

Zur Kristallstruktur des Ammonium- und Natriumfluorids

KARL HENSEN

Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Eingegangen am 15. Januar 1970

On the Crystal Structure of Ammonium- and Sodiumfluoride

By means of a model calculation a determination of the lattice structure and the lattice constants of ammoniumfluoride and the isoelectronic sodiumfluoride has been carried out. Of the lattice types discussed (sodiumchloride- and wurtzite structure) the calculation predicts in each case the correct type as the most stable one, as it is realized in nature. The calculated lattice constants agree very well with the experimental results.

Im Rahmen einer Modellrechnung wird eine Bestimmung der Gitterstruktur und der Gitterkonstanten von Ammoniumfluorid und dem isoelektronischen Natriumfluorid durchgeführt. Unter den zur Konkurrenz zugelassenen Gittertypen Kochsalz- und Wurtzitstruktur wählt die Rechnung jeweils den in der Natur realisierten Typ als stabilsten aus. Für die Gitterkonstanten ergeben sich gute Werte.

Par un calcul de modèle on a déterminé la structure de réseau et les constantes correspondantes du fluorure d'ammonium et fluorure de sodium isoelectronique. Le calcul prédit dans chaque cas le type de réseau le plus stable (entre les structures de type chlorure de sodium ou wurtzite) et c'est bien celui réalisé dans la nature. Les constantes de réseau calculées sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement.

Einleitung

In einigen früheren Arbeiten konnte die Aussagekraft eines quantenmechanischen Modells [1–4], das die Moleküle bzw. Kristalle aus Slater-Ionen mit abgeschlossener Edelgasschale aufbaut und die Wechselwirkung zwischen den Ionen nach statistischen Ansätzen berücksichtigt, gezeigt werden.

In dieser Arbeit werden die Vorstellungen auf zwei isoelektronische Systeme, das Ammoniumfluorid und das Natriumfluorid übertragen.

Ammoniumfluorid

Die Fluoride sämtlicher Alkalimetalle kristallisieren im Kochsalzgitter. Es ist daher zunächst sehr überraschend, daß das Ammoniumfluorid die Struktur des Wurtzitgitters realisiert. Zwischen einem Ammoniumstickstoffatom und den dieses tetraedrisch umgebenden vier Fluoridionen vermögen die vier Wasserstoffatome N–H–F-Brückenbindungen aufzubauen. So liegt die Vermutung recht nahe, in dieser Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbindung die Begründung für das Auftreten des beim Ammoniumfluorid offensichtlich stabileren Wurtzitgitters zu suchen. Die energetischen Verhältnisse in diesem Falle zu untersuchen, erschien mit Hilfe des nun schon in einigen anderen Fällen bewährten Modells erfolgversprechend:

Aufgebaut wird der Ammoniumfluoridkristall aus den Ammoniumionen, welche ihrerseits nach dem Pseudoneonmodell [5] behandelt werden, und den sie in erster Sphäre oktaedrisch (im Kochsalzgitter) bzw. tetraedrisch (im Wurtzitgitter) umgebenden Fluoridionen. Letztere besitzen ebenfalls die Elektronenkonfiguration des Neonatoms.

Da die Ammoniumionen eine relativ große räumliche Ausdehnung zeigen, ist es bei ihnen sicherlich nicht zu rechtfertigen, die Elektronenwechselwirkung zwischen gleichartigen Ionen nur auf die Anionen zu beschränken, wie dies von Hartmann u. Mosch [1] für das Berylliumkarbid angenommen werden durfte. Es gilt also, auch die Wechselwirkung eines herausgegriffenen Ammoniumions wenigstens mit den nächsten Ammoniumionen zu berücksichtigen.

Immerhin handelt es sich bei diesen Energietermen aber um Anteile von solchen Ionen, die von dem betrachteten erheblich weiter entfernt sind als die als Gegenionen fungierenden Fluoridionen. So dürfte die folgende Vereinfachung, die sich aus rechnerischen Gründen als notwendig erwies, keine allzu starke Vergrößerung der Untersuchung mit sich bringen: Die Ausdrücke für die potentielle Wechselwirkungsenergie eines Stickstoffrumpfes und der ihn umgebenden vier Protonen gegenüber dem nächsten Ammoniumion werden ersetzt durch solche, in denen die Ladungen der vier Protonen mit dem fünffach positiv geladenen Stickstoffrumpf vereinigt gedacht sind.

