

Untersuchungen an Kristallhydraten anorganischer Salze, 8. Mitt.

Interpretation der Schwingungsspektren von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
für $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$

Von

Maria Manewa

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

(Eingegangen am 21. August 1975)

*Investigation of Crystal Hydrates of Inorganic Salts, VIII.
Interpretation of the Vibrational Spectra of $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)*

The infrared and Raman spectra were recorded in the range $4000\text{--}160 \text{ cm}^{-1}$ for $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ where $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. The spectroscopic data support the X-ray structural data in showing that in the crystal hydrates studied two kinds of hydrogen bonds are present: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ and $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$. The energies and molecular force constants (f_{OH} and $f_{\text{H}_2\text{O}}$) and r_{OH} for $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ were calculated for the three crystal hydrates. It was found that the bond $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ is comparatively weak, with mean energy $3.7\text{--}3.3 \text{ kcal/mol}$. Two types of water molecule with different structures are existing as the first are participating in $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}—\text{O}—\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}^-$ and the second in $\text{BF}_4^- \dots \text{H}—\text{O}—\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}^-$.

Wie in einer unserer vorausgehenden Mitteilungen¹ ganz allgemein merkt wurde, zeigen die Röntgenstrukturuntersuchungen von West² und Moss³, daß die Kristallhydrate vom Typ $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ typisch hexagonal sind und nachstehende Parameter der Hexagonalelementarzelle und Dichte aufweisen: für $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $a = 15,49$; $c = 5,33$ und $d = 2,038$; für $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $a = 15,33$; $c = 5,22$; $d = 2,081$ und für $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $a = 15,32$; $c = 15,16$ und $d = 2,136$.

Die strukturellen Angaben über diese Kristallhydrate könnten durch ihre Schwingungsspektren im Bereich zwischen $4000\text{--}180 \text{ cm}^{-1}$ erweitert und ergänzt werden. Dabei gestattet die hohe Molekülasymmetrie⁴ dieser Verbindungen, die spektroskopischen Angaben verhält-

nismäßig leicht zu deuten. In der Literatur⁴⁻⁹ finden sich getrennte Angaben für die Normalschwingungen der Aqua-Komplexe vom Typ $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ für $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ mit einer Molekülasymmetrie T_h , und für die Valenzschwingungen der Kristallisationswassermoleküle in den isomorphen Perchloraten^{10, 25} der untersuchten Verbindungen. Bekannt sind ferner¹¹⁻¹⁴ die Normalschwingungen des tetraedrischen BF_4^- .

Vorliegender Beitrag bezweckt eine möglichst vollständige Aufnahme der (IR- und Raman-)Schwingungsspektren von $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), um eine weitergehende Information über ihre Struktur zu erhalten, und zwar: a) die an der Struktur beteiligten Wasserstoffbindungen nachzuweisen, ihren Charakter aufzuklären und ihre Energie zu berechnen; b) die Valenz- (f) und Deformations- (f')-kraftkonstanten von OH^- bzw. H_2O sowie die ihnen zugeordneten r_{OH} zu ermitteln, da diese Größen als Merkmale der Veränderungen auftreten können, denen die koordinierten Wassermoleküle unterliegen; c) die Anzahl der strukturell unterschiedlichen Wassermoleküle zu bestimmen. Die daraus erhaltene Information wäre von Bedeutung für die Erkenntnis einiger wichtiger Eigenschaften und des Verhaltens der untersuchten Verbindungen, die als Borfluorid-Elektrolyten Anwendung finden.

Experimenteller Teil

Die zu untersuchenden Kristallhydrate wurden folgendermaßen gewonnen: $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus den entsprechenden Carbonaten, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus Eisenpulver mit 50proz. HBF_4 . Die die Borfluoride enthaltenden Lösungen wurden filtriert und die Filtrate im Vak. am Wasserbad bei 60–70° verdampft. Die aus den entsprechenden Verbindungen erhaltenen Kristalle wurden umkristallisiert und bei 10 bis 15 Torr bei 20 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie wurden in trockener N_2 -Atmosphäre aufbewahrt.

Die so erhaltenen Ausgangsstoffe waren analytisch „puriss“. Der Gehalt an Co^{2+} und Ni^{2+} wurde komplexometrisch¹⁵, der an Fe^{2+} permanganometrisch¹⁶, an BF_4^- fällungsanalytisch als Nitrontetrafluorborat¹⁷, der Wassergehalt als Differenz auf 100% bestimmt.

