

Über die Absorptions-, Lumineszenz- und Erregungsspektren von NH₄J und NH₄J(Tl) und über die Ionisierungsarbeit des Ammoniums

P. BRAUER, N. ABERLE und M. KNOTHE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 22 a, 2059—2066 [1967]; eingegangen am 21. Juli 1967)

Die Herstellung von NH₄J-Einkristallen aus der Schmelze wird beschrieben, wobei die Atmosphäre (NH₃; J) variiert und auch mit Tl aktiviert wurde. Die Reflexionsspektren im Bereich der Grundgitterabsorption sind den gleichfalls gemessenen Absorptionsspektren an dünnen, auf Quarzglas aufsublimierten NH₄J-Schichten sehr ähnlich. Das längstwellige Maximum der Grundgitterabsorption liegt bei 5,21 eV (293 K). Tl erzeugt eine starke Absorption bei 288 m μ (4,31 eV) (A-Bande). Die C-Bande wird nicht beobachtet, da sie im Bereich des ersten Maximums der Grundgitterabsorption liegen würde. Sowohl der mit Tl aktivierte Kristall luminesziert (bei 438 m μ entspr. 2,83 eV), als auch — schwächer — der nicht fremdaktivierte (bei 470 m μ entspr. 2,64 eV). Beide Lumineszenzen sind in der Grundgitterabsorption erregbar; die Tl-Emission auch in der 288 m μ -Bande.

Aus dem ersten Maximum der Grundgitterabsorption wird die Ionisierungsarbeit des Ammoniums zu 4,40 eV bestimmt. Hierzu dient eine aus dem klassischen BORN-HABER-v. HIPPEL-Prozeß gewonnene Formel, die aber durch vom bisherigen abweichende Behandlung der Polarisation modifiziert wird.

Die Kenntnis der Ionisierungsarbeit ermöglicht die Angabe, daß beim Zerfall von NH₄⁰ in NH₃ und H einige Zehntel eV frei werden. Dies wird in Zusammenhang mit den statt F-Zentren auftretenden NH₃Cl-Zentren³ bei RÖNTGEN-Bestrahlung diskutiert.

Die Ammonhalogenide verhalten sich in vieler Beziehung wie typische Alkalihalogenide. Doch gibt es eine Gruppe von Eigenschaften, in denen sie sich markant von den Alkalihalogeniden unterscheiden. Diese Gruppe nimmt Notiz von denjenigen Eigenschaften des Ammoniums, in denen dieses sich von den Alkalimetallen unterscheidet. Das ist zunächst die Eigensymmetrie T_d des NH₄⁺-Ions, die verschieden ist von der des „Enveloppen“-Kristalls O_h bzw. D_{4h}. Bei verschiedenen Temperaturen sind verschiedene Orientierungen und Bewegungen der NH₄-Tetraeder im Halogengitter verifiziert; die mit Hilfe von Neutronenbeugung und Infrarotspektroskopie erlangten Ergebnisse¹ lassen die Phasenumwandlungen, die bei bestimmter Temperatur auftretende Piezoelektrizität (NH₄Cl) bzw. Doppelbrechung (NH₄Br) oder die Anomalien der spezifischen Wärme verstehen.

Andere, nicht minder auffällige Sondereigenschaften der Ammonhalogenide, wie das Fehlen der F-Zentrenbildung bei RÖNTGEN-Bestrahlung^{2,3,4}, sind aus der Eigensymmetrie des Kristall-Kations nicht zu verstehen. Hier scheint eine zweite Eigenschaft des Ammoniums, in der es sich von den Alkali-

metallen unterscheidet, wirksam zu sein; nämlich, nach unserer Ansicht, die Instabilität des metallischen Ammoniums bzw. der Ammonium-Molekel unter normalen Verhältnissen. Danach wäre immer dann ein Abweichen vom für Alkalihalogenide typischen Verhalten möglich, wenn bei einem Prozeß neutrales Ammonium auftreten sollte. Diese Instabilität ist ja auch die Ursache dafür, daß eine der wichtigsten gittertheoretischen Konstanten dieses Quasi-Alkalimetalls, die Ionisierungsarbeit, nicht nach den üblichen Methoden meßbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine experimentelle Bestimmung der Ionisierungsarbeit des Ammoniums versucht. Dazu wird die Grundgitterabsorption des NH₄J gemessen. Bei den Alkalihalogeniden ist deren erstes Maximum von der Ionisierungsenergie des Alkaliatoms mitbestimmt, wenn man die klassische Vorstellung eines BORN-HABER-v. HIPPEL-Kreisprozesses zugrunde legt. Mit einer — wie wir glauben durch konsequenter Berechnung der Polarisationsarbeit verbesserten — quantitativen Fassung des Prozesses, die bei den Alkalihalogeniden auf gutes Funktionieren geprüft wird, kann sodann die Ionisierungsarbeit des Ammoniums

¹ Zusammenfassend z. B. bei G. E. BACON, Neutron Diffraction, Oxford University Press, London 1962.

² H. RÜCHARDT, Z. Phys. 134, 554 [1952].

³ L. VANNOTTI, H. R. ZELLER, K. BACHMANN u. W. KÄNZIG, Phys. Kondens. Materie 6, 51 [1967]; daselbst frühere Literatur.

⁴ F. W. PATTEN, Phys. Letters 21, 277 [1966].



aus dem ersten Absorptionsmaximum berechnet werden. Die Ionisierungsarbeit wird weiter dazu verwendet, das Maß der Instabilität des neutralen Ammoniums zu bestimmen.

