

Aufbau und Abbau von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ und $\text{H}_3\text{N-BF}_3$

Dirk Göbbels und Gerd Meyer*

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 2002.

Professor Dieter Naumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ wird durch Umsetzung von elementarem Bor mit NH_4HF_2 ($\text{B} : \text{NH}_4\text{HF}_2 = 1 : 2$) bzw. NH_4F ($\text{B} : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 4$) in verschweißten Kupfer-Ampullen bei 300°C einkristallin erhalten. Die Kristallstruktur (Baryt-Typ, orthorhombisch, Pnma , $Z = 4$) wurde bei Raumtemperatur ($a = 909,73(18)$, $b = 569,77(10)$, $c = 729,47(11)$ pm, $R_{\text{all}} = 0,0361$) sowie bei 140 K ($a = 887,3(2)$, $b = 574,59(12)$, $c = 717,10(12)$ pm, $R_{\text{all}} = 0,0321$) neu bestimmt. Es liegen isolierte $(\text{NH}_4)^+$ - und $[\text{BF}_4]^-$ -Tetraeder vor. Das thermische Verhalten von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ wurde unter inerten (Ar , N_2) und reaktiven (NH_3) Bedingungen mittels DTA/TG- bzw. DSC-Methoden und durch *in-situ*-Pulverdiffraktometrie unter-

sucht. Letztlich tritt Zersetzung zu NH_3 und BF_3 ein, BN wird unter den gewählten Bedingungen nicht gebildet. Farblose Einkristalle von $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ werden durch Umsetzung der Komponenten NH_3 und BF_3 erhalten. Die Kristallstruktur wurde bei 293 und 170 K neu bestimmt (orthorhombisch, Pbca , $Z = 8$, $a = 815,12(10)$, $b = 805,91(14)$, $c = 929,03(12)$ pm, $R_{\text{all}} = 0,0367$ bzw. $a = 807,26(13)$, $b = 800,48(10)$, $c = 924,31(11)$ pm, $R_{\text{all}} = 0,0292$). Es liegen isolierte Moleküle $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ in gestaffelter Konformation mit einem B-N-Abstand von 158 pm vor. Auch das thermische Verhalten von $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ wurde untersucht.

Production and Decomposition of $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ and $\text{H}_3\text{N-BF}_3$

Abstract. $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ is produced as single crystals during the reaction of elemental boron and NH_4HF_2 ($\text{B} : \text{NH}_4\text{HF}_2 = 1 : 2$) and NH_4F ($\text{B} : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 4$), respectively, in sealed copper ampoules at 300°C . The crystal structure (baryte type, orthorhombic, Pnma , $Z = 4$) was redetermined at ambient temperature ($a = 909.73(18)$, $b = 569.77(10)$, $c = 729.47(11)$ pm, $R_{\text{all}} = 0.0361$) and at 140 K ($a = 887.3(2)$, $b = 574.59(12)$, $c = 717.10(12)$ pm, $R_{\text{all}} = 0.0321$). Isolated $(\text{NH}_4)^+$ and $[\text{BF}_4]^-$ tetrahedra are the important building units. The thermal behaviour of $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ was investigated under inert (Ar , N_2) and reactive conditions (NH_3) with the aid of DTA/TG and DSC measurements and with *in-situ* X-ray powder diffraction as well. Finally, $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ is decomposed yielding

NH_3 and BF_3 , BN is not produced under the current conditions. Colourless single crystals of $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ were prepared directly from the components NH_3 and BF_3 . The crystal structure was determined anew at 293 and 170 K (orthorhombic, Pbca , $Z = 8$, $a = 815.12(10)$, $b = 805.91(14)$, $c = 929.03(12)$ pm, $R_{\text{all}} = 0.0367$; $a = 807.26(13)$, $b = 800.48(10)$, $c = 924.31(11)$ pm, $R_{\text{all}} = 0.0292$, $T = 170\text{ K}$). The crystal structure contains isolated molecules $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ in staggered conformation with a B-N distance of 158 pm . The thermal behaviour of $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ was studied likewise.

Keywords: Boron; Ammonium; Ammoniates; Fluorides; Crystal structure; Thermal behaviour

Einleitung

Hinreichend unedle Metalle werden von Ammoniumhalogeniden oxidiert und in Komplexe eingebunden [1]. Auch das Halbmetall Silicium reagiert mit Ammoniumfluorid unter Bildung von u.a. $[\text{Si}(\text{NH}_3)_2\text{F}_4]$ und $\text{NH}_4[\text{Si}(\text{NH}_3)\text{F}_5]$ [2]. Beim thermischen Abbau solcher Komplexe unter Ammoniak („Ammonolyse“) können über Zwischenstufen Nitride gebildet werden, z.B. GaN unter anderem über $\text{Ga}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)\text{F}_2$ aus $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ [3].

Bei der Umsetzung von Bor mit $(\text{NH}_4)\text{F}$ oder $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ in verschweißten Monel-Ampullen ($\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{68}$) erhält man tiefblaue Einkristalle von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{BF}_4]_2$ neben farblosen Kristallen von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ [4]. Um die offenbar ablaufende Konkurrenzreaktion zu vermeiden, wurde das inerte Ampullenmaterial Kupfer für die weiteren Untersuchungen verwendet. In der Tat erhält man bei der Umsetzung von Bor mit Ammoniumfluoriden reines, einkristallines, farbloses $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$.

Da man vermuten könnte, daß beim thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ unter „reaktiven Bedingungen“, also unter Ammoniak-Gas, $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ als Zwischenprodukt gebildet würde, haben wir auch $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ hergestellt und in die Untersuchungen mit einbezogen.

