Sborgit und β -Sborgit – eine zweite synthetische Modifikation von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sborgit and β -Sborgit – a Second Synthetic Modification of $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ulrich Timper, Gert Heller*, and Mahmood Shakibaie-Moghadam

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

Z. Naturforsch. **45b**, 1155–1166 (1990); eingegangen am 7. Juni 1989/25. Januar 1990

Sborgite, Polyborates, Sodium Pentaborate, Modification

In crystallization experiments for silver borate hydrates from solutions of borax, boric acid, and silver nitrate, a mixture of sborgite and a second modification – named by us “ β -sborgite” – have been found besides excess H_3BO_3 and a microcrystalline silver borate. Both modifications contain the same distorted pentaborate ion $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$. Both Na^+ ions in the asymmetric unit are in special positions along the binary axis; one, Na(1), is octahedrally coordinated by four H_2O molecules and two OH groups, the other one, Na(2), is tetrahedrally coordinated by two H_2O molecules, two OH groups and – at longer distances – with two bridging oxygen atoms of the pentaborate unit. The different angles – only a small rotation on the b-axis – of the pentaborate anions between an identical matrix of Na-cations give rise to the two different modifications.

Einleitung

Erste ausführliche Beschreibungen von Darstellung, Aussehen, thermischem Verhalten und analytischer Zusammensetzung des Natriumborathydrats mit dem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:5:10$ stammen von Atterberg [1], Dukelski [2], Ponomareff [3] und Rosenheim und Leyser [4]. Zwischen 1912 und 1932 befaßte sich Umberto Sborgi eingehend mit dem System $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und stellte seine Ergebnisse in sechs Phasendiagrammen zwischen 0 und 90 °C dar [5]. In der Toscana fand Cipriani 1957 [6] unter anderen Mineralien auch das 1:5:10-Natriumborathydrat; er benannte das Mineral nach Sborgi: „*Sborgit*“.

Für vergleichende Untersuchungen und auch für Röntgendiffraktogramme synthetisierte Cipriani Natriumpentaborat-Dekahydrat aus 21,3 g Borax und 24,4 g Borsäure in 100 ml Wasser bei 50 °C; er erhielt „trikline“ Kristalle. Eine vergleichende Studie über die thermische Dehydratation der natürlich vorkommenden Alkaliborate [7] erschien dann 1958 (untersucht wurden aber die synthetischen Produkte, da sie keine Beimengungen haben).

Sabelli [8] bestimmte 1962 an einem Kristall, der ihm von Cipriani überlassen wurde, röntgenogra-

phisch die Dimensionen der Elementarzelle und stellte fest, daß Sborgit *monoklin* kristallisiert. 1967 bestimmten Nies und Hulbert [9] die Löslichkeitsisothermen im System $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ und damit den Bereich der Stabilität von Sborgit. Die Röntgenstrukturanalyse wurde dann 1972 von Merlino und Sartori [10] durchgeführt; die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit unseren diskutiert. Schließlich sei noch auf die Hydrothermal-Synthesen in diesem System von Corazza [11] und Menchetti [12] bei 150 °C bzw. 250 °C hingewiesen.

Das Mineral Sborgit, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot \{\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\} = 2 \cdot \{\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, wird an verschiedenen Orten in Italien gefunden; seine Dichte wurde zu $D_m = 1,713 \text{ g/cm}^3$ [6] gemessen, oder zu $D_c = 1,718$ [8], 1,723 [13], 1,711 [10] oder 1,706 g/cm^3 (diese Arbeit) berechnet. Die Verbindung kann durch Kristallisation aus einer wäßrigen Lösung von Borax und Borsäure in den molaren Verhältnissen 1:3,3 bis 1:6,5 [1, 2, 4, 6, 9] bei R.T. synthetisiert werden. Sie ist stabil in Kontakt mit der eigenen Lösung zwischen 2 und 59,5 °C; unterhalb von 2 °C sind die gesättigten Lösungen metastabil gegenüber Borax, oberhalb von 59,5 °C metastabil gegenüber $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Im Gleichgewicht liegt die Verbindung in den gesättigten Lösungen noch bis 107 °C vor, dann bildet sich das wärmerere $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen an der Luft entsteht bei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Heller.

117 °C das noch wasserärmere $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. Unter hydrothermalen Bedingungen kristallisiert Sborgit auch noch bei 150 °C aus [11].

