

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen
an festen und gelösten Ammonium - polyboraten
im Vergleich zu Alkaliboraten

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ralf Janda

aus Berlin

D 188

1979

1. Gutachter : Prof. Dr. G.Heller

2. Gutachter : Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung : **17. 8. 79'**

Tag der Promotion :

Meinen lieben Eltern gewidmet

" Daran erkenn ich den gelehrten Herrn!

Was ihr nicht tastet, steht euch meilenfern,

Was ihr nicht faßt, das fehlt euch ganz und gar,

Was ihr nicht rechnet, glaubt ihr, sei nicht wahr,

Was ihr nicht wägt, hat für euch kein Gewicht,

Was ihr nicht münzt, das, meint ihr, gelte nicht. "

(Mephistopheles, Goethes

Faust Teil 2)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Darstellungsmethoden	3
2.1. Darstellung der Substanzen mit den Isotopen ^{11}B und ^{10}B .	3
2.1.1. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	3
2.1.2. $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.3. $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.4. $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5
2.2. Darstellung der übrigen Substanzen	5
2.2.1. $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5
2.2.2. $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	6
2.2.3. $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	7
2.2.4. $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7
3. Analysenmethoden	8
3.1. Die Borbestimmung.	8
3.2. Die Bestimmung der Kationen Na^+ , K^+ und NH_4^+ .	12
4. Molekülsymmetrien und Normalschwingungen von Borat - und Polyboratanionen.	13
4.1. BO_3^{3-}	15
4.2. BO_4^{5-}	19
4.3. $\text{B}_2\text{O}_7^{8-}$	22
4.4. $\text{B}_3\text{O}_7^{5-}$	23

	Seite
4.5.	$B_4O_9^{6-}$ 25
4.6.	$B_5O_{10}^{5-}$ 27
5.	Kristallsymmetrien und Kristallstrukturen der spektroskopisch untersuchten Borverbindungen. 29
5.1.	$B(OH)_3$ 31
5.2.	$Na[B(OH)_4]$ 35
5.3.	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ 37
5.4.	$Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ 39
5.5.	$K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ 42
5.6.	$\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ 44
5.7.	$NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$ 45
5.8.	$NH_4[B_5O_6(OH)_4]$ 47
6.	Röntgenstrukturanalyse von $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$. 49
6.1.	Kristallzüchtung 49
6.2.	Die Filmmethoden. 50
6.3.	Die Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer. 50
6.3.1.	Der φ - scan. 50
6.3.2.	Vermessung des Kristalls. 52
6.4.	Bestimmung der Struktur. 52
6.5.	Beschreibung und Diskussion der Struktur des Ammoniumtetraborates. 61

	Seite	
7.	Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen.	66
7.1.	Allgemeines	67
7.2.	Die Infrarot - Feststoffspektren der Substanzen mit Bandenzuordnung.	70
7.2.1.	$B(OH)_3$	70
7.2.2.	$Na[B(OH)_4]$	73
7.2.3.	Die Tetraborate: $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ und $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$.	75
7.2.4.	Die Alkali - Pentaborate: $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ und $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$.	79
7.2.5.	Die Ammoniumpentaborate: $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$ und $NH_4[B_5O_6(OH)_4]$.	83
8.	Die ramanspektroskopischen Untersuchungen.	88
8.1.	Allgemeines zu den Feststoff - und Lösungsspektren.	89
8.2.	Die Ramanfeststoffspektren der Substanzen mit Bandenzuordnung.	92
8.2.1.	$B(OH)_3$	92
8.2.2.	$Na[B(OH)_4]$	95
8.2.3.	Die Tetraborate: $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ und $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$.	98
8.2.4.	Die Alkali - Pentaborate: $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ und $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$.	102
8.2.5.	Die Ammoniumpentaborate: $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$ und $NH_4[B_5O_6(OH)_4]$.	105

	Seite	
8.3.	Die Ramanlösungsspektren mit Zuordnung.	110
8.3.1.	Das System $B_2O_3 - H_2O$.	111
8.3.1.1.	Die pH - Abhängigkeit der Lösungsspektren von 0,8M, 0,4M und 0,1M Boraxlösungen.	111
8.3.1.2.	Die pH - Abhängigkeit der Lösungsspektren einer 2M Ammoniumtetraboratlösung.	117
8.3.1.3.	Die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsspektren von Boraxlösungen.	121
8.3.1.4.	Der Einfluß des Fremdelektrolyten NH_4Cl auf die Hydrolyse einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$.	124
8.3.1.5.	Die Ramanlösungsspektren der gesättigten Lösungen von: $B(OH)_3$, $Na[B(OH)_4]$, $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$, $NH_4[B_5O_6(OH)_4]$, $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ und $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$.	126
8.3.1.6.	Die Messungen der Depolarisationsgrade.	132
8.3.1.7.	Auswertung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Ramanlösungsspektren.	133
8.3.1.8.	Die Temperaturabhängigkeit der Ramanlösungsspektren.	138
8.3.1.8.1.	Das Ramanspektrum einer Ammoniumtetraborat - lösung bei $4^\circ C$.	138
8.3.1.8.2.	Das Ramanspektrum einer bei $50^\circ C$ gesättigten Lösung von Ammoniumtetraborat bei $70^\circ C$.	141

	Seite
8.3.1.8.3. Die Abhängigkeit des pH - Wertes des Lösungsspektrums einer bei 50°C gesättigten Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 70°C.	142
8.3.1.8.4. Das Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten Boraxlösung bei 70°C.	145
8.3.1.8.5. Das Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei 70°C.	147
8.3.1.8.6. Auswertung der bei 70°C aufgenommenen Ramanlösungsspektren.	149
8.3.2. Das System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.	150
8.3.2.1. Die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.	150
8.3.2.2. Die pH - Änderung bei Variation der NH_3 - Konzentration.	153
8.3.2.3. Die Messung der Depolarisationsgrade.	153
8.3.2.4. Auswertung der Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.	154
8.3.3. Das System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.	156
8.3.3.1. Die Ramanspektren einer 0,2M Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.	157
8.3.3.2. Die pH - Änderung bei Variation der NH_3 - Konzentration.	159
8.3.3.3. Auswertung der Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.	160

9.	Infrarot - und ramanspektroskopische Untersuchungen an Molekülen der Isotope ^{11}B und ^{10}B .	163
9.1.	Der Isotopeneffekt in der Schwingungsspektroskopie.	163
9.2.	Die Infrarot - und Ramanspektren der Substanzen.	165
9.2.1.	$^{11}\text{B}(\text{OH})_3$, $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	165
9.2.2.	$\text{Na}[\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4]$	166
9.2.3.	$\text{Na}_2[\text{}^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{}^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	168
9.2.4.	$(\text{NH}_4)_2[\text{}^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{}^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	169
9.2.5.	$\text{K}[\text{}^{11}\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{}^{10}\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171
9.3.	Die Ramanspektren der gesättigten Lösungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{}^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{}^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	172
9.4.	Auswertung der Isotopenspektren.	173
10.	Diskussion der getroffenen Bandenzuordnungen anhand sämtlicher aufgenommenen Infrarot - und Ramanfeststoff und - lösungsspektren.	175
11.	Auswertung der Schwingungsspektren unter Berücksichtigung der Molekül - und Kristallstrukturen.	183
12.	Die ^{11}B - NMR - Spektroskopie.	195
12.1.	Allgemeines	197
12.2.	Die pH - Abhängigkeit der ^{11}B - NMR - Signale einer 0,5M Boraxlösung.	199

	Seite
12.3. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Boraxlösungen.	201
12.4. Die ^{11}B - NMR - Spektren von Ammonium - tetraboratlösungen.	202
12.5. Die ^{11}B - NMR - Spektren der gesättigten Lösungen von Pentaboraten und Ammoniumtetraborat bei pH 7.	203
12.6. Auswertung und Diskussion sämtlicher ^{11}B - NMR - Spektren.	205
13. Diskussion des Ablaufes der Hydrolyse eines Polyborats anhand sämtlicher durch Raman - lösungsspektren und ^{11}B - NMR - Spektren erhaltener Ergebnisse.	213
14. Zusammenfassung.	219
15. Anhang	222
15.1. Das System $\text{HgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.	222
15.2. Weitere schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Schwermetallboraten.	223
15.2.1. Infrarot - und Ramanspektrum von $\text{Cd}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	224
15.2.2. Auswertung der Ergebnisse.	226
15.3. Ausblick auf die Anwendung schwingungsspektroskopischer Methoden in der Bor - Sauerstoff - Chemie.	227

	Seite
15.4. $F_o - F_c$ - Liste zur Röntgenstrukturanalyse des Ammoniumtetraborates.	230
16. Literaturverzeichnis.	243

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen:

Bandenintensitäten: vs = very strong
 s = strong
 m = middle
 w = weak
 vw = very weak
 sh = shoulder

ir bzw. ra hinter einer Wellenzahlangabe bedeutet, daß die
 betreffende Schwingung infrarot - bzw. raman -
 aktiv ist.

Schwingungsarten:

ν_s = symmetrische Valenzschwingung
 ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung
 δ_s = symmetrische Deformationsschwingung
 δ_{as} = asymmetrische Deformationsschwingung
 γ = out of plane - Schwingung
 ν_p = Pulsationsschwingung

1. Einleitung

" Wo fehlt nichts irgendwo auf dieser Welt? " sagt Mephisto in der Tragödie zweiter Teil des Faust. - So fehlt in der Bor - Sauerstoff - Chemie immer noch die genaue Kenntnis der Hydrolyse von Boraten. Eine der wohl ersten, umfassenden Arbeiten über Alkaliborate in wässriger Lösung stammt sicher von H. Menzel (1). Dieser versuchte, der Hydrolyse von Mono -, Tetra -, Penta - und Perboraten mit Hilfe von pH - Wert - und Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen konzentrierten Lösungen auf die Spur zu kommen. Diese Versuche waren jedoch, bis auf einige allgemeingültige Aussagen, von wenig Erfolg gekrönt. Weitere, sehr umfassende Untersuchungen führte dann N. Ingri durch, die immerhin Stoff für drei Publikationen lieferten (2, 3, 4). Seine erste Arbeit (2) untersucht die Hydrolyse von Borsäure in 0,1 M und 3,0 M NaClO_4 - Lösungen. Ingri identifiziert B(OH)_3 , $[\text{B(OH)}_4]^-$, und $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$; die Ionen $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_3]^-$ und $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ werden vermutet, können aber nicht sicher den Meßergebnissen zugeordnet werden. Auch die zweite Arbeit (3), die die Gleichgewichte in Lösung bei Acidifikation einer $[\text{B(OH)}_4]^-$ - Ionen enthaltenden Lösung beschreibt, kann keine Klarheit schaffen. Das Pentaboration wird hier überhaupt nicht mehr identifiziert, dafür wird wieder ein Teilchen $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ gefunden. In der dritten Arbeit (4) gelingt es Ingri schon eher, tatsächlichen Verhältnissen näher zu kommen. Über die Existenz eines Ions $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ äußert er

sich schon vorsichtiger, bezieht es aber immer noch in seine Betrachtungen mit ein. Alle Meßergebnisse der Ingri ' schen Arbeiten wurden durch potentiometrische Titration verschieden konzentrierter Boratlösungen erhalten. Eine andere Untersuchung, die das Verhalten wäßriger Lösungen von Borsäure, Borax, Natriumpentaborat und Natriummetaborat beschreibt, stammt von Nies (5); sie schafft jedoch auch keine Klarheit. Eine neue Methode zur Erforschung wäßriger Lösungen, nämlich die Ramanspektroskopie in Lösung, wurde von Maya (55) auf Borate angewendet. Auf diese Arbeit wird später (Kapitel 8.3. , S. 110) ausführlich eingegangen werden.

Die Klärung der Hydrolyseverhältnisse in Boratlösungen ist jedoch nicht das einzige Anliegen der vorliegenden Arbeit. Da hier auch die Ramanspektroskopie in Lösung angewendet wird, schien es notwendig, überhaupt die Schwingungsspektroskopie an Feststoffen etwas umfangreicher durchzuführen, was für die Interpretation von Lösungsspektren von enormer Bedeutung ist. Neben den spektroskopischen Arbeiten ist auch eine Klärung der letzten unbekanntesten Struktur aller untersuchten Verbindungen, nämlich eines Ammoniumborats, in Angriff genommen worden. So kann die Literatur über die Borate und Polyborate von zahlreichen Irrtümern befreit und um viele neue Erkenntnisse bereichert werden.

2. Darstellungsmethoden

2.1. Darstellung der Substanzen mit den Isotopen ^{11}B und ^{10}B .

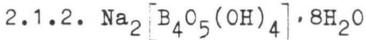
Alle Verbindungen werden ausgehend von $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$ und $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ dargestellt. Beide Borsäureisotope wurden von der Firma Isotron GmbH, Geneststr. 5, 1 Berlin - 62, bezogen. Der Anreicherungsgrad beträgt bei $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$ 99% und bei $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 91%.

2.1.1. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

Die Substanz $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ wird erhalten, indem man 3,44g (0,029 Mol) H_3BO_3 mit 12,52g Natronlauge, 34,43% - ig an Na_2O , und 1,01g H_2O in der Wärme löst und dann in der Kälte auskristallisieren läßt. Die erhaltenen Kristalle werden viermal mit Ethanol und zweimal mit Ether gewaschen. Man läßt über Nacht im Exsiccator über Blaugel bei Raumtemperatur trocknen (6). Die Natronlauge, 34,43% - ig an Na_2O , die carbonatfrei sein muß, wird hergestellt, indem man zu 44,44ml 50% - iger NaOH 5,56ml H_2O gibt. Bei der Herstellung der Natronlauge und der CO_2 - empfindlichen Borate wird unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Analyse von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, Molgew. 118,84g :

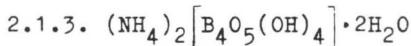
	theoretisch	gefunden
B :	10,6%	10,4% ; 10,2%
Na :	22,6%	22,5% ; 22,4%



Die Substanz $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wird dargestellt, indem 2,47g (0,04 Mol) H_3BO_3 mit 0,8g (0,02 Mol) NaOH und 10ml H_2O in der Hitze gelöst werden. Beim Abkühlen kristallisiert Borax aus. Es wird zweimal mit Ether gewaschen, aus H_2O umkristallisiert und nochmals mit Ether gewaschen. Dann wird über Nacht im Exsiccator über Blaugel getrocknet.

Analyse von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Molgew. 381,37g :

	theoretisch	gefunden
B :	11,3%	11,3% ; 11,2%
Na :	12,1%	12,0% ; 12,0%



Das Ammoniumtetraborat der Formel $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man, wenn man 2,4g (0,0388 Mol) H_3BO_3 in 11g 15% - iger wäßriger Ammoniaklösung und in 25g H_2O in der Hitze löst. Beim Abkühlen kristallisiert die Substanz aus (7). Man läßt die Verbindung 3h lang auf dem Tonteller trocknen und bewahrt sie wegen der Zersetzungsgefahr bei -10°C auf (8, 13).

Analyse von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Molgew. 263,38g :

	theoretisch	gefunden
B :	16,4%	16,4% ; 16,5%
NH_3 :	12,9%	13,0% ; 13,1%

2.1.4. $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$

Das Kaliumpentaborat $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ läßt sich darstellen, indem 6,4g (0,104 Mol) H_3BO_3 und 1,8g (0,032 Mol) KOH in 4,5g H_2O in der Hitze gelöst werden. In der Kälte kristallisiert die Verbindung aus. Es wird aus H_2O umkristallisiert, mit Ether gewaschen und über Nacht im Exsiccator über Blau - gel getrocknet (9, 10).

Analyse von $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, Molgew. 293,27 :

	theoretisch	gefunden
B :	18,4%	18,3% ; 18,2%
K :	13,3%	13,3% ; 13,4%

2.2. Darstellung der übrigen Substanzen.

Für alle Substanzen, die Bor im natürlichen Isotopenverhältnis $^{11}B : ^{10}B = 0,82 : 0,18$ enthalten, wurde zur Darstellung Borsäure der Firma Merck, Darmstadt, verwendet, die vor Gebrauch aus H_2O umkristallisiert wurde. Für die Darstellung der Ammoniumborate wurde 25% - ige wäßrige Ammoniak - lösung Suprapur, ebenfalls von der Firma Merck, benutzt.

2.2.1. $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$

Die Verbindung $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ wird erhalten, wenn man eine heiße Lösung von 36g (0,58 Mol) H_3BO_3 in 60g H_2O und 22g 15% - iger wäßriger Ammoniaklösung herstellt und diese

schnell im Eisbad bei 0°C abkühlen läßt. Es wird zweimal mit Ether gewaschen und dann über Nacht im Exsiccator über Blau - gel getrocknet (7, 8, 11, 12, 13).

Analyse von $\beta\text{-NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Molgew. 272,15g :

		theoretisch	gefunden
B	:	19,9%	20,1% ; 20,3%
NH ₃	:	6,3%	6,3% ; 6,4%

2.2.2. $\text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $\text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ wird dargestellt, indem eine wäßrige konzentrierte Lösung von $\beta\text{-NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 72h lang bei 100°C mit einem Magnetrührer gerührt wird (12). Es wird dabei so vorgegangen, daß zu etwa 30ml Wasser bei 100°C soviel der β - Modifikation gegeben wird, daß sich gerade alles Salz löst. Dann wird ein Rückflußkühler auf - gesetzt und bei 100°C drei Tage lang gerührt. Der aus - kristallisierende Niederschlag wird noch heiß abgesaugt. Es wird 48h lang im Exsiccator über Blaugel getrocknet (13).

Analyse von $\text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$, Molgew. 248,15g :

		theoretisch	gefunden
B	:	21,8%	21,7% ; 21,6%
NH ₃	:	6,9%	6,9% ; 6,8%

2.2.3. $\text{NH}_4 \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right]$

Die Darstellung der Verbindung $\text{NH}_4 \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right]$ erfolgt, indem man fein pulverisiertes $\beta\text{-NH}_4 \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 110°C vier Wochen lang im Trockenschrank beläßt (13).

Analyse von $\text{NH}_4 \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right]$, Molgew. 236,13g :

		theoretisch	gefunden
B	:	22,9%	23,0% ; 23,1%
NH_3	:	7,2%	7,2% ; 7,1%

2.2.4. $\text{Na} \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $\text{Na} \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn 19g (0,05 Mol) $\text{Na}_2 \left[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \right] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und 18g (0,3 Mol) H_3BO_3 in 50g H_2O in der Hitze gelöst werden. Beim sehr langsamen Abkühlen (ca. 24h lang im Thermostaten) kristallisiert das Natriumpentaborat aus (14, 15). Man läßt die Substanz 24h lang im Exsiccator über Blaugel trocknen.

Analyse von $\text{Na} \left[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \right] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Molgew. 295,11g :

		theoretisch	gefunden
B	:	18,3%	18,2% ; 18,4%
Na	:	7,8%	7,7% ; 7,9%

3. Analysenmethoden

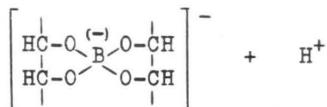
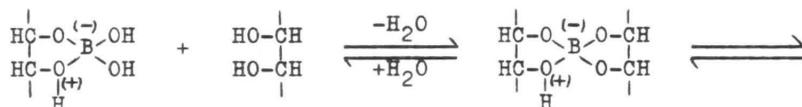
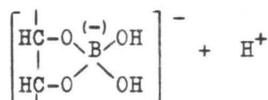
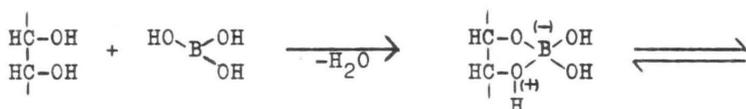
3.1. Die Borbestimmung

Der Bor - Gehalt der dargestellten Salze wird durch potentiometrische Titration mit 0,1 N KOH ermittelt (16). Es wird hier der Potentiograph E 436 der Firma Metrohm verwendet. Dieses ist ein hochohmiges Meßgerät, dessen Papiervorschub direkt mit einer kontinuierlich dosierenden Kolbenbürette gekoppelt ist. Die Kapillare, mit der die 0,1 N KOH zu - gegeben wird, taucht in die Lösung ein.

Mit Hilfe eines RC - Gliedes wird die Potentialänderung am Verstärkereingang nach der Zeit differenziert. So erhält man bei konstanter Titriergeschwindigkeit die erste Ableitung der Titrationskurve gegen Anzahl ml Reagenzverbrauch. Der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt wird dadurch in einen " Peak " umgewandelt, dessen Scheitelpunkt direkt den End - punkt der Titration angibt und so die äquivalente Menge an H^+ - Ionen aus der Borsäure wiedergibt. Die hier angewendete mV - Messung ist eine Absolutmessung, so daß weder eine Eichung noch eine Temperaturkorrektur nötig ist. Die Messung wird mit einer Glaselektrode durchgeführt.

Zur praktischen Durchführung der Titration werden ca. 30mg des Salzes genau eingewogen und in etwa 40ml Wasser gelöst. Ist das Salz schwerlöslich, so gibt man 5ml 0,1 N HCl hinzu. Dann wird der Säureüberschuß, unter kräftigem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers, mit 0,1 N KOH bis zum Äquivalenz -

punkt zurücktitriert. Da die bei der hydrolytischen Spaltung des Salzes entstandene Borsäure in wäßriger Lösung nur wenig dissoziiert ist, kann sie nicht ohne weiteres mit KOH titriert werden. Deshalb muß nun der Lösung ein mehrwertiger Alkohol (hier wird Mannit verwendet) zugesetzt werden. Dieser bewirkt eine Acidifizierung der Borsäure nach folgendem Mechanismus:



Bei der Bildung des einfachen und des doppelten Mannit - komplexes werden nur je ein Proton frei, d.h. eine genau dosierte Mannitzugabe ist nicht notwendig. Jetzt können die bei der Mannitzugabe freigesetzten Protonen mit 0,1 N KOH titriert werden. Gleichzeitig tritt hierbei eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts ein, bis keine

Borsäure mehr vorhanden ist. Es ist jedoch zu beachten, daß Mannit selbst eine sehr schwache Säure ist. Daher wird immer ein wenig zuviel KOH verbraucht werden und es ist nötig, eine sogenannte Mannitkorrektur einzuführen. Nach Eysenbach (17) werden bei Zusatz von 10g Mannit zu 50ml Lösung 0,07ml 0,1 N KOH zuviel verbraucht. Dieser Wert muß von der ermittelten Menge KOH bei allen Bestimmungen abgezogen werden.

Die Menge der bei der Titration verbrauchten 0,1 N KOH ergibt sich bei Verwendung einer 10ml Bürette aus der Strecke in Einheiten zwischen dem ersten und dem zweiten Peak (siehe Abb. 1) , dividiert durch die Zahl 20, sowie vermindert um 0,07ml KOH.

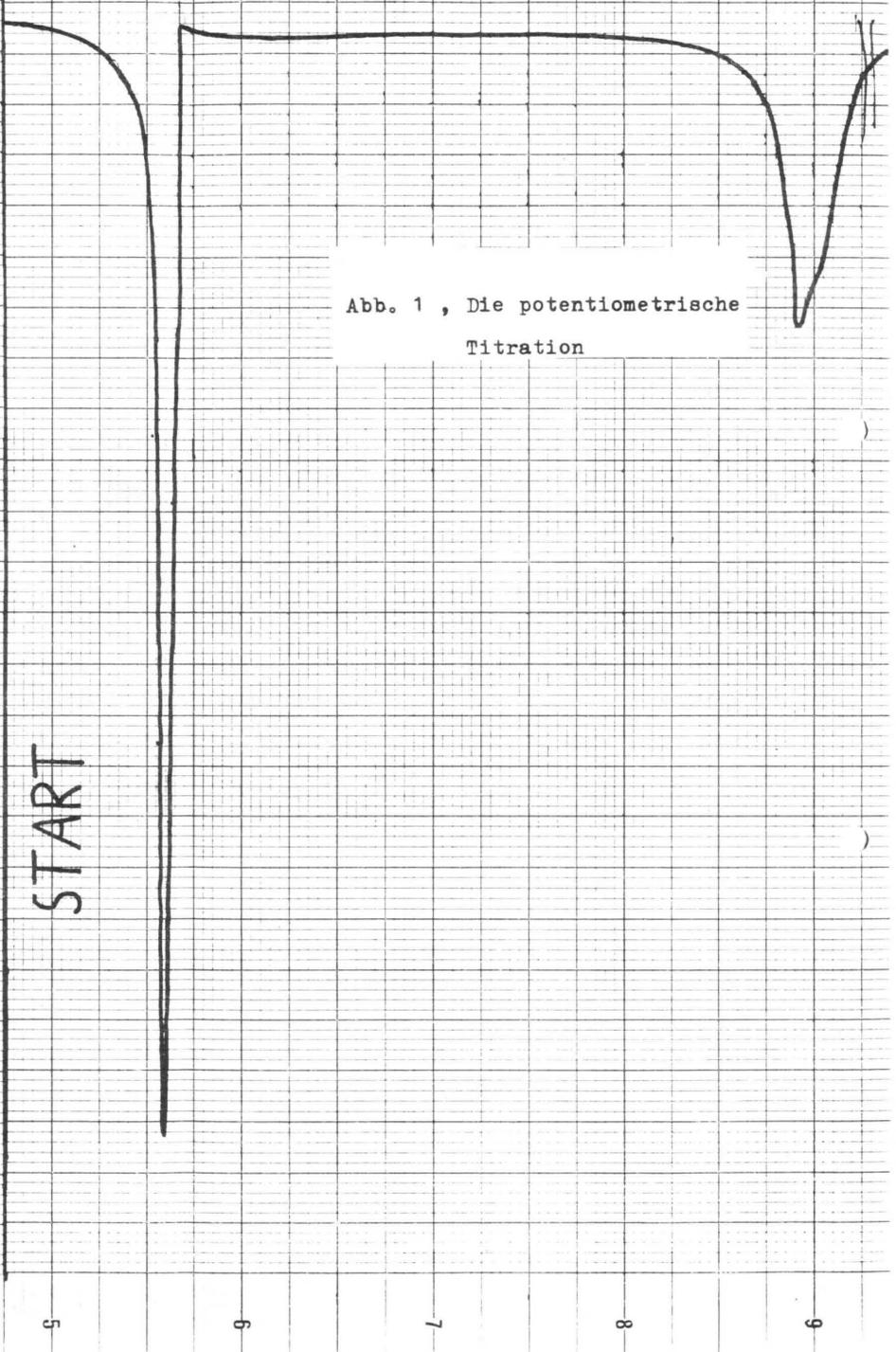


Abb. 1 , Die potentiometrische
Titration

3.2. Die Bestimmung der Kationen Na^+ , K^+ und NH_4^+ .

Die Kationen Na^+ , K^+ und NH_4^+ werden durch potentiometrische Titration nach dem gleichen Verfahren bestimmt, wie es bei der Borbestimmung beschrieben wird. Allerdings entfällt jetzt die Mannitzugabe. Es werden ca. 30mg der zu analysierenden Substanz genau eingewogen und in 50ml Wasser gelöst. Dann wird mit 0,1 N HCl bis etwas über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert. Die Strecke vom Beginn der Titration bis zur Spitze dieses ersten Peaks, dividiert durch die Zahl 20, ergibt den Verbrauch in ml an 0,1 N HCl. Es läßt sich nun leicht die äquivalente Menge des Kations bestimmen. Die Borbestimmung schließt sich gleich an.

4. Molekülsymmetrien und Normalschwingungen von Borat -
und Polyboratanionen.

Bei den in diesem Kapitel behandelten Molekülstrukturen von Boraten und Polyboraten handelt es sich um idealisierte Strukturen, die besonders bei Lösungsspektren ihre Berechtigung haben. Aus der Schreibweise der folgenden Überschriften ist bereits ersichtlich, daß die Wasserstoffatome der Moleküle vernachlässigt werden, d.h. ihr Einfluß auf die Symmetrie des Moleküls wird nicht berücksichtigt. Dieses geschieht deshalb, weil über die Anordnung der Wasserstoffatome keine genauen Angaben gemacht werden können. Nach der Zuordnung der einzelnen Moleküle zu den Punktgruppen soll die Anzahl der Normalschwingungen berechnet werden. Diese werden dann mit Hilfe der Charaktertafeln auf die einzelnen Symmetrieklassen der jeweiligen Punktgruppe verteilt. Da hier keine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden soll, wird auf die Wahl von inneren Koordinaten und somit auf das Auffinden von redundanten Schwingungen verzichtet. Die Entartungen werden ebenfalls nicht weiter betrachtet. Die hier erhaltenen Ergebnisse sollen zum besseren Verständnis der nachfolgenden schwingungsspektroskopischen Messungen beitragen. Außerdem liefern die Symmetriebetrachtungen und die daraus resultierenden Charaktertafeln die Möglichkeit, infrarot- und ramanaktive bzw. - inaktive Schwingungen aufzufinden. Damit wird eine Zuordnung der einzelnen Resonanzfrequenzen zu den jeweiligen Molekülschwingungen außerordent -

lich erleichtert. Eine Betrachtung der Molekülsymmetrien, auch wenn sie in etwas vereinfachter Form durchgeführt wird, ist also in jedem Falle sinnvoll. Es wird im Verlauf dieser Arbeit, besonders bei den Spektrenauswertungen, häufig auf die hier gelegten Grundlagen zurückgegriffen werden.

4.1. BO_3^{3-}

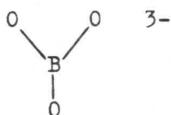


Abb. 2,

BO_3^{3-} - Ion

Als erstes und einfachstes Boratmolekül wird das Boratanion BO_3^{3-} betrachtet. Die Symmetrieelemente, die hier vorzufinden sind, sind eine dreizählige Drehachse senkrecht zur Molekülebene, drei zweizählige Drehachsen senkrecht zur dreizähligen Achse, also in der Molekülebene, und drei Spiegelebenen in Richtung der drei zweizähligen Achsen. Die Symmetrieelemente lauten also C_3 , $3C_2$, $3\sigma_v$ und σ_h . Mit Hilfe dieser Symmetrieelemente läßt sich nun leicht die Punktgruppe des Moleküls bestimmen. Alle aufgefundenen Symmetrieelemente finden sich in der Punktgruppe D_{3h} wieder. Die folgende Tabelle zeigt die Charaktertafel (18) der Punktgruppe D_{3h} .

D_{3h}	I	$2C_3(z)$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_1''	+1	+1	+1	-1	-1	-1		
A_2'	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	
A_2''	+1	+1	-1	-1	-1	+1	T_z	
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(T_x, T_y)	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

Tab. 1 : Charaktertafel der Punktgruppe D_{3h}

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Schwingungen der Klassen A_1' , E' und E'' ramanaktiv und die der Klassen A_2'' und E'' infrarotaktiv sind.

Die Zahl der Normalschwingungen eines nichtlinearen Moleküls berechnet sich nach $S = 3N - 6$, wobei N die Zahl der Atome angibt. Für das BO_3^{3-} - Ion berechnen sich so $S = 3 \cdot 4 - 6 = 6$ Normalschwingungen. Diese Zahl berücksichtigt nicht die Entartungen, die auftreten können, so daß man mehr Schwingungen, als tatsächlich vorhanden sind, berechnet. Die Tabelle 2 nach Herzberg (18, 19) gestattet es nun, die Zahl der Normalschwingungen für jede Symmetrieklasse der Punktgruppe D_{3h} zu berechnen. Diese Berechnung berücksichtigt auch die Entartungen, so daß man die tatsächliche Schwingungszahl erhält.

D_{3h}	$\begin{matrix} 12m + 6m_o + 6m_h \\ + 3m_2 + 2m_3 + m_o \end{matrix}$	A_1'	$3m + 2m_o + 2m_h + m_2 + m_3$
		A_1''	$3m + m_o + m_h$
		A_2'	$3m + m_o + 2m_h + m_2 - 1$
		A_2''	$3m + 2m_o + m_h + m_2 + m_3 + m_o - 1$
		E'	$6m + 3m_o + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_o - 1$
		E''	$6m + 3m_o + 2m_h + m_2 + m_3 - 1$

Tab. 2 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrieklasse der Punktgruppe D_{3h} .

Zu dieser Tabelle sind einige Bemerkungen nötig, die auch für alle noch folgenden Tabellen dieser Art gelten: m ist die Zahl der Sätze von Atomen, die auf keinem Symmetrieelement sitzen; m_o ist die Zahl der Atome auf allen Symmetrieelementen; m_2, m_3, m_4, \dots sind die Zahlen der Sätze von Atomen, die auf einer zweizähligen, dreizähligen, vierzähligen Achse vorhanden sind, welche auf keinem anderen Symmetrieelement liegt, das nicht vollkommen mit der betreffenden Achse zusammenfällt; m_2' ist die Anzahl der Sätze von Atomen auf der zweizähligen Achse C_2' ; m_v, m_d, m_h sind

die Anzahlen der Sätze von Atomen, die auf den Spiegel -
ebenen σ_v , σ_d , σ_h , aber sonst auf keinem anderen Symmetrie -
element liegen. Es ist darauf zu achten, daß man keinen Satz
von Atomen doppelt vergibt. Unter einem Satz von Atomen ver -
steht man alle äquivalenten Atome, d.h. alle Atome, die die
gleichen Symmetrieelemente besitzen. Mit Hilfe dieser Regeln
lassen sich nun die Normalschwingungen für jede Symmetrie -
klasse berechnen.

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für BO_3^{3-} ;
es treten insgesamt nur 4 Normalschwingungen auf.

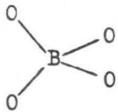
Punktgruppe	gesamte Anzahl von Atomen	Klasse	Anzahl der Schwingungen
D_{3h}	$12 \cdot 0 + 6 \cdot 0$	A_1'	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 1 + 0 = 1$
	$+ 3 \cdot 1 + 2 \cdot 0$	A_1''	$3 \cdot 0 + 0 + 0 = 0$
	$+ 1 = 4$	A_2'	$3 \cdot 0 + 0 + 2 \cdot 0 + 1 - 1 = 0$
		A_2''	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 + 1 + 0 + 1 - 1 = 1$
		E'	$6 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 4 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 0 + 1 - 1 = 2$
		E''	$6 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 1 + 0 - 1 = 0$
		gesamt	: 4

Tab. 3 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen
Symmetrieklassen.

Es tritt also eine totalsymmetrische Schwingung ν_s in der
Klasse A_1' auf. Diese Schwingung ist, wie bereits gesagt wurde,

ramanaktiv und infrarotaktiv. Die beiden in Klasse E' auftretenden Schwingungen sind sowohl infrarot - als auch ramanaktiv. Es handelt sich hier um die asymmetrische Valenzschwingung ν_{as} (zweifach entartet) und um die Deformationsschwingung δ (zweifach entartet). Die Schwingung der Klasse A_2'' ist nur infrarotaktiv. Sie stellt die " out of plane " - Schwingung γ dar. Die Schwingungsarten lassen sich leicht an Abbildung 2 verdeutlichen.

4.2. BO_4^{5-}



5-

Abb. 3 ,
 BO_4^{5-} - Ion

Betrachtet man das Molekül BO_4^{5-} , so findet man folgende Symmetrieelemente: In Richtung der Sauerstoffatome liegen vier C_3 - Achsen. Auf den drei Raumkoordinaten liegen drei C_2 - Achsen. Die sechs vorhandenen Spiegelebenen befinden sich auf den sechs Flächendiagonalen des Würfels, den man um einen Tetraeder anordnen kann. Außerdem findet man noch vier C_3^2 - Achsen, die vier Drehspiegelachsen S_4 und die vier Drehspiegelachsen S_6 . Die Symmetrieelemente sind also $4C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $4C_3^2$, $4S_4$ und $4S_6$. Die Punktgruppe, in der alle genannten Symmetrieelemente zu finden sind, ist die Gruppe T_d . Die Tabelle 4 gibt die Charaktertafel (18, 19) dieser Punktgruppe wieder.

T_d	I	$8C_3$	$6C_2$	$6S_4$	$3C_2 \equiv 3C_2$	
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	-1	-1	+1	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
E	+2	-1	0	0	+2	
F_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	+3	0	+1	-1	-1	(T_x, T_y, T_z) $(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

Tab. 4 : Charaktertafel der Punktgruppe T_d .

Die Charaktertafel zeigt, daß die Schwingungen der Klassen A_1 und E nur ramanaktiv, die der Klassen F_2 raman - und infrarotaktiv sind.

Die Zahl der Normalschwingungen inklusive entarteter Schwingungen ergibt sich zu: $S = 3N - 6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$. Nach dem Herzberg - Schema (18, 19) für die Punktgruppe T_d , das Tabelle 4 wiedergibt, wird nun aufgrund der bereits erwähnten Regeln (Seite 16) die Zahl der Normalschwingungen für die einzelnen Klassen berechnet.

T_d	$24m + 12m_d$ $+ 6m_2 + 4m_3 + m_0$	A_1	$3m + 2m_d + m_2 + m_3$
		A_2	$3m + m_d$
		E	$6m + 3m_d + m_2 + m_3$
		F_1	$9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1$
		F_2	$9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1$

Tab. 5 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrieklasse der Punktgruppe T_d .

Die folgende Tabelle 6 gibt die Ergebnisse wieder: es werden nur vier Schwingungen erwartet.

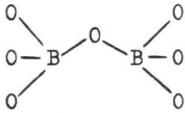
Punktgruppe	gesamte Anzahl von Atomen	Klasse	Anzahl der Schwingungen
T_d	$24 \cdot 0 + 12 \cdot 0$	A_1	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 + 1 = 1$
	$+ 6 \cdot 0 + 4 \cdot 1$	A_2	$3 \cdot 0 + 0 = 0$
	$+ 1 = 5$	E	$6 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 0 + 1 = 1$
		F_1	$9 \cdot 0 + 4 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 1 - 1 = 0$
		F_2	$9 \cdot 0 + 5 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 1 - 1 = 2$

gesamt : 4

Tab. 6 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen.

Die totalsymmetrische Schwingung ν_g der Klasse A_1 ist, wie bereits bemerkt, nur ramanaktiv. Bei der ramanaktiven Schwingung der Klasse E handelt es sich um die asymmetrische Deformationsschwingung (zweifach entartet) δ_{as} . Die beiden Schwingungen der Klasse F_2 (dreifach entartet), die sowohl raman - als auch infrarotaktiv sind, stellen die asymmetrische Valenzschwingung ν_{as} und die symmetrische Deformationsschwingung δ_g dar. Dies läßt sich wieder leicht an einer Zeichnung zeigen.

4.3. $B_2O_7^{8-}$



8-

Das Diboration besitzt als einziges Symmetrieelement eine einzählige Drehachse C_1 . Die Punktgruppe des Diborations läßt sich so sehr einfach zu C_1 bestimmen. Die nachfolgende Tabelle 7 (20) zeigt die

Abb. 4 ,

$B_2O_7^{8-}$ -Ion

Charaktertafel dieser Punktgruppe.

C_1	I	
A	1	Alle R, T, a

Tab. 7 : Charaktertafel der Punktgruppe C_1

Die Charaktertafel zeigt, daß alle Schwingungen raman - und infrarotaktiv sind. Die Zahl der Normalschwingungen für die Klasse A läßt sich sehr einfach berechnen nach:

$$S = 3N - 6 = 3 \cdot 9 - 6 = 21$$

Auf eine Zuordnung von inneren Koordinaten wird verzichtet, da keine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden soll.

4.4. $B_3O_7^{5-}$

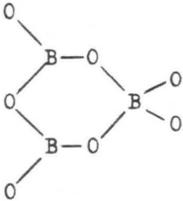


Abb. 5 ,
 $B_3O_7^{5-}$ - Ion

5-

Das Triboratmolekül besitzt als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene σ . Eine in der nebenstehenden Abbildung 5 vorgetäuschte zweizählige Achse ist nicht vorhanden, da das vierbindige tetraedrische Boratom nicht in der Molekülebene liegt. Dem Triborat-

molekül wird aufgrund des Symmetrieelements σ die Punktgruppe C_S zugeordnet. Die Tabelle 8 zeigt die Charaktertafel der Punktgruppe C_S (18, 19).

C_i	I	$\sigma(xy)$		
A'	+1	+1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	+1	-1	T_x, R_x, R_y	α_{yz}, α_{xz}

Tab. 8 : Charaktertafel der Punktgruppe C_S .

Aus der Charaktertafel ist ersichtlich, daß die Schwingungen aller Klassen infrarot - und ramanaktiv sind. Die Zahl der Normalschwingungen berechnet sich zu $S = 3N - 6 = 3 \cdot 10 - 6 = 24$. Mit Hilfe des Herzberg - Schemas (18, 19) werden die Normalschwingungen auf die einzelnen Symmetrieklassen verteilt.

$$C_s \quad \left| \quad \begin{array}{c} 2m+m_0 \\ \hline \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{c} A' \\ A'' \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{c} 3m+2m_0-3 \\ 3m+m_0-3 \end{array} \right. \right.$$

Tab. 9 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrieklasse der Punktgruppe C_s .

Tabelle 10 gibt die Ergebnisse der Berechnungen wieder.

Punktgruppe	gesamte Anzahl der Atome	Klasse	Anzahl der Schwingungen
C_s	$2 \cdot 3 + 4 = 10$	A'	$3 \cdot 3 + 4 - 2 = 11$
		A''	$3 \cdot 3 + 2 \cdot 4 - 4 = 13$
			gesamt : 24

Tab. 10 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen.

Da hier keine Entartungen vorliegen, stimmen die Werte der auf zwei verschiedene Arten berechneten Normalschwingungen überein. Die inneren Koordinaten werden aus den bereits erwähnten Gründen nicht aufgestellt.

4.5. $B_4O_9^{6-}$

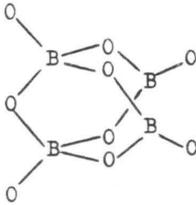


Abb. 6 ,

$B_4O_9^{6-}$ - Ion

6- Das Tetraboration besitzt als Symmetrieelemente eine zweizählige Drehachse, die durch das Brücken - sauerstoffatom geht und zwei Spiegelebenen σ , die beide senk - recht aufeinanderstehen und eben - falls durch das Brückensauerstoff - atom gehen. Die Symmetrieelemente

lauten also C_2 und 2σ . Die hier vorzufindenden Symmetrie - elemente erlauben eine Zuordnung des Moleküls zur Punkt - gruppe C_{2v} . Nachstehend wird die Charaktertafel dieser Punktgruppe wiedergegeben (18, 19).

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	-1	-1	R_x	α_{xy}
B_1	+1	-1	+1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	+1	-1	-1	+1	T_y, R_x	α_{yz}

Tab. 11 : Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} .

Die Charaktertafel zeigt, daß alle Schwingungen ramanaktiv sind. Bis auf die Schwingungen der Klasse A_2 sind alle Schwingungen infrarotaktiv. Für die Zahl der Normal - schwingungen ergibt sich $S = 3N - 6 = 3 \cdot 13 - 6 = 33$. Es

sollen nun mit Tabelle 12 (18, 19) die Werte für die Normalschwingungen der einzelnen Klassen berechnet werden. m_{xy} , m_{xz} , m_{yz} sind die Zahlen der Sätze von Atomen, die auf den Ebenen xy , xz , yz sitzen.

C_{2v}	$4m + 2m_{xz}$ $+ 2m_{yz} + m_0$	A_1	$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1$
		A_2	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$
		B_1	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$
		B_2	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$

Tab. 12 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrie -
klasse der Punktgruppe C_{2v} .

Tabelle 13 gibt die Ergebnisse der Berechnungen wieder.

Punktgruppe	gesamte Anzahl von Atomen	Klasse	Anzahl der Schwingungen
C_{2v}	$4 \cdot 1 + 2 \cdot 2$ $+ 2 \cdot 2 + 1$ $= 13$	A_1	$3 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 1 - 1 = 11$
		A_2	$3 \cdot 1 + 2 + 2 - 1 = 6$
		B_1	$3 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 2 + 1 - 2 = 8$
		B_2	$3 \cdot 1 + 2 + 2 \cdot 2 + 1 - 2 = 8$
			gesamt : 33

Tab. 13 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen
Symmetrieklassen.

Hier sind keine entarteten Schwingungen vorhanden.

4.6. $B_5O_{10}^{5-}$

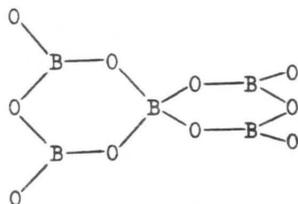


Abb. 7 ,

$B_5O_{10}^{5-}$ - Ion

5- Die Symmetrieelemente, die im Pentaboration vorliegen, sind drei C_2 - Achsen, von denen zwei äquivalent sind und mit C_2' bezeichnet werden. Die Achsen C_2' halbieren die Tetraederwinkel des vierbindigen Boratoms. Außerdem

sind noch zwei Spiegelebenen σ_d vorhanden, die die Winkel zwischen den C_2' - Achsen halbieren. Die Symmetrieelemente lauten also $3C_2$ und $2\sigma_d$. Aufgrund der Symmetrieelemente des Pentaborations erfolgt eine Zuordnung zur Punktgruppe D_{2d} .

$D_{2d} = V_d$	I	$2S_4(z)$	$S_4^2 \equiv C_2'$	$2C_2$	$2\sigma_d$		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	R_x	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_1	+1	-1	+1	+1	-1		α_{xy}
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	T_z $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E	+2	0	-2	0	0		

Tab. 14 : Charaktertafel der Punktgruppe D_{2d} .

Aus der Charaktertafel (18, 19) wird deutlich, daß die Schwingungen der Klassen A_1 , B_1 , B_2 und E ramanaktiv sind. Nur die Schwingungen der Klassen B_2 und E sind infrarotaktiv. Für die Zahl der Normalschwingungen berechnet sich :

$S = 3N - 6 = 3 \cdot 15 - 6 = 39$. Mit Tabelle 15 wird nun die Verteilung der Normalschwingungen auf die einzelnen Klassen vorgenommen (18, 19).

$D_{2d} \equiv V_d$	$8m + 4m_d + 4m_2 + 2m_4 + m_0$	A_1	$3m + 2m_d + m_2 + m_4$
		A_2	$3m + m_d + 2m_2 - 1$
		B_1	$3m + m_d + m_2$
		B_2	$3m + 2m_d + 2m_2 + m_4 + m_0 - 1$
		E	$6m + 3m_d + 3m_2 + 2m_4 + m_0 - 2$

Tab. 15 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrie - klasse der Punktgruppe D_{2d} .

Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 enthalten.

Punktgruppe	gesamte Anzahl von Atomen	Klasse	Anzahl der Schwingungen
D_{2d}	$8 \cdot 0 + 4 \cdot 0$	A_1	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 2 + 3 = 5$
	$+ 4 \cdot 2 + 2 \cdot 3$	A_2	$3 \cdot 0 + 0 + 2 \cdot 2 - 1 = 3$
	$+ 1 = 15$	B_1	$3 \cdot 0 + 0 + 2 = 2$
		B_2	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 2 + 3 + 1 - 1 = 7$
		E	$6 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 1 - 2 = 11$
			gesamt : 28

Tab. 16 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen.

Es werden insgesamt 28 Normalschwingungen berechnet. Die

11 Normalschwingungen der Klasse E sind zweifach entartet.

5. Kristallsymmetrien und Kristallstrukturen der spektros -
kopisch untersuchten Borverbindungen.

In diesem Kapitel soll auf die realen Symmetrie - und Bindungsverhältnisse bei den spektroskopisch untersuchten Feststoffen eingegangen werden. Will man die Normal - koordinatenanalyse einer kristallinen Substanz korrekt durch - führen, wie es Devarajan, Gräfe, Frey und Funck für das Kaliumpentaborat (21, 22) getan haben, auf deren Arbeiten bei der Spektrenauswertung zurückgegriffen werden soll, so muß man den Besonderheiten des Kristalls gerecht werden.

