \text{ \AA}$.

In Fig. 4 sind sowohl die Kovalenzradien als auch die Abstände maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit r_{max} der Elemente der ersten Achterperiode gegen die Elektronegativität aufgetragen. Für die übrigen Perioden sind die Kurven nur ein entsprechendes Stück nach oben verschoben zu denken. Der Übersichtlichkeit wegen sind diese Kurven jedoch nicht eingezeichnet. Die Kurve für die Kovalenzradien ist die schon besprochene kubische Parabel, die Abhängigkeit der r_{max} von der Elektronegativität wird durch eine gleichseitige Hyperbel* dargestellt. Beide Kurven zeigen in dem uns interessierenden Gebiet denselben Verlauf, die Hyperbel ist jedoch wesentlich steiler. Und zwar aus folgendem Grund: Wenn wir von Elementen höherer Elektronegativität zu solchen niedriger Elektronegativität gehen, so wird die Zahl der zur Abstoßung beitragenden Elektronen in der Valenzschale immer kleiner, was zur Folge hat, daß der Kovalenzradius bei abnehmender Elektronegativität nicht in dem Maß anwächst wie der Radius maximaler Ladungsdichte. Bei den Alkalimetallen schließlich werden die Abstoßungskräfte nur durch die Elektronen der nächstinneren Schale verursacht. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß die nach Gl. (2) berechneten Kovalenzradien der Alkalimetalle durchweg um etwa $0,1 \text{ \AA}$ größer sind als die Van der

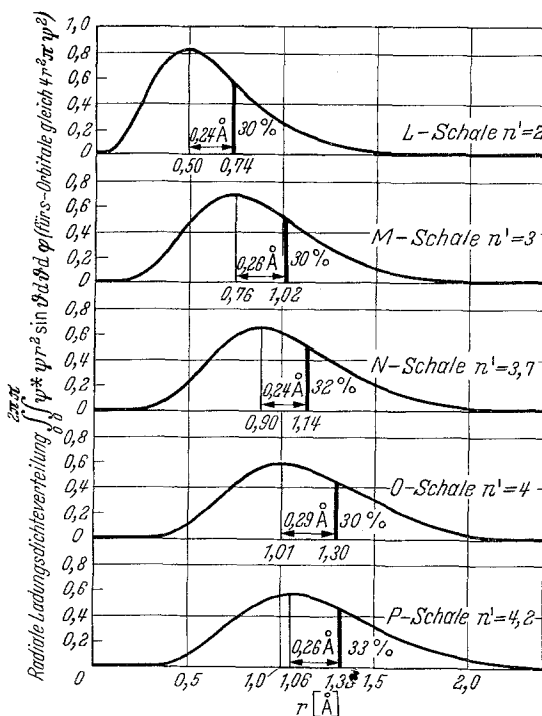


Fig. 3. Radiale Ladungsdichteverteilung in Slater-Atomorbitalen

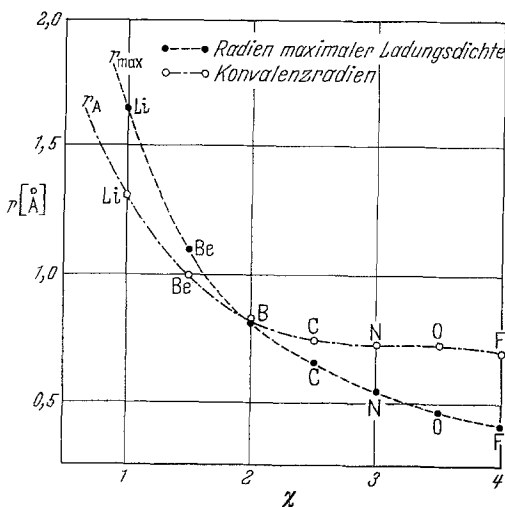


Fig. 4. Radien maximaler Ladungsdichte der Slater-Atomorbitale und Kovalenzradien als Funktion der Elektronegativität

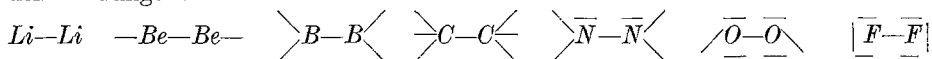
* Exakt stimmt das nur für die erste Periode ($n = 2$), wo die effektive Kernladungszahl Z' streng proportional der Elektronegativität ist (vgl. Fig. 2); bei den höheren Perioden treten geringe Abweichungen von der gleichseitigen Hyperbel auf, die aber die grundsätzlichen Erwägungen nicht beeinflussen.