Experimentelles

Ein Gemisch (Konglomerat) der beiden Modifikationen entstand als Nebenprodukt beim Versuch, ein Silberpentaborat zu erhalten.

2,40 g (6,3 mmol) Borax und 8,38 g Borsäure (135,5 mmol) werden durch Kochen in 48 ml dest. Wasser gelöst. Es stellt sich ein pH-Wert von 6,3 ein. Bei Zugabe einer Lösung von 1,50 g AgNO_3 (8,8 mmol) in 2 ml H_2O bildet sich spontan eine weiße Fällung, die sich in der Siedehitze langsam wieder völlig auflöst. Beim Kühlen mit Eis entsteht erneut eine weiße Fällung, die in der Kälte abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen wird; sie besteht zu 93% aus Borsäure. Das Filtrat wird 6 Wochen lang in einer zugedeckten Kristallierschale stehengelassen. Am Boden der Schale setzen

sich sowohl große Borsäurekristalle als auch ein feinkristallines Silberborathydrat mit dem $\text{Ag}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1:3 ab (von diesem Produkt konnten Spektren und Pulverdiagramme erhalten werden, eine Kristallstrukturanalyse war jedoch wegen der Feinkörnigkeit des Produktes bisher nicht möglich). Die Mutterlauge wird nach Absaugen der kristallinen Bestandteile und Waschen mit wenig Wasser so lange in einer abgedeckten Kristallierschale stehengelassen, bis das Lösungsmittel gerade zur Trockene verdunstet ist. Der Rückstand enthält neben weißen größeren Aggregaten aus reiner Borsäure durchsichtige, quaderförmige Kristalle und gelbbraune, fünf- und sechseckige säulenförmige Kristalle sowie ein feinkristallines, dunkelgraues Pulver. Die potentiometrische Gesamtanalyse der Quader, der hellbraunen Kristalle und des dunklen Pulvers ergibt (in Kombination mit anderen analytischen Methoden), daß es sich um ein Gemisch aus $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ handeln muß:

	Gefunden	Theoretisch für $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Na_2O		10,50%	
Ag_2O			30,49%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O}$	27,33%		
B_2O_3	49,26%	58,98%	45,80%
H_2O^*	23,41%	30,52%	23,70%

Analysenwerte (potentiometrisch):

* Restmethode.

Sowohl von den einkristallinen Quadern als auch von den gelbbraunen Säulen, die unter dem Mikroskop herausgesucht wurden, wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (das dunkle Pulver ist ein Silberborat). Die farblosen Quader wurden als Sborgit identifiziert, die gelbbraunen Säulen stellen eine andere Modifikation dar: „ β -Sborgit“. Bei unserer „Darstellung“ des Sborgits und des β -Sborgits als Nebenprodukt bei der Kristallisation eines Silberborates entstanden ca. 15% Sborgit und 85% β -Sborgit. Die Daten der Elementarzelle sind in Tab. I zusammengestellt*. Eigene Werte werden dabei mit den Angaben von Merlino [10] und den aus Pulverdiffraktogrammen von Sabelli [8] und de Wolff [13] berechneten verglichen; die Zahlen aus der A.S.T.M.-Kartei, Nr. 24–1056, sind beigegefügt [14]. Die Anzahl Moleküle je Elementarzelle beträgt $Z = 8$. Die Raumgruppe wurde übereinstimmend zu $C2/c = C6_{2h}$ (Nr. 15) bestimmt; jedoch sind bei de Wolff die

Achsen a und c vertauscht, so daß er zur Bezeichnung $A2/a$ gelangt.

Eigene Weißbergaufnahmen von Sborgit-Einkristallen brachten in bezug auf die Gitterkonstanten keinerlei Abweichungen zu Merlino's Strukturanalyse, so daß sie für Berechnungen der d -Werte (siehe Tab. VII) übernommen wurden. Für Berechnungen nicht genannter Abstände und Winkel (siehe Tab. IV) wurden die Atomkoordinaten übernommen.

* Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54396, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	Sborgit [10]	Sborgit [13]	Sborgit [14]	Sborgit [8]	β -Sborgit (diese Arbeit)
<i>a</i>	1111,9(8)	1109 ^a	1111,0 ^a	1110	1109,7(3)
<i>b</i>	1647,4(14)	1644	1645,0	1635	1643,5(4)
<i>c</i>	1357,6(9)	1363	1353,5	1359	1378,6(4)
β	112,83(3)	112,73	113,16	113,10	115,02(2)
<i>Z</i>	8				8
<i>V</i>	2291,9			2267,5	2278,3
Verbindung	β -Sborgit = $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				
Kristalldimensionen [mm]	0,50 × 0,325 × 0,15				
Diffraktometer	STOE				
Meßbereich (w -Abtastung)	$50^\circ > 2\theta > 4,0^\circ$				
Strahlung	MoK_α , Graphitmonochromator				
Anzahl der Reflexe					
gemessen	2096				
symmetrieunabhängig	1937				
davon $< 2\sigma(I)$	232				
Startkoordinaten	Direkte Methoden (MULTAN) [34]				
Anzahl der verfeinerten Parameter	213				
Gewichtsschema	$w = 1/\sigma(I)$				
<i>R</i>	3,5%				
<i>R_w</i>	3,1%				
Maximale Parameterveränderungen	0,1 · σ				
Rechenprogramme	X-RAY 76 [35], MULTAN [34]				

Tab. I. Die Elementarzelle von Sborgit (Längenangaben [pm], Volumen [10^6 pm^3], Winkelangabe [$^\circ$]; Angaben in () = Standardabweichungen) und experimentelle Daten der Strukturaufklärung.

^a In der Originalarbeit sind *a* und *c* vertauscht.

Beschreibung der Struktur

Die Kristallstrukturen der beiden Modifikationen Sborgit und β -Sborgit sind jeweils durch etwas unterschiedlich angeordnete Pentaborationen $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ und ein identisches Gerüst aus Natriumatomen gekennzeichnet. Die Na(1)-Atome sind sechsfach koordiniert und die Na(2)-Atome vierfach mit zwei weiter entfernten Kontakten zu Sauerstoffatomen (Abb. 1). Die beiden Na^+ -Ionen in der asymmetrischen Einheit liegen also auf speziellen Positionen längs einer zweizähligen Achse.

Das Anion besteht aus zwei spiranartig verknüpften Sechsringen. Im Zentrum befindet sich ein vierbindiges Boratom, die Sechsringe enthalten je zwei trigonal-planar gebaute BO_3 -Einheiten. Das Pentaboratanion wurde in seinem grundsätzlichen Aufbau erstmals von Auger [15] richtig erkannt. Inzwischen sind die Kristallstrukturen einer ganzen Reihe von wasserhaltigen Pentaboraten mit Kation:Anion-Verhältnissen von 1:5 bis 4:5 aufgeklärt worden, so z. B. von $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zachariasen [16, 17] sowie Ashmore [18] und von $\text{Ti}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Woller und Heller [19], um nur die Borate zu erwähnen,

die im IR-Teil zu Vergleichszwecken herangezogen werden; eine vergleichende Übersicht findet sich bei Christ [20].

Die Bindungslängen und Bindungswinkel der hier untersuchten Anionen sind in der Tab. III aufgeführt. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Werte für den Sborgit und die teils geringen, teilweise jedoch deutlichen Abweichungen zum β -Sborgit.

Das zentrale vierbindige Boratom $\{ = \text{B}_{(4)} \}$ hat einen mittleren Bindungsabstand von 146,9 pm zu seinen Sauerstoffnachbarn und die O–B–O-Winkel mit einem Mittelwert von $109,5^\circ$ entsprechen dem Tetraederwinkel, so daß die Ebenen der beiden Sechsringe senkrecht zueinander liegen. In einem Vergleich über Bindungswalenz („bond-valence“) bezeichnen Donnay und Donnay [21] als „idealen“ Abstand von $\text{B}_{(4)}\text{–O}$ in Boraten 147,2 pm.