Wegen der intermolekularen Wechselwirkungen ist die Symmetrie eines Moleküls im kristallinen Zustand im all - gemeinen geringer als im isolierten (gasförmigen) Zustand. Durch diesen Wechsel in der Symmetrie können die entarteten Schwingungen aufgespalten werden; auf diese Weise werden vorher raman - und infrarotinactive Schwingungen aktiviert. Zusätzlich treten in den Schwingungsspektren sogenannte Gitterschwingungen auf, die zu den Translations - und Rotationsbewegungen des Moleküls im Kristallgitter gehören. Gewöhnlich liegen die Gitterschwingungen unter 300cm^{-1} (18); sie können jedoch auch bei höheren Frequenzen der Kombi -

nationsschwingungen auftreten. Deshalb sind die Schwingungsspektren von Kristallen stets mit großer Vorsicht zu interpretieren.

Es gibt nun eine Reihe von Möglichkeiten, Symmetriebetrachtungen an Molekülen in Kristallen durchzuführen und damit die Interpretationsmöglichkeiten für Schwingungsspektren zu schaffen. Zu erwähnen sind hier die " site group analysis " (Lagegruppenanalyse) von Halford (23) und das " Orientierte - Gas - Modell " nach Ambrose, Elliot und Temple (24, 25). Die wohl umfassendste Methode stellt jedoch die " Factor Group Analysis " (Faktor - Gruppen - Analyse) nach Bhagavantam und Venkatarayudu (26) dar. Unter einer Faktor - Gruppe versteht man die Gruppe, die man nach bestimmten Regeln aus den Symmetrieelementen der symmetriegerecht gewählten Elementarzelle erhält. Die dazu isomorphe Punktgruppe liefert die Auswahlregeln. Die Zahl der Schwingungsbanden erhält man nach der Gleichung $S = 3N - 3$, wobei N - jetzt genauer definiert - die Zahl der nichtidentischen Teilchen in der einfach primitiven Basiszelle ist. Aus der Gleichung wird deutlich, daß die drei Rotationen des freien Moleküls im Kristall zu Gitterschwingungen werden (27).

Da in dieser Arbeit keine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden soll, wird nicht weiter auf die Theorie zur Bestimmung der Auswahlregeln an kristallinen Systemen eingegangen. Die auf den folgenden Seiten durchgeführten Betrachtungen und Überlegungen sollen vielmehr ein zusätz -

liches und wichtiges Hilfsmittel für die Interpretation der aufgenommenen Schwingungsspektren sein. So dient auch dieses Kapitel wie das vorhergehende dazu, möglichst viele Informationen über die untersuchten Substanzen zu erhalten und so die durch Spektrenvergleich getroffenen Bandenzuordnungen auf jede nur erdenkliche Weise zu begründen und abzusichern.

5.1. $B(OH)_3$

Die Struktur der Orthoborsäure wurde von W. H. Zachariasen (28) aufgeklärt. Es handelt sich hierbei um eine triklin Elementarzelle, Raumgruppe $P\bar{1}$, die vier Moleküle $B(OH)_3$ enthält. Die Abmessungen der Zelle sind $a = 7,039 \text{ \AA}$, $b = 7,053 \text{ \AA}$, $c = 6,578 \text{ \AA}$. Die einzelnen Moleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Lagen verbunden. Die einzelnen Lagen werden durch van der Waals - Kräfte zusammengehalten. Abbildung 8 zeigt die Struktur einer Schicht der Orthoborsäure.

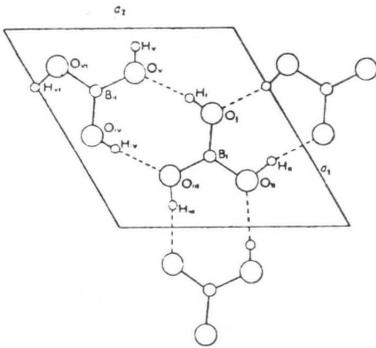


Abb. 8 , Struktur einer Schicht der Orthoborsäure

Die Röntgenstrukturanalyse von $B(OH)_3$ ermöglichte es, die Lagen der Wasserstoffatome exakt zu bestimmen. Aus diesem Grundesollen an dieser Stellenoch einmal die Punktgruppe des Moleküls $B(OH)_3$ und die Zahl der Normalschwingungen bestimmt werden. Das erscheint deshalb sinnvoll, weil dieses Molekül in Lösung weitgehend isoliert vorliegt.

In Abbildung 9 ist das isolierte Molekül $B(OH)_3$ dargestellt.

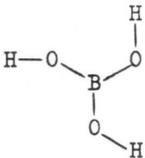


Abb. 9 , Struktur eines Moleküls der Orthoborsäure.

Die Symmetrieelemente dieses Moleküls sind eine C_3 - Achse, die senkrecht auf der Molekülebene steht und durch das Boratom geht, eine Spiegelebene σ_h , die horizontal zur drei -

zähligen Achse verläuft und in der Molekülebene liegt, sowie C_3^2 , S_3 und S_3^5 . Die Elemente S_n^q werden durch Multiplikation von C_n^r ($r = 2, 3, 4, \dots, n - 1$) mit σ_h erhalten. Die Symmetrieelemente lauten also C_3 , σ_h , C_3^2 , S_3 und S_3^5 . Aufgrund dieser Symmetrie wird das Molekül der Punktgruppe C_{3h} zugeordnet. Diese Punktgruppe ist ziemlich selten anzutreffen. Tabelle 16 zeigt die Charaktertafel der Punktgruppe.

C_{3h}	1	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{x^2+y^2}, \alpha_{z^2}$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	T_z	
E'	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon^* & 1 \\ \epsilon & 1 \end{pmatrix}$	(T_x, T_y)	$(\alpha_{x^2-y^2}, \alpha_{xy})$
E''	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\epsilon & -1 \\ -\epsilon^* & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\epsilon^* & -1 \\ -\epsilon & -1 \end{pmatrix}$	(R_x, R_y)	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3), \epsilon^* = \exp(-2\pi i/3)$$

Tab. 16 : Charaktertafel der Punktgruppe C_{3h} .

Aus der Charaktertafel ist ersichtlich, daß die Schwingungen der Klassen A' und E'' ramanaktiv, die der Klasse E' raman- und infrarotaktiv und die der Klasse A'' nur infrarotaktiv sind. Die Zahl der Normalschwingungen berechnet sich zu $S = 3N - 6 = 3 \cdot 7 - 6 = 15$. Mit Hilfe der folgenden Tabelle 17 (20) werden die Normalschwingungen auf die einzelnen Klassen der Punktgruppe C_{3h} verteilt.

C_{3h}	a'	$3m + 2m_h + m_3 - 1$
	a''	$3m + m_h + m_3 + m_0 - 1$
	e'	$3m + 2m_h + m_3 + m_0 - 1$
	e''	$3m + m_h + m_3 - 1$

Tab . 17 : Verteilung der Schwingungen auf jede Symmetrie -
klasse der Punktgruppe C_{3h} .

Die folgende Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen.

Punktgruppe	Klasse	Anzahl der Schwingungen
C_{3h}	A'	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 2 + 0 - 1 = 3$
	A''	$3 \cdot 0 + 2 + 0 + 1 - 1 = 2$
	E'	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 2 + 0 + 1 - 1 = 4$
	E''	$3 \cdot 0 + 2 + 0 - 1 = 1$
gesamt :		10

Tab. 18 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen
Symmetrieklassen.

Die Zahl der Normalschwingungen, die mit Hilfe der Charakter -
tafel berechnet wird, muß geringer sein als die nach
Gleichung $S = 3N - 6$ berechnete, weil im Herzberg - Schema
die Entartungen mit berücksichtigt werden. Vergleicht man
den hier erhaltenen Wert von 10 Normalschwingungen mit dem
Wert von 4 Normalschwingungen für BO_3^{3-} (Kap. 4.1., Seite
17), so sieht man, daß beim Übergang zu geringerer Symmetrie

und gleichzeitiger Zunahme der Anzahl der Atome 6 Normal -
schwingungen mehr erhalten werden.

5.2. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

Die Struktur von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ wurde in sehr einfacher Form
von Krc (29) aufgeklärt. Die Substanz gehört zum triklinen
Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 6,78 \text{ \AA}$,
 $b = 10,58 \text{ \AA}$ und $c = 5,88 \text{ \AA}$ mit den Winkeln $\alpha = 91,5^\circ$,
 $\beta = 122,5^\circ$ und $\gamma = 89^\circ$. Pro Elementarzelle sind vier Ein -
heiten vorhanden. Abbildung 10 zeigt ein Bild der Kristall -
form.

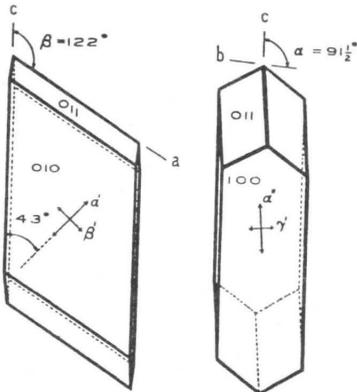


Abb. 10 , Kristallform von
 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.

Da Krc in seiner Arbeit keinerlei Angaben über die An -
ordnung der Atome macht, soll hier die Struktur der Ver -

bindung $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die von Block und Perloff aufgeklärt wurde (30), mit in die Betrachtung gezogen werden. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gehört zum triklinen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 6,126 \text{ \AA}$, $b = 8,180 \text{ \AA}$ und $c = 6,068 \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = 67,92^\circ$, $\beta = 110,58^\circ$ und $\gamma = 101,85^\circ$. Die Abbildung 11 zeigt die Struktur der Substanz.

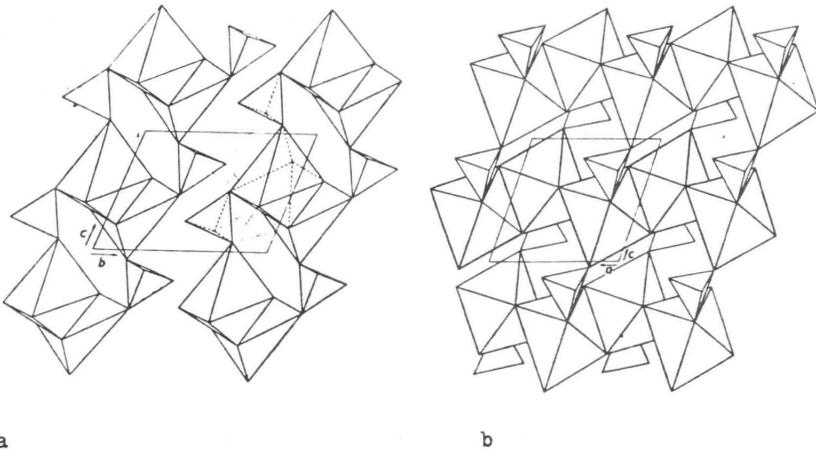


Abb. 11 , Struktur von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a) Projektion längs der a - Achse, b) Projektion längs der b - Achse

Aus Abbildung 11 wird deutlich, daß die Struktur aus diskreten tetraedrischen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Gruppen aufgebaut ist. Die Natrium - Ionen sind oktaedrisch koordiniert. Jedes Natriumoktaeder wird aus vier Wassermolekülen und zwei

Hydroxylgruppen gebildet. Die Hydroxylgruppen gehören zu zwei verschiedenen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Gruppen.

Es wird angenommen, daß die Struktur des $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ ähnlich aufgebaut ist, d.h. daß auch hier $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Tetraeder vorliegen. Bei der Spektrenauswertung wird auf diese Betrachtung verwiesen werden.

5.3. $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Die Röntgenstrukturanalyse von Borax, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wurde erstmals von Morimoto (31) durchgeführt. 1978 erschien eine neue Strukturanalyse, die mit Hilfe von Neutronenbeugung durchgeführt wurde (32). Beide Arbeiten stimmen in ihren wesentlichen Aussagen überein. Wegen der größeren Genauigkeit werden im folgenden nur die Ergebnisse der Arbeit von Levy (32) Verwendung finden.

Borax, dessen Grundkörper in Kapitel 4.5. (Seite 25) diskutiert wird, gehört zur Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$. In der Elementarzelle sind vier Einheiten vorhanden; die Gitterkonstanten betragen $a = 11,885 \text{ \AA}$, $b = 10,654 \text{ \AA}$, $c = 12,206 \text{ \AA}$, der Winkel ist $\beta = 106,623^\circ$ groß. Die Abbildung 12 zeigt die Struktur des Borax.

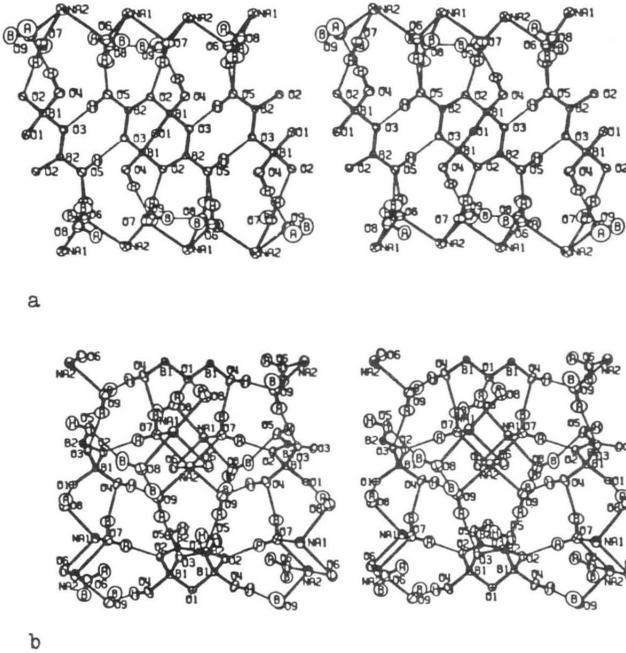


Abb. 12 , Struktur von Borax : a) längs der b - Achse ge - sehen, b) senkrecht zur (001) Ebene gesehen

Die Struktur von Borax besteht aus Ketten regulärer Oktaeder, die parallel zur c - Achse verlaufen. Die Oktaeder werden von Wassermolekülen gebildet, die sich um die Natrium - Ionen anordnen. Die Ketten bilden Ebenen, die isolierte $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ - Gruppen enthalten, welche durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Ebenen untereinander werden ebenfalls hauptsächlich durch Wasserstoff -

brücken zusammengehalten. Abbildung 13 zeigt die Struktur des Tetraborations $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ wie es im Borax vorliegt.

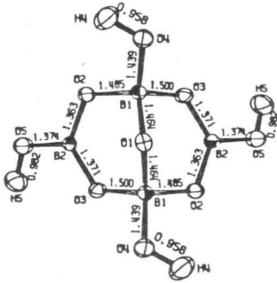


Abb. 13 , Struktur des $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ - Ions im Borax.

5.4. $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$

Die Kristallstruktur von Natriumpentaborat, $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$, wurde durch Röntgenstrukturanalyse von Merlino und Sartori aufgeklärt (33). Die Kristalle der Substanz gehören zur Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterkonstanten sind $a = 11,119 \text{ \AA}$, $b = 16,474 \text{ \AA}$, $c = 13,576 \text{ \AA}$; der Winkel beträgt $\beta = 112,833^\circ$. Die Struktur besteht aus dem Pentaboration $[B_5O_6(OH)_4]^-$, welches einen spiranartigen Doppelring darstellt, der aus einem BO_4 - Tetraeder und vier BO_3 - Dreiecken aufgebaut wird. Die beiden Natrium - Ionen in der asymmetrischen Einheit sitzen in speziellen Lagen

längs der zweizähligen Achse. Ein Natrium - Ion wird okta -
edrisch von vier Wassermolekülen und zwei Hydroxylgruppen
umgeben, das andere ist tetraedrisch an zwei Wassermoleküle
und zwei Hydroxylgruppen koordiniert. Ein komplexes System
von Wasserstoffbrückenbindungen verbindet die Pentaborat -
ionen und die Natriumkoordinationspolyeder. Die Abbildungen
14 und 15 zeigen die Struktur des $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

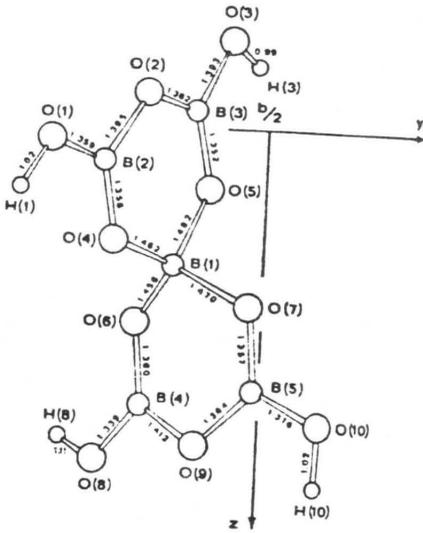


Abb. 14 , Struktur des
 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ions, ge -
sehen längs (100).

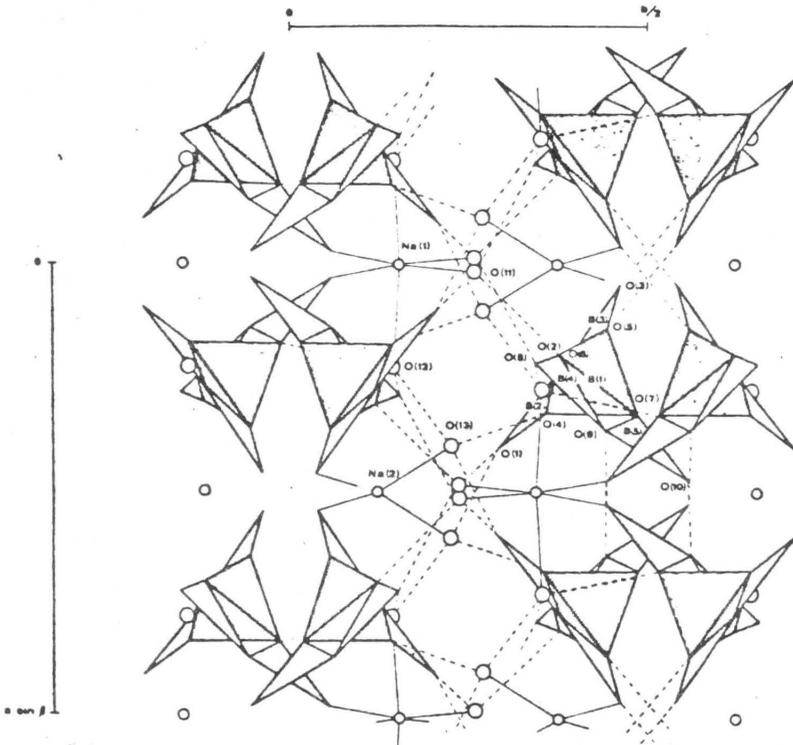


Abb 15 , Kristallstruktur des $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gesehen längs (001). Die durchgezogenen Linien stellen die Na-O - Bindungen dar; die gestrichelten Linien sind die Wasserstoffbrückenbindungen.

5.5. $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$

Zachariasen und Plettinger haben die Struktur des Kalium - pentaborats, $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, durch Röntgenbeugung ge - klärt (34). Sie fanden heraus, daß Kaliumpentaborat orthorhombisch ist und die Raumgruppe $Aba2$ besitzt. Pro Elementarzelle sind vier Moleküle vorhanden. Die Gitter - konstanten lauten $a = 11,062 \text{ \AA}$, $b = 11,175 \text{ \AA}$ und $c = 9,041 \text{ \AA}$. Die Struktur besteht aus $[B_5O_6(OH)_4]^-$ - und K^+ - Ionen. Die Wassermoleküle und die Hydroxylgruppen bilden Wasserstoff - brückenbindungen aus. Jedes Kalium - Ion ist mit acht Sauerstoffatomen verbunden. Die $B_2O_3(OH)_2$ - Gruppen, die zusammen mit dem tetraedrischen Bor das Pentaboration bilden, sind fast eben gebaut. Das bedeutet, daß trotz der Wasser - stoffatome die in Kapitel 4.6. (Seite 27) beschriebene Punktgruppe D_{2d} für das $B_5O_{10}^{5-}$ - Ion auch beim $[B_5O_6(OH)_4]^-$ beibehalten werden kann. Aufgrund dieser Feststellung soll hier noch einmal mit Hilfe der in Tabelle 15 gegebenen Charaktertafel die Zahl der Normalschwingungen für das Pentaboration berechnet werden. Für die Gesamtzahl der Normalschwingungen ergibt sich $S = 3N - 6 = 3 \cdot 19 - 6 = 51$.

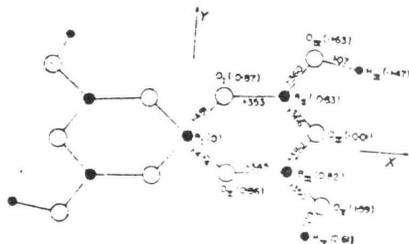


Abb. 16 , Struktur des $[B_5O_6(OH)_4]^-$ - Ions.

Die Ergebnisse, die man erhält, wenn man die Normal -
schwingungen auf die einzelnen Klassen der Punktgruppe ver -
teilt, zeigt Tabelle 19.

Punktgruppe	gesamte Anzahl der Atome	Klasse	Anzahl der Schwingungen
D_{2d}	$8 \cdot 0 + 4 \cdot 1$	A_1	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 2 + 3 = 7$
	$+ 4 \cdot 2 + 2 \cdot 3$	A_2	$3 \cdot 0 + 1 + 2 \cdot 2 - 1 = 4$
	$+ 1 = 19$	B_1	$3 \cdot 0 + 1 + 2 = 3$
		B_2	$3 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 + 1 - 1 = 9$
		E	$3 \cdot 0 + 3 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 1 - 2 = 14$

gesamt : 37

Tab. 19 : Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen
Symmetrieklassen.

Vergleicht man diese Berechnungen mit dem in Tabelle 16
(Seite 28) erhaltenen Ergebnis von 28 Normalschwingungen,
so ist zu erkennen, daß im Falle des $[B_5O_6(OH)_4]^-$ - Ions
aufgrund der zusätzlichen Wasserstoffatome 9 Normal -
schwingungen mehr auftreten.

5.6. $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Merlino ermittelte die Struktur des $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Röntgenstrukturanalyse (35). Die Substanz kristallisiert monoklin und besitzt die Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 11,65 \text{ \AA}$, $b = 8,66 \text{ \AA}$ und $c = 11,40 \text{ \AA}$ und der Winkel $\beta = 93,16^\circ$. Es befinden sich vier Moleküle in der Elementarzelle. Abbildung 17 zeigt die Struktur des $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

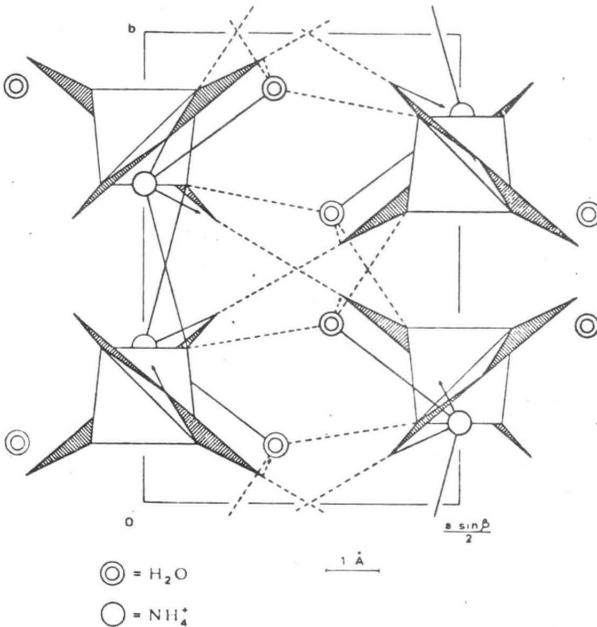
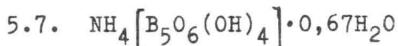


Abb 17 , Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gesehen längs der Achse (001).

Aus Abbildung 17 ist zu erkennen, daß die einzelnen Pentaborationen nur durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Die Ammonium - Ionen sind fest an jede Pentaborat - gruppe gebunden. In den Hohlräumen zwischen den $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ionen sitzen die Wassermoleküle. Die einzelnen $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ionen besitzen eine ähnliche Struktur wie im Kaliumpentaborat.



Die Struktur des in der Natur als Mineral vorkommenden Ammonioborits, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$, wurde ebenfalls von Merlino durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (36). Ammonioborit kristallisiert monoklin und besitzt die Raum - gruppe C2/c. Die Gitterkonstanten betragen $a = 25,27 \text{ \AA}$, $b = 9,65 \text{ \AA}$ und $c = 11,56 \text{ \AA}$; der Winkel ist $\beta = 94,28^\circ$. In der Elementarzelle sind vier Moleküle vorhanden. Abbildung 18 zeigt die Struktur der Substanz. Im Mineral Ammonioborit sind immer drei Pentaborationen über B-O-B - Brücken helix - artig verknüpft. Die einzelnen Dreiereinheiten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Die Struktur - formel lautet daher korrekt $(\text{NH}_4)_3[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die NH_4^+ - Ionen sind ähnlich koordiniert wie beim $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

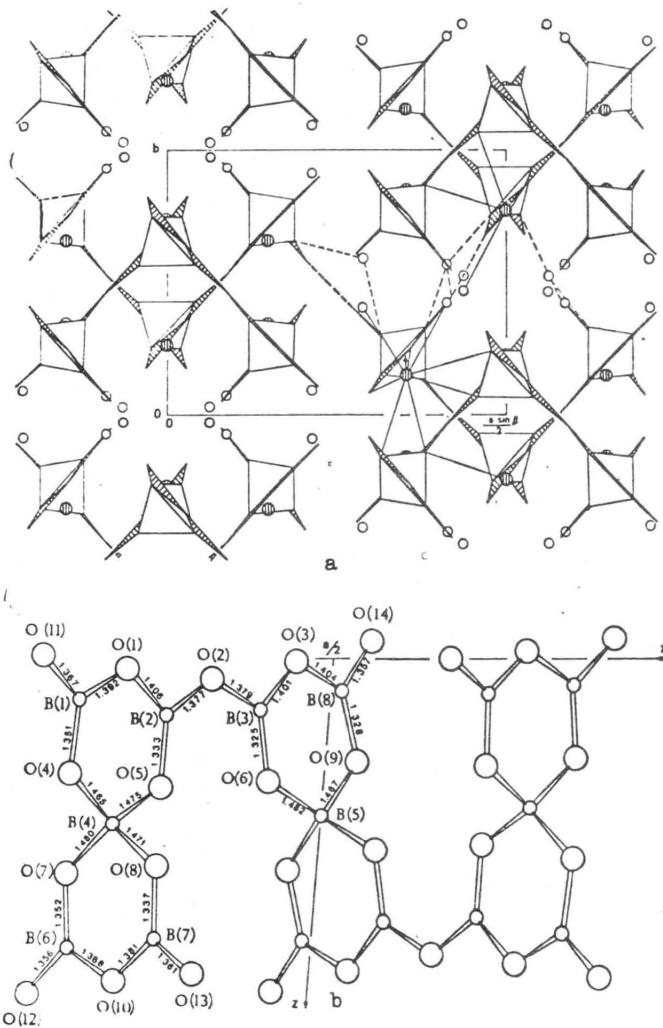


Abb. 18 , Kristallstruktur des Ammonioborit, a) gesehen längs der Achse (001). Die gestrichelten Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar. b) Projektion des Polyborations längs der b - Achse.

5.8. $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$

Die Struktur des in der Natur als Mineral Lardellerit vor -
kommenden $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ wurde von Merlino und Sartori durch
Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (37). Auch diese Substanz
kristallisiert wie alle Ammoniumpentaborate monoklin. Die
Raumgruppe ist $P2_1/c$. Für die Gitterkonstanten werden die
Werte $a = 9,47 \text{ \AA}$, $b = 7,63 \text{ \AA}$, $c = 11,65 \text{ \AA}$ und der Winkel
 $\beta = 97,08^\circ$ gegeben. In der Elementarzelle befinden sich vier
Moleküle. Abbildung 19 zeigt die Struktur der Verbindung.

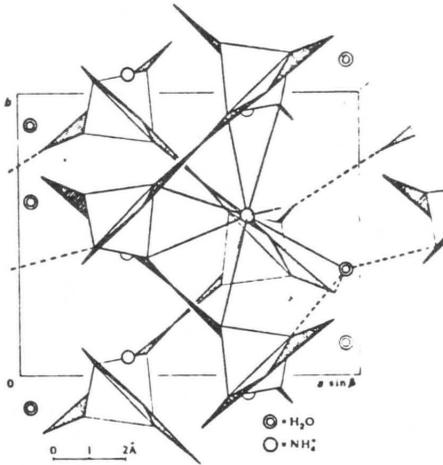


Abb. 19 , Kristall -
struktur des Lardellerit,
längs der Achse (001).
Die gestrichelten Linien
sind die Wasserstoff -
brückenbindungen, die
durchgezogenendie $\text{NH}_4\text{-O}$ -
Bindungen.

Der Lardellerit enthält unendliche Ketten von Pentaborat -
ionen, die in der (001) Ebene liegen. Diese Ketten sind als
Kondensationsprodukte von $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ionen aufzufassen.
Zwei symmetrische äquivalente unendliche Ketten gehen durch

eine Elementarzelle. Die korrekte Strukturformel des Lardellerits ist $\{\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Die einzelnen Ketten werden durch NH_4 -O - Bindungen und durch H - Bindungen über H_2O - Moleküle verbunden. Die NH_4^+ - Ionen werden von einer Hydroxylgruppe und einem Wassermolekül sowie von acht weiteren Sauerstoffatomen umgeben.

6. Röntgenstrukturanalyse von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Es erschien seltsam, daß die Strukturen sämtlicher bekannter Ammoniumpentaborate, nämlich des α - und β - $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (35), $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (36) und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ (37), schon um 1970 durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurden, nur nicht die Struktur des Ammoniumtetraborates. Daher wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit die Strukturaufklärung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Angriff genommen und nach Schwierigkeiten beendet. Damit konnte die letzte Lücke in der Reihe der Strukturen der Ammoniumborate endgültig geschlossen werden.

6.1. Kristallzüchtung.

Das Ammoniumtetraborat $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde nach der Vorschrift dargestellt, die in Kapitel 2.1.3. beschrieben wurde. Dahierbei jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Kristalle entstehen, wird aus einer stark verdünnten wäßrigen Lösung umkristallisiert. Allerdings konnten auch auf diese Weise keine regelmäßig geformten Kristalle erhalten werden, was die Justierung außerordentlich erschwerte.

6.2. Die Filmmethoden.

Es wurden Drehkristall - und Weissenbergaufnahmen angefertigt. Nach den Ergebnissen der Filmmethoden schien der Kristall einer orthorhombischen Raumgruppe anzugehören. Aufgrund der Intensitätssymmetrie bezüglich der reziproken Achsen und der Auslöschungen (hkl , $h + l = 2n$ vorhanden; $0k0$, $k = 2n$ vorhanden) wurde zunächst auf den Raumgruppen - typ $C_{22,2}$ geschlossen.

6.3. Die Messungen am automatischen Einkristall - diffraktometer.

6.3.1. Der φ - scan.

Vor der Intensitätsmessung wurde bei der Gitterkonstanten - verfeinerung ein φ - scan durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß sämtliche Reflexe auf der c^* - Achse (Reflexe $00l$) in zwei intensitätsgleiche Peaks mit einem Abstand von $40/100^{\circ}$ aufgespalten sind (Abb. 20). Auch beim genaueren Betrachten der Weissenbergaufnahmen konnte aufgrund der Kenntnis dieser Tatsache diese Aufspaltung der Reflexe festgestellt werden. Es war von nun an offensichtlich, daß es sich bei dem vermessenen Kristall um einen Zwilling handelte. Daher wurden neue Bemühungen

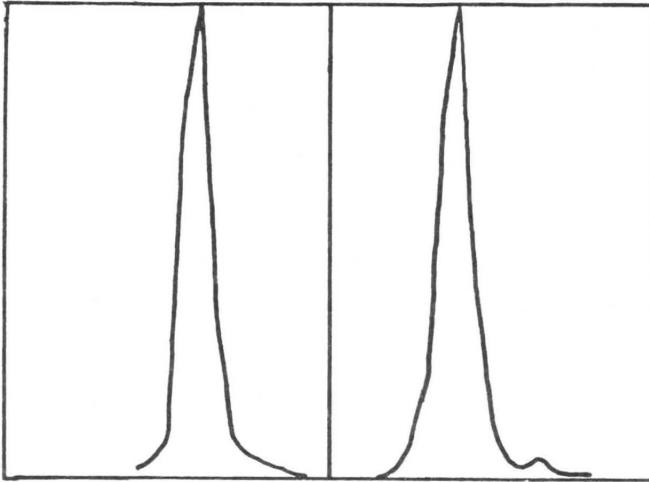


Abb. 20 , Ergebnis der φ - scan - Messung.

unternommen, unverzwilligte Kristalle zu erhalten. Nach zahlreichen gescheiterten Versuchen wurde schließlich ein Kristall ausgewählt, von dem angenommen werden konnte, daß er nicht verzwilligt ist, weil bei ihm keine Aufspaltungen der Reflexe in der Weissenbergaufnahme mehr beobachtet werden konnten. Bei einer solchen Tatsache kann seine Symmetrie nicht mehr orthorhombisch sein, sondern muß monoklin sein.

6.3.2. Vermessung des Kristalls.

Beim Bestimmen der Gitterkonstanten und beim Aufsuchen der Aufstellungsmatrix an einem automatischen Vierkreis - diffraktometer P21 an der TU - Berlin konnten wieder keine Intensitätsdifferenzen zwischen den Reflexen hkl und $hk\bar{l}$ beobachtet werden. Damit war klar, daß auch dieser Kristall wieder verzwillingt sein mußte. Zur Messung der Reflex - intensitäten wurde also zunächst die orthorhombische Symmetrie vorgegeben. Die Messung erfolgte mit $Mo\ K\alpha_1$ - Strahlung ($\lambda = 0,70926\text{ \AA}$). Es wurden die Intensitäten von 1772 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen. Davon wurden 1190 als beobachtet eingestuft. Die Gitterkonstanten für das orthorhombische System betragen:

$a : 10,691(2)\text{ \AA}$	$a^* : 0,1401(2)\text{ \AA}^{-1}$
$b : 10,646(3)\text{ \AA}$	$b^* : 0,09393(3)\text{ \AA}^{-1}$
$c : 9,409(3)\text{ \AA}$	$c^* : 0,1062(5)\text{ \AA}^{-1}$
$V : 1097,94\text{ \AA}^3$	$V^* : 0,00091079\text{ \AA}^{-3}$

6.4. Bestimmung der Struktur.

Zur Strukturbestimmung wurde zuerst versucht, mit Hilfe von MULTAN - Rechnungen Lösungen in orthorhombischen und dann in monoklinen Raumgruppen zu erhalten. Diese Rechnungen waren jedoch nicht erfolgreich. Deshalb wurde als nächstes eine Patterson - Synthese gerechnet. Dabei konnten der

Nullpunkt und die Lagen einiger O - Atome bestimmt werden. Es erfolgte eine Zuordnung der Struktur des Kristalls zur nichtkonventionellen Raumgruppe $B2_1$ im second setting. Die Verfeinerung mit Hilfe von Programmen des X-Ray - Systems und eine folgende Differenz - Fourier - Synthese erbrachten die Lageparameter aller fehlenden Atome außer Wasserstoff; es wurde ein konventioneller R - Wert von 9,2% erhalten. Da die Harker - Peaks der Patterson - Synthese eine Gleit - spiegelebene andeuteten, wurde auch eine Verfeinerung in der Raumgruppe B_p2_1 versucht. Sie führte zu einem konventionellen R - Wert von 15,2%. Da die Zahl der Parameter in dieser Raumgruppe nur geringfügig kleiner ist, weil viele Atome auf speziellen Lagen sitzen, muß die Verschlechterung des R - Wertes gegenüber dem der Raumgruppe $B2_1$ als signifikant betrachtet werden. Demnach liegt also nur eine Pseudospiegelebene vor.

Vor der endgültigen Verfeinerung und Gewichtung nach dem Schema $w = 1/\sigma(I)$ wurden die Gitterkonstanten und hkl - Werte entsprechend der konventionellen Raumgruppe $P2_1$ transformiert. Die Transformation erfolgte nach den Beziehungen:

$$x_{\text{neu}} = x_{\text{alt}} + \frac{z_{\text{alt}} \cdot c_{\text{alt}}}{a_{\text{alt}}} \tan(\beta - 90^\circ)$$
$$y_{\text{neu}} = y_{\text{alt}} \quad , \quad z_{\text{neu}} = 2z_{\text{alt}} \quad , \quad l_{\text{neu}} = \frac{l_{\text{alt}} - h_{\text{alt}}}{2}$$

Die Gitterkonstanten für das monokline System sind:

$a : 10,691(2) \text{ \AA}$	$a^* : 0,1401 (2) \text{ \AA}^{-1}$
$b : 10,646(3) \text{ \AA}$	$b^* : 0,09393(3) \text{ \AA}^{-1}$
$c : 7,223(3) \text{ \AA}$	$c^* : 0,2127 (1) \text{ \AA}^{-1}$
$V : 548,51 \text{ \AA}^3$	$V : 0,00182315 \text{ \AA}^{-3}$

$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 139,4(3)^\circ$

Der abschließende konventionelle R - Wert beträgt 9,2%, der gewichtete 7,6%.

Tab. 20 : Atomkoordinaten in Å und Temperaturfaktoren multipliziert mit 100 in Å² (die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Werte).

Atom	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0,0542(5)	0,2864(6)	0,038(2)	3,6(2)	4,7(3)	7,2(6)	-0,3(2)	4,5(3)	0,2(4)
O2	-0,30265(5)	0	0,0072(3)	2,9(2)	1,0(2)	3,6(4)	-0,2(1)	2,4(2)	-0,3(2)
O3	-0,5933(5)	0,3555(6)	-0,596(1)	2,2(2)	3,3(2)	2,8(3)	0,9(2)	1,1(2)	1,2(3)
O4	0,002(5)	0,3469(6)	0,616(1)	3,8(2)	3,3(2)	2,5(3)	-1,3(2)	2,4(2)	-1,5(3)
O12	-0,12394(4)	0,1404(5)	0,014(1)	2,0(2)	1,6(2)	1,9(3)	0,2(1)	1,6(2)	0,0(2)
O13	-0,2642(4)	0,3367(5)	-0,243(1)	1,8(2)	2,6(2)	1,9(3)	-0,1(1)	1,2(2)	0,7(2)
O14	-0,0100(5)	0,3355(5)	0,274(1)	3,2(2)	2,2(2)	2,4(3)	-1,1(2)	2,3(2)	-0,7(2)
O23	-0,4381(4)	0,1932(5)	-0,249(1)	1,1(1)	2,2(2)	2,5(3)	0,1(1)	1,0(1)	0,7(2)
O24	-0,1849(5)	0,1918(5)	0,264(1)	2,4(2)	1,9(2)	3,0(3)	-0,9(1)	1,9(2)	-0,4(2)
B1	-0,0841(8)	0,2734(7)	0,022(2)	2,3(3)	2,0(3)	2,7(5)	-0,2(2)	1,9(3)	-0,0(3)
B2	-0,2586(7)	0,1286(6)	0,011(2)	1,6(2)	1,4(2)	1,4(4)	0,0(2)	1,2(2)	0,4(3)
B3	-0,4292(7)	0,2912(7)	-0,355(2)	1,4(2)	2,0(3)	2,4(4)	0,0(2)	1,2(2)	0,5(3)
B4	-0,0613(7)	0,2941(7)	0,382(2)	2,6(3)	1,8(3)	1,5(4)	-0,0(2)	1,6(2)	-0,3(3)
N1	0,7716(6)	0,0430(6)	0,537(2)	3,0(2)	2,2(2)	4,3(5)	0,2(2)	2,8(2)	0,2(3)
N2	0,2449(5)	0,0373(6)	0,479(2)	2,0(2)	2,3(2)	3,1(4)	-0,2(2)	1,5(2)	0,1(3)
O100	0,446(1)	0,2683(8)	0,007(2)	10,8(6)	7,1(5)	14(1)	0,8(4)	10,8(6)	1,1(7)
O200	0,3427(7)	0,0324(8)	0,999(2)	4,9(3)	7,6(4)	7,3(6)	-1,1(3)	3,1(3)	-0,1(5)

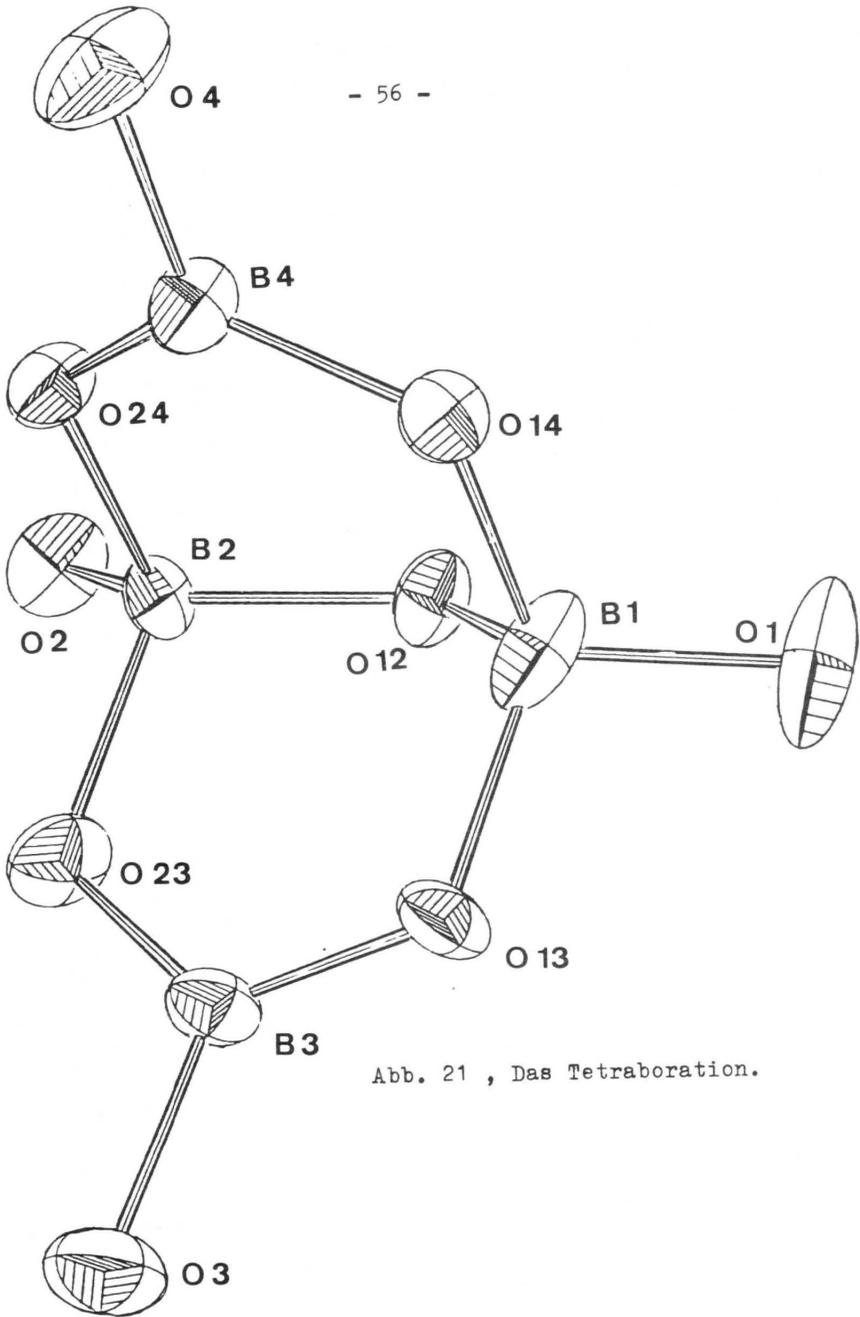
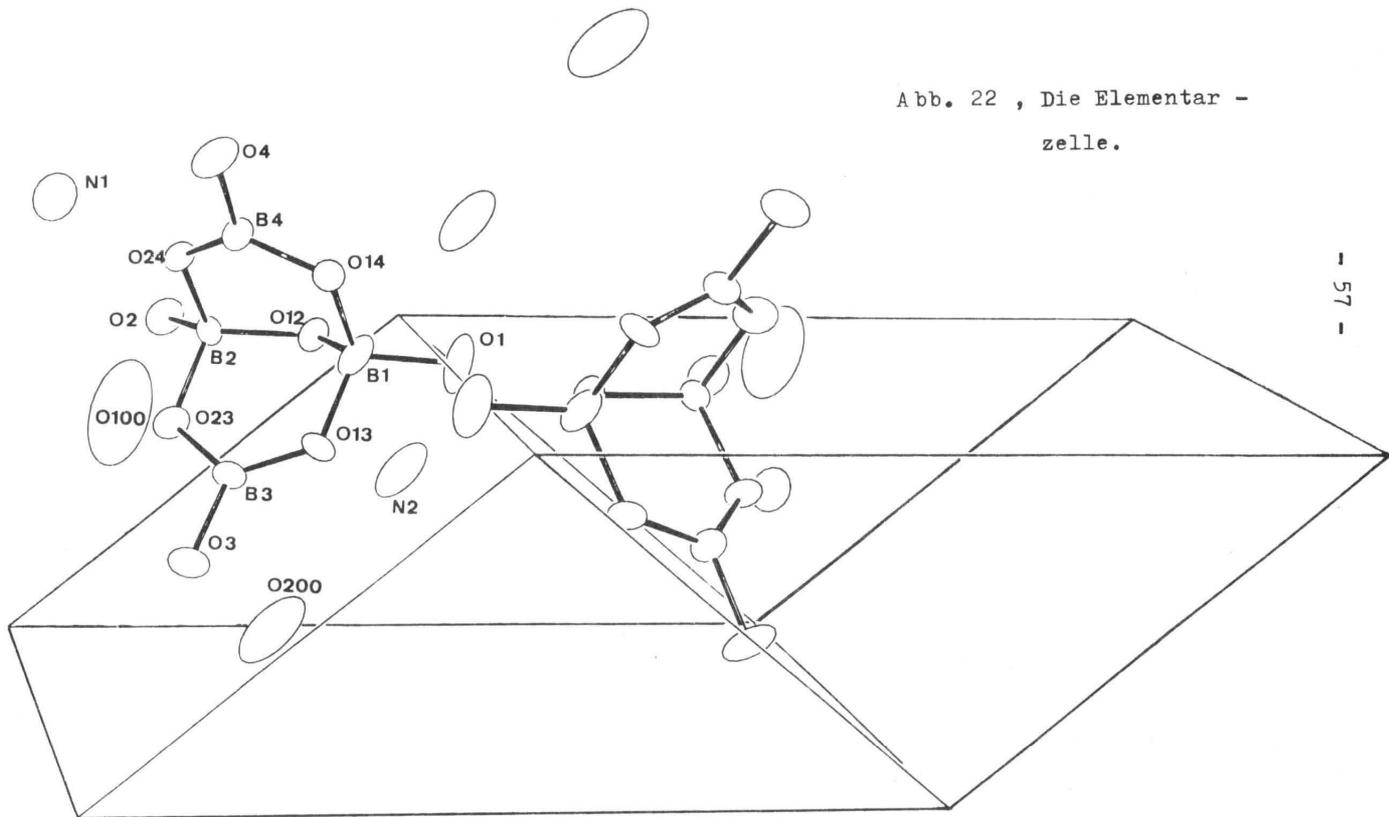


Abb. 21 , Das Tetraboration.

