Untersuchungen an Salzhydraten, III¹Die Schwingungsspektren der Hydrate des LiBF_4 Vibrational Spectra of the Hydrates of LiBF_4 M. MANEWA² und H. P. FRITZ

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 27 b, 1127—1130 [1972]; eingegangen am 4. Juli 1972)

Vibrational spectra of $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, thermogravimetric data an $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

IR and Raman spectra of $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{D}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) and the normal vibrations of crystal water in the temperature range from 20° to -125 °C are reported. The hydrogen bond strength is correlated with relative force constants and thermogravimetric data.

Vom Lithiumtetrafluoroborat wurden in der Literatur zwei Kristallhydrate beschrieben: $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³ (stabil über 23 °C, tetragonal, $a = 5,74$, $c = 4,88$ Å) und $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ⁴ (stabil bis 23 °C, hexagonal mit $a = 7,71$, $c = 5,42$ Å, isomorph mit $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Später wurde jedoch festgestellt⁵, daß das aus gesättigter, wäßriger Lösung durch Kristallisation erhaltene $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zwar hexagonal ($a = 9,90$ und $c = 5,53$ Å) aber nicht isomorph mit $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Röntgenographische Untersuchungen der wäßrigen Lösungen von LiBF_4 ergaben für die Spezies in 9,5 und 10,4 M Lösung eine derjenigen des $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ähnliche Struktur⁶. In solchen Lösungen ist das Li^+ oktaedrisch von sechs Wassermolekülen im Abstand von 2,14 Å umgeben. BRINK und FALK stellten fest⁷, daß die OH- und OD-Valenzbanden von HDO auch in wäßrigen, ClO_4^- - und BF_4^- -Ionen enthaltenden Lösungen in zwei Komponenten aufspalten und sie schließen daher auf H-Brückenbindungen zwischen BF_4^- bzw. ClO_4^- und OH-Gruppen der Wassermoleküle und auch auf OH...OH-Bindungen. IR-Untersuchungen des Kristallwassers im $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigen⁸, daß die $\nu_1(\text{OH})[\text{A}_1]$ bei verschiedenen Temperaturen nicht aufgespalten wird, während für $\nu_1(\text{OH})[\text{A}_1]$ des $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Aufspaltung eintritt. Schließlich finden sich in der Literatur auch IR- und Raman-Daten für die BF_4^- -Ionen im NaBF_4 ^{9,10}.

In der vorliegenden Arbeit werden die vollständigen IR- und Raman-Spektren von $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{D}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) bei Raumtemperatur

und die Normalschwingungen des Kristallwassers von $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 20 °C bis -125 °C angegeben; ferner wurden die Hydrate auch thermogravimetrisch im Bereich von 20 °C bis 550 °C untersucht.

Experimenteller Teil

$\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer bei 80 °C gesättigten, wäßrigen Lösung durch Abkühlen auf 40 °C auskristallisiert, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und 5–6 Stdn. bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet. $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Auskristallisation zwischen 25 °C und 0 °C erhalten und an der Ölpumpe etwa eine Stunde bei 0 °C getrocknet. Die Deuteriumanaloge – $\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ und $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ – wurden entsprechend unter Verwendung von D_2O (99%) dargestellt und dreimal daraus umkristallisiert. Diese Kristallhydrate sind sehr stark hygroskopisch und wurden daher unter trockenem N_2 aufbewahrt.

Die IR-Spektren aller Substanzen wurden bei Raumtemperatur als Suspension in Hostafon zwischen CaF_2 -Fenstern im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} , in Nujol zwischen AgCl-Fenstern im Bereich von 1000 bis 800 cm^{-1} , wobei die Möglichkeit chemischen Austausches zwischen AgCl und LiBF_4 beachtet werden muß, und in Nujol zwischen Polyäthylen-Platten von 800 cm^{-1} bis 33 cm^{-1} aufgenommen. Die Normalschwingungen der Kristallwassermoleküle von $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ wurden außerdem bei tiefen Temperaturen (von 0° bis -125 °C) aufgenommen.