Bei den dreibindigen Boratomen $\{ = \text{B}_{(3)} \}$ zeigen sich fast gleiche Mittelwerte im B–O-Abstand von 137,0 bzw. 136,4 pm. Der „ideale“ $\text{B}_{(3)}\text{–O}$ -Abstand liegt bei 136,6 pm [21]. Auch die für Sborgit gefundenen Werte von 133,8 bzw. 141,5 pm müs-

Abb. 1. Das Pentaboratanion (oben) und die Koordination der Natriumatome bei Sborgit und β -Sborgit (unten).

sen bei der Berechnung der Bindungssumme berücksichtigt werden, zum Valenzausgleich gehören also auch Bindungen zu weiteren Anionen bzw. zu Kristallwasser. Deutliche Unterschiede zwischen Sborgit und β -Sborgit bestehen nur bei den O-Atomen, die zur Koordinationssphäre der Natriumatome gehören. So verringert sich der Abstand $B(5)-O(10)$ von Sborgit zu β -Sborgit um 2,5 pm, der Abstand $B(3)-O(3)$ um 4,2 pm, entsprechend vergrößert sich der Abstand $B(5)-O(9)$ um 2,6 pm bzw. $B(3)-O(2)$ um 1,3 pm. Da aber gleichzeitig die Bindungswinkel $O(9)-B(5)-O(10)$ mit $121,4^\circ$ bzw. $121,5^\circ$ und $O(2)-B(3)-O(3)$ mit $115,0^\circ$ bzw. $115,1^\circ$ praktisch identisch bleiben, findet hierin der unterschiedliche Winkel β der Elementarzelle seine

Erklärung. Während beim $B_{(4)}$ der Bindungswinkel $109,5 \pm 1,4^\circ$ beträgt, liegen beim sp^2 -hybridisierten $B_{(3)}$ die Winkel zwischen $115,0$ und $124,1^\circ$. Da in beiden Kristallen die Winkelgröße $B_{(4)}-O-B_{(3)}$ $121,7$ bis $123,6^\circ$ beträgt, handelt es sich bei diesem Anion also um zwei insgesamt ziemlich regelmäßige, planare Sechsecke, die über das $B_{(4)}$ -Atom senkrecht zueinander stehen.

Die Verbindung der einzelnen Anionen miteinander erfolgt nun auf zweierlei Weise, nämlich über die beiden Natriumatome und über Wasserstoffbrückenbindungen.

Den Kristallaufbau über Na(1) und Na(2) sollen Abb. 1 und Tab. IV verdeutlichen. Auffallend ist die weitgehende Übereinstimmung der Koordina-

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (U_{eq} multipliziert mit 100) des β -Sborgits. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Na(1)	0,50000(0)	0,40308(7)	0,25000(0)	2,79
Na(2)	0,50000(0)	0,12789(8)	0,75000(0)	3,70
B(1)	0,3234(3)	0,1669(2)	0,3234(2)	2,33
B(2)	0,5232(3)	0,0937(2)	0,4523(2)	2,52
B(3)	0,4067(3)	0,1812(2)	0,5202(2)	2,71
B(4)	0,1495(3)	0,1369(2)	0,1432(2)	2,44
B(5)	0,3042(3)	0,2443(2)	0,1649(2)	2,28
O(1)	0,6280(2)	0,0430(2)	0,4742(2)	3,36
O(2)	0,5151(2)	0,13266(9)	0,5385(2)	2,88
O(3)	0,4019(2)	0,2130(2)	0,6094(2)	3,73
O(4)	0,4302(2)	0,10604(9)	0,3515(2)	2,70
O(5)	0,3112(2)	0,19497(9)	0,4204(2)	2,64
O(6)	0,1977(2)	0,12824(9)	0,2505(2)	2,37
O(7)	0,3510(2)	0,23739(9)	0,2720(2)	2,56
O(8)	0,0429(2)	0,0950(2)	0,0734(2)	3,41
O(9)	0,2094(2)	0,19018(9)	0,0978(2)	2,68
O(10)	0,3495(2)	0,3066(2)	0,1253(2)	3,00
O(11)	0,6257(2)	0,5109(2)	0,3612(2)	3,01
O(12)	0,6188(2)	0,3924(2)	0,1415(2)	3,06
O(13)	0,6514(2)	0,0226(2)	0,8013(2)	3,44
H(1)	0,633(4)	0,021(3)	0,422(3)	8,41
H(3)	0,332(3)	0,242(2)	0,599(3)	7,95
H(8)	0,003(4)	0,066(3)	0,098(3)	10,58
H(10)	0,324(3)	0,307(2)	0,063(3)	4,46
H(111)	0,649(3)	0,543(2)	0,331(3)	4,58
H(112)	0,693(3)	0,494(2)	0,407(3)	6,90
H(121)	0,631(3)	0,342(2)	0,153(3)	5,80
H(122)	0,572(3)	0,398(2)	0,084(3)	6,05
H(131)	0,635(3)	-0,015(2)	0,760(3)	3,81
H(132)	0,725(4)	0,044(3)	0,816(3)	8,48

tion der Natriumatome bei beiden Kristallen. Die Abstände differieren maximal um 1,5 pm, die Winkel um 0,9°. Die Umgebung der Kationen bei Sborgit und β -Sborgit ist also nahezu identisch.