Bei der Berechnung der Energie des Ammoniumfluorids in der Kochsalzgitterstruktur gehen als Variationsparameter die effektiven Kernladungszahlen der Elektronenzustände zur Hauptquantenzahl $n = 2$ am Ammonium- und am Fluoridion ein. Den $1s$ -Elektronen wird nur insoweit Beachtung geschenkt, als sie die Kernladungszahlen des Stickstoff- bzw. Fluoratoms um jeweils zwei erniedrigen. Läßt man dem Ammoniumion die Möglichkeit, sich in dem oktaedrischen Feld der Fluoridionen zu drehen, so sind die drei Eulerschen Winkel als geometrische Parameter neben den beiden Abständen Stickstoff-Fluor und Stickstoff-Wasserstoff zuzulassen. Insgesamt wird also die Gesamtenergie nach sieben Parametern minimisiert, von denen fünf eine geometrische Bedeutung zukommt.

Da im Wurtzitgitter ohnehin eine tetraedrische Umgebung des Ammoniumions mit Fluoridionen vorliegt und daher möglichst günstige Wasserstoffbrücken dann gebildet werden, wenn die Wasserstoffatome auf den dreizähligen Achsen der Tetraeder liegen, brauchen in diesem Falle die Eulerschen Winkel nicht als Parameter in die Rechnung einzugehen. Hieraus folgt, daß für das Wurtzitgitter das System in der verwandten Näherung durch die beiden effektiven Kernladungszahlen sowie die Bindungsabstände Stickstoff-Fluor und Stickstoff-Wasserstoff festgelegt wird.

Berechnung der Energie und der Gitterkonstanten für das Kochsalz- und Wurtzitgitter

Die Gesamtenergie je Ammoniumfluorideinheit ergibt sich in der hier betrachteten Näherung als Summe der unter den folgenden Punkten α) bis ϑ) erläuterten Anteile.

Die Zustandsfunktion Ψ sowohl für das Ammonium- als auch für das Fluoridion wird angesetzt als Slaterdeterminante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{8!}} \sum_{v=1}^{8!} (-1)^v P_v \{ \varphi(200 \frac{1}{2}/1) \varphi(200 - \frac{1}{2}/2) \dots (211 - \frac{1}{2}/8) \}, \quad (1)$$

wobei sich die Dichteverteilungen ergeben zu

$$\varrho_N = \sum_{i=1}^8 \varphi_i^* \varphi_i = \frac{Z_{0N}^3}{8\pi} e^{-Z_{0N}r_N} (Z_{0N}^2 r_N^2 - 2Z_{0N}r_N + 2) \quad (2)$$

bzw.

$$\varrho_F = \sum_{i=1}^8 \varphi_i^* \varphi_i = \frac{Z_{0F}^3}{8\pi} e^{-Z_{0F}r_F} (Z_{0F}^2 r_F^2 - 2Z_{0F}r_F + 2). \quad (3)$$

Die Indizes F und N charakterisieren das Stickstoff- bzw. Fluoratom, während die φ_i wasserstoffähnlichen Funktionen zur Hauptquantenzahl $n=2$ mit durch Variationsrechnung zu ermittelnden effektiven Kernladungszahlen Z_{0N} und Z_{0F} darstellen. Aus diesen Dichteverteilungen resultieren die zugehörigen Potentiale

$$V_N = -\frac{n_N}{r_N} + e^{-Z_{0N}r_N} \left(\frac{8}{r_N} + 6Z_{0N} + 2Z_{0N}^2 r_N + \frac{1}{2} Z_{0N}^3 r_N^2 \right) \quad (4)$$

und

$$V_F = -\frac{n_F}{r_F} + e^{-Z_{0F}r_F} \left(\frac{8}{r_F} + 6Z_{0F} + 2Z_{0F}^2 r_F + \frac{1}{2} Z_{0F}^3 r_F^2 \right) \quad (5)$$

($n_F, n_N =$ Anzahl der Elektronen, in beiden Fällen acht).

Sind in den folgenden Formelausdrücken Größen danach zu unterscheiden, auf welches Zentrum sie sich beziehen, so werden sie – falls sie nicht schon durch die Indizierung mit N oder F eindeutig gekennzeichnet sind – durch die Indexsymbole a und b charakterisiert.