Abb. 22 , Die Elementar -
zelle.



Atome	Abstand [\AA]
B1-01	1,43(2)
B1-012	1,46(1)
B1-013	1,511(7)
B1-014	1,47(2)
B2-02	1,444(8)
B2-012	1,47(1)
B2-023	1,504(6)
B2-024	1,48(1)
B3-03	1,407(7)
B3-013	1,39(1)
B3-023	1,34(1)
B4-04	1,36(1)
B4-014	1,33(2)
B4-024	1,412(9)

Tab. 21 : Bor -
Sauerstoff -
Abstände.

Atome	Winkel [$^{\circ}$]
B1-01-012	111,1(8)
B1-01-013	109,8(9)
B1-01-014	107,3(5)
B1-012-013	108,5(4)
B1-012-014	110,5(9)
B1-013-014	109,4(7)
B2-02-012	113,4(7)
B2-02-023	108,0(4)
B2-02-024	108,4(1)
B2-012-023	108,9(8)
B2-012-024	109,9(5)
B2-023-024	107,8(6)
B3-03-013	115,1(8)
B3-03-023	120,4(7)
B3-013-023	124,3(5)
B4-04-014	122,6(6)
B4-04-024	114,(1)
B4-014-024	122,4(9)

Tab. 22 : Bindungswinkel.

Atome	Abstand [\AA]
B1-B2	2,40(2)
B1-B3	2,473(8)
B1-B4	2,42(2)
B2-B3	2,44(1)
B2-B4	2,48(1)
B3-B4	3,47(1)

Tab. 23 : Bor -
Bor - Abstände.

Atome	Abstand [\AA]
01-03	2,636(6)
01-04	2,72(1)
02-04	2,701(5)
02-03	2,704(1)
01-012	2,39(1)
01-013	2,413(7)
01-014	2,34(2)
02-012	2,431(9)
02-023	2,386(6)
02-024	2,376(6)
03-013	2,363(5)
03-023	2,385(8)
04-014	2,36(1)
04-024	2,339(8)
012-013	2,420(7)
012-014	2,415(8)
012-023	2,415(6)
012-024	2,41(1)
013-014	2,435(8)
013-023	2,417(9)
013-024	3,42(1)
014-023	3,416(5)
014-024	2,41(1)
023-024	2,416(7)

Tab. 24 : Sauerstoff -
Sauerstoff - Abstände.

Atome	Abstand [\AA]
0100-02	2,88(2)
0100-03	3,33(2)
0100-04	3,38(1)
0100-023	3,04(2)
0100-024	3,01(1)
0100-0200	2,73(1)

Tab. 25 : Sauerstoff -
Sauerstoff - Abstände.

Atome	Abstand [\AA]
0200-03	3,42(1)
0200-013	3,23(2)
0200-014	3,26(1)
0200-B3	3,22(2)
0200-B4	3,26(1)

Tab. 26 : Sauerstoff -
Sauerstoff - Abstände.

Atome	Abstand [\AA]
N1-01	3,40(1)
N1-02	3,29(2)
N1-03	3,04(1)
N1-012	2,87(1)
N1-014	2,857(9)
N1-024	2,83(1)
N1-0200	3,077(6)

Tab. 27 : Stickstoff -
Sauerstoff - Abstände.

Atome	Abstand [\AA]
N2-01	3,37(1)
N2-02	3,251(5)
N2-04	3,01(1)
N2-012	2,865(5)
N2-013	2,83(1)
N2-023	2,885(7)
N2-0200	3,02(2)

Tab. 28 : Stickstoff -
Sauerstoff - Abstände.

6.6. Beschreibung und Diskussion der Struktur.

Das Ammoniumtetraborat $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus diskreten Tetraborateinheiten $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, von denen zwei in einer Elementarzelle liegen. Bei Betrachtung einer idealisierten Struktur des Tetraborations werden als Symmetrieelemente eine vertikale Spiegelebene sowie eine zweizählige Drehachse durch das zentrale Sauerstoffatom erwartet. Beim Anion des Ammoniumtetraborats ist die Spiegelebene nicht gegeben, wie die unbefriedigende Verfeinerung in der Raumgruppe B_b2_1m beweist. Die zweizählige Achse scheint ebenfalls nicht vorhanden zu sein. Hier ist ein Unterschied zwischen dem Anion des Ammoniumtetraborats und dem Anion des Natriumtetraborats Borax zu finden, bei welchem eine solche Achse durch die Raumgruppe $C2/c$ kristallographisch bedingt ist. Die Symmetrierniedrigung gegenüber dem Natriumsalz ist sicher auf eine unterschiedliche Kationenkoordination zurückzuführen.

Bei der Bezifferung der Sauerstoffatome in der Struktur des Ammoniumtetraborats ist so vorgegangen worden, daß terminale O - Atome einziffrig, Ring - O - Atome, die zwei Boratome verbrücken, dagegen zweiziffrig benannt wurden. Die Sauerstoffatome des Kristallwassers tragen die Bezeichnungen O100 und O200. Das Tetraboration enthält zwei vier - und zwei dreibindige Boratome. Die Sauerstoffabstände vom dreibindigen Bor (B_3, B_4) sind erwartungsgemäß kürzer (im Mittel $1,37 \text{ \AA}$) als vom vierbindigen

Bor (B1, B2) (im Mittel $1,47 \text{ \AA}$). Erklärt wird dieses dadurch, daß in allen Verbindungen vom Typ BX_3 die Liganden X etwas Elektronendichte in die leeren p_z - Orbitale des sp^2 - hybridisierten Bors übertragen, so daß die B-O - Bindung einen geringen Doppelbindungscharakter erhält. Dagegen sind keine nennenswerten Abstandsunterschiede zu erwarten, wenn man vom gleichen Boratom einerseits zu den terminalen O - Atomen und andererseits zu den verbrückenden O - Atomen geht, weil die terminalen Sauerstoffatome tatsächlich OH - Gruppen darstellen und somit ebenfalls zweibindig sind. Ein Blick auf die experimentell ermittelten Atomabstände zeigt, daß erhebliche Abweichungen von der Idealsymmetrie auftreten.

Die längsten Abstände liegen bei den Bindungen B1-013 mit $1,511 \text{ \AA}$ und B2-023 mit $1,504 \text{ \AA}$, die kürzesten bei B3-023 mit $1,34 \text{ \AA}$ und B4-014 mit $1,33 \text{ \AA}$ vor. Die Abstände B1-014 und B2-024 betragen $1,47 \text{ \AA}$ und $1,48 \text{ \AA}$ sowie die Abstände von B3-013 und B4-024 $1,39 \text{ \AA}$ und $1,412 \text{ \AA}$. Hierbei wird deutlich, daß gegenüberliegende Bindungen etwa gleiche Längen haben. Die Bindungslängen bringen auch zum Ausdruck, wie stark verzerrt das Tetraboration ist. Das trifft für das Sauerstoffatom O12 nicht zu, denn dieses hat von B1 und B2 etwa den gleichen Abstand, nämlich für B1-012 $1,46 \text{ \AA}$ und für B2-012 $1,47 \text{ \AA}$.

Auch die O-B-O - Winkel weichen auffallend von den geforderten $109,5^\circ$ - bzw. 120° - Winkeln ab. Sie schwanken bei den vierbindigen Boratomen zwischen $107,4^\circ$ und $113,5^\circ$, bei

den dreibindigen zwischen $114,9^\circ$ und $124,3^\circ$ bei einer Standardabweichung $< 1^\circ$.

Beim Vergleich der Sauerstoff - Sauerstoff - Abstände fällt auf, daß die Abstände O1-O3, O1-O4, O2-O4 und O2-O3 sehr viel größer sind als die anderen. Die Abb. 21 erklärt diesen Sachverhalt, denn diese großen Abstände sind in der Struktur des Tetraborations begründet.

Bei einem Vergleich der Stickstoff - Sauerstoff - Abstände in der Struktur des Ammoniumtetraborats mit den Natrium - Sauerstoff - Abständen in der Struktur des Borax - gemeint sind hier die Abstände zu den Ringsauerstoff - atomen - ist erkennbar, daß die N-O - Abstände wesentlich größer als die Na-O - Abstände sind. Dieses ist nicht verwunderlich, da ja die Stickstoffatome als Ammoniumionen vorliegen und somit noch die Koordinationssphäre von vier Wasserstoffatomen besitzen.

Interessant wäre nun noch die Kenntnis der Wasserstoff - lagen und damit die Kenntnis der Lagen der Wasserstoff - brückenbindungen. Es wurden intensive Versuche gemacht, die Wasserstoffatome zu finden. Unter anderem wurde ein Zwillingsprogramm verwendet, daß uns freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. Dietrich vom Fritz - Haber - Institut Berlin zur Verfügung gestellt wurde. Einige aus der Differenz-Fourier - Synthese entnommene Wasserstofflagen ließen sich jedoch nicht verfeinern. Es ist nicht zu entscheiden, ob der ungenügende Datensatz dafür verantwortlich ist oder ob der Kristall noch komplizierter verzwillingt ist, als

angenommen wurde. Das angenommene Zwillingsgesetz lautet in der Raumgruppe $B2_1$ $hkl_{\text{obs}} = hkl + hk\bar{l}$, in der Raumgruppe $P2_1$ $hkl_{\text{obs}} = hkl + hk(1-h)$. Es wäre außerdem denkbar, daß nicht alle H - Atome streng lokalisiert sind, sondern z.B. Wassermoleküle rotieren.

Im folgenden soll versucht werden, aufgrund der Stickstoff - Sauerstoff - und Sauerstoff - Sauerstoff - Abstände Hinweise auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in der asymmetrischen Einheit zu erhalten. Als erstes sollen die Stickstoff - Sauerstoff - Abstände betrachtet werden. Das Ammoniumion ist in der Lage, vier Wasserstoff - brücken zu bilden. Untersucht man daraufhin das Stickstoff - atom N1, so findet man zunächst drei Bindungsabstände von etwa $2,8\text{\AA}$, die durchaus Wasserstoffbrücken zuzuordnen sind. Dieses sind die Abstände N1-012, N1-014 und N1-024. Jetzt wären nach Beurteilung der Bindungsabstände noch zwei zusätzliche H - Brücken denkbar, nämlich zwischen N1-03 und N1-0200. Das Atom N2 zeigt ebenfalls drei Bindungsabstände von etwa $2,8\text{\AA}$, die Wasserstoffbrücken zugeordnet werden können. Dieses sind die Abstände N2-012, N2-013 und N2-023. Auch für das N2 können noch zwei zusätzliche H - Brücken angenommen werden, nämlich wieder die Bindung zu 0200 und dazu der Abstand zu 04. Es wird deutlich, daß jedes der beiden Stickstoffatome mit dreien seiner Wasserstoffatome zu den drei Sauerstoffatomen jedes Sechsringes Wasserstoff - brückenbindungen ausbildet. Dabei fällt auf, daß das Brückensauerstoffatom 012 sowohl zu N1 als auch zu N2 eine

Wasserstoffbrücke ausbildet. Von den beiden zusätzlichen H - Brücken, die jedes Stickstoffatom nach Beurteilung der Bindungsabstände bildet, nämlich N1-03, N1-0200, N2-04 und N2-0200, kann nur je eine real sein. Um zu entscheiden, ob die Wasserstoffbrücken zu den endständigen OH - Gruppen oder zum O200 laufen, wird ein Blick auf die Bindungswinkel geworfen. Es fällt hierbei auf, daß alle Winkel von den Stickstoffatomen zum O200 recht gut einem Tetraeder - Winkel entsprechen, d.h. sie liegen zwischen 92° und 127° . Die Winkel zu O3 und O4 liegen mit $< 70^{\circ}$ nicht mehr so, daß hier noch H - Brücken angenommen werden könnten. Damit kann angenommen werden, daß die vierten Wasserstoffbrücken zwischen den Atomen N1 und O200 beziehungsweise N2 und O200 liegen. Dabei überrascht, daß von keinem der beiden Stickstoffatome Wasserstoffbrücken zum O100 ausgehen. Vom O100 sind aufgrund der Bindungsabstände echte Wasserstoffbrücken nur in die Richtungen O100-O2 und O100-O200 zu beobachten. Zwei weitere Brücken zwischen O100 und O23 sowie O100 und O24 wären denkbar. Zu anderen Sauerstoffatomen besitzt das O200 überhaupt keine Bindungskontakte, ist also isoliert. Solche isolierten H_2O - Moleküle kennt man in den Strukturen einer Reihe synthetischer oder als Mineralien natürlich vorkommender Magnesiumpolyborate, beispielsweise in $3B_2O_3 \cdot MgO \cdot 7H_2O$ (70), Mc Allisterit (71), Rivadavit (72) oder Teruggit (73).

7. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen

Infrarotspektren von Borverbindungen wurden schon lange aufgenommen und interpretiert und werden es auch heute noch. Eine Sammlung zahlreicher Spektren, unter anderem die von Borsäure und Borax, findet man bei Miller (38). Hart und Smallwood (42) haben die Infrarotspektren von Borationen unter Berücksichtigung von Strukturelementen untersucht. Sehr umfangreiche Arbeiten über eine große Reihe von Borverbindungen, z.B. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, NaBH_4 und Tetrahydroxoboraten, haben Goubeau, Kessler und Kallfass erstellt (39, 40, 43, 44). Die Berechnung von Kraftkonstanten aus den Infrarotdaten ist für das Indiumborat von Steele durchgeführt worden (45), die Normalkoordinatenanalyse für das Kaliumpentaborat wurde von Frey (21, 41) vorgenommen. Aus Gründen der Vollständigkeit sollen hier auch die Arbeiten von Weir (46, 47), Vlasova (48), Valyashko (49) und von Siebert (50) genannt werden. Es wird deutlich, wie weit verbreitet die Infrarotspektroskopie in der Bor - Sauerstoff - Chemie ist. Umso erstaunlicher ist jedoch, daß die Spektren sämtlicher Ammoniumborate bisher nicht berichtet worden sind. Sie sind deshalb aufgenommen worden und werden hier mitgeteilt (13). Die Infrarotspektren der anderen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind, obwohl über sie teilweise berichtet worden ist, nochmals aufgenommen worden, weil auch die Infrarotspektren mit den Isotopen ^{10}B und ^{11}B registriert worden sind.

7.1. Allgemeines

Die Infrarotspektren der Borate, von denen auch Spektren der isotopen Verbindungen aufgenommen worden sind, wurden im Bereich von 300 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , die aller anderen Substanzen von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} registriert. Die Tabellen geben die Frequenzen der Absorptionsbanden wieder und machen Angaben über die Intensitätsverhältnisse. Die Zuordnung der Banden zu den einzelnen Schwingungen, die ebenfalls in der jeweiligen Tabelle enthalten ist, erfolgt einmal nach Frey (41), zum anderen nach den Ergebnissen der eigenen Arbeiten. Die Diskussion der eigenen Bandenzuordnungen wird in Kapitel 10 durchgeführt.

Die Präparation sämtlicher Substanzen für die Infrarotspektren erfolgt in Nujol (Dichte : $0,88\text{g/cm}^3$, Viskosität : 120cP bei 20°C). Abbildung 23 zeigt das reine Nujol - Spektrum. Wie zu erkennen ist, liegen die Nujol - banden um 1400 cm^{-1} und um 2800 cm^{-1} . Treten nun etwa Absorptionsbanden der zu untersuchenden Substanzen in diesen Bereichen auf, so werden sie durch die starken Nujol - Absorptionen verdeckt. Deshalb ist der Bereich zwischen 1350 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} nochmals, jetzt jedoch in Poly - (chlortrifluoräthylen) - öl, aufgenommen worden. Die Dichte des Poly - Öls beträgt $1,94\text{g/cm}^3$, der Brechungsindex $1,394$ bei 20°C . Die Banden dieser Substanz liegen unterhalb 1400 cm^{-1} . Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die Spektren des Nujols und des Poly - Öls.

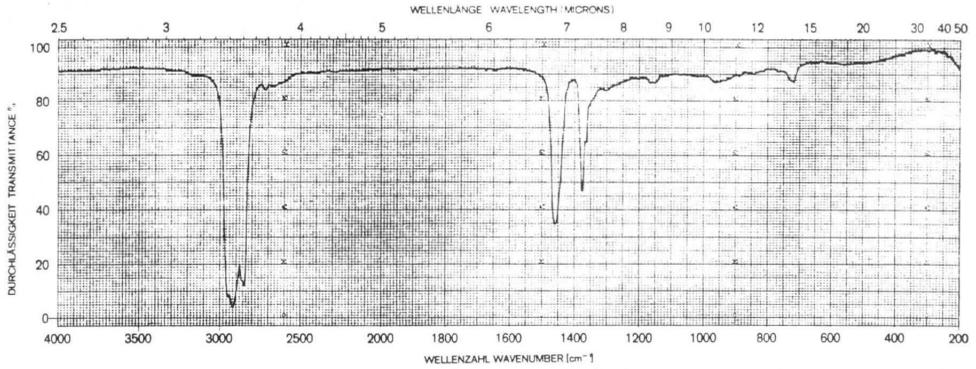


Abb. 23 , Infrarotspektrum von Nujol

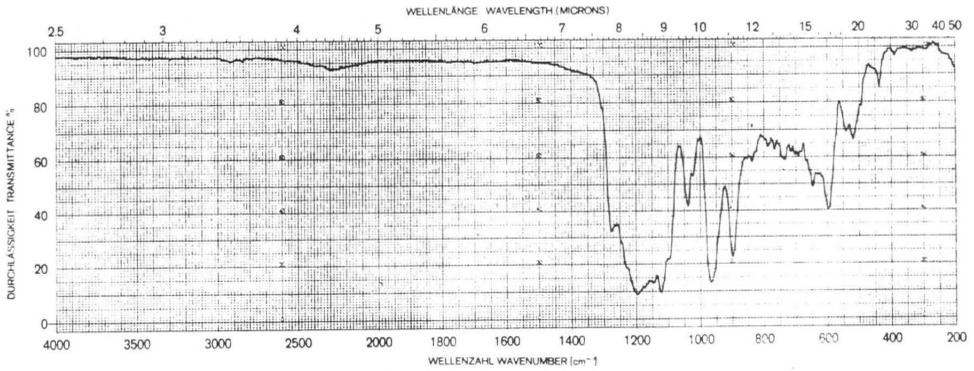


Abb. 24 , Infrarotspektrum von Poly - Öl

Auf diese Weise wird ausgeschlossen, daß irgendwelche Absorptionen der Substanzen übersehen werden.

Die Präparation in Nujol wird einem KBr - Preßling vorgezogen, da sie für die Substanzen wesentlich schonender

ist. Beim KBr - Preßling besteht die Gefahr, daß die zum Teil sehr empfindlichen Substanzen unter dem hohen Druck beim Pressen der Tablette zerstört werden, und weiterhin die Gefahr, daß das etwas hygroskopische und stets Spuren von Wasser enthaltende KBr das Wasser an die Substanz abgibt. Die Infrarotspektren im Bereich von 300 - 4000 cm^{-1} sind mit dem Infrarotspektrometer IR-12, die im Bereich von 600-4000 cm^{-1} mit dem Infrarotspektrometer IR-7 aufgenommen worden.

7.2. Die Infrarotfeststoffspektren der Substanzen mit
Bandenzuordnung

7.2.1. $B(OH)_3$

Tab. 29 : Infrarotbanden von $B(OH)_3$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung der Banden	
	Frey (41)	eigene
549 vs	-	$\delta-B(3)-O$
650 m	γ_2-BO_3	$\gamma-B(3)-O$
723 s	$\gamma-BO_3$	$\gamma-B(3)-O$
775 w	-	-
827 w	-	-
885 m	-	$\nu_s-B(3)-O$
922 vw	$\nu_{s2}-BO_3$	-
972 w	-	-
1120 sh	δ_2-OH	$\delta-OH$
1193 vs	-	$\nu_{as}-B(3)-O$
1225 sh	-	$\nu_{as}-B(3)-O ?$
1623 w	-	-
1650 sh	-	$\delta-OH ?$
2000 m	-	-
2030 m	-	-
2100 w	-	-
2259 s	-	-

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
	Frey (41)	eigene
2363 s	-	-
2500 w	-	-
2525 w	-	-
3200 m	v ₂ -OH	}
3310 sh		
3445 vw		

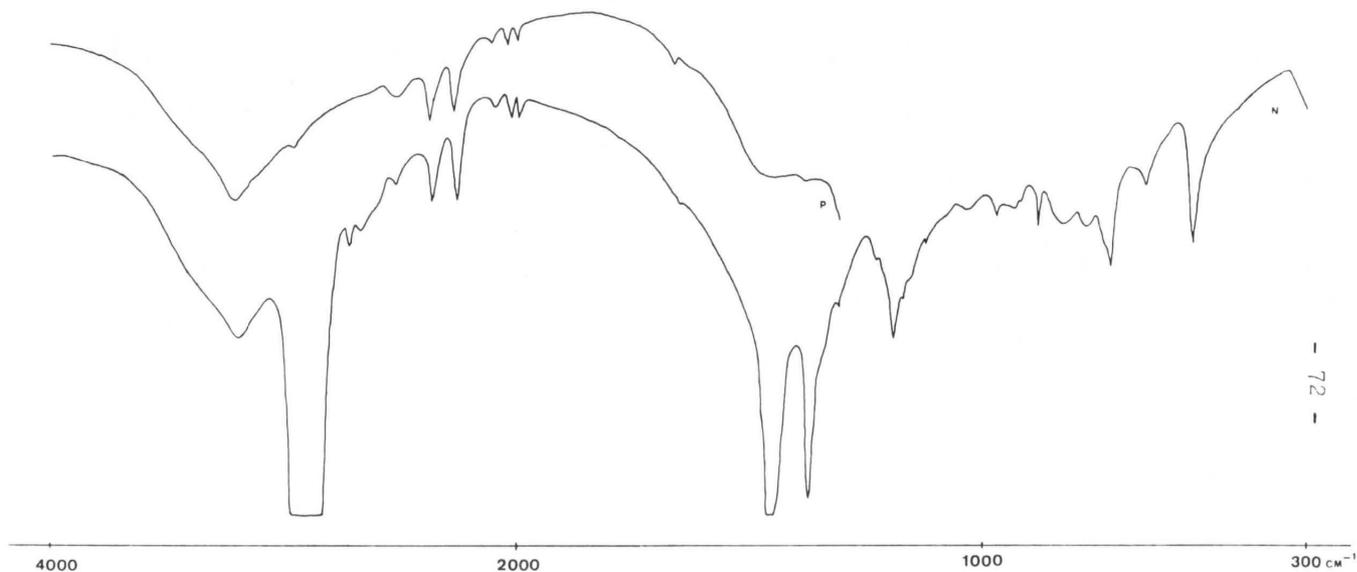


Abb.25 , Infrarotspektrum von $B(OH)_3$, N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly - Öl,
im Bereich von 300 - 4000 cm^{-1} .

7.2.2. Na[B(OH)₄]

Tab. 30 : Infrarotbanden von Na[B(OH)₄]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
	Frey (41)	eigene
528 m	-	δ _s -B(4)-0
724 w	-	-
738 w	-	ν _s -B(4)-0
868 vw	-	-
890 w	-	-
933 m	-	δ _{as} -B(4)-0
972 w	-	-
1033 w	ν _{as2} -BO ₄	ν _{as} -B(4)-0
1170 w	-	-
1207 vw	-	-
1305 w	-	-
1637 w	-	-
1695 w	-	-
1885 w	-	-
2175 m	-	-
2400 m	-	-
2542 m	-	-
2675 m	-	-
3370 w	ν ₂ -OH	} ν-OH
3442 w	-	
3540 w	-	
3640 s	-	

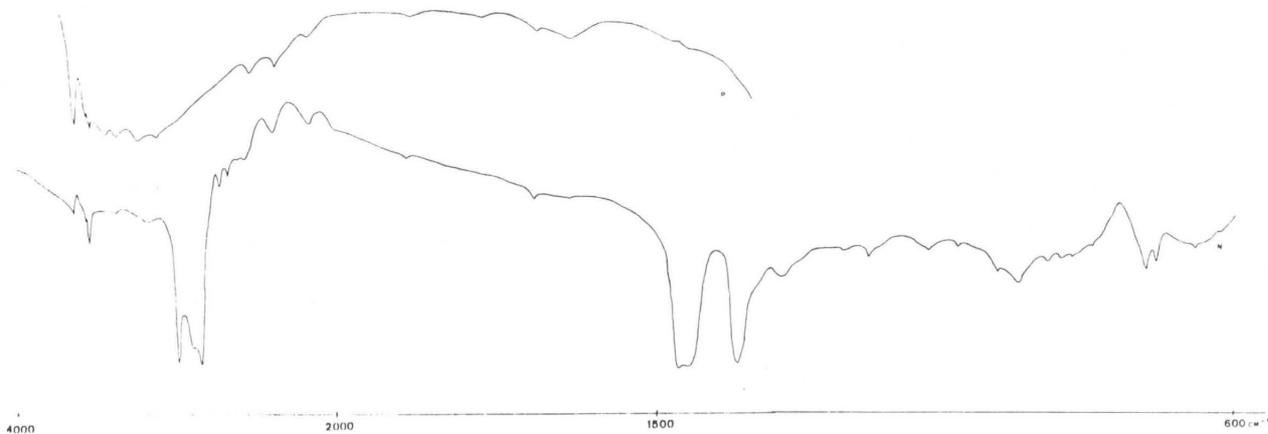


Abb. 26 , Infrarotspektrum von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly - Öl,
im Bereich von $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.3. Die Tetraborate

Die Infrarotspektren der Substanzen $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden gegenübergestellt, um so gleiche Wellenzahlen zu erkennen und eine Interpretation zu erleichtern.

Tab. 31 : Infrarotbanden von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
		Frey (41)	eigene
Wellenzahl	[cm^{-1}]		
380 vw	378 w	-	-
-	400 w	-	-
-	430 w	-	-
450 m	470 vw	-	-
530 s	528 s	-	$\delta_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
-	576 s	-	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
620 s	670 vs	-	$\gamma-\text{B}(3)-0$
-	710 vs	-	-
723 m	730 m	$\gamma-\text{BO}_3$	$\gamma-\text{B}(3)-0$
765 m	772 m	$\nu_{\text{B}}-\text{BO}_4$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
810 m	810 vs	-	-
833 m	-	-	-
892 w	-	-	-
950 s	940 m	-	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)-0$

$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
Wellenzahl	$[\text{cm}^{-1}]$	Frey (41)	eigene
995 w	1000 vw	-	-
1035 vw	-	$\nu_{\text{as}}-\text{BO}_4$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-\text{O}$
1074 w	1070 vw	-	-
1152 w	1170 m	-	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-\text{O}$
1200 sh	-	-	-
-	1265 m	$\delta_1-\text{OH}$	$\delta-\text{OH}$
-	1440 w	-	-
-	1470 vs	-	$\delta-\text{N}-\text{H}$
1643 m	1622 vs	$\delta-\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\delta-\text{H}-\text{O}-\text{H}$
1688 m	1703 s	-	-
-	1903 m	-	-
2160 w	2200 w	-	-
2270 vw	-	-	-
2690 vw	-	-	-
-	3000 s	-	$\nu-\text{N}-\text{H}$
3145 vw	3220 m	-	} $\nu-\text{OH}$
3330 vw	3310 m	-	
3450 vw	3400 m	$\nu_2-\text{OH}$	
3505 vw	-	-	
3590 w	3590 s	-	

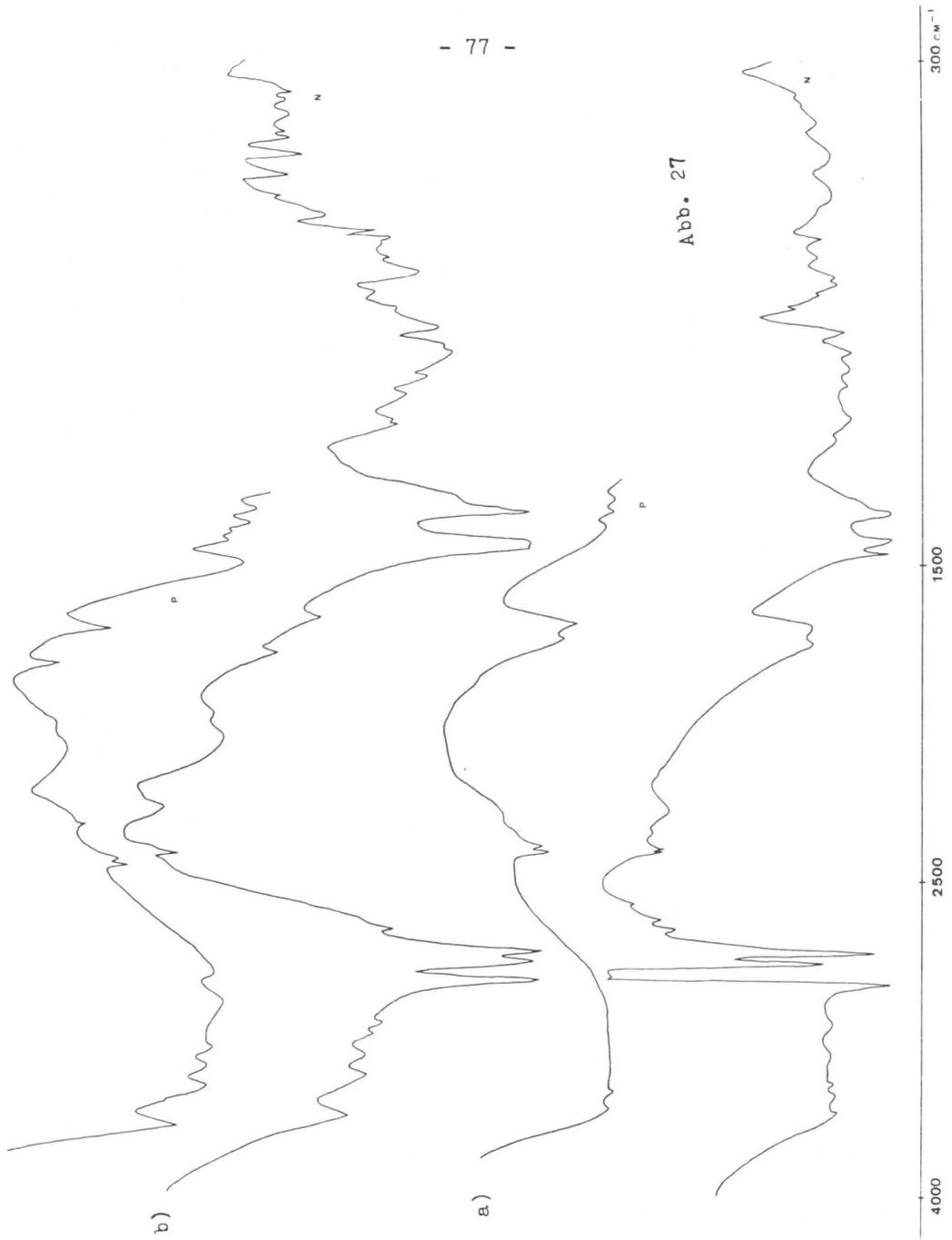


Abb. 27

4000 2500 1500 300 cm^{-1}

- Abb. 27 , a) Infrarotspektrum von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly -
Öl, aufgenommen im Bereich von 300 - 4000 cm^{-1} .
- b) Infrarotspektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly -
Öl, aufgenommen im Bereich von 300 - 4000 cm^{-1} .

7.2.4. Die Alkali - Pentaborate

Um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben, werden die Infrarotspektren der Verbindungen $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegenübergestellt.

Tab. 32: Infrarotbanden von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
		Frey (41)	eigene
Wellenzahl	$[\text{cm}^{-1}]$		
360 m	369 s	-	-
389 m	-	-	-
470 vs	453 vs	-	-
490 w	503 s	-	$\delta_{\text{B}}-\text{B}(4)-\text{O}$
559 w	521 w	-	$\delta-\text{B}(3)-\text{O}$
590 w	590 m	-	-
640 w	645 w	-	-
699 m	700 m	$\gamma_2-\text{BO}_3$	$\gamma-\text{B}(3)-\text{O}$
721 m	722 vs	$\gamma-\text{BO}_3$	$\gamma-\text{B}(3)-\text{O}$
770 m	767 w	-	-
781 m	781 s	$\nu_{\text{S}}-\text{BO}_4$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(4)-\text{O}$
-	853 sh	-	-
919 m	893 sh	-	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-\text{O}$
938 m	928 s	$\nu_{\text{S}2}-\text{BO}_3$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-\text{O}$
-	975 sh	-	$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)-\text{O} ?$

Na $[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$		K $[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$		Zuordnung der Banden	
Wellenzahl $[cm^{-1}]$		Wellenzahl $[cm^{-1}]$		Frey (41)	eigene
1021 m		1027 vs		$\nu_{as2-B}O_4$	$\nu_{as-B(4)-O}$
1043 sh		-		-	-
1084 s		1098 m		δ_2-OH	-
1150 sh		1150 w		-	$\nu_{as-B(4)-O} ?$
1169 w		1165 vw		-	-
1208 m		1210 vw		-	-
-		1250 w		δ_1-OH	$\delta-OH$
1662 m		1655 m		$\delta-H-O-H$	$\delta-H-O-H$
-		1790 vw		-	-
1855 w		1850 vw		-	-
1962 m		1950 w		-	-
2078 sh		-		-	-
2200 s		2180 m		-	-
2365 s		2360 s		-	-
-		2475 m		-	-
2600 s		-		-	-
-		3060 vw		ν_3-OH	} $\nu-OH$
3185 m		3190 m		-	
3380 m		3375 m		ν_2-OH	
3450 vw		3450 vw		-	

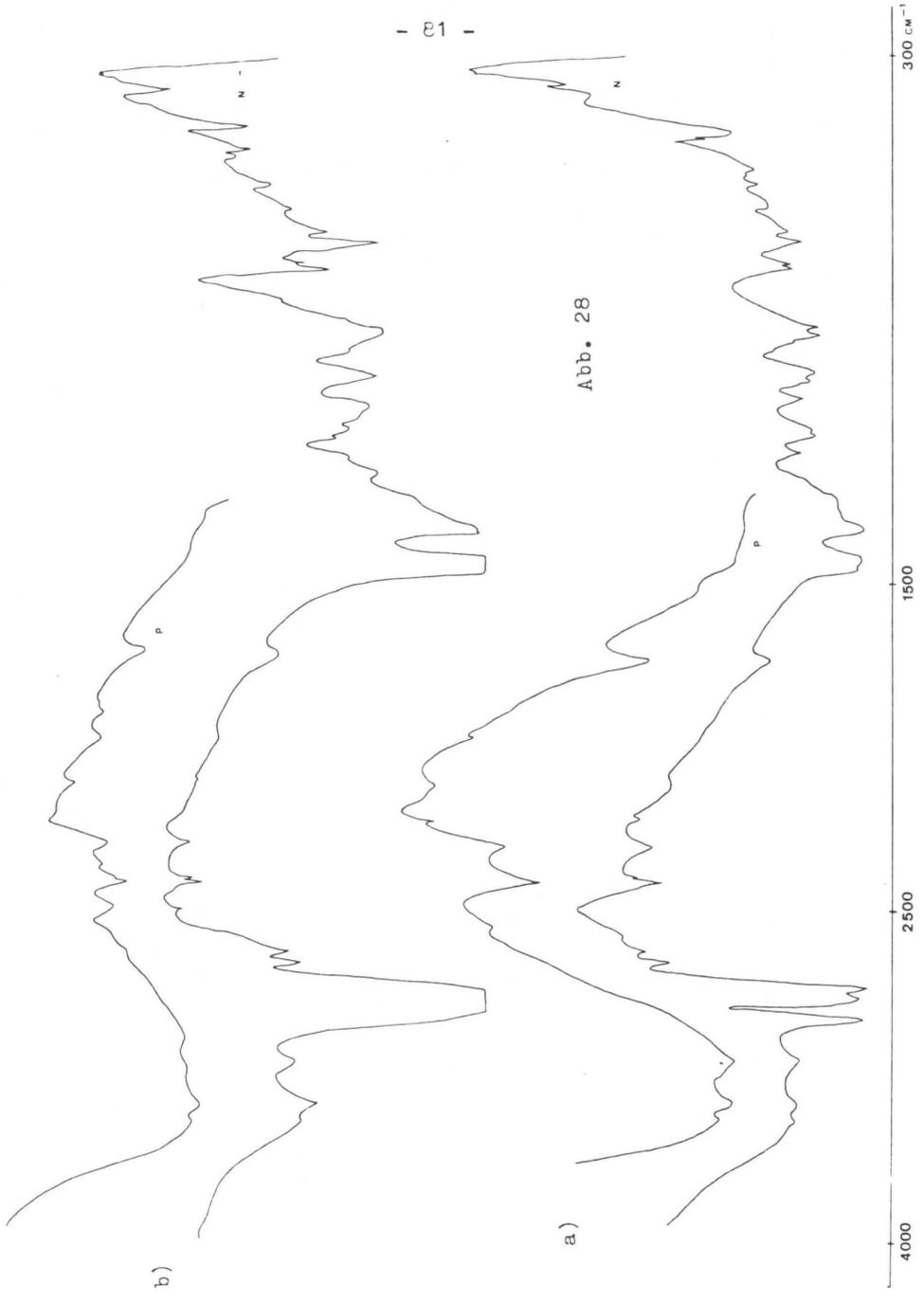


Abb. 28 , a) Infrarotspektrum von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly -
Öl, aufgenommen im Bereich von $300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

b) Infrarotspektrum von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

N = vermessen in Nujol, P = vermessen in Poly -
Öl, aufgenommen im Bereich von $300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.5. Die Ammoniumpentaborate

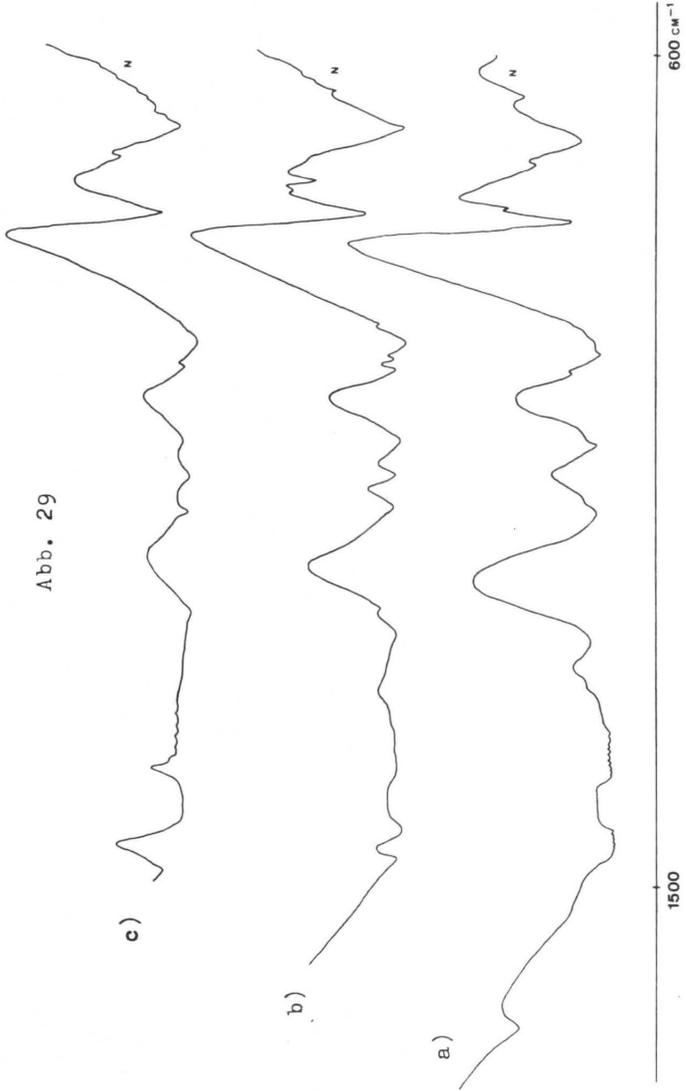
Die Infrarotspektren der Substanzen $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ werden in Tabelle 33 gegenübergestellt. Dies geschieht, wie bereits in den vorangehenden Kapiteln, um die Spektren dieser Verbindungen besser vergleichen und interpretieren zu können.

- Abb. 29 , a) Infrarotspektrum von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
b) Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$,
c) Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$.

Alle Substanzen sind in Nujol im Bereich von $600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ vermessen worden.

- Abb. 30 , a) Infrarotspektrum von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
b) Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$,
c) Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$.

Alle Substanzen sind in Poly - Öl im Bereich von $1350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vermessen worden.



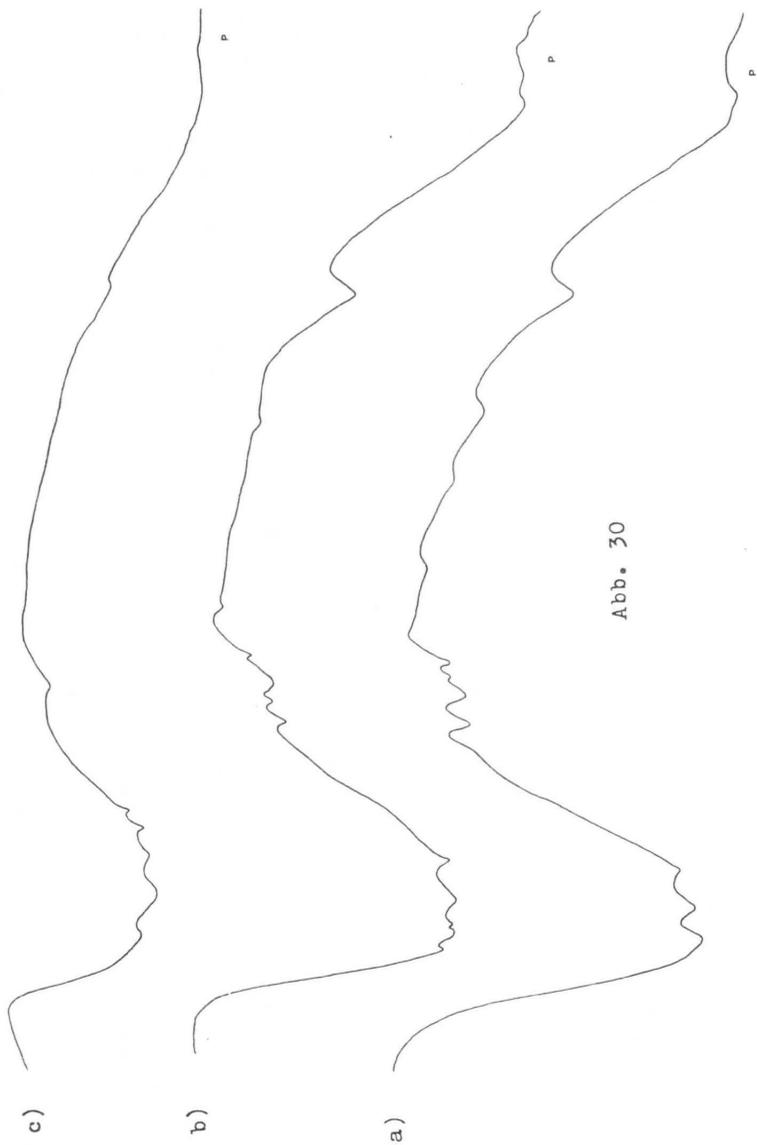


Abb. 30

4000

2000

1350 cm^{-1}

Tab. 33 : Infrarotbanden von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ und von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$.

$\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
			Frey (41)	eigene
Wellenzahl [cm ⁻¹]				
645 w	-	643 vw	-	-
695 vs	686 vs	684 vs	$\gamma_2\text{-BO}_3$	$\gamma_2\text{-B}(3)\text{-O}$
721 vw	722 vw	744 s	$\gamma\text{-BO}_3$	$\gamma\text{-B}(3)\text{-O}$
769 vw	-	754 vw	-	-
781 vs	780 vs	778 vs	$\nu_s\text{-BO}_4$	$\nu_s\text{-B}(4)\text{-O}$
905 sh	-	895 vw	-	-
912 vw	-	915 m	-	-
922 vw	920 w	930 vw	$\nu_{s2}\text{-BO}_3$	$\nu_s\text{-B}(3)\text{-O}$
975 sh	945 vw	945 w	-	$\nu_{as}\text{-B}(4)\text{-O}$
1024 w	1025 vw	1020 m	$\nu_{as2}\text{-BO}_4$	-
1035 s	1065 w	1060 m	-	$\nu_{as}\text{-B}(4)\text{-O}$
-	1095 vw	1093 m	$\delta_2\text{-OH}$	-
1235 m	1215 vw	1200 sh	-	$\delta\text{-OH}$
1435 w	-	1421 vw	-	$\nu_{as}\text{-B}(3)\text{-O}$
1650 s	1650 vw	1655 s	$\delta\text{-H-O-H}$	$\delta\text{-H-O-H}$

	$\beta\text{-NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \mid \text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \mid \text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$		Zuordnung der Banden	
	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$		Frey (41)	eigene
1780 w	-	-	-	-
2190 m	-	2190 sh	-	-
2337 m	2325 vw	2315 w	-	-
-	-	2390 w	-	-
2450 m	-	2475 w	-	-
-	2860 vw	-	-	v-N-H
-	2930 w	-	-	-
3077 vw	3055 vw	3065 m	$\nu_3\text{-OH}$	v-OH
3245 m	3225 w	3235 w	-	v-N-H
-	-	3345 vw	-	v-N-H
3380 m	3392 w	3380 vw	$\nu_2\text{-OH}$	} v-OH
-	-	3442 sh	-	

8. Die ramanspektroskopischen Untersuchungen.

In der Bor - Sauerstoff - Chemie wurden bisher noch nicht so viele Verbindungen ramanspektroskopisch wie infrarot - spektroskopisch untersucht. Auf dem Gebiet der Raman - spektroskopie gibt es einige ältere Publikationen wie von Hibben (51) und Nielsen (52), die jedoch aufgrund der fortgeschrittenen Technik überholt sind. Eine neuere Arbeit stammt von Goubeau, der die Ramanspektren von Boroxol - Verbindungen untersucht hat (53). Die neueste Publikation, eine Normalkoordinatenanalyse von Kaliumpentaborat, ist von Devarajan u. Mitarb. (22). Aus dem Gebiet der Raman - lösungsspektroskopie von Borat - Ionen sind vor allem die Arbeiten von Edwards (54) und von Maya (55), auf dessen Veröffentlichung noch zurückgekommen werden wird, zu nennen.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten raman - spektroskopischen Untersuchungen wird also ein wenig erforshtes Gebiet betreten. So werden die Spektren zahlreicher Verbindungen erstmals registriert. Dadurch wird vor allem die Hydrolyse von Polyboraten in ein neues Licht gerückt.

8.1. Allgemeines zu den Ramanfeststoff - und Lösungsspektren.

Als Raman - Effekt bezeichnet man die Erscheinung, daß im Streulicht eines durchlässigen Mediums neben den Frequenzen der Erregerstrahlung noch zusätzliche Frequenzen zu beobachten sind. Wird monochromatische Strahlung benutzt, so findet man im senkrecht zur Einfallrichtung gestreuten Licht neben einem Teil der Primärstrahlung noch eine Reihe von neuen Linien. Diese Linien werden Raman - Linien genannt. Bekanntlich ist für die Entstehung des Infrarotspektrums die Änderung des Dipolmomentes durch die Schwingung Voraussetzung. Für das Auftreten des Raman - Effektes ist dagegen die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingung maßgebend.