Experimentelles

Zur Darstellung von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ wurden Bor-Pulver (Merck) und NH_4HF_2 bzw. NH_4F (beide Merck, p.a.; aus

* Prof. Dr. G. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6
D-50939 Köln
FAX: (49)221 470 5083
e-mail: gerd.meyer@uni-koeln.de

Tabelle 1 Kristallographische Daten von (NH₄)[BF₄] bei 293 K (links) und 140 K (rechts) und ihre Bestimmung

Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten	a = 909,73(18) pm b = 569,77(10) pm c = 729,47(11) pm	a = 887,3(2) pm b = 574,59(12) pm c = 717,10(12) pm
molares Volumen	56,93 cm ³ /mol	55,04 cm ³ /mol
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4
Röntgenographische Dichte	1,842 g/cm ³	1,905 g/cm ³
Kristallfarbe	farblos	farblos
Meßgerät	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Scan-Modus	100 Bilder in 2°- Schritten	100 Bilder in 2°- Schritten
Belichtungszeit	3 min	4 min
Detektorabstand	60 mm	60 mm
Meßtemperatur	293 K	140 K
Meßbereich	4° ≤ θ ≤ 52°	4° ≤ θ ≤ 52°
μ (MoK _α)	0,248 mm ⁻¹	0,257 mm ⁻¹
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -6 ≤ k ≤ 6 -8 ≤ l ≤ 8	-10 ≤ h ≤ 10 -7 ≤ k ≤ 7 -8 ≤ l ≤ 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	2676	1941
Unabhängige Reflexe	373	382
Beobachtete Reflexe [I ₀ > 2σ(I)]	315	337
R _{int}	0,0361	0,0508
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [5]	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [6]	
Strefaktoren	nach International Tables, Vol. C	
Daten / Restraints / Parameter	373 / 0 / 44	382 / 0 / 44
Goodness-of-fit	1,115	1,112
R ₁ ; wR ₂ [I ₀ > 2σ(I)]	0,0312; 0,0833	0,0285; 0,0692
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0361; 0,0859	0,0321; 0,0712
CSD-Nummer	411914	411913

absolutem Methanol zur Entfernung des Restwassers unter Argon (Schlenk-Technik) umkristallisiert) im molaren Verhältnis 1 : 2 (200 mg NH₄HF₂, 19,0 mg B) bzw. im molaren Verhältnis 1 : 4 (200 mg NH₄F, 14,6 mg B) jeweils in eine Ampulle aus Kupfer-Metall unter Schutzgas eingewogen (Handschuhbox, M. Braun, Garching). Die Ampullen wurden mit einem He-Lichtbogenschweißer verschlossen, in evakuierte Kieselglasampullen eingeschmolzen und in einem Widerstandssofen mit einer mittleren Heizrate von 3 °C/h auf 300 °C aufgeheizt. Nach vier Wochen Reaktionsdauer kühlte man die Ampullen mit einer mittleren Ab-

Tabelle 2 (NH₄)[BF₄]: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren bei 293 K und 140 K (kursiv)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} (10 ⁻⁴ pm ²)
B	4c	0,9395(2)	0,25	0,6927(3)	0,0330(5)
B	4c	0,9299(2)	0,25	0,6919(2)	0,0154(4)
F1	4c	0,0753(2)	0,25	0,6111(3)	0,0716(6)
F1	4c	0,0634(1)	0,25	0,5909(2)	0,0335(3)
F2	4c	0,8268(2)	0,25	0,5649(2)	0,0575(5)
F2	4c	0,8056(1)	0,25	0,5721(1)	0,0236(3)
F3	8c	0,9251(1)	0,0509(2)	0,8034(1)	0,0475(4)
F3	8c	0,9239(1)	0,0518(1)	0,8057(1)	0,0209(3)
N	4c	0,3139(2)	0,25	0,3354(3)	0,0372(5)
N	4c	0,3162(1)	0,25	0,3317(2)	0,0161(3)
H1	4c	0,227(14)	0,25	0,382(16)	0,25(4)
H1	4c	0,232(4)	0,25	0,381(4)	0,064(8)
H2	4c	0,309(8)	0,25	0,206(10)	0,17(3)
H2	4c	0,305(3)	0,25	0,210(5)	0,063(8)
H3	8c	0,342(6)	0,151(9)	0,376(7)	0,19(2)
H3	8c	0,370(3)	0,138(4)	0,354(3)	0,072(6)

$$U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [7]$$

Tabelle 3 Kristallographische Daten von H₃N-BF₃ bei 293 K (links) und 170 K (rechts) und ihre Bestimmung

Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten	a = 815,12(10) pm b = 805,91(14) pm c = 929,03(12) pm	a = 807,26(13) pm b = 800,48(10) pm c = 924,31(11) pm
molares Volumen	45,94 cm ³ /mol	44,96 cm ³ /mol
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 8	Z = 8
Röntgenographische Dichte	1,847 g/cm ³	1,887 g/cm ³
Kristallfarbe	farblos	farblos
Meßgerät	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Scan-Modus	125 Bilder in 2°- Schritten	100 Bilder in 2°- Schritten
Belichtungszeit	3 min	4 min
Detektorabstand	60 mm	60 mm
Meßtemperatur	293 K	170 K
Meßbereich	4° ≤ θ ≤ 52°	4° ≤ θ ≤ 52°
μ (MoK _α)	0,239 mm ⁻¹	0,245 mm ⁻¹
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der gemessenen Reflexe	4611	4170
Unabhängige Reflexe	588	577
Beobachtete Reflexe [I ₀ > 2σ(I)]	492	502
R _{int}	0,0623	0,0374
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [5]	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [6]	
Strefaktoren	nach International Tables, Vol. C	
Daten / Restraints / Parameter	588 / 0 / 58	577 / 0 / 58
Goodness-of-fit	1,414	1,247
R ₁ ; wR ₂ [I ₀ > 2σ(I)]	0,0311; 0,0914	0,0241; 0,0651
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0367; 0,0942	0,0292; 0,0666
CSD-Nummer	411912	411911

kühlrate von 5 °C/h ab. Erhalten wurden neben mikrokrystallinem, farblosen Pulver farblose Kristalle ohne charakteristischen Habitus.

Zur Darstellung von H₃N-BF₃ wurde in einem evakuierten und ausgeheizten Schlenkrohr bei -50 °C Ammoniak (6,0, Linde) einkondensiert. Anschließend wurde auf -110 °C abgekühlt. Nach nochmaligem Evakuieren wurde Bortrifluorid (Aldrich, 99,5 %) auf das feste Ammoniak aufkondensiert. Man beobachtete eine sofortige Weißfärbung an der Schlenkrohrinnenwand, die sich langsam nach unten ausdehnte. Nach Beendigung der Einkondensation von BF₃ wurde langsam aufgetaut. Dabei entwichen überschüssiges BF₃ und/oder NH₃. Als Rückstand blieb ein weißer, kristalliner Feststoff zurück, der im Ölpumpenvakuum (10⁻⁴ mbar) „getrocknet“ wurde.

