

Über die Struktur von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$

Untersuchungen an Salzhydraten, 7. Mitt.

Von

Maria Manewa

Abteilung für anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts,
Sofia-Darwenitzza, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. April 1975)

*The Structure of $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$).
Studies of Hydrated Salts, 7*

The IR and Raman spectra of $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ and Cd^{2+} in the range 4000–140 cm^{-1} were recorded, as were their *DTA* and *TG* curves up to 500 °C. The data obtained confirm the presence of the water complex $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and of the complex anion BF_4^- in these compounds. It was also established that the six water molecules in $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and in $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are not crystallographically equivalent, and that hydrogen bonds of the type $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{F}_4\text{B}$ and $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ participate in the structure. The energy of the hydrogen bonds $\text{H}_2\text{O} \dots \text{F}_4\text{B}$ for the three crystal hydrates was also calculated.

The thermal and thermogravimetric data are in agreement with and confirm the spectroscopic data.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen von *Moss* und Mitarb.¹ an $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigten, daß die Kristallhydrate von Mg^{2+} und Zn^{2+} hexagonal und mit den entsprechenden, von *West*² untersuchten Perchloraten isomorph sind. Das erstere gehört zur Raumgruppe C_{2v}^7 (Pnm) mit den Parametern $a = 15,36$, $c = 5,38$ und $d_{\text{exp}} = 1,849$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Raumgruppe C_{6v}^4 (P6₃mc) mit $a = 15,24$, $c = 5,30$ und $d_{\text{exp}} = 2,120$. $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt eine gegenüber den obigen Salzen mittlere trigonale Struktur mit dem halben Parameter a und die Raumgruppe C_{3v}^1 (P3m₁). In der Literatur¹ ist der doppelte Wert von a zum Vergleich mit den Analogen angegeben, nämlich $a = 15,96$, $c = 5,58$, $d_{\text{exp}} = 2,291$.

Da die Salze $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ den entsprechenden Perchloraten isomorph sind, folgt nach den Untersuchungen von *Marchand*³, daß

sich bei ihnen aus drei Sauerstoffatomen dreier Wassermolekeln und aus drei Fluoratomen von BF_4^- ein unregelmäßiges Hexaeder ausbildet, dessen Zentrum von einem B-Atom eingenommen wird. Die Wasserstoffatome jeder Wassermolekel sind auf der Innenseite dieses Hexaeders angeordnet, und der Winkel HOH beträgt etwa 125° . Ausgehend von der vorauszusetzenden Molekelsymmetrie des koordinativ gebundenen Wassers berechnet derselbe Autor die Anzahl der zulässigen IR- und Raman-Aktivvibrationen der Hauptschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 der Wassermolekeln. Er stellt fest, daß in dem von ihm untersuchten $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zwei Arten von Wassermolekeln vorliegen. Die eine Art weist die Molekelsymmetrie C_s , die andere C_1 auf. Die übrigen zwei Kristallhydrate besitzen Wassermolekeln vom gleichen Typ mit einer Molekelsymmetrie C_1 .

*Mathieu*⁴, *Zafont*⁵ und andere Autoren⁶⁻¹⁰ haben die Normalschwingungen des an der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen beteiligten $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ berechnet und bestimmt. Bestimmt wurden auch¹¹⁻¹⁴ die Normalschwingungen des komplexen BF_4^- . *Kátek*¹⁵ studierte die thermische Beständigkeit von $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und konnte dabei einen zweistufigen Abbau feststellen. Er bestimmte auch die Zusammensetzung der niedrigeren Zwischenstufen, die nur in einem sehr engen Temperaturbereich beständig sind.

Ziel des vorliegenden Beitrages ist es, die vollen IR- und Raman-Spektren von $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} im Bereich $4000-140 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen und zu interpretieren sowie auch ihr thermisches und thermogravimetrisches Verhalten im Hinblick auf eine eingehende Information über die Struktur dieser Kristallhydrate zu diskutieren und zu vergleichen. Weiterhin ist das Vorliegen der an dieser Struktur beteiligten Wasserstoffbindungen nachzuweisen und ihr Charakter aufzuklären.