Waalsschen Radien der Edelgase mit der um eins kleineren Ordnungszahl, wie aus Tab. 4 hervorgeht.

Tabelle 4. Kovalenzradien der Alkalimetalle und Edelgasradien (in Å):

Edelgas	r_{Waalss}	Metall	r_{cov}	Differenz
He	1,22	Li	1,33	0,11
Ne	1,60	Na	1,69	0,09
Ar	1,92	K	2,00	0,08
Kr	1,98	Rb	2,16	0,18
X	2,18	Cs	2,29	0,11

Bei Elektronegativitäten über 3 wird die Kurve für die Kovalenzradien (siehe Fig. 1 und 4) praktisch horizontal. Um das zu erklären, betrachten wir die folgenden Bindungen:



Beginnend mit der fünften Gruppe, in der ersten Reihe also vom Stickstoff an, werden einsame Elektronenpaare in die Valenzschale eingebaut. Diese tragen nun, da sie nicht durch ein drittes Atom von der betrachteten Bindung wegpolarisiert werden, in erhöhtem Maß zur Abstoßung bei, was dazu führt, daß der Kovalenzradius trotz Erhöhung der Elektronegativität nicht mehr abnimmt. Dieser Effekt ist aber nur in der ersten Periode ausgeprägt, denn in den höheren Perioden können auch *d*-Orbitale zur Hybridisierung mitbenützt werden, wodurch die Elektronen sozusagen mehr Ausweichmöglichkeiten besitzen. Unsere Formel (2) wird aber davon nicht mehr betroffen, da in diesen Reihen die Elektronegativitäten nicht den Wert 3 überschreiten; die nach Gl. (2) in Fig. 1 zu erwartenden Punkte fallen daher nicht mehr in den nahezu horizontalen Bereich der Kurven.

Die Schalenkonstanten ρ hängen auch mit den Konstanten b_{ij} der von R. M. BADGER [3] aufgestellten Beziehung (6) für die Kraftkonstanten einfach zusammen.

$$f^{\frac{1}{3}} = \frac{C}{d_0 - b_{ij}} \quad (6)$$

Diese Konstanten werden in Gl. (6) vom Gleichgewichtsabstand d_0 als Korrektur für die Atomrümpfe abgezogen. Die b_{ij} sind nur von den Reihen im Periodensystem i und j , in denen die beiden an der Bindung beteiligten Atome stehen, abhängig. Sie sind außerdem annähernd additiv, können also als Summe von zwei, i bzw. j entsprechenden Rumpfradien s_i und s_j dargestellt werden. Wir fanden nun, daß b_{ij} ungefähr gleich der um 0,80 Å verminderten Summe der beiden i und j entsprechenden Schalenkonstanten ist,

$$b_{ij} = \rho_i + \rho_j - 0,80 \text{ Å} \quad (7)$$

woraus folgt, daß die einer bestimmten Reihe i entsprechende Schalenkonstante ρ_i immer um etwa 0,40 Å größer ist als der jeweilige Rumpfradius s_i . In Tab. 5 sieht man, daß Gl. (7) recht gut erfüllt ist.

Setzt man in Gl. (1) für die Kovalenzradien den Ausdruck (2) ein, so erhält man zur Berechnung der Länge d_{AB} (in Å) der zwischen den Atomen A und B bestehenden Einfachbindung die Formel

$$d_{AB} = \rho_A + \rho_B + 0,055 [(3,2 - \chi_A)^3 + (3,2 - \chi_B)^3] - 0,09 |\chi_A - \chi_B| \quad (8)$$

Tabelle 5. Zusammenhang der Konstanten b_{ij} der Badger-Regel mit den Schalenkonstanten ρ

i	j	ρ_i	ρ_j	$b_{ij, \text{ber}}$	b_{ij} (nach BADGER)
1	1	0,74	0,74	0,68	0,68
1	2	0,74	1,02	0,96	0,94
1	3	0,74	1,14	1,08	1,06
1	4	0,74	1,30	1,24	1,18
1	5	0,74	1,32	1,26	1,26
2	2	1,02	1,02	1,24	1,25
2	3	1,02	1,14	1,36	—
2	4	1,02	1,30	1,52	1,48
2	5	1,02	1,32	1,54	—
3	3	1,14	1,14	1,48	1,48
3	4	1,14	1,30	1,64	—
3	5	1,14	1,32	1,66	—
4	4	1,30	1,30	1,80	1,76
4	5	1,30	1,32	1,82	—
5	5	1,32	1,32	1,84	—

$$b_{ij, \text{ber}} = \rho_i + \rho_j - 0,80$$

in welcher nur Elektronegativitäten und Schalenkonstanten vorkommen.

