

Darstellung und Untersuchung
einiger
Schwermetall - und Ammoniumborate

Diplomarbeit

von

Ralf Janda

Angefertigt an der Freien Universität Berlin
am Fachbereich 21 - Chemie - im Institut für
Anorganische Chemie

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

A	Einleitung	1
B	Experimentelles und Diskussion der Ergebnisse	3
1.	Die Kupferborate	3
1.1.	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3
1.1.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	3
1.1.2.	Das IR - Spektrum	4
1.1.3.	Das Pulverdiffraktogramm	5
1.1.4.	Diskussion	6
1.2.	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7
1.2.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	7
1.2.2.	Diskussion	7
1.3.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8
1.3.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	8
1.3.2.	Das IR - Spektrum	9
1.3.3.	Das Raman - Spektrum	12
1.3.4.	Das Pulverdiffraktogramm	13
1.3.5.	Diskussion	14
1.4.	CuB_2O_4 und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	16
1.4.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	16
1.4.2.	Die IR - Spektren	17
1.4.3.	Diskussion	18
2.	Die Cadmiumborate	20
2.1.	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
2.1.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	20
2.1.2.	Die Thermoanalyse	20

2.1.3.	Das IR - Spektrum	21
2.1.4.	Diskussion	22
2.2.	$2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$	24
2.2.2.	Das IR - Spektrum	25
2.2.3.	Das Pulverdiffraktogramm	27
2.2.4.	Diskussion	27
2.3.	Versuche zur Darstellung von Cadmium - ammoniumboraten	28
3.	Die Ammoniumborate	30
3.1.	$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	30
3.1.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	30
3.1.2.	Das Pulverdiffraktogramm	31
3.2.	$\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$	32
3.2.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	32
3.2.2.	Das Pulverdiffraktogramm	33
3.3.	$\beta-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$	34
3.3.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	34
3.3.2.	Das Pulverdiffraktogramm	35
3.4.	$NH_4B_5O_8 \cdot 2,67H_2O$	36
3.4.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	36
3.4.2.	Das Pulverdiffraktogramm	37
3.5.	$NH_4B_5O_8 \cdot 2H_2O$	38
3.5.1.	Darstellung und Analysenergebnisse	38
3.5.2.	Das Pulverdiffraktogramm	38
3.6.	Die IR - Spektren	39
3.6.1.	Grundlagen der IR - Spektroskopie	39
3.6.2.	Die IR - Spektren aller Ammoniumborate	41

3.6.3.	Diskussion der IR - Spektren	46
3.7.	Die Raman - Spektren	47
3.7.1.	Grundlagen der Ramanspektroskopie	47
3.7.2.	Die Raman - Spektren aller Ammoniumborate	49
3.7.3.	Diskussion der Raman - Spektren	57
3.8.	Der thermische Abbau	58
3.9.	Strukturen der Borate, insbesondere der Ammoniumborate	62
3.10.	Diskussion aller Ammoniumborate	66
C	Die Analysenverfahren	74
1.	Die Kupferbestimmung	74
1.1.	Die komplexometrische Bestimmung	74
1.2.	Die Elektrolyse	75
2.	Die Cadmiumbestimmung	77
3.	Die Borbestimmung	78
4.	Die Störung der Borbestimmung durch das Kupfer	82
5.	Die Ammoniakbestimmung	83
5.1.	Die potentiometrische Titration	83
5.2.	Die Bestimmung nach Kjeldahl	83
6.	Grundlagen des thermischen Abbaus	86
6.1.	Die Differentialthermoanalyse (DTA)	86
6.2.	Die Thermogravimetrie (TG,DTG)	88
D	Zusammenfassung	89
E	Literaturverzeichnis	91

A Einleitung

Auf den ersten Blick zerfällt diese Arbeit in zwei Teile. Aber schon Goethe läßt seinen Faust sagen: "Zwei Seelen wohnen, ach, in meiner Brust." Wie nun Faust zwei Seelen in seiner Person vereint, so vereint hier die Chemie des Bors die auf den ersten Blick so unterschiedlichen Inhalte dieser Arbeit. Dies sind die Schwermetallborate und die Ammoniumborate.

Zuerst soll auf die Schwermetallborate, die des Kupfers und des Cadmiums, eingegangen werden. Von den Kupferboraten werden in der Literatur $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ (1), $[Cu(NH_3)_4]B_4O_7 \cdot 6H_2O$ (2) und die wasserfreien Verbindungen CuB_2O_4 und $Cu_3B_2O_6$ (3) beschrieben. Bei den Cadmiumboraten kennt man $2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$ (4). Es wird auch über eine Verbindung der angeblichen Zusammensetzung $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 7H_2O$ (5) berichtet. Die Informationen über alle in der Literatur beschriebenen Verbindungen sind, was IR - Spektren und Pulverdiffraktogramme betrifft, noch sehr mangelhaft. Die Angaben zur Darstellung und Trocknung der Substanzen sind teilweise sehr ungenau. Auch fehlen an vielen Stellen Hinweise, wie die Analysen durchgeführt wurden und welche Schwierigkeiten dabei auftraten. Es wird versucht werden, Vollständigkeit über die Existenzbedingungen der Kupfer - und Cadmiumborate zu erhalten.

Die zweite " Seele " der Arbeit stellen die Ammoniumborate dar. Die Verbindungen $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (6,7), $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (6,8,9,10) und $\beta-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (8,11,12), das $NH_4B_5O_8 \cdot 2H_2O$ (8,13), sowie das $NH_4B_5O_8 \cdot 2,67H_2O$

(11,14,15,16) werden in der Literatur beschrieben. Diese Substanzen sind, was Darstellungen, Pulverdiffraktogramme und Röntgenstrukturanalysen betrifft, sehr gut untersucht. Die IR- und Ramanspektren fehlen jedoch vollständig. Auch die Möglichkeiten, die die Methode des thermischen Abbaues birgt, sind noch nicht ausgeschöpft worden.

Auf diesem Teilgebiet werden also noch viele Ergänzungen zu machen und zahlreiche neue Untersuchungen anzustellen sein, die das Bild, das im System der Ammoniumborate im Augenblick des Beginns dieser Arbeit herrschte, in neuem Lichte erscheinen lassen werden.

B Experimentelles und Diskussion der Ergebnisse

1. Die Kupferborate

1.1. $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$

1.1.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Eine Lösung von 13,3 g (0,1 Mol) $CuCl_2$ in 50 ml Wasser und eine Lösung von 38,1 g (0,1 Mol) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in 600 ml Wasser werden unter intensivem Rühren zusammengegeben. Dabei fällt ein hellblauer flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen wird. Dann wird 24h im Vakuumexikator (ca.16 Torr) bei Raumtemperatur über Blaugel getrocknet. Nach dem Trocknen besitzt die Verbindung eine blaugrüne Farbe.

Ausbeute : 11,0 g (12,0% d.Th.)

Analysenergebnisse:

Die Analysen ergeben das molare Verhältnis B : Cu von 1,31 : 1.

Folgende Gehalte in Gewichtsprozenten werden gefunden:

Cu : 37,0% , 37,1%

B : 8,5% , 8,4%

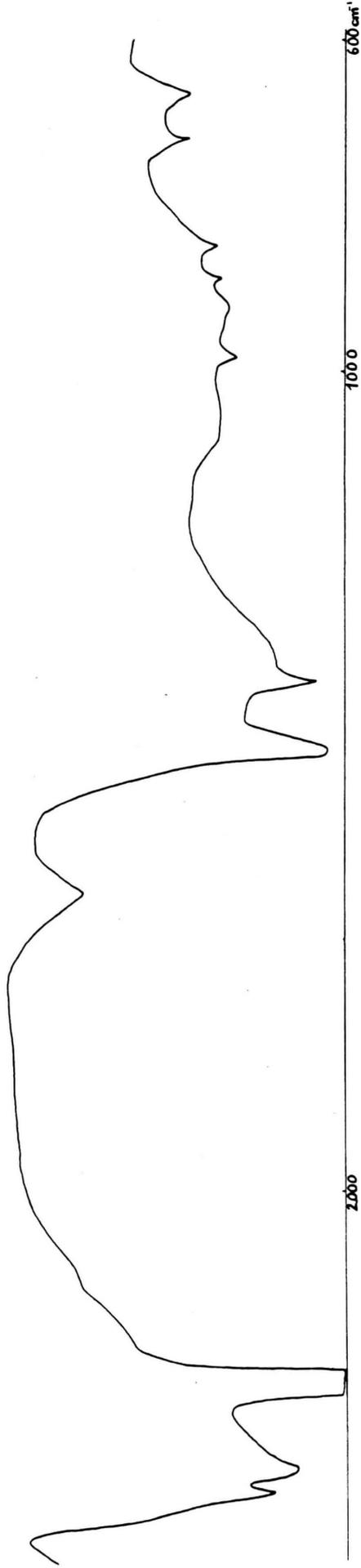
Rest H_2O : 27,4%

Diese Ergebnisse sprechen für die Verbindung $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$ (Molgewicht:521,921 g), molares B : Cu -Verhältnis = 1,33, dessen theoretische Werte betragen:

Cu : 36,53%

B : 8,30%

Rest H_2O : 27,59%



1.1.2.Abb. : 1 , IR - Spektrum von $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
in Nujol, von $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle Nr.1 , IR - Spektrum von $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$

Wellenzahl [cm^{-1}]	$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$	
	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung (17)
667	695	γ_2-BO_3
722	713	$\gamma-BO_3$
850	919	$\downarrow_{S2}-BO_3$
984	980	\downarrow_S-BO_3
1058	1055	$\downarrow_{as1}-BO_3$
1638	1645	$\delta -H-O-H$
3340	3380	\downarrow_2-OH
3442	3440	\downarrow_1-OH

1.1.3. Das Pulverdiffraktogramm

θ [$^\circ$]	I [%]
8,20	80
15,95	95
16,10	100
19,75	70

1.1.4. Diskussion

Nach der gleichen Darstellungsmethode wie für $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ soll die in der Literatur beschriebene Verbindung (1) $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Dies ist durch stärkeres Trocknen auch gelungen.

Die Deutung des IR - Spektrums von $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erfolgt nach den Zuordnungen von Frey (17). Es lassen sich alle Absorptionen zuordnen, und die Vermutung liegt nahe, daß im Tetraborat ähnliche Schwingungen auftreten wie im Pentaborat. Der kristalline Charakter der Substanz wird durch das Pulverdiffraktogramm bestätigt. Zu bemerken ist, daß die hier erhaltenen Banden sehr breit sind und es durchaus möglich ist, daß andere Reflexe verdeckt werden.

1.2. $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$

1.2.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Das $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ wird hergestellt, indem man das $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$ im Vakuumexikator (ca.16 Torr) für 48h über P_4O_{10} bei Raumtemperatur trocknen läßt. Das nach dem Trocknen erhaltene Produkt besitzt eine grüne Farbe.

Analysenergebnisse: (Molgew. $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$: 431,921 g)

	theoretisch	gefunden
Cu :	44,14%	44,50% , 44,60%
B :	10,00%	10,20% , 10,10%
Rest H_2O :	12,50%	12,20%

1.2.2. Diskussion

Es wird darauf verzichtet, das IR - Spektrum und das Pulver - diffraktogramm dieser Verbindung extra anzugeben. Es hat sich gezeigt, daß hier Ähnlichkeit mit dem IR - Spektrum und Übereinstimmung mit dem Pulverdiffraktogramm der Verbindung $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$ bestehen. Zum IR - Spektrum ist zu bemerken, daß die Schwingungsbande des Wassers beim $2B_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ nicht so stark ist wie beim Oktahydrat. Boiko (1) macht leider keine Angaben über das IR - Spektrum und zum Pulverdiffraktogramm.

1.3. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

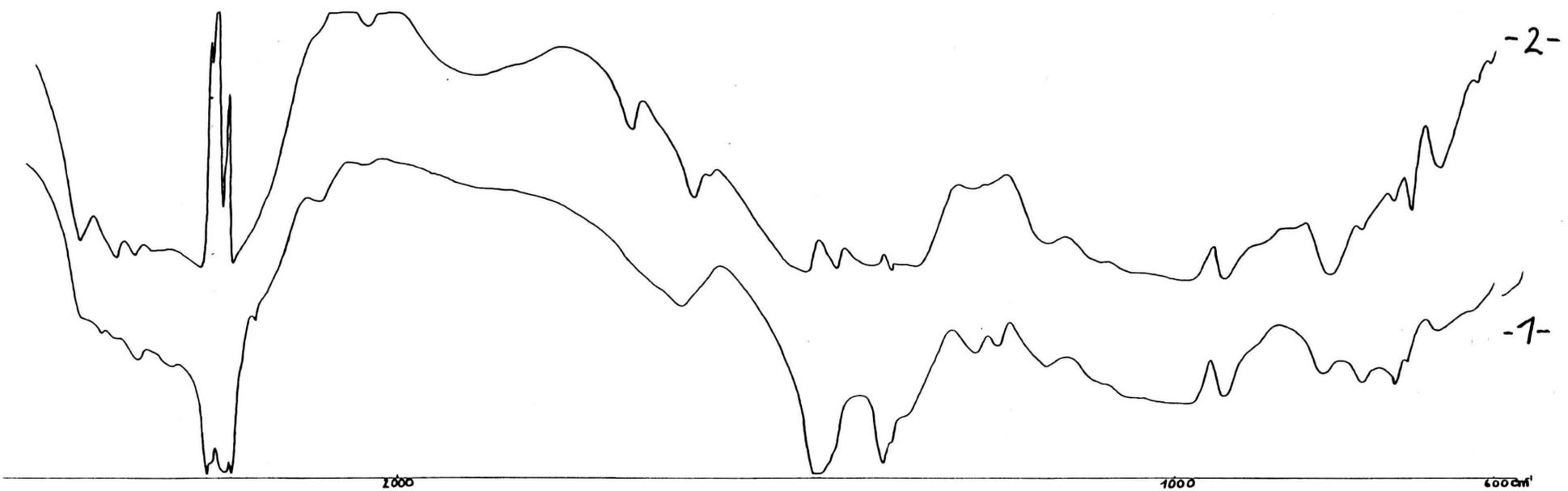
1.3.1. Darstellung und Analysenergebnisse

12,5 g (0,05 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser und 19 g (0,05 Mol) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 300 ml Wasser werden unter kräftigem Rühren zusammengegeben. Dabei fällt ein hellblauer flockiger Niederschlag aus. Es handelt sich hierbei um Kupferborat der Zusammensetzung $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Der Niederschlag wird abgesaugt und noch feucht mit 9 g $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verrieben. Zu diesem Gemisch gibt man unter kräftigem Rühren 200 ml 25%-ige wäßrige Ammoniaklösung. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, wobei Wärme frei wird. Beim Abkühlen bilden sich tiefblaue Kristalle. Die Kristalle werden abgesaugt und mit absolutem Äthanol gewaschen, da sie hydrolyseempfindlich sind. Die Verbindung wird 5h an der Luft auf dem Tonteller getrocknet, weil sie im Vakuumexikator (ca. 16 Torr) über CaCl_2 sehr schnell Wasser und Ammoniak abgibt.

Ausbeute : 11,5 g (57,2% d.Th.)

Analysenergebnisse: (Molgew. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 394,998 g)

	theoretisch	gefunden
Cu :	16,10%	16,30% , 16,40%
B :	11,00%	11,20% , 11,30%
NH_3 :	17,25%	17,40% , 17,60%
Rest H_2O :	27,34%	27,12%

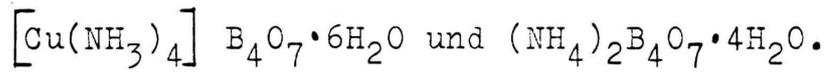


11.3.2. Abb. 2 , IR - Spektrum von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1- im Vergleich mit $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -2- , im Bereich von $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ in Nujol



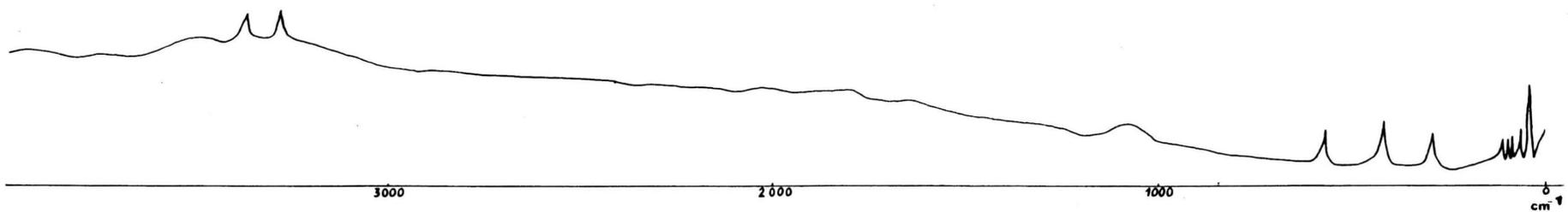
1.3.2. Abb. 3 , IR - Spektrum von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1- im Vergleich mit $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -2- , im Bereich von $1350\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ in Poly - Öl

Tabelle Nr. 2 , Vergleich der IR - Spektren von



Der Bereich von 1350-4000 cm^{-1} wurde nochmals in Polyöl aufgenommen, um Banden zu erkennen, die durch die Nujol - Peaks verdeckt werden.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
Wellenzahl [cm^{-1}]			
645	625	-	
-	675	695	$\delta_2\text{-BO}_3$
722	710	713	$\delta\text{-BO}_3$
-	732	-	
769	771	768	$\nu_s\text{-BO}_4$
817	815	-	
941	943	919	$\nu_{s2}\text{-BO}_3$
1104	-	1105	$\delta_2\text{-OH}$
1170	1172	-	
1232	-	-	
1259	1266	1260	$\delta_1\text{-OH}$
1413	1390	1376	$\nu_{as}\text{-BO}_3$
-	1470	1458	
1635	1634	1645	$\delta\text{-H O H}$
-	1707	-	
2400	2870	-	N-H
-	3035	3070	$\nu_3\text{-OH}$
3323	3330	3380	$\nu_2\text{-OH}$
3440	3420	3440	$\nu_1\text{-OH}$
-	3600	-	



1.3.3. Abb. 4 ,Ramanspektrum des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 0-4000 cm^{-1}

Tabelle Nr. 3 , Ramanspektrum von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	vergleichbare Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$ des $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
38	40
63	64
78	77
84	84
95	95
107	107
297	
423	
570	
3283	
3367	

1.3.4. Das Pulverdiffraktogramm

θ $[\circ]$	I [%]	θ $[\circ]$	I [%]
6,25	20	21,38	10
7,25	70	21,95	10
7,45	75	22,75	10
7,85	90	24,35	10
8,20	75		
8,40	100		
9,00	40		
9,40	10		
10,05	20		
11,00	80		
11,35	20		

1.3.5. Diskussion

Bei der Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hat es sich als günstig erwiesen, anders als bei Khundkar und Haider (2), Kupferborat in geringem Überschuß zu verwenden. Dies gewährleistet, daß wirklich alles $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reagiert und nicht etwa ein Salzgemisch, bestehend aus Kupfer - tetramino - tetraborat - hexahydrat und Ammoniumdiborat, erhalten wird. Da das Kupferborat sehr gut in wäßrigem 25%-igem Ammoniak löslich ist, der Komplex dagegen weniger gut, ist der Überschuß an Kupferborat leicht zu entfernen. Nach Khundkar und Haider (2) kann aus der tiefblau gefärbten Ammoniaklösung noch eine Äthanolfraktion gewonnen werden. Es wird jedoch empfohlen, diese Äthanolfraktion zu verwerfen, da hier die Kristalle nicht mehr so gut ausgebildet sind, wie das bei den direkt aus der Ammoniaklösung gewonnenen der Fall ist.

Ein Vergleich der IR - Spektren, die in der Literatur (2) fehlen, des Kupfer - tetramino - tetraborat - hexahydrats mit dem $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bietet sich an. Wie besonders gut an Hand der Tabelle Nr.2 zu sehen ist, unterscheiden sich beide Spektren nicht sehr stark. Dies war zu erwarten, da der Grundkörper des Tetraborats beiden Verbindungen gemeinsam ist. Das einzige Auffällige ist, daß sich die N-H - Schwingung von 2870 cm^{-1} beim $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu 2400 cm^{-1} beim Kupferkomplex verschiebt. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß durch das Kupferion die N-H - Bindung geschwächt wird und so ihre Absorption bei kleineren Wellenzahlen auftritt.