Alle IR-Spektren wurden unter trockenem N_2 im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} mit einem IR-10-Spektrophotometer der Firma Beckman Instruments und zwischen 800 cm^{-1} bis 33 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer IR-11 der gleichen Firma aufgenommen. Für Tieftemperaturspektren wurde eine Zelle VLT-2 (Research and Industrial Instruments Company) verwendet und die Temperaturen mit einem

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorgan.-chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

Eisen-Konstanten-Thermoelement gemessen. Die Wasserbanden wurden stets als sehr scharf beobachtet, so daß es nicht nötig war, diese Spektren auch von dünnen kristallinen Filmen zwischen den Fenstern aufzunehmen.

Für diese Kristallhydrate, ihre Deuteriumanaloge und für LiBF_4 wurden auch Raman-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} mit einem Spectraphysics He/Ne-Laser Mod. 125 bzw. Kr-Laser Mod. 165 angeregt und mit einem Raman-Spektrometer

PH 1 der Firma Coderg aufgenommen. Alle Frequenzangaben von IR- und Raman-Spektren sind Mittelwerte von mindestens drei Bestimmungen und die Intensitäten der Banden bzw. Linien sind geschätzt und wie üblich angegeben. Die thermogravimetrischen Kurven von $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n=1, 3$) wurden mit einer Thermowaage mit Kompensationschreiber der Firma Linseis bei einer Geschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ für 50 mg Gewicht im Temperaturbereich von 20°C bis 500°C aufgenommen.

Tab. I. Vollständige IR- und Raman-Spektren von $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n=1, 3$).

$\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$		$\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$		ungefähre Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3625 s	3624 (3)			3615 s	3611 (2,5)			$\nu_3(\text{B}_1)\text{OH}$
3575 ms	3550 (2)			3565 ms	3564 (2)			$\nu_1(\text{A}_1)\text{OH}$
2925 sh	2924 (0,5)	2925 sh		2925 sn	2926 (1)	2925 sh	2924 (1)	
2855 sh		2855 sh	2848 (1)	2855 sh		2855 sh		
		2695 s				2685 s	2681 (2)	$\nu_3(\text{B}_1)\text{OD}$
		2650 m				2645 m		$\left. \begin{array}{l} \nu_1(\text{A}_1)\text{OD} \\ \delta(\text{H}_2\text{O}) \\ \delta(\text{HDO}) \\ \delta(\text{D}_2\text{O}) \end{array} \right\}$
		2615 s	2612 (2)			2605 s	2605 (1)	
1640	1647 (0,5)			1635 m	1632 (1)			
		1445 w	1440 (1)			1449 w	1451 (1)	
		1200 s	1201 (3)			1200 s	1202 (1)	
	1112 (3)		1125 (2)		1155 (1)		1148 (0,5)	$\left. \begin{array}{l} \nu_3(\text{F}_2) \\ \nu_1(\text{A}_1) \\ \text{P} \end{array} \right\}$
1050 w	1059 (1)	1050 w	1060 (1)	1050 w	1058 (0,5)	1050 w	1052 (1)	
	992 (0,5)		1006 (0,5)		983 (0,5)		998 (0,5)	
	778 (1)		778 (1)		776 (1)		782 (1)	
635 ms	620 (3)			642 ms	638 (2)			$\nu(\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$
				626 ms	630 (1)			F
559 m	563 (0,5)			560 m	562 (0,5)			
537 m	525 (1)	534 m		540 m	529 (1)	529 m	534 (1)	$\nu_4(\text{F}_2)$
482 ms	476 (4)	484 ms	485 (2)	479 ms	483 (1)	486 ms	481 (1)	$\nu(\text{Li}-\text{O})$
		467 w	471 (1)			468 w	460 (1)	$\nu(\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O})$
432 sm	435 (0,5)	430 sw	435 (0,5)	433 sw	430 (0,5)	436 sh	430 (0,5)	
363 m	358 (1)	360 m		363 m	359 (1)	359 m	362 (1)	$\nu_2(\text{E})$
335		338		336		340		$\left. \begin{array}{l} \nu_2(\text{E}) \\ \text{akustische Schwingungen} \end{array} \right\}$
331		329		330		328		
305		309		308		303		
292		294		291		293		
263		269		263		266		
250				250				
229		228		229				
207		208		207		208		
192		195		192		194		
172		174		172		175		
156		158		156		151		
143 s		143 s		143 s		144 s		
134 s		135 s		134 s		139 s		
128 s		128 s		128 s		131 s		
122 s		123 s		123 s		125 s		
111		113		112		115		
103		104		104		109		
98		96		98		104		
92		89		92		97		
81		80		81		83		
76		76		76		77		
70		70		73		70		
65		65		67		65		
57		58		55		52		
52		52		51		49		
49		49		49		45		
40		41		40		41		
36		37		37		37		