Geeignete Einkristalle von (NH₄)[BF₄] und H₃N-BF₃ wurden in einer Argon-Handschuhbox (M. Braun, Garching) mit einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit Filmaufnahmen auf ihre Güte hin untersucht. Die Kristallstrukturen wurden anhand von Einkristall-Intensitätsdatensätzen, aufgenommen bei 293 K und 140 K bzw. 170 K (IPDS, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt) unter Anwendung der Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [5] bestimmt und verfeinert, bez. der Ergebnisse vgl. Tab. 1–4.

Die erhaltenen Produkte von (NH₄)[BF₄] und H₃N-BF₃ wurden durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen (Θ/2Θ-Diffraktometer mit Kapillarprobenträger, Stoe & Cie, Darmstadt) auf ihre Reinheit hin untersucht. Anhand der erhaltenen Diffraktogramme konnte eine Verunreinigung von (NH₄)[BF₄] mit elementarem Bor

Tabelle 4 Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren bei 293 K und 170 K (kursiv) für H₃N-BF₃

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} (10 ⁻⁴ pm ²)
B	8c	0,3403(2)	0,1071(2)	0,3303(2)	0,0298(4)
<i>B</i>	<i>8c</i>	<i>0,3395(2)</i>	<i>0,1057(2)</i>	<i>0,1702(1)</i>	<i>0,0150(3)</i>
F1	8c	0,1965(1)	0,0931(1)	0,4080(1)	0,0500(4)
<i>F1</i>	<i>8c</i>	<i>0,1935(1)</i>	<i>0,0899(1)</i>	<i>0,0917(1)</i>	<i>0,0259(2)</i>
F2	8c	0,4239(1)	0,9580(1)	0,3311(1)	0,0503(4)
<i>F2</i>	<i>8c</i>	<i>0,4241(1)</i>	<i>0,9545(1)</i>	<i>0,1711(1)</i>	<i>0,0259(2)</i>
F3	8c	0,3082(1)	0,1588(1)	0,1914(1)	0,0490(4)
<i>F3</i>	<i>8c</i>	<i>0,3068(1)</i>	<i>0,1603(1)</i>	<i>0,3093(1)</i>	<i>0,0248(2)</i>
N	8c	0,4527(2)	0,2413(2)	0,4051(1)	0,0328(3)
<i>N</i>	<i>8c</i>	<i>0,4530(1)</i>	<i>0,2393(1)</i>	<i>0,0929(1)</i>	<i>0,0163(3)</i>
H1	8c	0,469(3)	0,216(3)	0,496(3)	0,065(6)
<i>H1</i>	<i>8c</i>	<i>0,470(2)</i>	<i>0,212(2)</i>	<i>0,003(2)</i>	<i>0,039(4)</i>
H2	8c	0,550(3)	0,258(4)	0,357(3)	0,081(8)
<i>H2</i>	<i>8c</i>	<i>0,552(2)</i>	<i>0,248(2)</i>	<i>0,137(2)</i>	<i>0,042(4)</i>
H3	8c	0,409(3)	0,333(3)	0,407(3)	0,064(7)
<i>H3</i>	<i>8c</i>	<i>0,409(2)</i>	<i>0,341(3)</i>	<i>0,091(2)</i>	<i>0,043(5)</i>

$$U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [7]$$

nachgewiesen werden. Bei Verwendung von Monel-Ampullen (Ni68Cu32) konnte neben Bor auch [Ni(NH₃)₆][BF₄]₂ als Verunreinigung nachgewiesen werden. H₃N-BF₃ war mit (NH₄)[BF₄] verunreinigt.

In-situ-Pulver-Röntgen-Diffraktometrie erfolgte mit Hilfe eines Θ/Θ -Diffraktometers (STADI P, Stoe & Cie, Darmstadt) mit einer Hochtemperatur-Diffraktometer-Kammer (HDK S2.4, Edmund Bühler, Bodelshausen); die Messungen wurden unter strömender Stickstoff- (5.0, Linde) bzw. Ammoniak-Atmosphäre (6.0, Linde) durchgeführt. Für (NH₄)[BF₄] erfolgten die Messungen unter NH₃-Atmosphäre bei Raumtemperatur, 50 °C, anschließend in 25 °C-Schritten bis 425 °C, unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur, 40 °C, anschließend in 10 °C-Schritten bis 290 °C. Für H₃N-BF₃ erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur sowie von 50–350 °C in 25 °C-Schritten. Zur Auswertung der Diffraktogramme diente das Programmpaket VISUEL WINXPow [8]. Um die Probenpräparation unter inerten Bedingungen zu gewährleisten, ist das gesamte Diffraktometer mit aufgesetzter Hochtemperatur-Kammer in einen Stickstoff-Handschuhkasten (M. Braun, Garching) eingebaut.

DTA/TG-Untersuchungen unter Argon-Atmosphäre erfolgten mit Hilfe eines Thermoanalyzers (STA 409, Netzsch, Selb), gekoppelt mit einem Quadropol-Massenspektrometer (QMG 421, Balzers). Hierzu wurden etwa 10 mg (NH₄)[BF₄] bzw. H₃N-BF₃ in Korundtiegel gefüllt, die mit 10 K/min bzw. 5 K/min geheizt wurden, Temperaturbereich: 30 bis 500 °C. Charakteristische Temperaturen ließen sich aus den DTA-Kurven nach gängigen Methoden bestimmen [9]. DTA/TG-Untersuchungen unter Ammoniak-Atmosphäre erfolgten mit einem modifizierten Thermoanalyzer TA1 (Fa. Mettler, Schweiz). Hierzu wurden etwa 15 mg Probensubstanz in Korundtiegel eingewogen, die mit 4 K/min geheizt wurden, Bereich 30 bis 500 °C.