Experimenteller Teil

Die Ausgangskristallhydrate $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} wurden aus den entsprechenden Carbonaten mit 50proz. HBF_4 erhalten, umkristallisiert und im Vak. bei $10-15$ Torr zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Verbindungen wurden wegen ihrer Hygroskopizität in trockener N_2 -Atmosphäre aufbewahrt^{16, 17}. Ihr Gehalt an Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} wurde komplexometrisch¹⁸, an BF_4^- fällungsanalytisch als Nitron-tetrafluorborat¹⁹ bestimmt, das Wasser als Differenz auf 100% berechnet. Die für M^{2+} , BF_4^- und H_2O gefundenen Werte stimmen bei allen drei Kristallhydraten mit den berechneten gut überein.

Die IR-Spektren der Ausgangsverbindungen wurden mit einem Spektrophotometer IR-10 der Fa. Beckman als Suspensionen in Hostaflon im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} und in Nujol im Bereich von 1000 cm^{-1}

Tabelle 1. *Vollständige IR- und Raman-Spektren von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$*

$\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		Natur der Schwingungen		Lit.
IR-Spektren	Raman-Spektren	IR-Spektren	Raman-Spektren	IR-Spektren	Raman-Spektren	IR-Spektren	Raman-Spektren	
1	2	3	4	5	6	7	8	
3530—3470	3571 ss 3536 s 3480 s 3465 m	3520—3480	3576 s 3546 s 3485 m 3462 s	3500—3440	3491 ss } 3476 s } 3414 m }	$\nu_3(\text{OH})$		
3280 sh	3291 sw	3280 sh	3288 sh	3280 sh	3276 sh	$\nu_1(\text{OH})$		24
3250 sw	3252 sw	3245 sw	3261 sw	3245 sh	3249 sh	$2 \nu_2(\text{OH}_2)$		14
2125 sw	2122 sw	2120 sw	2122 sw	2120 sw	2121 sw	$\nu_1 + \nu_3(\text{BF}_4^-)$		11, 12
1765 sh	1775 sh	1780 sh	1766 sh	1775 sh	1765 sh	Kom. BF_4^-		11, 12
1675 m	1668 s	1675 m	1682 m			Kom. BF_4^-		11, 12
1630 m	1641 m	1625 m	1632 m	1635 m	1642 m	$\delta \text{H}_2\text{O} = \nu_2 \text{H}_2\text{O}$		
1545 sw	1562 sw	1540 sh	1557 sw	1550 sh	1552 sw	$\nu_3 + \nu_4(\text{BF}_4^-)$		11, 12
1310 w	1295 w	1305 w	1307 w	1305 w	1297 w	$\nu_1 + \nu_4(\text{BF}_4^-)$		11, 12
1160 m, 1080 m	1112 m, 1012 m	1160 m, 1080 m	1132 m, 1064 m	1165 m, 1070 m	1128 m, 1086 m	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$		11, 13, 14
985 s, 855 w	969 s	990 s, 860 w	975 s	990 s, 875 m	871 w	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})$		10, 21, 25
780 sw		785 sw		775 sw		$\nu_1(\text{BF}_4^-)$		11, 13, 14
630 w	646 w		771 ss		770 ss	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})$		10, 21, 25
520 w	522 w	525 sw	520 sw	525 sw	527 sw	$\nu_4(\text{BF}_4^-)$		11, 13, 14
505 sw		375 sw		328 sw		$\nu_6[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		6—10
470 sh	482 w	460 sw	463 sw	405 sw	411 sw	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O}), \nu$		10, 21, 25
420 sh	425 sw					$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O}), \nu$		10, 21, 25
	378 sw		398 sw		375 sh	$\nu_1[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		6—10
	355 sw	280 sh	352 sw		349 sw	$\nu_2(\text{BF}_4^-)$		11, 13, 14
270 sw, 255 sh			284 sh	273 sh		$\nu_5 \sim \nu_8[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		6—10
	214 sw	208 w	208 w	221 sw		$\nu_2[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		6—10

