

Note

Phasenuntersuchungen zur Polymorphie des Ammoniumtrifluormethylsulfonats $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$

B. GÄNSWEIN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität, Albertstrasse 21, D-78 Freiburg i.Br. (B.R.D.)

V. KRÄMER

Kristallographisches Institut der Universität, Hebelstrasse 25, D-78 Freiburg i.Br. (B.R.D.)
(Eingegangen am 13. November 1975)

Bei vorangegangenen Untersuchungen an $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^{1,2} wurden von dieser Verbindung zwei tetragonale Modifikationen gefunden, die bei -100 und 20°C thermisch stabil sind. Die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse liessen eine enge strukturelle Verwandtschaft beider Phasen erkennen. Einkristalle konnten reversibel von der einen in die andere Modifikation umgewandelt werden. Es erschien sinnvoll, diese Phasenumwandlung mittels Differenzthermoanalyse (DTA) zu bestätigen. Im Verlauf dieser Messungen wurden weitere Phasenumwandlungen gefunden. Über die Resultate dieser Untersuchungen, die durch röntgenographische Charakterisierungsversuche ergänzt werden, wird im Folgenden berichtet.

ERGEBNISSE

Die DTA-Experimente wurden mit einer Messzelle (Heraeus DTA-500) durchgeführt, die für einen Temperaturbereich von -180 bis 800°C ausgelegt und mit NiCr-Ni-Thermoelementen ausgerüstet ist. Probe und Referenz (SiO_2) wurden in offene Glasampullen eingebracht (Probeneinwaage 280 mg), auf ca. -160°C abgekühlt und dann in stehender Atmosphäre (Luft) mit 5°C min^{-1} auf 250°C erhitzt. Die Aufheizkurve wurde mit einem XY-Schreiber registriert (siehe Abb. 1). Es treten fünf endotherme Peaks auf, die vier Peaks bei -145 , -78 , -22 und 160°C (alle $\pm 3^\circ\text{C}$) repräsentieren Phasenumwandlungen in festem Zustand, der letzte Peak bei $223 \pm 5^\circ\text{C}$ zeigt das Schmelzen der Verbindung an.

Der Phasenübergang bei -145°C der bei der tiefsten Temperatur stabilen Modifikation I* lag zu niedrig, um ihn im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch nachweisen zu können. Die zwischen -145 und -78°C auftretende Modifikation II besitzt ein Überstrukturgitter, das sich durch Vervierfachung der c-Achse der Raumtemperatur-Modifikation IV ableiten lässt¹. Der relativ kleine Peak bei -22°C

*Die Bezeichnung der Modifikationen mit römischen Ziffern erfolgte in Anlehnung an jene anderer Ammoniumsalze, z.B. Ammoniumnitrat³.



Abb. 1. DTA-Aufheizkurve von $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$. $\Delta T = 0.05 \text{ mV} \cong 1.25^\circ\text{C}$.

deutet auf eine weitere Phasenumwandlung hin, so dass der Existenzbereich der Modifikation III zwischen -78 und -22°C liegt. Verschiedene Einkristall- und Pulverröntgenaufnahmen in diesem Temperaturbereich zeigten jedoch keine wesentlichen Unterschiede in den Linienlagen und Reflexintensitäten gegenüber Modifikation IV. Einzig die thermisch-diffuse Streuung einiger Netzebenen erscheint in Weissenberg-Aufnahmen verstärkt.

Zwischen 160°C und dem Schmelzpunkt der Verbindung bei 223°C liegt der Stabilitätsbereich der Modifikation V. Die Umwandlung IV-V wurde mit einer Guinier-Lenné-Kamera (Enraf-Nonius) röntgenographisch bestätigt. Die Pulverdaten der Hochtemperaturphase sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Liniendiagramm zeigt nur 10 Reflexe (CuK_α -Strahlung), die tetragonal indiziert werden können. Die

TABELLE 1

PULVERDATEN VON $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ -V

st = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach.

$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l	I
10.31	10.25	1	0	0	m
5.13	5.12	2	0	0	st
3.82	3.82	2	0	1	w
3.42	3.41	3	0	0	st
2.94	2.94	3	0	1	vw
2.82	2.82	3	1	1	w
2.57	2.56	4	0	0	st
2.34	2.34	4	0	1	w
2.15	2.15	3	1	2	m
2.04	2.05	5	0	0	w

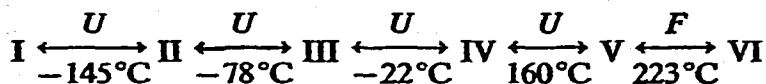
Gitterkonstanten errechnen sich danach zu $a = 10.25$ und $c = 5.75 \text{ \AA}$. Da $a_V = a_{IV} \cdot \sqrt{2}$ und $c_V \approx c_{IV}$ ist, scheinen naheliegenderweise auch hier enge strukturelle Beziehungen zwischen den Modifikationen IV und V zu bestehen. Die Raumgruppe konnte aus den Pulverdaten nicht eindeutig ermittelt werden. Tabelle 2 enthält die bis jetzt gesammelten Strukturdaten.

TABELLE 2

STRUKTURDATEN DER $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ -MODIFIKATIONEN

Phase	Existenzbereich (°C)	Symmetrie	RG	a [Å]	c [Å]	Z
I	< -145					
II	-145/-78	tetrag.	P4 ₁ 2 ₁ 2	7.16	23.88	8
III	-78/-22	tetrag.				
IV	-22/160	tetrag.	P4/nmm	7.176	6.052	2
V	160/223	tetrag.		10.25	5.75	4
VI	> +223	flüssig				

Die Polymorphie des $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ lässt sich durch folgendes Umwandlungsschema verdeutlichen (U = Phasenumwandlung; F = Schmelzpunkt):



DANK

Die Autoren danken Herrn Dr. J. P. Schulz, Heraeus GmbH, Hanau, für eine Tieftemperatur-DTA-Messung. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

LITERATUR

- 1 F. A. Schröder, B. Gänswain und G. Brauer, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 391 (1972) 295.
- 2 B. Gänswain und G. Brauer, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 415 (1975) 125.
- 3 K. Heide, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 344 (1966) 241.