Die Ramanspektren beider Substanzen, die erstmals aufge -

nommen wurden, unterscheiden sich dagegen ganz wesentlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird darauf verzichtet, das Spektrum des Ammoniumdiborats mit in Abb.4 einzuzeichnen. Die Tabelle Nr.3 zu diesem Spektrum zeigt eine Gegenüberstellung der Banden des Kupferkomplexes mit übereinstimmenden Banden der Ammoniumverbindung. Das sehr viel einfachere Ramanspektrum des Komplexes zu deuten ist dennoch schwer, weil der Komplex eine intensiv blaue Farbe besitzt.

1.4. Die Verbindungen CuB_2O_4 und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$

1.4.1. Darstellung und Analysenergebnisse

a) CuB_2O_4 : Es werden H_3BO_3 und CuO im Verhältnis 2 : 1 in einen Porzellantiegel eingewogen. Es ist darauf zu achten, Borsäure in 10%-igem Überschuß zuzugeben. Dann wird in einem Simon - Müller - Ofen bei 1000°C zusammengeschmolzen. Die Verbindung ist blau.

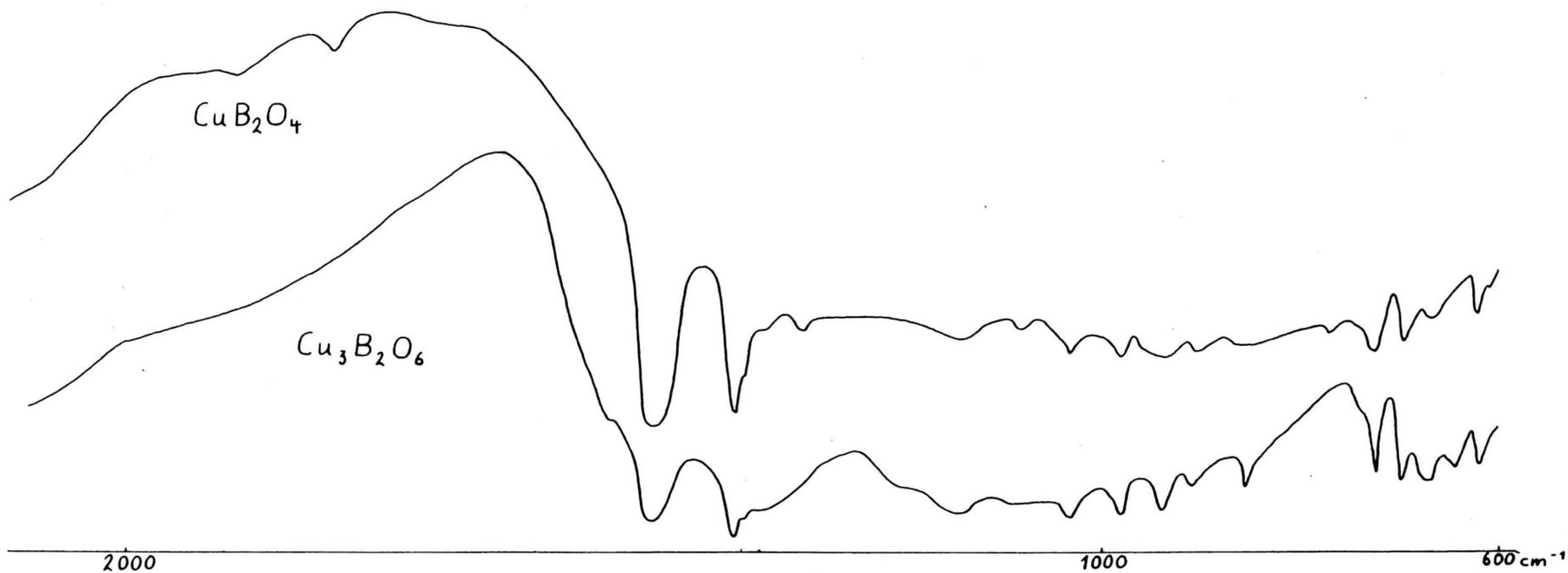
Analysenergebnisse: (Molgew. CuB_2O_4 : 149,166 g)

	theoretisch	gefunden
Cu :	42,6%	43,1% , 43,0%
B :	14,5%	14,9% , 14,7%

b) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$: Es werden H_3BO_3 und CuO im Verhältnis 2 : 3 eingewogen. Zusätzlich ist ein Borsäureüberschuß von 3% zu berücksichtigen. Das Gemisch wird wie unter a) zusammengeschmolzen. Die erhaltene Verbindung ist grün.

Analysenergebnisse: (Molgew. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$: 308,255 g)

	theoretisch	gefunden
Cu :	61,8%	61,9% , 62,0%
B :	7,0%	7,1% , 7,2%



1.4.2. Abb. 5 , IR - Spektren von CuB_2O_4 und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ im Bereich von 600-4000 cm^{-1} in Nujol (da im Bereich oberhalb 2000 cm^{-1} keine Schwingungen mehr auftreten, wurde dieser in der Abbildung weggelassen)

Tabelle Nr. 4 , zu den IR - Spektren von CuB_2O_4 und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$

CuB_2O_4	$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
Wellenzahl		$[\text{cm}^{-1}]$	
621	618	-	
-	670	-	
692	697	695	$\gamma_2\text{-BO}_3$
723	725	713	$\gamma\text{-BO}_3$
-	857	-	
937	910	919	$\nu_{s2}\text{-BO}_3$
-	938	-	
982	983	980	$\nu_s\text{-BO}_3$
1035	1031	1035	$\nu_{as}\text{-BO}_4$
1085	-	-	
1145	1142	-	
1304	-	-	
-	1482	1485	$\nu_{as}\text{-BO}_3$
1793	-	-	
1885	-	-	
-	2335	-	

1.4.3. Diskussion

Bei der Darstellung beider Verbindungen wird weitgehend nach den Literaturvorschriften verfahren (3).

Bei der Darstellung ist zu beachten, daß die Borsäure und das Kuperoxid gut miteinander vermischt werden. Beim Erhitzen ist sehr vorsichtig zu verfahren. Dies ist überhaupt

der beachtenswerteste Punkt. Wird zu kräftig erhitzt, so entweicht das Wasser zu schnell und reißt zuviel Borsäure mit, die ja etwas wasserdampf-flüchtig ist. Es wird geraten, das Gemisch sehr langsam, innerhalb von 3 - 4 Stunden, auf 350°C zu bringen. Man sollte diese Temperatur solange beibehalten, bis kein Wasser mehr merklich entweicht, im Mittel 30 Minuten. Nun kann schnell auf 950-1000°C erhitzt werden. Diese Temperatur wird mit Hilfe eines Simon - Müller - Ofens erreicht. Da aber ein gewisser Borsäure-Verlust nicht zu vermeiden ist, muß von vornherein ein Überschuß an H_3BO_3 eingewogen werden. In der Literatur ist hierfür ein Wert von ca. 3% vorgesehen (3). Nach den vorliegenden Ergebnissen kann diese Angabe bestätigt werden. Bei Darstellung der Verbindung CuB_2O_4 hat sich herausgestellt, daß es ratsamer ist, einen Borsäureüberschuß von ca. 10% zu verwenden.

Die IR - Spektren beider Verbindungen sind in Tabelle Nr. 4 gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß keine großen Unterschiede in den Absorptionen auftreten. Die zusätzlichen Banden beim $Cu_3B_2O_6$ deuten auf weitere B-O - Schwingungen hin. Natürlich fehlen bei beiden Verbindungen die Absorptionsbanden des Wassers. Auf einen Vergleich mit denen in der Literatur angegebenen Spektren wird verzichtet, da diese bei -180°C aufgenommen wurden. Die gezeigten Spektren besitzen leider nicht die gewünschte Qualität.

2. Die Cadmiumborate

2.1. $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$

2.1.1. Darstellung und Analysenergebnisse

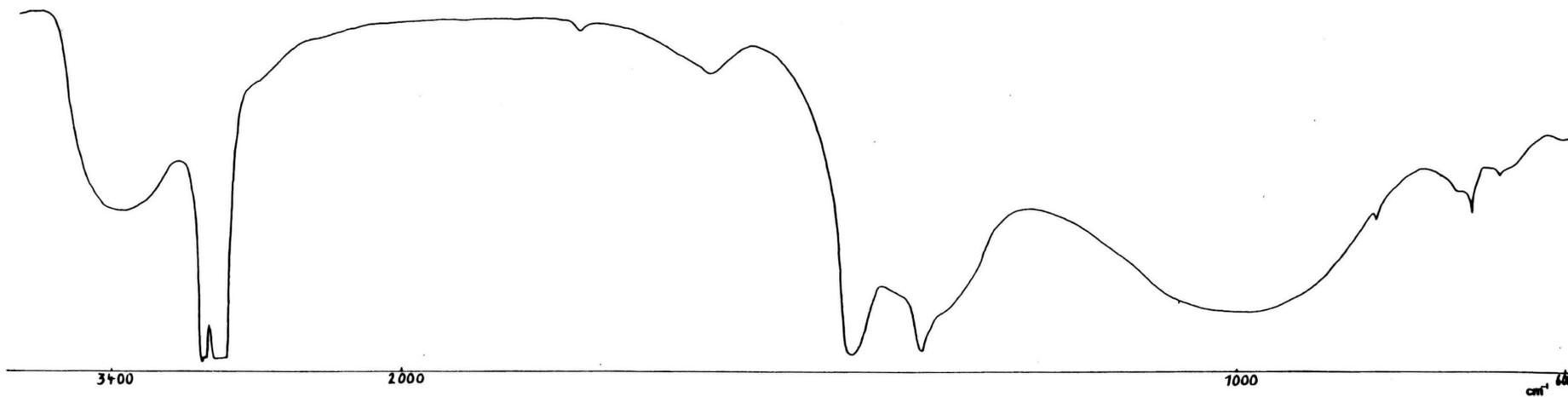
Zu einer heißen Lösung von 6,2 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 200 ml Wasser wird unter intensivem Rühren eine Lösung von 11,4 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in 200 ml Wasser gegeben. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus. Diesen läßt man 24h stehen. Es wird abgesaugt, zwei - bis dreimal mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Man läßt die Substanz 24h im Vakuumexikator über Blaugel bei Raumtemperatur trocknen.
Ausbeute : 4,5 g (82,8% d.Th.)

Analysenergebnisse: (Molgew. $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$: 270,12 g)

	theoretisch	gefunden
Cd :	41,6%	41,8% , 41,9%
B :	8,0%	8,2% , 8,4%
Rest H_2O :	26,7%	26,4%

2.1.2. Die Thermoanalyse

Um Gewißheit über die Anzahl der Wassermoleküle in der Verbindung zu erhalten, ist eine Analyse mit der Thermowaage durchgeführt worden. Das erhaltene Ergebnis spricht eindeutig für die oben angegebene Zusammensetzung, also für $4H_2O$. Die Abgabe des Wassers erfolgt bei ca. $100^{\circ}C$. Die Entwässerung geht kontinuierlich vonstatten.



2.1.3. Abb. 6 , IR - Spektrum von $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$ im Bereich
von $600-4000 \text{ cm}^{-1}$, in Nujol

Tabelle Nr. 5 ,zum IR - Spektrum von $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$

$B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$	$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$	Zuordnung (17)
Wellenzahl	$[cm^{-1}]$	
687	695	γ_2-BO_3
722	713	$\delta-BO_3$
738	-	
835	-	
990	980	ν_s-BO_3
1640	1645	$\delta-H-O-H$
3345	3370	ν_2-OH

2.1.4. Diskussion

Nach Literaturangaben (5) soll nach der oben angegebenen Vorschrift die Verbindung $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 7 H_2O$ darzustellen sein. Es erweist sich jedoch als unmöglich, eine Verbindung dieser Formel darzustellen. Um ganz sicher zu gehen, sind fünf Ansätze in der angegebenen Weise gemacht worden. Jedesmal beträgt das molare Verhältnis B : Cd = 2 : 1. Die Analysenwerte deuten allerdings immer auf 4 Mole Wasser pro Formeleinheit hin. Eine Probe der Substanz ist sogar nur mit Äthanol und Äther gewaschen und dann an der Luft auf dem Tonteller getrocknet worden; die Analysenwerte zeigen jedoch maximal $4,5H_2O$ an. Letzte Sicherheit ist durch eine Analyse an der Thermowaage erhalten worden. Sie bestätigt

die Verbindung der Form $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$. Einige Proben dieser Verbindung ergeben im Trockenschrank bei $60^\circ C$ oder nach 24h Trocknen im Vakuumexikator (ca.16 Torr) über P_4O_{10} bei Raumtemperatur eine Abnahme des Wasser - gehaltes von 1 bis 1,5 Mol.

Entgegen den Literaturangaben (5) für das Heptahydrat, ist dieses nicht kristallin zu erhalten. Deshalb ist es auch nicht möglich, ein Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung ($B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$) anzufertigen.

Das IR - Spektrum ist sehr bandenarm. Es sind nur die Frequenzen des Wassers und einige B-O - Schwingungen zu erkennen.

2.2. $2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$

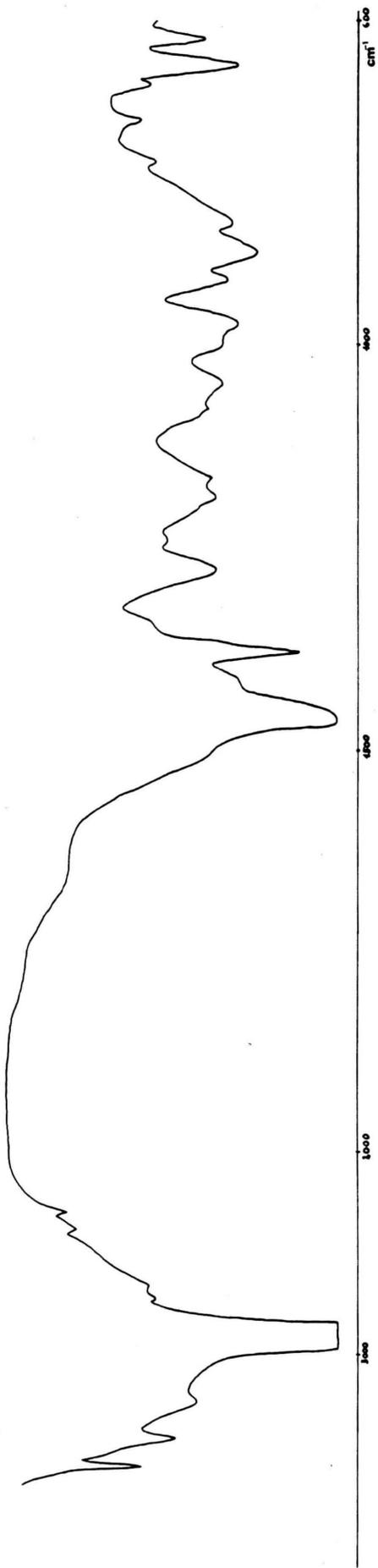
2.2.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Zu einer bei $60^\circ C$ gesättigten Lösung von 15 g (0,25 Mol) H_3BO_3 in 90 ml Wasser läßt man langsam und unter Rühren eine Lösung von 17,1 g (0,063 Mol) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in 90 ml Wasser zutropfen. Um die Essigsäure vollständig zu vertreiben, wird drei Tage lang gerührt und erwärmt. Da während dieser Zeit das vorgelegte Wasser verdampft, ist es nötig, dieses von Zeit zu Zeit wieder zu ergänzen. Der entstandene weiße, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und zum Schluß mit Äther gewaschen. Es wird 24h im Vakuumexikator (ca. 16 Torr) über Blaugel bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute : 19,8 g (86,2% d.Th.)

Analysenergebnisse: (Molgew. $2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$: 357,717 g)

	theoretisch	gefunden
Cu :	31,40%	31,50% , 31,60%
B :	12,10%	12,30% , 12,50%
Rest H_2O :	25,18%	24,90%



2.2.2.2. Abb. 7 , IR - Spektrum von $2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$ im Bereich von $600-4000 \text{ cm}^{-1}$, in Nujol

Tabelle Nr. 6 , zum IR - Spektrum von $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$		
624	-	
655	-	
679	695	$\gamma_2\text{-BO}_3$
723	713	$\gamma\text{-BO}_3$
775	768	$\nu_s\text{-BO}_4$
850	-	
885	-	
920	919	$\nu_{s2}\text{-BO}_3$
975	980	$\nu_s\text{-BO}_3$
1000	1035	$\nu_{as2}\text{-BO}_4$
1048	1055	$\nu_{as1}\text{-BO}_4$
1079	1105	$\delta_2\text{-OH}$
1163	-	
1186	-	
1240	-	
1275	1260	$\delta_1\text{-OH}$
1415	-	
2300	-	
2390	-	
3220	-	
3420	3380	$\nu_2\text{-OH}$
3555	3440	$\nu_1\text{-OH}$

2.2.3. Das Pulverdiffraktogramm

$\theta [^\circ]$	I [%]	$\theta [^\circ]$	I [%]	$\theta [^\circ]$	I [%]
4,25	90	11,50	35	16,40	5
4,70	100	13,10	5	17,60	10
5,70	70	14,25	20	20,90	5
7,10	10	14,45	25	22,65	5
8,70	15	15,35	25	23,75	5
9,60	5	15,75	5	24,15	5
11,35	40	16,00	10		

2.2.4. Diskussion

Die Darstellung der Verbindung $2B_2O_3 \cdot CdO \cdot 5H_2O$ gelingt ohne Schwierigkeiten nach der Vorschrift (4). Hier werden noch IR - Spektrum und Pulverdiffraktogramm gegeben.

Das erhaltene IR - Spektrum ist sehr bandenreich. Zahlreiche Absorptionen können mit Hilfe der Angaben von Frey (17) zugeordnet werden. Die klaren und zahlreichen Absorptions - banden sind sicher auch eine Folge des kristallinen Charakters der Substanz. Natürlich kommen hier noch die beim $B_2O_3 \cdot CdO \cdot 4H_2O$ fehlenden $B_{(4)}-O$ -Schwingungen hinzu.

Als Folge des kristallinen Charakters der Verbindung liefert das Pulverdiffraktogramm zahlreiche Reflexe. Unter dem Mikroskop sind schön ausgeprägte, nadelförmige Kristalle zu erkennen.

Weder IR - Spektrum noch Pulverdiffraktogramm sind in der Literatur bekannt.

3.5. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.5.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Man stellt feinpulverisiertes $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 110°C für vier Wochen in den Trockenschrank.

Analysenergebnisse: (Molgew. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 236,13 g)

	theoretisch	gefunden
NH_3	: 7,19%	7,20% , 7,30%
B	: 22,89%	23,00% , 23,03%
Rest H_2O	: 15,25%	15,20%

3.5.2. Das Pulverdiffraktogramm

gefunden			Literatur (8)	
$e[^\circ]$	$d[\text{Å}]$	$I[\%]$	$d[\text{Å}]$	$I[\%]$
-	-	-	11,4	24
7,25	6,10	70	-	-
7,75	5,71	70	-	-
7,93	5,59	90	5,65	75
8,10	5,46	100	5,50	100
10,60	4,18	30	-	-
12,50	3,56	60	-	-
13,10	3,39	90	-	-
15,05	2,95	60	2,95	85
-	-	-	2,94	65
15,70	2,87	80	2,89	70
-	-	-	2,85	100
-	-	-	2,81	83
-	-	-	2,74	60
17,60	2,55	10	-	-

2.3. Versuche zur Darstellung von Cadmiumammoniumboraten

Da beide Cadmiumborate gut in 25%-igem wäßrigen Ammoniak löslich sind, liegt die Vermutung nahe, daß hier ein dem bereits beschriebenen Kupfer - tetramino - tetraborat - hexahydrat analoger $\text{Cd-B}_2\text{O}_3\text{-NH}_3$ - Komplex gebildet wird.