Man kann umgekehrt Gl. (8) dazu benutzen, um aus bekannten Bindungslängen Elektronegativitäten zu bestimmen. So lassen sich z. B. aus den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslängen für die verschiedenen Hybridisierungszustände des C-Atoms folgende Elektronegativitäten errechnen:

$$\begin{array}{ll} C(sp^3) & 2,45 \\ C(sp^2) & 2,6 \\ C(sp) & 2,7 \end{array}$$

Es können allerdings dazu kaum andere Bindungslängen als die von C—H-Bindungen herangezogen werden, weil es nicht möglich ist, die bei anderen Bindungen auftretenden konjugativen bzw. hyperkonjugativen Effekte sauber von den Elektronegativitätseffekten abzutrennen.

Eine andere Formel, die Kovalenzradien und Elektronegativitäten in Zusammenhang bringt, stammt von GORDY [5]:

$$\chi = 0,50 + 0,31 \frac{N+1}{r}. \quad (9)$$

Außer diesen beiden Größen kommt in Gl. (9) noch die Zahl der Elektronen der Valenzschale N vor. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Formel (9) von GORDY mit unserer Gl. (2), die als dritte veränderliche Größe die Schalenkonstante ρ enthält, nicht unmittelbar verglichen werden kann. Da, wie man sich leicht überzeugen kann, der aus Gl. (9) folgende Differentialquotient $(dr/d\chi)_{N=\text{konst.}}$ stets größer ist als der aus Gl. (2) folgende $(dr/d\chi)_{\rho=\text{konst.}}$, eignet sich Gl. (9) weniger gut zur Berechnung von Kovalenzradien aus Elektronegativitäten wie Gl. (2). Vielmehr hat GORDY seine Formel (9) zur Berechnung von Elektronegativitäten aus Kovalenzradien verwendet, wozu wiederum unsere Gl. (2) weniger geeignet erscheint. Die von GORDY nach Gl. (9) berechneten Elektronegativitäten stimmen recht gut mit den Werten PAULINGS überein.

Formeln, die der Gordyschen Gleichung (9) ähnlich sind, wurden von LIU [11] bzw. ALLRED und ROCHOW [1] angegeben.

Wir danken den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Wien, den Herren Prof. Dr. F. WESSELY und Prof. Dr. H. NOWOTNY, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Dem Vorstand des Institutes für Statistik der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. S. SAGOROFF, danken wir für die Benützung der elektronischen Rechananlage.

Literatur

- [1] ALLRED, A. L., and E. G. ROCHOW: J. inorg. nuclear Chem. **5**, 264 (1958).
- [2] — — J. inorg. nuclear Chem. **5**, 269 (1958).
- [3] BADGER, R. M.: J. chem. Physics **2**, 128 (1934).
- [4] GORDY, W., and W. J. O. THOMAS: J. chem. Physics **24**, 439 (1956).
- [5] — Physic. Rev. **69**, 604 (1946).
- [6] HUGGINS, M. L.: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4123 (1953).
- [7] LITTLE, Jr., E. J., and M. M. JONES: J. chem. Educ. **37**, 231 (1960).
- [8] POLANSKY, O. E., u. G. DERFLINGER: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 308 (1963).
- [9] PRITCHARD, H. O., and H. A. SKINNER: Chem. Rev. **55**, 745 (1955).
- [10] SCHOMAKER, V., and D. P. STEVENSON: J. Amer. chem. Soc. **63**, 37 (1941).
- [11] TSUN HSIE LIU: J. Chinese chem. Soc. **9**, 119 (1942), kurz referiert von PRITCHARD, H. O., and H. A. SKINNER: Chem. Rev. **55**, 761 (1955).
- [12] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; The Chemical Society, London 1958.

(Eingegangen am 3. April 1963)