$\alpha)$ Energie des freien Fluoridions in der Abschirmfeldnäherung einschließlich der Elektronenwechselwirkung

$$\begin{aligned} E_F &= \int \Psi_F^* \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \Delta_i - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_{0F}}{r_i} \right) \Psi_F d\tau \\ &+ \int \Psi_F^* \left(-\sum_{i=1}^8 \frac{Z_F - Z_{0F}}{r_i} \right) \Psi_F d\tau + \int \Psi_F^* \left(\sum_{i,j>i}^8 \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_F d\tau \quad (6) \\ &= -Z_{0F}^2 - 2Z_{0F}(Z_F - Z_{0F}) + 4,53906 Z_{0F} \end{aligned}$$

($Z_F =$ Ladung des Fluorrumpfes = +7).

β) Energie des freien N^{-3} -Ions ebenfalls in der Abschirmfeldnäherung

$$\begin{aligned}
 E_N &= \int \Psi_N^* \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \Delta_i - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_{0N}}{r_i} \right) \Psi_N d\tau \\
 &+ \int \Psi_N^* \left(-\sum_{i=1}^8 \frac{Z_N - Z_{0N}}{r_i} \right) \Psi_N d\tau + \int \Psi_N^* \left(\sum_{i,j>i}^8 \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_N d\tau \quad (7) \\
 &= -Z_{0N}^2 - 2Z_{0N}(Z_N - Z_{0N}) + 4,53906 Z_{0N}
 \end{aligned}$$

(Z_N = Ladung des Stickstoffrumpfes = +5).

γ) Potentielle Energie des im Abstand R_{NHm} vom Stickstoffkern befindlichen m -ten Protons gegenüber dem Stickstoffrumpf und der um ihn zentrierten Ladungswolke:

$$\begin{aligned}
 E_{NHm} &= \frac{Z_N}{R_{NHm}} - 4\pi \left(\frac{1}{R_{NHm}} \int_0^{R_{NHm}} \varrho_N r^2 dr_N + \int_{R_{NHm}}^{\infty} \varrho_N r_N dr_N \right) \\
 &= \frac{Z_N - 8}{R_{NHm}} + e^{-Z_{0N} R_{NHm}} \left[\frac{Z_{0N}^3 R_{NHm}^2}{2} + 2Z_{0N}^2 R_{NHm} + 6Z_{0N} + \frac{8}{R_{NHm}} \right]. \quad (8)
 \end{aligned}$$

Die Energie der vier Protonen gegenüber dem dreifach negativ geladenen Stickstoffion ist dann aus Symmetriegründen

$$E_{NH} = 4E_{NHm}. \quad (9)$$

δ) Potentielle Energie des im Abstand R_{FnHm} vom n -ten Fluorkern befindlichen m -ten der vier Protonen gegenüber dem n -ten der Fluoridionentrümpe und der entsprechenden Fluoridionentrümpe

$$E_{FnHm} = \frac{Z_{0F} - 8}{R_{FnHm}} + e^{-Z_{0F} R_{FnHm}} \left[\frac{Z_{0F}^3 R_{FnHm}^2}{2} + 2Z_{0F}^2 R_{FnHm} + 6Z_{0F} + \frac{8}{R_{FnHm}} \right]. \quad (10)$$

Die Gesamtenergie der vier Protonen eines Ammoniumions gegenüber den sie in erster Sphäre umgebenden Fluoridionen ist dann für das Kochsalzgitter

$$E_{FH} = \sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^6 E_{FnHm} \quad (11)$$

und das Wurtzitgitter

$$E_{FH} = \sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 E_{FnHm}. \quad (12)$$

ε) Die potentielle Wechselwirkungsenergie der vier Protonen untereinander, ausgedrückt durch den Bindungsabstand zwischen Stickstoff- und Wasserstoffatom R_{NH} ist gegeben durch

$$E_{HH} = 6 \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2R_{NH}}. \quad (13)$$