Na(1) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die ein leicht verzerrtes Oktaeder bilden. Zwei Bindungen gehen zu O-Atomen, die als endständige OH-Gruppen am Anion sitzen, die anderen vier Bindungen zu Kristallwasser-O-Atomen. Von O(12) geht eine Wasserstoffbrückenbindung zu O(7), das demselben Anion zugehört wie O(10) – entsprechend von O(12') zu O(7').

Die Koordination des Na(2) kann vier oder sechs Liganden aufweisen. Bei dem Kristallwasser-Sauerstoff O(13) handelt es sich um ein vierfach koordiniertes Atom (= ^{IV}O), bei dem endständigen O(3) um ein dreifach koordiniertes (= ^{III}O), das verbrückende O(2) ist entweder dreifach oder

Tab. III. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] des Pentaboratanions (die Standardabweichungen in den Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte).

	Sborgit Merlino und Sartori [10]	diese Arbeit	β -Sborgit diese Arbeit
Tetraedrisch koordiniertes Bor:			
Bindung	Abstand	Abstand	Abstand
B(1)–O(4)	146,2(7)	146,0	147,2(3)
–O(5)	148,2(5)	148,8	147,4(3)
–O(6)	145,6(7)	145,5	147,4(3)
–O(7)	147,0(6)	146,9	145,7(3)
Mittelwert:	146,7	146,9	146,9
Trigonal koordiniertes Bor:			
Bindung	Abstand	Abstand	Abstand
B(2)–O(1)	135,9(8)	135,8	135,8(3)
–O(2)	139,5(6)	140,1	138,6(3)
–O(4)	135,6(7)	135,6	135,0(3)
B(3)–O(2)	136,2(8)	136,1	137,4(3)
–O(3)	139,3(6)	140,0	135,8(3)
–O(5)	135,2(7)	135,1	135,5(2)
B(4)–O(6)	136,0(6)	136,3	135,1(3)
–O(8)	133,9(7)	133,8	135,5(3)
–O(9)	141,2(6)	141,5	139,7(3)
B(5)–O(7)	135,7(6)	136,1	134,7(3)
–O(9)	136,4(7)	136,4	139,0(3)
–O(10)	137,6(6)	137,8	135,3(3)
Mittelwert:	136,9	137,0	136,4
Trigonal koordiniertes Bor:			
Bindung	Winkel	Winkel	Winkel
O(1)–B(2)–O(2)	117,2(5)	117,2	117,0(2)
O(1)–B(2)–O(4)	122,6(4)	122,4	122,1(2)
O(2)–B(2)–O(4)	120,2(5)	120,4	121,0(2)
O(2)–B(3)–O(3)	114,9(5)	115,0	115,1(2)
O(2)–B(3)–O(5)	123,6(4)	123,4	122,1(2)
O(3)–B(3)–O(5)	121,4(5)	121,5	122,8(2)
O(6)–B(4)–O(8)	124,2(5)	124,1	123,1(2)
O(6)–B(4)–O(9)	119,2(5)	119,4	120,9(2)
O(8)–B(4)–O(9)	116,6(4)	116,5	116,0(2)
O(7)–B(5)–O(9)	121,8(4)	121,7	120,5(2)
O(7)–B(5)–O(10)	116,6(5)	116,9	118,0(2)
O(9)–B(5)–O(10)	121,6(4)	121,4	121,5(2)
Mittelwert:	120,0	120,0	120,0
Tetraedrisch koordiniertes Bor:			
Bindung	Winkel	Winkel	Winkel
O(4)–B(1)–O(5)	110,4(4)	110,5	110,3(2)
O(4)–B(1)–O(6)	108,7(4)	108,5	108,2(2)
O(4)–B(1)–O(7)	110,8(4)	110,8	110,9(2)
O(5)–B(1)–O(6)	109,3(4)	109,3	109,3(2)
O(5)–B(1)–O(7)	107,3(4)	107,5	108,1(2)
O(6)–B(1)–O(7)	110,2(4)	110,2	110,1(2)
Mittelwert:	109,5	109,5	109,5

zweifach (= ^{II}O / ^{III}O) koordiniert. Shannon und Prewitt [22] geben für das ^{II}O 135 pm, für ^{III}O 136 pm und für ^{IV}O 138 pm als effektiven Ionenradius an. Für ^{IV}Na ermittelten sie 99 pm, für das

Tab. IV. Koordinationspolyeder der Natriumionen (Abstände [pm], Bindungswinkel [°]); die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte; Werte für Sborgit: Merlino und Sartori [10], für β -Sborgit: diese Arbeit.