Darüber hinaus berichtet die Arbeit über ein Verfahren zur Herstellung von NH_4J -Einkristallen ohne Zusätze und mit solchen (NH_3 , J und Tl) aus der Schmelze unter Druck. Wir wählten Jodid aus folgenden Gründen: Aus der Schmelze gezogene Kristalle lassen sich nur im Falle des Jodids auf Zimmertemperatur und etwas darunter ohne Selbstzerstörung infolge Phasenumwandlung abkühlen. Auf Kristalle aus der Schmelze legten wir aber Wert, da von uns aus wäßriger Lösung gezogene Kristalle im Falle des Chlorids und Bromids trachändernde Zusätze (Pektin; Harnstoff) und im Falle des Jodids reduzierende Zusätze (Hydrazin) zur Verhinderung der Gelbfärbung infolge Oxidation benötigten, wobei deren Einbau zu befürchten, beim Harnstoff sogar sichergestellt² ist. Daß unsere Kristalle in der NaCl -Phase vorlagen, war uns nur recht in Hinblick auf die Messung der Grundgitterabsorption, da deren langwelliger Teil, auf den es uns ankam, oft einfacher ist als bei Kristallen von CsCl -Struktur.

Schließlich enthält die Arbeit noch orientierende Messungen der Absorption, Lumineszenz und deren Erregungsverteilung von $\text{NH}_4\text{J}(\text{Tl})$ -Einkristallen.

1. Herstellung von NH_4J -Einkristallen aus der Schmelze

NH_4J -Einkristalle aus der Schmelze sind wohl schon hergestellt worden⁵, allerdings fanden wir keine Angaben über das angewandte Verfahren.

Bei Atmosphärendruck lassen sich die Ammonhalogenide wegen der niedrigen Sublimationstemperatur nicht schmelzen, wohl aber gelingt dies im abgeschlossenen Gefäß unter dem Druck des Dampfes und dessen Dissoziationsprodukten. NH_4J schmilzt bei etwa 551 °C bei einem Druck von ca. 35 at.⁶. Das Schmelzgut NH_4J (E. Merck, Darmstadt, „suprapur“), eventuell mit Zusätzen NH_3 , J oder Tl, wurde in Ampullen aus Supremaxglas (Schott, Mainz) von ca. 10 mm Innendurchmesser und ca. 2,5 mm Wandstärke nach Ausheizen unter Vakuum bis zur beginnenden Sublimation eingeschmolzen. Zwar ertrugen diese Ampullen den Druck beim Schmelzpunkt meistens, aber nicht immer, so daß wir den Ziehofen in einem Autoclaven aus V4A unterbrachten, in dem ein Druck von etwa 50 at Ar herrschte.

Das angewandte Ziehverfahren war das von BRIDGMAN. Die Ampulle mit dem geschmolzenen Inhalt wurde durch

ein Temperaturgefälle zwischen zwei Öfen, von denen der obere eine etwas über der Schmelztemperatur liegende Temperatur, der untere etwa 400 °C aufrechterhielt, mit etwa 1 cm/Stunde nach unten bewegt. Die gewünschte räumliche Temperaturverteilung ließ sich erst beherrschen, nachdem die Wärmeübertragung infolge Konvektion des hochkomprimierten Schutzgases durch Ausfüllen aller Hohlräume mit Asbest behindert wurde. Der Transport der Ampulle erfolgte von außen: die Ampulle hing in einem Drahtkorb, der seinerseits an einer dünnen Kette hing, die sich von der Spindel eines handelsüblichen Druckventils, dessen Ventilteller entfernt worden war, abwickelte; die Ventilspindel wurde von einem kleinen Motor über Getriebe und Kette bewegt.

Wir erhielten so klare einkristalline, durch die Ampullenform bedingte Zylinder aus NH_4J von ca. 10 mm Durchmesser und 30 mm Länge, die ziemlich weich waren, sich jedoch nach (100) spalten ließen. Daß es sich um Einkristalle handelte, wurde zudem durch LAUE-Aufnahmen sichergestellt.

Umkehrung der Richtung des Temperaturgefäßes und Umkehrung der Transportrichtung ließ im oberen Teil der Ampulle Kristalle aus der Dampfphase entstehen, wiederum in Form eines klar durchsichtigen Zylinders, nur bestand dieser aus größeren, verschiedenen orientierten Teilkristallen.

Die Salzschmelze in der Ampulle war dunkel braun-violett, der Dampfraum darüber tief violett gefärbt, verursacht durch die weit fortgeschrittene Dissoziation $\text{NH}_4\text{J} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HJ}$ und $\text{HJ} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{J}_2$. Der erkaltete Ampulleninhalt bestand bei genügend geringer Ziehgeschwindigkeit aus dem ungefärbten Kristall und Spuren von elementaren J. Bei zu hastigem Ziehen war der Kristall oft schwach braun gefärbt. Setzten wir dem Ampulleninhalt NH_3 (im verflüssigten Zustand mit Na-Metall getrocknet) zu, so zeigte sich keine Spur von J-Verfärbung mehr. Setzten wir statt dessen J zu, so fanden wir J getrennt vom Kristall wieder vor, aber bei genügend geringer Ziehgeschwindigkeit war auch dann der Kristall nicht sichtbar verfärbt. Die Absorption der Kristalle im langwelligen Ultraviolett erwies sich unerwarteterweise bei allen drei Verfahren als nicht merklich verschieden.

Hingegen wurde nur bei einer Charge des sehr reinen Ausgangsmaterials (Merck, „suprapur“), die uns die Herstellerfirma freundlicherweise zur Verfügung stellte, keine schwarze Ausscheidung außerhalb des Kristalls gefunden, die vermutlich Kohlenstoff war und möglicherweise einem organischen Reduktionsmittel entstammte. Bei Verwendung gewöhnlicher analysenreiner Präparate fehlte diese schwarze Ausscheidung.

Um mit Tl aktivierte Kristalle zu erhalten, wurde dem Schmelzgut einfach TlJ beigemischt.