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden im Bereich zwischen 4000 und 1000 cm^{-1} als Suspension in Hostafion, im Bereich zwischen 1000 und 400 cm^{-1} in Nujol unter Verwendung von AgCl -Fenstern mit Hilfe eines Spektrophotometers IR-10 der Fa. Beckman-Instruments, aufgenommen. Im Frequenzbereich von 400 bis 140 cm^{-1} , ebenfalls in Nujol-Suspension zwischen Fenstern aus Polyäthylen mit einem Gitterspektrometer IR-11 obiger Firma. Die entsprechenden Raman-Spektren im Bereich zwischen 4000 und 100 cm^{-1} wurden mit Spectraphysics-He/Ne-LaserMod-125, entsprechend Kr-Laser Mod-165 und Raman-Spektrometer PH-1 der Fa. Coderg aufgenommen.

Die Schwingungsspektren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Fe(BF ₄) ₂ · 6H ₂ O		Co(BF ₄) ₂ · 6H ₂ O		Ni(BF ₄) ₂ · 6H ₂ O		Charakter der Schwingung	Lit.		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman				
3525 s	3536 ss	3530 s	3546 s	3550 s	3569 ss	$\nu_{as}(\text{OH})$			
3465 s	3470 s	3460 ss	3462 ss	3465 s	3472 s	$\nu_s(\text{OH})$			
3245 sw	3251 sw	3250 sw	3246 sw	3260 sw	3254 w	$2\delta(\text{OH}_2)$	18		
2105 sw	2120 sw	2110 sw	2116 w	2125 sw	2122 sw	Kom. BF ₄ ⁻	11, 12		
1775 sh	1761 sh	1770 sh	1784 sh	1770 sh	1767 sh	Kom. BF ₄ ⁻	11, 13		
1625 m	1625 m	1635 m	1627 m	1630 m	1625 m	$\delta\text{H}_2\text{O}$			
1530 sw	1542 w	1540 w	1548 w	1535 w	1542 w	$\nu_3 + \nu_4(\text{BF}_4^-)$	11, 12		
1295 sw	1300 sw	1305 sh	1297 sw	1305 sw	1296 sh	$\nu_1 + \nu_4(\text{BF}_4^-)$	11, 12		
1110, 1050	1115 m	1115 m	1133 m	1150 m	1142 m	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$	11, 14, 13		
	1044 m	1020 m	1012 m	1050 m	1025 m				
985 w	996 w	960 w	971 m	965 m	958 m				
675 sw	683 w		712 sw	770 w	781 w			$\nu_R(\text{H}_2\text{O})$	19, 20, 4
	772 ss		768 ss		768 ss			$\nu_1(\text{BF}_4^-)$	11, 13, 14
570 sw	564 sw	580 sw	573 sw	635 sw	639 sw			$\nu_R(\text{H}_2\text{O})$	19, 20, 4
520 sw	522 sw	520 sw	517 sh	520 sh	514 sh			$\nu_4(\text{BF}_4^-)$	11, 13, 14
465 sh	467 sh	475 sw	463 sw	485 sw	473 w			$\nu_R(\text{H}_2\text{O})$	19, 20
376 sw		410 sw		396 sw				$\nu_6[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	4, 5, 7-9
	378 sw		387 sw		400 sh			$\nu_1[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7-9
	354 sw		357 sw		352 sw	$\nu_2(\text{BF}_4^-)$	11, 13, 14		
	268 sw		271 sw		250 sh	$\nu_3[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7-9		
275 sw		256 sw		290 sh		$\nu_5[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7-9		
			214 sw		250 sw	$\nu_2[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7-9		

Ergebnisse und Diskussion

Die im Bereich zwischen 3520 und 3560 cm⁻¹ der IR- und Ramanpektren zu beobachtenden Schwingungen der untersuchten Kristallhydrate sind auf die asymmetrische Valenzschwingung der Kristallwassermoleküle $\nu_{as}(\text{OH})$ zurückzuführen, während im Bereich 3460 bis 3480 cm⁻¹ die symmetrische Valenzschwingung der Kristallwassermoleküle $\nu_s(\text{OH})$ liegt.

