Untersuchungen über den Verlauf der Hydrolyse einiger Borsäurealkylester und den Nachweis von Zwischenprodukten

Investigations on the Course of the Hydrolysis of Some Tris(alkoxy)boranes
and the Identification of Intermediates

Karl-Peter Steinfeldt*, Gert Heller**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Reinhard Baumert

Institut für Festkörperphysik II der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin

Herrn Professor Dr. Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 691–696 (1981); eingegangen am 17. März 1981

Hydrolysis, Tris(alkoxy)boranes, Bis(alkoxy)hydroxyborane, Alkoxydihydroxyborane,
Raman Spectra

In the course of the hydrolysis of tris(alkoxy)boranes $B(OR)_3$ (R = methyl, *n*-butyl, or 2-ethylhexyl) with a small amount of water in organic solvents, both possible intermediates $(RO)_2BOH$ and $ROB(OH)_2$ have been unambiguously identified by Raman spectroscopic measurements. Lines have been found for $(CH_3O)_2BOH$ at 772.8 cm^{-1} and for $CH_3OB(OH)_2$ at 814.6 cm^{-1} . The compounds are in equilibrium with the starting material $B(OCH_3)_3$ and the product $B(OH)_3$.

Potentiometric and conductometric investigations likewise indicate the existence of these species. A mechanism of the hydrolysis reaction is based on kinetic considerations.

With hydroxide ions in non-aqueous solvents or aqueous hydroxide ions the hydrolysis reactions occur differently because in the first case the end product of the hydrolysis is the orthoborate ion $[B(OH)_4]^-$, whereas in the second case in concentrated aqueous solutions polyborates are formed.

Einleitung

Untersuchungen zur Klärung der Reaktionsmechanismen bei der Hydrolyse von Tris(alkoxy)boranen $B(OR)_3$ wurden schon mehrmals durchgeführt. Scatterwood und Miller [1] fanden eine Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Größe der Alkylreste R ; sie nehmen an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Addition von Wasser unter Bildung von $(RO)_2BOH$ in einer S_N2 -Reaktion ist. Aufgrund der Tatsache, daß die Borsäureester auch in Salzsäure schnell zu hydrolysieren scheinen, vermuten die Autoren, daß auch in einer wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung Wasser das nucleophile Agens sei, obwohl die Hydroxidionen das stärkere Nucleophil sind. Die bei der postulierten schrittweisen Hydrolyse auftretenden teilhydrolysierten Zwischenprodukte wie $(RO)_2BOH$ konnten nicht isoliert werden. Für die Alkoholbildung wurden ein „subsequent

proton transfer“ oder ein „concerted proton transfer“ vorgeschlagen [2]. Die Hydrolyse einer großen Zahl an Borsäureestern wurde von Steinberg und Hunter [3] durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß neben der sterischen Hinderung durch einen großen Alkylrest R noch andere Faktoren die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflussen, nämlich der Aggregatzustand der Ester, die Benetzbarkeiten und die Löslichkeiten sowie I- und M-Effekte. Die Autoren haben bei ihren Untersuchungen allerdings nicht zwischen der Hydrolyse mit Wasser und der mit wäßriger Hydroxidlösung unterschieden, so daß die vorgenommene Bestimmung einer Halbwertszeit und die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante fragwürdig erscheinen.

Unter Benutzung eines Drittels der beobachteten Änderung der freien Energie für die vollständige Hydrolyse als Änderung der freien Energie für jeden Schritt hat Guthrie [4] die Werte für die freien Bildungsenergien von $(CH_3O)_2BOH$ und $CH_3OB(OH)_2$ in wäßriger Lösung berechnet. Danach sind diese Spezies verbindliche Zwischenprodukte der Hydrolyse von $B(OCH_3)_3$, aber nach Guthries Meinung scheint nichts über deren Stabilität bekannt zu sein.

* Teil der Dissertation am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin, 1980.

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Heller.
0340-5087/81/0600-0691/\$ 01.00/0

1979 konnten Kamars *et al.* [5] durch NMR-Untersuchungen zeigen, daß umgekehrt die Veresterung von $B(OH)_3$ durch Methanol in Aceton oder DMSO in Stufen, nämlich durch die aufeinanderfolgende Bildung der Zwischenprodukte $CH_3OB(OH)_2$ und $(CH_3O)_2BOH$, erfolgt. Auch mit anderen aliphatischen Alkoholen soll in Aceton die Bildung der Ester in Stufen erfolgen.