Ergebnisse und Diskussion

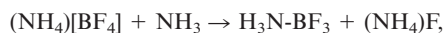
Bei der Einwirkung von (NH₄)F bzw. (NH₄)HF₂ auf Bor entsteht in glatter Reaktion bei etwa 300 °C in Kupfer-Ampullen nahezu rein (lediglich etwas unumgesetztes Bor konnte nachgewiesen werden) Ammoniumtetrafluorborat, (NH₄)[BF₄], z.B. gemäß



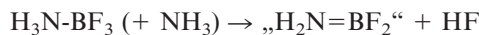
Die Bildung von H₃N-BF₃ wäre durchaus denkbar gemäß:



Auch die folgende Reaktion wäre denkbar:



doch scheint der hierfür nötige hohe NH₃-Partialdruck unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht erreicht worden zu sein. Vielmehr entsteht aus H₃N-BF₃ unter 1 bar NH₃ bei etwas erhöhten Temperaturen (NH₄)[BF₄], etwa nach folgender Reaktionsfolge:



Bei hinreichend hohem NH₃-Druck (im Autoklaven) wird H₃N-BF₃ wohl über Zwischenstufen wie „H₂N=BF₂“ und „HN=BF“ schließlich zu BN umgesetzt. Solche Ammoniakdrücke können wir unter unseren experimentellen Bedingungen in den Kupferampullen bzw. in der DTA/TG oder in der „Bühler-Kammer“ des Hochtemperatur-Diffraktometers nicht erreichen. Es wurde demzufolge auch niemals BN beobachtet.

Kristallstrukturen

(NH₄)[BF₄] kristallisiert sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 140 K im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe Pnma (Nr. 62) (vgl. Tab. 1), im Baryt-Typ (Abb. 1a). Es ist isotyp zu analogen Tetrafluorboraten mit hinreichend großen Kationen, A^I[BF₄] (M = K, Rb, In, Tl) [10–13]. In der Struktur liegen isolierte (NH₄)⁺- und [BF₄]⁻-Tetraeder vor, zwischen denen schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-(H)-F vorliegen (Abb. 1b). Die kürzeste Wasserstoffbrückenbindung ist mit 292 pm um ca. 30 pm größer als jene in NH₄F [14]. Die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb des [BF₄]⁻-Tetraeders entsprechen jenen, die auch für KBF₄ bzw. RbBF₄ [10] gefunden werden (Tab. 5). Wie für den Baryt-Typ typisch wird das Kation, hier (NH₄)⁺, unsymmetrisch zwölffach von Fluoridionen koordiniert (Tab. 5).

Da früher über eine Phasenumwandlung berichtet wurde [15], die bei ca. 170 K ablaufen soll, wurde bei 140 K ein weiterer Intensitätsdatensatz aufgenommen. Hieraus können aber zunächst keine dramatischen Veränderungen attestiert werden; auch bei 140 K kristallisiert (NH₄)[BF₄] demnach im Baryt-Typ (Tab. 1,2,5). Aufgrund kleiner Verdrehungen und Verkippungen der (NH₄)⁺- und [BF₄]⁻-Tetraeder gegeneinander kommt es jedoch zur Ausbildung weiterer Wasserstoffbrücken (Abb. 1b). Deutlich wird dies an der Wasserstoffbrücke N1-(H3)-F3. Bei Raumtemperatur beträgt der Winkel 127,8° und die Abstände F3-H3 bzw. H3-N1 betragen 247 bzw. 69 pm. Bei 140 K kommt es zu einer Verschiebung des Protons H3 in Richtung auf F3, wodurch der Abstand F3-H3 um ca. 30 pm auf 216 pm abnimmt und der H3-N1-Abstand auf 82 pm zunimmt. Desweiteren beobachtet man eine Streckung der Wasserstoff-

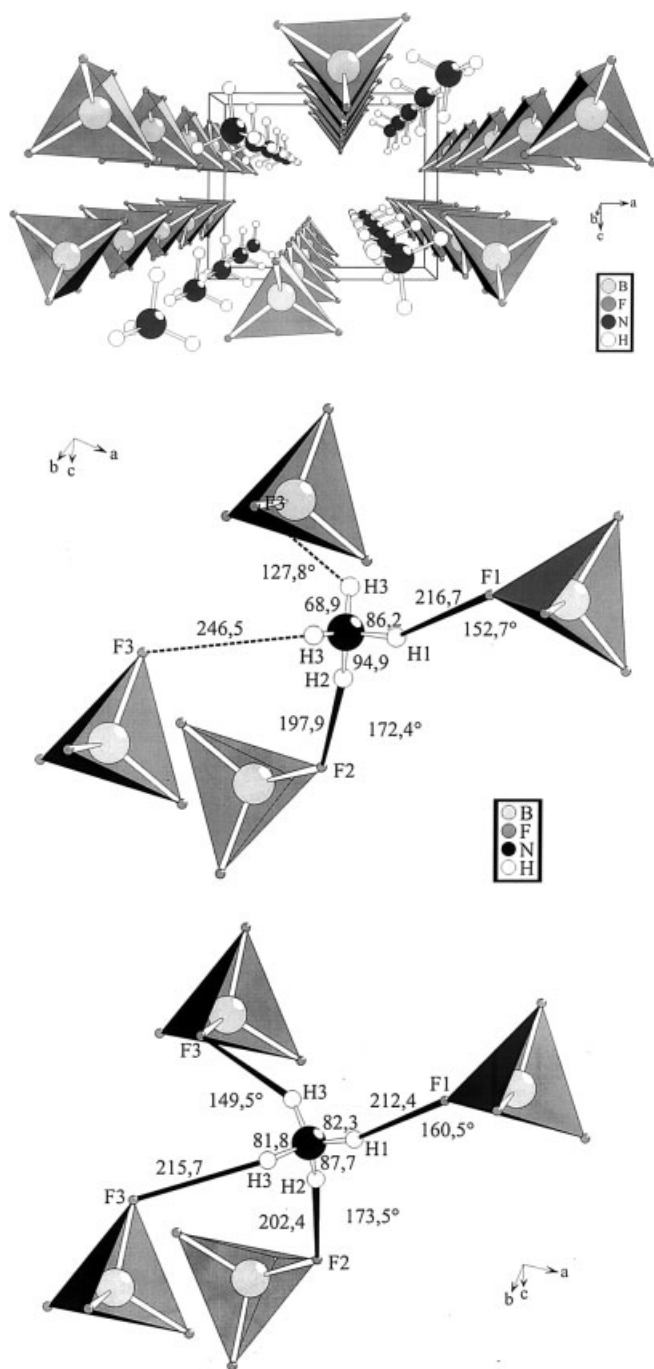


Abb. 1 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ bei 140 K entlang $[010]$ sowie der Wasserstoffbrücken des Typs N-(H)-F bei 293 K (oben) und 140 K (unten)

brücke um 20° auf $149,5^\circ$. Die recht hohen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome und des Stickstoffatoms, die auf eine statistische Fehlordnung der Ammoniumionen hindeuten, nehmen bei 140 K erheblich ab. Dies weist darauf hin, daß ein allmähliches „Ausfrieren“ der Ammoniumionen in der Struktur stattfindet.