Man kann nun folgende Auswahlregeln für das Auftreten von Linien im Ramanspektrum feststellen: Schwingungen, die zu allen Symmetrieelementen symmetrisch sind, also totalsymmetrische Schwingungen, sind im Ramanspektrum stets erlaubt und besitzen die größte Intensität. Wenn das Molekül ein Inversionszentrum besitzt, so sind alle zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen im Infrarotspektrum verboten, im Ramanspektrum dagegen erlaubt (Alternativverbot). Mit Hilfe der in den Kapiteln 4. und 5. wiedergegebenen Charaktertafeln ist eine Zuordnung der einzelnen Symmetrieklassen zu raman - bzw. infrarotaktiven oder - inaktiven Schwingungen leicht möglich.

Die Präparation der Substanzen zur Aufnahme der Raman - feststoffspektren erfolgt sehr einfach, indem die Kristalle in einen konusförmigen Behälter gedrückt und so in den Strahlengang gebracht werden. Die Ramanfeststoffspektren sind im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} aufgenommen worden.

Zur Aufnahme der Ramanlösungsspektren werden die Substanzen in H_2O gelöst und dann in eine Spezialquartzglas - küvette gefüllt. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß keine Luftblasen in die Küvette mit eingefüllt werden. Die Lösungen dürfen keine Schwebekörperchen, beispielsweise Fusseln, enthalten. Küvette und Küvettenhalter werden nach dem Füllen in eine " Multipass - Einheit " gesetzt, welche eine Vielfachreflexion des Laserstrahls durch die Probe erlaubt. Der pH - Wert der Lösungen wird durch Zugabe 37%-iger HCl bzw. 19M NaOH variiert, die Konzentration durch Verdünnen verändert. Die Konzentrationen sind in molar an Bor angegeben.

Zur Aufnahme der temperaturabhängigen Lösungsspektren wird eine eigene spezielle Technik verwendet. Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem thermostatisierten Vorratsgefäß mit zwei Schlauchanschlüssen. Mittels eines Schlauchsystems wird mit einer Pumpe die Lösung in die Meßzelle und von dort wieder zurück in das Vorratsgefäß gepumpt. Bei einer Temperatur des Thermostaten von 73°C beträgt der Temperaturverlust der Lösung bis zur Meßzelle ca. 3°C . Bei einer Thermostatterperatur von 0°C erhöht sich die Temperatur der Lösung bis zur Meßzelle auf ca. 3°C .

Abbildung 31 zeigt den Aufbau der Anordnung.

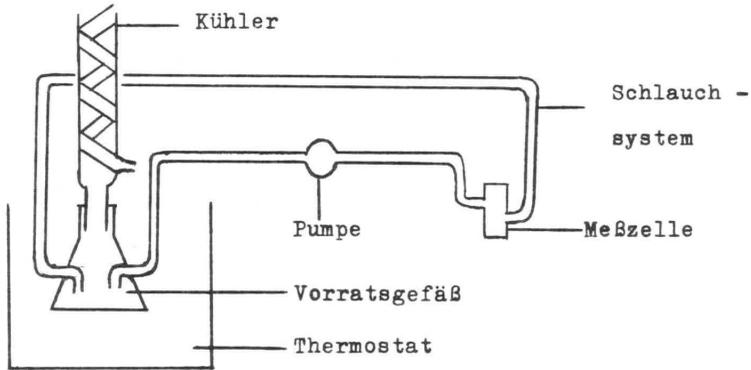


Abb. 31 , Anordnung zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Ramanlösungsspektren.

Die Ramanspektren der wäßrigen Lösungen sind im Bereich von $300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, die der ammoniakalischen Lösungen von $300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen worden. Bor - Sauerstoff - Schwingungen werden bei den Lösungsspektren nur im Bereich von $300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Alle Spektren sind mit einem Cary 82 - Laser - Raman - Spektrometer registriert worden. Als Lichtquelle dient ein Argon - Ionengas - Laser. Zur Anregung der Ramanstreuung wird das Licht der blauen Spektrallinie bei $488,0 \text{ nm}$ verwendet. Das Auflösungsvermögen des Gerätes beträgt $0,25 \text{ cm}^{-1}$, die mechanische Wellenzahlgenauigkeit $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Wellenzahlreproduzierbarkeit $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und besser.

8.2. Die Ramanspektren der Feststoffe mit Banden -
zuordnung.

Die Zuordnung der Ramanlinien erfolgt zum Teil nach Devarajan et al. (22), die eine Normalkoordinatenanalyse des $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ durchgeführt haben, zum weitaus größerem Teil aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durch Vergleiche erhaltenen Ergebnisse.

8.2.1. $B(OH)_3$

Tab. 34 : Ramanlinien von festem $B(OH)_3$.

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung der Banden	
	Devarajan et al. (22)	eigene
29 m	-	} Gitter - schwingungen
39 m	-	
84 vw	-	
105 m	-	
119 s	-	
133 s	-	
184 w	-	
210 s	-	
500 vs	-	$\nu_s-B(3)-O$
881 vs	ν_s-BO_3	$\nu_s-B(3)-O$

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
	Devarajan et al. (22)	eigene
1168 m	-	$\nu_{as}-B(3)-O$
1375 w	$\nu_{as2}-BO_3$	$\nu_{as}-B(3)-O$
2230 vw	-	-
2285 vw	-	$\nu_1-OH - \nu_s-B(3)-O$
3168 vs	-	} $\nu-OH$
3244 vs	-	

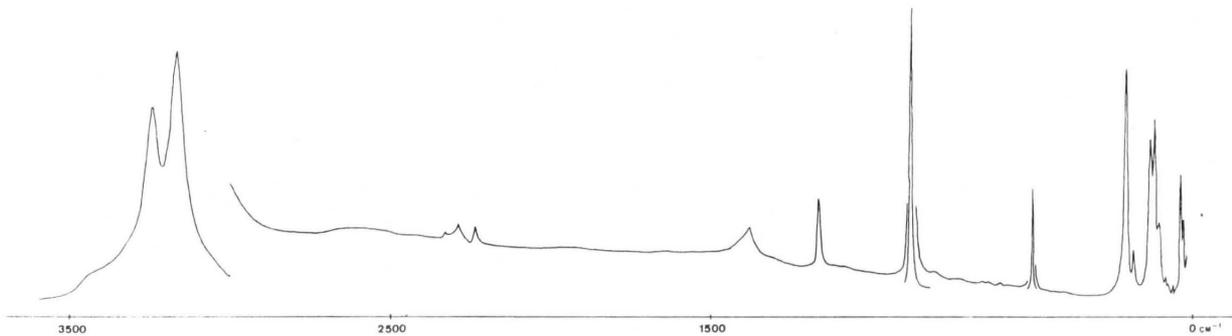


Abb. 32 , Ramanspektrum von B(OH)₃, aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm⁻¹

8.2.2. Na[B(OH)₄]

Tab. 35 : Ramanlinien von Na[B(OH)₄].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
	Devarajan et al. (22)	eigene
42 w	-	} Gitter - } schwingungen
113 vw	-	
118 w	-	
137 w	-	
156 vw	-	
177 vw	-	
195 vw	-	
230 vw	-	
254 vw	-	
345 vw	-	
405 w	-	
520 m	-	$\delta_s\text{-B}(4)\text{-O}$
553 w	-	-
568 w	-	-
738 vs	$\nu_s\text{-BO}_4$	$\nu_s\text{-B}(4)\text{-O}$
832 w	-	-
890 w	-	-
930 vw	-	-
952 m	-	$\delta_{as}\text{-B}(4)\text{-O}$
1053 vw	$\nu_{as}\text{-BO}_4$	$\nu_{as}\text{-B}(4)\text{-O}$
1274 vw	-	-

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
	Devarajan et al. (22)	eigene
1293 w	-	-
3240 vs	-	} v-OH
3361 vs	-	
3415 vs	-	
3631 vs	-	

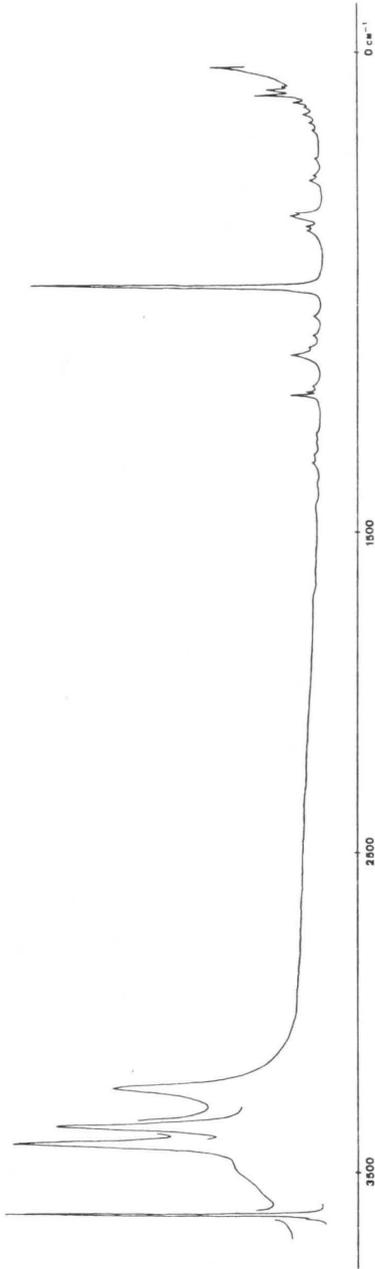


Abb. 33 , Ramanspektrum von Na [B(OH)₄], aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm⁻¹.

8.2.3. Die Tetraborate

Die Ramanspektren von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden, um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben, gegenübergestellt. Tabelle 36 zeigt die Werte der Ramanlinien.

Tab. 36 : Ramanlinien von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$		Devarajan (22)	eigene
70 w	64 w	-	} Gitter - Schwingungen
79 w	-	-	
-	97 m	-	
110 w	107 m	-	
-	121 s	-	
141 vw	146 m	-	
160 vw	163 s	-	
190 vw	-	-	
280 vw	-	-	
319 vw	329 w	-	
350 m	-	-	-
-	371 w	-	-
386 m	390 s	-	-

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Zuordnung der Banden	
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$				Devarajan (22)	eigene
461 m	473 m	-	-	-	-
485 vw	-	-	-	-	-
523 vw	530 w	-	-	-	$\delta_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
576 vs	587 vs	-	-	-	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
-	710 w	-	-	-	-
760 m	778 s	$\nu_{\text{S}}-\text{BO}_4$	-	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(4)-0$	-
-	811 w	-	-	-	-
845 w	-	-	-	-	-
947 m	951 m	$\nu_{\text{S}}-\text{BO}_3$	-	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-0$	-
1039 w	1013 m	$\nu_{\text{AS}}-\text{BO}_4$	-	$\nu_{\text{AS}}-\text{B}(4)-0$	-
1160 vw	1153vw	-	-	$\nu_{\text{AS}}-\text{B}(4)-0 ?$	-
-	-	-	-	-	-
-	1260 vw	-	-	-	-
1339 w	1373 w	$\nu_{\text{A}2}-\text{BO}_3$	-	$\nu_{\text{AS}}-\text{B}(3)-0$	-
1401 vw	1405 vw	-	-	$\nu_{\text{AS}}-\text{B}(3)-0 ?$	-
-	1450 vw	-	-	$\nu-\text{N}-\text{H}$	-
-	1466 vw	$\nu_{\text{A}1}-\text{BO}_3$	-	-	-
-	1599 vw	-	-	-	-
1641 vw	1625 vw	-	-	$\delta-\text{H}-\text{O}-\text{H}$	-
-	1705 m	-	-	-	-
-	1727 w	-	-	-	-
-	1905 w	-	-	-	-
-	2150 w	-	-	-	-
-	2877 s	-	-	-	-

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung der Banden	
		Devarajan (22)	eigene
-	3033 vs	-	v-N-H
-	3310 m	-	v-N-H
3350 sh	-	-	} v-OH
3425 vs	3415 m	-	
3445 vs	-	-	
3490 vs	3493 m	-	
3542 vs	-	-	
3575 vs	-	-	
-	3600 m	-	

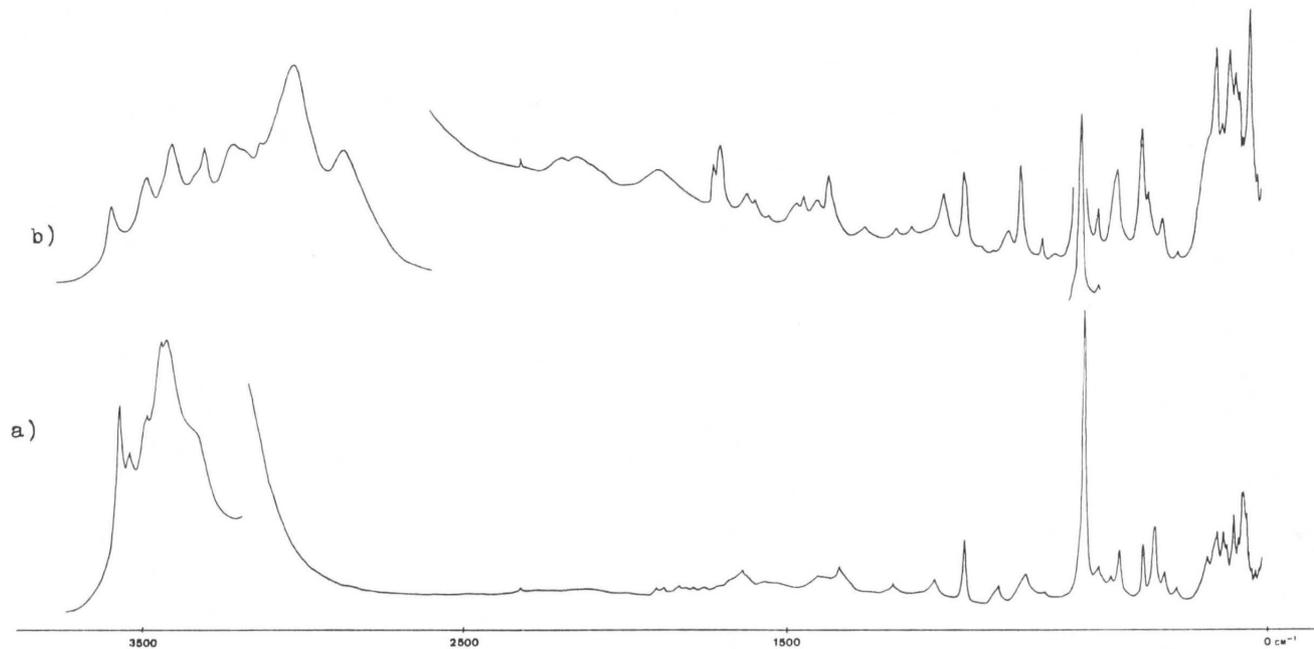


Abb. 34, a) Ramanspektrum von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} .
 b) Ramanspektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} .

8.2.4. Die Alkali - Pentaborate.

Die Ramanfeststoffspektren von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden zum besseren Verständnis gegen - übergestellt.

Tab. 37 : Die Ramanlinien von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Wellenzahl	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung der Banden	
		Devarajan (22)	eigene
29 vw	-	-	} Gitter - schwingungen
40 m	-	-	
46 m	50 s	-	
57 w	-	-	
66 w	69 m	-	
73 s	-	-	
86 s	-	-	
101 vs	98 s	-	
115 s	110 s	-	
141 vw	135 w	-	
155 vw	151 w	-	
165 vw	-	-	
195 m	205 w	-	
304 w	295 w	-	
327 w	-	-	

Na $[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$		K $[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$		Zuordnung der Banden	
Wellenzahl		[cm ⁻¹]		Devarajan (22)	eigene
359 vw		370 w		-	
385 w		-		-	-
469 w		455 m		-	-
493 m		508 m		-	$\delta_s-B(4)-0$
529 vs		553 vs		-	$\nu_P-[B_5O_6(OH)_4]^-$
575 vw		-		-	-
771 m		763 s		ν_s-BO_4	$\nu_s-B(4)-0$
789 w		783 w		-	-
921 s		915 s		ν_s-BO_3	$\nu_s-B(3)-0$
1145 vw		1100 w		$\nu_{as}-BO_4$	$\nu_{as}-B(4)-0$
-		1255 w		-	$\delta-OH$
1355 vw		-		-	-
1368 vw		1364 w		$\nu_{a2}-BO_3$	$\nu_{as}-B(3)-0$
1400 vw		1410 vw		-	$\nu_{as}-B(3)-0 ?$
1479 w		1490 w		$\nu_{a1}-BO_3$	$\nu_{as}-B(4)-0 ?$
-		3050 s		-	} $\nu-OH$
3164 vs		-		-	
3172 vs		-		-	
-		3365 vs		-	
3405 vs		-		-	
3430 vs		3430 vs		-	

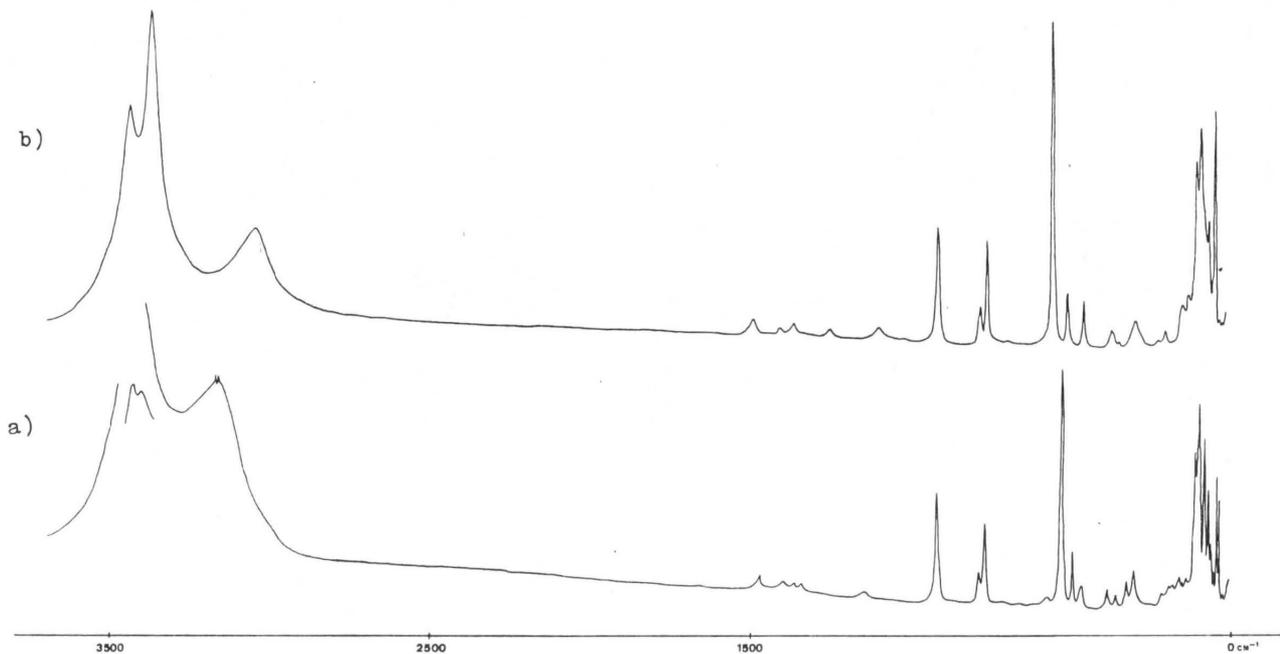


Abb. 35 , a) Ramanspektrum von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} .
 b) Ramanspektrum von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aufgenommen im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} .

8.2.5. Die Ammoniumpentaborate.

Zum besseren Vergleich werden auch die Ramanfeststoffspektren von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ gegenübergestellt.

Abb. 36 , a) Ramanspektrum von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
b) Ramanspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$,
c) Ramanspektrum von $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$,
alle Spektren sind im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1}
aufgenommen worden.

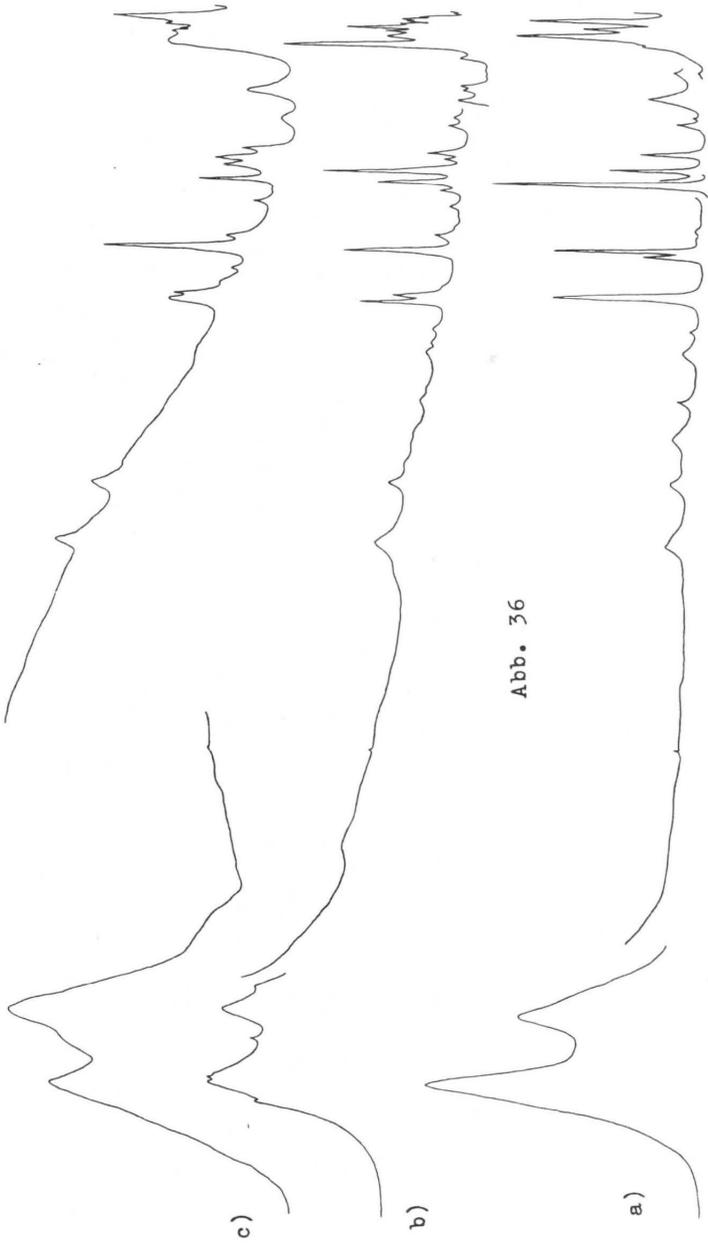


Abb. 36

3500 2500 1500 0 cm⁻¹

Tab. 38 : Ramanfeststoffspektren von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$.

$\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
Wellenzahl	Wellenzahl	[cm^{-1}]	Devarajan (22)	eigene
-	-	40 m	-	-
46 s	45 m	46 vs	-	Gitter - schwingungen
-	-	51 m	-	
68 m	68 vw	60 m	-	
-	-	72 s	-	
-	-	84 m	-	
94 s	95 vw	100 m	-	
123 w	127 vw	130 vs	-	
-	-	170 w	-	
209 vw	-	-	-	
-	-	258 vw	-	
-	-	272 vw	-	
290 w	292 w	301 w	-	
349 vw	-	-	-	

$\beta\text{-NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	$\text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
W e l l e n z a h l		[c m ⁻¹]	Devarajan (22)	eigene
370 w	370 w	360 vw	-	
-	-	380 vw	-	
460 m	463 w	465 m	-	-
-	491 m	485 w	-	-
511 m	511 m	523 vs	-	$\delta_{\text{B}}\text{-B}(4)\text{-O}$
556 vs	553 s	558 s	-	$\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
-	-	583 w	-	-
-	622 w	629 vw	-	-
-	732 w	722 w	-	-
765 s	767 vs	773 vs	$\nu_{\text{S}}\text{-BO}_4$	$\nu_{\text{S}}\text{-B}(4)\text{-O}$
783 m	-	-	-	-
-	838 vw	-	-	-
913 s	917 m	923 m	$\nu_{\text{S}}\text{-BO}_3$	$\nu_{\text{S}}\text{-B}(3)\text{-O}$
-	939 m	937 s	-	$\delta_{\text{as}}\text{-B}(4)\text{-O}$
1022 vw	-	1028 vw	-	$\nu_{\text{as}}\text{-B}(4)\text{-O}$
-	-	1060 vw	-	-
1095 vw	-	1085 vw	$\nu_{\text{as}}\text{-BO}_4$	$\nu_{\text{as}}\text{-B}(4)\text{-O} ?$

$\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung der Banden	
Wellenzahl			Devarajan (22)	eigene
[c m ⁻¹]				
1242 w	-	1245 vw	-	$\delta\text{-OH}$
1361 w	-	-	$\nu_{\text{as}}\text{-BO}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-B(3)}\text{-O}$
1490 w	1502 m	1495 vw	-	$\nu_{\text{as}}\text{-B(4)}\text{-O ?}$
1691 m	1691 m	1687 w	$\delta\text{-H-O-H}$	$\delta\text{-H-O-H}$
-	-	3074 sh	-	} $\nu\text{-OH}$
-	-	3145 s	-	
3165 vs	3160 vs	-	-	} $\nu\text{-N-H}$
-	3235 vw	3235 vw	-	
-	-	3355 s	-	} $\nu\text{-OH}$
3373 vs	3381 vs	3375 s	-	
-	-	3431 sh	-	

8.3. Die Ramanlösungsspektren mit Bandenzuordnung

Bevor in diesem Kapitel die Darstellung der eigenen Meß - ergebnisse erfolgt, soll noch einmal kurz auf die Arbeit von Maya (55) aus dem Jahre 1976 eingegangen werden, da diese den Anstoß dazu gegeben hat, erneute und weitergehendere Raman - Untersuchungen an Boraten vorzunehmen.

Maya untersuchte gesättigte Lösungen von Mischungen aus Borsäure und Natriumborat bei verschiedenen pH - Werten, die erhalten werden, wenn Borsäure mit NaOH alkalisch gemacht wird. Die registrierten Ramanlinien wurden den Schwingungen der verschiedenen Polyborationen zugeordnet, was durch Vergleich mit den entsprechenden Feststoffspektren möglich war. Mayaberücksichtigte jedoch nicht, daß die Bildung der Polyborationen konzentrationsabhängig sein könnte und variierte so den pH - Wert und die Konzentration gleichzeitig. Durch diese Nachlässigkeit entgingen ihm eine Reihe für die Zuordnung wichtiger Ramanlinien, die zur Identifizierung der einzelnen Polyborationen herangezogen werden können. Diese Unsicherheit und Unvollständigkeit der Arbeit Mayas waren Anlaß, eine vollständig neue und detaillierte Erforschung der Hydrolyse von Polyboraten in wäßrigen und ammoniakalisch - wäßrigen Lösungen vorzunehmen und dabei die Parameter pH - Wert, Konzentration und Temperatur zu berücksichtigen. Der große Erfolg, der dabei erzielt worden ist, rechtfertigt im nachhinein dieses Unter - nehmen.

8.3.1. Das System $B_2O_3 - H_2O$.

8.3.1.1. Die pH - Wert Abhängigkeit der Ramanspektren von 0,8M, 0,4M und 0,1M Boraxlösungen.

Zunächst wird die Abhängigkeit des pH - Wertes der Lösungsspektren beschrieben, da in den hierbei erhaltene Spektren alle Ramanlinien des Systems $B_2O_3 - H_2O$ anzutreffen sind. Die maximale Konzentration einer Boraxlösung bei Raumtemperatur ist 0,8M. Diese Konzentration ist nur im pH - Bereich von 0 bis 9,3 beizubehalten. Geht man jedoch weiter in den alkalischen Bereich, beispielsweise auf pH 11, so kommt es zur Ausfällung von Borax. Aus diesem Grunde ist der pH - Bereich oberhalb von 9,3 mit einer 0,4M Boraxlösung untersucht worden. Tabelle 39 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Die getroffenen Zuordnungen werden in der Diskussion erläutert werden. Aus den Werten der Tabelle wird deutlich, daß die Anzahl der Linien von tiefen bis zu mittleren pH - Werten wächst und dann zu hohen pH - Werten hin wieder abnimmt. Dieses bedeutet, daß bei mittleren pH - Werten, also etwa bei pH 8 bis 8,5, alle Borat - und Polyborationen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Bei pH 0 liegt nur das Molekül $B(OH)_3$, bei pH 14 nur das Ion $[B(OH)_4]^-$ vor. Jedes der Polyborationen, deren Schwingungen den einzelnen Linien zugeordnet werden konnten, hat bei einem bestimmten pH - Wert seine maximale Konzentration in der Lösung. Für das Triborat ist es pH 8, für das Pentaborat

pH 7 und für das Tetraborat 9,3. Deutlicher als in der Tabelle stellt sich dieser Sachverhalt in Abbildung 37 dar. Interessant ist das Verhalten der Linie, die für pH 9,3 bei 744 cm^{-1} liegt. Diese Linie verschiebt sich mit abnehmendem pH - Wert zu höheren Wellenzahlen und zeigt für pH 8 eine Linie bei 749 cm^{-1} und daneben eine Schulter bei 763 cm^{-1} . Bei 767 cm^{-1} und pH 6,5 ist dann keine weitere Verschiebung der Linie mehr zu beobachten. Es handelt sich hier um die Schwingungen der Ramanlinien $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ bei 744 cm^{-1} und $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ bei 767 cm^{-1} . Diese Linien liegen so dicht zusammen, daß sie sich im Existenzbereich beider Ionen, also zwischen pH 6,5 und 8,5, zu einer breiten Linie vereinigen. Die Linien im Gebiet zwischen 380 und 460 cm^{-1} konnten zwar den Teilchen, aber nicht genau bestimmten Schwingungen zugeordnet werden.

Abschließend sollen noch die Lösungsspektren einer ziemlich verdünnten, nämlich 0,1M Boraxlösung beschrieben werden. Diese Spektren bestehen, wie Abbildung 38 zeigt, nur aus zwei Ramanlinien, die den Teilchen $\text{B}(\text{OH})_3$ und $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ zugeordnet werden. Was hier mit dem pH - Wert variiert, ist nicht die Anzahl von Polyborationen, sondern die unterschiedliche Intensität dieser beiden Ramanlinien. Mit steigendem pH - Wert nimmt die für $\text{B}(\text{OH})_3$ charakteristische Linie bei 877 cm^{-1} ab und die für $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ empfindliche Linie 744 cm^{-1} zu. Die Linie bei 744 cm^{-1} ist deutlich erst bei pH 8,0 zu bemerken. Die Linie bei 877 cm^{-1} ist ab pH 13,2 völlig verschwunden.

Tab. 39 : Abhängigkeit der Ramanlinien zwischen 300 und 1000 cm^{-1} einer wäßrigen Boraxlösung vom pH - Wert (Konzentration 0,8M von pH 0 bis pH 9,3 und 0,4M bis pH 14)

pH	0	5,9	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,3	10,4	14	Zuordnung	Schwingung
	-	-	-	-	-	-	393vw	388w	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	-
	-	440vw	434vw	430vw	434vw	435vw	435vw	435vw	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$	-
	-	459w	-	457vw	460vw	457vw	456vw	455vw	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$	-
495w	495w	498w	496w	494w	495w	493w	495vw	-	-	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-0$
	-	530w	530w	528w	530w	530w	530vw	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$
	-	-	-	-	568vw	569w	567w	567vw	565vw	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
	-	613w	613m	613m	613m	613m	613m	613m	613vw	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$
	-	-	757w	758w	757w	749m	746m	744vs	744vs	744vs	$[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(4)-0$
	-	765vw	767w	-	-	763sh	-	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(4)-0$
877vs	877w	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-0$								
	-	-	918sh	915sh	910sh	-	-	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)-0$
	-	-	-	-	-	-	-	943vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$
	-	-	-	-	-	-	963vw	963vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$
	-	-	-	-	995vw	997vw	995vw	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$

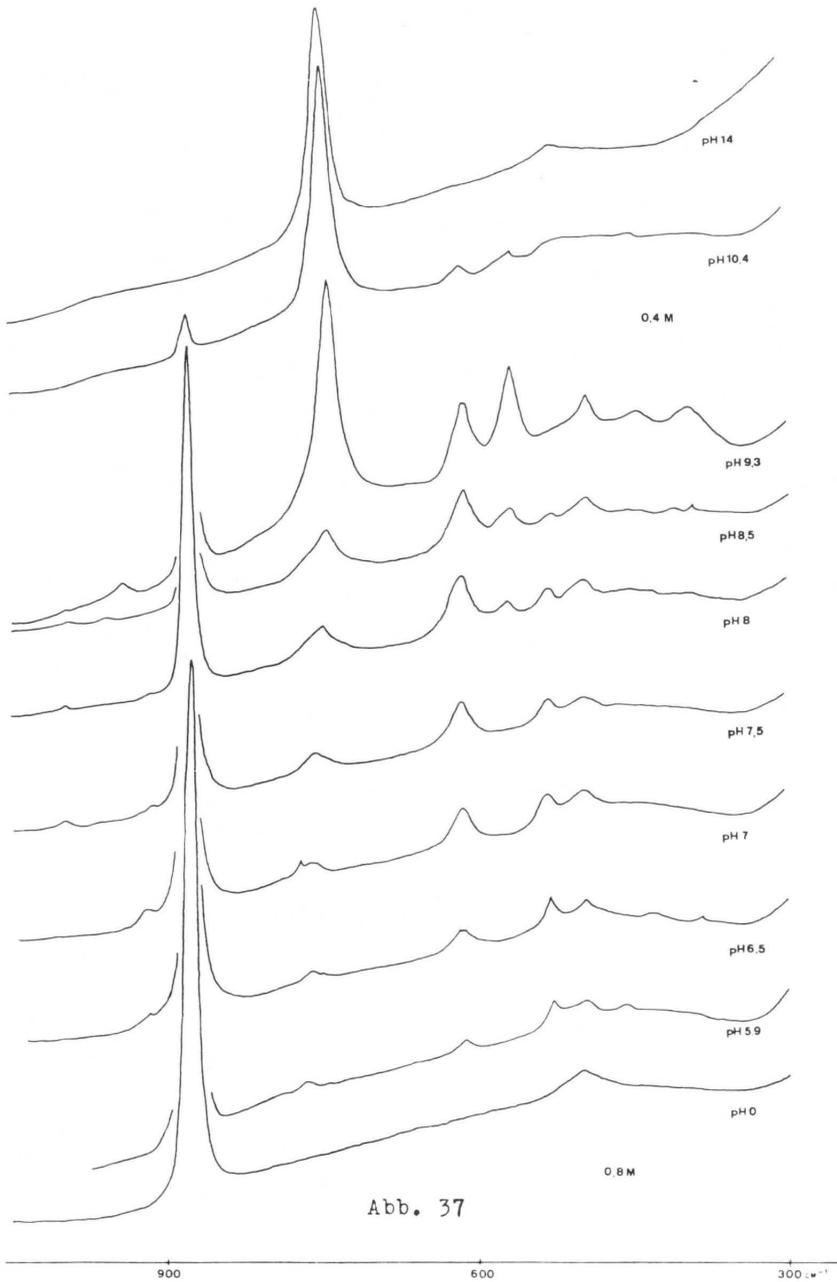


Abb. 37

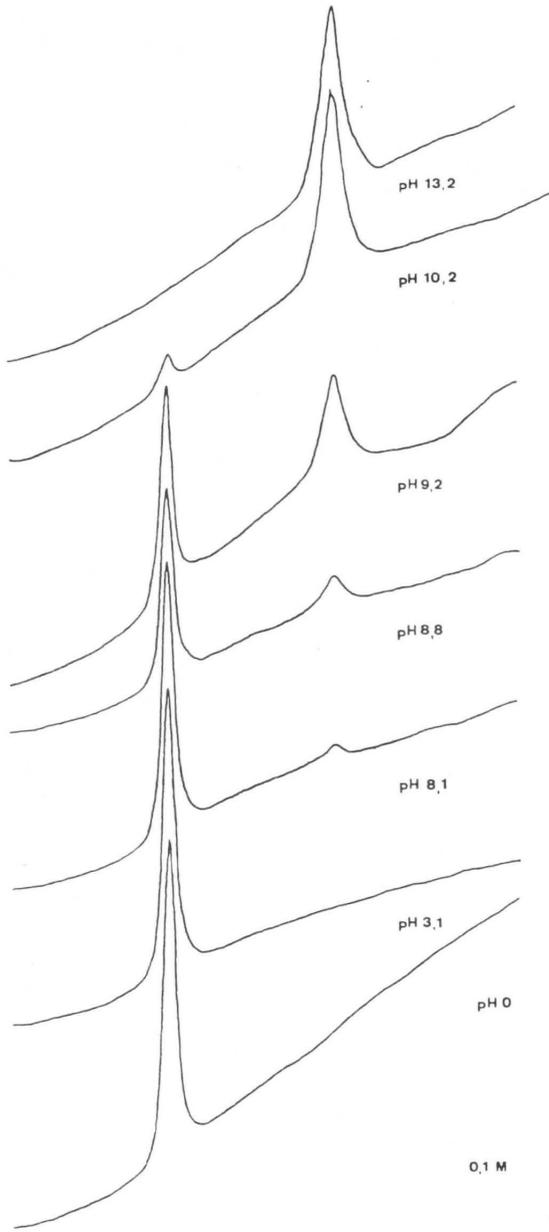


Abb. 38

900 800 700 600 cm^{-1}

Abb.37 , Die Ramanlösungsspektren einer 0,8M und 0,4M Boraxlösung bei Variation des pH - Wertes von 0 bis 14.

Abb.38 , Die Ramanlösungsspektren einer 0,1M Boraxlösung bei Variation des pH - Wertes von 0 bis 13,2.

8.3.1.2. Die pH - Abhängigkeit des Lösungsspektrums einer
 $2M (NH_4)_2 [B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ Lösung.

Die Ramanlösungsspektren von $(NH_4)_2 [B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (siehe auch 8.3.1.8.3.) sind aus zwei Gründen aufgenommen worden. Erstens sollte untersucht werden, ob sich die Gegenwart von NH_4^+ - Ionen auf die Hydrolyse auswirkt, und zweitens bietet diese Substanz die Möglichkeit, wesentlich konzentriertere Lösungen zu erhalten; also läßt sich an diesem Tetraborat der Einfluß einer Konzentrationszunahme besonders gut studieren.

Zur Aufnahme der Lösungsspektren des Ammoniumtetraborats ist aufgrund der höheren Konzentration eine wesentlich geringere Verstärkung nötig als zur Aufnahme der Boraxlösungsspektren. Die Ammoniumtetraborat - Verstärkung beträgt 1,6·50000 und die Verstärkung der 0,8M Boraxlösung beträgt 0,5·20000. Das wirkt sich wesentlich auf die Qualität der erhaltenen Spektren aus. In Tabelle 40 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß die gleichen Raman - linien wie bei den Boraxlösungsspektren auftreten, allerdings mit wesentlich größerer Intensität, was in Abbildung 39 deutlich zu erkennen ist. Die Banden mit geringerer Intensität treten bereits bei pH - Werten auf, bei denen sie in den Boraxspektren noch nicht zu beobachten waren. Was jedoch am meisten überrascht, ist das Auftreten einer neuen Ramanlinie bei 515 cm^{-1} und pH 11,5. Deutlich wird auch, daß die Intensität der Linie bei 744 cm^{-1} gegenüber der Linie

bei 877 cm^{-1} für den pH - Wert 9,3 wesentlich geringer ist als dieses bei der Boraxlösung für den gleichen pH - Wert der Fall ist. Auf diesen Sachverhalt wird in der Diskussion noch genau eingegangen werden.

Um zu sehen, ob sich das Hydrolysegleichgewicht nach längerem Stehenlassen der Lösung verschiebt, wurde die 2M Ammoniumtetraboratlösung nach drei Monaten nochmals vermessen. Das erhaltene Spektrum ist allerdings mit dem einer erst zwei Stunden alten Lösung identisch.

Abb. 39, Seite 120, zeigt die pH - Abhängigkeit des Raman - lösungsspektrums von $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 40 : Abhängigkeit der Ramanlinien zwischen 350 und 1000 cm^{-1} einer

$2\text{M} (\text{NH}_4)_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lösung vom pH -Wert.

pH	6,1	7,0	8,0	8,5	9,2	10,0	11,5	13,8	Zuordnung	Schwingung
	-	-	-	396vw	396m	396vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	-
	435vw	430w	430w	430w	435w	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
	462vw	458w	460w	463w	459vw	452w	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
	494m	495m	495m	495m	494m	495w	495vw	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)-0$
	-	-	-	-	-	-	515vw	515w	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\delta_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
	530m	529m	530m	530vw	530vw	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
	-	569vw	567m	567s	568s	568s	567w	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
	613m	613s	613s	613s	613s	613m	613vw	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^-$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
	-	-	-	744s	744s	744vs	744vs	744vs	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
	767w	755m	754m	-	763sh	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(4)-0$
	877vs	877vs	877vs	877vs	877vs	877s	878w	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)-0$
	910sh	920vw	922vw	910sh	-	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)-0$
	-	-	-	940vw	943w	944vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$
	-	-	-	960vw	962w	-	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$
	996vw	996w	995w	996w	995vw	995vw	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$

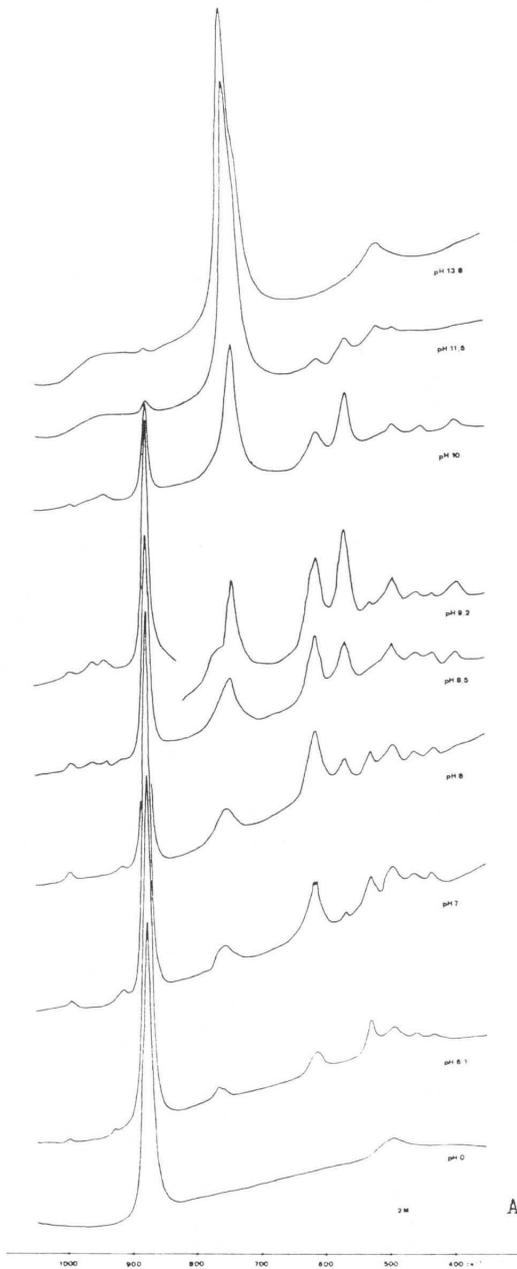


Abb. 39

8.3.1.3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsspektren von Boraxlösungen.

Da der Einfluß der Konzentration auf das Hydrolysegleichgewicht von Borax sehr groß ist, wie auch aus den beiden vorangehenden Kapiteln hervorgeht, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Ramanlösungsspektren untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefaßt. Ausgegangen wird von einer 0,8M Boraxlösung, die bis auf 0,01M verdünnt wird. Interessant ist, daß dabei der pH - Wert von 9,35 auf 8,75 zurückgeht. Die Werte der Tabelle 41 zeigen auf einen Blick, daß die Anzahl der Linien mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Ist bei hohen Konzentrationen noch eine größere Zahl von Linien und damit Teilchen nachzuweisen, so kann bei einer 0,01M Boraxlösung nur noch eine Linie bei 877 cm^{-1} registriert werden.

Abb. 40 , Seite 123 : Konzentrationsabhängigkeit der Ramanlösungsspektren von Boraxlösungen.

Tab. 41 : Abhängigkeit der Ramanlinien [in cm^{-1}] einer wässrigen Boraxlösung von der Konzentration (0,8 bis 0,01M).

Konzentration	0,8M	0,4M	0,2M	0,1M	0,05M	0,01M	Zuordnung	Schwingung
pH - Wert	9,35	9,30	9,15	9,15	9,08	8,75		
	388w	-	-	-	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	-
	435vw	-	-	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
	456vw	460vw	460w	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
	495w	494vw	495vw	492vw	-	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}-\text{B}(3)}^{-0}$
	567s	568w	567vw	-	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{P}}^- [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
	613m	613w	613w	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}^- [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
	744vs	744vs	744s	744s	744w	-	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}-\text{B}(4)}^{-0}$
	877vs	877vs	877vs	877vs	877vs	877s	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}-\text{B}(3)}^{-0}$

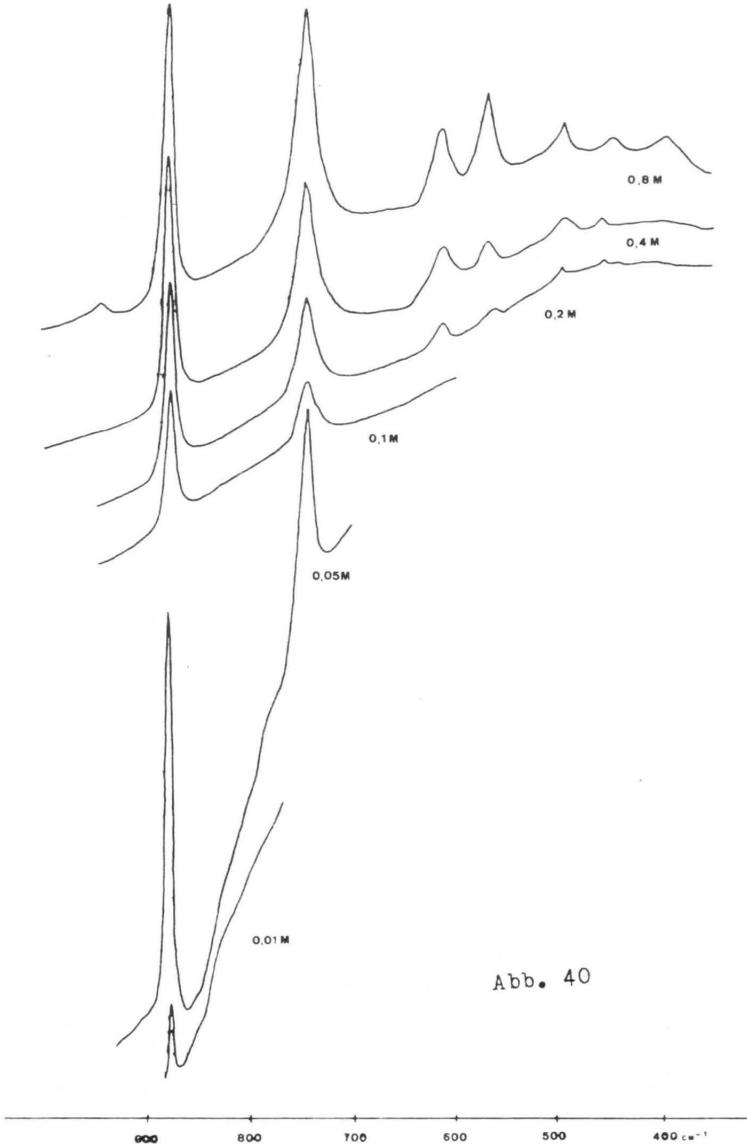
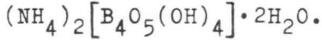


Abb. 40

8.3.1.4. Der Einfluß des Fremdelektrolyten NH_4Cl auf die Hydrolyse einer gesättigten Lösung von



Die zu vermessenden Lösungen sind auf zwei verschiedene Arten angesetzt worden. Einmal wurde zu einer 2M Ammonium - tetraboratlösung soviel NH_4Cl gegeben, bis die Lösung 5M an Fremdelektrolyt war. Das andere Mal wurde zu einer 5M NH_4Cl - Lösung soviel $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben, bis die Lösung gesättigt, nämlich ca. 1,5M, war. Löst man also das Ammoniumtetraborat nachträglich in einer NH_4Cl Lösung, so ist eine 2M Lösung nicht mehr zu erreichen. Von beiden Lösungen sind die pH - Werte gemessen worden. Bei der Lösung, in der zuerst das Ammoniumtetraborat gelöst wurde, stellt sich ein pH - Wert von 8,3 ein. Die nicht so konzentrierte Lösung an Ammoniumtetraborat, in der zuerst das Ammoniumchlorid gelöst wurde, ist mit einem pH von 7,9 saurer.