2. Meßanordnung

Die Absorption von gespaltenen Kristallplatten einer Dicke zwischen 0,2 und 2 mm wurde mit Hilfe einer Deuteriumlampe, eines Leiss-Doppel-Monochromators mit Quarzglasprismen und Spiegeloptik und eines Photomulti-

⁵ P. GUGELOT, Nucl. **10**, 38 [1952]; s. a. A. SMAKULA, Einkristalle, Verlag Springer, Berlin 1962, S. 263.

⁶ H. RASSOW, Z. anorg. Chem. **114**, 130 [1920].

pliers (Valvo 53 UVP) mit Schreiber oder Galvanometer gemessen. Der Kristall befand sich hinter dem Austrittsspalt des Monochromators und in einer evakuierten Zelle, beides deshalb, weil in Luft gehaltene Kristalle sich unter UV-Bestrahlung gelb färbten. Die Absorptionspektren wurden bezüglich des Lumineszenzlichtes korrigiert, nachdem dieses allein bestimmt worden war durch Einbringung eines das UV zurückhaltenden Filters (Schott WG 1; 1 mm) in den Strahlengang vor dem Multiplier. Diese Messung war gleichzeitig eine Aufnahme der Erregungsspektren der Lumineszenz.

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren diente die gleiche Anordnung; auch hier befand sich der Kristall im Vakuum; der Einfallsinkel bzw. Reflexionswinkel betrug 50°. Nur war die Deuteriumlampe durch eine große Wasserstofflampe mit Al₂O₃-Fenster (Hanovia) und die Quarzglasprismen durch solche aus Suprasil-Quarzglas (Heraeus, Hanau) ersetzt, ebenso wie bei Messung der Absorption dünner sublimierter Schichten (s. Abschnitt 4).

Zur Messung der Lumineszenzspektren wurde aus dem Licht einer Xenon-Höchstdrucklampe (Osram XBO 162) mittels eines Leiss-Einfachmonochromators das erregende Licht der gewünschten Wellenlänge ausgesondert. Der damit erregte Kristall diente als Lichtquelle für den Doppelmonochromator mit Multiplier und Schreiber. Die Lumineszenzspektren wurden bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Multipliers, der spektralen Durchlässigkeit des Monochromators und der endlichen Spaltbreite korrigiert.

3. Spektren zwischen 250 und 600 m μ

a) Absorption

Die reinen Kristalle zeigten nur die bei 270 m μ beginnende Grundgitterabsorption; darüber hinaus fanden wir — auch bei den unter NH₃- oder J-Atmosphäre gezogenen Kristallen — keine Absorptionsbande, was in Übereinstimmung steht mit dem Befund von KAMIYOSHI⁷ an Kristallen aus wäßriger Lösung.

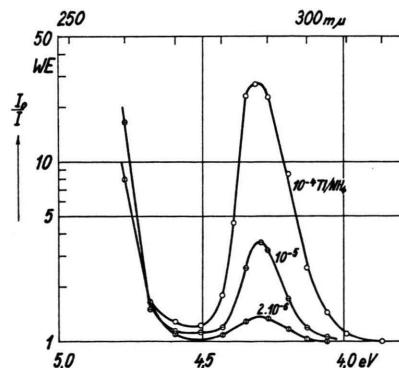


Abb. 1. Absorption von NH₄J(Tl). 2 mm dicke Kristallplatten, Zimmertemperatur. I_0 einfallende, I durchgelassene Intensität.

⁷ K. KAMIYOSHI, Sci. Rep. Tohoku Univ. 8, 252 [1956].

Die mit Tl aktivierte Kristalle hatten eine starke Absorptionsbande bei 288 m μ (Abb. 1). Bei den vergleichbaren Alkalijodiden liegt die A-Bande des Tl⁺ an praktisch der gleichen Stelle: KJ(Tl) : 287 m μ ; RbJ(Tl) : 286 m μ ⁸. Wir nehmen deshalb an, daß es sich bei der 288 m μ -Bande des NH₄J(Tl) um die A-Bande handelt. Die gleichfalls starke C-Bande hätten wir nach den Erfahrungen an den Alkalijodiden⁸ bei 235 bis 240 m μ zu erwarten gehabt. Dort aber liegt im NH₄J das erste Maximum der Grundgitterabsorption, wie weiter unten gezeigt wird.

Die Stärke der Absorption entspricht zum mindesten größtenteils dem von den Alkalihalogeniden her bekannten: Unter der Annahme, daß alles zugesetzte Tl absorbiert, und mit einem extrapolierten Brechungsindex $n = 2$ ergäbe die SMAKULA-DEXTER-Formel für Tl-Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-4} Tl/NH₄ eine Oszillatorstärke $f = 0,06 \pm 0,015$.

b) Lumineszenz und Erregungsverteilung

Die mit Tl aktivierte Kristalle lumineszierten stark blau; das Spektrum besteht aus einer breiten Bande mit dem Maximum bei 438 m μ (Abb. 2).

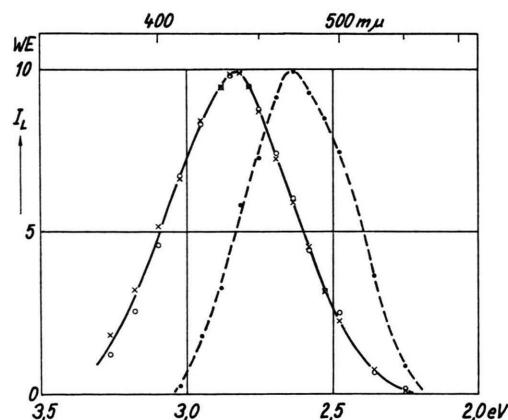


Abb. 2. Lumineszenzspektren bei Zimmertemperatur; Maxima normiert. o—o—o: NH₄J(Tl) mit 290 m μ erregt; x—x—x: dasselbe mit 250 m μ erregt; ●—●—●: NH₄J „rein“ mit 250 m μ erregt.