Da der Verlauf der Hydrolyse von Borsäureestern $B(OR)_3$ unter Änderung des Lösungsmittels und des pH-Wertes noch ungeklärt ist, wurde dieser nun für $R = \text{Methyl, } n\text{-Butyl und } 2\text{-Ethylhexyl}$ unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe potentiometrischer, konduktometrischer und Raman-spektroskopischer Methoden verfolgt. Dabei konnten qualitative Unterschiede zwischen den drei sterisch sehr verschiedenen Estern nicht festgestellt werden.

Experimentelles

Die drei eingesetzten Borsäureester wurden kurze Zeit vor dem Gebrauch fraktioniert destilliert. Das Ethanol wurde absolutiert, die KOH-Lösung durch Auflösen der entsprechenden Menge KOH in absolutem Ethanol hergestellt; die genaue Konzentrationsbestimmung erfolgte dann durch Titration.

Die Hydrolyseapparatur für die potentiometrischen und konduktometrischen Messungen bestand aus einem temperierbaren Glasgefäß, in das zur Verhinderung der Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit trockener Stickstoff eingeleitet werden konnte. Für die Durchmischung der Reaktionslösungen wurde ein Magnetrührer benutzt.

Die potentiometrischen Messungen wurden mit einer Glaselektrode der Metrohm AG und einem pH-Meter Knick Typ 350/34 durchgeführt. Für die konduktometrischen Messungen waren im Reaktionsgefäß platinisierte Platinelektroden angebracht. Zur Messung wurde ein Konduktoskop E 365 B Metrohm benutzt. Die Registrierung der Meßwerte aus den potentiometrischen und konduktometrischen Versuchsreihen erfolgte mit einem x,t-Schreiber Moseley Autograph Modell 7100 BM bei einem Papiervorschub von 50 mm pro Sekunde.

Für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine Quarzküvette eingesetzt, in welcher der Borsäureester vorgelegt wurde. Die abgemessene Wassermenge wurde mit einer kleinen Spritzflasche zugegeben, um eine Durchmischung mit dem Borsäureester zu erreichen. Zur Anregung wurde die Spektrallinie von 488,0 nm eines Argon-Lasers von Spectra Physics benutzt. Die Registrierung der Raman-Spektren erfolgte mit einem Optischen Spektralanalysator OSA 500 von B u. M., der sich aus einem Doppelmonochromator Spex, einer Kamera SIT 500, einem Mikroprozessor WP 1 und einem Datenterminal WP 2 zusammensetzt. Der

Laserstrahl wurde senkrecht von oben durch die Probe hindurchgeführt. Die Wellenzahleichung erfolgte mit einem Neon-Eisen-Spektrum. Die Aufnahmezeit für ein Spektrum betrug 30 ms (1 Scan). Um die Intensitäten der Signale zu vergrößern, wurden 100 Spektren aufgenommen und elektronisch addiert.

Bei den potentiometrischen und konduktometrischen Messungen wurden keine Unterschiede für die drei untersuchten Borsäureester festgestellt. Daher sollen hier nur die Untersuchungen des Tributylesters beschrieben werden. Für die Hydrolyse mit Wasser wurden bei den potentiometrischen Untersuchungen jeweils 0,135 mol $B(OC_4H_9)_3$ in 5 ml absolutem Ethanol gelöst und schnell mit Wasser in den Molverhältnissen 1:1 bis 1:5 versetzt. Für die konduktometrischen Messungen kamen jeweils 0,0555 mol Borsäuretributylester in 5 ml Ethanol gelöst zum Einsatz. Die Molverhältnisse Ester zu Wasser betrugen 1:1,5 bis 1:7.

Bei den Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden einfache und gut interpretierbare Spektren nur beim Trimethylester erhalten. Die Hydrolyse des Tributylesters mit Wasser konnte aus versuchstechnischen Gründen nur bei einem Molverhältnis Ester zu Wasser von 1:2 untersucht werden. Obwohl das Spektrum sehr viel komplizierter als beim Trimethylester ist, zeigt es die gleiche Tendenz. Daher sollen hier nur die Untersuchungen des Trimethylesters beschrieben werden. Für die Hydrolyse mit Wasser wurden jeweils 0,027 mol $B(OCH_3)_3$ mit Wasser in den Molverhältnissen 1:1 bis 1:4 versetzt.