ζ) Für den potentiellen und kinetischen Anteil der Wechselwirkungsenergie eines N^{-3} -Ions mit dem Abstand R_{NFm} lokalisierten m -ten Fluoridion ergibt sich

$$E_{NFm} = \frac{Z_N Z_{Fm}}{R_{NFm}} - \int \left(\frac{Z_N}{r_N} \varrho_{Fm} + \frac{Z_{Fm}}{r_{Fm}} \varrho_N \right) d\tau \quad (14)$$

$$- \frac{1}{2} \int (V_N \varrho_{Fm} + V_{Fm} \varrho_N) d\tau + \varkappa_k \int [(\varrho_N + \varrho_{Fm})^{5/3} - \varrho_N^{5/3} - \varrho_{Fm}^{5/3}] d\tau.$$

Mit den Abkürzungen

$$V_N = -\frac{n_N}{r_N} + \gamma_N(r_N), \quad (15)$$

$$V_F = -\frac{n_F}{r_F} + \gamma_F(r_F), \quad (16)$$

$$\gamma_N(R_{NF}) = e^{-Z_{ON} R_{NF}} \left(\frac{8}{R_{NF}} + 6Z_{ON} + 2Z_{ON}^2 R_{NF} + \frac{1}{2} Z_{ON}^3 R_{NF}^2 \right), \quad (17)$$

$$\gamma_F(R_{NF}) = e^{-Z_{OF} R_{NF}} \left(\frac{8}{R_{NF}} + 6Z_{OF} + 2Z_{OF}^2 R_{NF} + \frac{1}{2} Z_{OF}^3 R_{NF}^2 \right) \quad (18)$$

und der Hellmannschen [6] Näherung für den Anteil der kinetischen Energieänderung:

$$\varkappa_k \int [(\varrho_N + \varrho_F)^{5/3} - \varrho_N^{5/3} - \varrho_F^{5/3}] d\tau \approx (2^{5/3} - 2) \varkappa_k \int \varrho_N^{5/6} \varrho_F^{5/6} d\tau \quad (19)$$

($\varkappa_k = 2.87123$, Konstante aus der statistischen Theorie der Atome), läßt sich Gl. (14) umformen zu:

$$E_{NFm} = (Z_N - n_N)(Z_F - n_F)/R_{NFm} + [Z_N \gamma_F(R_{NF}) + Z_F \gamma_N(R_{NF})]$$

$$- \frac{1}{2} [n_N \gamma_F(R_{NF}) + n_F \gamma_N(R_{NF}) + \int \gamma_N(r_N) \varrho_{Fm} d\tau \quad (20)$$

$$+ \int \gamma_F(r_F) \varrho_N d\tau] + (2^{5/3} - 2) \varkappa_k \int \varrho_N^{5/6} \varrho_F^{5/6} d\tau.$$

Jene Ausdrücke an Gl. (20), welche die potentielle Energieänderung beschreiben und Integrale der Form

$$\int \gamma_N(r_N) \varrho_{Fm} d\tau \quad (21)$$

enthalten, lassen sich auf geschlossen lösbare Integrale

$$\int r_N^l \cdot r_{Fm}^k e^{-\alpha r_N} e^{-\beta r_{Fm}} d\tau \quad (22)$$

mit $-1 < l < 2$ und $-1 < k < 2$ zurückführen.

Weitaus schwieriger gestaltet sich die Berechnung des kinetischen Anteils der Wechselwirkungsenergie. Die numerische Integration nimmt eine zu große Zeit in Anspruch. Aus diesem Grunde bietet sich hier die gleiche Reihenentwicklung an, wie sie Hartmann u. Mosch [1] und Hartmann u. Hensen [2] verwandten: Das Polynom in der Dichteverteilung wird durch eine Potenzreihe dritten Grades in $Z_{OF} \cdot r_F$ bzw. $Z_{ON} \cdot r_N$ ersetzt und die Koeffizienten so bestimmt,

daß Funktionswert, erste, zweite und dritte Ableitung in der Nähe der Bindungsmittle zwischen den betrachteten Atomen gleich den entsprechenden Werten des ursprünglichen Ausdrucks sind:

$$e^{-5/6Z_0r}(Z_0^2r^2 - 2Z_0r + 2)^{5/6} \approx e^{-5/6Z_0r}(aZ_0^3r^3 + bZ_0^2r^2 + cZ_0r + d). \quad (23)$$

Für eine mittlere effektive Kernladungszahl ≈ 4 und einen erwarteten Bindungsabstand $R_{NF} \approx 5$ erscheint $5 \cdot 4/2 = 10$ als sinnvollster Wert, um den es die Reihe zu entwickeln gilt. Diese Reihe approximiert auch in weiterem Abstand¹ um den Entwicklungspunkt die Ausgangsfunktion sehr gut. Bei der Entwicklung um den Punkt $Z_0 \cdot r = 10$ ergibt sich für die Koeffizienten $a = 0.3389 \cdot 10^{-2}$, $b = 0.3698$, $c = 0.8165$, $d = -2.4187$.