Deshalb wird versucht, ausgehend von $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, einen Ammoniak - Komplex darzustellen. Wie bei der Darstellung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Überschuß mit $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verrieben. Dann gibt man auf das Gemisch 25%-ige wäßrige Ammoniaklösung und rührt 7h kräftig, um gute Reaktionsbedingungen zu schaffen. Es ist zu beobachten, daß ein Teil des Gemisches in Lösung geht, ein anderer Teil als Bodensatz zurückbleibt. Dieser Bodensatz wird nun zuerst analysiert. Dabei stellt sich heraus, daß er keine definierte Zusammensetzung besitzt, denn es kann kein vernünftiges Cd - NH_3 - B - Verhältnis gefunden werden. Nun wird versucht, durch Äthanolzugabe zur überstehenden Ammoniaklösung einen Niederschlag zu erhalten. Dies gelingt tatsächlich und es wird eine feinkristalline weiße Substanz erhalten. Diese wird 2h auf dem Tonteller getrocknet und besitzt nach der Analyse das molare Verhältnis :
Cd : NH_3 : B wie 1 : 4,5 : 5,6. Nach 24 stündigem Trocknen im Vakuumexikator (ca. 16 Torr) über Blaugel bei Raumtemperatur ergibt dann die Analyse das molare Cd : NH_3 : B - Verhältnis von 1 : 4 : 6.

Es könnte auf eine Verbindung der Form $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ geschlossen werden. Es scheint jedoch verfrüht, sich hier

bereits festzulegen, da bisher Versuche, dieses Verhältnis zu reproduzieren, fehlgeschlagen sind. Es muß jedoch eine Aufgabe der Zukunft sein, hier Klarheit zu schaffen. Es bieten sich vor allem ramanspektroskopische Untersuchungen in Lösung an. Auf diese Weise müßte eine Komplexierung des Cadmiums festzustellen sein.

3. Die Ammoniumborate

3.1. $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.1.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Nach Menzel (6) wird das Ammoniumdiborat folgendermaßen erhalten :

24 g (0,388 Mol) H_3BO_3 werden in der Hitze in 110 g 15%-iger wäßriger Ammoniaklösung und in 25 g Wasser gelöst. Man läßt die Lösung langsam abkühlen. Über Nacht läßt man im Kühlschrank weiter abkühlen. Es werden große, würfelförmige Kristalle erhalten. Diese saugt man ab und läßt sie auf dem Tonteller 3h lang trocknen. Die Substanz ist unterhalb $-2,05^\circ\text{C}$ stabil (7).

Ausbeute : 21,1 g (82,6% d.Th.)

Analysenergebnisse: (Molgew. $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 263,378 g)

	theoretisch	gefunden
NH_3 :	12,90%	13,00% , 13,10%
B :	16,40%	16,40% , 16,50%
Rest H_2O :	27,34%	27,30%

3.1.2. Das Pulverdiffraktogramm

gefunden		Literatur (7)	
θ [°]	I [%]	θ [°]	I [%]
6,25	30	6,25	30
7,35	95	7,40	95
8,10	40	8,10	30
8,40	50	8,40	40
10,50	65	10,50	55
11,70	50	11,70	45
12,60	40	12,60	50
13,10	65	13,10	65
13,70	20	13,70	25
15,10	100	15,10	100
15,50	50	15,40	50
16,85	80	16,80	75
18,00	35	18,00	40
18,80	50	18,80	50
20,50	40	20,50	45
20,80	30	20,80	35
21,70	60	21,70	60

3.2. α - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.2.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine heiße Lösung von 36 g (0,58 Mol) H_3BO_3 in 60 g Wasser und 22 g 15%-iger wäßriger Ammoniaklösung herstellt und diese langsam abkühlen läßt (Molverhältnis : 1 Mol NH_3 zu 3,5 Mol H_3BO_3). Die Kristalle entstehen in rhombischen Doppelpyramiden (6).

Die Substanz ist metastabil von $-1,08^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur (7). Bei $-0,85^\circ\text{C}$ wandelt sich die α -Modifikation in die β -Modifikation um (8). Es wird im Vakuumexikator (ca. 16 Torr) 24h lang über Blaugel bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute : 18,1 g (50,8% d. Th.)

Analysenergebnisse: (Molgew. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 272,15 g)

	theoretisch	gefunden
NH_3 :	6,30%	6,30% , 6,40%
B :	19,90%	20,10% , 20,30%
Rest H_2O :	26,46%	26,38%

3.2.2. Das Pulverdiffraktogramm

θ [°]	I [%]	θ [°]	I [%]
7,35	90	17,10	10
8,00	70	17,70	15
8,95	10	19,00	10
9,60	10	19,45	15
10,10	5	20,35	15
12,63	95	20,70	30
13,15	100	21,40	15
13,60	15	22,60	15
14,85	5	23,80	10
15,25	10	24,60	5
15,75	40	25,15	5
16,75	5		

3.3. β -NH₄B₅O₈·4H₂O

3.3.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Die β -Modifikation wird erhalten (8,11), indem man eine gesättigte wäßrige Lösung der α -Modifikation bei Zimmertemperatur 10 - 15 Tage rühren läßt. Eine gesättigte Lösung wird erhalten, wenn man 10 g α -NH₄B₅O₈·4H₂O in ca. 80 - 90 ml Wasser löst. Nach etwa 10 Tagen kristallisiert dann β -NH₄B₅O₈·4H₂O aus. Es wird im Vakuumexikator (ca. 16 Torr) 24h lang über Blaugel bei Raumtemperatur getrocknet.

Analysenergebnisse: (Molgew. NH₄B₅O₈·4H₂O : 272,15 g)

	theoretisch	gefunden
NH ₃	: 6,30%	6,30% , 6,50%
B	: 19,90%	19,90% , 20,00%
Rest H ₂ O	: 26,46%	26,40%

3.3.2. Das Pulverdiffraktogramm

gefunden			Literatur (8)	
θ [°]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]
7,35	6,04	50	6,04	59
7,55	5,86	55	5,86	61
7,70	5,75	10	5,74	16
9,90	4,48	5	4,47	7
10,30	4,31	20	4,31	15
12,70	3,51	20	3,53	22
12,90	3,45	50	3,45	48
12,95	3,43	5	3,43	5
13,20	3,37	100	3,34	100
13,40	3,32	10	3,33	9
13,60	3,28	30	3,28	26
14,45	3,07	5	3,07	5
14,80	3,01	30	3,00	14
15,30	2,92	5	2,92	13
15,75	2,83	30	2,83	51
17,15	2,60	20	2,60	9
18,05	2,49	20	2,51	9
18,75	2,40	10	2,40	4
19,10	2,35	15	2,33	7
20,15	2,24	5	2,24	8
20,30	2,22	10	2,23	9
20,85	2,17	10	2,17	8
21,10	2,14	20	2,15	15
21,20	2,13	10	2,13	6
21,60	2,09	30	2,10	23
23,50	1,93	10	1,92	13

3.4. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$

3.4.1. Darstellung und Analysenergebnisse

Die Darstellung der Verbindung erfolgt, indem eine wäßrige konzentrierte Lösung von α - oder β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für 72h bei 100°C mit einem Magnetrührer gerührt wird (11). Es wird dabei so vorgegangen, daß zu etwa 30 ml Wasser bei 100°C soviel der α - oder β -Modifikation gegeben wird, daß sich gerade alles Salz löst. Dann wird ein Rückfluß - kühler aufgesetzt und bei 100°C für drei Tage gerührt. Der auskristallisierte Niederschlag wird noch heiß abgesaugt. Es wird im Vakuumexikator (ca.16 Torr) 48h lang über Blaugel bei Raumtemperatur getrocknet.

Analysenergebnisse: (Molgew. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$: 248,15 g)

	theoretisch	gefunden
NH_3	: 6,86%	6,80% , 6,90%
B	: 21,80%	21,70% , 21,84%
Rest H_2O	: 19,36%	19,40%

3.4.2. Das Pulverdiffraktogramm

θ [°]	I [%]	θ [°]	I [%]
3,45	50	14,05	98
4,85	70	14,35	100
6,95	30	14,75	80
7,25	80	15,50	80
7,75	100	15,75	90
8,00	80	16,10	10
8,10	75	16,80	15
9,15	55	17,00	20
9,55	10	17,70	10
10,10	30	19,00	10
10,55	55	19,40	20
12,00	15	20,70	30
12,50	90	21,75	10
13,15	98	23,70	15
13,60	35		

3.6. Die IR - Spektren

3.6.1. Grundlagen der IR - Spektroskopie

Alle in dieser Arbeit gezeigten IR - Spektren sind mit dem Infrarotspektrometer IR-7 der Firma Beckman aufgenommen worden. Mit diesem Gerät wird ein Wellenlängenbereich von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} erfaßt. Die Auflösung beträgt bei 1000 cm^{-1} $0,3 \text{ cm}^{-1}$, die Streustrahlung ist bei 700 cm^{-1} kleiner als $0,1\%$. Die Registriergeschwindigkeit des Flachbett - Streifenblatt - Schreibers ist variabel zwischen $0,2$ und 200 cm^{-1} pro sec.

Die Präparation sämtlicher Substanzen für die IR - Aufnahmen erfolgt in Nujol (Dichte : $0,88 \text{ g/cm}^3$, Viskosität : 120 cP bei 20°C). Abbildung 8 zeigt das reine Nujol - Spektrum.

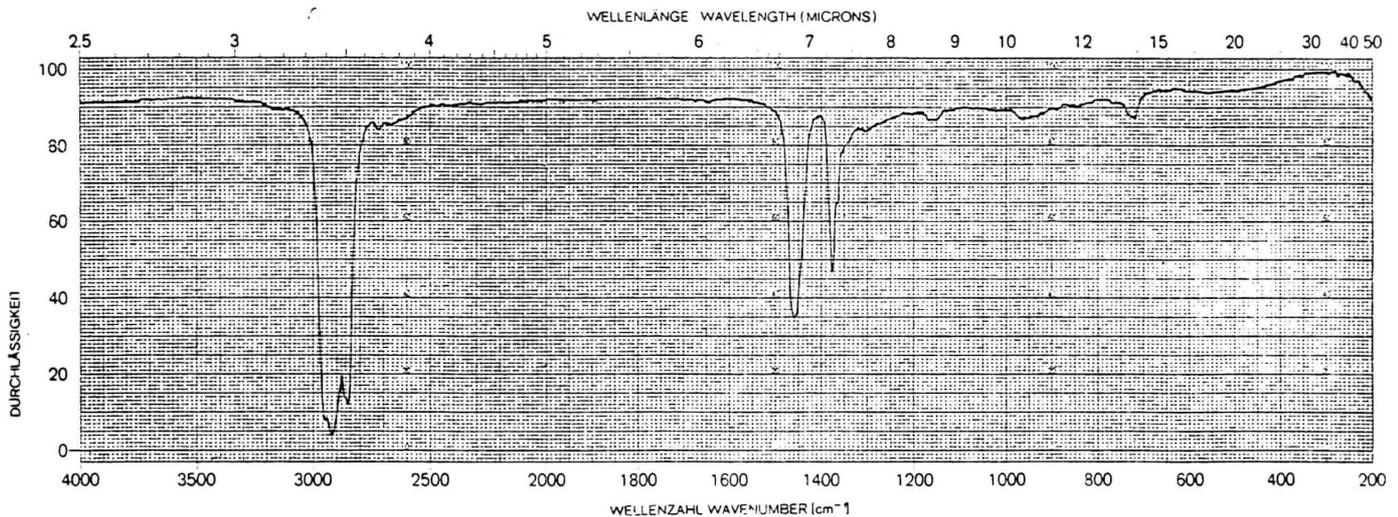


Abb. 8 , IR - Spektrum von Nujol

Wie zu erkennen ist, liegen die Nujol - Banden um 1400 cm^{-1} und um 2800 cm^{-1} . Treten nun etwaige 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. Abbildung 9 zeigt das IR - Spektrum des reinen Poly - Öls (Dichte : $1,94\text{ g/cm}^3$, Brechungsindex : $1,394$ bei 20°C). Die Banden dieser Substanz liegen unterhalb 1400 cm^{-1} .

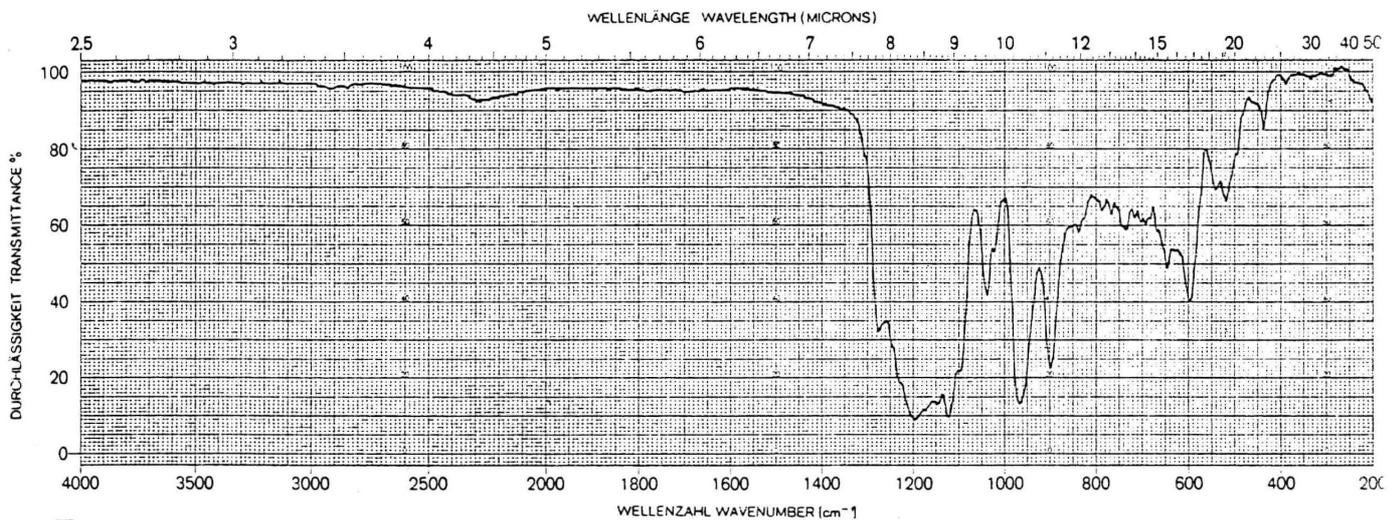
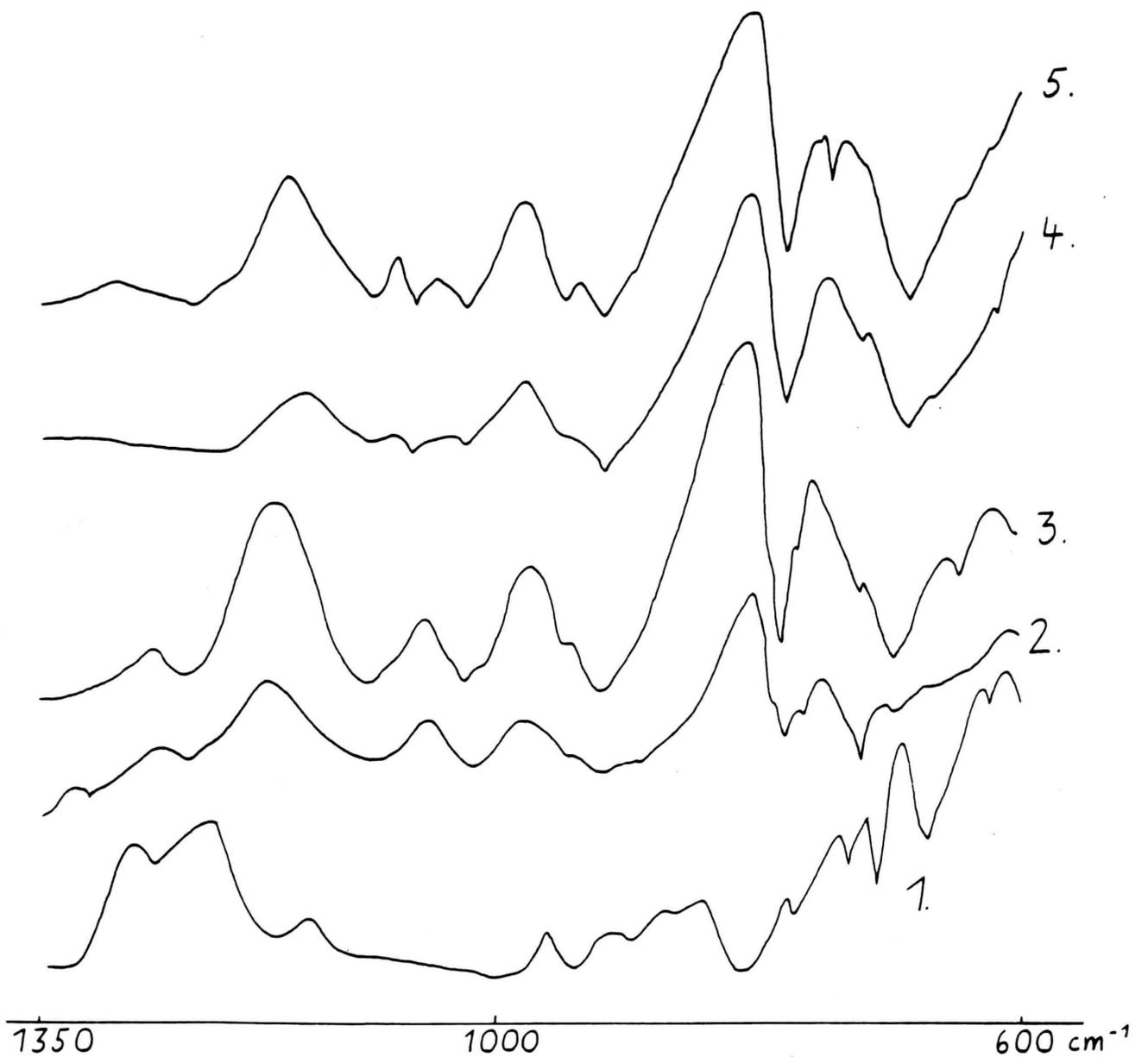


Abb. 9 , IR - Spektrum von Poly - Öl

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

Die Präparation in Nujol wird dem KBr - Preßling vor - gezogen, 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.