Für die Hydrolyse mit HO^- -Ionen wurde bei den potentiometrischen Untersuchungen eine 3,0 molare KOH-Lösung in Ethanol eingesetzt. Die untersuchten Molverhältnisse Ester zu HO^- betrugen 1:1,6 bis 1:4. Für die konduktometrischen Messungen kam eine 2,7 molare KOH-Lösung zum Einsatz mit Molverhältnissen von Ester zu HO^- von 1:0,36 bis 1:4. Bei beiden Meßreihen wurde der Borsäuretributylester, um die Mischbarkeit der Reaktionspartner zu verbessern, mit 2 ml Ethylenglykol versetzt.

Für die Hydrolyse mit wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung wurde sowohl potentiometrisch als auch konduktometrisch die Reaktionslösung zur Darstellung des wasserfreien Kaliumpentaborats $K[B_5O_6(OH)_4]$ vermessen; sie setzt sich aus 1,4 mol/l Borsäuretributylester, 0,125 mol/l KOH und 3,25 mol/l Wasser zusammen.

Ergebnisse

1. Hydrolyse mit Wasser

1.1. Potentiometrische Messungen

Die Größe der pH-Änderung bei der Hydrolyse des Borsäuretributylesters hängt vom Verhältnis Ester zu Wasser ab. Bei allen Molverhältnissen

Abb. 1. Zeitliche pH-Änderung für die Hydrolyse von Borsäuretributylester mit Wasser im Verhältnis 1:5 (Wasserüberschuß).

zeigt sich nach der schnellen Einstellung eines hohen pH-Wertes ein starkes Absinken (Abb. 1, II), das um so größer ist, je mehr Wasser zugesetzt wird. Der anschließende pH-Anstieg wird nur bei Wasser:Ester-Verhältnissen gefunden, die größer als 2:1 sind (Abb. 1, III). Bei Wasser-Überschuß sinkt der pH-Wert anschließend über einen längeren Zeitraum wieder langsam ab.

1.2. Konduktometrische Messungen

Der reine Borsäuretributylester (Abb. 2) zeigt keine Leitfähigkeit. Bei jedem Ester:Wasser-Ver-

Abb. 2. Zeitliche Leitfähigkeitsänderung für die Hydrolyse von Borsäuretributylester mit Wasser im Verhältnis 1:5 (Wasserüberschuß).

hältnis ist zu Beginn der Hydrolysereaktion ein Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Dieser Anstieg ist um so größer, je größer die eingesetzte Wassermenge ist. Bei größeren Wasser:Ester-Verhältnissen als 2:1 ist im Anschluß an den Leitfähigkeitsanstieg ein langsamer Abfall zu erkennen, der sich über einen längeren Zeitraum erstreckt.

1.3. Raman-spektroskopische Messungen

Die nach der Hydrolyse des Tributylesters aufgenommenen Spektren sind sehr viel linienreicher und damit schwerer auswertbar als die des Borsäuretri-

methylesters, zeigen jedoch die gleiche Tendenz. Der Trimethylester besitzt in dem untersuchten Wellenzahlbereich von 713 cm^{-1} bis 908 cm^{-1} eine starke Linie bei $728,3\text{ cm}^{-1}$. Bei einem Ester:Wasser-Verhältnis von 1:1 ist diese Esterlinie fast un-

Abb. 3. Ramanspektrum im Bereich von 713 cm^{-1} bis 908 cm^{-1} für ein Gemisch aus Borsäuretrimethylester und Wasser.

a) Im Verhältnis Ester zu Wasser von 1:1;
b) im Verhältnis Ester zu Wasser von 1:2.