$\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ kristallisiert, wie bereits früher gezeigt wurde [16], im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe

Tabelle 5 Interatomare Abstände (in pm) und -winkel (in grd) in $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ bei 293 K (links) und 140 K (rechts)

B -F1	137,1(2)	B -F1	138,85(17)
-F2	138,6(3)	-F2	139,83(17)
-F3 (2x)	139,87(16)	-F3 (2x)	140,2(1)
N -H1	86(12)	N -H1	82(3)
-H2	95(7)	-H2	88(3)
-H3 (2x)	69(6)	-H3 (2x)	82(3)
N -(H)-F1	295,93	N -(H)-F1	291,31
N -(H)-F1 (2x)	343,65	N -(H)-F1 (2x)	351,81
N -(H)-F2	292,24	N -(H)-F2	289,68
N -(H)-F2 (2x)	320,66	N -(H)-F2 (2x)	314,61
N -(H)-F3 (2x)	293,84	N -(H)-F3 (2x)	289,14
N -(H)-F3 (2x)	294,80	N -(H)-F3 (2x)	291,81
N -(H)-F3 (2x)	304,16	N -(H)-F3 (2x)	299,56
F1 -B-F2	112,0(2)	F1 -B-F2	110,63(12)
F1 -B-F3	109,61(11)	F1 -B-F3	109,64(7)
F2 -B-F3	108,59(10)	F2 -B-F3	109,12(7)
F3 -B-F3	108,38(17)	F3 -B-F3	108,65(12)
H1 -N-H2	110(9)	H1 -N-H2	109(3)
H1 -N-H3	100(6)	H1 -N-H3	116(2)
H2 -N-H3	117(4)	H2 -N-H3	105,2(18)

Tabelle 6 Interatomare Abstände (in pm) und -winkel (in grd) in $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ bei 293 K (links) und 170 K (rechts)

B-F1	138,08(17)	B-F1	139,03(14)
B-F2	138,17(18)	B-F2	139,00(14)
B-F3	138,06(17)	B-F3	138,37(13)
B-N	157,93(18)	B-N	157,88(15)
N-H1	88(3)	N-H1	87,2(19)
N-H2	92(3)	N-H2	90(2)
N-H3	82(3)	N-H3	89(2)
N-(H)-F1	308,5(0)	N-(H)-F1	313,0(0)
N-(H)-F3	310,5(0)	N-(H)-F3	312,9(0)
B-N-H1	110,5(15)	B-N-H1	110,7(11)
B-N-H2	112,9(19)	B-N-H2	111,4(12)
B-N-H3	112,0(16)	B-N-H3	113,2(11)
H1 -N-H2	112,2(16)	H1 -N-H2	108,3(16)
H1 -N-H3	104,7(22)	H1 -N-H3	106,0(16)
H2 -N-H3	104,9(26)	H2 -N-H3	106,9(16)
N-B-F1	108,55(11)	N-B-F1	108,5(1)
N-B-F2	107,88(12)	N-B-F2	107,94(9)
N-B-F3	108,36(11)	N-B-F3	108,52(9)
F1 -B-F2	110,16(12)	F1 -B-F2	109,92(9)
F1 -B-F3	110,65(12)	F1 -B-F3	110,61(10)
F2 -B-F3	111,15(12)	F2 -B-F3	111,27(9)

Tabelle 7 Interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in grd) einiger σ - σ -Komplexe von BF_3

	d(B-N)	d(B-F)	$\angle(\text{F-B-F})$
BF_3 [17]	–	131	120
$\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$	158	138	110,6
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}-\text{BF}_3$ [18]	158,5	139	107
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}-\text{BF}_3$ [19]	157	139	110,5
$\text{H}_3\text{CCN}-\text{BF}_3$ [19]	163,5	133	114

Pbca, $Z = 8$ (Tab. 3,4). Im Kristall liegen voneinander isolierte Moleküle $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ in gestaffelter Konformation vor, die durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-(H)-F miteinander verknüpft sind (Abb. 2). Die trigonalplanare Koordination des Boratoms in BF_3 [17] geht in eine nahezu tetraedrische Koordination über (vgl. Bindungswinkel