Diese war vornehmlich in der Absorptionsbande bei 288 m μ und im Bereich der beginnenden Grundgitterabsorption erregbar, wobei, wie Abb. 3 zeigt, noch ein kleines Maximum bei 265 m μ auftritt. Dies war als kleines Maximum in den Reflexionsspektren

⁸ M. FORRÓ, Z. Phys. 58, 615 [1929].

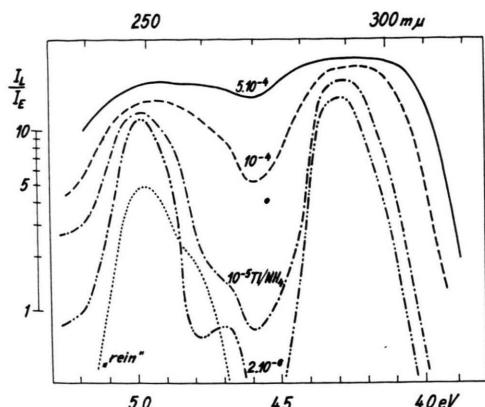


Abb. 3. Erregungsverteilung bei Zimmertemperatur. I_L Lumineszenzintensität; I_E Intensität des erregenden Lichtes. Die Kurven für verschiedene Tl-Gehalt sind vertikal willkürlich gegeneinander verschoben.

der nicht aktivierten Kristalle (s. Abschnitt 4) wiederzufinden, nicht jedoch in den Absorptionsspektren sublimierter dünner Schichten.

Lumineszenz zeigten auch stets die nicht (absichtlich) aktivierte Kristalle in einer Bande mit dem Maximum bei $470 \text{ m}\mu$. In ihrer Erregungsverteilung (Abb. 3) fehlt vollständig die Tl-A-Bande, nicht jedoch das kleine $265 \text{ m}\mu$ -Maximum. Daraus folgt einmal, daß es sich bei der Lumineszenz der „reinen“ Kristalle nicht um eine Tl-Verunreinigung handelt, und das andere Mal, daß auch die $265 \text{ m}\mu$ -Absorption nichts mit dem Tl zu tun hat.

4. Grundgitterabsorption

a) Absorption dünner Schichten

Das Spektrum der Grundgitterabsorption wurde — wie bei den Alkalihalogeniden — sowohl als Absorptionsspektrum im eigentlichen Sinne an auf einen nicht absorbierenden Träger (in unserem Falle: Suprasil) aufsublimierten Schichten als auch als Reflexionsspektrum an einer Kristallspaltfläche gemessen. Doch ist im vorliegenden Falle keine der beiden Methoden so zuverlässig bzw. übersehbar wie bei den Alkalihalogeniden. Dort ist, wenigstens für das NaJ^9 , die nicht von vornherein zu erwartende Übereinstimmung der Lage der Bandenmaxima in Absorption und Reflexion festgestellt worden. Man ist auch bei Alkalihalogeniden sicher, daß aufge-

dampfte Schichten stöchiometrisch die Zusammensetzung des Salzes haben; die Dissoziation der Alkalihalogenid-Moleküle fällt nicht ins Gewicht. Nicht so bei den Ammonhalogeniden, deren Dampf auch bei 300°C bereits stark dissoziert ist. Den Unterschied erkennt man schon daran, daß man Alkalihalogenide wie Metalle gerichtet aufdampfen kann, während Ammonhalogenide sich auch an den „im Schatten“ liegenden Gefäßwänden niederschlagen.

Deshalb ist es einerseits fraglich, ob die niedergeschlagene Schicht wirklich stöchiometrisch NH_4J ist, andererseits ist es nicht mehr ohne weiteres möglich, aus der verdampften NH_4J -Menge auf die Dicke der Schicht zu schließen, weshalb wir auch nur relative Absorptionsmessungen vorlegen können. Nach NEUHAUS und RETTING¹⁰ führt Sublimation dann zu einer einheitlichen Kondensationschicht, wenn der Dissoziationsgrad nicht zu groß ist — das bedeutet niedrigste Verdampfungstemperatur — und die Beweglichkeit der niedergeschlagenen Dissoziationspartner groß ist — das bedeutet hohe Temperatur des auffangenden Trägers. Auch muß Desorption überschüssiger Dissoziationspartner möglich sein — das bedeutet langsames Wachsenlassen der Schicht. Wir erhitzten deshalb sehr langsam ein kleines Stück Einkristall in einem Rohr ansatz einer evakuierten Glaszelle mit zwei an entgegengesetzten Seiten aufgekitteten Suprasilfenstern, wobei wir mit Hilfe der Absorption das Wachsen der Schicht kontrollierten. Vom Beginn merklicher Absorption an dauerte die Bildung einer Schicht einige Minuten.

Die guten Erfahrungen bei der IR-Spektroskopie an derartigen Schichten¹¹ und die gute Reproduzierbarkeit der spektralen Lage der UV-Absorptionsmaxima aller unserer Schichten, schließlich die Reproduzierbarkeit der relativen Höhe der Maxima solcher Schichten, die einige Stunden gealtert waren, scheinen die Annahme zu rechtfertigen, daß die Absorptionsmessungen für NH_4J repräsentativ sind (Abb. 4).

b) Reflexion von Kristallen

Auch die Reflexionsmessungen an Spaltflächen von NH_4J -Kristallen sind weniger sicher als die an Alkalihalogeniden, weil erstere die erwähnte photochemische Gelbfärbung zeigen, die sich durch Mes-

⁹ W. J. VAN SCIVER, Phys. Rev. **120**, 1193 [1960].

¹⁰ A. NEUHAUS u. W. RETTING, Z. Elektrochem. **62**, 33 [1958].