Diskussion

Die IR-Spektren von $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) weisen noch bei Raumtemperatur sehr scharfe Banden der Normalschwingungen ν_1 und ν_3 der Wassermoleküle auf. Dies ist ungewöhnlich und vielleicht durch die Struktur des BF_4^- -Ions bedingt, das mit den Protonen des H_2O in Wechselwirkung tritt.

Bei den Deuteriumanalogen $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ beobachtet man eine Verdopplung der symmetrischen OD-Valenzschwingung. Eine solche Verdopplung ist auch für $\nu_1(\text{OH})$ bei teilweise deuteriertem $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3600 cm^{-1} , 3575 cm^{-1}) und bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3600 cm^{-1} , 3565 cm^{-1}) zu beobachten. Daraus und auf Grund der Ergebnisse von l. c. ^{7,8} kann man schließen, daß bei diesen Kristallhydraten die OH-Bindungen der Wassermoleküle nicht gleichwertig sind. Im Hinblick auf die vorliegenden Wasserstoffbrücken war es von Interesse, zu untersuchen, wie und ob überhaupt sich die Normalschwingungen der Wassermoleküle des $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und auch $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ bei tieferer Temperatur verändern. Die Daten im Bereich zwischen 20° und -125° (Tabn. III und IV) zeigen, daß bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine unwesentlich größere Aufspaltung der symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen vorliegt und ebenso auch bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Verdopplung der $\nu_1(\text{OD})$ für $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ bleibt beim Absenken der Temperatur unverändert. Daraus folgt, daß die H-Brückenbindungen in diesem Kristallhydrat sehr schwach sind. Dies folgt auch aus den Wellenzahlen der ν_1 und ν_3 bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$. Vergleicht man weiterhin die OH- (OD)-Valenzschwingungen des Kristallwassers in $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ mit OH-Valenzschwingungen des $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (Tab. I), so bemerkt man, daß bei stei-

mäßig stärker als bei $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ sind analog wie bei anderen, vergleichbaren Li-Kristallhydraten ^{1,11}. Die Energie dieser H-Brückenbindungen wurde wie bei LiX-Kristallhydraten ($X = \text{Br}, \text{J}$) berechnet ¹ und so für $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und für $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu $E = 2,1\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten, während sie zum Beispiel bei $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $E = 4,7$ oder bei $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $E = 4,5\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt ¹¹.

Eine Absicherung dieser Überlegung könnten die relativen OH-Kraftkonstanten (f) und die Winkeldeformationskonstanten (f_1) der $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) liefern. Sie wurden nach l. c. ¹² berechnet und haben die in Tab. IV wiedergegebenen Werte.