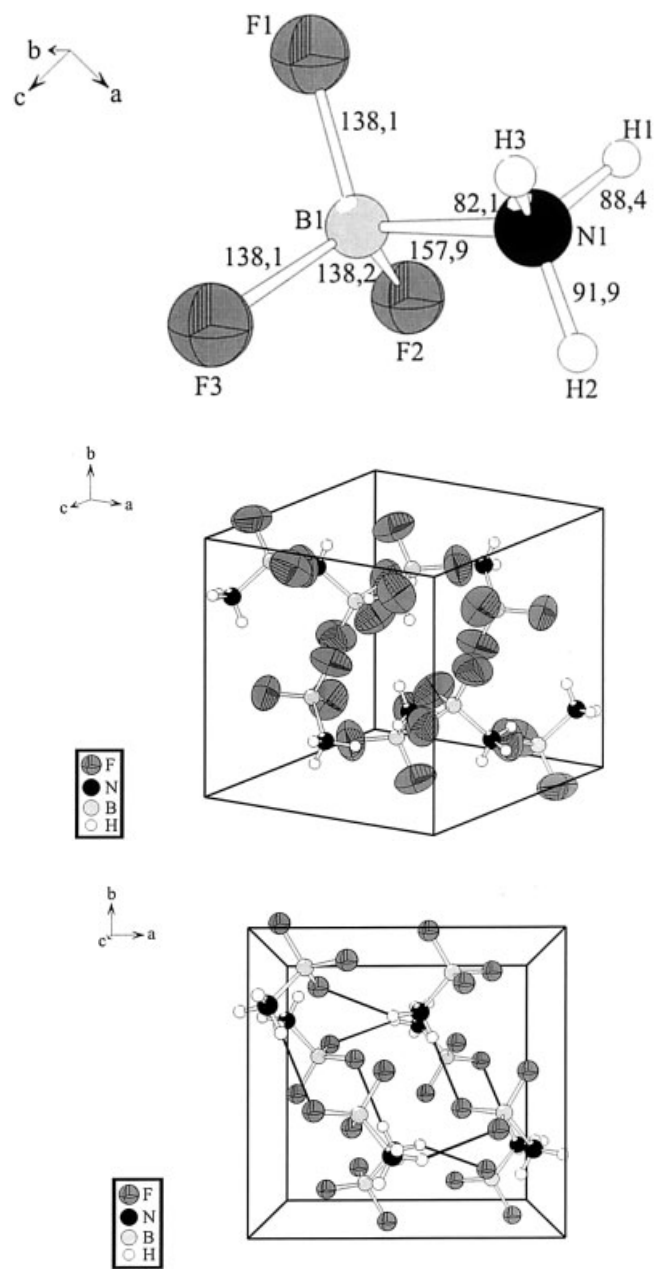


Abb. 2 Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur sowie der Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit Schwingungsellipsoiden bzw. mit Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-(H)-F

kel Tab. 6). Desweiteren nimmt die Länge der B-F-Bindung von 131 pm in BF_3 auf 138 pm zu. Analoge B-F-Abstände beobachtet man für $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$.

Der Abstand B-N in $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ von 158 pm ist größer als für einfach kovalente B-N-Bindungen zu erwarten. Vergleicht man die B-N- und B-F-Abstände von $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit jenen in analogen σ - σ -Komplexen von BF_3 , wie z.B. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ [18], $\text{H}_3\text{CCN}\cdot\text{BF}_3$ [19] oder $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot\text{BF}_3$ [19], so beobachtet man mit zunehmender Donorstärke eine Abnahme des B-N-Abstandes und eine Zunahme des B-F-Abstandes (Tab. 7) [20].

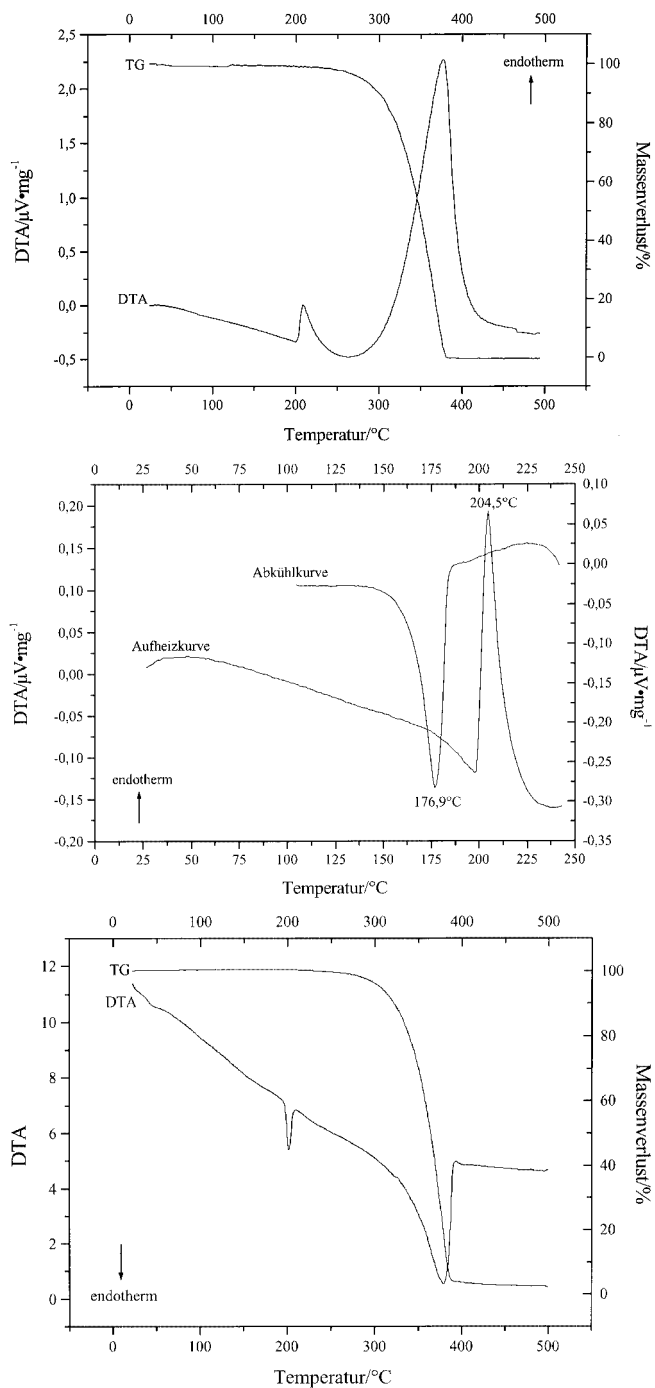


Abb. 3 Zum thermischen Verhalten von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ bei höheren Temperaturen unter Argon (oben, Mitte) bzw. unter Ammoniak (unten) unter den Bedingungen der Differenz-Thermoanalyse (DTA) bzw. der Thermogravimetrie (TG)

Thermisches Verhalten

$(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ durchläuft bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung von der orthorhombischen Modifikation (siehe oben) zu einer kubischen Hochtemperatur-Form. Sowohl unter N_2 - als auch unter NH_3 -Atmosphäre findet sie in der Hochtemperatur-Diffraktometer-Kammer zwischen

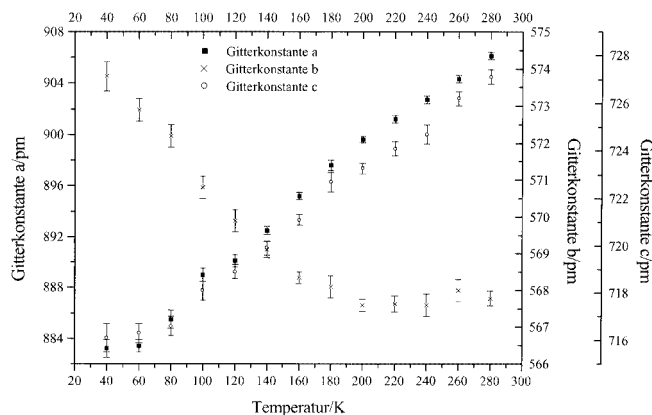


Abb. 4 Abhängigkeit der Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ von der Temperatur (40 bis 280 K)