Nach Einsetzen der erhaltenen Näherungsfunktion läßt sich das die kinetische Energieänderung beschreibende Integral ebenfalls auf geschlossen lösbare Integrale der oben (22) erwähnten Form zurückführen, wobei der Wertebereich von l und k nur um den Wert 3 zu erweitern ist.

Für die gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen einem N^{-3} -Ion und den Fluoridionen gilt dann im Falle des

a) Kochsalzgitters

$$E_{NF} = \sum_{m=1}^6 E_{NFm} \quad (24)$$

und

b) Wurtzitgitters

$$E_{NF} = \sum_{m=1}^4 E_{NFm}. \quad (25)$$

η) Eine ähnliche Beziehung wie unter ζ) läßt sich auch für die Wechselwirkungsenergie zweier nächstbenachbarter gleichartiger Ionen angeben:

$$\begin{aligned} E_{NmNn} &= (Z_N - n_N)^2 / R_{NmNn} + 2Z_N \gamma_N(R_{NmNn}) \\ &\quad - [n_N \gamma_N(R_{NmNn}) + \int \gamma_{aN}(r_{aN}) \varrho_{bN} d\tau] \\ &\quad + (2^{5/3} - 2) \kappa_k \int \varrho_{aN}^{5/6} \varrho_{bN}^{5/6} d\tau. \end{aligned} \quad (26)$$

Da diese Formel die Wechselwirkung zweier gleichartiger Atome beschreibt, erfolgt die Kennzeichnung der verschiedenen Zentren durch die Indizes a bzw. b . Z_N wird hier gleich 9 gesetzt. (Ladung des Stickstoffrumpfes: +5 at.E. und die hinzugenommenen Ladungen der vier Protonen.)

Der erste Anteil in Gl. (26) entspricht der reinen Coulombenergie zweier Punktladungen und wird durch die Madelungenergie erfaßt. Er muß daher hier vernachlässigt werden und es ergibt sich die Abweichung der Wechselwirkungsenergie infolge der räumlichen Ausdehnung der Elektronenwolken für zwei gleichartige Ionen zu

$$\begin{aligned} E'_{NmNn} &= 2Z_N \gamma_N(R_{NmNn}) \\ &\quad - [n_N \gamma_N(R_{NmNn}) + \int \gamma_{aN}(r_{aN}) \varrho_{bN} d\tau] \\ &\quad + (2^{5/3} - 2) \kappa_k \int \varrho_{aN}^{5/6} \varrho_{bN}^{5/6} d\tau. \end{aligned} \quad (27)$$

¹ Größere Abweichungen sind nur in Kernnähe festzustellen, was aber für den Wert des Integrals unerheblich ist, da der Gesamtintegrand an dieser Stelle durch den zweiten Faktor klein wird.

Da bei der Wechselwirkung des Ammoniumions mit den Fluoridionen eine Zerlegung in die Anteile erfolgte, die der Stickstoffrumpf einerseits und die Protonen andererseits beitragen, muß der Coulombterm in diesem Falle explizit berücksichtigt werden, da er nicht exakt gleich dem entsprechenden Teil der Madelungenergie ist. Dafür wird aber die Madelungenergie (Gl. (33/34)) um den Beitrag korrigiert, der die Coulombenergie des punktförmig gedachten Ammoniumions mit den nächsten Fluoridnachbarn beschreibt.