Die Ramanspektren dieser beiden Lösungen zeigen überraschend keine Unterschiede. Vergleicht man sie mit den Ramanlösungsspektren einer reinen 2M Ammoniumtetraborat - lösung, so fällt jedoch auf, daß die Linie bei 746 cm^{-1} in den Spektren der den Fremdelektrolyt enthaltenden Lösungen eine wesentlich geringere Intensität zeigt als die Linie in der reinen Lösung. Nahe liegt nun noch ein Vergleich der Spektren der NH_4Cl enthaltenden Lösungen mit dem Spektrum der reinen Ammoniumtetraboratlösung bei pH 8. Im Spektrum der reinen Lösung ist die Linie bei 613 cm^{-1} sehr viel intensiver

als die bei 567 cm^{-1} . In den Fremdelektrolytspektren haben beide Linien etwa gleiche Intensität. Eine andere Auffälligkeit ist, daß die Linie, die im Spektrum der reinen Lösung bei 744 cm^{-1} liegt, in den anderen Spektren nach 754 cm^{-1} verschoben ist und auch mit geringerer Intensität auftritt.

Es liegt nun die Annahme nahe, daß durch Zugabe des Fremdelektrolyten NH_4Cl nur das Gleichgewicht $\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B(OH)}_4]^- + \text{H}^+$ zu undissoziierter Borsäure hin verschoben wird. Die Gleichgewichte der übrigen Teilchen werden ansonsten nicht verändert, wie das bei einer pH - Änderung mit HCl der Fall wäre. Es wird auf dieses Phänomen noch in Kapitel 8.3.4.3., besonders jedoch in Kapitel 13., eingegangen werden.

8.3.1.5. Die Ramanlösungsspektren der gesättigten Lösungen anderer Bor - Sauerstoff - Verbindungen.

Um eine Zuordnung der Linien in den Ramanlösungsspektren zu erleichtern und zu ermöglichen, sind die Lösungsspektren der gesättigten Lösungen von $B(OH)_3$, $Na[B(OH)_4]$, $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$, $\beta-NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$ und $NH_4[B_5O_6(OH)_4]$ vermessen worden. Außerdem liefern diese Spektren auch viele wichtige Anhaltspunkte für die Hydrolyse der genannten Polyborate.

Das Ramanlösungsspektrum einer gesättigten Borsäurelösung zeigt nur zwei Linien, eine sehr starke bei 877 cm^{-1} und eine schwache bei 495 cm^{-1} . Der pH - Wert dieser Lösung ist 4.

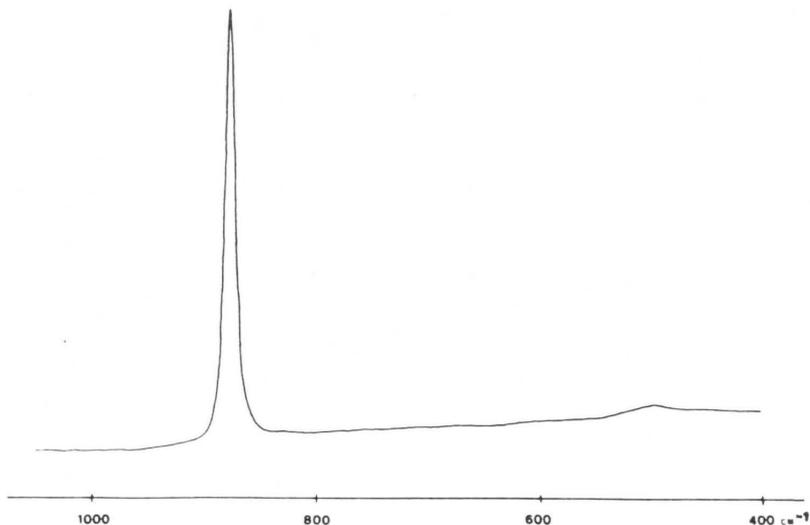


Abb. 41 , Lösungsspektrum einer gesättigten Borsäurelösung.

Die gesättigte Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ zeigt einen pH - Wert von 14. Das Ramanlösungsspektrum setzt sich sehr einfach zusammen: bei 744 cm^{-1} ist eine sehr starke Linie zu finden, während die Linie bei 518 cm^{-1} ziemlich schwach und breit ist. Zwei andere schwache und sehr breite Linien treten bei 367 cm^{-1} und 935 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 42).

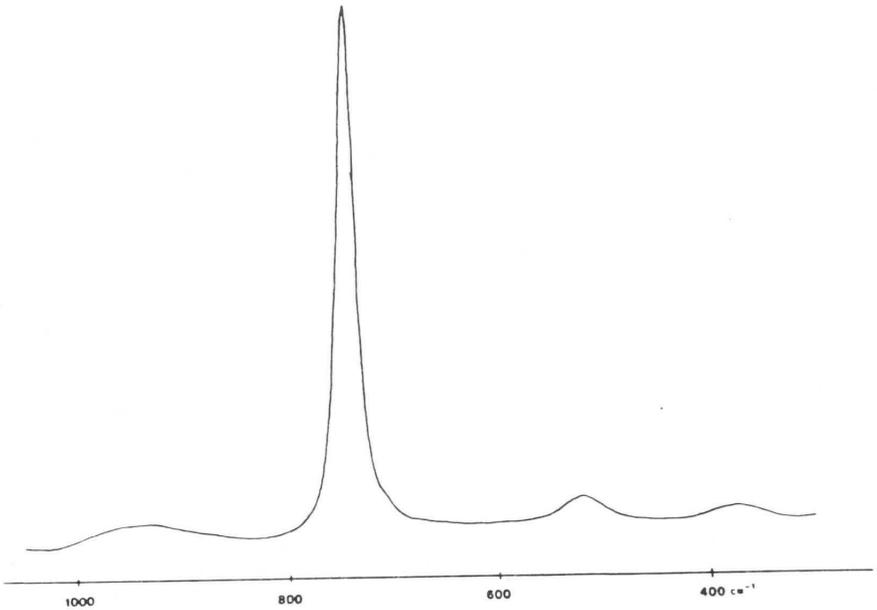


Abb. 42 , Ramanspektrum einer gesättigten Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.

Die Ramanspektren von gesättigten Natrium - und Kalium - pentaboratlösungen werden zusammen behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 42 verzeichnet.

Tab. 42 : Die Ramanlinien der Spektren der gesättigten
 Lösungen von $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ und $Na[B_5O_6(OH)_4]$
 $\cdot 3H_2O$.

$K[B_5O_6(OH)_4]$ $\cdot 2H_2O$	$Na[B_5O_6(OH)_4]$ $\cdot 3H_2O$	Zuordnung	Schwingung
pH 7,0	pH 6,8		
Wellenzahl $[cm^{-1}]$			
-	432vw	$[B_3O_3(OH)_4]^-$	-
-	465vw	$[B_3O_3(OH)_4]^-$	-
495w	495w	$B(OH)_3$	$\nu_s-B(3)^{-0}$
530vw	530m	$[B_5O_6(OH)_4]^-$	$\nu_P-[B_5O_6(OH)_4]^-$
613m	613m	$[B_3O_3(OH)_4]^-$	$\nu_P-[B_3O_3(OH)_4]^-$
756m	765m	$[B_5O_6(OH)_4]^-$	$\nu_s-B(4)^{-0}$
877vs	877vs	$B(OH)_3$	$\nu_s-B(3)^{-0}$
-	919w	$[B_5O_6(OH)_4]^-$	$\nu_s-B(3)^{-0}$
-	998w	$[B_3O_3(OH)_4]^-$	$\nu_{as}-B(4)^{-0}$

Es fällt auf, daß das Spektrum des Natriumpentaborates mehr
 Linien als das des Kaliumpentaborates zeigt. Dieses ist eine
 Folge des größeren Löslichkeitsproduktes der Natriumver-
 bindung.

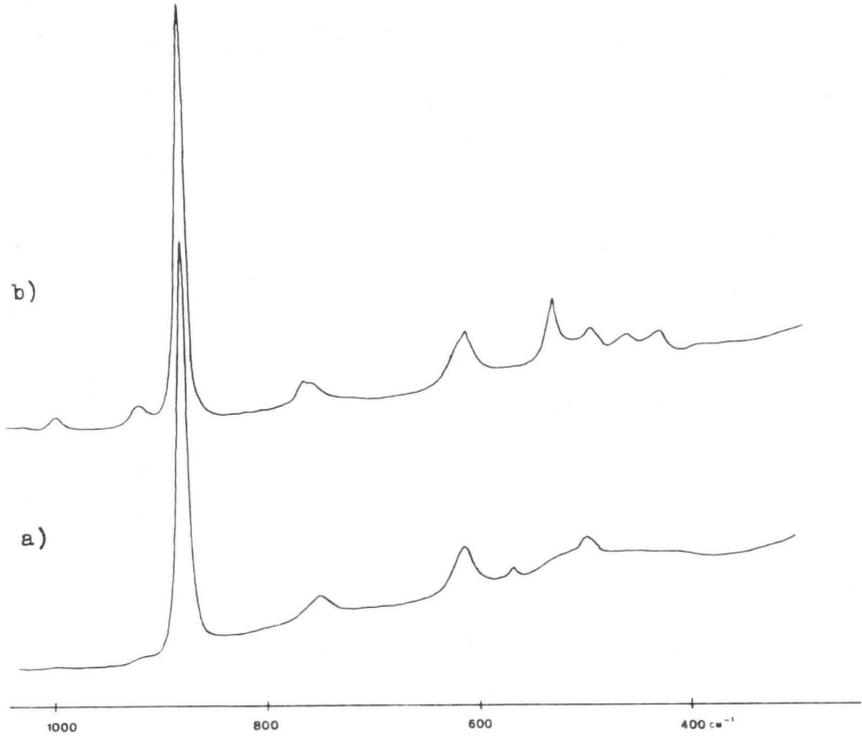


Abb. 43 , Ramanspektren der gesättigten Lösungen von
a) $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösungsspektren der Ammoniumpentaborate werden ebenfalls in einer Tabelle und einer Abbildung zusammengestellt. Überraschend ist, daß alle drei die gleichen Linien zeigen, obwohl die Feststoffe so unterschiedliche Strukturen und auch unterschiedliche Ramanspektren besitzen. Auch hier fällt auf, daß die schwerlöslichste Verbindung, nämlich $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$, die wenigsten Linien im Raman -

lösungsspektrum zeigt; auch ist neben der Linie des Pentaborations, 761 cm^{-1} , die Linie des Orthoborations, 744 cm^{-1} , sichtbar.

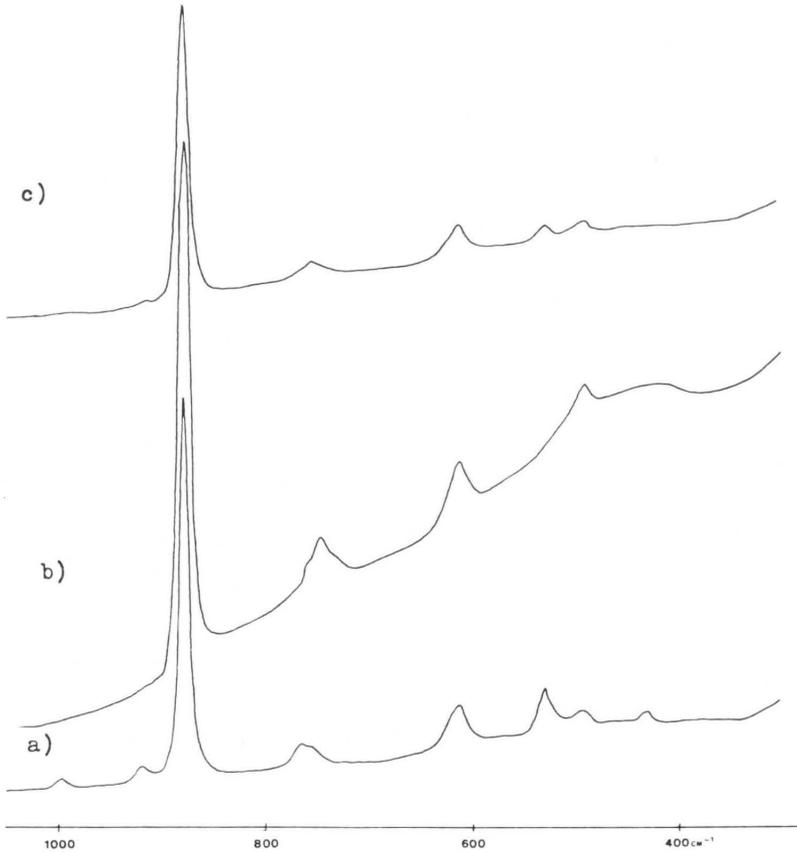


Abb. 44 , Ramanspektren der gesättigten Lösungen von

- a) $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot$

Tab. 43 : Die Ramanlinien der Spektren der gesättigten Lösungen von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$.

$\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$	Zuordnung	Schwingung
pH 7,1	pH 8,1	pH 7,8		
Wellenzahl [cm ⁻¹]				
430vw	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
494w	494vw	494vw	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}\text{-B}(3)\text{-0}$
528m	-	528w	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
613m	613m	613m	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
-	744w	-	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}\text{-B}(4)\text{-0}$
763m	761sh	755w	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}\text{-B}(4)\text{-0}$
877vs	877vs	877vs	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}\text{-B}(3)\text{-0}$
918w	-	918vw	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}\text{-B}(3)\text{-0}$
995w	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{as}}\text{-B}(4)\text{-0}$

8.3.1.6. Die Messung der Depolarisationsgrade.

Eine weitere wichtige Größe für die Linienzuordnung eines Ramanspektrums ist der Depolarisationsgrad. Die Messung geschieht so, daß die Ramanstreustrahlung einmal parallel, das andere Mal senkrecht zur Einfallsrichtung mittels eines Polarisationsfilters gemessen wird. Ist nun eine Linie unpolarisiert, so verschwindet sie aus dem Spektrum. Vollständig polarisierte Ramanlinien gehören zu totalsymmetrischen Schwingungen. Der Depolarisationsgrad ist definiert als $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$. Für die Berechnung der Depolarisationsgrade sind die integralen Intensitäten I_{int} verwendet worden; für sie gilt:

$$I_{\text{int}} = \int_0^{\infty} i(\nu) d\nu \quad ,$$

wobei ν die Wellenzahl ist.

Tab. 44 : Die Depolarisationsgrade der Ramanlinien.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Depolarisationsgrad ρ
494	0,292
515	0,767
529	0,000
568	0,000
613	0,000
744	0,000
767	0,000
877	0,004

Da die Linien bei 378, 393, 434, 457, 915, 962 und 995 cm^{-1} sehr geringe Intensitäten besitzen, ist hier auf eine Berechnung verzichtet worden. Die Messungen zeigen jedoch, daß alle diese Linien polarisiert sind.

8.3.1.7. Auswertung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Ramanlösungsspektren.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zunächst die Ramanlösungsspektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind, diskutiert. Primär interessiert den Spektroskopiker die Identifikation der vorgefundenen Linien und damit die Interpretation des Spektrums. So ist es auch das Anliegen dieses Kapitelabschnittes, die registrierten Ramanlösungsspektren zu deuten. Das bisher in dieser Arbeit vorgestellte Material reicht bei weitem aus, jeder gemessenen Ramanlinie die Schwingung eines entsprechenden Teilchens der Lösung zuzuordnen. Die Art der Schwingung herauszufinden, ist Aufgabe des Kapitels 10.

Zur Identifikation der Linien der Ramanlösungsspektren sind die Ramanfeststoffspektren der entsprechenden Substanzen mit herangezogen worden. Außerdem dient zur Deutung auch das Verhalten der einzelnen Linien bei pH- und Konzentrationsänderung.

Die Linien 877 cm^{-1} und 495 cm^{-1} können sicher Schwingungen

des Moleküls $B(OH)_3$ zugewiesen werden. Das Spektrum der gesättigten Borsäurelösung zeigt auch nur diese Linien. Für diese Zuordnung spricht auch, daß in den Ramanspektren in Abhängigkeit vom pH - Wert bei abnehmendem pH diese beiden Linien immer stärker hervortreten, bis sie schließlich bei pH - Werten ab 4 als einzige vorhanden sind. Im Raman - spektrum des festen $B(OH)_3$ liegen die beiden Linien bei 881 cm^{-1} und 500 cm^{-1} .

Die Linien 744 cm^{-1} und 515 cm^{-1} werden Schwingungen des Ions $[B(OH)_4]^-$ zugeordnet. Dafür spricht das Lösungs - spektrum von $Na[B(OH)_4]$, das im wesentlichen aus diesen beiden Linien besteht. Außerdem erreichen beide Linien ihre maximale Intensität bei pH 14, also dem pH - Wert der reinen $Na[B(OH)_4]$ Lösung. Daß in den Boraxlösungsspektren die Linie bei 515 cm^{-1} bei pH 14 nicht gefunden wird, liegt an den zu geringen Konzentrationen an Bor in diesen Lösungen. Im Raman - spektrum des festen $Na[B(OH)_4]$ sind die beiden Linien auf 738 cm^{-1} und 520 cm^{-1} verschoben. Überraschend ist, daß die erste Linie im Ramanfeststoffspektrum bei kleinere Wellen - zahl liegt als im Ramanlösungsspektrum, obwohl ja im Fest - stoff die Gitterkräfte hinzukommen. Zu erklären ist dieses mit einer sehr starken Wechselwirkung der vier Hydroxyl - gruppen im $[B(OH)_4]^-$ - Ion mit den umgebenden Wassermole - külen; es sind hier zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden.

Das Triboration $[B_3O_3(OH)_4]^-$ ist anhand der Linien bei 430, 460, 613 und 995 cm^{-1} zu identifizieren. Die Linie mit

der größten Intensität ist die bei 613 cm^{-1} . Die Zuordnung der Linien erfolgt mit Hilfe der Spektren der folgenden Feststoffe, die einen $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ - Ring enthalten.

Tab. 45 : Ramanfeststoffspektren von Triboraten (53, 55).

Feststoff	Wellenzahl [cm^{-1}]
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$	350m, 403m, 498m, 556s, 804vs, 849s, 1286s.
HBO_2 (orthorhomb.)	401w, 415w, 475w, 595vs, 809m.
NaBO_2 (wasserfrei)	472m, 623vs, 680m, 767m.

Die starken Linien 556 cm^{-1} im $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$, 595 cm^{-1} im $\text{HBO}_2 = \text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ und 623 cm^{-1} im $\text{NaBO}_2 = \text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ werden der stärksten Linie der Lösung 613 cm^{-1} und damit der Schwingung des Sechsringes zugeordnet. Die Linien 430, 460 und 995 cm^{-1} werden dem Teilchen $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ zugewiesen, weil sie ihre maximale Intensität zusammen mit der Linie 613 cm^{-1} bei pH 8 erreichen, wie aus der Abhängigkeit des pH - Wertes der Ramanlösungsspektren zu ersehen ist.

Die bei 529, 767 und 920 cm^{-1} auftretenden Linien charakterisieren das Pentaboration $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$. Dafür sprechen die Ramanlösungsspektren aller aufgenommenen Pentaborate; sie alle zeigen neben den Linien der Borsäure und des Triborations die Linien bei 529, 767 und 920 cm^{-1} . Daß die drei Linien zu einem Teilchen gehören müssen, ist daraus zu ersehen, daß sie alle zusammen ihre maximale Intensität beim gleichen pH - Wert 7 erreichen. Auch die

Feststoffspektren aller Pentaborate sind für diese Deutung verantwortlich. So wird die intensivste Linie im Bor - Sauerstoff - Schwingungsbereich, die bei allen festen Pentaboraten je nach Kristallstruktur zwischen 523 cm^{-1} und 553 cm^{-1} liegt, der intensivsten Linie des Lösungsspektrums bei 529 cm^{-1} zugeordnet. Die beiden anderen schwächeren Linien um 767 cm^{-1} und 918 cm^{-1} sind in den Feststoffspektren der Pentaborate ebenfalls wiederzufinden. Sie liegen für $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 763 cm^{-1} und 915 cm^{-1} , für $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 771 cm^{-1} und 921 cm^{-1} , für $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 765 cm^{-1} und 913 cm^{-1} , für $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ bei 773 cm^{-1} und 923 cm^{-1} und für $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ bei 767 cm^{-1} und 917 cm^{-1} .

Das Tetraboration $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ wird mit den Linien bei $396, 567, 943$ und 962 cm^{-1} identifiziert. Dafür spricht das Auftreten dieser Linien mit maximaler Intensität in den Lösungsspektren von Borax und Ammoniumtetraborat (siehe Tabellen 39, 40) bei pH 9,3. Die intensivste Linie der Lösung bei 567 cm^{-1} entspricht den Linien der Feststoffe des Borax bei 576 cm^{-1} und des Ammoniumtetraborats bei 587 cm^{-1} . Auch die drei anderen Linien sind in den Feststoffspektren zu finden, und zwar beim Borax bei $386 \text{ cm}^{-1}, 947 \text{ cm}^{-1}$ und 1093 cm^{-1} und beim Ammoniumtetraborat bei $390 \text{ cm}^{-1}, 951 \text{ cm}^{-1}$ und 1013 cm^{-1} .

Interessant ist die Wellenzahlverschiebung der Schwingung $\nu_{\text{s-B}(4)-\text{O}}$ bei 744 cm^{-1} im $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ion nach 767 cm^{-1} im $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ion. Durch diese Verschiebung

zu höheren Wellenzahlen wird deutlich, wie fest das vierbindige Bor im Pentaboration eingebaut ist. Es steht zu vermuten, daß auch für das Tetraboration eine Linie in diesem Bereich für die $\nu_{\text{B}-\text{B}(4)}-\text{O}$ - Schwingung existiert. Diese wird allerdings durch die sich mit zunehmendem pH - Wert stark vergrößernde Linie des $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ions verdeckt. So ist auch die Verbreiterung dieser Linie in Richtung auf die Seite höherer Wellenzahlen zu verstehen. Das gleiche Phänomen ist bei der Linie der symmetrischen Valenz - schwingung des dreibindigen Bors $\nu_{\text{B}-\text{B}(3)}-\text{O}$ zu beobachten, deren Lage sich von 877 cm^{-1} bei der Borsäure zu 915 cm^{-1} beim Pentaboration verschiebt.

Es sind nun alle beobachteten Ramanlinien, die dem System $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Bor - Sauerstoff - Schwingungen zugehören, eindeutig den Schwingungen der entsprechenden Teilchen zu geordnet worden. Für die Linien von 390 cm^{-1} bis 463 cm^{-1} konnte die Art der Schwingung nicht herausgefunden werden (siehe Kapitel 10.). Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch bei Temperaturänderung keine neuen Linien mehr auftreten.

Von den hervorragenden Möglichkeiten, die die in diesem Kapitelabschnitt dargestellten Ergebnisse bieten, weitreichende Aussagen über das Hydrolyseverhalten von Polyboraten zu treffen, soll an dieser Stelle jedoch kein Gebrauch gemacht werden. Dies ist dem Kapitel 12. vorbehalten, in dem noch die Ergebnisse der ^{11}B -NMR - spektroskopischen Untersuchungen mit zur Deutung der Hydrolyse benutzt werden.

8.3.1.8. Die Temperaturabhängigkeit der Ramanlösungs - spektren.

Es gibt im wesentlichen zwei Gründe, sich für die Temperaturabhängigkeit der Ramanlösungsspektren zu interessieren. Erstens stellt sich die Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Hydrolyse und zweitens ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentrationen der zu lösenden Substanzen stark zu erhöhen, indem beispielsweise gesättigte Lösungen bei 50°C hergestellt werden. Die Konzentration spielt sicher eine wichtige Rolle für die Bildung von Polyborationen in Lösung. Alle aufgeworfenen Fragen werden im folgenden geklärt werden.

8.3.1.8.1. Das Ramanspektrum einer Ammoniumtetraborat - lösung bei 4°C.

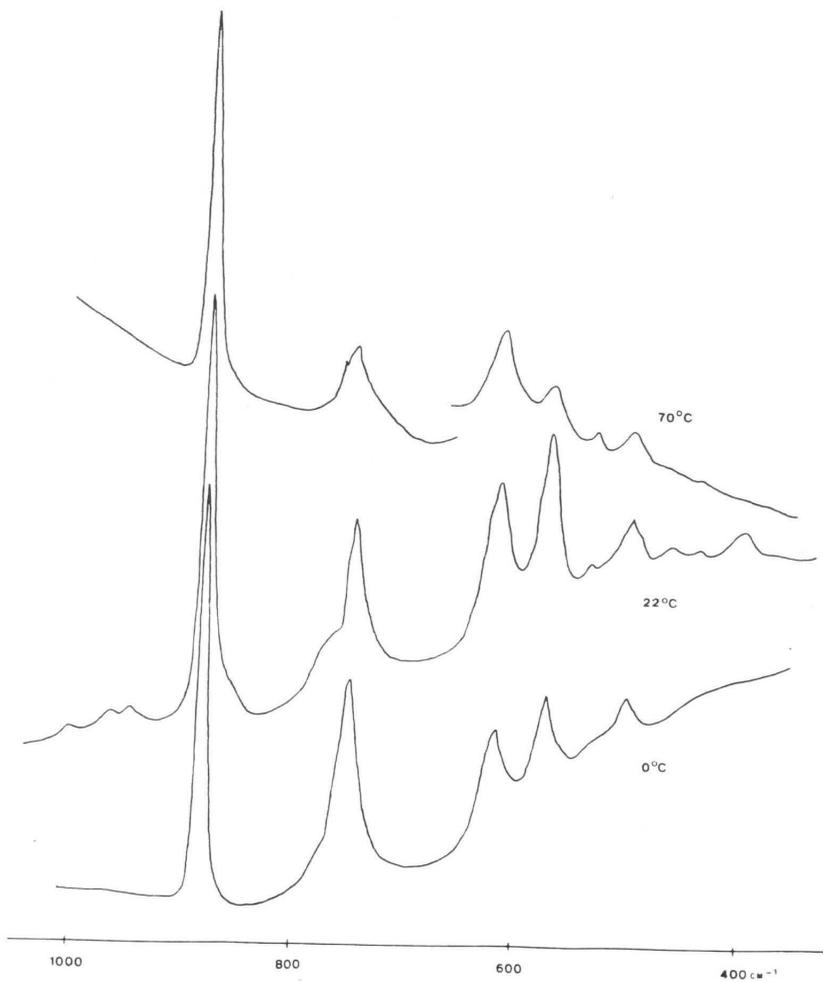
Die bei 0°C gesättigte Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann aus Gründen der Löslichkeit des Ammoniumtetraborats bei dieser Temperatur nicht 2M sein. Sie wird mit einer 2M Lösung der gleichen Substanz bei 22°C und bei 70°C verglichen; siehe Abbildung 45. Die Tabelle 46 zeigt, daß die Ramanlinie bei 530 cm^{-1} unter 4°C noch nicht vorhanden ist und mit Zunahme der Temperatur immer stärker wird. Die für ein Tetraborat charakteristische Linie bei 567 cm^{-1} hat bei

Tab. 46 : Linien der Ramanspektren einer bei 0°C gesättigten Ammoniumtetraboratlösung und Linien der Ramanspektren einer 2M Ammoniumtetraboratlösung bei 22°C und 70°C. (I = geschätzte Intensität)

4°C		22°C		70°C		Zuordnung	Schwingung
Linie I	Linie I	Linie I	Linie I	Linie I	Linie I		
[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	[%]		
-		393	10	-		[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	-
495	10	495	15	495	9	B(OH) ₃	ν _B -B(3) ⁻⁰
-		531	2	530	5	[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	ν _P -[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻
567	22	568	40	567	12	[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	ν _P -[B ₄ O ₆ (OH) ₄] ²⁻
613	20	613	30	613	22	[B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻	ν _P -[B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻
744	60	744	50	746	30	[B(OH) ₄] ⁻	ν _B -B(4) ⁻⁰
-		760	10	757	25	[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	ν _B -B(4) ⁻⁰
877	100	877	100	877	100	B(OH) ₃	ν _B -B(3) ⁻⁰

22°C ihre maximale Intensität. Die Triborat - Linie bei 613 cm⁻¹ wird im Spektrum bei 70°C, im Gegensatz zu den Spektren bei 4°C und 22°C, größer als die Tetraborat - Linie. Die Linien oberhalb 900 cm⁻¹ werden hier nicht mehr aufgeführt, weil sie in den Spektren bei 0°C und 70°C aufgrund der zu schwachen Intensitäten nicht mehr einwandfrei zu identifizieren sind.

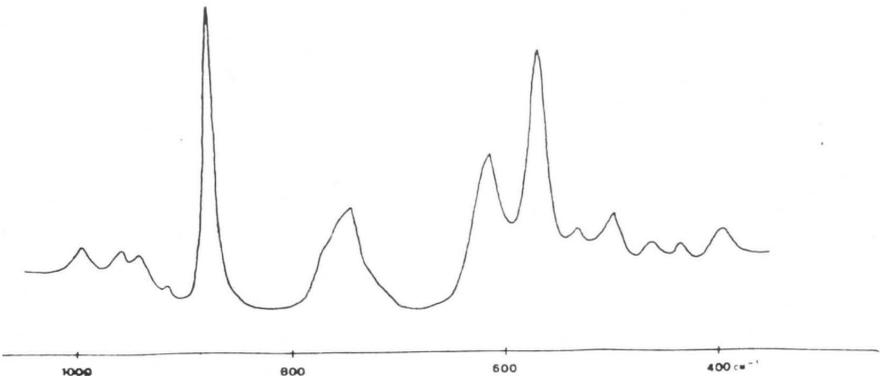
Abb. 45 , Ramanspektren von Ammoniumtetraboratlösungen bei verschiedenen Temperaturen; a) bei 0°C gesättigte Lösung, b) 2M Lösung bei 22°C und c) 2M Lösung bei 70°C.



8.3.1.8.2. Das Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten Lösung von Ammoniumtetraborat bei 70°C.

Die bei 50°C gesättigte Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat einen pH - Wert von 9,5. Das bei 70°C aufgenommene Ramanspektrum zeigt, wie in Abbildung 46 zu sehen ist, die gleichen Linien wie das Ramanspektrum einer 2M Lösung bei 22°C. Auffallend ist im Gegensatz zum Spektrum bei Raumtemperatur die sehr viel stärkere Intensität der Linie bei 567 cm^{-1} , welche fast die Intensität der Linie 877 cm^{-1} erreicht. Dies ist im Spektrum der 2M Lösung bei 70°C nicht der Fall (siehe Kapitel 8.3.1.8.1.). Auch die schwächeren Linien treten natürlich aufgrund der sehr viel größeren Konzentration mit größerer Intensität auf, als es bei der 2M Lösung der Fall ist. Sogar die Linie bei 530 cm^{-1} ist gut zu erkennen.

Abb. 46 , Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten Ammonium - tetraboratlösung bei 70°C.

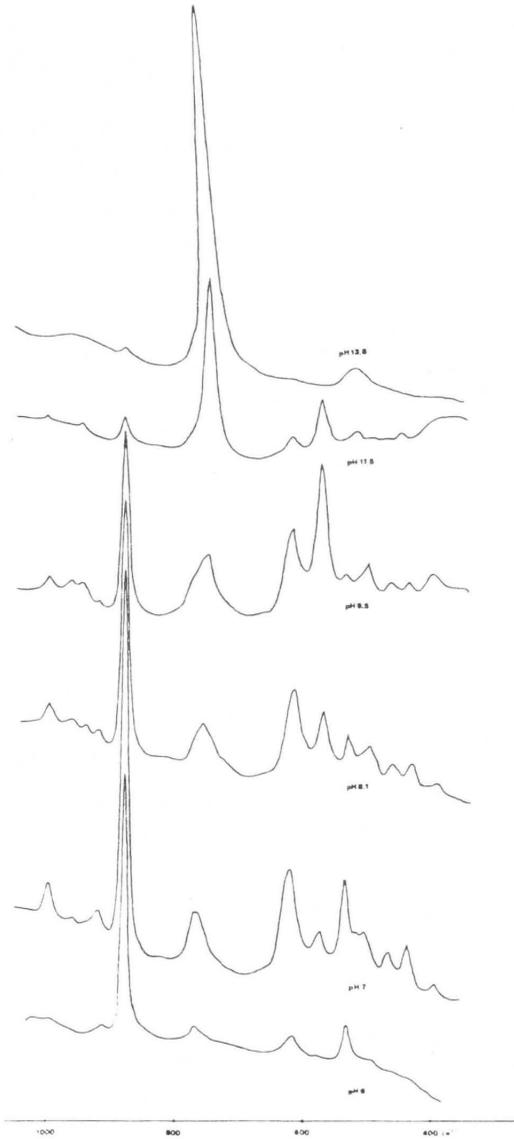


8.3.1.8.3. Die Abhängigkeit des pH - Wertes des Lösungs -
spektrums einer bei 50°C gesättigten Lösung von
 $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 70°C.

Um zu untersuchen, ob bei hohen Konzentrationen und Tempe -
raturen etwa neue Linien, also Schwingungen neuer Teilchen
auftauchen, ist auch für die bei 50°C gesättigte Lösung des
Ammoniumtetraborates eine pH - Abhängigkeit bei 70°C ver -
messen worden. Die Werte der Tabelle 47 gehen nur bis pH 6
herab, da unterhalb dieses Wertes die Linien der Borsäure
dominieren.

Abb. 47, Seite 143: Die pH - Abhängigkeit der Ramanspektren
einer bei 50°C gesättigten Ammonium -
tetraboratlösung bei 70°C.

Abb. 47



Tab. 47 : Abhängigkeit der Ramanlinien einer bei 50°C gesättigten $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lösung vom pH - Wert bei 70°C.

pH	6,0	7,0	8,1	9,5	11,5	13,8	Zuordnung	Schwingung
	W e l l e n z a h l							
	[c m ^{- 1}]							
-	397vw	397vw	395w	397vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	-
-	433m	435w	431vw	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
-	463w	463w	464vw	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
495vw	496sh	495w	495w	-	-	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)^{-0}$
-	-	-	-	515vw	518vw	-	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\delta_{\text{B}}-\text{B}(4)^{-0}$
528m	530s	530w	530vw	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
-	567m	569m	569vs	568m	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
613w	615vs	613s	613m	614w	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
-	-	-	746s	744vs	744vs	-	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(4)^{-0}$
767w	764s	758m	765sh	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(4)^{-0}$
877vs	877vs	877vs	877vs	877w	877vw	-	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)^{-0}$
915vw	916w	915vw	915vw	-	-	-	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{B}}-\text{B}(3)^{-0}$
-	-	940vw	945vw	944vw	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$
-	963vw	966vw	966vw	-	-	-	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$
-	996m	995w	995w	-	-	-	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$

8.3.1.8.4. Das Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten Boraxlösung bei 70°C.

Um eine Vollständigkeit der Ergebnisse zu erreichen und um den schon des öfteren beschriebenen Einfluß des NH_4^+ - Ions auf die Hydrolyse auszuschalten, ist auch die bei 50°C gesättigte Lösung von Borax bei 70°C ramanpektroskopisch vermessen worden. Die Lösung besitzt bei dieser Temperatur einen pH - Wert von 10,0.

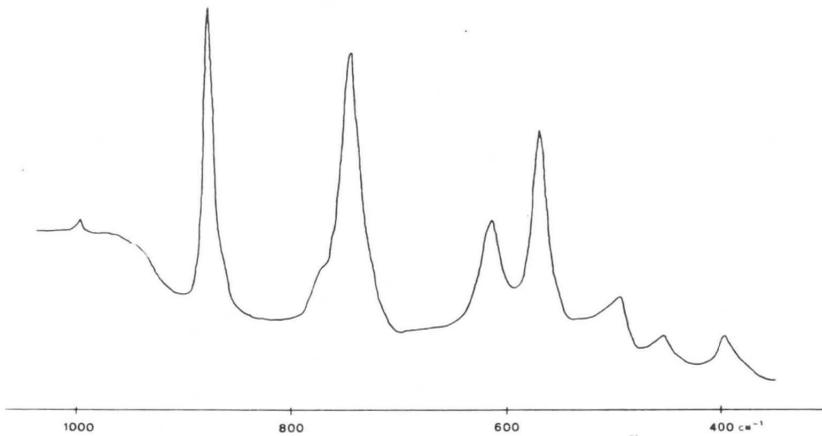
Tab. 48 : Ramanlinien des Spektrums einer bei 50°C gesättigten Boraxlösung bei 70°C.

Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Schwingung
395w	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	-
460w	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
495w	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)^{-0}$
568vs	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\nu_P\text{-}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
613s	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_P\text{-}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
744vs	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(4)^{-0}$
767sh	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(4)^{-0}$
877vs	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)^{-0}$
995vw	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{as}\text{-B}(4)^{-0}$

Die Abbildung 48 zeigt, daß die Linie des $\text{B}(\text{OH})_3$ bei 877 cm^{-1} und des $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ions bei 744 cm^{-1} nahezu die gleiche Intensität besitzen. Die dem Tetraboration zugeschriebene

Linie bei 568 cm^{-1} ist wieder besonders intensiv und wesentlich stärker als die Linie des Triborations bei 613 cm^{-1}

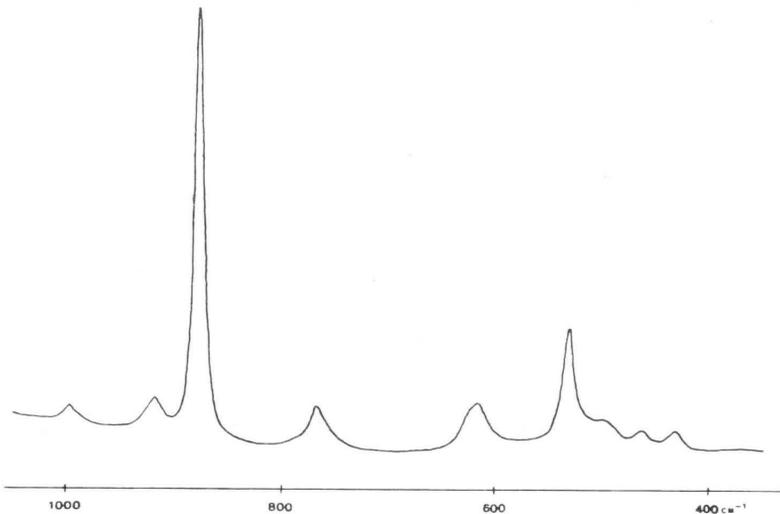
Abb. 48 , Ramanspektrum der bei 50°C gesättigten Borax - lösung bei 70°C .



8.3.1.8.5. Das Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lösung bei 70°C.

Das Ramanspektrum der bei 50°C gesättigten Lösung von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 70°C aufgenommen worden ist, wird in Abbildung 49 wiedergegeben.

Abb. 49, Ramanspektrum einer bei 50°C gesättigten Lösung von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 70°C.



Die Ramanlinien sind in Tabelle 49 zu finden. Die dem Pentaboration zugeordnete Linie bei 528 cm^{-1} ist besonders gut ausgeprägt. Auch ist die sonst immer sehr breite Penta - borat - Linie in guter Qualität im Spektrum erschienen.

Tab. 49 : Ramanlinien des Spektrums einer bei 50°C gesättigten Lösung von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 70°C.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Schwingung
434vw	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
464vw	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	-
494sh	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)^{-0}$
528s	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_P\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
613m	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_P\text{-}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
768m	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(4)^{-0}$
877vs	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)^{-0}$
917m	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(3)^{-0}$
997w	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\nu_{as}\text{-B}(4)^{-0}$

Die Linie des $\text{B}(\text{OH})_3$ - Moleküls bei 877 cm^{-1} stellt bei diesem pH - Wert wieder die intensivste Linie dar.

8.3.1.8.6. Auswertung der bei 70°C aufgenommenen Raman -
lösungsspektren.

Blickt man auf die erhaltenen Ergebnisse bei 70°C zurück, so ist zu sagen, daß keine neuen Teilchen und keine neuen Schwingungen bei Temperatur - und Konzentrationserhöhung auftreten. Die registrierten Linien stimmen mit den Linien bei Raumtemperatur überein. Ein neuer Aspekt ist, daß sich offensichtlich mit zunehmender Temperatur das Pentaborat - ion stabilisiert. Durch Erhöhung der Konzentration wird natürlich, wie die Spektren der bei 50°C gesättigten Lösungen zeigen, die Konzentration der Polyborate in Ab - hängigkeit vom pH - Wert sehr stark heraufgesetzt. Eine weitere Deutung, vor allem die Hydrolyse betreffend, ist dem Kapitel 13. vorbehalten.

8.3.2. Das System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Zur Untersuchung des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ müssen zuerst die Verhältnisse im System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ geklärt werden. Es wurden nur zwei Publikationen gefunden, die sich mit der ramanspektroskopischen Untersuchung einer wäßrigen Ammoniaklösung befassen (57, 58). Diese Arbeiten sind jedoch veraltet und beschreiben die Verhältnisse in wäßrigen Ammoniaklösungen nicht vollständig. Aus diesen Gründen war es notwendig, das System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ erneut ramanspektroskopisch zu beobachten.

8.3.2.1. Die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.

Für eine 25%-ige wäßrige Ammoniaklösung werden im Raman - spektrum drei starke und zwei sehr schwache Linien sowie eine Schulter erhalten, deren Intensität mit zunehmender Verdünnung abnimmt.

Tab. 50 : Ramanlinien einer 25%-igen wäßrigen Ammoniak - lösung.

pH	Wellenzahl [cm^{-1}]
13,1	3395vs, 3310vs, 3228vs, 1638vw, 1113vw, 1038sh

In Abbildung 50 ist zum Vergleich noch das Ramanspektrum des flüssigen H_2O eingezeichnet. Es ist zu sehen, daß die Linie bei 1638 cm^{-1} der wäßrigen Ammoniaklösung mit der Linie des Wassers bei 1634 cm^{-1} in Beziehung steht.

Abb. 50 , Ramanspektren einer wäßrigen Ammoniaklösung in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration. Die Linien 1638 cm^{-1} und 1113 cm^{-1} sowie die Schulter bei 1038 cm^{-1} sind mit sehr viel größerer Verstärkung aufgenommen als die Linien oberhalb 3000 cm^{-1} .

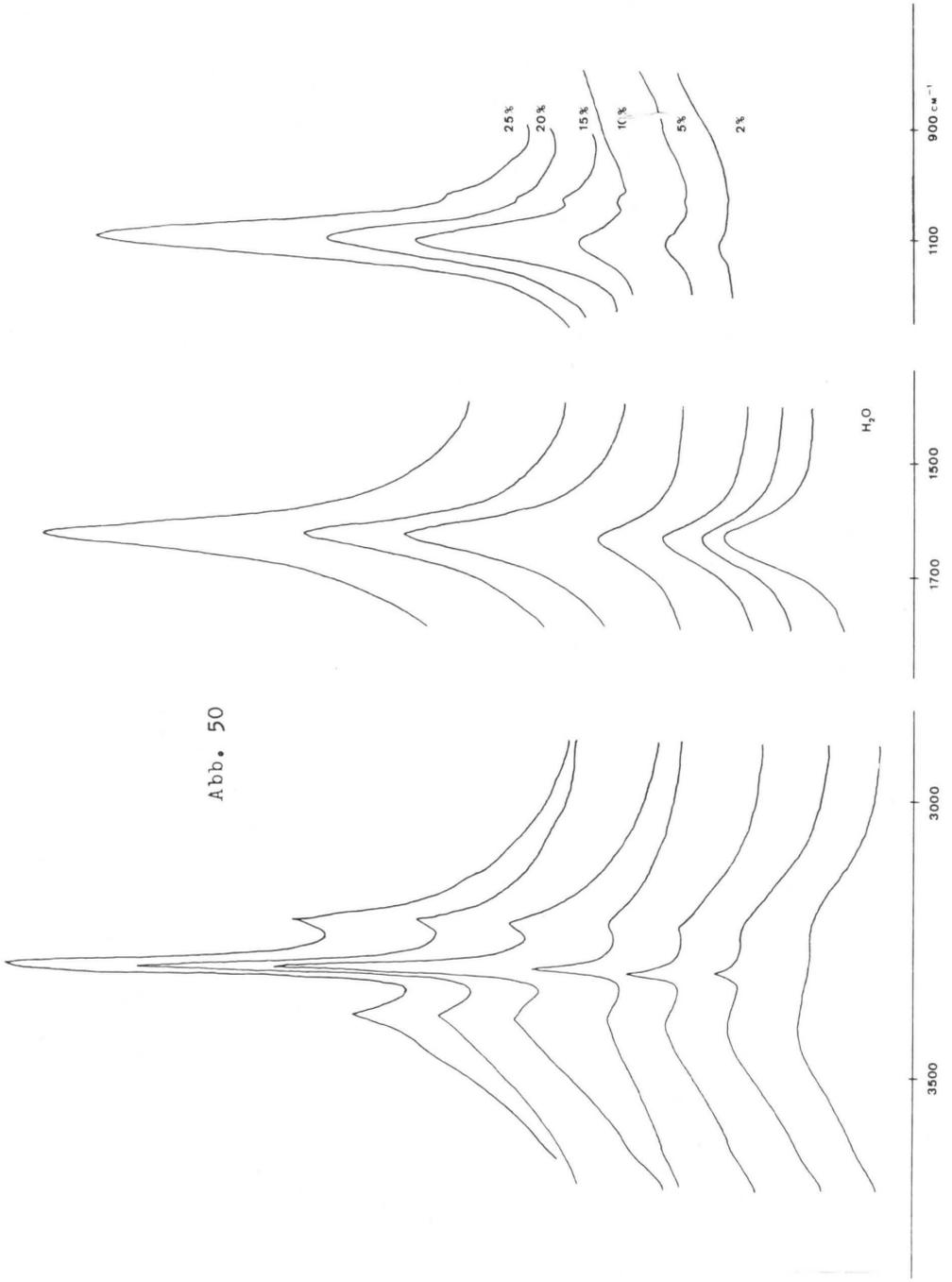


Abb. 50

8.3.2.2. Die pH - Änderung bei Variation der NH_3 -
Konzentration.

Der pH - Wert nimmt mit zunehmender Verdünnung einer kon -
zentrierten Ammoniaklösung ab.

Tab. 51 : pH - Änderung bei Variation der NH_3 - Konzen -
tration.

Konzentration [%]	25	20	15	10	5	2
pH - Wert	13,1	13,0	12,8	12,3	12,0	11,7

Die pH - Änderung ist im Zusammenhang mit den ramanspek -
troskopischen Untersuchungen des Systems NH_3 - B_2O_3 - H_2O
interessant.