bis 400 cm^{-1} zwischen AgCl-Fenstern aufgenommen. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 400 cm^{-1} bis 140 cm^{-1} mit einem Beckman-Gitterspektrometer IR-11, ebenfalls als Suspensionen in Nujol zwischen Polyäthylen-Fenstern, aufgenommen. Die entsprechenden Raman-Spektren wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} mit einem Spectraphysics He/Ne-Laser Mod. 125, entsprechend Kr-Laser Mod. 165 und Raman-Spektrometer pH-1 der Fa. Coderg aufgenommen (Tab. 1).

Die Thermogramme der untersuchten Verbindungen wurden mit einem Derivatographen MOM-Budapest-3427 im Temperaturbereich von 20 bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{sec}$ aufgenommen; Einwaagen: $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 178,6 mg, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 325,5 mg, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 227,5 mg. Die erhaltenen Kurven zeigt Abb. 1 (a, b, c).

Ergebnisse und Diskussion

a) Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ (Tab. 1) im Bereich von $4000\text{--}140 \text{ cm}^{-1}$ fallen durch ihre große Ähnlichkeit auf; zwischen 3530 und 3430 cm^{-1} beobachtet man in ihren IR-Spektren breite Absorptionsbanden, die sich auf die Valenzschwingungen der OH-Gruppen vom Kristallwasser zurückführen lassen. In demselben Bereich treten in den Ramanspektren (infolge des größeren Auflösungsvermögens) die symmetrischen (ν_s -) und asymmetrischen (ν_{as} -) Valenzschwingungen bereits getrennt auf, wodurch ihre genauere Identifizierung ermöglicht wird. Die Deformationsschwingung $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ sieht im Mg^{2+} - und Zn^{2+} -Kristallhydrat wie aufgespalten aus, während sie für das Cd^{2+} -Kristallhydrat einheitlich ist. Als ein Beweis, daß die Absorption im Bereich um 1640 cm^{-1} herum in allen drei Verbindungen ein Teil der Deformationsschwingung der Wassermolekeln ist, erscheint die Absorption bei 3275 cm^{-1} , die in diesem Falle nur auf $2 \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ zurückzuführen ist.

Die Lage und der Charakter obiger Valenz- und Deformationsschwingungen des Kristallwassers berechtigen zu folgenden zwei Schlüssen: a) Die Wassermolekeln in $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind kristallographisch nicht gleichwertig, während diejenigen in $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gleichwertig sind, und b) die Wassermolekeln beteiligen sich an Wasserstoffbindungen mit anderen Bauteilen. Unter Berücksichtigung der Röntgenstrukturangaben¹² ist zu folgern, daß diese Wasserstoffbindungen entweder zwischen OH-Gruppen verschiedener Wassermolekeln oder zwischen OH-Gruppen und F^- des BF_4^- zustande kommen. Weitere Information über ihren Charakter erhält man von den in ihren Spektren zu beobachtenden Librationsschwingungen. Dieser Schwingungsart der Wassermolekeln sind die Adsorptionen bei 780 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 470 cm^{-1} und 420 cm^{-1} für $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bei 785 cm^{-1} und 460 cm^{-1} für $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und bei