Die entsprechenden Deformationsschwingungen sind im Bereich 1620—1635 cm⁻¹ zu beobachten. Beim Vergleich zeigen die Schwingungen aller drei Kristallhydrate eine auffallende Ähnlichkeit sowohl in Zahl als auch in Intensität der Schwingungen. Diese Feststellung stimmt mit den röntgenstrukturellen Angaben überein, nach denen die untersuchten Verbindungen isostrukturell sind und ihre Elementarzellen sehr ähnliche Ausmaße aufweisen. Von Bedeutung sind hierfür die ähnlichen Halbmesser der Metallionen (Fe²⁺ = 0,84 Å, Co²⁺ = 0,82 Å, Ni²⁺ = 0,78 Å) sowie ihr analoger Elektronenaufbau.

In Anbetracht des Charakters der Valenz- und Deformations-schwingungen sind folgende Schlüsse zu ziehen: a) die Wassermolekeln jedes einzelnen der drei untersuchten Kristallhydrate sind kristallographisch gleichbedeutend, was aus dem Charakter des $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ zu folgern ist; b) die Lage der normalen Valenzschwingungen ν_{as} (OH) und ν_{s} (OH), d. i. die Werte ihrer Wellenzahlen, sind ein Beweis für die Beteiligung des Kristallwassers an Wasserstoffbindungen. Aus der Analyse der Röntgenstrukturangaben folgt, daß zweierlei Wasserstoffbindungen, $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ und $\text{OH}_2 \dots \text{OH}_2$, vorliegen.

Im Niederwellenbereich der interpretierten Spektren treten (Tab. 1) sämtliche Normalschwingungen des oktaedrischen Aqua-Komplexes $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ auf, ausgenommen ν_4 , das außerhalb des von uns untersuchten Bereiches liegt. Das Vorliegen dieser Normalschwingungen des Aqua-Komplexes zeigt Koordinationsbindungen zwischen dem Metallion (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) und den sechs Wassermolekülen im entsprechenden Kristallhydrat an, welche Bindungen dabei bedeutend kovalent sind¹⁹.

Nakagawa und Mitarb.⁴ haben die Kraftkonstanten der Bindung $\text{M}-\text{O}$ berechnet, wobei $f_{\text{Ni}-\text{O}}$ gleich $0,84 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ und $f_{\text{Fe}-\text{O}}$ gleich $0,76 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ ist. An diesen Daten, aber auch aus Strukturgründen ist zu schließen, daß zwischen den koordinierten Wassermolekülen Wasserstoffbindungen vom Typ $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ zustandekommen, wozu auch ihre Polarisation beiträgt.

In den hier behandelten Spektren lassen sich alle Normalschwingungen von BF_4^- beobachten, die mit den Literaturangaben^{11, 13, 14} im Einklang stehen und deren Natur in Tab. 1 vermerkt wurde. Die Normalschwingungen des BF_4^- haben für alle drei Kristallhydrate den gleichen Charakter und gleiche Wellenzahlen. Dies war zu erwarten, da das durch die Wassermoleküle abgeschirmte Metallion keinen Einfluß auf die Schwingungen des Anions der äußeren Sphäre hat²¹. Die Spaltung von ν_3 spricht für teilweise Störung der Molekularsymmetrie von BF_4^- (T_d); das ist ein direkter Beweis für dessen Beteiligung an Wasserstoffbindungen in den untersuchten Verbindungen, und zwar $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$, die zwischen den koordinierten Wassermolekeln und dem Komplex-Ion der Außensphäre zustandekommt.

Die von uns erhaltenen spektroskopischen Daten ermöglichen die Berechnung der Energie der einen dieser zwei an der Struktur beteiligten Wasserstoffbindungsarten, da ν_{as} (OH) und ν_{s} (OH) für das Wasser spektroskopisch unempfindlich gegen die Asymmetrie der Wassermolekeln sind, die auf ihre Teilnahme an verschiedenartigen Wasserstoffbindungen²² zurückzuführen ist. In unserem Fall können wir die Energie (E) von $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ berechnen, entsprechend den Untersuchungsergebnissen von *Blank* und *Falk*^{23, 24}, welche zeigten, daß

Wasserstoffbindungen vom Typ $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ sich sowohl spektroskopisch als auch durch die röntgenstrukturellen Angaben²³ nachweisen lassen.