¹¹ E. L. WAGNER u. D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **18**, 296 [1950].

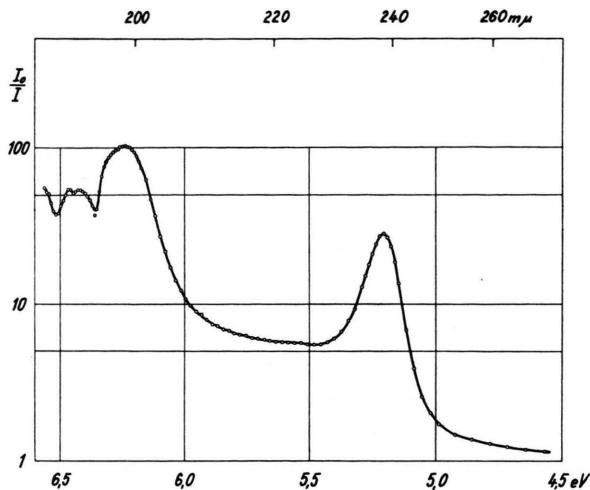


Abb. 4. Absorption einer sublimierten NH₄J-Schicht. I_0 einfallende, I durchgelassene Intensität. Zimmertemperatur.

sung an Kristallen im Vakuum zwar vermindern aber nicht verhindern ließ. Da nach unserer Erfahrung die Entfernung adsorbieter Wasserhäute einmal mit Zimmerluft in Berührung gekommener KCl-Kristalle nur bei so extremer Behandlung möglich ist¹², wie sie Ammonhalogenide nicht überstehen würden, können wir eine Beteiligung adsorbierten Wassers nicht ausschließen. Da jedoch KJ keinen vergleichbaren Effekt zeigt, muß beim NH₄J noch etwas hinzukommen; wir vermuten photochemische Zersetzung des NH₄⁺-Ions unter H-Austritt (s. Abschnitt 5 d). Ein typisches Reflexionsspektrum zeigt Abb. 5.

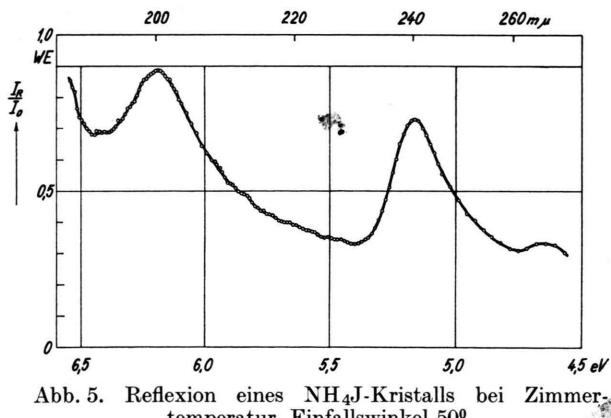


Abb. 5. Reflexion eines NH₄J-Kristalls bei Zimmertemperatur. Einfallswinkel 50°.

c) Ergebnisse

Absorptionsspektren (Abb. 4) und Reflexionsspektrum (Abb. 5) zeigen kleine Unterschiede in der Lage der Maxima, aber nicht in dem Sinne, wie sie nach der klassischen Dispersionstheorie zu erwarten wären. Eine Erklärung der Unterschiede zu geben, war uns jedoch bisher nicht möglich. Wir neigen vorläufig zu der Annahme, daß die reflektierenden Kristallspaltflächen chemisch oder photochemisch verändert waren.

Im übrigen weisen die Spektren die für Alkalihalogenide typische Form auf. Das erste Absorptionsmaximum bei 5,20 eV liegt bei längeren Wellen als bei allen Alkalijodiden (zum Vergleich siehe Tab. 1, vorletzte Spalte).

5. Die Ionisierungsarbeit des Ammoniums und dessen Instabilität

a) Klassische Theorie des ersten Maximums der Grundgitterabsorption

Das ultraviolette Absorptionsspektrum eines Alkalihalogenids entsteht beim Übergang eines p⁶-Elektrons eines Halogenions in einen Bandzustand¹³. Die Gesamtzustände können verstanden werden als Zustände eines (WANNIER-)Excitons, dessen Defektelektron sich in einem Halogen-p⁵-Zustand befindet und dessen Elektron als Quasiteilchen mit effektiver Masse beschrieben wird. An dem Zustand des angeregten Elektrons ist das Alkalimetall schwerlich unbeteiligt¹⁴. In Ermangelung einer quantitativen Theorie für die absolute Lage des ersten Exciton-Maximums und angesichts der Erfahrung, daß diese vom Alkalimetall nicht unabhängig ist, versuchen wir eine Interpolationsformel mit Hilfe des alten, klassischen Konzepts¹⁵⁻¹⁹ zu erlangen, das gelegentlich auch noch in Lehrbüchern zu finden ist²⁰.

Der Kern des klassischen Konzepts ist die Vorstellung, daß ein Elektron vom Anion zum benachbarten Kation übergeht, daß also ist

$$\hbar v = E - I + Q, \quad (1)$$

¹² P. BRAUER u. M. KOLB, Phys. Status Solidi 1, 758 [1961].

¹³ K. TEEGARDEN u. G. BALDINI, Phys. Rev. 155, 896 [1967]. Diskussion früherer Arbeiten bei R. S. KNOX, Theory of Excitons, Academic Press, New York 1963.

¹⁴ F. FISCHER, Z. Phys. 160, 194 [1960]; A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. 101, 1702 [1956].

¹⁵ K. F. HERZFELD u. K. L. WOLFF, Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 632, Springer-Verlag, Berlin 1928.

¹⁶ R. HILSCH u. R. W. POHL, Z. Phys. 57, 145 [1929].

¹⁷ M. BORN, Z. Phys. 79, 62 [1932].