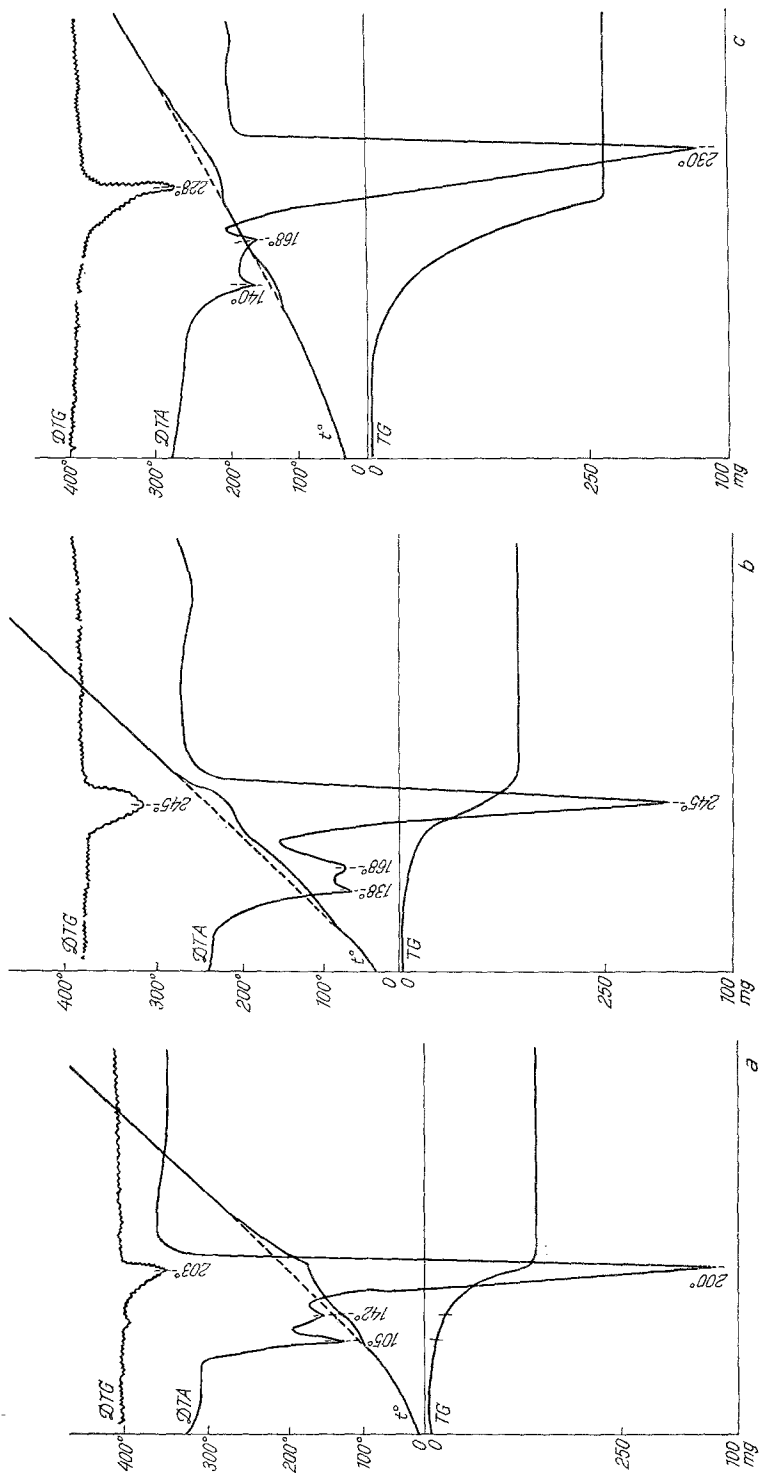


Abb. 1. Thermogramm von $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (a); $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (b) und $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (c)

775 cm^{-1} sowie 405 cm^{-1} für $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zuzuordnen. Es sei hier bemerkt, daß die Schwingung bei 780 cm^{-1} im entsprechenden Raman-Spektrum nicht zu beobachten ist, weil in ihrer unmittelbaren Nähe, bei 771 cm^{-1} , $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ auftritt, die eine sehr hohe Intensität aufweist und nur Raman-aktiv ist. Ihre Natur manifestiert sich auch dadurch, daß ihr Wert nahezu doppelt so groß ist wie der der symmetrischen Totalschwingung (ν_1) des entsprechenden hydratisierten Kations²⁰.