Tabelle 8 Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ in Abhängigkeit von der Temperatur

T (K)	a (pm)	b (pm)	c (pm)	V_m (cm^3/mol)
280	906,1(3)	567,8(2)	727,1(3)	56,32
260	904,3(3)	568,0(3)	726,2(3)	56,16
240	902,7(3)	567,6(3)	724,7(4)	55,90
220	901,2(3)	567,6(2)	724,1(3)	55,76
200	899,6(2)	567,6(2)	723,3(2)	55,60
180	897,6(4)	568,1(3)	722,7(4)	55,49
160	895,2(3)	568,4(2)	721,1(2)	55,24
140	892,5(3)	569,1(2)	719,9(3)	55,04
120	890,1(5)	569,9(3)	718,9(3)	54,91
100	889,0(5)	570,8(3)	718,1(4)	54,86
80	885,5(7)	572,2(3)	716,6(4)	54,67
60	883,4(5)	572,9(3)	716,3(4)	54,59
40	883,2(7)	573,8(4)	716,1(6)	54,64

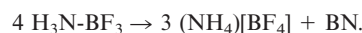
225 und 250 °C statt, unter den Bedingungen der Differenz-Thermoanalyse wird sie unter Argon bei 209 °C und bei 202 °C unter NH_3 (Abb. 3), also bei deutlich niedrigeren Temperaturen beobachtet, was mit der höheren Aufheizrate zusammenhängt. Die Phasenumwandlung ist reversibel, zeigt aber eine beträchtliche Hysterese von etwa 28 °C (Abb. 3b). Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen an $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ unter Argon-Atmosphäre stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen [21].

Aus der kubischen Form heraus zersetzt sich $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ in die gasförmigen Produkte BF_3 , NH_3 und HF , und zwar unter Argon bei 324 °C sowie bei 336 °C unter Ammoniak, jeweils unter den Bedingungen des Hochtemperatur-Diffraktometers; die DTA-TG-Signale werden bei 377 °C unter Argon bzw. bei 379 °C unter Ammoniak beobachtet. Zur Bildung von BN hätte es höherer Ammoniak-Partialdrücke bedurft. Damit verhält sich $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ analog zu $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ bzw. $(\text{NH}_4)\text{AlF}_4$, die sich auch unter Ammoniak zu AlF_3 zersetzen und nicht wie $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$, das unter den hier angewandten Bedingungen als Produkt der Ammonolyse GaN bildet [3].

$(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ soll bei 170 K eine weitere Phasenumwandlung durchlaufen [15]. Zwar zeigt insbesondere der Verlauf

der Gitterkonstanten b (Abb. 4), wenn man den Baryt-Typ für den gesamten Temperaturbereich von 40 bis 280 K zugrunde legt, ein durchaus ungewöhnliches Verhalten: sie zeigt zunächst kaum eine Temperatur-Abhängigkeit und nimmt ab etwa 180 K mit fallender Temperatur stark zu (!). Es können Aufspaltungen einiger Reflexe attestiert werden, doch fehlt uns ein abschließender, röntgenographischer Beweis für diese Phasenumwandlung; sie könnte natürlich mit dem Einfrieren von Schwingungen der $(\text{NH}_4)^+$ -Ionen zusammenhängen und wäre dann röntgenographisch nicht beobachtbar, wenn die Symmetrierniedrigung nur aufgrund der Lage und Dynamik der Wasserstoff-Atome zustande käme.

$\text{H}_3\text{N-BF}_3$ bildet beim Erhitzen im geschlossenen System neben $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ auch BN [23] gemäß



Im offenen System beobachtet man hingegen bei 250 °C nur die Bildung von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ [22,23]. Unter den Bedingungen der *in-situ*-Pulverdiffraktometrie ist $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ sowohl unter N_2 - als auch unter NH_3 -Atmosphäre bis 125 °C thermisch beständig. Ab 125 °C wird neben $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ auch $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ röntgenographisch erfaßt. Dieses Verhalten kann nur erklärt werden, wenn sich $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ bei dieser Temperatur unter Bildung von HF (und einem röntgenographisch nicht identifizierbaren Produkt, etwa $\text{H}_2\text{N=BF}_2$) zersetzt, das dann mit unzersetztem $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ zu $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ reagiert. Bis 175 °C liegen $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ und $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ nebeneinander vor. Unter NH_3 -Atmosphäre wird ab 175 °C nur noch $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ detektiert, unter N_2 -Atmosphäre dagegen erst ab 200 °C. Das weitere thermische Verhalten entspricht dann natürlich jenem von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ (siehe oben).

In NH_3 -Atmosphäre werden fünf endotherme Effekte in der DTA-Kurve und ein Zersetzungsschritt in der TG-Kurve registriert (Abb. 5a). Die ersten drei Signale in der DTA-Kurve sind mit keiner Massenänderung verbunden. Bei 99 °C beginnt das $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ -Molekül vermutlich um die Bor-Stickstoff-Bindung zu rotieren. Der thermische Effekt bei 162 °C kann der Umsetzung von $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ in $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ zugeordnet werden. Bei 202 °C wandelt sich $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ von der orthorhombischen in die kubische Modifikation um. Die Zersetzung von $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ beginnt bei 316 °C (DTA-Signale: 354 °C und 361 °C) mit einem Massenverlust von 100 %.