Die Energie der $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ -Bindung wurde ermittelt aus der Abhängigkeit²⁷

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

für $\Delta\nu = \nu_{\text{H}} - \nu_0$; $\nu_4 = \nu_{\text{as}}(\text{OH})$ und $\nu_0 = 3750 \text{ cm}^{-1}$;

die Kraftkonstanten nach dem Verfahren von *Cotton* und *Kraihanzel*²⁸, wie bei unseren vorausgehenden Untersuchungen²⁹, und die OH-Bindungslänge auf Grund der empirischen Abhängigkeit $r = 0,519 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta\nu + 0,976$ ²⁵. Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Sie erscheinen als eine quantitative Auswertung der Beständigkeit der Wasserstoffbindung $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ sowie der Veränderungen, denen die koordinierten Wassermolekeln unterliegen.

Tabelle 2. *Charakteristik der Bindung $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ in den untersuchten Kristallhydraten*

Verbindung	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	E , kcal/Mol	$f_{\text{OH}} \cdot 10^5$ dyn/cm	$f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$ dyn/cm	r_{OH} , Å
H_2O (Gas)	3750	—	—	7,72	—	0,958
H_2O (Flüss.)	3440	310	5,17	6,36	3,75	0,992
$\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3525	225	3,75	6,77	1,17	0,988
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3530	220	3,67	6,77	1,30	0,987
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3550	200	3,33	6,81	1,71	0,985

Die Daten aus Tab. 1 zeigen, daß die Wasserstoffbindungen $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ in den untersuchten Kristallhydraten ihrem Charakter nach sehr ähnlich und im Vergleich zu denen in den entsprechenden Sulfaten relativ schwach sind²⁵. Dies stimmt mit den Literaturangaben^{24, 26, 27, 30} überein, denen gemäß BF_4^- in seiner Struktur analog wie ClO_4^- ist und wie das letztere ein schwacher Proton-Akzeptor ist. Die ein wenig kleinere Energie der $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ -Bindung in $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu der der zwei anderen Kristallhydrate bestätigt sich aus den Werten der früher genannten Kraftkonstanten für $f_{\text{Ni-O}}$ und $f_{\text{Fe-O}}$ ⁴. Dies bestätigt, daß die Steigerung der Energie der Wasserstoffbindung von einer Schwächung der entsprechenden f_{OH} und Vergrößerung des r_{OH} begleitet wird. Die von uns erhaltenen Werte für f_{OH} und r_{OH} ermöglichen beim Vergleich mit denen für das flüssige Wasser (s. Tab. 2) die Schlußfolgerung, daß $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ in den unter-

suchten Verbindungen schwächer ist als $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ im flüssigem Wasser. Die bestimmte Deformationskraftkonstante $f'_{\text{H}_2\text{O}}$ (Tab. 2) und die Wertedifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ (Tab. 1) besagen, daß die koordinierend verbundenen Wassermolekeln, die sich an $\text{OH}_2 \dots \text{F}_4\text{B}^-$ beteiligen, einen erheblich größeren Winkel haben als 105° ; daher ist ihre Lokalsymmetrie niedriger als C_{2v} . Die bei 675 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 465 cm^{-1} für $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, bei 712 cm^{-1} , 580 cm^{-1} , 475 cm^{-1} für $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und bei 770 cm^{-1} , 635 cm^{-1} , 485 cm^{-1} für $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ zu beobachtenden Schwingungen sind, wie die Literatur angibt^{4, 19, 20}, den schwachen Librationsschwingungen der Wassermoleküle beizumessen. Auffallend ist es, daß eine dieser Schwingungen für $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ allein im Raman-Spektrum zu beobachten ist. Der Grund dazu kann in der Tatsache liegen, daß sie in einem Bereich liegt, worin das Lösungsmittel der Ausgangssuspension (Nujol) charakteristische Peaks ergibt. Nach *Ensel*²⁰ bestimmt das Auftreten zweier Librationsschwingungen die Entstehung einer Strukturart von Wassermolekeln, die sich an ein und demselben Typ Wasserstoffbindungen, nämlich $A^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots A^-$ beteiligt. Wenn die Kristalle auch Wassermolekeln enthalten, die sich an zwei anderen Wasserstoffbindungstypen beteiligen, nämlich $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots A^-$, steigt die Anzahl der Librationsschwingungen auf vier. In diesem Falle bestimmen eben diese zwei unterschiedlichen Wasserstoffbindungen die Asymmetrie der Wassermolekel. Bei den untersuchten Verbindungen sind die zwei Librationsschwingungen denjenigen Wassermolekeln zuzuordnen, die sich an $\text{BF}_4^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}^-$ beteiligen, während die dritte Librationsschwingung solchen Wassermolekeln zugeordnet werden muß, die an unterschiedlichen Typen von Wasserstoffbindungen teilnehmen, wie $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{F}_4\text{B}^-$. Die letzte ihnen noch beizumessende Librationsschwingung läßt sich nicht beobachten, entweder wegen ihrer sehr geringen Intensität²² oder weil sie einfach von Normalschwingungen anderer Bindungen der Verbindung überlagert wird. Diese auf Grund der Librationsschwingungen gemachten Schlußfolgerungen werden ebenso durch das Vorliegen beider Wasserstoffbindungsarten in den untersuchten Kristallhydraten bekräftigt, da eben die letzteren das Bestehen der in Hinsicht auf die Struktur verschiedenartigen Wassermolekeln hauptsächlich bestimmen.