Ein entsprechender Ausdruck wie (27) gilt für die Wechselwirkung zwischen dem m -ten und n -ten Fluoridion

$$\begin{aligned}
 E'_{FmFn} &= 2Z_F \gamma_F(R_{FmFn}) \\
 &\quad - [n_F \gamma_F(R_{FmFn}) + \int \gamma_{aF}(r_{aF}) \varrho_{bF} d\tau] \\
 &\quad + (2^{5/3} - 2) \kappa_k \int \varrho_{aF}^{5/6} \varrho_{bF}^{5/6} d\tau.
 \end{aligned} \tag{28}$$

Mit

$$R_{NmNn} = R_{FmFn} = R_{NF} \cdot \sqrt{2} \tag{29}$$

für das Kochsalzgitter und

$$R_{NmNn} = R_{FmFn} = R_{NF} \cdot \frac{4}{\sqrt{6}} \tag{30}$$

für das Wurtzitgitter, beträgt die gesamte Wechselwirkungsenergie der nächstbenachbarten gleichartigen Ionen unter Vermeidung der Doppeltzählung für beide Gittertypen

$$E_{FF} = 1/2 \sum_{n,m \text{ benachbart}} E_{FmFn} = 6 \cdot E_{FmFn}, \tag{31}$$

$$E_{NN} = 1/2 \sum_{n,m \text{ benachbart}} E_{NmNn} = 6 \cdot E_{NmNn}. \tag{32}$$

Um die Integrale für den kinetischen Energieanteil in den Gln. (27) und (28) zu lösen, wird die gleiche Reihenentwicklung wie unter ζ) vorgenommen; lediglich die Lage des Entwicklungspunktes ist eine andere: und somit ergeben sich entsprechend andere Entwicklungskoeffizienten:

Kochsalzgitter: Entwicklung um $R_{NF} \cdot \sqrt{2} \approx 14$,
 Koeffizienten $a = -0.2047 \cdot 10^{-2}$,
 $b = 0.3227$,
 $c = 1.373$,
 $d = -4.633$;

Wurtzitgitter: Entwicklung um $R_{NF} \cdot \frac{4}{\sqrt{6}} \approx 16$,
 Koeffizienten $a = -0.1686 \cdot 10^{-2}$,
 $b = 0.3065$,
 $c = 1.616$,
 $d = 5.843$.

9) Schließlich ist noch die Madelungenergie zu berücksichtigen, die nach obiger Betrachtung um die potentielle Energie des punktförmigen Ammoniumions gegenüber den sechs bzw. vier umgebenden Fluoridionen korrigiert wird. Dabei resultieren die folgenden Energieterme:

a) für das Kochsalzgitter

$$E_c = -1.7476/R_{NF} + 6/R_{NF}, \quad (33)$$

b) für das Wurtzitgitter

$$E_c = -1.639/R_{NF} + 4/R_{NF}. \quad (34)$$

Die Gesamtenergie des Systems in der hier betrachteten Näherung ergibt sich als Summe der unter α) bis 9) aufgeführten Teilenergien zu

$$E_{ges} = E_F + E_N + E_{NH} + E_{FH} + E_{HH} + E_{NF} + E_{FF} + E_{NN} + E_c. \quad (35)$$

E_{ges} ist eine Funktion der effektiven Kernladungszahlen Z_{OF} und Z_{ON} , der Abstände R_{NF} und R_{NH} sowie für das Natriumchloridgitter zusätzlich noch von den drei Eulerschen Winkeln ϑ , φ , ψ , die die Lage des Ammoniumions im oktaedrischen Fluoridionenfeld beschreiben.

Die Forderung für die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial E_{ges}}{\partial Z_{OF}} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial Z_{ON}} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial R_{NF}} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial R_{NH}} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial \varphi} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial \psi} = \frac{\partial E_{ges}}{\partial \vartheta} = 0 \quad (36)$$

führt zu den folgenden Gleichgewichtsdaten.

Tabelle 1. Berechnete und experimentelle Gitterdaten für NH_4F in at. E.

Gittertyp	E_{ges}	Z_{ON}	Z_{OF}	R_{NH}	R_{NF}
Wurtzit	-33.291	3.26	4.75	2.08	5.14 (ber.)
		—	—	1.98 [7]	5.02 [8] (gem.)
Kochsalz	-33.204	3.27	4.74	2.00	5.77 (ber.)

Die Gleichgewichtsorientierung des Ammoniumtetraeders im Oktaederfeld der Fluoridionen ist durch die in Tab. 3 angegebenen Koordinaten festgelegt, wenn die sechs F^- -Ionen auf den Achsen eines orthogonalen kartesischen Koordinatensystems liegen:

Tabelle 2. Koordinaten der sechs oktaedrisch um das Stickstoffzentralatom angeordneten Fluoridionen in at. E. für die Gleichgewichtslage

X	Y	Z
5.77	0	0
-5.77	0	0
0	5.77	0
0	-5.77	0
0	0	5.77
0	0	-5.77

Tabelle 3. Koordinaten der vier Ammoniumprotonen für die Gleichgewichtsorientierung in at. E.