8.3.2.3. Die Messung der Depolarisationsgrade.

Nach derselben Methode, wie in Kapitel 8.3.1.6. beschrieben,
werden die Depolarisationsgrade auch für die Linien des
Systems NH_3 - H_2O bestimmt.

Tab. 52 : Depolarisationsgrade der Ramanlinien des Systems $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Depolarisationsgrad	0,413	0,075	0,157	0,700	0,500
Linie [cm^{-1}]	3395	3310	3228	1638	1113

8.3.2.4. Auswertung der Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Um eine Interpretation des Ramanspektrums einer wäßrigen Ammoniaklösung vornehmen zu können, muß die Zuordnung der Spektren von gasförmigem und flüssigem reinen NH_3 bekannt sein. Diese Interpretation gibt Kinumaki (59).

Tab. 53 : Zuordnung der Ramanlinien von reinem flüssigem und gasförmigem NH_3 und die eigenen Zuordnungen.

NH_3						
flüssig	1054	-	1624	3212	3303	3384
gasförmig	950	-	1628	-	3337	3414
Zuordnung	$\nu_2(a_1)$	-	$\nu_4(e)$	-	$\nu_1(a_1)$	$\nu_3(e)$
eigene Messung	1038sh	1113vw	1638vw	3228vs	3310vs	3395vs
eigene Zuordnung		$\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$		NH_3-NH_3		

Die Tabelle 53 zeigt die Lagen der Linien von flüssigem und gasförmigem Ammoniak (59) sowie die durch eigene Messungen erhaltenen Linien von wäßriger Ammoniaklösung. Die Linien bei 1038, 1638, 3310 und 3395 cm^{-1} können den entsprechenden Schwingungen von gasförmigem und flüssigem Ammoniak zugeordnet werden. Daß diese Linien um einige Wellenzahlen verschoben sind, liegt ganz sicher am wäßrigen System und den darin auftretenden Wechselwirkungen zwischen NH_3 und H_2O . Die Verschiebung der Linie bei 3228 cm^{-1} im wäßrigen System, die im flüssigen Ammoniak bei 3212 cm^{-1} auftritt, ist mit Wechselwirkungen zwischen den NH_3 - Molekülen zu begründen, welche im wäßrigen System aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen. Die Linie bei 3212 cm^{-1} gehört jedenfalls nicht zu Schwingungen des NH_4^+ - Ions, das erst bei 3432 cm^{-1} eine Linie zeigt. Die anderen Linien des Lösungsspektrums von NH_4Cl sind im Ammoniaklösungsspektrum ebenfalls nicht wiederzufinden, da sie entweder von Wasser- oder Ammoniak - Linien verdeckt werden oder zu schwache Intensitäten besitzen. Zu erklären bleibt nun nur noch die Linie bei 1113 cm^{-1} , deren Intensität mit zunehmender Ammoniakkonzentration wächst. Diese Linie kann entweder dem Addukt $\text{NH}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder dem Addukt $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden. Da jedoch mit zunehmender Ammoniakkonzentration die Konzentration der nicht ionisierten NH_3 - Moleküle, ebenso wie die Intensität der Linie bei 1113 cm^{-1} wächst, wird die Wellenzahl 1113 cm^{-1} dem Addukt $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet. Dafür,

daß mit zunehmender Ammoniakkonzentration die Konzentration der NH_4^+ - Ionen nicht mehr erheblich steigt, spricht auch die Änderung des pH - Wertes, wie es Tabelle 51 zeigt. Außerdem wird die Linie 1113 cm^{-1} nicht im Spektrum der wäßrigen Lösung von NH_4Cl gefunden.

8.3.3. Das System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Ramanspektroskopische Untersuchungen des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Da die Ramanspektroskopie, wie die vorangehenden Kapitel zeigen, auf dem Gebiet der Lösungen Enormes zu leisten vermag und da dem System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ in der Bor - Sauerstoff - Chemie eine gewisse Bedeutung zukommt, weil zahlreiche Ammoniumborate in der Natur als Minerale zu finden sind, wurde dieses System systematisch untersucht.

Aus Gründen der Löslichkeit sind in den vorliegenden Messungen nur 0,2 molare Lösungen verwendet worden. Die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind nur im Bereich von 300 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} aufgenommen worden, weil in anderen Bereichen keine Schwingungen des Systems gefunden werden.

8.3.3.1. Die Ramanspektren einer 0,2M Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.

Die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ zeigen im aufgenommenen Bereich vier Ramanbanden. Die Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration zeigt Tabelle 54 .

Tab. 54 : Ramanlinien einer 0,2M Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.

NH_3 - Konz. [%]	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Schwingung
1	1113	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
	877	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)\text{-O}$
	744	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(4)\text{-O}$
2	1113	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
5			
10			
15	1038		$\nu_2(a_1)$
20	877	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\nu_s\text{-B}(3)\text{-O}$
25	744	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\nu_s\text{-B}(4)\text{-O}$

In Tabelle 54 ist auf eine Intensitätsangabe verzichtet worden, weil die Intensitätsverhältniss sehr gut aus Abbildung 51 zu entnehmen sind.

Die an Ammoniak 1%-ige Lösung zeigt deutlich die bereits bekannten Linien des $\text{B}(\text{OH})_3$ bei 877 cm^{-1} und des $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ions bei 744 cm^{-1} . Bei 1113 cm^{-1} ist mit sehr schwacher

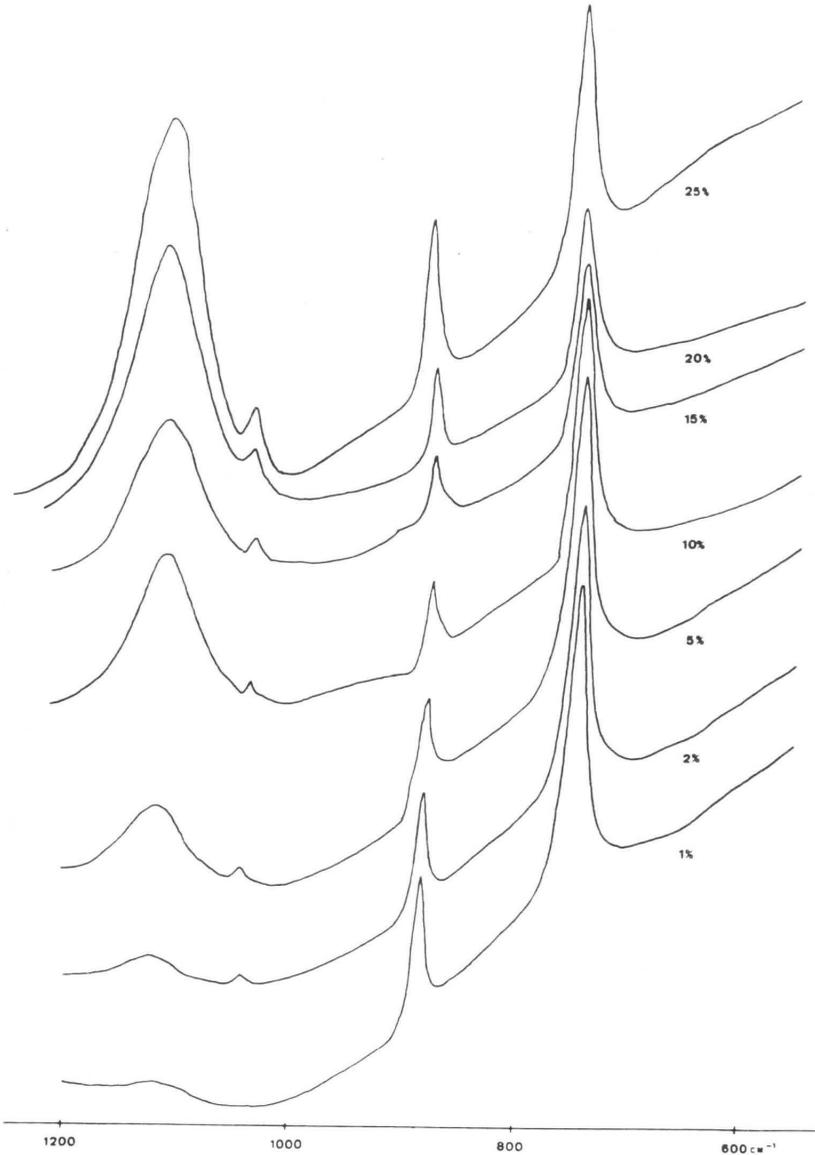


Abb.51 , Ramanspektren einer 0,2M Lösung von Ammoniumtetra - borat in Abhängigkeit von der NH_3 - Konzentration.

Intensität die ν_g - Schwingung des NH_3 - Moleküls zu erkennen. Die Spektren, die eine Ammoniakkonzentration von 2% und mehr besitzen, zeigen eine zusätzliche Linie, nämlich die aus dem System NH_3 - H_2O als Schulter bekannte Linie bei 1038 cm^{-1} . Wie zu erwarten, nimmt die Intensität der Linie bei 1113 cm^{-1} zu. Die Intensität der Linie bei 877 cm^{-1} nimmt mit abnehmender NH_3 - Konzentration schwach ab, die der Linie bei 744 cm^{-1} nimmt überraschend mit abnehmender NH_3 - Konzentration deutlich zu.

8.3.3.2. Die pH - Änderung bei Variation der NH_3 - Konzentration.

Um die oben beschriebenen Intensitätsverhältnisse klären zu können, ist es wichtig, nach der Änderung des pH - Wertes mit der Ammoniakkonzentration im System NH_3 - B_2O_3 - H_2O zu fragen.

Tab. 55 : pH - Änderung mit der Ammoniakkonzentration.

NH_3 -Konz. [%]	1	2	5	10	15	20	25
pH - Wert	9,7	10,2	10,7	11,1	11,3	11,5	11,7

Vergleicht man die Werte der Tabelle mit denen, die die pH - Messungen von boratfreien wäßrigen ammoniakalischen

Lösungen(siehe Tabelle 5†) liefern, so ist das Ergebnis überraschend. Der pH - Wert im System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ pendelt sich selbst bei höchsten NH_3 - Konzentrationen bei 11,7 ein, wohingegen er im System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 2%-igem NH_3 - Gehalt bereits bei 11,7 und bei 20%-igem Gehalt schon bei 13,0 liegt.

8.3.3.3. Auswertung der Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Alle entsprechenden Linien in den Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sind in vorangegangenen Kapiteln bereits den Schwingungen zugeordnet worden. Aufgabe dieses Abschnittes ist es also nur, die Hydrolyseprobleme in wäßrigen ammoniakalischen Boratlösungen zu klären.

Was an den Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ am meisten überrascht, ist, daß mit zunehmender NH_3 - Konzentration oder mit steigendem pH - Wert die Linie für das Orthoboration bei 744 cm^{-1} eine abnehmende, und die Linie für Borsäure bei 877 cm^{-1} eine schwach zunehmende Intensität zeigt. Aus der pH - Abhängigkeit der Ramanlösungsspektren des Systems $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, die in den Kapiteln 8.3.1.1., 8.3.1.2. beschrieben wird, ist bekannt, daß mit steigendem pH - Wert die Konzentration an $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ wächst. Demnach nimmt die Intensität der Linie bei 744 cm^{-1}

zu. Im gleichen Maß nimmt die Konzentration an Borsäure, die durch die Linie bei 877 cm^{-1} charakterisiert wird, ab. Die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ zeigen plötzlich ein gegenteiliges Verhalten. Zu begründen ist dieses mit der sauren Wirkung des NH_4^+ - Ions, das die Dissoziation zurückdrängt. Dieser sauren Wirkung des Ammoniumions begegnet man auch bei der Hydrolyse sämtlicher anderer Ammoniumpolyborate, deren Ramanlösungsspektren eine weitaus intensivere Borsäurelinie als Boraxlösungen beim gleichen pH - Wert zeigen. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt ausführlich in Kapitel 12. und soll hier nicht vor - weggenommen werden. Daß in den hier betrachteten wäßrigen ammoniakalischen Lösungen nur Gleichgewichte zwischen Bor - säure und dem Orthoboration vorgefunden werden, liegt an der zu geringen Konzentration des Bors in diesen Lösungen.

Eine andere Auffälligkeit, die das System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bietet, ist der Gang des pH - Wertes. Aus Tabelle 55 geht hervor, daß das Ammoniumtetraborat eine gewisse " Pufferwirkung " ausüben muß. Der pH - Wert steigt nicht mehr wie bei einer reinen wäßrigen Ammoniaklösung mit wachsender Ammoniakkonzentration bis auf pH 13,1, sondern pendelt sich bereits bei 10%-igem NH_3 - Gehalt auf pH 11,5 ein. Dieses bedeutet, daß die Ammoniumionen des eingesetzten $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das Gleichgewicht



zur Seite der Ammoniakmoleküle verschieben, wie es auch nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist.

Daß die Linie der ν_2 - Schwingung bei 1038 cm^{-1} für eine 1%-ige NH_3 - Konzentration nicht registriert wird, liegt am zu geringen Ammoniakgehalt.

Es überrascht, daß die Ramanlösungsspektren des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ nicht eine Linie für ein Addukt $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ zeigen. Wie weiter oben bemerkt worden ist, zeigt die Linie der Borsäure bei 877 cm^{-1} mit steigender NH_3 - Konzentration, trotz deutlicher Abnahme der Intensität der Linie für das Orthoborat bei 744 cm^{-1} , nur eine schwache Intensitätszunahme. Dagegen nimmt die Intensität der Linie bei 1113 cm^{-1} für das Addukt $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sehr stark zu. Da im System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ die Annahme eines Addukts $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ nicht gerade abwegig ist, stellt sich hier die Frage, ob die Linie des Addukts $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ mit der des Addukts $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 1113 cm^{-1} zusammenfällt. Nur so ist auch die sonst schwer verständliche, sehr schwache Intensitätszunahme der Linie bei 877 cm^{-1} im Gegensatz zur deutlichen Intensitätsabnahme der Linie bei 744 cm^{-1} zu erklären. Auch die Tatsache, daß das Feststoffspektrum der Borsäure die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}} - \text{B}(3) - \text{O}$ bei 1168 cm^{-1} zeigt, könnte ein Indiz für die hiergemachte Annahme sein, denn ein Addukt der Form $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ verschiebt ganz sicher die $\nu_{\text{as}} - \text{B}(3) - \text{O}$ - Schwingung aufgrund einer Änderung der B-O - Bindungskräfte zu kleineren Wellenzahlen.

9. Infrarot - und ramanspektroskopische Untersuchungen
an Molekülen der Isotope ^{11}B und ^{10}B .

9.1. Der Isotopeneffekt in der Schwingungsspektroskopie.

Die Methode, bestimmte Atome eines Moleküls durch eines ihrer Isotope zu ersetzen, ist für die Zuordnung von Schwingungsbanden von Vorteil. Isotope Atome haben in sehr guter Näherung die gleichen Bindungskräfte innerhalb eines Moleküls. Die Moleküle haben bei vollständiger Substitution den gleichen geometrischen Aufbau. Der Unterschied ist nur, daß ihre Atommassen verschieden sind. Durch die unterschiedlichen Atommassen kommt es nun zu einer Verschiebung der Schwingungsbanden nach höheren bzw. niedrigeren Wellenzahlen, wenn die Masse des Isotops kleiner bzw. größer ist. Dieser Sachverhalt läßt sich mathematisch durch die Gleichung

$$\frac{\nu_A}{\nu_B} = \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}}$$

darstellen. Auf diese Weise ist es möglich, ziemlich genaue Aussagen über die Beteiligung der isotop substituierten Atome an den jeweiligen Schwingungen zu machen. Es gibt zwei Regeln, die zum Auffinden einander entsprechender Linien isotoper Moleküle sehr wichtig sind. 1.) der Satz von Rayleigh: Wird in einem schwingendem System an irgendeiner Stelle eine Masse vergrößert bzw. verkleinert, dann können sämtliche Systemfrequenzen nur konstant bleiben oder ab -

nehmen bzw. zunehmen (56). 2.) die Überschneidungsregel: Die Frequenzkurven, die man bei einer gedachten kontinuierlichen Abänderung der Atommassen eines Moleküls erhält, können sich für Schwingungen gleicher Symmetrie nicht überschneiden (56). Die letztere Regel folgt aus einem Entartungsverbot, das beinhaltet, daß Frequenzentartungen von Molekülschwingungen stets symmetriebedingt sind und nicht durch Änderung von Atommassen erzeugt oder aufgehoben werden können.

Die in dieser Arbeit gemessenen Isotopeneffekte stellen ein Hilfsmittel für den Versuch der Zuordnung einiger Schwingungsbanden der erhaltenen Spektren dar.

9.2. Die Infrarot - und Ramanspektren der Substanzen.

9.2.1. $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$, $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$

Die Ergebnisse der Infrarot - und Ramanspektren von festem $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ und $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ zeigt Tabelle 56.

Tab. 56 : Infrarot - und Ramanspektren von $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ und $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$.

Infrarotspektren			Ramanspektren		
^{11}B	^{10}B	Δ	^{11}B	^{10}B	Δ
Wellenzahl	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	Wellenzahl	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]
-	-	-	29w	29w	-
-	-	-	39m	39m	-
-	-	-	108vw	108vw	-
-	-	-	122m	122m	-
-	-	-	135m	135m	-
-	-	-	188w	188w	-
-	-	-	212s	212s	-
-	-	-	500vs	500vs	-
549vs	545vs	-	-	-	-
650s	670s	20	-	-	-
700sh	700sh	-	-	-	-
724sh	723sh	-	-	-	-
825vw	837vw	12	-	-	-
885s	885s	-	881vs	881vs	-
923vw	922vw	-	-	-	-
975w	975w	-	-	-	-
1120sh	1120sh	-	-	-	-
1190vs	1198vs	8	1168m	1171m	3
1223sh	1232sh	9	-	-	-
-	-	-	1378vw	1422vw	44
1623w	-	-	-	-	-
1652vw	-	-	-	-	-
1700vw	-	-	-	-	-
1743w	-	-	-	-	-
1920w	-	-	-	-	-
2000m	2000m	-	-	-	-
2023m	2035m	12	-	-	-
2090w	2100w	10	-	-	-
-	-	-	2233w	2234w	-

Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl [cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]
2257s	2265s	8	2287vw	2291vw	4
2363s	2370s	7	-	-	-
2500w	2500w	-	-	-	-
2523w	2525w	-	-	-	-
3200m	3200m	-	3169vs	3169vs	-
-	-	-	3245vs	3245vs	-
3310sh	3310sh	-	-	-	-
3440vw	3440vw	-	-	-	-

9.2.2. $\text{Na}[\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4]$

In Tabelle 57 sind die Ergebnisse der Infrarot - und Raman - spektren von $\text{Na}[\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4]$ und $\text{Na}[\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4]$ aufgezeichnet.

Tab. 57 : Infrarot - und Ramanlinien von $\text{Na}[\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4]$ und $\text{Na}[\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4]$.

Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl [cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]
-	-	-	42w	42w	-
-	-	-	112vw	112vw	-
-	-	-	123m	123m	-
-	-	-	139s	139s	-
-	-	-	160w	160w	-
-	-	-	175vw	175vw	-
-	-	-	199w	200w	-
-	-	-	225vw	225vw	-
-	-	-	250vw	250vw	-
-	-	-	340vw	340vw	-
372vw	372vw	-	-	-	-

Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	Wellenzahl	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
420m	420m	-	410w	410w	-
505vw	507vw	-	-	-	-
528m	529m	-	524s	524s	-
-	-	-	550w	552w	-
569vw	570vw	-	565w	566w	-
724w	721w	-	-	-	-
740w	741w	-	740vs	740vs	-
-	-	-	829w	830w	-
890vw	890vw	-	887w	906w	19
936m	955s	19	926vw	955sh	29
972vw	1000sh	28	954s	978s	24
-	-	-	1053vw	1060sh	7
1152w	1190w	38	-	-	-
1168w	-	-	-	-	-
1206vw	1206vw	-	-	-	-
-	-	-	1270vw	1280vw	10
1300w	1310w	10	1290w	1298w	8
1650w	1650w	-	-	-	-
1695w	1695w	-	-	-	-
1885w	1883w	-	-	-	-
2165m	2180m	15	-	-	-
2347sh	2365w	18	-	-	-
2400m	2420m	20	-	-	-
2555w	2580w	25	-	-	-
2668vw	2680vw	12	-	-	-
-	-	-	3243vs	3244vs	-
3380vw	3380vw	-	3361vs	3362vs	-
3440vw	3435vw	-	3419vs	3421vs	-
3540s	3538s	-	-	-	-
3640m	3635m	-	3631vs	3631vs	-

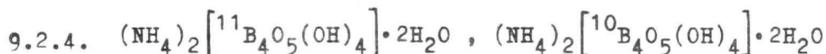


Die Ergebnisse der Infrarot - und Ramanspektren der beiden B - Isotope von Borax sind in Tabelle 58 wiedergegeben.

Tab. 58 : Infrarot - und Ramanlinien von $\text{Na}_2 \left[{}^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \right] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2 \left[{}^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \right] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

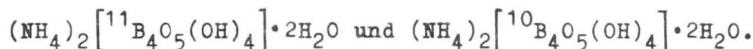
Infrarotspektren			Ramanspektren		
${}^{11}\text{B}$	${}^{10}\text{B}$	Δ	${}^{11}\text{B}$	${}^{10}\text{B}$	Δ
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
-	-	-	38w	38w	-
-	-	-	70w	70w	-
-	-	-	79s	80s	-
-	-	-	108m	108m	-
-	-	-	140w	140w	-
-	-	-	163w	163w	-
-	-	-	185vw	186vw	-
-	-	-	280vw	280vw	-
-	-	-	315vw	315vw	-
355vw	350vw	-	349s	349s	-
379vw	380vw	-	384m	386m	-
448w	450w	-	460m	461m	-
-	-	-	485vw	486vw	-
525m	530m	-	525vw	525vw	-
-	-	-	574vs	577vs	3
622m	620m	-	-	-	-
675w	680w	-	-	-	-
722vw	722vw	-	-	-	-
767w	770w	-	757m	756m	-
825m	820m	-	-	-	-
845sh	855vw	10	840m	850m	10
890w	908w	18	-	-	-
950m	950m	-	944s	950s	6
1000w	1000w	-	-	-	-
1030vw	1052vw	22	1032m	1059m	17
1075vw	1074vw	-	-	-	-
1128vw	1122vw	-	-	-	-
1155vw	1160vw	5	1156vw	1200vw	44
1210vw	1210vw	-	-	-	-
-	-	-	1330m	1372m	42
1407sh	1450vw	43	1400w	1435w	35

Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
1645w	1647w	-	-	-	-
-	-	-	1638w	1637w	-
2160w	2155w	-	-	-	-
2370w	2365w	-	-	-	-
2690vw	2670vw	-	-	-	-
3140vw	3150vw	-	-	-	-
3320w	3320w	-	3360sh	3360sh	-
-	-	-	3425vs	3425vs	-
3440w	3430w	-	3440vs	3440vs	-
3500vw	3497vw	-	3490sh	3490sh	-
3540w	3538w	-	3543s	3543s	-
3580vw	3580vw	-	3574vs	3575vs	-



Für die beiden B - Isotope des Ammoniumtetraborats sind die Ergebnisse der Schwingungsspektren in Tabelle 59 registriert.

Tab. 59: Linien der Schwingungsspektren von



Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
-	-	-	64s	64s	-
-	-	-	96vw	96vw	-
-	-	-	107vw	107vw	-
-	-	-	128w	128w	-
-	-	-	146w	146w	-
-	-	-	167m	165m	-

Infrarotspektren			Ramanspektren		
¹¹ B	¹⁰ B	Δ	¹¹ B	¹⁰ B	Δ
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
-	-	-	328vw	328vw	-
379w	372w	-	371vw	370vw	-
400w	400w	-	392m	392m	-
432w	428w	-	-	-	-
470vw	471vw	-	470m	470m	-
489w	489w	-	-	-	-
527s	530s	-	530m	532m	-
575s	580s	5	587vs	591vs	4
670m	675m	5	-	-	-
725m	730s	5	710w	731w	21
770w	770w	-	777s	776s	-
808s	815s	7	807vw	830vw	23
940s	940s	-	951s	952s	-
999m	1000m	-	-	-	-
1060w	-	-	1010s	1028s	18
1104w	1125w	11	1110w	1135w	25
-	-	-	1155w	1181w	26
1170m	1169w	-	-	-	-
1260w	1260w	-	1260w	1265w	-
-	-	-	1374s	1409s	35
-	-	-	1419w	1450w	31
1440w	1440w	-	-	-	-
-	-	-	1450vw	1468vw	18
1470m	1468m	-	-	-	-
-	-	-	1601vw	1600vw	-
1625m	1626m	-	1624w	1623w	-
1705m	1705m	-	1709s	1709s	-
-	-	-	1726m	1726m	-
1910s	1908s	-	1901w	1900w	-
-	-	-	2151vw	2150vw	-
2180w	2190w	10	-	-	-
-	-	-	2882vs	2875vs	7
3030w	3020w	-	3032vs	3035vs	-
3310w	3320w	-	3310vs	3310vs	-
3420w	3420w	-	3415vs	3411vs	-
-	-	-	3493vs	3494vs	-
3610m	3605m	-	3600vs	3600vs	-

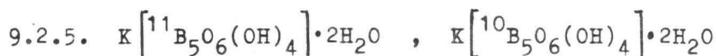


Tabelle 60 zeigt die Ergebnisse der Infrarot - und Raman -
spektren der beiden isotop markierten Kaliumpentaborate im
festen Zustand.

Tab. 60 : Infrarot - und Ramanlinien von $K[^{11}B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$
und $K[^{10}B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$.

Infrarotspektren			Ramanspektren		
^{11}B	^{10}B	Δ	^{11}B	^{10}B	Δ
Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Wellenzahl $[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Wellenzahl $[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
-	-	-	51vs	50vs	-
-	-	-	71m	70m	-
-	-	-	96vs	95vs	-
-	-	-	110vs	109vs	-
-	-	-	135vw	138vw	-
-	-	-	152vw	153vw	-
-	-	-	206vw	205vw	-
-	-	-	295w	299w	-
370s	371s	-	370w	370w	-
450s	457s	7	457m	459m	2
504s	510s	6	510m	512m	2
549vw	549vw	-	556vs	558vs	2
585m	596m	11	-	-	-
650vw	650vw	-	-	-	-
721m	721m	-	-	-	-
-	-	-	767s	767s	-
783s	791s	8	788m	794m	6
919s	946s	27	918s	921s	3
1021s	1033s	12	1024vw	1035vw	11
1099s	1108s	17	1099w	1103w	4
1245s	1258s	13	1250w	1262w	12
-	-	-	1361m	1410m	49
1415vw	1459vw	44	1409vw	1455vw	46
1445vw	1489w	44	1486m	1527m	41
1655m	1660m	-	-	-	-
1769vw	1779vw	10	-	-	-
1790vw	-	-	-	-	-
1850w	1850w	-	-	-	-
1950w	1979w	29	-	-	-

Infrarotspektren			Ramanspektren		
^{11}B	^{10}B	Δ	^{11}B	^{10}B	Δ
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
2180w	2180w	-	-	-	-
2475w	2490w	15	-	-	-
3045w	3048w	-	3050s	3050s	-
3370m	3378m	-	3365vs	3365vs	-
3450w	3460w	-	3434vs	3435vs	-

9.3. Die Ramanspektren der gesättigten Lösungen von
 $(\text{NH}_4)_2 [^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 [^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In Tabelle 61 sind die Linien der Ramanspektren der gesättigten wässrigen Lösungen der beiden isotop markierten Ammoniumtetraborate tabelliert. Um alle in der Lösung auftretenden Linien zu erhalten, sind die Spektren der Lösungen sowohl bei pH 9,3 als auch bei pH 7 aufgenommen worden.

Tab. 61 : Linien der Ramanlösungsspektren von
 $(\text{NH}_4)_2 [^{11}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 [^{10}\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

^{11}B	^{10}B	Δ	}	pH 9,3
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$		
397vw	397vw	-	}	pH 9,3
497w	498w	-		
567s	570s	3		
613s	617s	4		
744s	744s	-		
877vs	877vs	-		
937w	946w	9		
960vw	964vw	4		
995vw	999vw	4		

^{11}B	^{10}B	Δ	
Wellenzahl	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	
432vw	432vw	-	} pH 7
494w	494w	-	
529m	532m	3	
759m	761m	2	
877vs	877vs	2	

9.4. Auswertung der Isotopenspektren.

Die Spektren der isotopen Moleküle von $\text{B}(\text{OH})_3$ und $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ sind nicht sehr aussagekräftig, da sie pro Molekül nur ein Boratom haben, das bei Bor - Sauerstoff - Schwingungen seine Lage nur unwesentlich verändert. So ist es zu erklären, daß hier kaum eindeutige Bandenverschiebungen zu beobachten sind.

Deutliche Bandenverschiebungen werden aber bei den Spektren der Polyborate beobachtet. Bei Deformations - und sym - metrischen Valenzschwingungen sollte natürlich keine Verschiebung der Banden eintreten, weil hier die Boratome nicht oder nur wenig an der Schwingung beteiligt sind. Bei asym - metrischen Valenzschwingungen wird eine eindeutige Wellenzahlveränderung festgestellt. Daß bei Polyboraten auch bei symmetrischen Deformations - und Valenzschwingungen Wellenzahlverschiebungen auftreten, hat seinen Grund in der Struktur der Tri - , Tetra - und Pentaboratmoleküle; die Boratome müssen einfach bei jeder Molekülschwingung ihre

Lage ändern. Dieses Verhalten wird auch in den Lösungs -
spektren der beiden isotop markierten Ammoniumtetraborate
deutlich; siehe Tabelle 61, Seite 173).

Im übrigen wird auf die Ergebnisse der Spektren der
isotop markierten Moleküle immer an den Stellen der
Diskussion zurückgegriffen werden, an denen es notwendig
erscheint.

10. Diskussion der getroffenen Bandenzuordnungen anhand sämtlicher aufgenommenen Infrarot - und Ramanfeststoff und - lösungsspektren.

Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden zu den einzelnen Molekülschwingungen ist sehr schwierig, besonders, wenn die Interpretation nur aufgrund des Spektrenvergleichs erfolgt. Es ist vor allem bei den kompliziert aufgebauten Molekülen der Polyborate größte Vorsicht geboten, da Täuschungen nur zu leicht möglich sind. Wird auf eine Berechnung der Normalschwingungen durch die Normalkoordinatenanalyse, bei der sich durch unkorrekte Behandlung des Stoffes allerdings auch große Fehler einschleichen können, verzichtet, so sollte alles nur erreichbare Informationsmaterial über die betreffende Substanz und Substanzklasse zusammengetragen werden. Zu diesem Zwecke ist zu Beginn der vorliegenden Arbeit auf Symmetrien und Strukturen der spektroskopisch untersuchten Verbindungen so ausführlich eingegangen worden. Die Spektren an Molekülen der Isotope ^{11}B und ^{10}B vervollständigen dieses Material. Es soll nun die Interpretation im einzelnen erfolgen.

Das Borsäuremolekül $\text{B}(\text{OH})_3$, das zur Punktgruppe C_{3h} gehört, soll insgesamt 10 Normalschwingungen ausführen können. Von diesen Schwingungen sollen vier nur raman-, vier infrarot- und ramanaktiv und zwei nur infrarotaktiv sein. Dazu kommen jedoch die Gitterschwingungen, denen der Bereich von 29 cm^{-1} ra bis 210 cm^{-1} ra zugeordnet wird. Die Bande bei 549 cm^{-1}

ir, die im Infrarotspektrum mit sehr starker Intensität auftritt, im Ramanspektrum dagegen fehlt, wird der Deformationsschwingung des dreibindigen Bors, $\delta\text{-B}_{(3)\text{-O}}$, zugeordnet. Dafür spricht, daß die Bande bei relativ niedriger Wellenzahl auftritt, wie es für leicht anregbare Deformationsschwingungen üblich ist. Daß die Schwingung bei 549 cm^{-1} ir ramaninaktiv ist, könnte ein weiteres Indiz sein; denn es ist zu erwarten, daß das Molekül $\text{B}(\text{OH})_3$, wenn es Deformationsschwingungen ausführt, keine Schwingungen mehr besitzt, die symmetrisch zu irgendeinem Symmetrielement verlaufen. Die Spektren von $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ und $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ zeigen für 549 cm^{-1} ir keine Verschiebung. Das Boratom ist also, wie es für die Deformationsschwingung anzunehmen ist, nicht an der Schwingung beteiligt. Für die Banden bei 650 cm^{-1} ir und 723 cm^{-1} ir wird der Zuordnung von Frey (41) gefolgt. Es ist zu bemerken, daß es sich bei 650 cm^{-1} ir um eine " out of plane " - Schwingung handeln muß, an der das Boratom beteiligt ist, weil für diese Bande immerhin eine Verschiebung von 20 Wellenzahlen bei den isotopen Molekülen notiert wird. Beide Banden sind nur infrarotaktiv. Die Schwingung bei 500 cm^{-1} ra, die nur ramanaktiv ist, könnte eine Valenzschwingung des dreibindigen Bors $\nu_{\text{B-B}}\text{-B}_{(3)\text{-O}}$ darstellen, die zu sämtlichen Symmetrieelementen des Kristallgitters symmetrisch verläuft. Sie kann durch die Wasserstoffbrückenbindungen, welche die B-O - Bindungskräfte schwächen, sehr leicht in einen angeregten Zustand versetzt werden. Für diesen Einfluß des Kristallgitters spricht, daß

die Linie bei 500 cm^{-1} ra in den Ramanlösungsspektren nur mit sehr geringer Intensität auftritt. Dieses ist verständlich, da in Lösungen die Wasserstoffbrückenbindungen weniger wirksam sind als im Kristallgitter. Daher muß also die Linie bei 500 cm^{-1} ra als Gitterschwingung verstanden werden. In keinem Ramanspektrum der anderen Substanzen wird diese Linie beobachtet; wohl aber zeigen alle Lösungsspektren diese Linie mit sehr schwacher Intensität. Die Frequenz bei 881 cm^{-1} ra, 885 cm^{-1} ir tritt im Ramanspektrum mit sehr starker, im Infrarotspektrum mit sehr viel schwächerer Intensität auf. Sie wird der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s\text{-B}(3)\text{-O}$ zugeordnet. Es kann sogar angenommen werden, daß es sich hierbei um die totalsymmetrische Schwingung des Moleküls $\text{B}(\text{OH})_3$ handelt, da die Linie 881 cm^{-1} ra sowohl in den Ramanfeststoff- als auch in den Ramanlösungsspektren die größte Intensität aller Bor-Sauerstoff-Schwingungen zeigt. Daß diese Bande 885 cm^{-1} ir, die ja infrarotinaktiv sein sollte, dennoch im Infrarotspektrum nachzuweisen ist, läßt sich vielleicht durch den Einfluß des Kristallgitters deuten. Für die infrarotaktive Bande bei 1120 cm^{-1} ir wird der Zuordnung von Frey (41) gefolgt. Die Frequenz bei 1168 cm^{-1} ra, 1193 cm^{-1} ir wird der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as}\text{-B}(3)\text{-O}$ zugeordnet. Auf eine asymmetrische Valenzschwingung deutet die größere Intensität dieser Bande im Infrarotspektrum als im Ramanspektrum. Die Spektren der isotopen Borsäuremoleküle zeigen auch eine Verschiebung um 8 Wellenzahlen. Die Linie bei 1375 cm^{-1} ra wird

ebenfalls einer asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as-B(3)-O}$ zugewiesen, weil diese Linie in den Spektren der isotopen Moleküle eine sehr deutliche Verschiebung von 44 cm^{-1} zeigt. Daß diese sehr schwache Bande im Infrarotspektrum nicht zu finden ist, kann daran liegen, daß sie verdeckt wird. Vielleicht wird sie auch durch die Schulter bei 1225 cm^{-1} ir angedeutet, die in den Isotopenspektren eine schwache Wellenzahlverschiebung zeigt. Für die Bande bei 1660 cm^{-1} ir wird eine Deformationsschwingung $\delta\text{-OH}$ angenommen, da in diesem Bereich nach Frey (41) bei wasserhaltigem Kaliumpentaborat die $\delta\text{-H-O-H}$ - Schwingung auftreten soll. Die Linie bei 2285 cm^{-1} ra wird einer Kombinationsschwingung $\nu_1\text{-OH} - \nu_s\text{-B(3)-O} = 3168 \text{ cm}^{-1} - 881 \text{ cm}^{-1} = 2287 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Die Schwingungen bei 3168 cm^{-1} ra, 3200 cm^{-1} ir, 3244 cm^{-1} ra, 3310 cm^{-1} ir und 3445 cm^{-1} ir werden als Valenzschwingungen der Hydroxylgruppen $\nu\text{-OH}$ gedeutet. Es können 10 infrarotaktive, 6 ramanaktive und 4 infrarot- und ramanaktive Schwingungen zugeordnet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Berechnungen einigermaßen überein. Daß tatsächlich mehr Schwingungen gefunden werden, liegt an der primitiven Art der Rechnung, bei welcher der Einfluß des Kristallgitters nicht berücksichtigt worden ist.

Für das Molekül $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ können alle wesentlichen Linien des Ramanspektrums gedeutet werden. Für das zugrundeliegende einfache Ion BO_4^{5-} (siehe Kap. 4.2.), das zur Punktgruppe T_d gehört, beträgt die Zahl der Normalschwingungen vier. Von diesen vier Normalschwingungen, die alle raman-

aktiv sind, sind aber nur zwei infrarotaktiv. Daß trotzdem alle Banden im Infrarotspektrum wiedergefunden werden, liegt am Einfluß der Gitterkräfte, die eine Symmetrierniedrigung bewirken. Die Linien von 42 cm^{-1} ra bis 254 cm^{-1} ra werden den Gitterschwingungen zugeordnet. Die Linie bei 520 cm^{-1} ra, 528 cm^{-1} ir wird der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta_{\text{S-B}(4)}-0$ des Tetraeders zugeordnet, weil eine solche Schwingung leicht anregbar sein dürfte und außerdem sowohl im Raman - als auch im Infrarotspektrum mit etwa gleich starker Intensität auftaucht. Die Linie bei 738 cm^{-1} ra, 738 cm^{-1} ir wird als totalsymmetrische Schwingung des vier - bindigen Bors $\nu_{\text{S-B}(4)}-0$ gedeutet. Dafür spricht, daß diese Linie in den Ramanfeststoff- und - lösungsspektren als intensivste Linie auftaucht, im Infrarotspektrum aber nur schwache Intensität besitzt. Die Wellenzahl 952 cm^{-1} ra, 933 cm^{-1} ir wird der asymmetrischen Deformationsschwingung $\delta_{\text{as-B}(4)}-0$ zugeordnet. Darauf deutet auch die Verschiebung der Bande in den Isotopenspektren. Die Linie bei 1053 cm^{-1} ra, 1033 cm^{-1} ir sollte zur asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{as-B}(4)}-0$ gehören, denn es wird eine deutliche Wellenzahl - verschiebung in den Spektren der isotop markierten Moleküle beobachtet. Auch Devarajan (22) hat für das Kaliumpenta - borat die Lage dieser Linie durch Normalkoordinatenanalyse berechnet. Die Banden oberhalb 3000 cm^{-1} werden den OH - Valenzschwingungen zugeordnet.

Die Identifikation der Banden in den Schwingungs - spektren der untersuchten Tetra - und Pentaborate erfolgt

durch Spektrenvergleich so, daß die Frequenzen, welche bei gleichen oder ähnlichen Wellenzahlen wie bei $B(OH)_3$ und $Na[B(OH)_4]$ liegen, den gleichen Schwingungsformen zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird noch erleichtert durch die Bandenverschiebungen in den Spektren der isotop markierten Moleküle, besonders für die Schwingungen $\nu_{as-B(4)}-O$, $\nu_{as-B(4)}-O$ und $\nu_{as-B(3)}-O$. Daß es bei den Polyboraten zu Wellenzahlverschiebungen kommen kann und auch kommt, ist klar, weil der Bindungscharakter von drei- und vierbindigem Bor hier anders ist als in den Molekülen $B(OH)_3$ und $Na[B(OH)_4]$. Die Symmetriebetrachtungen an den zugrunde liegenden einfachen Ionen $B_4O_9^{6-}$ und $B_5O_{10}^{5-}$ helfen bei der Zuordnung nicht viel, da die Moleküle zu kompliziert aufgebaut sind. Dagegen hat Frey (41) für das Kaliumpentaborat bereits eine exakte Betrachtung durchgeführt. Mit deren Hilfe können eine ganze Reihe von Absorptionsfrequenzen zugeordnet werden. Jedoch existieren daneben einige für die Polyborate sehr wichtige intensitätsstarke und charakteristische Gruppenfrequenzen, die in den Tabellen als Pulsationsschwingungen ν_P bezeichnet werden. Diese Pulsationsschwingungen sind Schwingungen des gesamten Polyboratanions und treten als quasi-totalsymmetrische Schwingungen in den Ramanspektren mit maximaler Intensität auf. Daß diese Pulsationsschwingungen nicht eindeutig totalsymmetrisch verlaufen, ist aus den Spektren der isotop markierten Moleküle zu entnehmen. Es kommt in diesem Falle nämlich zu einer geringen Wellenzahlverschiebung, was auf

eine Beteiligung des Boratoms an der Schwingung hindeutet. Diese charakteristische Gruppenfrequenz liegt für Borax bei 576 cm^{-1} ra und für Ammoniumtetraborat bei 587 cm^{-1} ra. Die Wellenzahlverschiebung ist durch die unterschiedliche Struktur beider Verbindungen zu erklären. In den Raman - Lösungsspektren, in denen kein Kristallstruktureinfluß mehr eintritt, ist die " Tetraborat - Pulsationsschwingung " sogar bei 567 cm^{-1} ra zu finden. Die Lage dieser Linie stellt eine gute Möglichkeit dar, unbekannte Verbindungen als Tetraborat zu charakterisieren. Intensität und Verschiebung der Linie lassen dann sogar einige Rückschlüsse auf die Struktur der Substanz zu.

Für die Pentaborate ist die Pulsationsfrequenz in den Ramanlösungsspektren bei 527 cm^{-1} ra zu finden; für das feste $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ liegt sie bei 529 cm^{-1} ra, für $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 553 cm^{-1} ra, für $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 556 cm^{-1} ra, für $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ bei 558 cm^{-1} ra und für $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ bei 553 cm^{-1} ra. Der Schwingungsbereich zwischen 2000 cm^{-1} und etwa 2800 cm^{-1} läßt sich nur sehr schwer deuten. Hier liegen sicher Ober- und Kombinationsschwingungen vor.

Die Verbindungsklasse der Ammoniumborate zeigt in den Spektren natürlich noch N-H - Schwingungen. Die N-H - Valenzschwingungen ab 3000 cm^{-1} sind nach Tabellen zugeordnet worden (56).

Nach der Interpretation der Feststoffspektren kann nun noch die Art der Schwingung in den Ramanlösungsspektren

bestimmt werden. Durch Spektrenvergleich können alle Linien bis auf die bei 393, 435 und 455 cm^{-1} zugeordnet werden. Obwohl eine Reihe von Banden gar nicht, andere nur unter Vorbehalt identifiziert werden konnten, ist insgesamt eine Zuordnung der wesentlichen Frequenzen im Bor - Sauerstoff - Schwingungsbereich sehr gut und sicher gelungen. Durch diese Zuordnungen wird es möglich sein, unbekannte Bor - Sauerstoff - Verbindungen zu identifizieren und Aussagen über ihre Strukturen zu machen. Dabei ist zu beachten, daß die Ramanspektroskopie der Infrarotspektroskopie überlegen ist, denn gerade die charakteristischen Bor - Sauerstoff - Schwingungen sind als besonders deutliche Linien in den Ramanspektren zu sehen.

11. Auswertung der Schwingungsspektren unter Berücksichtigung der Molekül- und Kristallstrukturen.

Für das Verständnis und die Interpretation von Schwingungsspektren ist die Kenntnis der Struktur der spektroskopierten Substanz unbedingt erforderlich. Umgekehrt ist es durchaus möglich, vom Schwingungsspektrum auf einige Struktureigenschaften zu schließen, wenn auch stets mit einiger Unsicherheit. Diese Unsicherheit wird umso kleiner, je mehr man über mögliche Struktureinflüsse auf die erhaltenen Spektren weiß. Es sollen nun die Infrarot- und Ramanspektren der Reihe nach unter Berücksichtigung der Molekül- und Kristallstrukturen beschrieben werden.

Im Borsäurekristall hat das $B(OH)_3$ -Molekül relativ viele Möglichkeiten, Schwingungen auszuführen. Daß es sich bei diesen Schwingungen größtenteils um Normalschwingungen des $B(OH)_3$ -Moleküls handelt, bringen die Schwingungsspektren zum Ausdruck. Wie im Kapitel 10. bereits erwähnt, stimmt die Anzahl der identifizierten Banden mit der Anzahl der berechneten ziemlich gut überein. Daraus folgt, daß die Gitterkräfte im Borsäurekristall nicht sehr stark sind. Für schwache Gitterkräfte spricht ebenfalls, daß die Linie bei 881 cm^{-1} im Ramanfeststoffspektrum, die als $\nu_{s-B(3)-O}$ -Schwingung charakterisiert wird, im Lösungsspektrum nur um vier Wellenzahlen niedriger auftritt, nämlich bei 877 cm^{-1} ra. Gleiches gilt auch für die Linie bei 500 cm^{-1} ra im Feststoffspektrum, welche im Lösungsspektrum bei 495 cm^{-1} ra

auftritt. Daß die Linie bei 500 cm^{-1} ra, die einer Schwingung $\nu_{\text{B}-\text{B}(3)-\text{O}}$ zugeordnet wird, im Feststoffspektrum eine wesentlich größere Intensität als im Lösungsspektrum zeigt, kann mit einer größeren "Konzentration" an Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall begründet werden. Auf die schwachen Gitterkräfte deuten ebenfalls das Auftreten von "out of plane" - Schwingungen bei 650 cm^{-1} ir und 723 cm^{-1} ir mit ziemlich starker Intensität sowie die auch sehr intensive Deformationsschwingung bei 549 cm^{-1} ir hin. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Borsäure belegen diese Deutung der Schwingungsspektren. Die Struktur der Borsäure besteht nämlich tatsächlich nur aus isolierten $\text{B}(\text{OH})_3$ - Molekülen, die ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Schichten verbunden sind. Zwischen den einzelnen Lagen sind nur die sehr schwachen van der Waals - Kräfte wirksam, was in den Spektren zum Auftreten der "out of plane" - Schwingungen führt.

Für die Verbindung $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ liegt keine exakte Röntgenstrukturanalyse vor. Es muß deshalb auf die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Struktur des $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurückgegriffen werden. Da beide Substanzen zum triklinen Kristallsystem gehören, kann angenommen werden, daß sie trotz des fehlenden Kristallwassers ähnlich aufgebaut sind. Die Struktur des $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus diskreten $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Tetraedern. Wird das gleiche für die Struktur des $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ angenommen, so sollten im Schwingungsspektrum die vier charakteristischen Normal -

schwingungen des zugrunde liegenden BO_4^{5-} - Ions gefunden werden. Das ist auch deshalb wahrscheinlich, weil in der spektroskopierten Substanz aufgrund des fehlenden Kristallwassers Wasserstoffbrückenbindungen nur in geringem Maße vorliegen können. Das Infrarot - und Ramanspektrum des festen $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ zeigen nun, daß im Bor - Sauerstoff - Schwingungsbereich tatsächlich alle für einen BO_4^{5-} - Tetraeder möglichen Normalschwingungen zugeordnet werden können. Daneben treten natürlich noch die OH - Valenz - und die Gitterschwingungen auf. Das Ramanlösungsspektrum der Substanz zeigt nur die symmetrische Valenz - und die symmetrische Deformationsschwingung. Das Infrarotspektrum des $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ zeigt im Bereich von 2165 cm^{-1} bis 2668 cm^{-1} noch einige Banden von mittlerer bis schwacher Intensität, welche im Ramanspektrum nicht vorhanden sind. Aufgrund dieser Tatsache und der, daß in den Infrarotspektren der isotop markierten Moleküle Wellenzahlverschiebungen aller dieser Banden auftreten, steht zu vermuten, daß es sich hier um asymmetrische B-O - Valenzschwingungen handelt, die wegen spezieller Struktureigenschaften angeregt werden. Es kann sich hierbei beispielsweise um Wasserstoffbrückenbindungen handeln, die jedoch nur zwischen zwei oder drei Hydroxylgruppen zweier $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Tetraeder ausgebildet werden und so die Symmetrie der Bindungskräfte im Tetraeder stören. An diesem Beispiel wird deutlich, wie auch aus dem Schwingungsspektrum auf Strukturparameter geschlossen werden kann.