Das Vorliegen von vier Librationsschwingungen für $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zeigt in Gegenüberstellung mit den Untersuchungsergebnissen von *Elsken* und *Robinson* über andere Kristallhydrate²¹, daß an seinem Gefügebau zwei Arten von Wassermolekeln beteiligt sind, und zwar: $\text{BF}_4^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{BF}_4^-$ und $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}$. In den Spektren von $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind nur je zwei Librationsschwingungen zu beobachten, folglich liegt nur eine Art Wassermolekel vor, und zwar: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}$. Diese Schlußfolgerungen stimmen mit den Untersuchungen von *Marchand*³ über die entsprechenden Perchlorate überein. Daraus folgt, daß $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zwei Arten von Wassermolekeln enthält. Die einen besitzen die Molekülsymmetrie C_s , und es wäre anzunehmen, daß hierher diejenigen gehören, die sich am ersten Typ von Wasserstoffbindungen beteiligen. Die übrigen Wassermolekeln weisen die Symmetrie C_1 auf und sind den beiden Wasserstoffbindungsarten $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}$ zuzuordnen. Verständlich wäre es anzunehmen, daß auch in diesen Produkten Bindungen vom Typ $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{H}_2\text{O}$ bestünden, die jedoch schwach, nicht ausgeprägt sein sollten, und es wäre schwer, sie spektroskopisch lediglich an ihren Librationsschwingungen zu erkennen und nachzuweisen. Aus den abgelesenen Valenzschwingungen des Kristallwassers läßt sich auch die Energie der Wasserstoffbindungen annähernd berechnen, indem man dazu die Abhängigkeit

$$-\frac{\Delta \nu}{\nu} = 1,6 \cdot 10^{-2} E$$

heranzieht²². Der Wert dieser Energie ergibt eine quantitative Wertung der Bindungsstabilität. Bei $\Delta \nu = \nu_{\text{H}} - \nu_0$ für $\nu_0 = 3750 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{H}} = \nu_{\text{as}}(\text{OH})$ ergeben sich nachstehende Daten für E in kcal/mol für die Bindung $\text{H}_2\text{O}-\text{F}_4\text{B}$:

$$\begin{aligned} \text{in } \text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}: E &= 3,57 \text{ kcal/mol;} \\ \text{in } \text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}: E &= 3,42 \text{ kcal/mol;} \\ \text{in } \text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}: E &= 4,32 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Sie zeigen, daß die bestehenden Wasserstoffbindungen in diesen Ver-

bindungen von mittlerer Stärke sind, worauf auch ihre mittelgroße thermische Beständigkeit deutet (Erläuterungen weiter unten).

Im Niederfrequenzbereich der Spektren von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ treten (Tab. 1) sämtliche Normalschwingungen des oktaedrischen Aqua-Komplexes $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ auf, ausgenommen ν_4 , die außerhalb des von uns untersuchten Gebietes liegt. Dank dem Vorhandensein des Aqua-Komplexes erfolgt die Wechselwirkung zwischen dem Metall-Kation und dem Anion nicht direkt, sondern über die Wassermolekeln, wobei sich auch Wasserstoffbindungen (wie aus den spektroskopischen Angaben hervorgeht) daran beteiligen. In unserem Fall setzt die um das Metall-Kation angeordnete Hydrathülle seine Polarisationswirkung auf das Anion stark herab und damit kommt eine normale elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Aqua-Komplex in seiner Gesamtheit und dem Anion zustande, die durch die Wasserstoffbindungen verstärkt wird. Ein Beweis dafür sind die thermischen und thermogravimetrischen Daten (Abb. 1), aus denen zu ershen ist, daß die den Kristallhydraten entsprechenden wasserfreien Salze nicht auftreten.