3.6.2. Abb. 10 , IR - Spektren der Ammoniumborate im Bereich von 600-1350 cm^{-1} , in Nujol

1. $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2. $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3. $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$

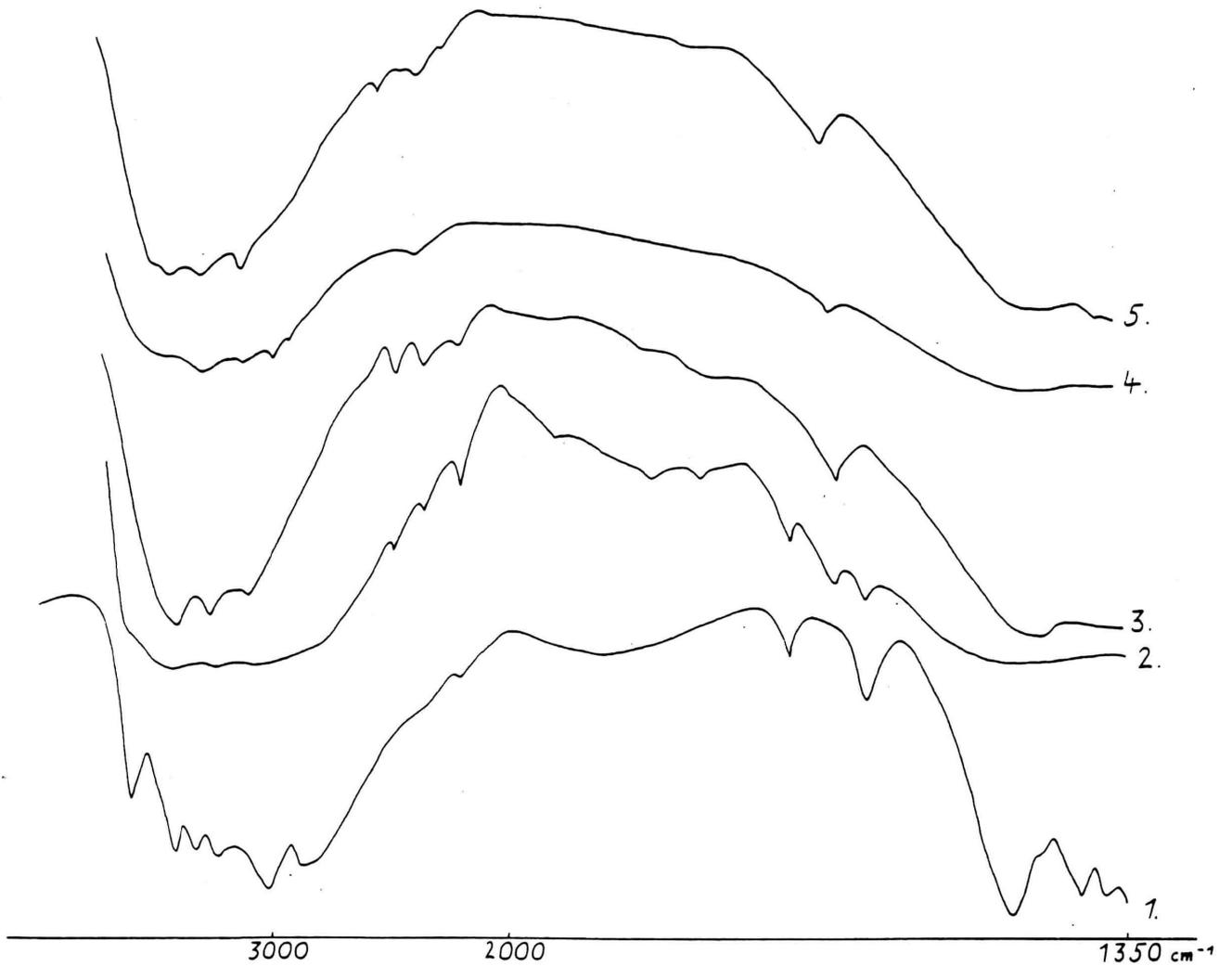


Abb. 11 , IR - Spektren der Ammoniumborate im Bereich von 1350-4000 cm^{-1} , in Poly - Öl

1. $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2. $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3. $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$

Tabelle Nr. 7 , IR - Absorptionen in cm^{-1} der Ammoniumborate

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
625	-	-	-	-	-	
-	-	645	-	-	-	
670	-	-	-	-	-	
-	696	695	684	686	695	$\delta_2\text{-BO}_3$
710	723	721	-	722	713	$\delta\text{-BO}_3$
730	-	-	744	-	-	
772	766	769	-	-	786	$\nu_s\text{-BO}_4$
-	780	781	778	780	-	
810	-	-	-	-	-	
-	918	917	915	920	919	$\nu_{s2}\text{-BO}_3$
940	-	-	945	945	-	
-	1019	1024	1020	1025	1035	$\nu_{as2}\text{-BO}_4$
-	-	-	1060	-	-	
1106	1090	1098	1093	1095	1105	$\delta_2\text{-OH}$
1170	-	-	-	-	-	
-	1238	1235	1232	-	-	
1265	-	-	-	-	1260	$\delta_1\text{-OH}$
-	1310	-	-	-	-	
1370	-	-	-	-	-	

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
1395	-	-	-	-	-	1410 N-H
-	-	1435	-	-	-	1421 N-H
1470	-	-	-	-	-	1450 N-H
1622	-	-	-	-	-	
-	1652	1650	1655	1650	1645	δ - H-O-H
1703	1702	-	-	-	-	
-	1795	1780	-	-	-	
-	1845	1850	-	-	-	
-	1946	1947	-	-	-	
-	2197	2190	2190	-	-	
-	-	-	2315	-	-	
-	2345	2337	-	2350	-	
-	2477	2450	-	-	-	
2880	-	-	-	2860	-	2880 N-H

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung (17)
3000	-	-	-	2930	-	2958 N-H
-	3045	3077	3065	3055	3065	$\checkmark_3\text{-OH}$
3220	-	-	-	3225	-	3170 N-H
-	-	3245	3235	-	-	
3310	-	-	-	-	-	
3400	3400	3380	3380	3392	3380	$\checkmark_2\text{-OH}$
3590	-	-	-	-	-	

3.6.3. Diskussion der Spektren

An dieser Stelle soll eine Beschreibung der Verhältnisse gegeben werden, wie sie in der Tabelle Nr. 7 gezeigt werden. Die Zuordnung der Banden erfolgt nach Frey (17), der sich bei seinen Deutungen auf das $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bezieht. So werden den Wellenzahlen der Ammoniumborate, die mit den Wellenzahlen des Kaliumpentaborats übereinstimmen, auch die gleichen Schwingungsarten zugeordnet. Frey trifft für den Bereich von etwa $1700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ keine Zuordnung. Wie die Tabelle Nr. 7 zeigt, unterscheiden sich gerade hier die α - und die β -Modifikation am deutlichsten von den Verbindungen $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$. Generell ist überhaupt eine Abnahme der Bandenzahl vom α - und β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über das $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Auffallend in diesem Zusammenhang ist das Auftreten von N-H - Schwingungen beim Dihydrat bei $2860, 2930$ und 3225 cm^{-1} . Diese Banden fehlen bei den Tetrahydraten ganz. Offensichtlich handelt es sich hier um Effekte, die sich nur bei Kenntnis der Strukturen der Verbindungen erklären lassen.

Der Vollständigkeit halber seien hier die IR - Absorptionsbanden des N-H - Schwingungsbereiches im Zusammenhang aufgeführt (27), wie sie für Ammoniumvanadate gefunden wurden:

$1410, 1421, 1450, 2880, 2958, 3040, 3170\text{ cm}^{-1}$.

Die N-H - Schwingungen sind beim $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fast alle wiederzufinden. Bei dieser Verbindung können auch fast alle Banden nach Frey zugeordnet werden.

3.7. Die Raman - Spektren

3.7.1. Grundlagen der Ramanspektroskopie

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 Lichtes neben einem Teil der Primärstrahlung noch eine Reihe von neuen Linien. Diese Linien werden Raman - Linien genannt. Bekanntlich ist für die Entstehung des IR - Spektrums die Änderung des Dipolmomentes durch die Schwingung Voraussetzung. Für das Auftreten des Raman - Effektes ist dagegen die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingung maßgebend.

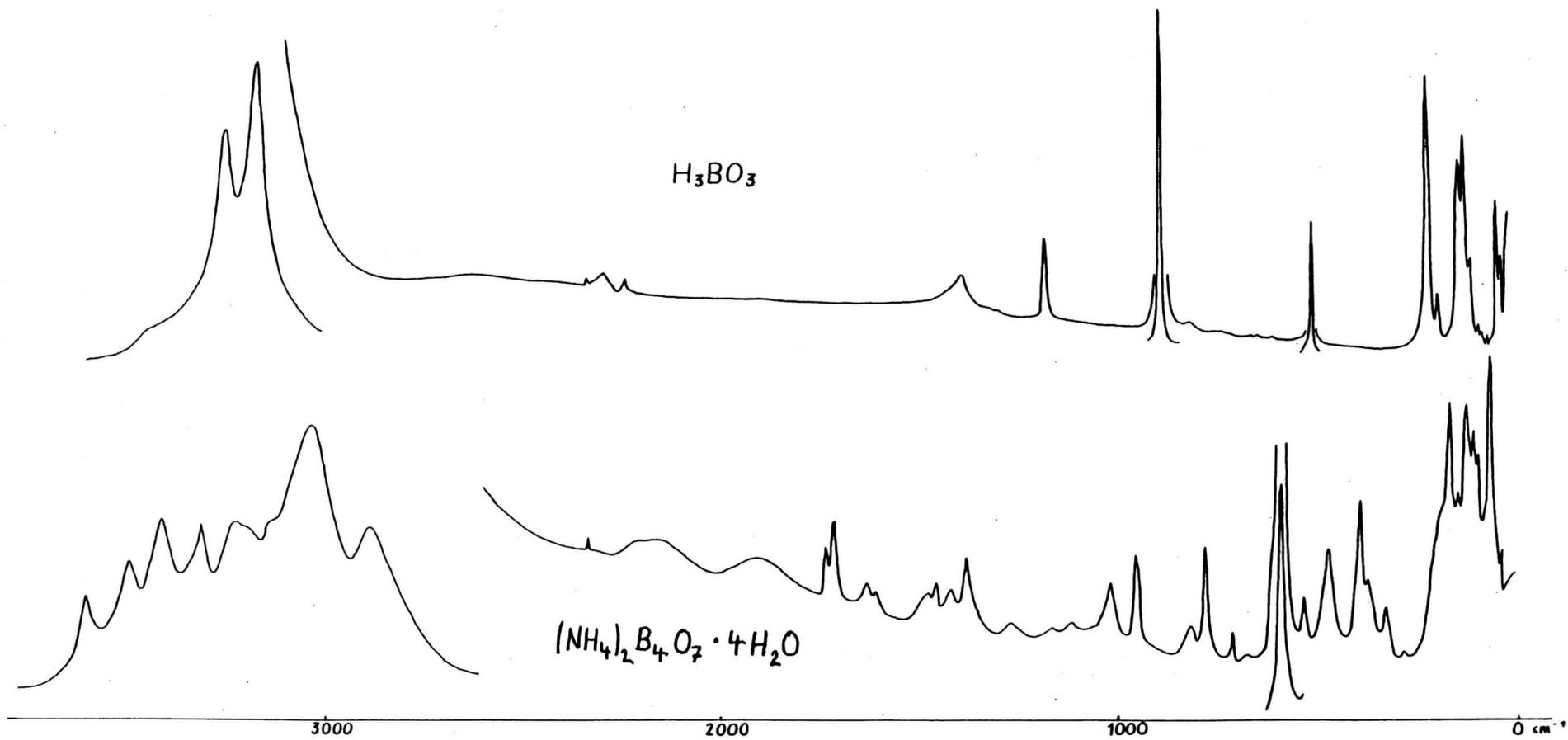
Man kann nun folgende Auswahlregeln für das Auftreten von Absorptionen im Raman - Spektrum aufstellen:

Schwingungen, die zu allen Symmetrieelementen symmetrisch sind, also totalsymmetrische Schwingungen, sind im Raman - Spektrum stets erlaubt und besitzen die größte Intensität. Wenn das Molekül ein Inversionszentrum besitzt, so sind alle, zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen im IR - Spektrum verboten, im Raman - Spektrum dagegen erlaubt und umgekehrt (Alternativverbot).

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Raman - Spektren sind Spektren der Festsubstanzen. Sie wurden mit einem Cary 82 - Laser - Raman - Spektrometer aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein Argon - Ionengas - Laser. Zur

Anregung der Ramanstreuung wird das Licht der blauen Spektrallinie bei 4880 cm^{-1} verwendet. Das Auflösungsvermögen des Gerätes beträgt $0,25 \text{ cm}^{-1}$, die mechanische Wellenzahlgenauigkeit $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$, die Wellenzahlreproduzierbarkeit $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und besser.

Alle hier gezeigten Spektren sind im Wellenzahlbereich von 0 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen worden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, können leider nicht alle erhaltenen Spektren in einer graphischen Darstellung gezeigt werden. Die Abbildungen Nr. 12, 13, 14, zeigen die Raman - Spektren der untersuchten Ammoniumborate und der Borsäure. Eine gute Vergleichsmöglichkeit ist durch die Tabelle Nr. 8 gegeben.



3.7.2. Abb. 12 , Raman - Spektren von $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ und H_3BO_3
im Bereich von 0-4000 cm^{-1}

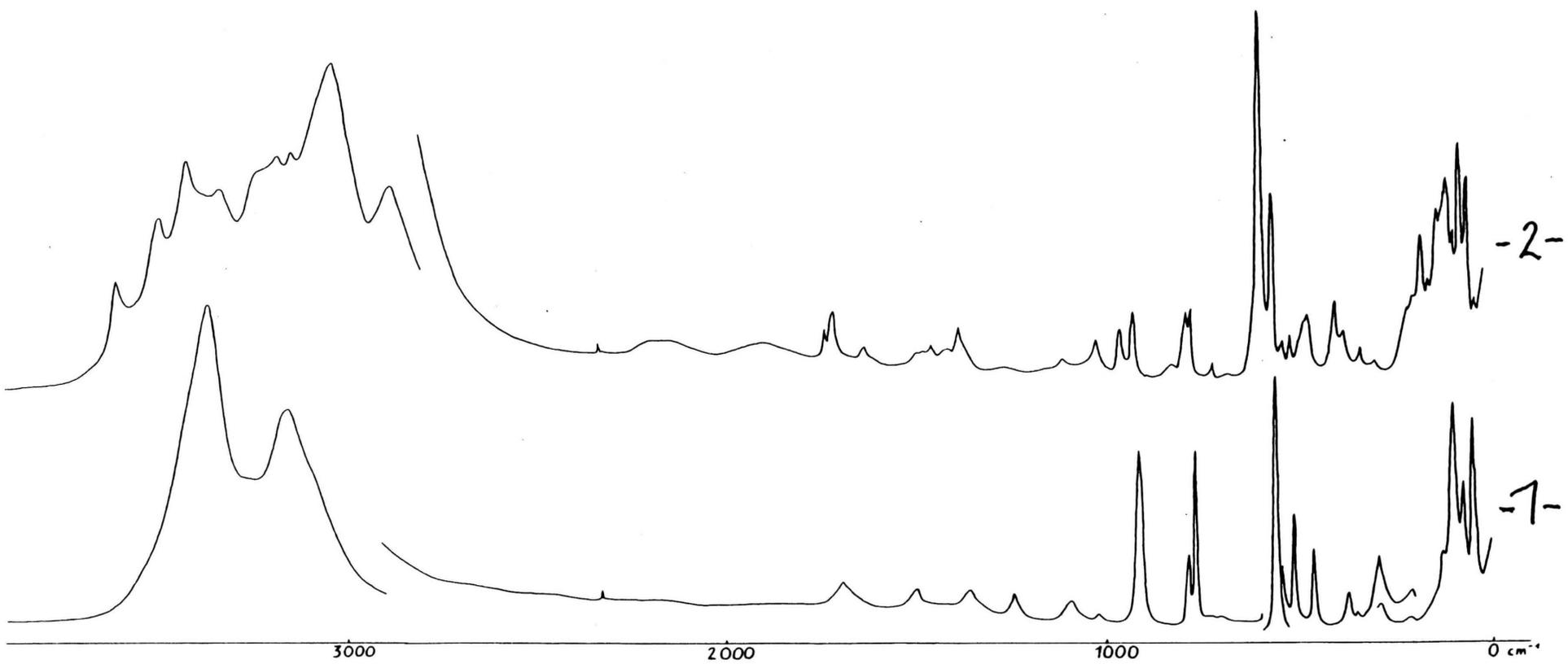


Abb. 13 , Raman - Spektren von -1- $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und
-2- $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, im Bereich von 0-4000 cm^{-1}

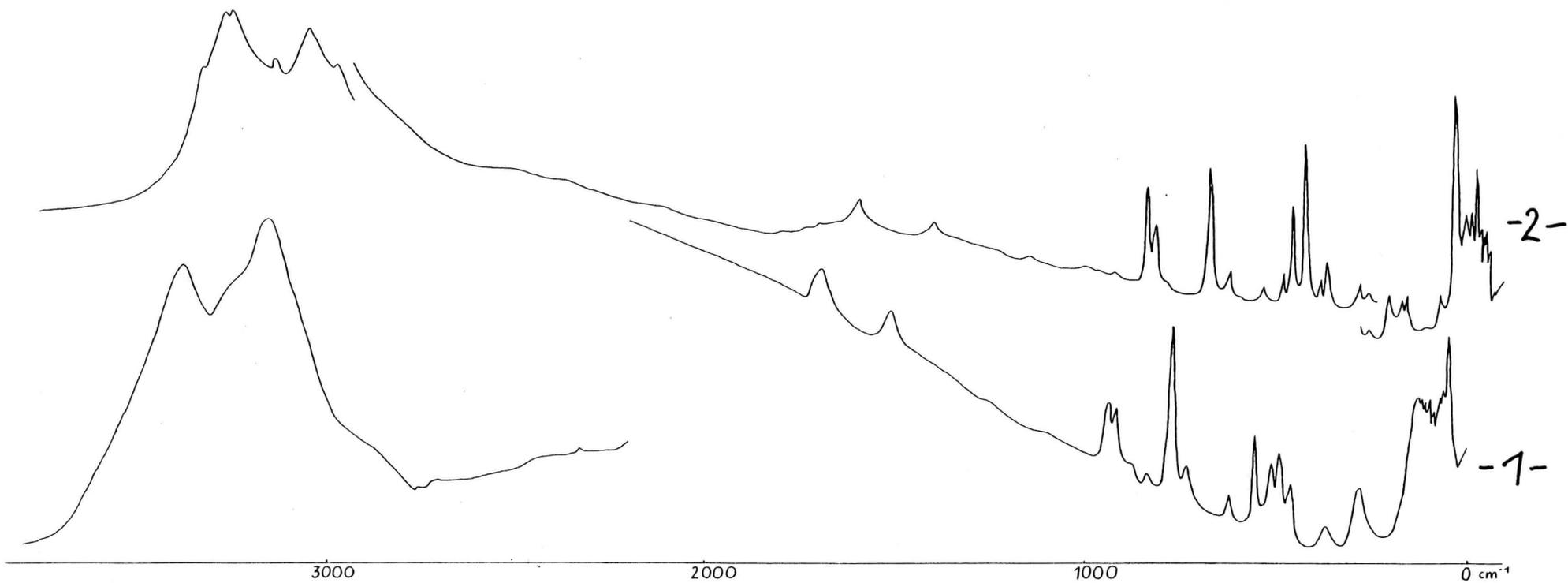


Abb. 14 , Raman -Spektren von -1- $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und
-2- $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$, im Bereich von 0-4000 cm^{-1}

Tabelle Nr. 8 ,Ramanfrequenzen in cm^{-1} der Ammoniumborate

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
26	28	-	28	-	29
40	-	-	40	-	39
-	44	46	45	46	-
-	-	-	51	-	-
-	-	-	60	-	61
64	65	68	-	68	-
-	-	-	72	-	-
77	-	-	-	-	-
-	84	-	84	-	84
97	98	94	100	95	-
107	107	-	-	-	105
120	124	-	-	-	119
-	-	-	130	127	133
146	148	-	-	-	-
161	165	-	-	-	-
-	-	-	170	-	-

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
-	-	-	-	-	184
-	-	209	-	-	210
-	-	-	258	-	-
-	-	-	272	-	-
281	-	290	-	292	-
-	-	-	301	-	-
329	330	-	-	-	-
-	-	-	360	-	-
371	370	370	-	370	-
-	-	-	380	-	-
389	388	-	-	-	-
-	-	460	465	463	-
473	478	-	-	-	-
-	-	-	485	-	-
-	-	-	-	491	500
-	509	511	-	511	-
530	530	-	525	-	-
-	552	556	558	553	-

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
586	578	-	583	-	-
-	-	-	628	623	-
711	709	-	-	-	-
-	-	-	722	-	-
-	-	-	-	732	-
-	767	765	-	767	-
778	775	782	773	-	-
810	-	-	-	-	-
-	-	-	-	838	-
-	-	-	-	-	881
-	915	913	-	917	-
-	-	-	923	-	-
-	-	-	937	939	-
951	950	-	-	-	-
1013	1017	-	-	-	-
-	-	1095	-	-	-
-	-	-	-	-	1168
-	-	1242	-	-	-
-	-	1361	-	-	-

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
1373	1372	-	-	-	1375
1405	-	-	-	-	-
1450	-	-	-	-	-
-	-	1490	1495	-	-
-	-	-	-	1502	-
1625	-	-	-	-	-
-	-	1691	1686	1691	-
1705	1703	-	-	-	-
1727	1725	-	-	-	-
1903	-	-	-	-	-
2146	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	2230
-	-	-	-	-	2285
2877	2878	-	-	-	-
3033	3032	-	-	-	-
-	-	-	3074	-	-
3140	3135	-	3145	-	-

F o r t s e t z u n g

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
-	-	3165	-	3160	3168
-	3180	-	-	-	-
-	-	-	3235	-	-
-	-	-	-	-	3244
3310	-	-	-	-	-
-	3328	-	-	-	-
-	-	-	3355	-	-
-	-	3373	3375	-	-
-	-	-	-	3381	-
3415	3418	-	-	-	-
-	-	-	3431	-	-
3493	3490	-	-	-	-
3601	3601	-	-	-	-

3.7.3. Diskussion der Raman - Spektren

Die Tabelle Nr.8 zeigt die Absorptionsfrequenzen aller fünf Ammoniumborate. Es sind zum Vergleich die Absorptionen der Borsäure angegeben.

Auf den ersten Blick ist ganz deutlich eine Abnahme von Absorptionen, von der α - über die β -Modifikation des $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und über das $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Für dieses Verhalten werden, wie noch gezeigt wird, strukturelle Unterschiede der Substanzen verantwortlich gemacht.

Die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nimmt hier wieder eine Außenseiterrolle ein. Primär bietet sich ein Vergleich mit dem Raman - Spektrum der Borsäure an, denn die Spektren stimmen in den Wellenzahlen 29,39,105 und 1375 cm^{-1} überein.