verändert vorhanden (Abb. 3a). Daneben tritt eine neue Linie bei $772,8\text{ cm}^{-1}$ auf. Wird die Wassermenge im Ansatz auf ein Verhältnis von 1:2 erhöht (Abb. 3b), so verschwindet die Linie des reinen Esters fast vollständig, und neben der Linie bei $772,8\text{ cm}^{-1}$, die etwas schwächer wird, tritt ein neues Maximum bei $814,6\text{ cm}^{-1}$ auf. Ferner ist eine schwache Linie bei 881 cm^{-1} zu erkennen. Wird das Ester:Wasser-Verhältnis auf 1:3 erhöht (Abb. 4a), so sind drei gut ausgeprägte Linien bei $772,8\text{ cm}^{-1}$, $814,6\text{ cm}^{-1}$ und 881 cm^{-1} zu erkennen, wobei die letztgenannte Linie eine Schulter aufweist. Das

Abb. 4. Ramanspektrum im Bereich von 713 cm^{-1} bis 908 cm^{-1} für ein Gemisch aus Borsäuretrimethylester und Wasser.

a) Im Verhältnis Ester zu Wasser von 1:3;
b) im Verhältnis Ester zu Wasser von 1:4.

höchste der untersuchten Ester:Wasser-Verhältnisse war 1:4 (Abb. 4b), enthielt also Wasser im Überschuß. Die Linie bei $772,8\text{ cm}^{-1}$ ist nicht mehr erkennbar; die Linie bei $814,6\text{ cm}^{-1}$ ist noch vorhanden, ist aber schwächer geworden. Dagegen ist die Linie bei 881 cm^{-1} stärker geworden und die Schulter bei etwa 874 cm^{-1} ist gut ausgeprägt.

2. Hydrolyse mit Hydroxid-Ionen

Auch bei den Hydrolysereaktionen mit HO^- -Ionen in organischen Lösungsmitteln sind keine Unterschiede im Reaktionsverhalten der drei verschiedenen Borsäureester zu erkennen.

2.1. Potentiometrische Messungen

Bei den potentiometrischen Messungen konnten aus technischen Gründen nur kleinere Ester: HO^- -Verhältnisse als 1:1 untersucht werden. Abb. 5

Abb. 5. Zeitliche pH-Änderung für die Hydrolyse von 2,8 M Borsäuretributylester mit 0,25 M KOH-Lösung und 6,5 M Wasser; das Verhältnis Ester zu KOH zu Wasser beträgt 1:0,089:2,32.

zeigt aber auch den typischen Verlauf der pH-Änderung mit der Zeit. Je höher der Anteil an HO^- -Ionen ist, desto stärker und schneller sinkt der pH-Wert, wenn die Base vorgelegt wird.

2.2. Konduktometrische Messungen

Wird die Base im organischen Lösungsmittel vorgelegt, so ist bei Beginn der Reaktion mit dem Borsäuretributylester ein schneller und starker Abfall der Leitfähigkeit der Lösung zu beobachten (Abb. 6). Danach erfolgt ein langsamerer Wiederanstieg der Leitfähigkeit bis zu einem Maximum, dessen Höhe vom Ester: HO^- -Verhältnis abhängt: je größer der Baseanteil wird, desto stärker ist der Wiederanstieg.

Abb. 6. Zeitliche Leitfähigkeitsänderung für die Hydrolyse von Borsäuretributylester mit 2,7 M KOH-Lösung in Ethanol/Ethylenglykol; das Verhältnis Ester zu HO^- -Ionen beträgt 1:3.

Nach Überschreiten des Maximums erfolgt leicht schwankend ein Leitfähigkeitsabfall bis auf einen konstanten Wert.

3. Hydrolyse mit wässriger KOH-Lösung in alkoholischem Medium

3.1. Potentiometrische Messungen

Die zeitliche pH-Änderung bei der alkalischen Hydrolyse ähnelt stark dem Verlauf bei der Reaktion mit ausschließlich HO^- -Ionen, also ohne Beteiligung von zugesetztem Wasser. Dagegen finden sich keine Übereinstimmungen mit der Reaktion des Borsäureesters mit reinem Wasser. Wie Abb. 5 zeigt, sinkt der pH-Wert nach Vermischung der Reaktionspartner, anfangs sehr schnell, später langsamer, bis auf einen konstanten Wert.

3.2. Konduktometrische Messungen

Auch konduktometrisch wird eine große Übereinstimmung des Kurvenverlaufs mit dem bei der Hydrolyse mit ausschließlich HO^- -Ionen gefunden. Nach der Zugabe des Esters sinkt die Leitfähigkeit zu Anfang sehr schnell, im weiteren Verlauf dann langsamer bis auf einen konstanten Wert.