In den Spektren (Tab. 1) sind auch die Hauptschwingungen des komplexen Anions (BF_4^-) zu beobachten. Von ihnen sind nur ν_1 und ν_2 Raman-aktiv, während ν_3 und ν_4 IR-aktiv sind. Dabei weist ν_1 die stärkste Intensität auf; ν_3 ist vielfach aufgespalten. Zu beobachten sind auch einige für sie charakteristische Kombinationsschwingungen¹¹⁻¹⁴. Als solche erscheinen in unserem Fall die Absorptionen bei etwa 3248 cm^{-1} , 2122 cm^{-1} , 1766 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} . Auffallend ist (Tab. 1), daß die Normalschwingungen von BF_4^- für alle drei untersuchten Kristallhydrate denselben Charakter und gleiche Wellenzahlen aufweisen. Das ist aber erwartungsgemäß, weil der Elektronenaufbau und der Halbmesser des von den Wassermolekeln abgeschirmten Metallions praktisch keinen wesentlichen Einfluß auf die Schwingungen des Anions hat²³. Die Spaltung der ν_3 -Schwingung spricht für teilweise Verletzung ihrer molekularen Grundsymmetrie T_d und dies steht in Verbindung mit ihrer Teilnahme an den Wasserstoffbindungen mit dem Aqua-Komplex.

b) Thermische und thermogravimetrische Untersuchungen

Die von uns erhaltenen thermischen und thermogravimetrischen Angaben sind auf Abb. 1 (a, b, c) wiedergegeben. Sie stimmen mit denen von Kútek¹⁵ für $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ überein und zeigen, daß alle drei Kristallhydrate zunächst inkongruent im abgesonderten Kristallwasser schmelzen. Diesem Prozeß entspricht der erste endotherme Effekt. Der zweite, bereits mit Gewichtsverände-

nung behaftete Effekt entspricht einer Verdampfung dieses Wassers und endet mit der Bildung von Kristallhydraten der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung der letzteren wird nach den Angaben der *TG*-Kurve sowie durch quantitative Analyse festgestellt. Die weitere Steigerung der Temperatur führt zur Entwässerung der Zwischenkristallhydrate und gleichzeitig zum Abbau bis zu BF_3 , H_2O , MF_2 . Die erhaltenen Metallfluoride wurden röntgenstrukturell identifiziert.

Die Temperaturen, bei denen der Zerlegungsprozeß der drei Kristallhydrate einsetzt, sind unterschiedlich. Der erste endotherme Effekt erreicht sein Maximum für $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 105°C , für $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 140°C und für $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 135°C . Die Differenz zwischen den für die zwei letzteren Kristallhydrate angegebenen Temperaturen ist gering, während die für das Mg-Salz angezeigte Temperatur relativ niedrig ist und dessen niedrigerer Temperaturbeständigkeit entspricht. Die Tatsachen befinden sich in Übereinstimmung mit den von *Nakagawa*⁶ ermittelten Kraftkonstanten $k(\text{Mg}-\text{O}) = 0,32 \text{ mg/\AA}$ für $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $k(\text{Zn}-\text{O}) = 0,64 \text{ mg/\AA}$ für $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und weisen auf die verschiedenen starken koordinativen Bindungen zwischen dem Metall-Ion und den Wassermolekeln hin. Vom Charakter dieser Bindungen hängt die thermische Beständigkeit des Mg- und Zn-Salzes vorwiegend ab, da der andere Faktor, von dem sie abhängig ist, nämlich die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekeln und dem Anion, für diese Verbindungen als nahezu gleich angenommen werden kann. Diese Annahme ist berechtigt, da hierfür die ähnlichen Halbmesser von Mg^{2+} und Zn^{2+} ($0,78$ und $0,83 \text{ \AA}$) sowie die fast gleiche Energie der Wasserstoffbindungen der Art $\text{H}_2\text{O} \dots \text{F}_4\text{B}$ (wie aus den spektroskopischen Daten ersichtlich) von Bedeutung sind. Bei $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist die Energie dieser Bindungen, wie berechnet, größer, dafür hat aber Cd^{2+} einen größeren Halbmesser ($r = 1,03 \text{ \AA}$), wodurch die elektrostatische Wechselwirkung des gesamten Aqua-Komplexes mit dem Anion schwächer wird.