3.8. Der thermische Abbau

Um Gewißheit darüber zu erhalten, wieviel Wassermoleküle die dargestellten Ammoniumborate enthalten, ist ein thermischer Abbau durchgeführt worden.

Insbesondere interessieren hier $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weil beide als Minerale Ammonioborit und Lardellerit vorkommen. Zum Vergleich wurde der thermische Abbau auch beim $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und beim $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle Nr. 9 zusammengestellt.

Substanz	Wassergehalt				Wasserabgabe bei T [°C]
	theoretisch		gefunden		
	%	mg	%	mg	
$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25,90	10,16	24,60	9,60	320
$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	26,50	13,69	27,20	14,10	200
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	19,36	7,92	19,10	7,80	220
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,25	6,66	15,10	6,60	300

Tabelle Nr. 9 , Ergebnisse des thermischen Abbaus

Die Werte für den theoretischen und experimentellen Wassergehalt stimmen relativ gut überein. In der Spalte T [°C] sind die Temperaturen angegeben, bei denen das gesamte Wasser aus den Substanzen vertrieben ist. Es soll im folgenden noch etwas detaillierter auf die erhaltenen Kurven eingegangen werden.

Das $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gibt, wie aus Abbildung Nr. 16 ersichtlich, 2 Mol Wasser bereits bei etwa 110°C ab. Das restliche Wasser

wird bei etwa 190°C abgegeben. Ab 300°C werden die nun ablaufenden Prozesse unübersichtlich. Es wird hier sogar eine exotherme Reaktion bei ca. 330°C beobachtet.

Beim $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ wird eine erste Wasserabgabe bereits bei etwa 170°C registriert. Aus der TG2 - Kurve ist hier eine Massenabnahme von 2,1 mg zu entnehmen; dies entspricht 0,67 Mol Wasser. Bei ca. 220°C wird das restliche Wasser abgegeben.

Das $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verliert bei etwa 180°C 1 Mol Wasser, denn die TG2 - Kurve zeigt eine Massenabnahme um 3,2 mg. Das restliche eine Mol Wasser wird bei ca. 300°C abgegeben.

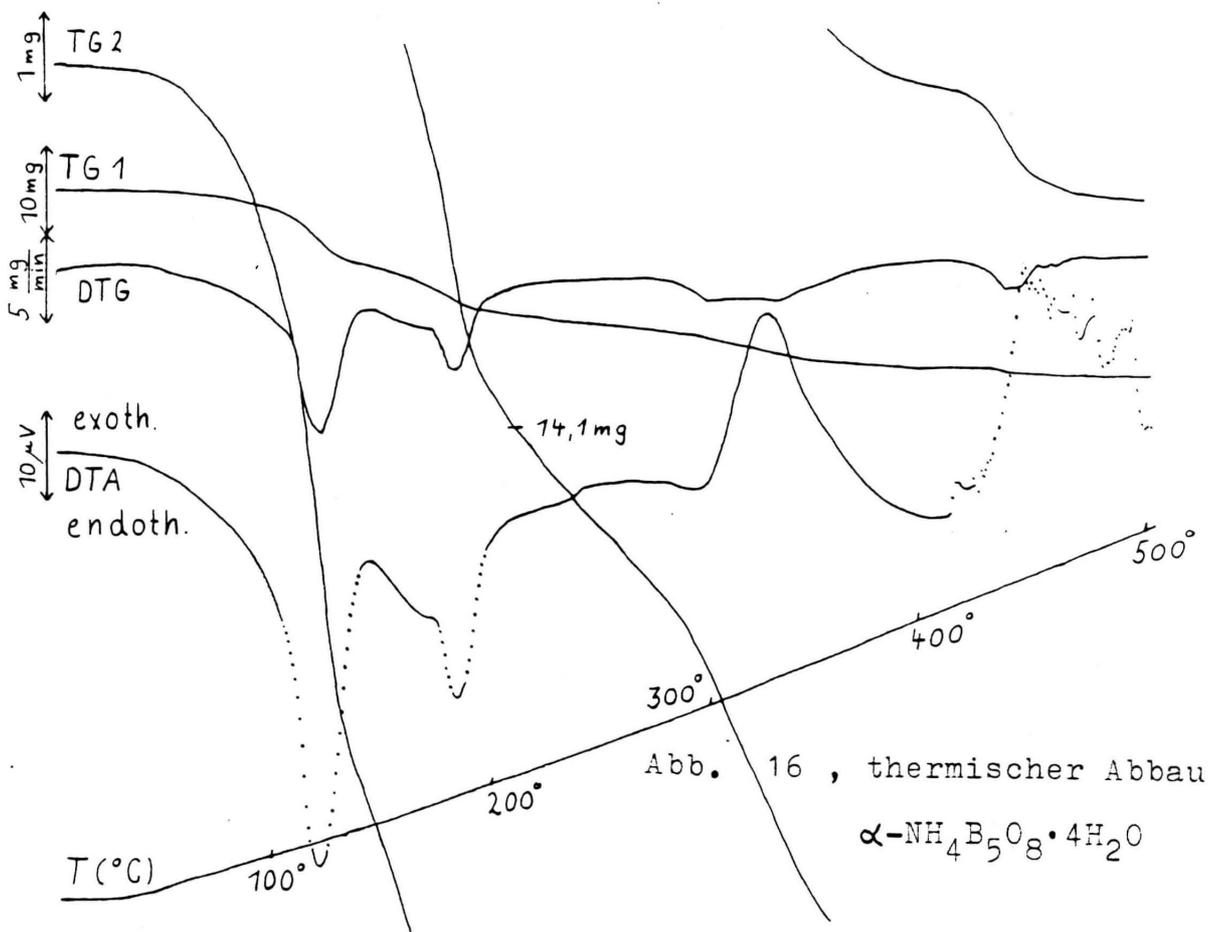
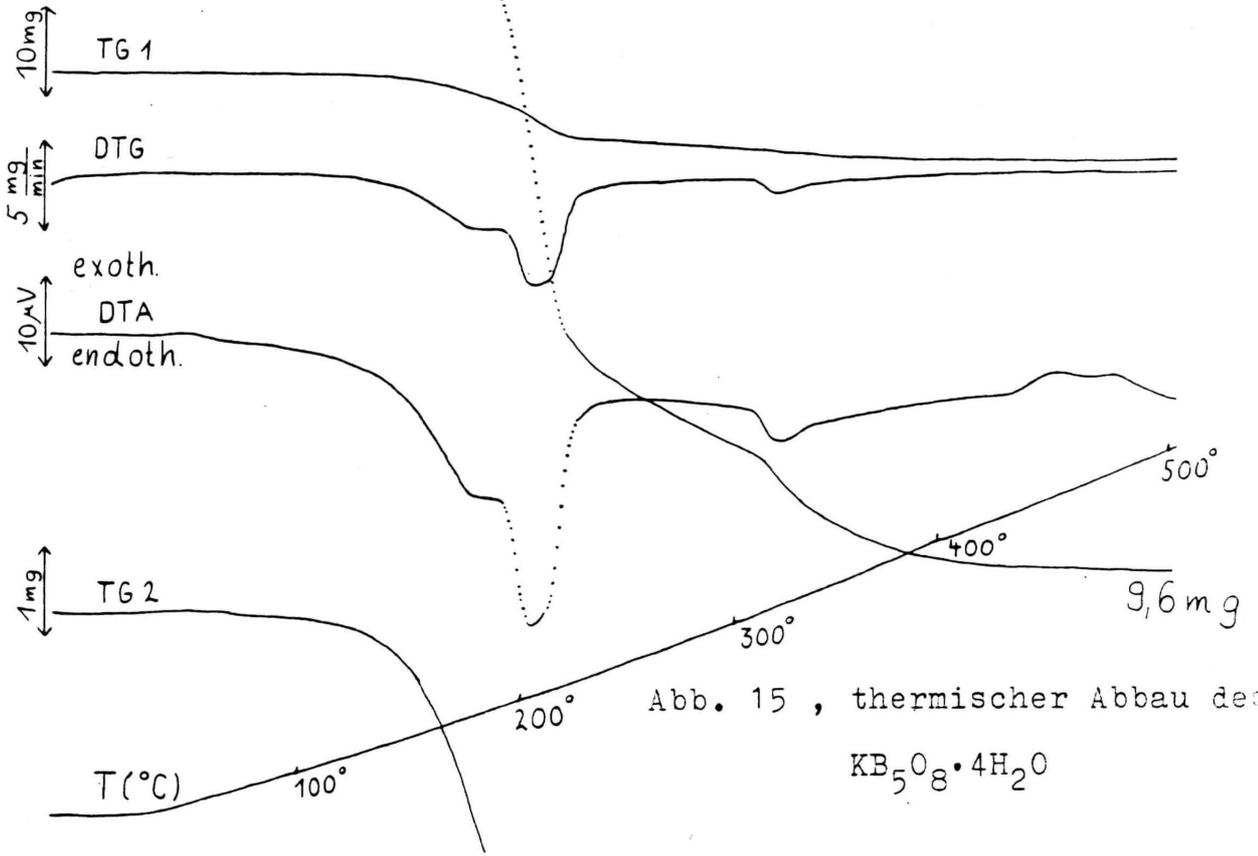
Bei allen Ammoniumboraten beginnt oberhalb von 300 bis 350°C die Zersetzung. Die gesamte Massenabnahme zeigt Tabelle Nr. 10.

Substanz	gesamte Massenabnahme		T [°C]	2,5B ₂ O ₃ %	gesamte Massenabnahme + 2,5B ₂ O ₃ %
	mg	%			
$\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21,6	41,78	500	63,95	105,73
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$	13,8	33,74	500	70,14	103,88
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,0	25,17	580	73,71	98,88

Tabelle Nr. 10 , gesamte Massenabnahme beim thermischen Abbau

Auf die letzten beiden Spalten wird in der Diskussion auf Seite 69 besonders eingegangen werden. B₂O₃ stellt das Endprodukt des thermischen Abbaus aller Ammoniumborate dar.

M a s s e n a b n a h m e



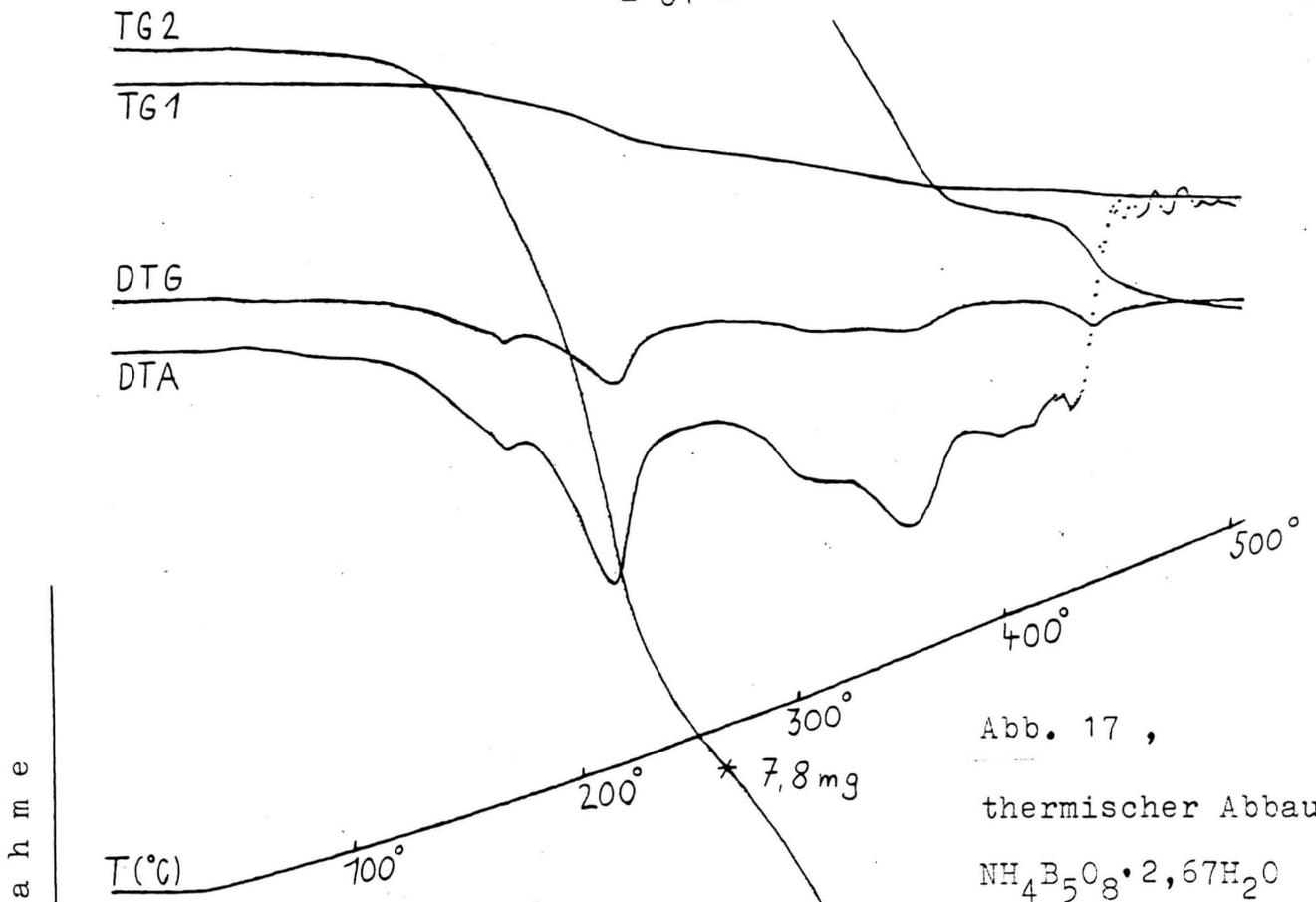


Abb. 17 ,
thermischer Abbau des
 $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$

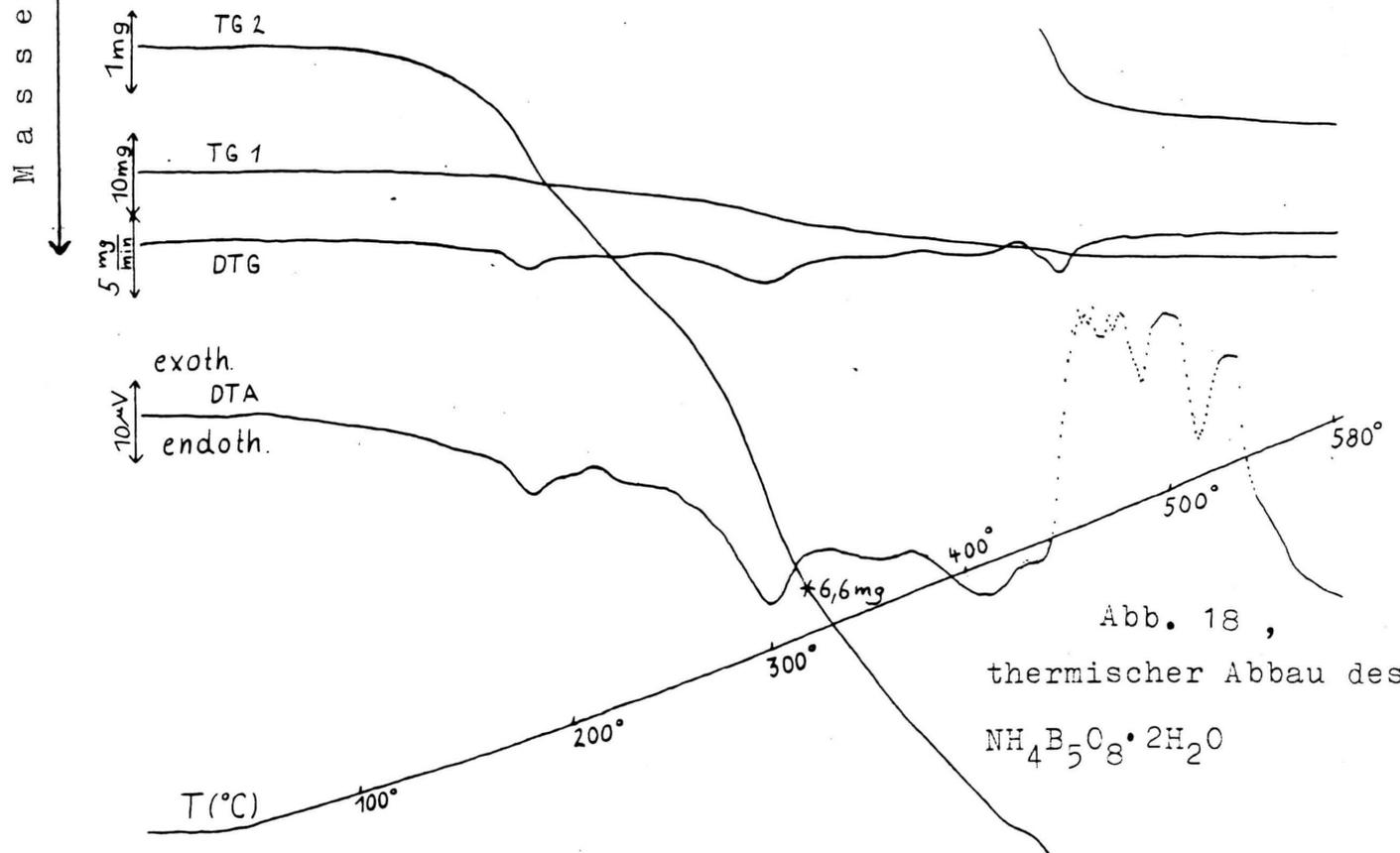


Abb. 18 ,
thermischer Abbau des
 $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.9. Strukturen der Borate, insbesondere der Ammoniumborate

Die Strukturmöglichkeiten, die in der Boratchemie auftreten können, sind recht vielfältig. Die kleinsten Einheiten, in denen Polyborationen auftreten, sind das Diborat, das Tri-, das Tetra- und das Pentaborat. Abbildung 19 zeigt diese vier Strukturen. Werden diese kleinsten Einheiten nur relativ locker über OH-Gruppen durch Wasserstoffbrücken zusammen-

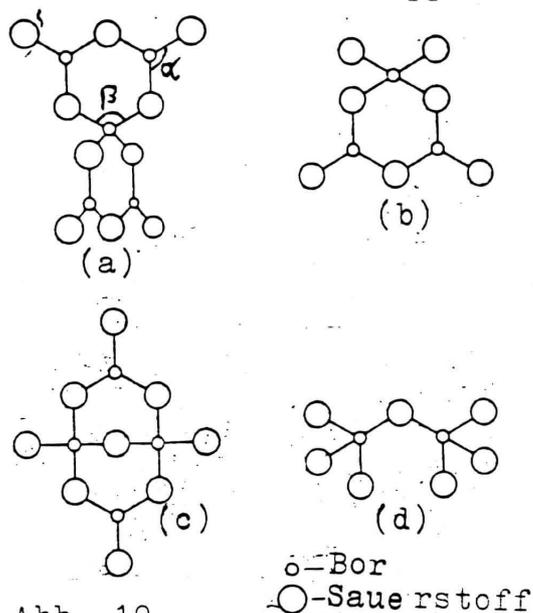


Abb. 19,
Strukturen von Polyborationen: (a)Pentaborat, (b)Triborat, (c)Tetraborat, (d)Diborat
(26)

gehalten, so spricht man von Inselboraten. Verbinden sich die einzelnen Bausteine über B-O-B-Brücken, wie es häufig geschieht, so kommt es zu Schichtgittern. Erfolgt die Vernetzung nicht nur zweidimensional, sondern auch dreidimensional, so werden räumlich aufgebaute Kristallstrukturen erhalten.

Für eine Reihe der in dieser Arbeit weitergehend untersuchten

Ammoniumborate sind die Strukturen durch Kristallstrukturanalyse bekannt. Abbildung 20 zeigt die so ermittelte räumliche Anordnung der Pentaborateinheiten des $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ein Teil der Wassermoleküle ist in Form von OH-Gruppen anwesend, der andere Teil als Kristallwasser, so daß die Formel $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultiert. Deutlich ist zu erkennen, daß es sich hier um ein Inselborat handelt. Die einzelnen Bausteine werden nur durch Wasserstoffbrücken verknüpft. Die Ammoniumgruppen sind in jeder Fünfergruppe

fest eingebunden. Die Kristallwassermoleküle sitzen in Hohlräumen zwischen den Inseln.