X	Y	Z
-0.66	1.33	1.34
1.48	-1.08	0.91
-1.50	-1.22	-0.53
0.68	0.96	1.62

Es sei noch erwähnt, daß natürlich mehrere solcher Gleichgewichtslagen, die aber untereinander äquivalent sind, angegeben werden können.

Diskussion

Tab. 1 läßt erkennen, daß das Wurtzitgitter gegenüber dem Kochsalzgitter für das Ammoniumfluorid mit 0.087 at.E. = 54 kcal/Mol stabilisiert ist. Diese starke energetische Bevorzugung des Wurtzitgitters ist sicherlich auf die Ausbildung von N-H-F-Brückenbindungen zurückzuführen. Zweifellos darf man aber nicht die gefundene Energiedifferenz ohne weiteres der Brückenbindungsenergie gleichsetzen. Die berechnete Gitterenergie für das Ammoniumfluorid beträgt 234 kcal/Mol. Diesem Wert steht eine mit dem aus obiger Rechnung ermittelten Gleichgewichtsabstand gefundene Madelungenergie von 200 kcal/Mol gegenüber, während Sherman [9] experimentell 177.5 kcal/Mol fand. Pauling [8] schätzt die Brückenbindungsenergie je N-H-F-Brücke (in der oben genannten Angabe ist die Energie von vier Wasserstoffbrücken enthalten!) auf 5 kcal/Mol, wobei er sich auf Überlegungen von Sherman [9] stützt.

Natriumfluorid

Führt man eine entsprechende Analyse für das Natriumfluorid durch und stellt wiederum einmal das Kochsalz- zum anderen das Wurtzitgitter zur Diskussion, so ergeben sich die in Tab. 4 wiedergegebenen Gleichgewichtsdaten.

Tabelle 4. Berechnete Gleichgewichtswerte für den Kationen-Anionen-Abstand (R_{NaF}), die effektiven Kernladungszahlen Z_{OF} und Z_{ONa} sowie die Gesamtenergie des Natriumfluorids in at. E.

Gittertyp	E_{gesamt}	Z_{ONa}	Z_{OF}	R_{NaF}
Wurtzit	-68.050	6.74	4.76	4.05
NaCl	-68.063	6.74	4.76	4.19

Eine Kristallisation des Natriumfluorids ist also im Kochsalzgitter gegenüber dem Wurtzitgitter um 8 kcal/Mol begünstigt. Da NaF tatsächlich das Kochsalzgitter realisiert, steht die Aussage der Theorie mit dem Experiment in Einklang. Dem oben angeführten rechnerisch erhaltenen Natrium-Fluor-Abstand steht ein gemessener Wert von 4.36 at.E. [10] recht nahe.

Jensen [11] erhielt bei seinen Untersuchungen mit statistischen Dichteverteilungen einen Abstand von 6.15 at.E., ein Resultat, das mit 41 % Fehler behaftet ist. Die in der vorliegenden Arbeit berechnete Gitterenergie beträgt 242 kcal/Mol, während aus experimentellen Daten 216 kcal/Mol erhalten werden [12].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. Hartmann, H., Mosch, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 29 (1964).
2. — Hensen, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 20 (1966).
3. Hensen, K.: *J. inorg. nuclear Chem.* **31**, 919 (1969).
4. — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **14**, 273 (1969).
5. Hartmann, H., Gliemann, G.: *Z. physik. Chem.* **15**, 108 (1958).
6. Hellmann, H.: *Z. Physik* **85**, 180 (1933).
7. Stevenson, D. P., Ibers, J. A.: *Annu. Rev. physic. Chem.* **9**, 359 (1958).
8. Pauling, L.: *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press 1960.
9. Sherman, J.: *Chem. Reviews* **11**, 93 (1932).
10. Wells, A. F.: *Structural inorganic chemistry*. Oxford: At the Clarendon Press 1962.
11. Jensen, H.: *Z. Physik* **101**, 164 (1936).
12. Wolkenstein, M. W.: *Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle*. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1960.

Priv.-Doz. Dr. K. Hensen
Institut für physikalische Chemie
D-6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Str. 11