Aus der Molekülsymmetrie des den Tetraboraten zugrunde liegenden $B_4O_9^{6-}$ - Ions berechnen sich 33 Normalschwingungen, von denen nur sechs nicht infrarotaktiv sind. Das Infrarot - und Ramanspektrum des Borax zeigen längst nicht so viele Linien im Bor - Sauerstoff - Schwingungsbereich, wie für ein isoliertes Molekül zu erwarten wären. Begründet wird dieses damit, daß durch das Kristallgitter zahlreiche Schwingungen gehemmt sind. Wird die bekannte Struktur des Borax betrachtet, so ist der Grund für die Hemmung von Schwingungen in den zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen, die eine oktaedrische Anordnung der Wassermoleküle veranlassen. In die Ketten von solchen Oktaedern sind die isolierten Tetraborationen eingeordnet. Diese Anordnung des von Wasser - polyedern umgebenen $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ - Ions läßt schon aus räumlichen Gründen eine Hemmung der B-O - Schwingungen erwarten. Betrachtet man zunächst die beiden dreibindigen Boratome des Tetraborats, so fällt auf, daß die Deformationsschwingung $\delta-B_{(3)}-O$ nicht mehr auftritt. Dieses ist verständlich, weil das Ringgerüst des Tetraborats diese Schwingungen sehr stark erschweren oder sogar verbieten muß. Verantwortlich dafür ist sicher die sehr große Ring - spannung im $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ - Ion. Aus diesem Grund und auch aus räumlichen Gründen, die ihre Ursachen im Kristallgitter haben, wird die Valenzschwingung $\nu_s-B_{(3)}-O$ ebenfalls erschwert, was zu einer Verschiebung dieser Bande zu höheren Wellenzahlen (950 cm^{-1} ir, 947 cm^{-1} ra) gegenüber dem Borsäurespektrum (881 cm^{-1} ra) führt. Daß die " out of

plane " - Schwingungen bei 620 cm^{-1} ir und 723 cm^{-1} ir nicht erschwert werden, läßt sich zum einen dadurch erklären, daß diesen Schwingungen nicht räumliche Faktoren im Wege stehen, zum anderen, daß sie durch die Schwingungen der beiden vier - bindigen Boratome im Tetraboration noch unterstützt werden; die Bande bei 620 cm^{-1} ir erscheint so um 30 Wellenzahlen niedriger als im Borsäurespektrum. Auch für die beiden vier - bindigen Boratome des $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ - Ions im Borax werden einige Schwingungen stark erschwert. Die symmetrische Va - lenzschwingung $\nu_{\text{B}-\text{B}(4)-\text{O}}$ bei 765 cm^{-1} ir, 760 cm^{-1} ra er - scheint bei einer sehr viel höheren Wellenzahl als in den Spektren von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. Erklärt wird das Erschweren dieser Schwingung durch den Einfluß des Ringgerüstes; vor allem das Brückensauerstoffatom dürfte hier verantwortlich sein. Zum anderen werden andere Schwingungen wie die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}-\text{B}(4)-\text{O}}$ bei 1039 cm^{-1} ra, 1035 cm^{-1} ir und die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_{\text{S}-\text{B}(4)-\text{O}}$ bei 523 cm^{-1} ra, 530 cm^{-1} ir nicht stärker gehindert als beim $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. Für beide Schwingungen kann man sich dieses Verhalten so verdeutlichen, daß die beiden Bortetraeder des $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ mit genau entgegengesetzter Phase schwingen und auf diese Weise keine Hinderung auftritt. Aus dem gleichen Grund ist anzunehmen, daß die asymmetrische Defor - mationsschwingung sehr stark gehemmt ist; sie ist in den Spektren auch nicht gefunden worden.

Bis jetzt ist noch nicht auf die Pulsationsschwingung $\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ bei 576 cm^{-1} ra eingegangen worden. Dieses

soll nun im Vergleich mit der Pulsationsschwingung des Ammoniumtetraborats bei 587 cm^{-1} ra geschehen. Die Pulsationsschwingung $\nu_P - [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ des Ammoniumtetraborats liegt bei einer höheren Wellenzahl als die des Borax. Zu erklären ist die schwerere Anregbarkeit dieser Schwingung mit Hilfe der Struktur des Ammoniumtetraborats, die im Rahmen dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden ist (Kap. 6.). Die Ringsauerstoffatome der Tetra - borateinheiten im Ammoniumtetraborat werden durch ein Ge - flecht von Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von den Ammoniumgruppen, in ihren Schwingungen gehindert. In der Natriumverbindung Borax ist dies nicht der Fall. Eine andere Auffälligkeit in den Spektren beider Substanzen ist, daß die symmetrische Valenzschwingung $\nu_S - \text{B}(4) - \text{O}$ beim Ammoniumtetra - borat bei 778 cm^{-1} ra, 772 cm^{-1} ir, also bei höheren Wellen - zahlen, erscheint als dieses bei Borax der Fall ist, wo $\nu_S - \text{B}(4) - \text{O}$ bei 760 cm^{-1} ra, 765 cm^{-1} ir auftritt. Erklärt werden kann dieses damit, daß die Bindungen der OH - Gruppen der beiden vierbindigen Boratome beim Ammoniumtetraborat durch Wasserstoffbrücken weniger stark geschwächt werden als bei Borax. Dafür spricht auch, daß die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as} - \text{B}(4) - \text{O}$ bei Ammoniumtetraborat bei 1013 cm^{-1} ra, also bei geringerer Wellenzahl als bei Borax, auftritt, bei dem diese Schwingung bei 1039 cm^{-1} ra liegt.

Die Symmetriebetrachtungen am den Pentaboraten zugrunde liegenden Ion $\text{B}_5\text{O}_{10}^{5-}$ zeigen, daß für den Bor - Sauerstoff - Schwingungsbereich 28 Normalschwingungen zu erwarten sind.

Davon sind 18 Normalschwingungen nur infrarot - und 25 ramanaktiv. Der Grundkörper aller Pentaborate, das $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ion, ist in allen Verbindungen fast gleich aufgebaut. Er stellt immer einen Doppelring dar, der aus einem BO_4 - Tetraeder und vier BO_3 - Dreiecken aufgebaut ist. In den verschiedenen bekannten Pentaboraten ist dieser Grundkörper nur unterschiedlich in das Kristallgitter eingebaut und deswegen mehr oder weniger stark verzerrt und in seinen Schwingungen gehemmt.

Im Molekül des $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird ein Natriumion oktaedrisch von vier Wassermolekülen und zwei Hydroxylgruppen umgeben; das andere Natriumion in der asymmetrischen Einheit ist tetraedrisch mit zwei Wassermolekülen und zwei Hydroxylgruppen koordiniert. Die Pentaborationen und die Natriumkoordinationspolyeder werden durch ein komplexes System von Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Dieses System der Wasserstoffbrückenbindungen dokumentiert sich in den Schwingungsspektren des Natriumpentaborats durch das Auftreten zahlreicher OH - Valenzschwingungen. Werden zunächst wieder die Schwingungen der dreibindigen Boratome betrachtet, so fällt auf, daß die symmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{B}-\text{B}(3)-\text{O}}$ bei 938 cm^{-1} ir, 921 cm^{-1} ra längst nicht so starker Anregungsenergie bedarf wie dieses bei den Tetraboraten der Fall ist. Gleiches bringen auch die Ramanlösungsspektren zum Ausdruck, in denen die $\nu_{\text{B}-\text{B}(3)-\text{O}}$ - Schwingung der Pentaborate bei etwa 918 cm^{-1} zu finden ist. Daß die Resonanzenergie dieser Schwingung für das Penta -

boration geringer als für das Tetraboration ist, erklärt sich durch die wesentlich geringere Ringspannung der beiden Ringe, aus denen das Pentaboration aufgebaut ist. Die Schwingung ist also dadurch weniger stark gehindert. Daß auch das Kristallgitter keine merkliche zusätzliche Schwingungshemmung schafft, ist daran zu erkennen, daß die $\nu_{\text{B}(3)}-\text{O}$ - Schwingung in den Lösungsspektren bei nicht sehr viel geringeren Energien als im Feststoffspektrum auftritt. Dafür, daß die dreibindigen Boratome im Pentaboration nicht so stark wie im Tetraboration am Schwingen gehindert werden, spricht auch, daß im Feststoffspektrum des $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Schwingung bei 559 cm^{-1} ir als $\delta-\text{B}(3)-\text{O}$ identifiziert werden kann. Andererseits ist die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}-\text{B}(3)-\text{O}$ erst bei wesentlich höheren Wellenzahlen als bei den Tetraboraten, nämlich bei 1368 cm^{-1} ra, 1400 cm^{-1} ra, zu finden. Diese höhere Anregungsenergie ist wieder durch den Einfluß des Ringgerüsts zu erklären, wie man sich an einem Bild leicht verdeutlichen kann. Die symmetrische Valenzschwingung des vierbindigen Bortetraeders $\nu_{\text{B}(4)}-\text{O}$ bei 781 cm^{-1} ir, 771 cm^{-1} ra erscheint bei etwas höheren Wellenzahlen als bei den Tetraboraten. Ein Modell macht dies anschaulich klar, denn die beiden Ringe des Pentaborations erschweren die Valenzschwingung des vierbindigen Bors. Dagegen werden für die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-\text{O}$ sogar zwei Banden gefunden; eine infrarotaktive bei 1021 cm^{-1} , die andere bei 1150 cm^{-1} ir, 1145 cm^{-1} ra, die infrarot- und

ramanaktiv ist. Die asymmetrische Deformationsschwingung $\delta_{as-B(4)-O}$ kann wie bei den Tetraboraten nicht gefunden werden. Dagegen erscheint die symmetrische Deformationsschwingung bereits bei 490 cm^{-1} ir. Dieses Verhalten ist ebenfalls in der Molekülstruktur des Pentaborates begründet.

Werden nun die Schwingungsspektren des $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ betrachtet, so findet man im wesentlichen die gleichen Schwingungen mit fast den gleichen Bandenlagen wie beim Natriumpentaborat vor. Das deutet darauf, daß die $[B_5O_6(OH)_4]^-$ - Ionen bei beiden Verbindungen ziemlich ähnlich in das Kristallgitter eingebaut sein müssen. Ein Vergleich der Strukturen beider Substanzen bestätigt diese Annahme. Nur die Wasserstoffbrücken müssen anders gebunden sein, was die Ramanfeststoffspektren der beiden Verbindungen besonders deutlich zeigen.

Bezieht man nun die Ammoniumpentaborate mit in den Vergleich ein, so werden in den Schwingungsspektren dieser Verbindungsklasse doch einige Auffälligkeiten beobachtet. So tritt die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s-B(3)-O$ beim Mineral Ammonioborit $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 0,67H_2O$, im Gegensatz zu den anderen beiden Ammoniumpentaboraten, erst bei 923 cm^{-1} ra, 930 cm^{-1} ir auf. Ein Blick auf die Struktur des Ammonioborits macht dieses verständlich (Kap. 5.7.). Die drei bindigen Boratome einer Pentaborateinheit sind nämlich über B-O-B - Brücken mit den dreibindigen Boratomen einer anderen Pentaborateinheit verbunden, was eine Schwingung erschwert. Vor allem überrascht aber das Auftreten der asymmetrischen

Deformationsschwingung beim $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ bei 937 cm^{-1} ra und beim $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ bei 939 cm^{-1} ra. Die Strukturen dieser beiden wasserärmeren Verbindungen erklären die leichte Anregbarkeit jener sonst bei Pentaboraten nicht beobachteten Schwingung durch die zahlreichen kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Bausteinen des Kristallgitters. Für diese Deutung spricht auch, daß beim wasserreicheren $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das ein Inselborat ist, die $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ - Schwingung nicht gefunden wird. Außerdem treten in den Schwingungsspektren der Ammoniumpentaborate natürlich noch die N-H - Schwingungsbanden auf. Daß manche Ammoniak - Wasserstoff - Schwingungen bei einigen Verbindungen fehlen, bei anderen vorhanden sind, hängt mit dem Einbau der Ammoniumionen in den Kristall zusammen. Eine Interpretation dieser Banden im einzelnen vorzunehmen, ist sehr schwer, da die N-H - Absorptionen oft von OH - Banden verdeckt werden oder mit diesen zusammenfallen.

Bis jetzt ist noch nicht auf die für das $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Ion sehr wichtige und charakteristische Pulsations - schwingung $\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ eingegangen worden. Dies soll für alle Pentaborate im Zusammenhang geschehen. Die charakteristische Pulsationsschwingung $\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, die in allen Ramanspektren der Pentaborate nur mit etwas verschobener Lage in sehr starker Intensität registriert wird, kann Auskunft darüber geben, wie das Pentaboration in das Kristallgitter eingebaut ist. Beim Natriumpentaborat erscheint die Linie für $\nu_{\text{P}}\text{-}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ bei der niedrigsten

Wellenzahl für alle spektroskopierten Pentaborate, nämlich bei 529 cm^{-1} ra. Das ist auch genau die Wellenzahl, mit der diese Schwingung in den Ramanlösungsspektren registriert wird. Auf die Struktur des Natriumpentaborats bezogen bedeutet dieses, daß hier die $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Gruppe so in den Kristall eingebaut sein muß, daß trotz der Wasserstoffbrückenbindungen genau wie in wäßriger Lösung eine relativ ungehinderte Gerüstschwingung des Ions möglich ist. Für alle anderen Pentaborate erscheint die Pulsationsschwingung bei fast gleichen Wellenzahlen, nämlich ungefähr bei 553 cm^{-1} ra. Das bedeutet, daß in diesen Substanzen die $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ - Gruppe fast gleich in die Kristallgitter eingebaut ist, d.h. sie wird nicht durch räumliche Einflüsse in ihrer Gruppenschwingung gehindert.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß es keine allgemeingültigen Regeln gibt, nach denen Schwingungsspektren von Boraten interpretiert werden können. Auch bei Kenntnis der Struktur der spektroskopierten Substanz bleibt immer eine gewisse Unsicherheit für die Zuordnung einiger Schwingungsbanden. Man wird immer von Fall zu Fall oder besser von Substanz zu Substanz erneut entscheiden müssen, welche Wellenzahlen zu welchen Schwingungen gehören und wie sich ein Struktureinfluß bemerkbar machen kann. Nur wenn ein großer Erfahrungsschatz zur Verfügung steht, also wenn man die erhaltenen Spektren einer Verbindungsklasse von allen Seiten genügend durchleuchtet hat, wie es in dieser Arbeit versucht worden ist, wird man zu einigen brauchbaren Aus -

sagen kommen. Doch ist auch hier die nötige Vorsicht nicht zu vergessen. In diesem Sinne sollen die im vorangegangenen angestellten Betrachtungen verstanden sein.

12. Die ^{11}B - NMR - Spektroskopie.

Die hochauflösende ^{11}B - NMR - Spektroskopie an wäßrigen Polyboratlösungen wird schon eine Reihe von Jahren betrieben. Die dabei erhaltenen Ergebnisse und die geführten Diskussionen kommen teilweise zu recht unterschiedlichen und auch widersprüchlichen Aussagen. Onak et al. (60) berichten, daß die chemischen Verschiebungen des NMR - Signals für das Orthoboration $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ mit ausschließlich vierbindigem Bor $\delta = 1,3$ ppm, für $\text{K}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ $\delta = -7,5 \pm 1,0$ ppm, für $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ $\delta = -10,3$ ppm und für $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ $\delta = -13,0$ ppm betragen. Das Natriumpentaborat soll zwei Signale bei $\delta = -1,3 \pm 1,0$ ppm und $\delta = -14,4 \pm 1,0$ ppm, die Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ mit ausschließlich dreibindigem Bor nur ein Signal bei $\delta = -18,8 \pm 1,0$ ppm liefern; als externer Standard ist $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ verwendet worden. Momii und Nachtrieb (61), die in ihrer Arbeit die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung der ^{11}B - NMR - Signale in wäßrigen Lösungen von Natrium - und Kalium - metaboraten, - tetraboraten und - pentaboraten gemessen haben, konnten zwischen 0,090M und 0,900M keine Konzentrationsabhängigkeit feststellen. Nach ihren Angaben beträgt die chemische Verschiebung für $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ $\delta = 17,4 \pm 0,5$ ppm, für $\text{K}[\text{B}_5(\text{OH})_4]$ $\delta = 15,5 \pm 0,5$ ppm und für $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ $\delta = 8,7$ ppm gegen den Standard $\text{B}(\text{OH})_3$. Auch Momii und Nachtrieb finden dann für $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ zwei Resonanz - signale, von denen das eine bei $\delta = 15,0$ ppm dem Penta -

boration $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, das andere bei $\delta = 1,1$ ppm dem Gleichgewicht zwischen den Ionen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ und $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ sowie dem Molekül $\text{B}(\text{OH})_3$ zugeordnet wird; als externer Standard wurde in diesem Falle eine gesättigte Lösung von $\text{B}(\text{OH})_3$ in D_2O verwendet. Die starke pH - Abhängigkeit der ^{11}B - NMR - Verschiebungen wurde von Mooney et al. (62, 63) untersucht. Die Messungen wurden an wäßrigen Natriumtetraboratlösungen (50g/l) zwischen pH 2 und pH 12 bei 12,83 Mc/sec gegen $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard durchgeführt. Es ist nur ein Resonanzsignal erhalten worden, welches ein schnell sich einstellendes Gleichgewicht andeutet. Die chemische Verschiebung liegt bei $\delta = -18,8$ ppm für pH 7 und bei $\delta = -3,15$ ppm für pH 10. Im Jahre 1972 sind erneut ^{11}B - NMR - spektroskopische Untersuchungen von Smith und Wiersema (64) vorgenommen worden. Die Messungen wurden mit 80 MHz an Polyboraten mit verschiedenen $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ - Verhältnissen, sowie an $5\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das im Text als Kaliumtetraborat bezeichnet wurde, durchgeführt. Die ^{11}B - NMR - Spektren zeigten beim Kaliumsalz bei hohen Konzentrationen zwei Signale, die dem Tri - und Pentaboration zugeschrieben wurden. Bei 0,1M bis 0,5M Boraxlösungen ist sogar von drei Signalen berichtet worden, welche 1973 in den ^{11}B - NMR - Spektren von wäßrigen Lösungen von 0,03M bis 2,82M $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ und 0,079M bis 2,99M $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_4]$ von Covington und Newman nicht entdeckt werden konnten (65). Die chemischen Verschiebungen zeigten in der letztgenannten Arbeit keine Abhängigkeit vom Kation

und nur eine leichte Abhängigkeit von der Konzentration oberhalb von 0,8M $\delta = -0,72$ ppm. Unterhalb von 0,8M wird eine schnell wachsende Verschiebung zu niedrigerem Feld mit abnehmender Konzentration beobachtet. Diese Verschiebung wird einem schnellen Austauschgleichgewicht zwischen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ionen und H_3BO_3 zugeordnet. Hier ist jedoch zu bemerken, daß auch bei reinen Lösungen von Metaboraten eine Polyboratbildung nicht ausgeschlossen werden kann. In neueren Arbeiten wurde nicht mehr über das Phänomen zweier ^{11}B - NMR - Signale berichtet (66).

Die herrschende Unklarheit in der Literatur gab Veranlassung, die wäßrigen Polyboratlösungen einer erneuten ^{11}B - NMR - spektroskopischen Untersuchung zu unterwerfen (67).

12.1. Allgemeines

Die in dieser Arbeit untersuchten Lösungen sind durch Lösen der betreffenden Substanz in D_2O hergestellt worden. Die Konzentrationen der Lösungen sind in molar an Bor angegeben. Borax ist zu einer 0,5M Lösung in D_2O gelöst worden; der pH - Wert ist danach durch Zugabe von 37%-iger DCl und 40%-iger NaOD von 0,5 bis 13,8 variiert worden. Da Borax nicht so gut in Wasser löslich ist, hat es sich als günstig erwiesen, zum Erreichen höherer Konzentrationen

1M und 2M Lösungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in D_2O herzustellen. Aus den Ergebnissen der Ramanlösungsspektren an wäßrigen Polyboratlösungen (siehe Kapitel 8.3.1.2.) ist bekannt, daß die Hydrolyse dieser Substanz bei gleichem pH - Wert und gleicher Konzentration zum gleichen Hydrolyseprodukt führt wie die Hydrolyse von Borax (68). Außerdem ist eine gesättigte Lösung des Ammoniumtetra - borats durch Zugabe von DCl auf pH 7 eingestellt und vermessen worden. Schließlich sind von den Lösungen der Verbindungen $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls die ^{11}B - NMR - Spektren registriert worden. Alle Lösungen sind sowohl gegen den dreibindigen Standard $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ als auch gegen den vier - bindigen Standard $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard vermessen worden. Wegen der Breite der erhaltenen Resonanz - signale kann die chemische Verschiebung nur auf $\pm 0,5$ ppm genau angegeben werden. Sämtliche ^{11}B - NMR - Spektren sind mit einem Varian XL-100 - NMR - Spektrometer bei 60 MHz mit einem Fouriertransformationsaufsatz aufgenommen worden.

12.2. Die pH - Abhängigkeit der ^{11}B - NMR - Signale einer 0,5M Boraxlösung.

Zunächst wird auf die Resultate der pH - Abhängigkeit eingegangen. Die Tabelle 62 zeigt die chemische Verschiebung des ^{11}B - NMR - Signals in Abhängigkeit vom pH - Wert. Die ^{11}B - NMR - Spektren enthalten nur ein Signal neben dem des Standards.

pH	δ [ppm]	pH	δ [ppm]
0,5	21,17	8,1	18,50
2,1	21,17	9,1	10,00
4,1	21,17	10,1	5,33
6,1	21,00	11,6	2,17
7,0	20,70	13,8	1,83

Tab. 62 : pH - Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der ^{11}B - NMR - Signale einer 0,5M Boraxlösung gegen $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Sehr anschaulich lassen sich diese Meßergebnisse in einem Diagramm darstellen, in welchem die chemische Verschiebung gegen den pH - Wert aufgetragen wird (siehe Abb. 52).

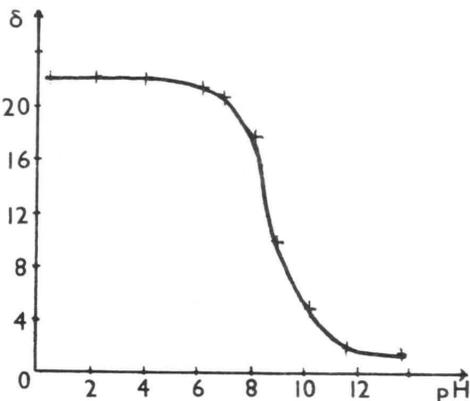


Abb. 52 , Die chemische Verschiebung gegen den pH - Wert für 0,5M Boraxlösungen aufgetragen.

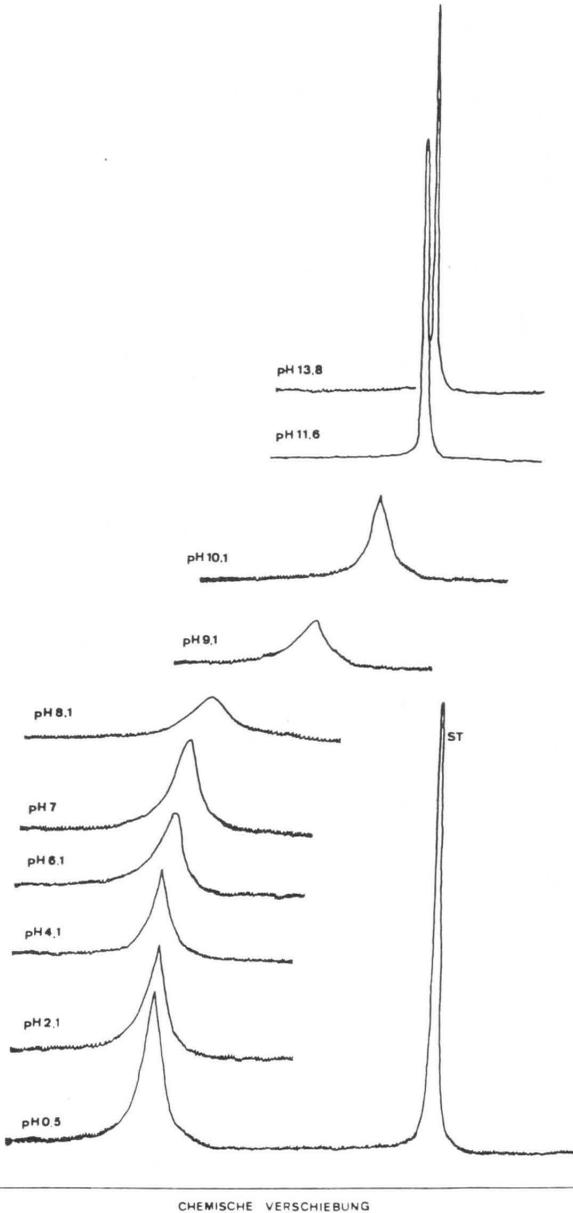


Abb. 53 , Die pH - Abhängigkeit der ^{11}B - NMR - Signale einer 0,5M Boraxlösung.

Die Kurve, die die Abbildung 53 zeigt, ähnelt sehr stark einer Titrationskurve, deren "Äquivalenzpunkt" bei pH 9,1 und $\delta = 10,0$ ppm liegt.

12.3. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Boraxlösungen.

Die Konzentrationen der Boraxlösungen sind von 0,5M bis 0,02M variiert worden. Auch die ^{11}B - NMR - Spektren dieser Lösungen zeigen neben den Signalen der Standards nur ein Resonanzsignal. Tabelle 63 gibt die chemischen Verschiebungen für die einzelnen Konzentrationen wieder.

c [M]	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02
δ [ppm]	11,00	11,00	11,16	11,25	11,67	11,92	12,00

Tab. 63 : Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung bei 0,5M bis 0,02M Lösungen von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gegen $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Mit abnehmender Konzentration verschiebt sich das Signal also nur schwach zu höheren δ - Werten gegenüber dem vierbindigem Standard, d.h. hin zu dreibindigem Bor.

12.4. Die ^{11}B - NMR - Spektren von Ammoniumtetraborat -
lösungen.

Die ^{11}B - NMR - Spektren der Lösungen von 2M und 1M
 $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigen ebenfalls nur einen, aller -
dings sehr breiten Peak. Die Tabelle 64 gibt die Ergebnisse
wieder. Auffallend ist hier, daß bei einer Verdünnung um
den Faktor 2 eine größere chemische Verschiebung hin zu
dreibindigem Bor vorliegt, als dieses bei den Boraxlösungen
der Fall ist.

c [M]	δ [ppm]
2	12,5
1	13,3

Tab. 64 : Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Ver -
schiebung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegen
 $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard.

12.5. Die ^{11}B - NMR - Spektren der gesättigten Lösungen von Pentaboraten und Ammoniumtetraborat bei pH 7 .

Die ^{11}B - NMR - Spektren der Pentaborate $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie auch der Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei pH 7 zeigen zwei Resonanzsignale A und B. Das starke Signal A hat die chemische Verschiebung δ bei ≈ 20 ppm, das schwächere Signal B hat δ bei ≈ 1 ppm. Beide Signale zeigen bei den vier Messungen annähernd die gleiche chemische Verschiebung gegeneinander, also ein gleiches $\Delta\delta$ von $\approx 19,3$ ppm. Tabelle 65 gibt die Ergebnisse der Messungen wieder.

Substanz	pH	Signal A [ppm]	Signal B [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,0	19,9s	0,9vw	19,0
$\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,8	20,8s	1,0s	19,8
$\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,1	20,7s	1,6m	19,1
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,0	20,3s	1,2w	19,1

Tab. 65 : Die chemischen Verschiebungen der gesättigten Lösungen von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei pH 7 gegen $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

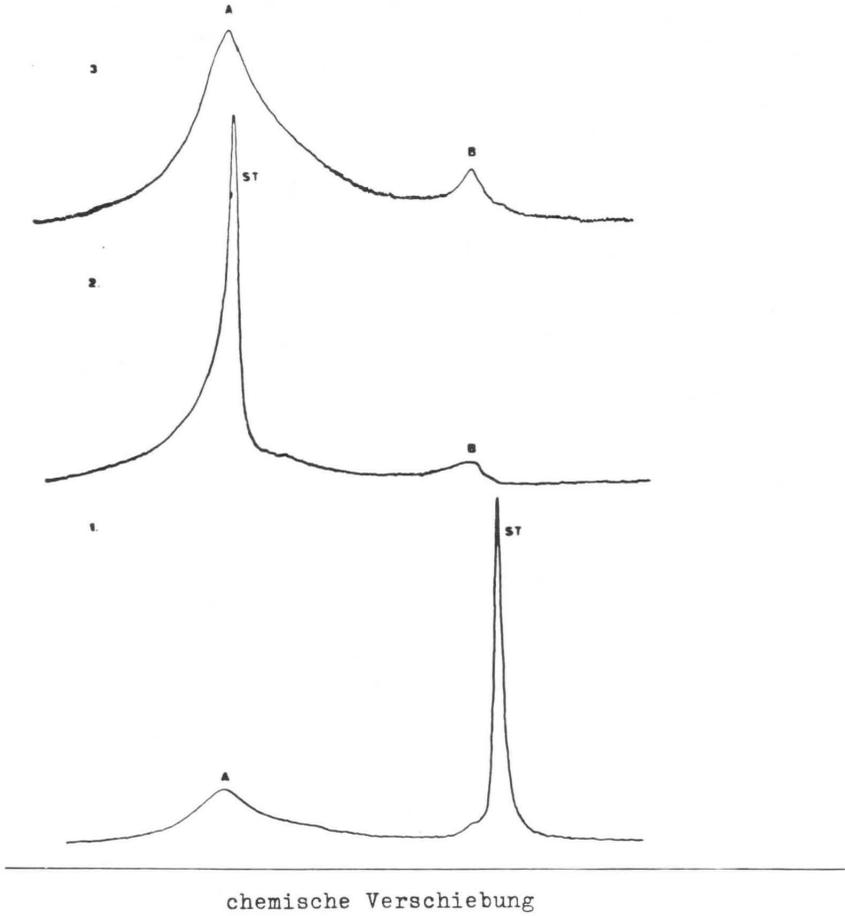


Abb. 54 , ^{11}B - NMR - Spektrum der gesättigten Lösung von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1) gemessen gegen $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2) gemessen gegen $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, 3) gemessen ohne Standard.

12.6. Auswertung und Diskussion sämtlicher ^{11}B - NMR - Spektren.

Die erhaltenen Ergebnisse gestatten eine sichere Deutung der ^{11}B - NMR - Spektren von Polyboraten in wäßriger Lösung, besonders bei Berücksichtigung der in dem Kapitel 8.3. beschriebenen raman-spektroskopischen Messungen an wäßrigen Borat - und Polyboratlösungen (68). Die für die Interpretation der ^{11}B - NMR - Spektren wichtigsten Ergebnisse der Ramanlösungsspektroskopie sollen hier noch einmal kurz zusammengestellt werden.

Die Hydrolyse von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ verläuft bei bestimmten pH - Wert und bestimmter Konzentration immer gleich. Es stellen sich jeweils Gleichgewichte zwischen den Ionen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ oder freier Bor - säure $\text{B}(\text{OH})_3$ ein. Sind die Konzentrationen zu gering, beispielsweise nur 0,1 molar an Bor, so wird auch bei pH - Variation (Kapitel 8.3.1.3.) stets nur ein Gleichgewicht $[\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Liegt der pH - Wert unterhalb von 4, so enthalten die Lösungen ausschließlich $\text{B}(\text{OH})_3$, also dreibindiges Bor. Liegt der pH bei 14, so enthalten die Lösungen ausschließlich $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, also vierbindiges Bor. Bei höheren Bor - Konzentrationen bilden sich auch Polyborate. Die Polyborationen enthalten drei - und vierbindiges Bor; im Triboration beträgt das

Verhältnis von drei - zu vierbindigem Bor 2 : 1, im Tetraboration 2 : 2 und im Pentaboration 4 : 1. Jedes der Polyborationen hat bei einem bestimmten pH - Wert seine maximale Konzentration in der Lösung, nämlich das Pentaboration bei pH 7, das Triboration bei pH 8 und das Tetra - boration bei pH 9. Im pH - Bereich um 9 existieren bei genügender Bor - Konzentration alle Teilchen im Gleichge - wicht.

Die primäre Information, die das ^{11}B - NMR - Spektrum der wäßrigen Lösung eines Polyborates gibt, ist das Vorliegen von drei - und/oder vierbindigem Bor. Eine Zuordnung der erhaltenen Resonanzsignale zu den einzelnen Teilchen ist nicht direkt möglich, mit Ausnahme des Signals B in Tabelle 65 . Vor der Interpretation dieses Signals B bei den Pentaboratspektren soll zuerst das Signal A erklärt werden. Dieses Resonanzsignal ist mit dem einzelnen er - haltenen Signal identisch, das bei der pH - Abhängigkeit und der Konzentrationsabhängigkeit erhalten wird, denn es zeigt bei pH 7 in allen untersuchten Polyboratlösungen etwa die gleiche chemische Verschiebung von $\delta = 20,7$ ppm. Das Signal A kann als " Mischsignal " charakterisiert werden, d.h. es wird von den bei jedem pH - Wert im Gleichgewicht vorliegenden Teilchen $\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ und dem dreibindigen Bor im $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ hervorgerufen. Der Grund dafür, daß nur ein Signal, nämlich das Mischsignal A entsteht, ist die große Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen

drei - und vierbindigem Bor in diesen Teilchen. Diese Geschwindigkeit ist so groß, daß das NMR - Spektrometer aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Umgebung aller in den verschiedenen Teilchen vorkommenden Boratome nicht mehr in der Lage ist, zwischen drei - und vierbindigem Bor zu unterscheiden. Durch die chemische Verschiebung des Signals A, also durch seinen δ - Wert, wird nur noch das Verhältnis von drei - zu vierbindigem Bor angegeben, das ja vom pH - Wert abhängt. Die Verbreiterung des Resonanz - signals bei mittleren pH - Werten spricht auch dafür, daß Polyborationen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Bevor jetzt die Meßergebnisse im einzelnen betrachtet werden, muß auch über das als Signal B bezeichnete Resonanzsignal Aufschluß gegeben werden.

Wie aus den im vorangehenden dargestellten Meßergebnissen ersichtlich, werden zwei ^{11}B - NMR - Resonanz - signale nur bei gesättigten Lösungen von Pentaboraten vor - gefunden. Die Deutung für das Resonanzsignal A ist im letzten Absatz gegeben worden; interessant ist nunmehr Signal B, das bei $\delta \approx 1,0$ ppm, also in der Nähe des Signals des vierbindigen Standards $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ liegt. Da das zweite Signal bei $\delta \approx 1,0$ ppm, wie bereits erwähnt, nur in den ^{11}B - NMR - Spektren von Pentaboratlösungen vorkommt, wird es, auch aufgrund seiner chemischen Verschiebung, dem vier - bindigen Bor im Ion $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ zugeordnet. Das Pentaborat - Ion besitzt seine maximale Konzentration bei pH 7. Von welchem Borat oder Polyborat beim Herstellen der Lösung

ausgegangen wird, ist dabei gleichgültig. Allein aus -
schlaggebend ist nur, daß die Lösung auf pH 7 eingestellt
wird und daß das Löslichkeitsprodukt der gelösten Substanz
genügend groß ist, um die Bildung von Pentaborationen in
merklichen Mengen zu gestatten. Den Beweis für diese Argu -
mentation liefert das ^{11}B - NMR - Spektrum einer gesättigten
Lösung des $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deren pH - Wert, der
normalerweise bei 9,3 liegt, auf pH 7 eingestellt wird,
denn es zeigt das Signal B bei $\delta = 1,2$ ppm, wie aus Tabelle
65 ersichtlich wird. Betrachtet man nun allerdings Tabelle
62, welche die pH - Abhängigkeit einer 0,5M Boraxlösung
zeigt, so ist hier bei pH 7 kein zweites Signal neben dem
Mischsignal zu bemerken. Der Grund dafür liegt darin, daß
die Borkonzentration dieser Lösung zu gering ist, um ein
deutliches zweites Signal zu liefern. Eine Zuordnung des
Signals B zu dem Ion $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ist ebenfalls abwegig.
Begründet wird dieses dadurch, daß bei Lösungen von 2M
 $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und von 0,5M Borax, also in pH -
Bereichen, in denen das $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ion bereits eine sehr
hohe Konzentration besitzt und in denen keine Pentaborat -
ionen vorhanden sind, nur ein Resonanzsignal erhalten wird.
Die gleiche Begründung läßt sich auch für ein Ausscheiden
des Triborations bei der Zuordnung anwenden. Daß eine Zu -
ordnung des Signals B zum Tetraboration nicht in Frage
kommt, versteht sich von selbst. Als Schlußfolgerung der
Deutung ergibt sich, daß das im Pentaboration tetraedrisch
koordinierte und daher vierbindige Boratom an der spiran -

artigen Verknüpfung der beiden Ringe so fest gebunden ist, daß die negative Ladung lokalisiert und nicht wie beim Tri- oder Tetraboration über das ganze Molekül verschmiert ist. Für das Tetraboration ist dieses Ergebnis etwas überraschend, weil man hier ein sehr schnelles Umklappen des Ringes annehmen muß, was bedeutet, daß hier die beiden negativen Ladungen der Boratome, die mit dem Brückensauerstoffatom verbunden sind, nicht lokalisiert sind.

Nach dieser Deutung der beiden Resonanzsignale A und B in den ^{11}B - NMR - Spektren von wäßrigen Polyboratlösungen ist die weitere Diskussion der erhaltenen Meßergebnisse relativ einfach. Wird zunächst die pH - Abhängigkeit der chemischen Verschiebung, die Tabelle zeigt, betrachtet, so ist zu erkennen, daß das Signal A für die 0,5M Boraxlösung je nach pH - Wert von $\delta = 21,17$ ppm bei pH 0,5 nach $\delta = 1,83$ ppm bei pH 13,8 gegenüber dem vierbindigen Standard $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wandert. Daß die chemische Verschiebung bei pH 13,8 nicht $\delta = 0,0$ ppm wird, was für rein vierbindiges Bor zu erwarten wäre, ist klar, weil die vier OH - Gruppen des $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ions das Bor nicht so stark abschirmen wie die drei Fluoratome und das Sauerstoffatom in $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Der Effekt, daß Hydroxylgruppen nicht so stark abschirmend wirken wie andere Liganden, wird auch am ^{11}B - NMR - Signal der freien Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ beobachtet. Dieses Signal zeigt gegenüber dem vierbindigen Standard eine chemische Verschiebung von $\delta = 21,17$ ppm. Der dreibindige Standard $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ zeigt

gegenüber dem vierbindigen nur eine chemische Verschiebung von $\delta = 19,5$ ppm. Das zeigt ganz deutlich, daß die Hydroxylgruppen weniger stark als die Alkoxy - Gruppen oder F - Atome abschirmend wirken. Deshalb liegen deren Resonanzen bei höheren Frequenzen. Die chemische Verschiebung des Teilchens $B(OH)_3$ gegenüber dem Teilchen $[B(OH)_4]^-$ beträgt allerdings auch wieder $\delta = 19,5$ ppm, was der chemischen Verschiebung von dreibindigem gegen vierbindiges Bor entspricht. Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß auch die Werte von $\Delta\delta$ in der letzten Spalte von Tabelle 65 bei $\delta \approx 19,5$ ppm liegen. Das bedeutet, daß das Mischsignal bei pH 7 bereits nahezu die chemische Verschiebung von dreibindigem Bor zeigt, dieses also das vierbindige Bor bei weitem überwiegt. Betrachtet man die Abbildung 53, welche die pH - Abhängigkeit der ^{11}B - NMR - Spektren zeigt, so ist zu erkennen, daß die Signale bei den beiden extremen pH - Werten 0,5 und 13,8 sehr scharf sind, sich aber bei Annäherung zu mittleren pH - Werten immer stärker verbreitern. Das erhaltene Mischsignal wird also nicht nur je nach pH - Wert entweder zum dreibindigen oder vierbindigen Standard hin verschoben, sondern auch aufgrund der Bildung der verschiedensten Polyborationen verbreitert. Beträgt der pH 9,3, so zeigt das ^{11}B - NMR - Spektrum ein Mischsignal bei $\delta = 10,0$ ppm gegen den vierbindigen Standard. Dieses Mischsignal liegt damit etwa in der Mitte zwischen den Resonanzsignalen des drei - und vierbindigen Bors. Das Verhältnis an drei - und vierbindigem Bor ist hier

also ausgeglichen, was auch die Ramanlösungsspektren bestätigen. Die scharfen Signale bei den extremen pH - Werten sind bei pH 0,5 ausschließlich der Borsäure, bei pH 13,8 ausschließlich dem Orthoboration zuzuordnen.

Tabelle 63 gibt die Konzentrationsabhängigkeit der ^{11}B - NMR - Signale von verschiedenen konzentrierten Borax - lösungen an. Bei diesen Spektren kommt die Tendenz zum Ausdruck, daß sich das Mischsignal mit abnehmender Konzentration schwach zum dreibindigen Standard hin verschiebt. Das Gleichgewicht verschiebt sich also bei der Verdünnung zu undissoziierter Borsäure. Bei der Hydrolyse durch Verdünnung entstehen nach der Gleichung $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ sicher auch $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Ionen, aber eben viel weniger als $\text{B}(\text{OH})_3$ - Moleküle, was auch durch die Ramanspektren bestätigt wird. Bei einer 0,1 molaren Boraxlösung liegen danach nur noch die Teilchen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ und $\text{B}(\text{OH})_3$ nebeneinander vor (siehe Kapitel 8.3.1.3., 68). Aus der chemischen Verschiebung $\delta = 11,67$ ppm des ^{11}B - NMR - Spektrums einer 0,1 molaren Boraxlösung ist zu erkennen, daß das dreibindige Bor, also die undissoziierte Borsäure, überwiegen muß. Lügen drei - und vierbindiges Bor in gleichem Maße nebeneinander vor, so müßte die chemische Verschiebung $\delta = 21,17 : 2 = 10,6$ ppm gegenüber dem vierbindigen Standard sein.

Zuletzt ist noch die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung bei den Lösungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten. Tabelle 64 gibt die

Ergebnisse wieder. Dabei fällt sofort auf, daß bei 2 molarer Ammoniumtetraboratlösung die chemische Verschiebung gegenüber dem vierbindigen Standard größer als bei allen Boraxlösungen ist. Das bedeutet, daß bei Ammoniumtetraboratlösungen mehr dreibindiges Bor und damit auch mehr $B(OH)_3$ - Moleküle vorhanden sein müssen. Bei einer Verdünnung dieser Lösung um den Faktor 2, also auf eine 1-molare Ammoniumtetraboratlösung, erfolgt eine größere chemische Verschiebung zu dreibindigem Bor hin als bei einer Verdünnung einer Boraxlösung um den gleichen Faktor. Erklärt wird dieses Verhalten mit dem sauren Charakter des NH_4^+ - Ions, das die Dissoziation der Borsäure zurückdrängt.

Die Interpretation der ^{11}B - NMR - spektroskopischen Messungen ist durch die vorliegende Arbeit vollständig gelungen. Die Widersprüchlichkeiten der Literatur konnten ausgeräumt und korrigiert werden. Eine weitergehende Diskussion der Hydrolyse von Boraten und Polyboraten, insbesondere durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der Ramanlösungsspektroskopie, erfolgt in Kapitel 13.

13. Diskussion des Ablaufes der Hydrolyse eines Polyborats
anhand sämtlicher durch Ramanlösungsspektren und
 ^{11}B - NMR - Spektren erhaltener Ergebnisse.

Die Unsicherheiten und Unklarheiten, die in der Literatur über die Hydrolyse von Polyboraten immer noch herrschen, sind bereits im Rahmen der Einleitung behandelt worden. Aus diesem Grunde enthält vorliegendes Kapitel nur die aus den eigenen Studien hervorgegangenen Ergebnisse und die daraus folgenden Deutungen.

Im Verlaufe der Messungen zu dieser Arbeit hat es sich immer deutlicher herausgestellt, welche hervorragenden Methoden die Ramanlösungsspektroskopie und im Verbund mit ihr auch die ^{11}B - NMR - Spektroskopie zur Untersuchung von Hydrolysegleichgewichten darstellen. Beide Methoden ergänzen und bestätigen sich gegenseitig.

Die Teilchen, die mit Hilfe der Ramanlösungsspektroskopie nachgewiesen werden können, sind: $\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ und $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$. Ob und in welcher Konzentration diese Teilchen in einer wäßrigen Lösung vorkommen, ist vom pH - Wert, von der Temperatur und vor allem von der Konzentration an Bor in der Lösung abhängig. Es soll nun zuerst der letzte der soeben genannten Parameter, nämlich die Konzentrationsabhängigkeit, betrachtet werden. Die Tabelle 41 auf Seite 122, welche die Konzentrationsabhängigkeit einer Boraxlösung wiedergibt, zeigt, daß mit abnehmender Konzentration und

damit fortschreitender Hydrolyse die Anzahl der Teilchen $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ und $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ abnimmt, bis bei einer 0,01M Boraxlösung nur noch das Molekül $\text{B}(\text{OH})_3$ nachweisbar ist. Bestätigt wird dieses Verhalten auch durch die ^{11}B - NMR - Spektroskopie. Bei abnehmender Konzentration tritt hier eine Verschiebung des Mischsignals zu dreibindigem Bor, also zu $\text{B}(\text{OH})_3$, ein. Das Borsäuremolekül ist also ein äußerst stabiles Teilchen. Das kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich $\text{B}(\text{OH})_3$, wenn die Konzentration nicht zu gering ist, selbst bei pH - Werten um 14 nachweisen läßt (Tab. 47, S. 144). Bei 0,1M Lösungen von Polyboraten wird nur ein Gleichgewicht $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ gefunden (Abb. 38 , S. 115). Dieses Gleichgewicht verschiebt sich je nach pH - Wert zur Borsäure oder zum Orthoboration. Bei einem pH - Wert von 9,3 zeigen die Linien beider Teilchen bei einer 0,1M Borax - lösung etwa gleiche Intensität, d.h. sie liegen beide etwa in gleicher Konzentration vor (S.115). Dafür spricht auch, daß die chemische Verschiebung des Signals in den ^{11}B - NMR - Spektren bei diesem pH etwa in der Mitte zwischen drei - und vierbindigem Bor liegt (Tab.63 , S.201). Bei 0,2M Lösungen werden dann schon Polyborationen vorgefunden, deren Konzentration mit weiter steigender Borkonzentration zunimmt. Der starke Einfluß, den die Borkonzentration auf die Bildung von Polyboraten ausübt, ist gut in den Raman - lösungsspektren der bei 50°C gesättigten Lösungen (Kapitel 8.3.1.8.) zu sehen. Hier zeigen die jeweiligen

Linien, welche die Polyborationen charakterisieren, sehr starke Intensitäten, die, wie im Falle der bei 50°C gesättigten Boraxlösung gezeigt, fast die Intensität der Borsäure - Linie erreichen. Wegen dieser starken Konzentrationsabhängigkeit zeigen die Ramanlösungsspektren der Lösungen von Verbindungen, die nur ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt besitzen, nur die Linien von $B(OH)_3$ und $[B(OH)_4]^-$ in starker, die Linien der betreffenden Polyborate dagegen meist nur in schwacher Intensität.