Diskussion

Die Hydrolyse verschiedener Borsäureester B(OR)_3 ($\text{R} = \text{Methyl}, n\text{-Butyl oder } 2\text{-Ethylhexyl}$) wurde mit Hilfe potentiometrischer, konduktometrischer und Raman-spektroskopischer Methoden verfolgt. Qualitative Unterschiede zwischen den drei Tris(organyloxy)boranen sind nicht festzustellen.

Hydrolisiert man eine 0,135 M Lösung des Erstes in 5 ml Ethanol stufenweise mit Wasser in den Molverhältnissen 1:1,5 bis 1:5, so entsteht noch nicht sofort Borsäure in nennenswertem Umfang. Die geringe Leitfähigkeit einer solchen Lösung im ersten Augenblick läßt vielmehr vermuten, daß H_2O an B(OR)_3 zu einem Zwischenprodukt mit vierbindigem Bor addiert wird, also zu $(\text{RO})_3\text{B}^\ominus\text{-O}^\oplus\text{H}_2$. Da diese Vorstufe nur sehr kurzlebig sein wird und das Zwischenprodukt sehr schnell in einer Gleichgewichtsreaktion $(\text{RO})_3\text{B}^\ominus\text{-O}^\oplus\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{RO})_2\text{B-OH} + \text{ROH}$ weiter reagiert, ist auch der relativ niedrige anfängliche Absolutwert der Leitfähigkeit zu erklären. Durch eine weitere Gleichgewichtsreaktion $(\text{RO})_2\text{B-OH} + \text{ROH} \rightleftharpoons [(\text{RO})_3\text{BOH}]^- + \text{H}^+$ werden nun Ionen gebildet. Dieses Zwischenprodukt spaltet also in einem nächsten Schritt H^+ -Ionen ab, welche einen relativ schnellen Abfall des pH-Wertes bis pH 2,9 bei Wasserüberschuß (Borester:Wasser < 1:3) und eine gewisse Leitfähigkeit der Lösung erzeugen. Dieser Mechanismus wird auch durch die kinetischen Daten gestützt, denn eine Reaktion erster Ordnung, welche sich durch die konduktometrischen Messungen nachweisen läßt, liegt nur bei der Abspaltung von H^+ -Ionen; siehe Steinfeldt [6]. Durch ein System von Gleichgewichtsreaktionen werden nach und nach die Alkoxygruppen am Bor-Atom durch Hydroxygruppen ersetzt. Durch das Abfangen der HO^- -Ionen steigt der pH-Wert langsam an. Der letzte Reaktionsschritt ist dann die Bildung von Borsäure nach $[\text{B(OR)(OH)}_3]^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{B(OH)}_3 + \text{ROH}$, welche in der dann vorliegenden alkoholischen Lösung nur wenig dissoziiert ist, aber etwa den pH-Wert der Borsäure in wäßriger Lösung erreicht. Im Raman-Spektrum (Abb. 4a) kommt zum Ausdruck, daß bei einem Ester:Wasser-Verhältnis von 1:3 drei Verbindungen nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, nämlich $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BOH}$, $\text{CH}_3\text{OB(OH)}_2$ und B(OH)_3 . Bei einem Ester:Wasser-Verhältnis von 1:5 liegt das Reaktionsgleichgewicht ganz auf der Seite der Borsäure. Die Schulter im Raman-Spektrum bei 874 cm^{-1} ist der in der alkoholischen Lösung ausfallenden Borsäure zuzuordnen. Aus den Ergebnissen der Raman-spektroskopischen Untersuchungen ist zu schließen, daß der Leitfähigkeitsanstieg durch Reaktion der drei nicht dissoziierten Zwischenprodukte mit Ionen erfolgt. Umgekehrt tritt ein Leitfähigkeitsabfall bei der Addition eines H^+ -Ions an die Alkoxygruppe des vierbindigen Bors ein.