Die OH-Kraftkonstanten von $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ sprechen ebenfalls für relativ schwache H-Brückenbindungen in diesen Kristallhydraten. So genügt es zu bemerken, daß $f(\text{H}_2\text{O}, \text{gas}) = 7,72 \cdot 10^5$ und $f(\text{H}_2\text{O}, \text{fl.}) = 6,36 \cdot 10^5\text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ (berechnet wie bei den anderen Kristallhydraten), während $f(\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 7,3 \cdot 10^5$ bzw. $f(\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 7,1 \cdot 10^5\text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ist. Dieser Vergleich zeigt, daß die $\text{OH} \dots \text{BF}_4^-$ -Bindung sogar stärker als $\text{OH} \dots \text{O}$ im flüssigen Wasser ist. Die berechneten f und f_1 von $\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ und $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ für alternative Werte der symmetrischen Schwingungen

Tab. III. Normalschwingungen des D_2O in $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

20°	0°	-30°	-60°	-90°	-125°	Zuordnung
2685	2690	2690	2698	2700	2700	$\nu_3(\text{B}_1)\text{OD}$
2645	2650	2650	2650	2650	2650	$\nu_1(\text{A}_1)\text{OD}$
2605	2605	2610	2610	1262	2615	
1445	1445	1445	1448	1450	1450	$\delta(\text{HOD})$
1200						$\delta(\text{D}_2\text{O})$

gestatten es, analog wie bei $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{8,13} an eine lineare und eine andere nichtlineare $\text{OH} \dots \text{BF}_4^-$ -Brückenbindung zu denken, die auf Grund der Struktur durchaus möglich erscheint.

Ferner scheinen die $f_1(\text{OH})$ bei $\text{LiBF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) kleiner zu sein als die entsprechenden $f_1(\text{H}_2\text{O}, \text{fl.}) = 3,8 \cdot 10^4\text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ (berechnet nach der gleichen Methode). Das dürfte durch einen größeren H-O-H-Winkel bei den Kristallwassermolekülen bedingt sein.

Die Banden bei 635 cm^{-1} und 559 cm^{-1} für $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und bei 642 cm^{-1} , 626 cm^{-1} und 562 cm^{-1} für $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sind Librationsschwingun-

Tab. II. Normalschwingungen des H_2O in $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

20°C	0°	-30°	-60°	-90°	-125°	Zuordnung
3615	3615	3615	3620	3625	3625	$\nu_3(\text{B}_1)\text{OH}$
3565	3565	3565	3565	3570	3570	$\nu_1(\text{A}_1)\text{OH}$
1635	1635	1630	1628	1628	1625	$\delta(\text{H}_2\text{O})$

gendem Wassergehalt eine Verschiebung der OH- bzw. OD-Valenzschwingungen nach tieferen Wellenzahlen auftritt und folglich die H-Brückenbindungen bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ verhältnis-

Tab. IV. Die relativen Kraftkonstanten (f und f_1) in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ von $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{D}_2\text{O}$ ($n=1, 2$).

	$\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$
f	$7,3 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^5$ — für $\nu_1 = 2650$	$7,1 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^5$ — für $\nu_1 = 2645$
		$7,4 \cdot 10^5$ — für $\nu_1 = 2615$		$7,3 \cdot 10^5$ — für $\nu_1 = 2605$
f_1	$6,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$ — für $\nu_1 = 2650$	$8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$ — für $\nu_1 = 2645$
		$2,3 \cdot 10^4$ — für $\nu_1 = 2615$		$2,3 \cdot 10^4$ — für $\nu_1 = 2605$

gen der Wassermoleküle. Die entsprechenden Normalschwingungen der Deuteriumanaloga erscheinen bei 470 cm^{-1} und 468 cm^{-1} , $\frac{\nu(\text{OH})}{\nu(\text{OD})} = 1,34$. Sie werden bei anderen Kristallhydraten in ähnlicher Lage gefunden^{1, 11, 14, 15}. Dazu muß man bemerken, daß die erste Librationsschwingung im $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aufgespalten ist, was ein weiterer Hinweis auf nicht gleichwertige OH-Bindungen der Wassermoleküle in diesem Kristallhydrat darstellt.

