

$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$

$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$

1962

?

1) 22 В47 Д. Восстановление тетрафторида кремния и трифторида бора гидридом кальция. Фтороборат кальция. De Pare Robert. La réduction du tétrafluorure de silicium et du trifluorure de bore par l'hydrure de calcium. Le fluoborate de calcium. Thèse doct. ès-sci. phys. Fac. sci. Bordeaux, 1962, S. 1., s. a., 67 p., ill. (франц.)

П. В. В. В.

IX 1529

1962

$Ba(BF_4)_2$; $Sr(BF_4)_2$; $Ca(BF_4)_2$ 1011

Pape R. de; Ravez 7.

des fluoroborates anhydres des
métaux alcalino-terreux

Cont. rend. Acad. Sci. 1962, M.

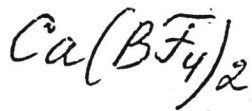
254, N24, 4171-3 ces quies
O. X., 1963, 7133

1963
 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$

Reduction of silicon tetrafluoride and boron trifluoride by calcium hydride. Robert de Pape (Fac. Sci., Bordeaux, France). *Ann. Chim. (Paris)* 8(3-4), 185-96(1963). Redn. of SiF_4 by CaH_2 starts at 250° and gives SiH_4 and CaF_2 . At 300° , SiH_4 is readily decompd. to Si and H. Above 500° , Si and CaH_2 interact, giving CaSi_2 and CaSi if $\text{CaH}_2:\text{SiF}_4$ ratio lies between 4 and 8. If this ratio is >8 , only CaSi is formed; if it is <4 , solid Si is obtained. The Ca silicides reduce SiF_4 completely at 700° . For BF_3 , the reaction takes place at 225° : $3\text{CaH}_2 + 2\text{BF}_3 \rightarrow 3\text{CaF}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$. This B hydride is readily decompd. above 300° into B and H. Above 700° , B and CaH_2 interact, giving CaB , which does not reduce BF_3 . Redn. of BF_3 by CaH_2 was then studied after dissolving it in tetrahydrofuran. This reaction gave B_2H_6 at 140° , although a secondary reaction was observed with the formed CaF_2 to give a calcium fluoroborate, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$. This compd. was characterized by x-ray diffraction and its thermal dissoen. was studied and compared with other alk. earth fluoroborates.
J. A. De Cuyper

C.A. 1963.59.6

6023g



Bp-1529-IX

1962

Pape R., Ravez J.

(ΔHf)

C. R. Acad. Sci., 1962,

254 n 24, 4171-3

Ca (BF₄)₂

17 Б416. Равновесие диссоциации безводных фтороборатов кальция, стронция и бария. Гемифтороборат бария. Pape Robert de, Ravez Jean. Les équilibres de dissociation des fluoborates anhydres de calcium, strontium et baryum. L'hémifluoborate de baryum. «С. г. Acad. sci.», 1964, 259, № 20 3549—3552 (франц.)

Продолжено исследование равновесия диссоциации фтороборатов щел.-зем. металлов (РЖХим, 1963, 7В33). Определено давление диссоциации и вычислена энтальпия разложения Ca(BF₄)₂ до CaF₂ $\Delta H_1 = 37,3 \pm \pm 1$ ккал/моль, Sr(BF₄)₂ до SrF₂ $\Delta H_2 = 42,4 \pm \pm 1$ ккал/моль, Ba(BF₄)₂ (I) до BaBF₅ (II) $\Delta H_3 = 24,0 \pm 0,5$ ккал/моль и II до BaF₂ (III) $\Delta H_4 = 23,1 \pm 0,5$ ккал/моль. Калориметрически (р-ция BF₃ с суспензией фторидов в бензоле) определены энтальпии образования (ккал/моль) фтороборатов: $-\Delta H_1 = -34,1 \pm \pm 4$, $-\Delta H_2 = -38,5 \pm 4$ и $-(\Delta H_3 + \Delta H_4) = -48,5 \pm 4$. Дифференциальным термич. методом определена энтальпия взаимодействия I с III с образованием II $\Delta H = 0,9 \pm 1$ ккал/моль. Рентгенографич. методом опре-

Кр.