Werden die Ester in Lösungen von Ethanol und Ethylenglykol mit nichtwäßrigen KOH-Lösungen hydrolysiert, so findet eine andere Reaktion statt, die schließlich zum Orthoboration $[\text{B(OH)}_4]^-$ führt. Die erheblich höheren Leitfähigkeitswerte und der starke Abfall des pH-Wertes und der Leitfähigkeit sprechen dafür, daß der erste Schritt der Reaktion $\text{B(OR)}_3 + \text{HO}^- \rightleftharpoons [(\text{RO})_3\text{B(OH)}]^-$ ist. Bei weiterer Reaktion steigt die Leitfähigkeit etwas, weil kleinere Ionen mit größerer Beweglichkeit nach der Gleichung $[(\text{RO})_3\text{B(OH)}]^- \rightleftharpoons (\text{RO})_2\text{BOH} + \text{RO}^-$ entstehen. Weitere HO^- -Ionen reagieren dann auf folgende Art weiter: $(\text{RO})_2\text{BOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons [(\text{RO})_2\text{B(OH)}_2]^-$; das entstandene Ion steht in folgendem Dissoziationsgleichgewicht:

$[(\text{RO})_2\text{B(OH)}_2]^- \rightleftharpoons \text{ROB(OH)}_2 + \text{RO}^-$. Das dabei gebildete Zwischenprodukt ROB(OH)_2 entsteht im alkalischen Medium wahrscheinlich in so geringen Mengen, daß es nicht nachweisbar ist. Die Kinetik dieses Reaktionsschrittes ist sehr kompliziert [6]. Mit fortschreitender Hydrolyse steigt die Leitfähigkeit und der pH-Wert fällt stetig, weil die teilhydrolysierten Zwischenprodukte von

$[(\text{RO})_2\text{B(OH)}_2]^-$ bis zu $[\text{B(OH)}_4]^-$ kleiner und beweglicher werden und andererseits die HO^- -Konzentration geringer wird. Zum Schluß fällt die Leitfähigkeit, weil das Endprodukt $\text{K[B(OH)}_4]$ in Ethanol nur wenig löslich ist und ausfällt. Schon vor dem Auftreten des Niederschlags bilden sich auch Ionenpaare, die kaum zur Leitfähigkeit beitragen.

Wird schließlich der Borsäureester in alkoholischer Lösung mit wäßriger KOH-Lösung hydrolysiert, so verläuft die Reaktion etwa sechsmal so schnell wie mit reinem Wasser. Sowohl nach pH- als auch nach Leitfähigkeitsmessungen bildet sich im ersten Schritt wieder das Ion $[(\text{RO})_3\text{B(OH)}]^-$; besonders der zeitliche Verlauf der Änderung des pH-Wertes ähnelt dem Verlauf der Reaktion mit HO^- -Ionen ohne jegliche Beteiligung von Wasser. Bis zum Ende der Reaktion werden aber pH- und Leitfähigkeitsabfall immer kleiner, weil mit fortschreitender Hydrolyse der Alkoxygruppen durch das Wasser immer mehr ungeladene und in alkoholischer Lösung praktisch undissoziierte Borsäure entsteht. Außerdem erfolgt im Anschluß an die Hydrolyse in der konzentrierten Lösung die Kondensation von Borsäure und Orthoborat zu Polyborationen, vorwiegend zu Triborationen. Diese Polyborationen haben aufgrund ihrer Größe eine

wesentlich kleinere Beweglichkeit als die Orthoborationen, so daß mit fortschreitender Kondensation die Leitfähigkeit der Lösung sinkt. Der Kondensationsprozeß verläuft ziemlich langsam, wie auch Heller und Roß [7] durch Untersuchung der Verweilzeiten bei der Bildung von Kaliumpolyboraten gezeigt hatten. Im Gegensatz zu der Auf-

fassung von Scatterwood *et al.* [1] bestimmen also in einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung die Hydroxid-Ionen und nicht das Wasser den Ablauf der Hydrolysereaktion von Borsäureestern.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

-
- [1] A. Scatterwood, W. H. Miller und J. Gammon (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2150/2 (1945).
[2] D. W. Tanner und T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6954/71 (1967).
[3] H. Steinberg und D. L. Hunter, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 174/81 (1957).
[4] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **56**, 2342/54 (1978).
[5] A. Kamars, V. A. Shcherbakov und E. M. Svarts, *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1979**, 167/74.
[6] K.-P. Steinfeldt, Dissertation, FU Berlin **1980**, 105/21.
[7] G. Heller und H. Ross, *Z. Naturforsch.* **31 b**, 714/20 (1976).