Die Banden bei $482 - 486 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{D}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) gehören zu Frequenzen der koordinierten Wassermoleküle. Ungefähr die gleichen Frequenzen sind auch bei anderen Li-Kristallhydraten zu beobachten^{1, 11}. Die Schwingungen bei 1050 cm^{-1} und 1112 cm^{-1} [$\nu_3(\text{F}_2)$], 778 cm^{-1} [$\nu_1(\text{A})$], 537 cm^{-1} [$\nu_4(\text{F}_2)$] und 363 cm^{-1} [$\nu_2(\text{E})$] für $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ganz ähnliche Schwingungen für $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen Normalschwin-

gungen des BF_4^- ^{9, 10}. Die Banden bei 778 cm^{-1} konnten wir wegen Überlagerung durch eine Nujol-Bande nicht beobachten. Die unterhalb etwa 290 cm^{-1} beobachteten Absorptionen gehören zu den akustischen Schwingungen der Elementarzelle.

Die thermogravimetrischen Daten von $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bestätigen die Bindungen zwischen Kristallwasser und anderen Atomgruppen bei diesen Kristallhydraten. Sie sind in Tab. V angegeben. Aus ihnen folgt, daß bei $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ zuerst zwei Wassermoleküle ab 34°C beginnend bis 80°C abgespalten werden. Oberhalb 80°C wird auch das letzte Molekül abgegeben, ungefähr bei der Temperatur, bei der das H_2O des $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch abgetrennt wird. Diese relativ niederen Temperaturen beweisen, daß die Bindungen der Kristallwasser an die BF_4^- -Gruppen des LiBF_4 nicht stark und die koordinativen Bindungen zwischen Li^+ und H_2O sehr schwach sind.

Übergangspunkt	Temperaturintervall [$^\circ \text{C}$]	Gewicht — % Abnahme
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$68 - 150^\circ$	15,8
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 + \text{D}_2\text{O}$	$75 - 160^\circ$	17,5
$\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$34 - 80^\circ$	19,9
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$80 - 150^\circ$	16,2
$\text{LiBF}_4 \cdot 3 \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O} + 2 \text{D}_2\text{O}$	$34 - 72^\circ$	21,5
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4$	$72 - 165^\circ$	17,5

Tab. V. Thermogravimetrische Daten von $\text{LiBF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

¹ II. Mitt.: M. MANEWA u. H. P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.

² Ständige Adresse: Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darvenitzta, Bulgarien.

³ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 20, p. 493, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960.

⁴ C. WEST, Z. Kristallographie **91**, 480 [1935].

⁵ D. SHARP, Acta Cryst. **14**, 330 [1961].

⁶ J. RADTSCHENKO, Russ. Zh. Strukt. Khim. **6**, 182 [1965].

⁷ G. BRINK u. M. FALK, Canad. J. Chem. **48**, 3019 [1970].

⁸ G. BRINK u. M. FALK, Canad. J. Chem. **48**, 2096 [1970].

⁹ J. BATES, A. QUIST u. G. BOYD, J. chem. Physics **54**, 124 [1971].

¹⁰ A. QUIST u. J. BATES, J. chem. Physics **55**, 6, 2836 [1971].

¹¹ M. MANEWA u. H. P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.

¹² F. COTTON u. C. KRAIHANZEL, J. Amer. chem. Soc. **48**, 4432 [1962].

¹³ G. BRINK u. M. FALK, Canad. J. Chem. **49**, 347 [1971].

¹⁴ J. JANIK u. Mitarb., Phys. stat. sol. (b) **44**, 4971 [1971].

¹⁵ J. ELISKEN u. D. ROBINSON, Spectrochim. Acta **17**, 1249 [1961].