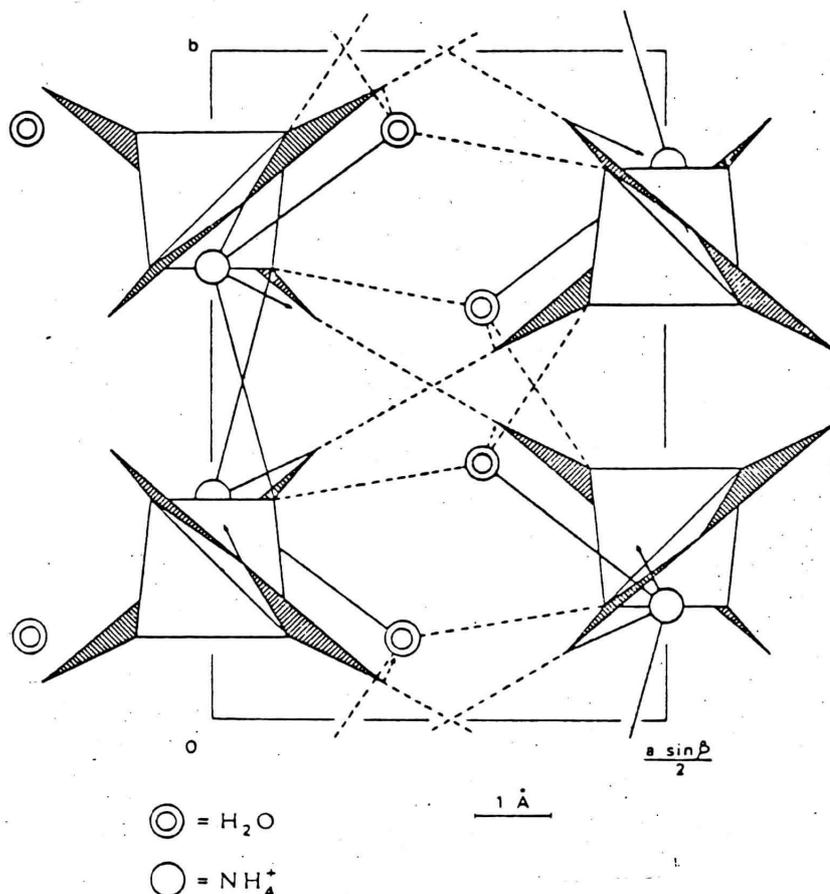


Abb. 20 ,
 Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ längs der Achse [001] die gestrichelten \odot Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar. Die \circ durchgezogenen Linien sind die $\text{NH}_4\text{-O}$ - Bindungen.
 (12)

Betrachtet man als nächstes die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Kristallstruktur des in der Natur als Mineral Ammonioborit vorkommenden, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8\cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ (Abb.21), so ist zu erkennen, daß hier die einzelnen Pentaborateinheiten über B-O-B - Brücken helixartig miteinander verknüpft sind. Immer nach drei Einheiten sind wieder Wasserstoffbrücken vorhanden. Die Strukturformel müßte daher lauten $(\text{NH}_4)_3[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die NH_4^+ - Gruppen liegen ähnlich wie beim $\beta\text{-NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Auch ist der Ammonioborit wasserärmer.

Die letzte der durch Strukturanalyse bekannten Strukturen ist die des Lardellerit, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb.22). Die Verbindung ist die wasserärmste aller hier beschriebenen Ammoniumborate. Die einzelnen Pentaboratbausteine werden nur

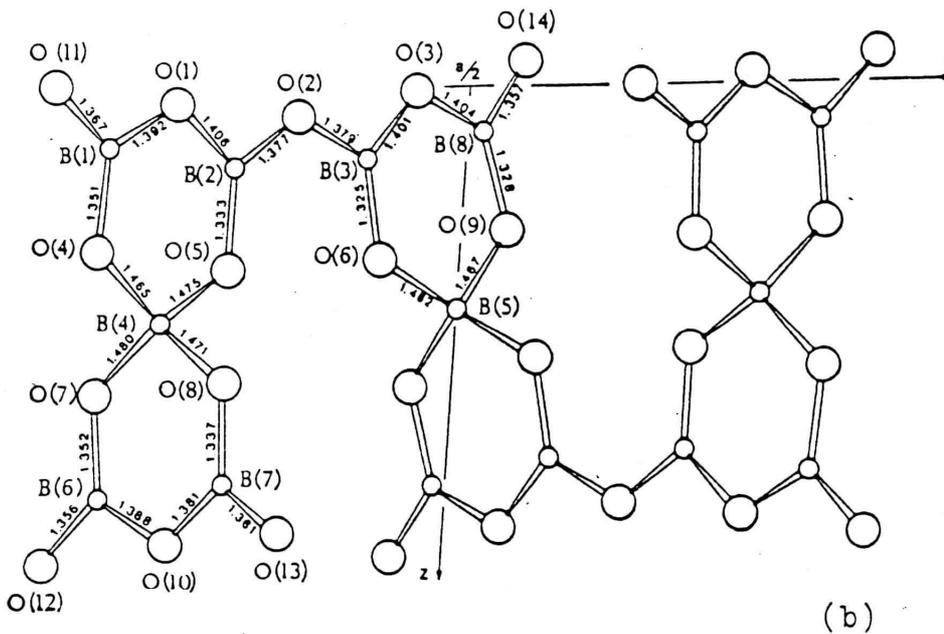
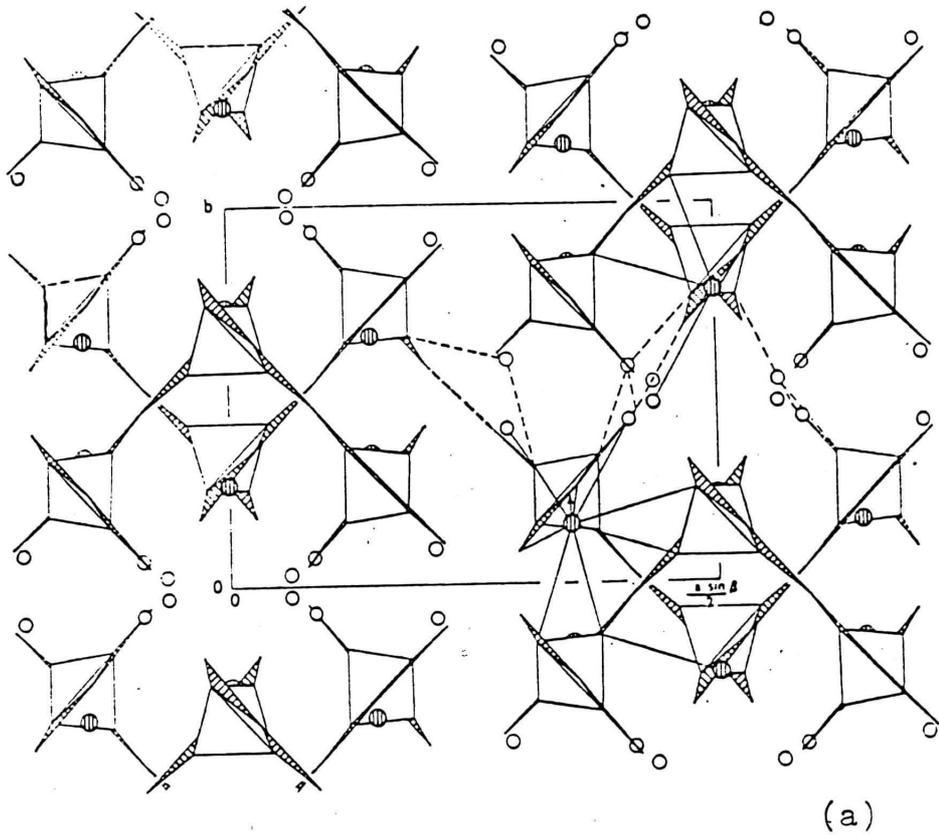


Abb. 21 , (a) Kristallstruktur des Ammonioborit, gesehen längs der Achse [001]. Die gestrichelten Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar. Die durchgezogenen Linien sind die NH_4^+ - Bindungen.

(b) Projektion des Polyborations längs der b-Achse. Die Bor-Sauerstoff - Bindungslängen sind angegeben.

(14)

durch B-O-B - Brücken miteinander verknüpft. Die Ammonium -
gruppe sitzt zentral und bildet viele Bindungen mit den
umliegenden Anionengruppen aus. Die NH_4^+ - Gruppe ist hier
also wesentlich fester eingebunden als bei den übrigen
Pentaboraten.

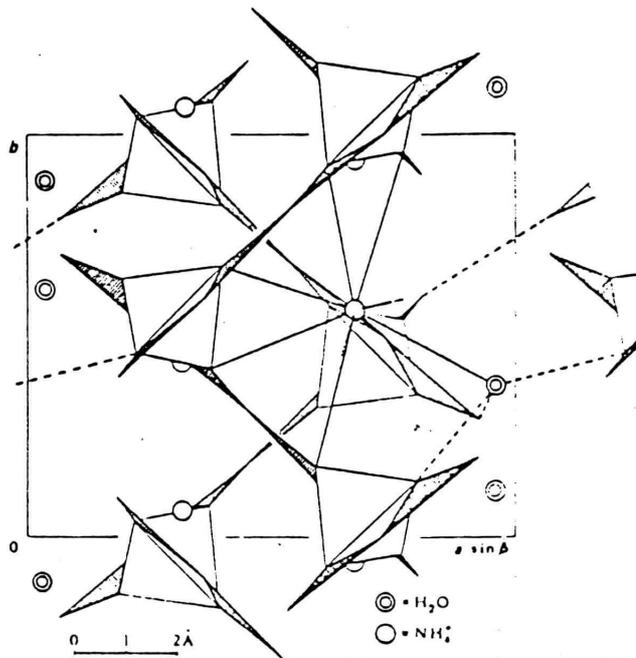


Abb. 22 ,
Kristallstruktur des Lardel-
lerit, längs der Achse [001].
Die gestrichelten Linien
stellen die Wasserstoffbrücken
bindungen dar. Die durchge-
zogenen Linien sind die
 NH_4^+ -O - Bindungen.
(25)

Aus den Strukturen wird deutlich, daß es sich beim Ammonio -
borit und beim Lardellerit um, für Ammoniumborate, sehr
stabile Verbindungen handelt. Dies kommt auch in der Tat -
sache zum Ausdruck, daß beide in der Natur als Minerale
auftreten und dort in der Erde bei höheren Temperaturen
und größeren Drucken gebildet werden.

Sämtliche hier gezeigten Kristallstrukturen wurden von
Merlino und Sartori (12, 14, 25) aufgeklärt.

3.10. Diskussion aller Ammoniumborate

Zur Darstellung aller Ammoniumborate bewähren sich die in der Literatur (6,8,11) gegebenen Vorschriften. Die Pulver - diffraktogramme der erhaltenen Substanzen stimmen mit denen der Literatur (7,8), soweit diese vorhanden sind, gut überein.

Die Verbindung $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in der Natur als Lardellerit bekannt, wird nach einer eigenen Vorschrift hergestellt. Die hier gewählte Darstellungsweise ist als Ergebnis des thermischen Abbaues von $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten. Das für $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt nicht völlige Übereinstimmung mit den in der Literatur (8) gegebenen Werten für Abstand d und Intensität I . Es werden auch mehr Reflexe gefunden. Die Reflexe mit der größten Intensität beider Aufnahmen stimmen jedoch überein. Einige sehr dicht beieinanderliegende Reflexe können in einem sehr breiten Peak zusammenfallen. Bei dem in dieser Arbeit aufgenommenen Pulverdiffraktogramm handelt es sich besonders um die Reflexe bei $\theta = 15,05^\circ$ und $\theta = 15,70^\circ$. Auch Tolédano (8) räumt ein, daß das von ihm aufgenommene Pulverdiagramm des synthetischen $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht mit dem des in der Natur gefundenen Lardellerit der Formel $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmt. Es fehlen bei ihm sämtliche Hinweise darauf, wo diese Unterschiede beider Diffraktogramme liegen, wie sie zu erklären sind und welche Intensitäten er noch berücksichtigt. Tolédano macht auch keinerlei Angaben, wie er den synthetischen Lardellerit hergestellt hat. Für die unterschiedlichen Pulverdiffraktogramme könnte daher die

verschiedene Darstellungsart der Verbindung verantwortlich sein.

An dieser Stelle bietet es sich an, die Ergebnisse des thermischen Abbaues (Seite 58) etwas genauer zu betrachten. Der thermische Abbau des $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ergibt, daß diese Verbindung nur bis etwa 100°C stabil ist. Sie hat vermutlich auch die Struktur $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wie die β -Modifikation. In einem stark endothermen Prozeß werden bei dieser Temperatur 2 Mol Wasser abgegeben. Die restlichen 2 Mol Wasser und vermutlich auch schon etwas Ammoniak gehen dann bei etwa 200°C aus dem Produkt heraus. Man beachte, daß bei der Darstellung des Lardellerit, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das feste $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vier Wochen lang auf der ersten Dehydratationsstufe, also bei 110°C , gehalten wird. In diesem Fall hat die Substanz genügend Zeit, ein neues Kristallgitter, nämlich das des Lardellerit zu bilden. Das beim thermischen Abbau der α -Modifikation erhaltene Dihydrat ist ganz sicher noch nicht identisch mit dem Lardellerit. Über den beim $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ einsetzenden stark exothermen Prozeß ab 300°C , den die DTA - Kurve zeigt, lassen sich nur sehr schwer Aussagen machen. Es ist wahrscheinlich, daß hier ein völlig neuer, metastabiler Zwischenstoff entsteht. Das Fehlen dieses exothermen Prozesses beim Ammonioborit, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$, und beim Lardellerit, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deutet darauf hin, daß diese Verbindungen aus strukturellen Gründen nicht mehr in der Lage sind, einen solchen Zwischenstoff zu bilden.

Betrachtet man als nächstes den thermischen Abbau des Ammonioborits, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$, so zeigt Abbildung Nr. 17 ganz

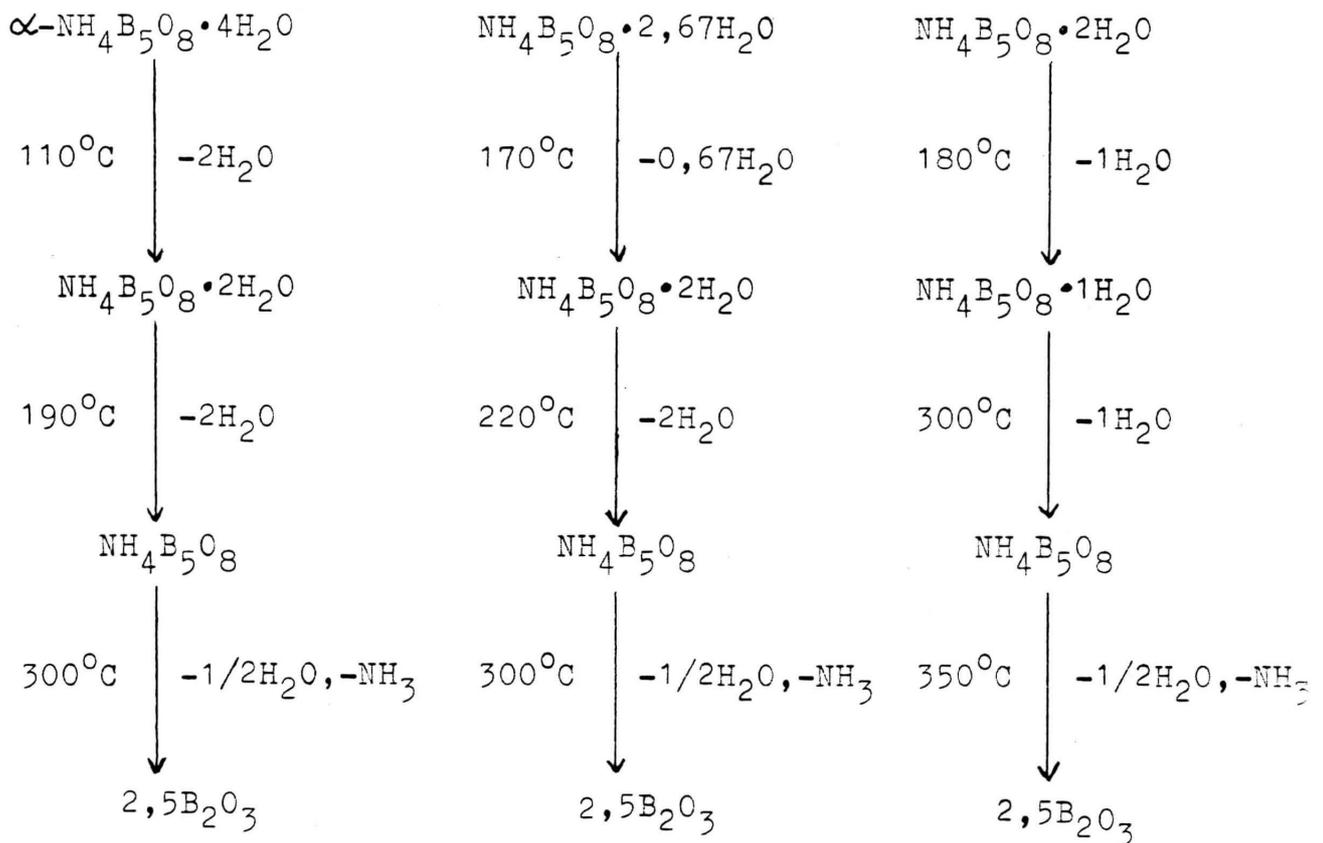
deutlich, daß hier erst 0,67 Mol H_2O abgegeben werden, und zwar bei $170^{\circ}C$. Das nun vorliegende Dihydrat besitzt aber nicht etwa schon die Kristallstruktur des Lardellerits, denn das restliche Wasser wird bereits bei ca. $220^{\circ}C$ und nicht wie beim Lardellerit bei $300^{\circ}C$, abgegeben. Auch hier gilt wieder, daß man bei der Darstellung des Lardellerits aus dem Ammonioborit dem System genügend Zeit zur Strukturumwandlung lassen muß. Also müßte der Ammonioborit mehrere Wochen bei ca. $170^{\circ}C$ gehalten werden, bis Lardellerit entsteht. Sucht man beim $NH_4B_5O_8 \cdot 2,67H_2O$ nach einem exothermen Prozeß, wie er bei $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ auftritt, so ist dies vergeblich. Es ist auch nicht zu erwarten, daß beim Ammonioborit ein vergleichbar starker exothermer Vorgang vonstatten geht. Hier sind die B-O-B - Brücken bereits geknüpft, d.h. die Strukturen von Ammonioborit und Lardellerit ähneln sich sehr stark. Ohne Zweifel wäre auch beim thermischen Abbau des Ammonioborits ein schwacher wärmeliefernder Vorgang zu beobachten, würde er nicht durch die bei der Zersetzung (Ammoniakabgabe) auftretenden stark endothermen Vorgänge überdeckt werden. Die Zersetzung der Substanz beginnt bei etwa $300^{\circ}C$.

Der Lardellerit, $NH_4B_5O_8 \cdot 2H_2O$, ist das stabilste aller Ammoniumborate. Er gibt das erste Mol Wasser bei $180^{\circ}C$ ab. Im Vergleich mit dem Kaliumpentaborat schneidet der Lardellerit erstaunlich gut ab. Beide Verbindungen geben ihr letztes Wasser bei ungefähr der gleichen Temperatur ab (ca. $300^{\circ}C$). Die Zersetzung des $NH_4B_5O_8 \cdot 2H_2O$ beginnt erst oberhalb $350^{\circ}C$.

Es seien nun noch die möglichen Abbaureaktionen aller unter -

suchten Ammoniumborate gegenübergestellt. Das Endprodukt des thermischen Abbaues ist beim $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, beim $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ und beim $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das B_2O_3 . Dies geht ganz klar aus der Tabelle Nr. 10, Seite 59 hervor. Die gesamte Massenabnahme in Prozent und der berechnete Rest an B_2O_3 in Prozent müssen addiert 100% ergeben. Die letzte Spalte der Tabelle Nr. 10 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Das Ergebnis wird noch dadurch erhärtet, daß bei allen untersuchten Ammoniumboraten bei etwa 450°C die DTA - Kurve einen stark exothermen Prozeß zeigt. Die DTG - Kurve zeigt an dergleichen Stelle noch einmal eine deutliche Massenabnahme. Untersuchungen (28) der Phasengleichgewichte im System $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ haben ergeben, daß B_2O_3 erst ab etwa 450°C zu 100% vorliegt.