¹⁸ W. KLEMM, Z. Phys. 82, 529 [1933].

¹⁹ A. v. HIPPEL, Z. Phys. 101, 680 [1936].

²⁰ M. SACHS, Solid State Theory, McGraw-Hill Book Company, New York 1963.

worin E die Elektronenaffinität des Halogens, I die Ionisierungsarbeit des Alkaliatoms und Q derjenige Energiebetrag ist, der berücksichtigt, daß der Elektronenübergang nicht zwischen freien Ionen, sondern Kristallionen und bei einer Temperatur $T \neq 0$ stattfindet.

Gl. (1) soll uns die Bestimmung der Ionisierungsarbeit des Ammoniums ermöglichen.

Das Problem ist natürlich die Berechnung von Q , bezüglich der sich die erwähnten theoretischen Ansätze unterscheiden. Wir gingen vom v. HIPPEL-schen Ansatz aus, weil dieser die Temperaturabhängigkeit in Rechnung setzt. Diese aber ist für uns wesentlich, weil bezüglich der thermischen Eigenschaften gerade ein Unterschied zwischen Ammon- und Alkalihalogeniden besteht: erstere haben zusätzlich zu den 6 N Schwingungsfreiheitsgraden des Alkalihalogenidgitters noch weitere, mit dem NH_4^+ -Ion zusammenhängende. Deshalb kann nur ein solcher Ausdruck gemäß (1) von den Alkali- auf die Ammonhalogenide übertragen werden, der die Temperaturabhängigkeit der Gitterenergie enthält.

Wir folgen v. HIPPEL im Grundsätzlichen, nicht aber in Einzelheiten. Wir erhielten für die Frequenz ν des ersten Maximums der Grundgitterabsorption bei 293 °K

$$\begin{aligned} h\nu = E - I + \frac{e^2}{a} \left\{ \alpha_M \left(2 - \frac{1}{n} \cdot \frac{2z-1}{z} \right) - 1 \right\} \\ - 2 \int_{T=0}^{293} c_p dT - 0,4769 \frac{e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{z_0} \right) - Q_A \quad (2) \end{aligned}$$

[a : Ionenabstand; α_M : MADELUNG-Zahl; n : Bornscher Abstoßungsexponent; z : Zahl der an der Abstoßungswechselwirkung mit einem Ion beteiligten Ionen; z_0 : optische Dielektrizitätskonstante; c_p : spezifische Wärme; Q_A : s.w.u. (e)].

Gl. (2) entsteht aus der Überlegung, daß das absorbierte $h\nu$ folgende Energiebeiträge zu liefern hat:

(a) den Aufwand, ein Ion aus dem starr gedachten Kristall auszubauen:

$$\left(1 - \frac{1}{n} \right) \frac{\alpha_M e^2}{a} - \int_0^{293} c_p dT. \quad (3)$$

[Beitrag zum 3. und 4. Term rechts in Gl. (2)],

(b) den entsprechenden Aufwand für das Nachbarion, wobei das Fehlen des zuerst ausgebauten

Ions zu berücksichtigen ist:

$$(\alpha_M - 1) \frac{e^2}{a} - \frac{z-1}{z} \frac{1}{n} \frac{\alpha_M e^2}{a} - \int_0^{293} c_p dT \quad (4)$$

[Beitrag zum 3. und 4. Term rechts in Gl. (2)],

(c) den Gewinn, der durch die mit dem Ausbau der Ionen verbundenen Gitterpolarisation entsteht [5. Term rechts in Gl. (2)],

(d) den bei der Neutralisation der beiden freien Ionen auftretenden Betrag [1. und 2. Term in Gl. (2)],

(e) den bei der Wiedereinlagerung der neutralen Atome freiwerdenden Betrag Q_A .

Wie (a) und (b) erkennen läßt, dient als Grundlage der (ältere) BORNsche Wechselwirkungsansatz mit $n = 9$. In (4) wurde für z normalerweise $z = 6$ gesetzt (Steinsalzgitter), lediglich für NaBr und NaJ, die starke „Doppelabstoßung“ zeigen²¹, setzen wir $z = 6 + 8 = 14$. Der Unterschied beträgt im 3. Term von Gl. (2) etwa 1%. Die Einbauenergie Q_A der neutralen Atome kann im Rahmen des Modells nicht berechnet werden; Q_A spielt wie üblich die Rolle der (einzig) anzupassenden Konstanten; es ist also zu verlangen, daß Q_A nicht, oder wenigstens innerhalb einer Gruppe von Substanzen nicht variiert.

Bei der Bestimmung des 5. Terms in Gl. (2) folgen wir keinem der zitierten Autoren, vielmehr berechnen wir diesen — es ist die Polarisationsarbeit — im Rahmen des Modells bzw. Prozesses unter Zuhilfenahme der Methodik von MOTT und LITTLETON²² wie folgt.

Da der gesamte Absorptionsvorgang rasch im Vergleich zu den Bewegungen der Gitteratome verläuft, kann die Polarisationsarbeit, die mit Ionenverschiebungen verknüpft ist, außer acht bleiben. Dann ist die Polarisationsarbeit bei der Entfernung des ersten Ions aus dem ungestörten Gitter

$$A_1 = -\frac{1}{2} (e^2/a) (10,1977 M_2 + 6,3346 M_1), \quad (5)$$

$$\text{mit } M_1 = \frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{z_0} \right); \quad M_2 = \text{entspr.} \quad (6)$$

Hierin ist α_1 die Polarisierbarkeit der Ionen von der Sorte des ausgebauten und α_2 diejenige der anderen Sorte. Die Polarisationsarbeit beim darauffolgenden

²¹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaka, New York 1948, S. 353.

²² N. F. MOTT u. M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. 34, 485 [1938].