Soll nun die pH - Abhängigkeit der Gleichgewichte aller nachgewiesenen Teilchen in Lösung studiert werden, so ist dafür Sorge zu tragen, daß eine möglichst hohe Bor - Konzentration in Lösung erhalten wird. Wegen seiner sehr großen Löslichkeit in Wasser ist die pH - Abhängigkeit nochmals am System $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O / H_2O$ vermessen worden. Wie die Tabellen 39 und 40 auf den Seiten zeigen, sind die Existenzbereiche von Boraten und Polyboraten sehr stark durch den pH - Wert bestimmt. Aus den Intensitäten der Ramanlinien kann geschlossen werden, daß die maximale Konzentration des Pentaborations bei pH 7, die des Triborations bei pH 8, die des Tetraborations bei pH 9,3 und die des Orthoborations bei pH 14 liegt. Unterhalb von pH 4 liegt nur noch das Ramanlösungsspektrum der reinen Borsäure vor. Als das gegen pH - Änderungen am wenigsten empfindliche Teilchen erweist sich das Triboration mit seiner Linie bei 613 cm^{-1} . Es ist über einen weiten pH - Bereich existent. Die Pentaborat - Linie bei 528 cm^{-1} zeigt

bei pH 5,9 eine größere Intensität als die Triborat - Linie. Die Tetraborat - Linie bei 567 cm^{-1} taucht zuerst bei pH 7,5 auf. Alle genannten Polyborationen liegen im pH - Bereich zwischen 5,9 und 9,3 nebeneinander vor. Es ist im übrigen gleichgültig, ob man von einer Borsäurelösung oder von der Lösung eines anderen Borats oder Polyborats ausgeht: bei gleichem pH - Wert und gleicher Borkonzentration werden dieselben Ramanspektren erhalten. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich beim Lösen der jeweiligen Borate bzw. Polyborate stets der pH - Wert einstellt, bei dem das betreffende Teilchen auch in der Lösung seine maximale Konzentration hat, also die charakteristischen Ramanlinien des betreffenden Teilchens ihre maximalen Intensitäten haben. So stellt sich beim Lösen von Borsäure pH 4, von Pentaboraten pH 7, von Natrium - und Ammoniumtetraborat pH 9,3 und von $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ pH 14 ein. Das Verhalten, daß sich die Polyboratkonzentration mit zunehmendem pH - Wert bis 9,3 erhöht, kommt auch in den ^{11}B - NMR - Spektren zum Ausdruck. Das Mischsignal verbreitert sich nämlich bis zu diesem pH - Wert und wird bei extremen Werten wieder schmaler.

Betrachtet man die Ramanlösungsspektren des Ammoniumtetraborats, so fällt auf, daß bei gleichem pH - Wert die der Borsäure zugeschriebene Linie bei 877 cm^{-1} gegenüber der Linie des Orthoborations bei 744 cm^{-1} eine sehr viel größere Intensität zeigt, als dieses bei Boraxlösungen der Fall ist. Das gleiche Verhalten ist im Ramanspektrum der bei 50°C

gesättigten Lösungen zu beobachten (S.143). Ganz krass zum Ausdruck kommt die Abnahme der Intensität der Linie bei 744 cm^{-1} , wenn die Konzentration des NH_4^+ - Ions, z.B. durch Fremdelektrolytzugabe (Kap. 8.3.1.4.), noch mehr erhöht wird. Auch in den δ - Werten der ^{11}B - NMR - Spektren spiegelt sich dieses Phänomen wieder (Tab. 64, S.202). Hier fällt auf, daß bei Ammoniumtetraborat die chemische Verschiebung δ des Signals größer ist als bei Borax. Dieses alles bedeutet, daß die Dissoziation der Borsäure zurückge - drängt wird, was jedoch nur durch die Gegenwart des Ammonium - ions zu erklären ist. Das NH_4^+ - Ion muß folglich stärker sauer sein als die Borsäure. Bei der Behandlung des Systems $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 8.3.3.) ist dieses Verhalten eben - falls beobachtet worden.

Die Ramanlösungsspektren der übrigen Ammonium - pentaborate zeigen stets die gleiche Hydrolyseprodukte. Der einzige Unterschied besteht in den Intensitäten der erhaltenen Linien, was seinen Grund in den unterschied - lichen Löslichkeiten der Substanzen hat. Dieses überrascht, da die Feststoffe so unterschiedliche Strukturen besitzen (S. 44/8). Die Erwartung, eventuelle bei der Hydrolyse auftretende Zwischenstoffe zu identifizieren, ist nicht erfüllt worden.

Der letzte Parameter, der noch zu diskutieren bleibt, ist die Temperaturabhängigkeit. Ramanspektroskopisch unter - sucht worden sind Lösungen von Ammoniumtetraborat bei 3°C , 22°C und 70°C (Kapitel 8.3.1.8.1.). Mit zunehmender

Temperatur ist eine Abnahme der $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - Konzentration zu beobachten. Bei den Polyboraten verschiebt sich bei 22°C das Gleichgewicht zugunsten des Tetraborations. Bei zunehmender Temperatur (70°C) dominiert jedoch das Tri - boration. Die Intensität ist hier sogar mit der des Ortho - borations vergleichbar. Bei 70°C scheint sich auch das Pentaboration in stärkerem Maße zu stabilisieren.

Abschließend kann gesagt werden, daß für die Bildung von Polyborationen in Lösung die Größe der Borkonzentration sehr wichtig ist. Eine Gleichgewichtsverschiebung bei hoher Borkonzentration läßt sich dann mittels pH - Änderung leicht erreichen. Die Temperatur hat einen nicht so gravierenden, wenn auch vorhandenen Einfluß auf die Hydrolyse - gleichgewichte. Überraschend ist, daß, welche Substanz auch immer gelöst wird, stets die gleichen Teilchen in Lösung identifiziert werden und keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden können. In den Ramanlösungsspektren kann keine Linie gefunden werden, die auf Teilchen der Formen $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ oder $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ hindeuten, welche in der Literatur zuweilen formuliert werden. Vielleicht werden die Ramanlinien dieser Ionen durch die der anderen Ionen verdeckt oder sind zu intensitätsschwach, um registriert zu werden. Eine Möglichkeit zu deren Feststellung wäre es, mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse die Wellenzahlen der Schwingungen solcher Ionen zu berechnen.

14. Zusammenfassung.

Zur Deutung der Infrarot - und Ramanspektren wurden Symmetriebetrachtungen an den einfachen hypothetischen Ionen BO_3^{3-} , BO_4^{5-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{8-}$, $\text{B}_3\text{O}_7^{5-}$, $\text{B}_4\text{O}_9^{6-}$ und $\text{B}_5\text{O}_{10}^{5-}$ durchgeführt und die möglichen Normalschwingungen für jedes einzelne Ion theoretisch berechnet. Dann wurde der Übergang zu den realen Verhältnissen gemacht, indem die Kristallstrukturen und Kristallsymmetrien aller in dieser Arbeit spektroskopierten Borate diskutiert wurden. Aus diesen Betrachtungen wurden wertvolle Hinweise für die Deutung aller Spektren erhalten.

Da die Struktur der Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bisher als einzige der Ammoniumborate noch nicht bekannt war, ist sie als Teil dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung erwies sich als sehr schwierig, da das Ammoniumtetraborat immer verzwillingt kristallisiert. Der Suche nach den Wasserstoffatomen blieb daher leider der Erfolg versagt. Dafür verantwortlich ist sicher die Verzwillingung des Kristalls; außerdem wird aber vermutet, daß die Wassermoleküle und die damit durch H - Brücken verbundenen Wasserstoffatome nicht streng lokalisiert sind.

Die aufgenommenen Infrarot - und Ramanspektren von $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ sowie die

Spektren der ^{10}B - und ^{11}B - markierten Moleküle, die teilweise erstmals beschrieben werden, dienen zur Deutung der Lösungsspektren. Außerdem bot das umfangreiche Material die Möglichkeit, durch Spektrenvergleich Bandenzuordnungen zu treffen. Vor allem die Spektren der isotop markierten Moleküle ließen wichtige Rückschlüsse auf die Schwingungsarten zu.

Den Hauptteil der vorliegenden Arbeit stellten jedoch die raman - und ^{11}B -NMR - spektroskopischen Untersuchungen von Boratlösungen dar. Ramanspektroskopisch vermessen wurden die Systeme $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Das System $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ wurde auf seine pH -, Konzentrations - und Temperaturabhängigkeit hin untersucht. Es konnten so die Existenzbereiche der in den Lösungen auftretenden Teilchen $\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ genau abgegrenzt werden. Außerdem wurde der Einfluß des Fremdelektrolyten NH_4Cl auf dieses Hydrolyse - gleichgewicht untersucht. Das System $\text{NH}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ist ebenfalls erstmals ramanspektroskopisch vermessen worden. Zur Interpretation der erhaltenen Ergebnisse war es nötig, auch das System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ erneut zu untersuchen, weil die betreffenden Publikationen teilweise überholt sind: so konnten einige Korrekturen vorgenommen werden.

Die ^{11}B -NMR - spektroskopischen Messungen an den Substanzen $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Lösung ergänzten und unterstützten die durch die

Ramanspektroskopie erworbenen Erkenntnisse. Es konnte eindeutig geklärt und begründet werden, ob und wann in Lösungen von Polyboraten ein oder zwei Resonanzsignale auftreten. Die in der Literatur herrschenden Unklarheiten und Unstimmigkeiten konnten mit der Erklärung, daß das vierbindige Boratom in Pentaboraten für das zweite Signal verantwortlich ist, beseitigt werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß die kombinierte Auswertung von Ramanlösungsspektren und ^{11}B -NMR-Spektren sehr genaue Angaben über das Hydrolysegleichgewicht von Boraten und Polyboraten in wäßriger Lösung ermöglicht. Die getroffenen Bandenzuordnungen werden zukünftige spektroskopische Untersuchungen an Boraten in festem und gelöstem Zustand sehr erleichtern und auf diese Weise Aussagen über die Molekülstruktur in Lösung, die Kristallstruktur im festen Zustand sowie über das Hydrolyseverhalten in der Lösung ermöglichen.

15. Anhang

15.1. Das System $\text{HgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Das System $\text{HgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ wurde sehr ungenügend und ohne Erfolg von Orlova untersucht (69). Sie mischte einfach wäßrige Lösungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und Borax. Daß dieser Weg nicht zu gehen ist, zeigen die im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

Bereits das Studium eines Lehrbuchs der anorganischen Chemie muß überzeugen, daß es nicht möglich ist, Borsalze des Quecksilbers aus alkalischen wäßrigen Lösungen zu erhalten. Ist die Lösung auch nur gering alkalisch, so erhält man sofort Niederschläge von schwerlöslichen basischen Quecksilberverbindungen der Formen $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, HgO je nachdem, welches Quecksilbersalz eingesetzt wird. Daß diese Niederschläge kein Bor enthalten, kann analytisch nachgewiesen werden.

Aus diesem Grunde ist nun versucht worden, in sauren bis neutralen wäßrigen Lösungen zu arbeiten. Hierbei ist von Borsäurelösungen und von Lösungen wasserlöslicher Quecksilber - I und - II - Salze ausgegangen worden. Brauchbare Quecksilbersalze sind: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Aus diesen Lösungen von Borsäure und Quecksilbersalzen konnten jedoch ebenfalls keine Quecksilberborate isoliert werden. Erschwerend wirkt sich bei diesen Versuchen noch die leichte Zersetzlichkeit der Quecksilber -

salzeim wäßrigen Medium aus. Nach zahlreichen Versuchen, die immer ohne Erfolg blieben, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß es unmöglich ist, aus wäßrigen Lösungen Quecksilberborate zu isolieren. Verantwortlich dafür ist sicher auch der stark kovalente Bindungscharakter der einsetzbaren Quecksilberverbindungen. So bleibt nur die Möglichkeit, Quecksilberborate aus nichtwäßrigen Lösungen zu isolieren, d.h. Lösungsmittel zu verwenden, die nicht so stark polar wie Wasser sind. Die Schwierigkeit, die sich jedoch hierbei ergibt, ist die Beantwortung der Frage, welche Borverbindung als Ausgangssubstanz eingesetzt werden kann.

15.2. Weitere schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Schwermetallboraten.

Nachdem nun die Borate des Kaliums, Natriums und des Ammoniaks schwingungsspektroskopisch ausführlich untersucht worden sind, stellt sich die Frage, wie sich die Gegenwart eines Schwermetallatoms als Kation in einem Borat auf die Infrarot - und Ramanspektren auswirkt. Es kann davon ausgegangen werden, daß in solchen Verbindungen der kovalente Bindungscharakter gegenüber dem ionischen stark überwiegt; dieses müßte sich in den Schwingungsspektren bemerkbar machen. Deshalb sollen hier das Infrarot - und das Ramanspektrum eines Schwermetallborates, nämlich des $\text{Cd}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

besprochen werden.

15.2.1. Infrarot - und Ramanspektrum von $\text{Cd}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 66 zeigt im Vergleich das Infrarot - und Raman -
spektrum des Cadmiumtetraborats.

Tab. 66 : Infrarot - und Ramanlinien von $\text{Cd}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Infrarotbanden Wellenzahl	Ramanlinien [cm^{-1}]	Art der Schwingung
-	38s	} Gitter - schwingungen
-	53vs	
-	75s	
-	93s	
-	99s	
-	120s	
-	148s	
-	185m	
-	198m	
-	215w	
-	267vw	
-	308s	
-	325w	
-	409vw	

Infrarotbanden Wellenzahl	Ramanlinien [cm ⁻¹]	Art der Schwingung
-	425vw	
-	484w	
-	500w	
-	512w	
-	540m	$\delta_{\text{S}}-\text{B}(4)^{-0}$
-	567s	$\nu_{\text{P}}-[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
625vs	625w	$\gamma-\text{B}(3)^{-0}$
655vs	661vw	$\delta-\text{B}(3)^{-0}$
679w	682w	-
723m	-	$\gamma-\text{B}(3)^{-0}$
775m	773m	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(4)^{-0}$
850m	-	-
885s	878vs	$\nu_{\text{S}}-\text{B}(3)^{-0}$
920m	922w	-
975m	-	-
1000w	1012w	-
1048m	-	-
1079vw	1069w	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$
1163w	-	-
1186w	-	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(3)^{-0}$
1240w	1220w	-
1275vs	-	-
1345w	1335w	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(3)^{-0}$
1415m	-	-
2300w	-	-

Infrarotbanden Wellenzahl	Ramanlinien [cm ⁻¹]	Art der Schwingung
2390w	-	-
-	3025m	} v-OH
-	3195vs	
3220m	-	
3420s	3410vs	
3555vs	3550vs	
-	3590w	

15.2.2. Auswertung der Ergebnisse.

Betrachtet man die in Tabelle 66 notierten Wellenzahlen der Spektren von Cadmiumtetraborat, so gibt es eine Reihe von deutlich erkennbaren Auffälligkeiten. Wird zuerst die für ein Tetraborat charakteristische Pulsationsschwingung $\nu_P - [B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ betrachtet, so kann bemerkt werden, daß diese bei der gleichen Wellenzahl 567 cm⁻¹ ra wie in den Ramanlösungsspektren erscheint. Das bedeutet, daß das Tetra - borat in der Cadmiumverbindung seine Gerüstschwingung un - gehindert durch Gitterkräfte ausführen kann. Ebenso über - rascht, daß die symmetrische Valenzschwingung des drei - bindigen Bors $\nu_S - B(3) - O$ bei 878 cm⁻¹ ra, 885 cm⁻¹ ir mit sehr starker Intensität, also ebenso wie in den Ramanlösungs - spektren, auftritt. Die dreibindigen Boratome des Tetra -

borations dürfen demnach nicht im geringsten durch Gitter -
kräfte oder sonstige räumliche Faktoren im Kristallgitter
am Schwingen gehindert werden. Dafür spricht auch das Auf -
treten der " out of plane " - Schwingungen $\gamma\text{-B}_{(3)\text{-O}}$ bei
 625 cm^{-1} ir, 625 cm^{-1} ra und bei 723 cm^{-1} ir. Nur die vier -
bindigen Boratome des Tetraborations zeigen mit ihren
Wellenzahlen für die jeweiligen Schwingungen Werte, wie sie
von den Spektren des Borax und des Ammoniumtetraborats be -
kannt sind. Dies ist verständlich, weil an diesen beiden
Boratomen die negativen Ladungen und somit die Bindungen
zum Cd^{2+} - Ion sitzen. Nimmt man für die Bindungen B-Cd-B
einen stark kovalenten Charakter an, so ist die Schwächung
der Bindung der dreibindigen Boratome, - und damit eine Ver -
schiebung ihrer Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen -,
eine weitere Erklärung für die Schwingungsspektren.

15.3. Ausblick auf die Anwendung schwingungsspektros - kopischer Methoden in der Bor - Sauerstoff - Chemie.

In diesem Kapitel soll ganz kurz auf weitere Problemstel -
lungen eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht
behandelt werden konnten und zu deren Lösung die
Schwingungsspektroskopie ebenfalls ausgezeichnete Dienste
leisten kann.

Die Möglichkeiten, Aussagen über einige Strukturpara -

meter zu machen, wozu sich besonders ein Vergleich von Infrarot - und Ramanspektroskopie anbietet, wird an vielen Stellen der Arbeit gezeigt. Besonders aber Kapitel 15.2. zeigt, welche interessanten Veränderungen in den Schwingungsspektren der Borate bei Gegenwart eines Schwermetallatoms auftreten und wie diese Veränderungen Rückschlüsse auf Struktur und Bindungscharakter der untersuchten Substanzen erlauben. Es wäre sicher sehr fruchtbar, den Weg der Feststoffspektroskopie in diese Richtung, also die Schwingungsspektroskopie von Schwermetallboraten, weiter zu verfolgen. Aber nicht nur die Untersuchung von Schwermetallverbindungen, sondern auch die von Bor - Zucker - Verbindungen und die von Peroxoboraten sollte mit Hilfe der hier gelegten Grundlagen weiter verfolgt werden.

Vor allem aber auf dem großen Gebiet der Lösungen scheint die Ramanspektroskopie noch Enormes leisten zu können. Auch hier kann die vorliegende Arbeit gute Hilfestellung geben. So ist der Einfluß von Fremdelektrolyten nur für das NH_4Cl , also für das Ammoniumion, behandelt worden. Eine weiterführende, systematische Untersuchung des Fremdelektrolyteinflusses auf die Hydrolyse wäre interessant. Insbesondere bieten sich als Fremdelektrolyte die Salze von Schwermetallen an. Hier kann aufgrund anderer experimenteller Erkenntnisse eine Komplexierung des Bors vermutet werden, was sicher auf die Hydrolyse nicht ohne Einfluß bleibt. Auch die Chemie der Bor - Zucker - Komplexe in Lösung und der damit verbundene Einbau des Bors in den jeweiligen Zucker, bei -

spielsweise bei der Mannitreaktion, stellen ein weiteres Anwendungsgebiet der Ramanspektroskopie dar. Diese Komplexierung ist zweifellos nicht ohne Einfluß auf das Hydrolysegleichgewicht. Eine weitere Frage stellt sich: wie wirkt sich der Einfluß von H_2O_2 in der Lösung auf das Hydrolysegleichgewicht aus? Werden bereits in der Lösung Peroxoborate gebildet und wenn ja, welche.

Aus den zum Abschluß aufgeworfenen Fragen wird deutlich, wie vielfältig das Gebiet der Bor - Sauerstoff - Chemie in Lösung und wie gering die genauen Kenntnisse dieser Hydrolyseerscheinungen sind.

15.4. $F_o - F_c$ - Liste zur Röntgenstrukturanalyse des
Ammoniumtetraborats.

	7.3.L	0	16*	20	724	-2	32	31	774	4.3.L		
-2	54	91	0*	30	741	-1	33	33	844	239	255	210
-1	71	55			514	1	33	25	714	104	103	231
0	72	64					37	35	874	51	54	53
1	0*	14								55	54	44
2	51	47								45	48	263
	7.9.L	0	64	54	97	-4	110	100	354	9.4.L		
-2	72	72	232	224	235	-3	97	62	442	50	52	584
-1	0*	152	50	50	455	-2	24	27	244	20	25	67
0	70	704	55	55	335	-1	15*	10	154	45	39	325
1	54	555	54	53	393	0	133	134	154	46	39	719
2	47	994	45	53	243	1	14*	5	955	33	10	535
	7.10.L	0	75	77	152	-4	47	57	432	14*	18	555
-2	45	51	54	44	383	-3	34	34	230			
-1	30	30	30	12	937	-2	34	24	102			
0	34	50	17*	12	853	-1	27	19	257			
1						0	0*	4	345			
	7.11.L	0	164	155	305	-4	103	96	635	148	143	353
-2	234	235	103	105	327	-3	17*	16	503	84	81	707
-1	125	127	112	114	421	-2	50	76	507	59	55	473
0	103	105	57	54	525	-1	51	48	515	58	54	304
1	57	54	46	43	550	0	35	34	824	50	77	440
	7.12.L	0	149	150	505	-4	13*	10	33	16*	5	235
-2	58	50	110	111	758	-3	23	10	754	35	30	315
-1	50	51	43	41	734	-2	35	32	640	15*	14	709
0	43	41	24	23	333	-1	0*	2	544	25	25	153
1	24	23	15*	15	394	0				0*	10	24
	7.13.L	0	118	120	721	-4	13*	10	33	34	33	227
-2	52	45	61	58	380	-3	23	10	754	21*	13	810
-1	40	38	40	38	243	-2	35	32	640			
0	74	74	27	27	309	-1	0*	2	544			
1	30	30	25	25	722	0						
	7.14.L	0	70	50	141	-4	13*	10	33	23	14	259
-2	25	17	55	50	332	-3	23	12	500	40	39	359
-1	30	27	27	27	326	-2	41	35	500	33*	33	233
0	30	22	27	22	36	-1	35	29	500	37	35	647
1	13*	15	13*	13	357	0	0*	20	387	35	35	373
2	27	24	27	24	225	1	45	37	525	34	25	903
	7.15.L	0	118	120	721	-4	13*	10	33	23	14	259
-2	52	45	61	58	380	-3	23	12	500	40	39	359
-1	40	38	40	38	243	-2	41	35	500	33*	33	233
0	74	74	27	27	309	-1	35	29	500	37	35	647
1	30	30	25	25	722	0	0*	20	387	35	35	373
	8.0.L	0	70	50	141	-4	13*	10	33	34	33	227
-2	25	17	55	50	332	-3	23	12	500	21*	13	810
-1	30	27	27	22	36	-2	41	35	500			
0	30	22	27	22	36	-1	0*	20	387			
1	13*	15	13*	13	357	0	45	37	525			
2	27	24	27	24	225	1						
	8.1.L	0	118	120	721	-4	13*	10	33	23	14	259
-2	52	45	61	58	380	-3	23	12	500	40	39	359
-1	40	38	40	38	243	-2	41	35	500	33*	33	233
0	74	74	27	27	309	-1	35	29	500	37	35	647
1	30	30	25	25	722	0	0*	20	387	35	35	373
	8.2.L	0	64	54	97	-4	110	100	354	34	25	903
-2	32	50	232	224	235	-3	97	62	442	25	25	210
-1	50	50	55	55	335	-2	24	27	244	104	103	231
0	54	54	54	53	393	-1	15*	10	154	51	54	53
1	47	994	45	53	243	0	133	134	154	55	54	44
	8.3.L	0	75	77	152	-4	47	57	432	45	39	325
-2	54	51	54	44	383	-3	34	34	230	50	52	584
-1	30	30	30	12	937	-2	34	24	102	20	25	67
0	34	50	17*	12	853	-1	27	19	257	45	39	719
1						0	0*	4	345	33	10	535
	8.4.L	0	164	155	305	-4	103	96	635	14*	18	555
-2	234	235	103	105	327	-3	17*	16	503			
-1	125	127	112	114	421	-2	50	76	507			
0	103	105	57	54	525	-1	51	48	515			
1	57	54	46	43	550	0	35	34	824			
	8.5.L	0	149	150	505	-4	13*	10	33	148	143	353
-2	58	50	110	111	758	-3	23	10	754	84	81	707
-1	50	51	43	41	734	-2	35	32	640	59	55	473
0	43	41	24	23	333	-1	0*	2	544	58	54	304
1	24	23	15*	15	394	0				50	77	440
	8.6.L	0	118	120	721	-4	13*	10	33	16*	5	235
-2	52	45	61	58	380	-3	23	12	500	35	30	315
-1	40	38	40	38	243	-2	35	32	640	15*	14	709
0	74	74	27	27	309	-1	0*	20	387	25	25	153
1	30	30	25	25	722	0				0*	10	24
	8.7.L	0	70	50	141	-4	13*	10	33	34	33	227
-2	25	17	55	50	332	-3	23	12	500	21*	13	810
-1	30	27	27	22	36	-2	41	35	500			
0	30	22	27	22	36	-1	0*	20	387			
1	13*	15	13*	13	357	0	45	37	525			
2	27	24	27	24	225	1						
	8.8.L	0	118	120	721	-4	13*	10	33	23	14	259
-2	52	45	61	58	380	-3	23	12	500	40	39	359
-1	40	38	40	38	243	-2	41	35	500	33*	33	233
0	74	74	27	27	309	-1	35	29	500	37	35	647
1	30	30	25	25	722	0	0*	20	387	35	35	373
	8.9.L	0	70	50	141	-4	13*	10	33	34	33	227
-2	25	17	55	50	332	-3	23	12	500	21*	13	810
-1	30	27	27	22	36	-2	41	35	500			
0	30	22	27	22	36	-1	0*	20	387			
1	13*	15	13*	13	357	0	45	37	525			
2	27	24	27	24	225	1						
	8.10.L	0	64	54	97	-4	110	100	354	34	25	903
-2	32	50	232	224	235	-3	97	62	442	25	25	210
-1	50	50	55	55	335	-2	24	27	244	104	103	231
0	54	54	54	53	393	-1	15*	10	154	51	54	53
1	47	994	45	53	243	0	133	134	154	55	54	44
	8.11.L	0	75	77	152	-4	47	57	432	45	39	325
-2	54	51	54	44	383	-3	34	34	230	50	52	584
-1	30	30	30	12	937	-2	34	24	102	20	25	67
0	34	50	17*	12	853	-1	27	19	257	45	39	719
1						0	0*	4	345	33	10	535
	8.12.L	0	164	155	305	-4	103	96	635	14*	18	555
-2	234	235	103	105	327	-3	17*	16	503			
-1	125	127	112	114	421	-2	50	76	507			
0	103	105	57	54	525	-1	51	48	515			
1	57	54	46	43	550	0	35	34	824			
	8.13.L	0	149	150	505	-4	13*	10	33	148	143	353
-2	58	50	110	111	758	-3	23	10	754	84	81	707
-1	50	51	43	41	734	-2	35	32	640</			

	3.3.L		4.2.L		5	30	25	743	4	0*	12	77			
6	30	35	801	5	0*	7	353			5.5.L					
	3.4.L		4.3.L		5			5.3.L	4	27	21	41			
6	40	26	858	5	21*	9	319	14*	9	238		6.5.L			
	3.5.L		4.5.L		5			5.4.L	4	24	3	331			
6	29	24	398	5	19*	15	345	24	9	394		6.7.L			
	3.6.L		4.7.L		5			5.5.L	4	15*	17	15			
6	0*	4	571	5	0*	13	760	15*	17	15		19*	16	373	
	3.7.L		4.8.L		5			5.6.L	4			5.8.L			
6	21*	14	125	5	34	24	880	29	20	516		15*	12	497	
	3.9.L		4.9.L		4			5.8.L	3	28	24	537	14*	13	524
5	47	42	353	5	15*	10	257	28	24	537		5.9.L			
	3.10.L		4.10.L		4			5.9.L	3	26	25	833	14*	12	337
5	21*	18	493	4	29	24	270	26	25	833		5.10.L			
	3.11.L		4.11.L		4			5.10.L	3	15*	7	84	27	21	702
5	15*	19	14	4	15*	15	389	15*	7	84		5.12.L			
	3.12.L		4.12.L		3			5.11.L	2	28	15	55	34	28	995
4	22*	27	934	4	0*	8	64	28	15	55		6.13.L			
	3.13.L		4.13.L		3			5.12.L	2	30	26	130	32	21	34
4	19*	18	207	3	21*	14	456	30	26	130		5.14.L			
	3.14.L		4.14.L		2			5.13.L	1	14*	4	774	0*	8	395
3	19*	17	595	3	14*	10	880	14*	4	774		5.15.L			
	3.15.L		4.15.L		2			18*	19	292		32	33	299	
2	16*	19	33	2	35	31	563	2	39	30	375	33	35	204	
3	27	27	48		4.16.L			5.14.L	1						
	3.16.L		4.16.L		1			5.15.L	-2			0*	10	0	
1	14*	10	757	1	23*	25	854	14*	14	377		35	38	724	
2	29	29	940	2	19*	28	931	18*	17	531		21*	21	108	
	3.17.L		4.17.L		0			5.16.L	-1						
-1	25	35	343	-1	39	34	900	15*	20	633		14*	11	357	
0	0*	15	231	0	0*	5	463	0*	13	553		0*	9	305	
1	28	25	205	1	30	25	540	5.17.L	-1			0*	15	314	
	3.18.L		4.18.L		-2			20*	21	758		7.0.L			
-1	15*	4	422	-2	31	17	335	14*	13	222		0*	2	500	
0	41	39	49	-1	14*	15	155	14*	17	577		7.1.L			
	4.0.L		5.0.L		-2			5.18.L	4			14*	14	584	
6	0*	11	0	5	46	40	501	0*	5	444		7.2.L			
	4.1.L		5.1.L		4			5.3.L	4			15*	15	319	
6	30	20	908	5	31	19	757	20*	9	394		7.3.L			
					5.2.L			5.4.L	4			0*	11	454	

	7.4.L				4.4.L				9.4.L			10.5.L			
4	15*	21	725	3	25	31	575	2	30	4	409	1	14*	4	277
	7.5.L				4.5.L				9.5.L			10.5.L			
3	17*	13	5	3	0*	9	770	2	22*	15	653	1	17*	3	319
	7.7.L				4.6.L				9.6.L			10.7.L			
3	15*	5	659	3	19*	15	772	2	0*	5	331	1	15*	25	529
	7.3.L				4.7.L				9.7.L			10.4.L			
3	19*	8	143	2	18*	20	587	2	0*	18	480	1	25	9	99
	7.9.L				4.8.L				9.8.L			10.9.L			
3	23*	14	503	2	0*	14	285	1	0*	9	19	0	14*	5	231
	7.10.L				4.9.L				9.9.L			10.10.L			
2	24	10	975	2	22*	10	549	1	34	27	339	0	23*	11	588
	7.11.L				4.10.L				9.10.L			10.11.L			
2	27	20	501	2	15*	2	976	1	0*	5	607	-1	0*	6	535
	7.12.L				4.11.L				9.11.L			0*	12	143	
2	30	22	754	1	28	13	505	0	41	45	398	0	29	26	451
	7.13.L				4.12.L			1	32	31	68	-1	29	26	451
1	16*	12	905	1	27	27	549	0	0*	15	546	-2	24	14	824
	7.14.L				4.13.L				9.13.L			-1	0*	6	82
0	25	26	893	0	15*	10	892	-1	14*	8	919	-4	38	29	131
1	15*	20	739		4.14.L			0	14*	5	452	-4	0*	14	932
	7.15.L				32	30	45	-2	0*	5	114	-3	14*	9	943
-1	14*	22	491	-1	0*	22	613	-1	0*	7	249	-5	33	32	724
0	22*	12	318		8.15.L			-1	0*			-4	0*	8	858
	7.16.L				0*	11	553	-4	9.15.L			-3	30	29	109
-3	32	23	140	-2	24*	13	597	-3	14*	12	957	-4	27	20	910
-2	20*	19	7	-1	4.16.L			-3	32	28	443	-3	10.15.L		
-1	35	27	995		34	34	529	-2	0*	9	291	-5	27	20	910
	7.17.L				21*	24	240	-4	9.16.L				11.0.L		
-3	0*	18	873	-3	17*	13	98	-3	24	12	153	-5	41	41	0
-2	29	28	638	-2	8.17.L			-3	15*	19	449	1	21*	21	99
	4.0.L				19*	18	771	-4	10.0.L				11.1.L		
3	14*	14	500	-3	14*	13	945	2	23*	19	0	1	21*	21	99
	4.1.L				9.1.L				10.1.L				11.2.L		
3	14*	5	355	2	0*	15	517	2	15*	2	147	1	29	18	542
	4.2.L				9.2.L				10.2.L				11.3.L		
3	28	21	235	2	38	32	103	2	25*	24	525	1	15*	21	592
	8.3.L				9.3.L				10.4.L				11.4.L		
3	14*	2	445	2	50	53	237	1	39	29	134	1	15*	9	197

	11.5.L		12.6.L		13.7.L	-3	27	29	427					
0	24	27	825	-1	24*	24	527	-2	21*	20	409	14.10.L		
	11.6.L		12.7.L		13.8.L	-5	0*	9	571					
0	0*	13	21	-1	19*	5	711	-2	0*	22	554	27	4	491
	11.7.L		12.8.L		13.9.L	-7			14.11.L					
0	14*	8	484	-1	19*	14	523	-3	72	63	707			
	11.8.L		12.9.L		30	24	241	-5	21*	30	735			
0	26	27	648	-2	0*	10	450	-5	27	28	731			
	11.9.L		12.10.L		27	24	146	-3	33	24	771			
0	25	29	455	-2	0*	14	235	-3	26	25	851	14.12.L		
-1	38	27	949	-2	12.10.L				26	25	851	41	36	907
0	11.10.L		12.11.L		30	24	445	-4	17*	13	575	25	20	370
-1	19*	23	553	-3	15*	12	121	-6	24*	27	925	37	28	452
	11.11.L		12.12.L		15*	15	247	-5	17*	13	575	14.13.L		
-2	19*	17	746	-4	15*	15	247	-5	24*	27	925	33	26	128
-1	14*	8	955	-3	12.12.L				44	39	104	15.0.L		
	11.12.L		12.13.L		20*	5	293	-4	20*	25	958	27	22	0
-2	0*	9	571	-6	29	11	315	-5	15*	20	851	15.1.L		
	11.13.L		12.14.L		22*	29	352	-3	22*	29	352	33	34	224
-4	22*	17	599	-3	37	29	529	-2	40	33	85	15.2.L		
-3	26	19	806	-4	24	25	298	-2	14.0.L			23*	12	234
-2	21*	5	584	-3	36	42	203	-2	17*	19	500	15.3.L		
	11.14.L		12.15.L		28	25	355	-2	14.1.L			48	40	594
-5	14*	10	335	-4	20*	13	626	-2	18*	18	128	15.4.L		
-4	45	34	520	-4	0*	13	584	-2	14.2.L			31	29	472
-3	48	44	590	-3	50	45	524	-2	28	14	754	15.5.L		
	11.15.L		13.0.L		13.0.L				14.3.L			35	31	150
-5	25	15	583	-1	0*	27	500	-2	55	55	707	42	34	240
-4	33	30	945	-1	13.1.L				14.4.L			15.6.L		
0	12.0.L		13.2.L		38	38	38	-2	21*	14	593	0*	30	752
	12.1.L		13.3.L		45	35	792	-2	0*	7	125	0*	7	125
0	41	47	24	-1	13.3.L				14.5.L			15.7.L		
	12.2.L		13.4.L		41	39	711	-3	24*	17	51	0*	5	507
0	26	19	577	-1	13.4.L				0*	13	443	15.8.L		
	12.3.L		13.5.L		15*	21	138	-2	0*	3	254	0*	13	30
0	23*	13	387	-1	13.5.L				14.7.L			0*	10	990
	12.4.L		13.6.L		27	28	238	-3	0*	5	232	15.9.L		
0	25	26	274	-2	13.6.L				14.8.L			45	44	357
	12.5.L		13.7.L		34	30	209	-4	27	34	802	28	27	395
0	24*	25	527	-1	27	17	519	-3	17*	12	253	15.10.L		
					34	30	209	-3	14.9.L			52	48	333
0					27	17	519	-4	26	19	419	15*	21	385
												25*	33	452

	15.11.L				15.8.L				17.5.L	-7	0*	5	512		
-7	47	34	455	-3	14*	24	357	-3	14*	14	440		18.3.L		
-6	44	32	399	-7	22*	30	390	-7	21*	8	550	-9	20*	5	191
	15.0.L			-5	45	35	5	-5	21*	22	243	-3	23*	2	123
				-5	15*	12	955					-7	0*	15	451
-4	37	28	1		15.9.L			-3	17.5.L				18.4.L		
	15.1.L			-6	23*	17	784	-7	27	15	353		0*	15	339
				-7	15*	23	991	-5	39	28	133	-9	0*	8	518
-4	41	42	54	-5	31	22	192		15*	29	173	-3	14*	5	228
	15.2.L				15.10.L			-8	17.7.L				18.5.L		
-4	41	42	207	-3	25	18	72	-7	28	25	831	-9	17*	6	185
	15.3.L			-7	23*	12	227	-6	26	22	603	-9	15*	7	17
					17.0.L			-8	44	39	632	-8	0*	19	575
-5	19*	7	953		0*	9	0	-3	17.8.L				18.6.L		
-4	15*	13	523	-5	6*	20	500	-7	14*	5	198	-9	44	38	375
	15.4.L			-5					15*	20	585	-8	0*	5	495
-5	0*	20	570		17.1.L			-9	17.9.L				18.7.L		
-4	22*	32	705	-5	14*	14	913	-3	0*	5	496	-9	30	16	555
	15.5.L				51	40	939		18.0.L				19.0.L		
-5	19*	23	234		17.2.L			-9	54	48	501	-9	15*	8	0
-4	28	33	360	-5	14*	2	115	-3	16*	19	500	-9	21*	10	500
	15.6.L			-5	15*	12	951	-7	21*	13	0	-8			
					17.3.L			-5	31	33	500		19.1.L		
-6	0*	11	35		15*	10	719	-9	18.1.L				15*	12	370
-5	29	30	335	-5	28	1	581	-9	17*	23	471	-8	28	24	55
	15.7.L				17.4.L			-7	0*	7	656		19.2.L		
-7	0*	5	762		14*	8	585	-6	36	28	53	-9	14*	7	303
-6	4*	45	534	-7	15*	9	823		15*	14	950		19.3.L		
-5	16*	18	694	-5	15*	13	716	-9	18.2.L				22*	19	234
								-3	33	36	69	-9			
								-3	15*	22	628	-9			

16. Literaturverzeichnis.

- (1) H.Menzel, Z.Anorg.Chem.146 22/62 (1927).
- (2) N.Ingri, Acta Chem.Scand. 16 439/48 (1962).
- (3) N.Ingri, Acta Chem.Scand. 17 578/80 (1963).
- (4) N.Ingri, Acta Chem.Scand. 17 581/9 (1963).
- (5) N.P.Nies, J.Chem.Eng.Data 12 303/15 (1967).
- (6) G.Kessler, H.A.Lehmann, Z.anorg.allg.Chem. 338 179/84
(1965).
- (7) H.Menzel, Z.anorg.allg.Chem. 166 63/98 (1927).
- (8) P.Tolédano, S.Awkal, Bull.Soc.Chim.France 1966 1933/41.
- (9) P.Tolédano, A.Benhassaine, Compt.Rend.Acad.Sc. C271
1577/80 (1970).
- (10) W.H.Zachariasen, H.A.Plettinger, Acta Cryst. 16 376/9
(1963).
- (11) P.Tolédano, H.-A.Hébrard-Matringe, Compt.Rend.Acad.Sc.
C266 1155/8 (1968).
- (12) P.Tolédano, H.-A.Hébrard-Matringe, Compt.Rend.Acad.Sc.
C264 305/7 (1967).
- (13) R.Janda, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1978,
S. 34/9.
- (14) S.Merlino, F.Sartori, Acta Cryst. B28 3559/67 (1972).
- (15) N.P.Nies, R.W.Hulbert, J.Chem.Eng.Data 12 303/13 (1967).
- (16) B.Bichowski, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
1971/72, S. 16.
- (17) W.Eysenbach, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
1970, S. 19.

- (18) K.Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley and Sons, New York, 1978, S. 416.
- (19) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, van Nostrand, Princeton, N.J., 1945.
- (20) J.M.Hollas, Die Symmetrie von Molekülen, de Gruyter, Berlin, 1975, S. 64.
- (21) K.Frey, E.Funck, Z.Naturforsch. 27b 101/25 (1972).
- (22) V.Devarajan, E.Gräfe, E.Funck, Spec.Acta 32A 1225/33 (1976).
- (23) R.S.Halford, J.Chem.Phys. 14 8 (1946).
- (24) E.J.Ambrose, A.Elliot, R.B.Temple, Proc.Roy.Soc. (London) A206 192 (1951).
- (25) G.C.Pimentel, A.L.McClellan, J.Chem.Phys. 20 270 (1932).
- (26) S.Bhagavantam, T.Venkatarayudu, Proc.Indian Acad.Sci. 9A 224 (1939).
- (27) G.Turrel, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, London and New York, 1972, S. 87/135.
- (28) W.H.Zachariasen, Acta Cryst. 7 305/10 (1954).
- (29) J.Krc, Anal.Chem. 23 806 (1951).
- (30) S.Block, A.Perloff, Acta Cryst. 16 1233/36 (1963).
- (31) N.Morimoto, Mineralog.J.[Sapporo] 2 1/18 (1956).
- (32) H.A.Levy, G.C.Lisensky, Acta Cryst. B34 3502/10 (1978).
- (33) S.Merlino, F.Sartori, Acta Cryst. B28 3559/67 (1972).
- (34) W.H.Zachariasen, H.A.Plettinger, Acta Cryst. 16 376/9 (1963).

- (35) S.Merlino, Atti.Accad.Nazl.Lincei Rend.,Classe Sci.Fis.
Mat.Nat. 8 47 85/99 (1969).
- (36) S.Merlino, F.Sartori, Science [2] 171 277/9 (1971).
- (37) S.Merlino, F.Sartori, Acta Cryst. B25 2264/70 (1969).
- (38) A.Miller, C.H.Wilkins, Analyt.Chem. 24 1253/61 (1952).
- (39) G.Kessler, Z.anorg.allg.Chem. 343 25/38 (1966).
- (40) G.Kessler, H.A.Lehmann, Z.anorg.allg.Chem. 338 (1965).
- (41) K.Frey, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität zu
Freiburg im Breisgau, 1970, S. 69/91.
- (42) P.B.Hart, S.E.F.Smallwood, J.Inorg.Nucl.Chem. 24 1047/56
(1962).
- (43) J.Goubeau, H.J.Becher, Z.anorg.allg.Chem. 268 1/12 (1952).
- (44) J.Goubeau, H.Kallfass, Z.anorg.allg.Chem. 299 161/9
(1959).
- (45) W.C.Steele, J.C.Decius, J.Chem.Phys. 25 1184/8 (1956).
- (46) C.E.Weir, R.A.Schroeder, J.Res.National Bur.Stand. 68A
465/87 (1964).
- (47) C.E.Weir, J.Res.National Bur.Stand. 70A 153/67 (1966).
- (48) E.V.Vlasova, M.G.Valyashko, Russ.J.Inorg.Chem. 2 822/8
(1966).
- (49) M.G.Valyashko, E.V.Vlasova, Jenaer Rdsch. 14 3/11 (1969).
- (50) H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 268 12/19 (1952).
- (51) J.H.Hibben, Am.J.Sci. 235A 113/25 (1938).
- (52) J.R.Nielsen, N.E.Ward, H.Dodson, Phys.Rev. 53 33 (1938).
- (53) J.Goubeau, H. Keller, Z.anorg.allg.Chem. 272 303/2
(1954).

- (54) J.O.Edwards, G.C.Morrison, V.F.Ross, J.W.Schultz,
J.Am.Chem.Soc. 77 266/8 (1955).
- (55) L.Maya, Inorg.Chem. 15 2179/84 (1976).
- (56) J.Brandmüller, H.Moser, Einführung in die Raman -
spektroskopie, Dietrich Steinkopff Verlag,
Darmstadt, 1962, S. 235/9.
- (57) G.Costeanu, A.Naherniac, Compt.Rend. 200 819/22 (1935).
- (58) P.Rao, Proc.Indian Acad.Sci. 20A 292/7 (1944).
- (59) S.Kinumaki, K.Aida, Sci.Rep.Res.Inst.Tokuhu Univ.Ser A6
186/92 (1954).
- (60) T.P.Onak, H.Landesmann, R.E.Williams, I.Shapiro,
J.Phys.Chem. 63 1553/5 (1959).
- (61) R.K.Momii, N.H.Nachtrieb, Inorg.Chem. 6 1189/92 (1967).
- (62) M.J.How, G.R.Kennedy, E.F.Mooney, Chem.Comm. 1969
267/8.
- (63) W.G.Henderson, M.J.How, G.R.Kennedy, E.F.Mooney,
Carbohydr.Res. 28 1/12 (1973).
- (64) H.D.Smith jr., R.J.Wiersema, Inorg.Chem. 11 1152/4
(1972).
- (65) A.K.Covington, K.E.Newman, J.Inorg.Nucl.Chem. 35
3257/62 (1973).
- (66) B.W.Epperlein, O.Lutz, A.Schwenk, Z.Naturforsch. 30a
955/8 (1975).
- (67) R.Janda, G.Heller, Z.Naturforsch. , im Druck.
- (68) R.Janda, G.Heller, Z.Naturforsch. 34b 585/590 (1979).
- (69) O.D.Orlova, E.A.Gyunner, Ukr.Khim.Zh. 39 Nr.1 24/8
(1973).

- (70) A.Dal Negro, L. Ungaretti, R.Basso, Cryst.Struct.
Commun. 5 433/6 (1976).
- (71) A.Dal Negro, C.Sabelli, L.Ungaretti, Atti.Accad.Nazl.
Lincei.Rend.,Classe Sci.Fis.Mat.Nat.[8] 47
353/64 (1969).
- (72) A.Dal Negro, L.Ungaretti, C.Sabelli,
Naturwissenschaften 60 350 (1973).
- (73) A.Dal Negro, I.Kumbasar, L.Ungaretti,
Am.Mineralogist 58 1034/43 (1973).

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G.Heller durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G.Heller, für die jederzeit gewährte Unterstützung dieser Arbeit und für sein ständiges Interesse sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen danken.

Mein Dank gilt weiter Herrn Prof. Dr. J.Fuchs für wichtige Anregungen bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Im Anschluß daran sei auch Herrn Priv. Doz. Dr. Pickhardt von der Technischen Universität Berlin für die Vermessung des Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer recht herzlich gedankt.

Meinen Dank möchte ich auch Herrn Priv. Doz. Dr. W.D. Hunnius für anregende Diskussionen über Probleme der Schwingungsspektroskopie sowie Herrn Dr. K.Roth für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren aussprechen.

Frau U.Maier sei für die Hilfestellung bei den Messungen am Ramanspektrometer, Frau L.Vehse für die Aufnahme der Infrarotspektren gedankt.

Lebenslauf wurde aus Datenschutzgründen entfernt.