Ausgehend von der großen Ähnlichkeit der IR-Spektren der untersuchten Kristallhydrate sowie vom gleichen Verlauf ihrer thermischen und thermogravimetrischen Kurven läßt sich die Ausbildung von Zwischenkristallhydraten vom gleichen Typ für Mg^{2+} und Zn^{2+} , und zwar $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, und von jenem anderen Typ für Cd^{2+} , nämlich $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, lediglich vom Standpunkt der elektrostatischen Vorstellungen erklären: Der größere Halbmesser von Cd^{2+} bestimmt die niedrigere Dichte seiner elektrischen Ladung und damit seine schwächere Polarisationswirkung auf das Anion. Deshalb genügt eine kleinere Anzahl von Liganden zur Ausbildung des stabilen Zwischenkristallhydrats von Cd^{2+} . Als Folge dieser Überlegungen

ist sogar zu erwarten, daß unter gewissen Entwässerungsbedingungen auch das wasserfreie Salz $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ zu erhalten wäre.

Der Alexander von Humboldt-Stiftung danke ich für die Bereitstellung eines Stipendiums und Herrn Prof. Dr. *H. P. Fritz* (Technische Universität München) für die Überlassung von Institutsmitteln (Spektr. IR-11 und Raman-Spektrometer pH-1).

Literatur

- ¹ *B. Moss, D. Russell* und *D. Sharp*, *Acta Cryst.* **14**, 330 (1961).
- ² *D. West*, *Z. Kristallogr.* **91**, 480 (1935).
- ³ *W. Marchand*, *Ann. Physique* **13**, 881 (1957).
- ⁴ *J. Mathieu*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **231**, 896 (1950).
- ⁵ *R. Lafont*, *Ann. Physique* **2**, 905 (1959).
- ⁶ *I. Nakagawa* und *T. Shimanouchi*, *Spectrochem. Acta* **20**, 429 (1964).
- ⁷ *Y. Kernarrec*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **258**, 5836 (1964).
- ⁸ *V. Ananthanarayanan*, *J. Chem. Phys.* **52**, 3844 (1970).
- ⁹ *V. Ananthanarayanan*, *Z. Physik* **163**, 144 (1961).
- ¹⁰ *K. Nakamoto*, *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, 2. Aufl., S. 89, 120. 1969.
- ¹¹ *B. Greenwood* und *N. Greenwood*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3811.
- ¹² *J. Edwards, C. Morrison* und *F. Rosa*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 226 (1955).
- ¹³ *J. Goubeau* und *W. Bues*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **268**, 221 (1952).
- ¹⁴ *J. Terrasse, H. Poulet* und *J. Mathieu*, *Spectrochem. Acta* **22**, 759, 1707 (1966).
- ¹⁵ *F. Kátek*, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* **32**, 2353 (1967).
- ¹⁶ *H. Funk* und *F. Binder*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **159**, 121 (1927).
- ¹⁷ *E. Wilke-Dörfurth* und *G. Baltz*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **159**, 197 (1927).
- ¹⁸ *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, Merck AG, Darmstadt **24**, 41, 53.
- ¹⁹ *Analytitscheskaj chimij jalementow — Bor*, S. 199. Isd. Nauka, M 1964.
- ²⁰ *R. Hester* und *R. Plane*, *Inorg. Chem.* **3**, 768 (1964).
- ²¹ *J. Elsken* und *D. Robinson*, *Spectrochem. Acta* **17**, 1249 (1961).
- ²² *Kolebatelnie spektri w neorganitscheskoi chimii*, S. 284. Isd. Nauka, M 1971.
- ²³ *O. Theimer*, *Mh. Chem.* **81**, 301, 302 (1950).
- ²⁴ *S. Pinchas* und *I. Laulich*, *Infrared spectra of labelled compounds*, S. 43. London: Academic Press. 1971.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Maria Manewa
Abteilung für anorganische Chemie
Chemisch-technologisches Institut
Sofia-Darwenitz
Bulgarien