Die Abbaureaktionen können jetzt folgendermaßen formuliert werden :



Der Vergleich des thermischen Abbaues aller Ammonium - pentaborate hat die Erkenntnis gebracht, daß neben der genauen Bestimmung der Wassergehalte die Thermogravimetrie und die Differentialthermoanalyse wichtige Anhaltspunkte über strukturelle Unterschiede der untersuchten Verbindungen liefern.

Von keinem der hier beschriebenen Ammoniumborate wurde bisher ein IR - Spektrum veröffentlicht. Ein Vergleich aller in dieser Arbeit erhaltenen Spektren, insbesondere der der Pentaborate, läßt interessante Schlußfolgerungen zu (Abb. 10, 11 S. 41, 42). Zuerst fällt auf, daß die Anzahl der Banden von α - und β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geringer wird. Auch ohne Kenntnis der Strukturen der Verbindungen kann gesagt werden, daß bei den letzten beiden Substanzen die einzelnen Pentaborat - Bausteine wesentlich fester verknüpft sein müssen als es bei der α - und β -Modifikation der Fall ist. Wie kommt man zu diesem Schluß? Die Möglichkeit der Moleküle, Deformationsschwingungen auszuführen, nimmt in der Reihe von α - und β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ bis zum $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Zu erkennen ist das daran, daß in dem Bereich von 1000 bis 2500 cm^{-1} , in welchem im allgemeinen Deformationsschwingungen auftreten, in der angegebenen Reihe eine deutliche Abnahme von Absorptionsbanden beobachtet wird. Deformationsschwingungen in einem Pentaborat sind aber nur möglich zwischen den in Abbildung 19a, Seite 62 gezeigten Winkeln α und β , also zwischen dem B-O-B - und dem B-OH - Winkel. Diese Bindungen müssen aber beim Lardellerit und beim Ammonioborit ihrer

Schwingungsfähigkeit beraubt sein. Dies ist nur möglich, wenn mehrere Pentaborat - Einheiten über echte kovalente Bindungen verknüpft sind. Bei diesen kovalenten Bindungen kann es sich nur um B-O-B - Brücken handeln. Betrachtet man daraufhin die Kristallstrukturen des β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, des Ammonioborit und des Lardellerit (Abb. 20, 21, 22 , S. 63, 64, 65), so ist hier die Bestätigung der nur durch die Interpretation der IR - Spektren gemachten Annahmen zu finden. Bei der β -Modifikation handelt es sich um ein Inselborat, beim $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ und beim $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind die einzelnen Bausteine durch B-O-B - Brücken verknüpft. Mit Hilfe der IR - Spektren sind jedoch noch weitere Aussagen über die Lage der Ammoniumgruppe im Kristall möglich. Bei der α - und β -Modifikation und beim Ammonioborit fehlt der N-H - Schwingungsbereich vollständig. Bei der β -Modifikation tritt allerdings eine schwache Bande im N-H - Deformations - schwingungsbereich bei 1435 cm^{-1} auf. Der Lardellerit zeigt im Gegensatz zu allen anderen Pentaboraten drei Banden im N-H - Valenzschwingungsbereich bei $2860, 2930$ und 3225 cm^{-1} . Dieses Verhalten deutet daraufhin, daß die Ammoniumgruppe bei den Verbindungen α - und β - $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und beim Ammonioborit sehr fest und vor allen Dingen so zwischen den Pentaborat - Bausteinen sitzen muß, daß sie keine Möglich - keit hat, Schwingungen auszuführen. Das Fehlen von N-H - Deformationsschwingungen könnte so interpretiert werden, daß die NH_4^+ - Gruppe zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen mit den umliegenden Bausteinen, d. i. Wasser und Pentaborat - Einheiten, eingeht. Die nur beim Lardellerit auftretenden N-H - Valenzschwingungen können durch die zentrale Lage

der Ammoniumgruppe Abb.22 , S.65) zwischen den Inseln erklärt werden. Hier ist die Anzahl der Bindungen, die die Ammoniumgruppe mit den anderen Bausteinen eingeht, wegen der hier stärker fehlenden H_2O - Gruppen enorm groß. Ohne Zweifel besitzt ein Teil der Bindungen kovalenten Charakter. Dadurch bedingt, tritt eine Bindungsschwächung der N-H - Bindungen auf und das NH_4^+ - System kann trotz seiner beengten Lage Valenzschwingungen ausführen.

Es sollen nun die Verbindungen in den Vergleich mit einbezogen werden, deren Strukturen nicht bekannt sind.

Betrachtet man zunächst das $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$, so unterscheidet sich das dazugehörige Spektrum nur unwesentlich von der β -Modifikation. Die einzige Aussage, die sich machen läßt, ist, daß bei $\beta-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ bei 1435 cm^{-1} eine N-H - Deformationsschwingung auftritt, die bei $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ vollständig fehlt. Dies spricht dafür, daß die Ammoniumgruppe in der α -Modifikation noch weniger Raum als in der β -Modifikation hat Schwingungen auszuführen. An Hand der IR - Spektren läßt sich sagen, daß die NH_4^+ - Gruppe beim $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ ähnlich in das Kristallgitter eingebaut ist, wie es beim Ammonioborit der Fall ist. Dennoch kann denen in der Literatur (16) gemachten Vermutungen, daß $\alpha-NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ und Ammonioborit identisch seien, nicht gefolgt werden. Die α -Modifikation weist nämlich eine größere Zahl von Deformationsschwingungen als $NH_4B_5O_8 \cdot 2,67H_2O$. Auch alle anderen hier durchgeführten Untersuchungen, wie beispielsweise der thermische Abbau, sprechen gegen diese Vermutung.

Als letzte Verbindung ist nun noch $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ zu betrachten. Bei diesem Ammoniumtetraborat ist im IR -

Spektrum der gesamte N-H - Schwingungsbereich wiederzu - finden. Die Anordnung der Tetraborat - Einheiten im Kristallgitter muß also so sein, daß die Ammoniumgruppe ungehindert schwingen kann. Oberhalb von 1700 bis 2500 cm^{-1} treten keine Deformationsschwingungen auf. Es ist bei dieser Verbindung schwer zu entscheiden, ob dieses Verhalten auf Bildung von B-O-B - Brücken zwischen den Inseln oder auf die sperrige Struktur der Tetraborat - Einheit (Abb. 19c , S. 62) zurückzuführen ist. Die letzte Annahme erscheint wahrscheinlicher, da das Spektrum sonst immer noch banden - reicher ist als die der beiden Minerale Ammonioborit und Lardellerit.

Zum Abschluß sind nun die Raman - Spektren (Abb. 12, 13, 14 , S. 49, 50, 51) zu besprechen. Eine Deutung der erhaltenen Spektren soll in dieser Arbeit nicht vorgenommen werden, da Ramanaufnahmen von Ammoniumboraten erstmals aufgenommen wurden und keinerlei Deutungsversuche in der Literatur bekannt sind.

In den Raman - Spektren kommt die Abnahme der Absorptions - banden in der Reihenfolge $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch deutlicher zum Ausdruck als in den IR - Spektren. Auch sind die Raman - Spektren wesentlich charakteristischer, besonders bei α - und $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 13 , S. 50). Zum Vergleich ist das Spektrum der Borsäure aufgenommen worden. Die Abnahme der Banden in den Raman - Spektren wird genauso durch die Strukturen der Verbindungen begründet wie bei den IR - Spektren.

Titriert man nun die Lösung unter Einhaltung eines bestimmten pH - Wertes mit Titriplex, so werden zuerst die freien Metall - ionen der Lösung als Titriplex - Chelatkomplexe gebunden. Zum Schluß wird dann der weniger stabile Metallindikator - komplex zerstört, und es entsteht der stabilere Titriplex - Chelatkomplex. Dadurch wird der Indikator in Freiheit gesetzt, und die ursprüngliche Indikatorfarbe tritt wieder auf, was den Endpunkt der Titration anzeigt.

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Kupferverbindungen nur im Sauren löslich sind, müssen die Titrationen auch in saurer Lösung durchgeführt werden. Zu der Probelösung, die in 100 ml bis etwa 50 mg Kupfer enthalten darf, wird 0,5 ml 25%-ige Salzsäure gegeben. Man rührt nun und wartet, bis die Substanz völlig gelöst ist. Dann gibt man 2 g Ammoniumacetat hinzu. Nach Zugabe von 0,5 ml Indikatorlösung wird mit 0,01 molarer Titriplex III - Lösung bis zum Farbumschlag von Gelbrot über Violett nach Grün titriert. Als Indikator findet hier das Mononatriumsalz 4 - [Pyridyl - (2)' - azo] - resorcin (PAR) Verwendung. Zur Herstellung der Indikatorlösung wird 0,1 g Indikator in 100 ml Wasser gelöst.

1 ml 0,01 molare Titriplex III - Lsg. = 0,6354 mg Cu

1.2. Die Elektrolyse (20)

Bei der quantitativen Elektrolyse des Kupfers findet als Kathode eine Platindrahtnetzelektrode Anwendung. Diese Elektrode wird mit reinster konzentrierter Salpetersäure gereinigt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Dann wird sie gewogen. Nun stellt man die Probelösung her. Dazu werden ca. 50 mg der zu analysierenden Substanz genau in ein 150 ml Becherglas eingewogen. Es werden 100 ml Wasser und 10 ml 20%-ige Schwefelsäure zugegeben. Man läßt nun die Kathode und die Platinanode in die Lösung gut eintauchen und deckt das Becherglas mit einem Uhrglas ab. Mittels einer Heizplatte wird die Lösung auf 70 - 80 °C erwärmt und gut gerührt. Man elektrolysiert nun 90 Minuten bei ca. 3 Volt; dann muß alles Kupfer abgeschieden sein. Dieses läßt sich leicht überprüfen, wenn man eine blanke Stelle der Platin - drahtnetzkatode in die Lösung eintaucht und noch ca. 20 Minuten elektrolysiert. Scheidet sich kein weiteres Kupfer mehr ab, so ist die Elektrolyse beendet. Die Kathode wird erst mit heißem Wasser, dann mit Aceton gut abgespült. Man trocknet wenige Minuten bei 110 °C, läßt abkühlen und wägt.

Ein Vergleich beider Methoden zeigt, daß die elektrolytische Kupferbestimmung genauer ist als die Bestimmung mit Hilfe der Komplexometrie.

2. Die Cadmiumbestimmung (18)

Das Cadmium wird komplexometrisch in ammoniakalischer Lösung bestimmt.

Die zu analysierende Lösung, die bis zu 100 mg Cadmium in 100 ml enthalten darf, wird, falls sie stark sauer ist, mit 10%-iger Natronlauge annähernd neutralisiert. Dann werden eine Indikator - Puffertablette und, nachdem sich diese gelöst hat, 1 ml 25%-ige wäßrige Ammoniaklösung hinzugegeben. Die Indikator - Puffertabletten enthalten Eriochromschwarz T (Natriumsalz der 2 - Hydroxy - 1 - (1 - hydroxynaphthyl - 2 - azo) - 6 -nitronaphthalinsulfonsäure - (4)) als metall - spezifischen Indikator. Sie stellen einen Mischindikator dar, der einen sehr scharfen Umschlag von Rot über einen grauen Zwischenton nach Grün ermöglicht. Außerdem ist in der Tablette ein Teil des Puffers enthalten, so daß nur noch Ammoniaklösung hinzugesetzt werden muß.

Es wird mit 0,01 molarer Titriplex III - Lösung bis zum scharfen Umschlagspunkt von Rot nach Grün titriert.

1 ml 0,01 molarer Titriplex III - Lsg. = 1,124 mg Cd

Wegen des sehr scharfen Umschlagspunktes ist diese Titration sehr genau.

3. Die Borbestimmung (21)

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

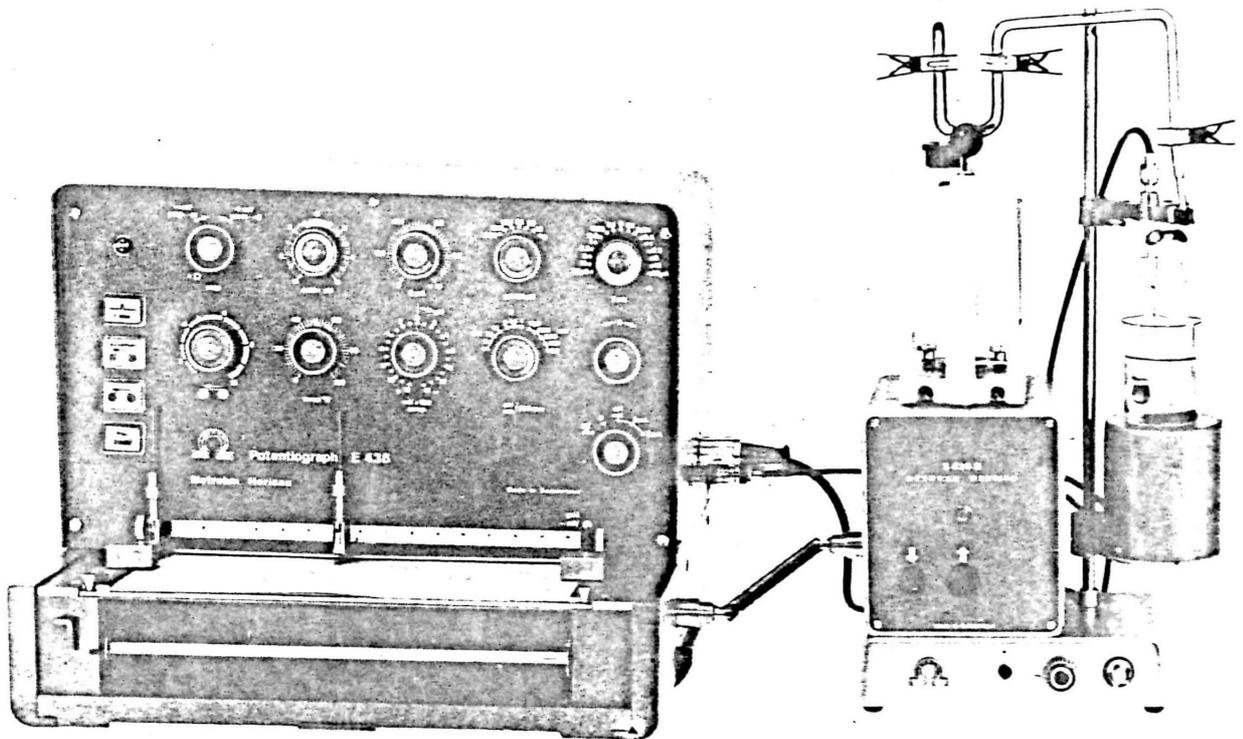
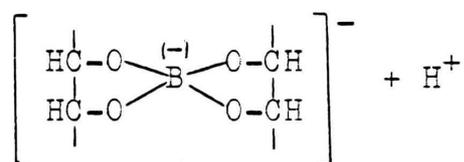
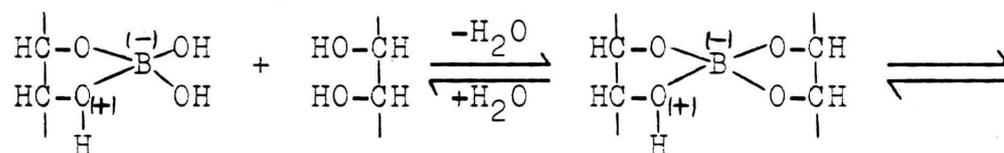
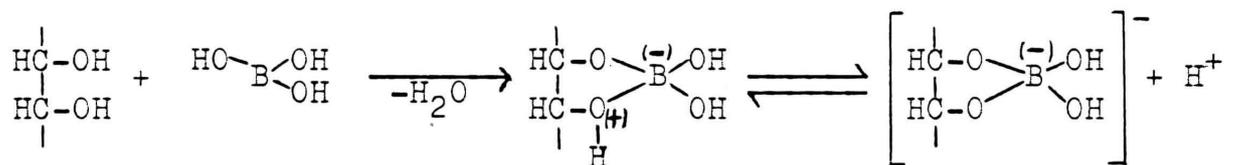


Abb. 23 , Der Potentiograph

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 Endpunkt der Titration angibt und so die äquivalente Menge an H^+ - Ionen aus der Borsäure wiedergibt. Die hier verwendete 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. 30 mg des Salzes genau eingewogen und in etwa 40 ml Wasser gelöst. Ist das Salz, wie in den vorliegenden Fällen, schwerlöslich, gibt man 5 ml 0,1 N HCl hinzu. Dann wird der Säureüberschuß, unter kräftigem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers, mit 0,1 N KOH bis zum Äquivalenzpunkt 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 (22) werden bei Zusatz von 10 g Mannit zu 50 ml Lösung 0,07 ml 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 10 ml Bürette aus der Strecke in Einheiten zwischen dem ersten und dem zweiten Peak (siehe Abb. 24), dividiert durch die Zahl 20, sowie vermindert um 0,07 ml KOH. In der Figur ist als Beispiel Cadmiumtetraborat analysiert.

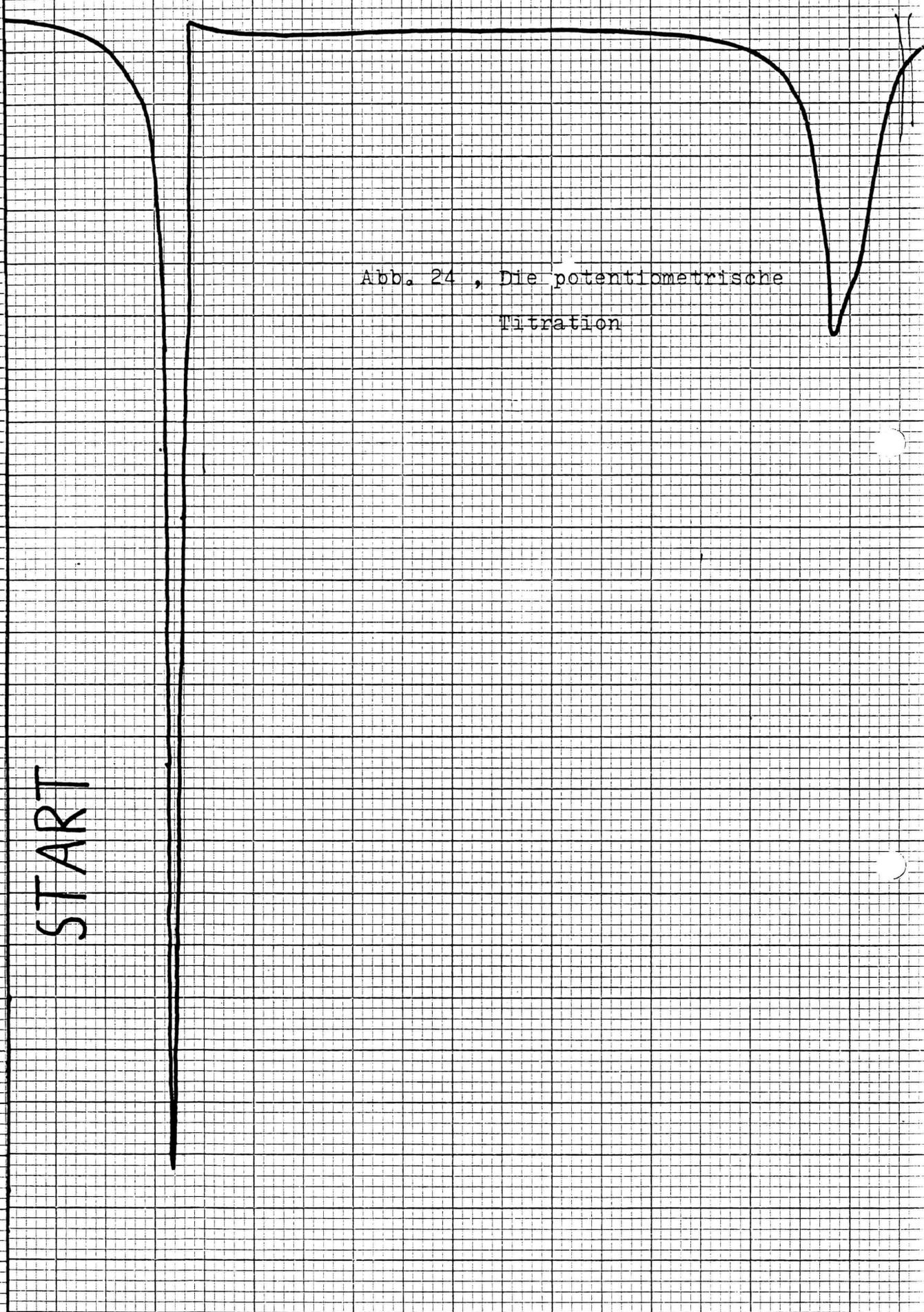


Abb. 24 , Die potentiometrische
Titration

START

5

6

7

8

9

4. Die Störung der Borbestimmung durch das Kupfer

Bei der Borbestimmung der Kupferborate hat sich heraus - gestellt, daß regelmäßig zuviel Kalilauge verbraucht wird, wenn Cu^{2+} - Ionen zugegen sind. Dies ist durch die Tatsache zu erklären, daß mit Alkalilaugen Kupferhydroxid entsteht. Bei der Titration ist deutlich zu erkennen, daß bei Erhöhung der KOH - Zugabe immer mehr Kupferhydroxid ausflockt. Das Kupfer muß also vor der Bortitration entfernt werden.

a) Zuerst wird das Kupfer mit Thioacetamid als Kupfer - sulfid gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und dann die Borbestimmung, wie unter C.3. beschrieben, durchgeführt. Es stellt sich jedoch heraus, daß keine zur Auswertung geeigneten Peaks erhalten werden können.

b) Als nächstes wird ein auf den ersten Blick sehr elegant erscheinendes Verfahren gewählt. Es ist die elektrolytische Bestimmung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung (siehe C.1.). Anschließend wird mit der gleichen Lösung, die nun keine Kupferionen mehr enthält, die Borbestimmung ausgeführt. Leider erweist sich auch dieses Verfahren als ungeeignet. Bei der potentiometrischen Titration der überschüssigen Schwefelsäure wird ein sehr schwacher Doppelpeak erhalten, der zur Auswertung wertlos ist.

c) Der dritte Weg, der allerdings keine gleichzeitige quantitative Kupferbestimmung zuläßt, stellt sich als der am besten geeignete heraus. Das Kupfer wird aus salzsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden und die zurückbleibende Lösung potentiometrisch titriert. Jetzt können sehr schöne, zur Auswertung gut geeignete Peaks erhalten werden.