Ausbau eines Nachbarions ist

$$A_2 = -\frac{1}{2}(e^2/a)(10,1977 M_1 - 1 M_1 + 6,3346 M_2). \quad (7)$$

Die gesamte Polarisationsarbeit $A_1 + A_2$ wäre mit hin davon abhängig, ob erst ein Ion der Sorte 1 oder der Sorte 2 ausgebaut wird. Wir sehen deshalb das arithmetische Mittel aus den Polarisationsarbeiten bei Zugrundelegung beider Reihenfolgen als willkürärmsten Wert an; dieses ist

$$A = -8,10615(e^2/a)(M_1 + M_2) \quad (8)$$

oder mit (6)

$$A = -(4,008/\pi)(e^2/a)(1 - 1/\varkappa_0). \quad (9)$$

Wir haben noch nicht berücksichtigt, daß das zweite Ion beim Ausbau bewegt wird in einem Kristall, der infolge Entfernung des ersten Ions bereits polarisiert ist. Hierdurch wird der Ausbau des zweiten Ions erschwert. Wir berechnen diese Arbeit (gegen ein sich während des Ausbaus des zweiten Ions nicht veränderndes Feld), indem wir sagen: das zweite Ion befindet sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius $\varrho_2 = a + r_2$, wo r_2 der Ionenradius des zweiten Ions ist. Bei Umkehrung der Reihenfolge wäre der Kugelradius $\varrho_1 = a + r_1$. Weil wiederum die Angabe einer Reihenfolge keinen Sinn hat, benutzen wir für das weitere den Kugelradius

$$\varrho = \frac{1}{2}(\varrho_1 + \varrho_2) = \frac{3}{2}a. \quad (10)$$

Die Arbeit, das zweite Ion aus dieser Kugel zu entfernen, ist

$$B = (e^2/\varrho)(1 - 1/\varkappa_0). \quad (11)$$

Schließlich befindet sich das zu entfernende zweite Ion noch im Feld der restlichen 5 gleichartigen Ionen. Deren COULOMB-Abstoßung wurde bereits in (4) berücksichtigt. Ihre Polarisierung wird beschrieben durch auf den 5 Gitterpunkten sitzende, nach dem Zentrum, d. h. dem verlassenen Ort des ersten Ions gerichtete Dipole. Diese haben das Moment²² $|\mu_2| = e\varkappa_2 M_2$; bei Umkehrung der Reihenfolge $|\mu_1| = e\varkappa_1 M_1$. Wieder verwenden wir das arithmetische Mittel

$$|\bar{\mu}| = \frac{1}{2}(|\mu_1| + |\mu_2|) = ea/4\pi(1 - 1/\varkappa_0) \quad (13)$$

weiter. Die 5 Dipole zusammen erzeugen am Ort des auszubauenden zweiten Ions im Mittel das Potential

$$C/e = 1,664 \cdot |\bar{\mu}|/a^2 = 0,7991 \cdot e/a. \quad (14)$$

Die Arbeit, das zweite Ion zu entfernen, ist im Mittel $B + C$, und die gesamte Polarisationsarbeit beim Ausbau beider Ionen [Gl. (9), (11) und (14)]

$$A + B + C = -0,4769(e^2/a)(1 - 1/\varkappa_0); \quad (15)$$

das ist der vorletzte Term in (2).

b) Prüfung an den Alkalihalogeniden

Das günstige Ergebnis der Prüfung von (2) an 16 Alkalihalogeniden für $T = 293^\circ\text{K}$ zeigt Tab. 1.

	a [10 ⁻⁸ cm]	\varkappa_0	$2\int_0^{273} c_p dT$ [eV]	E [eV]	I [eV]	Q_A [eV]	$h\nu_{\text{ber}}$ [eV]	$h\nu_{\text{gem}}$ [eV]	$\Delta h\nu =$ $h\nu_{\text{ber}} - h\nu_{\text{gem}}$ [eV]
LiCl	2,565	2,75	0,17		5,36		8,47	8,60	-0,13
NaCl	2,815	2,25	0,21	3,75	5,12	0,08	7,91	7,88	+0,03
KCl	3,14	2,13	0,23		4,32		7,77	7,70	+0,06
RbCl	3,27	2,19	0,24		4,20		7,51	7,48	+0,03
LiBr	2,745	3,16	0,18		5,36		7,02	7,00	+0,02
NaBr	2,98	3,62	0,23	3,53	5,12	0,48	6,54	6,50	+0,04
KBr	3,295	2,33	0,25		4,32		6,58	6,60	-0,02
RbBr	3,425	2,33	0,25		4,20		6,44	6,47	-0,03
LiJ	3,00	3,80	0,20		5,36		5,71	5,70	+0,01
NaJ	3,33	2,91	0,24	3,22	5,12	0,53	5,43	5,42	+0,01
KJ	3,525	2,69	0,25		4,32		5,64	5,63	+0,01
RbJ	3,665	2,63	0,26		4,20		5,50	5,53	-0,03

Tab. 1. Nach (2) berechnetes erstes Grundgitterabsorptionsmaximum $h\nu_{\text{ber}}$ für $T = 293^\circ\text{K}$. — a aus J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949; \varkappa_0 aus N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Process in Ionic Crystals, Oxford 1948, S. 12, nach HÖJENDAHL, K. Danske Videnskab. Selskab 16, Nr. 2 [1938]; $2\int_0^{273} c_p dT$ aus A. v. HIPPEL¹⁹; Wert für LiCl geschätzt; E Mittelwert aus den Elektronenaffinitäten bei M. BORN u. M. GÖPPERT-MAYER, in H. GEIGER u. K. SCHEEL, Handbuch der Physik 24, 2, Berlin 1933, S. 728; I aus Handbook of Chemistry and Physics 47th ed., The Chemical Rubber Co., S. E-65; Q_A an die Meßwerte (vorletzte Spalte) angepaßte Konstante; $h\nu_{\text{gem}}$ aus J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, New York 1963; S. 346/347; für LiCl von E. A. TAFT u. H. R. PHILIPP, J. Phys. Chem. Solids 3, 1 [1957].