Literatur

- ¹ M. Manewa, Mh. Chem. **106**, 915 (1975).
- ² D. West, Z. Kristallogr. **91**, 480 (1935).
- ³ B. Moss, D. Russell und D. Sharp, Acta Cryst. **14**, 330 (1961).
- ⁴ I. Nakagawa und T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta **20**, 429 (1964).

- ⁵ *Y. Kernarrec*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **258**, 5836 (1964).
- ⁶ *R. Hester*, Inorg. Chem. **3**, 768 (1964).
- ⁷ *V. Ananthanarayanan* und *A. Danti*, J. Mol. Spectr. **20**, 88 (1966).
- ⁸ *V. Ananthanarayanan*, J. Chem. Phys. **52**, 3844 (1970).
- ⁹ *V. Ananthanarayanan*, Z. Physik **163**, 144 (1961).
- ¹⁰ *T. Belitschewa* und *S. Andreev*, J. strukt. chim. [russ.] **5**, 1, 29 (1964).
- 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*, Spectrochim. Acta **22**, 759, 1707 (1969).
- ¹⁵ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Merck AG, Darmstadt 37, 45.
- ¹⁶ *N. Pentschew* und *B. Zagortschew*, Kurs po analititschna Chimia, Technica, Sof. 1961.
- ¹⁷ Analytitscheskaj chimij jalementow-Bor, S. 199. Moskau: Isd. Nauka. 1964.
- ¹⁸ *S. Pinchas* und *I. Laulich*, Infrared spectra of labelled compounds, S. 43. London: Academic Press. 1971.
- ¹⁹ *K. Nakamoto*, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, 2. Aufl., S. 89, 120, 166 (1969).
- ²⁰ *J. Elsken* und *D. Robinson*, Spectrochim. Acta **17**, 1249 (1961).
- ²¹ *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 301 (1950).
- ²² *F. Franks*, Water in Crystalline Hydrates, S. 91, Vol. 2, New York-London. 1973.
- ²³ *G. Brink* und *M. Falk*, Canad. J. Chem. **48**, 3019 (1970).
- ²⁴ *G. Brink* und *M. Falk*, Canad. J. Chem. **48**, 2096 (1970).
- ²⁵ *C. Andreev* und *T. Beliceva*, Vodorodnaja svaz, S. 114. Moskau: Nauka. 1964.
- ²⁶ *E. Nightingal*, J. Phys. Chem. **64**, 162 (1960).
- ²⁷ *G. Karjakin*, *Muradova* und *L. Golisnikowa*. Kolebatelnie spektri w neorganitscheskoi chimii, S. 267, 284, M. (1971).
- ²⁸ *F. Cotton* und *C. Kraihanzel*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 4432 (1962).
- ²⁹ *M. Maneva* und *H. Fritz*, Z. Naturforsch. **27 b**, 10, 1127 (1972).
- ³⁰ *W. Nefedow* und *A. Fomitschew*, J. Strukt. chim. **9**, 126 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Maria Maneva
Abteilung für anorganische Chemie
Chemisch-technologisches Institut
Sofia-Darweniza
Bulgarien