Х. 1965. 17

196

В99 - 1528 - IX

☒

делены параметры ячейки (в А) $\bar{I} a = 13,76$, $\bar{b} = 9,17$ и $\bar{c} = 8,86$ и II $\bar{a} = 13,41$, $\bar{b} = 8,47$ и $\bar{c} = 6,89$. Путем сопоставления ИК-спектров I и II установлено, что II имеет структуру гемифторобората $Ba(BF_4)F$. Б. Каплан

~~B. Co. memo.~~

Bp-1528-IX

1964

$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$,
 $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$,
 $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$

ΔH

Dissociation equilibriums of anhydrous Ca, Sr, Ba fluoroborates and Ba hemifluoroborate. Robert de Pape and Jean Ravez (Fac. Sci., Bordeaux, France). Compt. Rend. 259(20), 3549-52(1964)(Fr). Dissocn. equil. of $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$, and $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$, obtained from isothermal pressure measurements of BF_3 , are monovariant. Whereas the Ca and Sr salts dissociate directly to fluorides and BF_3 , the Ba compd. dissociates as follows: $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \rightleftharpoons \text{BaBF}_3 + \text{BF}_3$, $\text{Ba}(\text{BF}_3) \rightleftharpoons \text{BaF}_2 + \text{BF}_3$. Dissocn. enthalpies are given for all the fluoroborates. The formation of BaBF_3 from $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ and BaF_2 was studied by differential thermal analysis. The value of the reaction enthalpy is in accord with results obtained from the dissociation enthalpies. Reaction enthalpies of BF_3 with the fluorides of Ca, Sr, and Ba were determined colorimetrically and are in accord with the dissociation enthalpies. Crystallographic data are presented for $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ and BaBF_3 . Although orthorhombic, they are not isotypical with the Ca and Sr compounds, nor do they belong to the same space group as $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$. IR spectra of the 2 compounds have bonds attributed to BF_4^- . It is suggested, therefore, that BaBF_3 is a hemifluoroborate, $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$.

William J. James

C.A. 1965.
62.6
6134 et

$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$

1975

18 Б367. Кристаллическая структура $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$.
Jordan T. H., Dickens B., Schroeder L. W.,
Brown W. E. The crystal structure of $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$. «Acta
crystallogr.», 1975, В31, № 3, 669—672 (англ.)

параметры
решетки

Синтезированы (взаимодействием CaCO_3 и HBF_4) и
рентгенографически изучены (дифрактометр, λMo ,
2896 отражений, МНК, анизотропное приближение, $R =$
 $= 0,024$) кристаллов $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$. Параметры ромбич. ре-
шетки: a 9,2792, b 8,9103, c 13,3719 Å, $\rho(\text{изм.})$ 2,567,
 $\rho(\text{выч.})$ 2,560, $Z=8$, ф. гр. $Pbca$. Анион BF_4^- характе-
ризуется малоискаженной тетраэдрич. конфигурацией
($\text{B}-\text{F}$ 1,390—1,408 Å), наиболее близкой к правильно-
му тетраэдру. чем до сих пор определенные configura-

X 1975 N 18

ции этого аниона в др. соединениях. Атомы Са находятся в окружении из восьми атомов F (Са—F 2,330—2,401 А) восьми тетраэдров BF_4 , образующих вокруг Са искаженную квадратную антипризму. Структура образована проходящими параллельно [010] колонками двух типов: состоящими только из тетраэдров BF_4 и состоящих из чередующихся атомов Са и тетраэдров BF_4 . Каждый атом F в структуре координирует лишь один атом Са, а координация аниона представлена четырьмя атомами Са, образующими искаженный тетраэдр. Найденная структура представляет собой новый структурный тип для соединений, содержащих Са.

С. В. Соболева