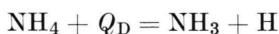
Man erkennt, daß die anzupassende Konstante Q_A nur vom Halogen bestimmt ist. Die Unabhängigkeit des Q_A vom Alkalimetall können wir zwar nicht erklären, aber sie ist für das weitere von größter Wichtigkeit, bedeutet sie doch, daß das Q_A der Alkalijodide mit großer Wahrscheinlichkeit auch für das Ammoniumjodid gültig ist.

c) Die Ionisierungsarbeit des Ammoniums

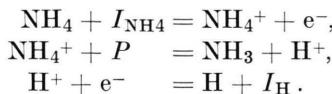
Gl. (2) ermöglicht die Bestimmung der Ionisierungsarbeit des Ammoniums aus der gemessenen Lage des ersten Maximums der Grundgitterabsorption (s. Abschnitt 4, c). Wir hatten dort erhalten $h\nu = 5,20$ eV. Den Term $2 \int c_p dT$ bestimmten wir durch graphische Integration der von SIMON, v. SIMSON und RUHEMANN²³ gemessenen $c_p(T)$ -Abhängigkeit zu 0,36 eV. α_0 wurde durch Vergleich des langwelligen Teils der optischen Dispersionskurven von KJ, RbJ und NH₄J zu $\alpha_0 = 2,81$ extrapoliert; wir schätzen die Unsicherheit auf < 1%. Damit ergibt sich nach (15) $A + B + C = 1,22$ eV. Der Ionenabstand beträgt $a = 3,62 \cdot 10^{-8}$ cm. Damit erhält man schließlich die Ionisierungsarbeit des Ammoniums zu $I_{\text{NH}_4} = 4,40$ eV; sie liegt also nahe bei der des Kaliums ($I_K = 4,32$ eV) und ist mit der von MULLIKEN²⁴ geschätzten (4,5 eV) verträglich.

d) Die Instabilität des Ammoniums

Die in c) erhaltene Ionisierungsarbeit I_{NH_4} des Ammoniums ermöglicht die Bestimmung der beim Zerfall von Ammonium in Ammoniak und Wasserstoffatom freiwerdenden Energie Q_D . Die Reaktion



läßt sich auffassen als die Summe der Reaktionen



Hierin ist $I_H = 13,54$ eV die Ionisierungsarbeit des Wasserstoffatoms und P die Protonenaffinität des

²³ F. SIMON, CL. v. SIMSON u. M. RUHEMANN, Z. Phys. Chem. **129**, 339 [1927].

²⁴ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **1**, 492 [1933].

²⁵ M. J. M. BERNAL u. H. S. W. MASSEY, Monthly Notices Roy. Astron. Soc. London **114**, 172 [1954].

Ammoniaks. Diese wurde von BERNAL und MASSEY²⁵ gittertheoretisch aus den Sublimationswärmen des Chlorids, Bromids und Jodids zu 9,11 bzw. 8,94 bzw. 8,72 eV bestimmt. Mit einem daraus告mittelten $P = 8,92$ eV ergibt sich

$$Q_D = I_{\text{NH}_4} + P - I_H = -0,2 \text{ eV}$$

mit einem allerdings hauptsächlich durch die Unsicherheit von P verschuldeten erheblichen Unsicherheitsgrad²⁶. Ein negatives Q_D , wie wir es finden, fordert den Zerfall eines Ammoniumatoms, das etwa infolge Aufnahme eines Elektrons durch ein Ammoniumion gebildet wurde. Doch ist zu erwarten, daß seine Lebensdauer, nachdem es durch einen solchen Prozeß erzeugt wurde, mindestens von der Dauer einer Molekül- oder Gitterschwingung, also groß genug ist, um im Sinne der adiabatischen Näherung einem definierten Elektronenzustand (z. B. Endzustand eines Absorptionsaktes) zu entsprechen.

Wir haben demnach anzunehmen, daß ein Elektron im Kristall, z. B. ein RÖNTGEN-Photoelektron, von einem NH₄⁺ eingefangen, d. h. mit $I_{\text{NH}_4} = 4,40$ eV gebunden wird, und daß danach das gebildete NH₄ in NH₃ und H zerfällt. Die von VANNOTTI, ZELLER, BACHMANN und KÄNZIG³ sowie PATTEN⁴ aufgeklärten Zentren enthalten tatsächlich nur NH₃ und nicht, wie früher² einmal vermutet, NH₄⁰. Allerdings handelt es sich hier nicht um freies NH₄⁺ bzw. NH₄⁰; und wir halten es nicht für unsinnig zu fragen, ob sich nicht unter hohem H₂-Druck doch NH₄⁰-Zentren oder auch F-Zentren bilden würden. Für die chemische Phase NH₄⁰ ist der nötige Druck von BERNAL und MASSEY²⁵ zu 60 000 bis 225 000 at berechnet worden.

Zu Dank verpflichtet sind wir einerseits Herrn Dr. H. BLUME nicht nur für Diskussionen, sondern auch für mannigfache experimentelle Hilfe, und andererseits der Deutschen Forschungsgemeinschaft für wirksame Unterstützung.

²⁶ Anm. b. d. Korr: Bei J. COLLIN, Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège (15) **14**, Fasc. 1 (1967), findet sich $P = 6,53$ eV, sowie eine Zusammenstellung von sechs P -Werten weiterer Autoren zwischen 6,3 und 10,4 eV (Gesamttitel: 8,0 eV). Mit Ausnahme eines dieser Werte ergeben alle wiederum ein negatives Q_D .