Die thermoanalytische Zersetzung von $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ erfolgt unter Ar-Atmosphäre nach DSC/TG/MS-Untersuchungen in einem vierstufigen Prozeß (Abb. 5b). Bei 170 °C schmilzt $\text{H}_3\text{N-BF}_3$. Ab 252 °C zersetzt sich $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ vollständig in drei Schritten. Im ersten Teilschritt bei 266 °C bildet sich unter Abgabe von HF $\text{H}_2\text{N=BF}_2$, dessen Masse im Massenspektrometer einwandfrei detektiert wird (Abb. 5c). Das intermediär gebildete HF reagiert mit noch verbliebenem $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ zu $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$. In den zwei weiteren Teilschritten

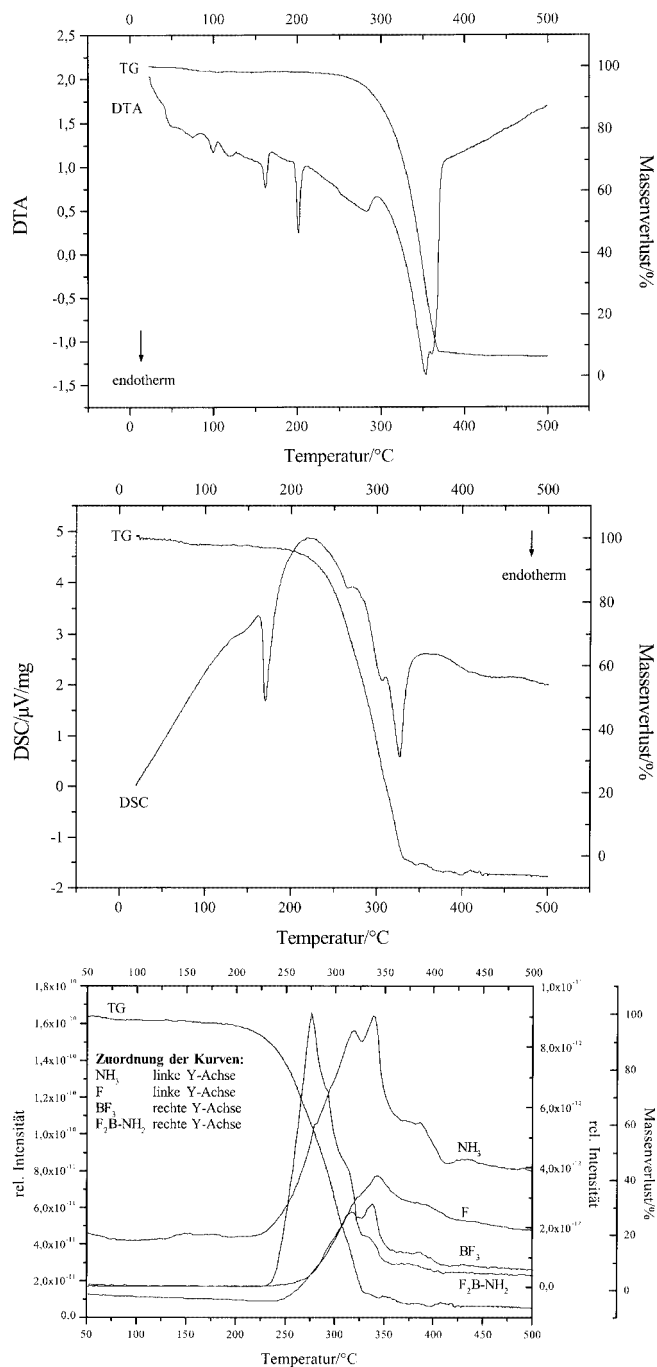
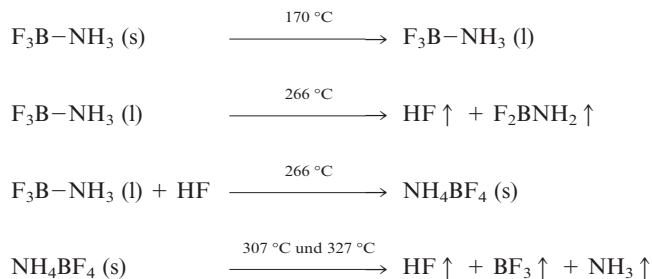


Abb. 5 Zum thermischen Verhalten von $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ bei höheren Temperaturen unter Argon (Mitte) bzw. unter Ammoniak (oben) unter den Bedingungen der DTA/DSC/TG sowie im angekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer unter Argon (unten)

(307 °C und 327 °C) zersetzt sich $(\text{NH}_4)[\text{BF}_4]$ vollständig unter Bildung von BF_3 , NH_3 und HF , die im Massenspektrometer mit ihren typischen Fragmentierungsmustern registriert werden.

Zusammenfassend läßt sich damit folgender Abbaumechanismus für die Zersetzung von $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ unter Ar-Atmosphäre formulieren:



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Reaktivität von Festkörpern“ gefördert.

Literatur

- [1] G. Meyer, *Adv. Synth. React. Solids* **1994**, 2, 1.
- [2] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1646.
- [3] M. Roos, J. Wittrock, G. Meyer, S. Fritz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1179.
- [4] D. Göbbels, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2000**.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**; SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [6] Fa. Stoe & Cie, X-Red 1.07, Data Reduction for STAD14 and IPDS, Darmstadt **1996**; Fa. Soe & Cie, X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1996**.
- [7] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 775.
- [8] Fa. Stoe & Cie, Visual Win X-Pow: *Software package for Stoe Powder Diffraction Systems*, Darmstadt, **1998**.
- [9] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*; Springer Verlag, New York, **1989**.
- [10] M. J. R. Clark, H. Lynton, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2579.
- [11] J. L. Hoard, V. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1985.
- [12] H. Fitz, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 579.
- [13] H. Möller, H. D. Lutz, *Z. Kristallogr.* **1992**, 201, 285.
- [14] L. E. Drain, *Disc. Faraday Soc.* **1955**, 19, 200; R. C. Plumb, D. F. Hornig, *J. Chem Phys.* **1955**, 23, 947.
- [15] D. J. J. van Rensburg, J. C. A. Boeyens, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 79.
- [16] J. L. Hoard, S. Geller, W. M. Cashin, *Acta. Crystallogr.* **1951**, 4, 396.
- [17] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 431, 171.
- [18] S. Geller, J. L. Hoard, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 399.
- [19] J. L. Hoard, S. Geller, T. B. Brown, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 405.
- [20] C. K. Prout, J. D. Wright, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 688.
- [21] R. T. Mareno, J. L. McAtee, *Thermochim. Acta*, **1972**, 4, 421; P. W. Richter, C. W. F. T. Pistorius, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 434.
- [22] A. W. Laubengayer, G. F. Condike, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2274.
- [23] I. G. Ryss, N. G. Parkhomenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1966**, 11, 103.