5. Die Ammoniakbestimmung

5.1. Die potentiometrische Titration

Der Ammoniakgehalt der Ammoniumborate wird durch potentiometrische Titration nach dem gleichen Verfahren bestimmt, wie bei der Borbestimmung beschrieben. Es werden ca. 30 mg des Ammoniumborats genau eingewogen und in 50 ml 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 der Ammoniakgehalt berechnen. Die Borbestimmung schließt sich gleich an (siehe Kapitel C.3., Seite 78)

5.2. Die Bestimmung nach Kjeldahl (23)

Das Verfahren nach Kjeldahl (23) wird bei der Bestimmung des Ammoniakgehaltes des Kupfer - Ammoniak - und des Cadmium - Ammoniak - Komplexes verwendet (Abb. 25).

Man wägt ca. 300 mg des Salzes genau in einen Kjeldahlkolben ein und löst es in 150 ml Wasser. Es werden einige Siedesteinchen zugegeben und einige Tropfen Methylrotlösung. Der Kolben wird auf die in der Abbildung gezeigte Weise verschlossen. Der Teil B der Apparatur besteht aus einem Tropftrichter, Tropfenfänger und einem Kühler. Als Vorlage wird ein Erlenmeyerkolben mit seitlich angeschmolzenen Absorptionskugeln verwendet. In die Vorlage werden je nach dem zu erwartenden Ammoniakgehalt, 50 ml 0,1 N HCl gegeben. Die Säure sollte zur Neutralisation mehr als hinreichend sein.

Dann läßt man durch den Tropftrichter reinste 10%-ige Natronlauge zutropfen, bis das Methylrot nach Gelb umschlägt. Jetzt gibt man noch weitere 10 ml Natronlauge zu. Es wird bis zum Sieden erhitzt. Sind 100 ml übergegangen, so bricht man die Destillation ab. Zu Beginn sollte das Kühlrohr einige Millimeter in die Säure eintauchen; gegen Ende der Destillation ist das Rohr nicht mehr bedeckt. Nach beendigter Destillation spült man das Kühlrohr mit wenig Wasser in die Vorlage ab. Dann werden der Lösung in der Vorlage einige Tropfen Methylrot zugesetzt, und es wird die überschüssige Säure mit 0,1 N NaOH zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem hierbei gefundenen Laugenverbrauch und der vorgelegten Säuremenge stellt die dem vorhandenen Ammoniak äquivalente Säuremenge dar.

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ N HCl} = 1,703 \text{ mg NH}_3$$

Erklärung zu Abb. 25

A Kjeldahlkolben

B.1. Tropftrichter

B.2. Tropfenfänger

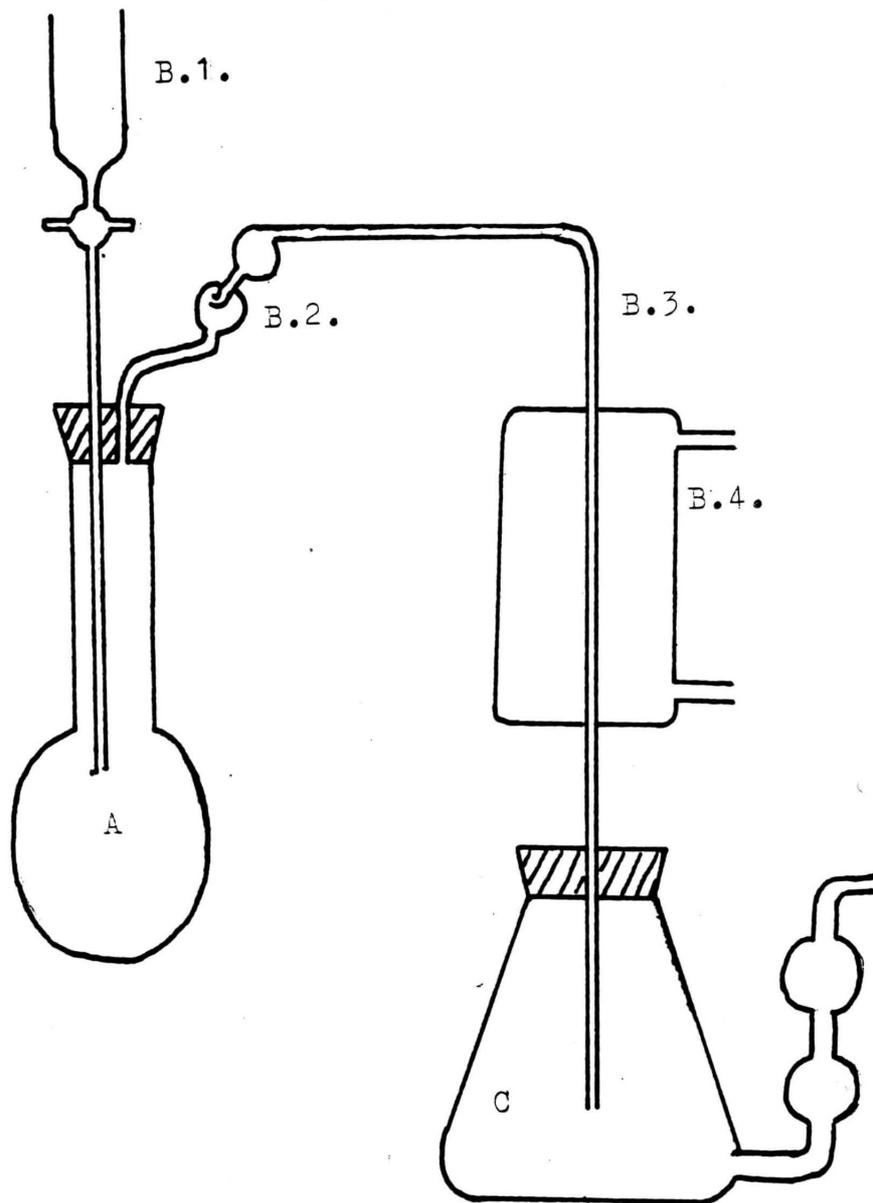
B.3. Kühlrohr

B.4. Kühler

C Erlenmeyerkolben mit Absorptionskugeln

Abb. 25

Die Kjeldahlapparatur



6. Grundlagen des thermischen Abbaus (24)

Um das thermische Verhalten eines Systems untersuchen zu können, existieren eine Reihe von speziellen Methoden. Es wird dabei eine bestimmte Eigenschaft des Systems bei kontinuierlich steigender oder fallender Temperatur messend verfolgt. Von allen bekannten Verfahren sind nur wenige zur Untersuchung physikalischer und chemischer Probleme geeignet.

6.1. Die Differentialthermoanalyse (DTA)

Die größte Bedeutung hat in den letzten Jahren die Differentialthermoanalyse erlangt. Sie ermöglicht es, den Wärmeumsatz bei physikalischen oder chemischen Umwandlungen nachzuweisen.

Es wird folgendermaßen vorgegangen: Eine Inertsubstanz,

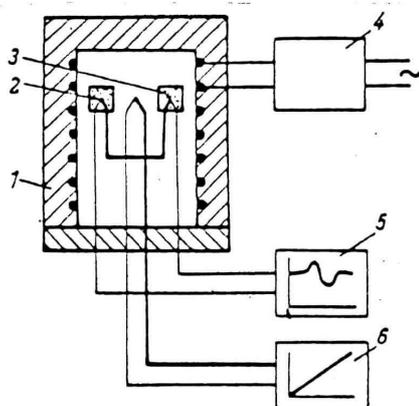


Abb.26 Schema einer DTA-Apparatur, 1 Ofen, 2 Probesubstanz, 3 Inertsubstanz, 4 Steuergerät zur Aufheizung, 5 Registriergerät für Temperaturdiff., 6 Registriergerät für Temperatur

die keine thermischen Umwandlungen erleidet und die zu untersuchende Probesubstanz werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen in einem Ofen erhitzt. Innerhalb der Probe - und Inertsubstanz befinden sich je ein Thermoelement (Abb. 26).

Die Thermoelemente sind so gegen einander geschaltet, daß die Differenz ihrer Spannungen und damit die Temperaturdifferenz ΔT von Probe - und Inertsubstanz gemessen wird. Die Entstehung einer DTA - Kurve zeigt

Abb.27. Läuft in der Probe eine endotherme Reaktion ab, bleibt

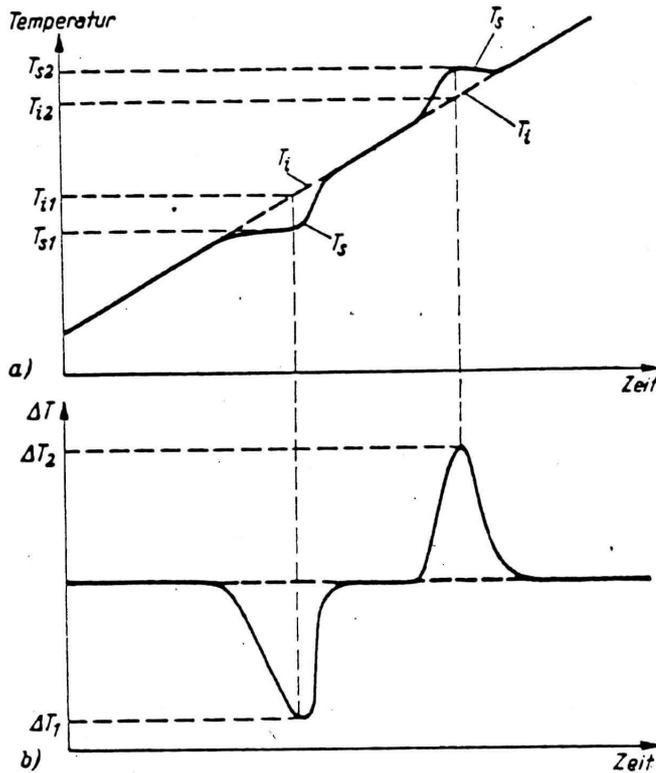


Abb.27 Entstehung der DTA-Kurve

- a) T_s Temperatur-Zeit-Kurve der Probesubstanz
- T_i Temperatur-Zeit-Kurve der Inertsubstanz
- b) Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve; durch Subtraktion der Kurven T_s und T_i und Vergrößerung des Maßstabes erhält man die DTA-Kurve b

die Temperatur der Probesubstanz T_{s1} hinter der der Inertsubstanz T_{i1} zurück, also $T_{s1} < T_{i1}$. Es wird in diesem Fall vom Meßinstrument eine der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{s1} - T_{i1}$ entsprechende Thermospannung angezeigt. Handelt es sich dagegen um eine exotherme Reaktion, so ist die Temperatur der Probe T_{s2} höher als die Temperatur der Inertsubstanz T_{i2} . Das Meßinstrument zeigt also eine Thermospannung an, die jetzt der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{s2} - T_{i2}$ entspricht. Zu beachten ist, daß die gemessene Thermospannung jetzt das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Laufen keine wärmeverbrauchenden oder -erzeugenden Vorgänge ab, so haben Probe- und Inertsubstanz die gleiche Temperatur, und das Meßinstrument zeigt keine Thermospannung an. Die Anzeige des Meßinstrumentes wird mit einem Schreiber registriert. Es wird eine Kurve $\Delta T = f(t)$ erhalten, oder, da die Temperatur linear mit der Zeit ansteigt, $\Delta T = f_1(t)$.

6.2. Die Thermogravimetrie (TG,DTG)

Während des Erwärmens der Substanz im Ofen werden Bestandteile der Substanz als Gase freigesetzt, Wasser, Ammoniak oder Kohlendioxid. Befindet sich im Ofen eine Waage, so kann der Gewichtsverlust mit steigender Temperatur direkt messend verfolgt werden. Dieses Verfahren wird als Thermogravimetrie bezeichnet. In der TG - Kurve ist der Massenverlust, den die Substanz erleidet, als Stufe sichtbar. Die DTG - Kurve ist die erste Ableitung der Massenabnahme nach der Zeit. Hier wird ein Peak erhalten. Das Meßinstrument ist mit einem Schreiber gekoppelt, der die Kurven aufzeichnet. Die Thermogravimetrie ist sehr gut geeignet zur Bestimmung der Anzahl der Wassermoleküle in einer Substanz. Das für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verwendete Gerät zeichnet die DTA -, TG - und DTG -Kurven gleichzeitig auf. Es handelt sich um den " Registrierenden Vakuum Thermoanalyser Nr.231 " der Firma Mettler.

D. Zusammenfassung

Die Reihe der bekannten Kupferborate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), CuB_2O_4 und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (3), kann durch eine bisher nicht bekannte Verbindung $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erweitert werden.

Bei den Cadmiumboraten wird die in der Literatur beschriebene Verbindung $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4) reproduziert. Die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5) kann nicht bestätigt werden. Dafür wird eine Verbindung der Formel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Von den bekannten Verbindungen $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden erstmals IR - Spektren und Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Vom Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird zusätzlich eine ramanspektroskopische Untersuchung durchgeführt. Von allen neu hinzugekommenen Substanzen werden IR - Spektren und, soweit möglich, Pulveraufnahmen erstellt. Die Versuche, einen bisher nicht bekannten Cadmiumammoniakkomplex zu erhalten, können als sehr erfolgreich bezeichnet werden. Es ist allerdings noch nötig, die bei dieser Verbindung erhaltenen Ergebnisse vollständig abzusichern.

Die bisher bekannten Ammoniumborate $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6,7), $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6,8,9,10), $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8,11,12), $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ (11,14,15,16) und $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8,13) werden ergänzend untersucht und um einige wichtige Daten ganz wesentlich erweitert. Von allen Substanzen werden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Der hier erstmals durchgeführte thermische Abbau der Verbindungen $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gestattet präzise Angaben

über den Wassergehalt der Substanzen. Außerdem ist es mit den bei der Thermogravimetrie und der Differentialthermoanalyse erhaltenen Ergebnissen möglich, die Existenzbereiche des $\alpha\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, des $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genau abzugrenzen. Der thermische Abbau gestattet ebenfalls einige Aussagen über die Strukturen der untersuchten Substanzen.

Die interessantesten und überraschensten Ergebnisse lieferten die ebenfalls erstmals aufgenommenen IR - und Raman - Spektren. Es wird gezeigt, daß es mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen möglich ist, ganz weitgehende Aussagen über die Strukturen der Ammoniumborate zu machen. Durch Vergleich mit bekannten Kristallstrukturen gelingt es, diese Aussagen zu bestätigen und zu festigen. Die Raman - Spektren der einzelnen Ammoniumborate erweisen sich als noch charakteristischer. Um die von ihnen gelieferten Informationen vollständig ausschöpfen zu können, werden allerdings noch sehr weitreichende Untersuchungen nötig sein, die den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

" Nil humani alienum a me puto - nichts Menschliches ist mir fremd ", sagt der römische Kommödiendichter Terenz; umso fremder sind uns noch weite Gebiete der Bor - Sauerstoff - Chemie.

E Literaturverzeichnis

- (1) V.F.Boiko : Zh.Neorgan.Khim.2 (1957) 422/5 .
- (2) M.H.Khundkar,S.Z.Haider : Z.Anorg.Allgem.Chem.284 (1956)
312/24 .
- (3) L.Lecuir,J.Guillermet : Compt.Rend.Acad.Sc.273 (1972)
1091/4 .
- (4) A.Kesans,G.Mazaraupe : Latvijas PSR Zinatnu Akad.Vestis
1955 (7) 137/9 .
- (5) M.B.Shchigol : Russ.J.Inorg.Chem.4 (1959) 913/5 .
- (6) H.Menzel : Z.Anorg.Allgem.Chem.166 (1927) 63/98 .
- (7) P.Tolédano,S.Awkal : Bull.Soc.Chim.France 1966 1933/41 .
- (8) P.Tolédano,M.-A.Hébrard-Matringe : Compt.Rend.Acad.Sc.
C266 (1968) 1155/8 .
- (9) H.-A.Lehmann,W.Schmidt : Z.Chem.5 (1965) 111 .
- (10) W.R.Cook jr.,H.Jaffe : Acta Cryst.10 (1957) 705/7 .
- (11) P.Tolédano,M.-A.Matringe : Compt.Rend.Acta Sc.C264 (1967)
305/7 .
- (12) S.Merlino : Atti.Accad.Nazl.Lincei Rend.Classe Sci.Fis.
Mat.Nat.[8] 47 (1969) 85/99 .
- (13) J.R.Clark : Am.Mineralogist.45 (1960) 1087/93 .
- (14) S.Merlino,F.Sartori : Science [2] 171 (1971) 277/9 .
- (15) J.R.Clark,C.L.Christ : Am.Mineralogist 44 (1959) 1150/8 .
- (16) P.Tolédano,M.-A.Hébrard-Matringe : Bull.Soc.Chim.France
(1969) 1462/5 .
- (17) K.Frey : Inaugural Diss.Freiburg/Breisgau,1970,110/30 .
- (18) Fa.Merck : Komplexometrische Bestimmungsmethoden
Darmstadt,1978,24,38 .
- (19) M.Theis : Z.analyt.Chem.144 (1953) 276 .

- (20) H.Lux : Prakt.der quant.anorg.Analyse,Verlag Bergmann,
(1967) 158 .
- (21) B.Bichowski : Diplomarbeit,Freie Universität Berlin,
1971-72, 16 .
- (22) W.Eysenbach : Diplomarbeit,Freie Universität Berlin,
1970, 19 .
- (23) G.Jander,K.F.Jahr,H.Knoll : Maßanalyse,de Gruyter-Verlag
Berlin,1973, 184/7 .
- (24) D.Schultze : Differentialthermoanalyse,Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr.,1969 .
- (25) S.Merlino,F.Sartori : Acta Cryst.B25 (1969) 2264/70 .
- (26) L.Maya : Inorganic Chemistry 15 (1976) 2180 .
- (27) W.D.Hunnius : Habilitation Freie Universität Berlin,
1977, 171 .
- (28) F.S.Kracek,G,W.Morey,H.E.Merwin : Am.J.Sci.35 (1938)
143/71 .

Diese Arbeit wurde von Februar bis Mai 1978
unter der wissenschaftlichen Leitung von
Herrn Prof.Dr.G.Heller angefertigt.

Herrn Prof.Dr.Heller danke ich für seine
freundliche Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Frau L.Vehse für die Auf -
nahme der Infrarotspektren, Frau U.Maier für
die Registrierung der Raman - Spektren sowie
Frau H.Hoffmann für die Messungen an der
Thermowaage.