Bindung	Abstand Sborgit	β -Sborgit
Na(1)–O(11)	238,5(4)	237,2(2)
O(11')–O(11)	238,5(4)	237,2(2)
O(12)	239,3(4)	238,3(2)
O(12')	239,3(4)	238,3(2)
O(10)	242,5(4)	241,4(2)
O(10')	242,5(4)	241,4(2)
Na(2)–O(13)	229,8(5)	230,5(2)
O(13')–O(13)	229,8(5)	230,5(2)
O(3)	227,6(4)	226,1(2)
O(3')	227,6(4)	226,1(2)
O(2)	299,8(3)	299,1(2)
O(2')	299,8(3)	299,1(2)
Zentralatom: Na(1)		
Winkel mit	Sborgit	β -Sborgit
O(11)–O(11')	83,5(2)	83,34(7)
O(11)–O(12)	97,2(1)	97,50(7)
O(11)–O(12')	89,1(1)	88,84(7)
O(11)–O(10)	172,7(2)	172,41(7)
O(11)–O(10')	89,3(1)	89,40(6)
O(12)–O(10)	84,3(1)	84,52(7)
O(12)–O(12')	171,6(2)	171,54(9)
O(12)–O(10')	90,2(1)	89,92(7)
O(10)–O(10')	97,9(2)	97,94(7)
Zentralatom: Na(2)		
Winkel mit	Sborgit	β -Sborgit
O(13)–O(13')	83,3(2)	82,71(8)
O(13)–O(3')	139,2(1)	138,73(8)
O(13)–O(3)	100,2(1)	100,19(6)
O(3)–O(3')	102,7(2)	103,59(8)
O(2)–O(3)	49,92(6)*	49,72(6)
O(2)–O(13)	89,24(6)*	89,13(6)
O(2)–O(2')	176,55(7)*	177,00(7)
O(2)–O(13')	93,34(6)*	93,13(6)
O(2)–O(3')	127,32(7)*	127,89(7)

* Diese Arbeit.

^{VI}Na 102 pm, so daß sich bei O(13) 237 bzw. 240 pm und für O(3) 235 bzw. 238 pm errechnen; für das O(2) ergäben sich Na–O-Abstände von 234 bis 238 pm, was deutlich unter den tatsächlich ermittelten liegt. Wie aus Tab. IV zu entnehmen ist, liegen die Abstände bei Na(2)–O(3) und Na(2)–O(13) um 10 pm zu niedrig, während der Abstand Na(2)–O(2) um ca. 60 pm über dem Durchschnittswert liegt. Für Natrium mit fünf Partnern erhält Pant [23] als kleinsten ^{VI}Na –O-Abstand 230,6 pm, Menchetti *et al.* [24] 226,9 pm. Die Winkel von O(2) zu O(13), O(13') und O(2') sowie der Winkel O(13) zu O(13') passen eher zu einer

oktaedrischen Anordnung, während die restlichen vier angegebenen Winkel näher beim Tetraederwinkel liegen. Daher kommen wir zu der Einschätzung, daß folgende Beschreibung die Gegebenheiten am treffendsten wiedergibt: Das $\text{Na}(2)^+$ -Ion ist verzerrt tetraedisch koordiniert durch zwei H_2O -Moleküle und zwei OH-Gruppen mit zwei weiter entfernten Kontakten zu O-Atomen des Anions im Abstand von 299,8 pm (bzw. 299,1 pm bei β -Sborgit).

Die beschriebenen Natrium-Koordinationspolyeder und die Anionen werden durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Wenn man das Anion in [010]-Richtung (Längsachse) betrachtet, so erfolgt der Kristallaufbau auf der einen Seite durch Verknüpfung über die Na(2)-Atome. Am anderen Ende des Anions findet wechselseitig eine Bindung von O(10) über H(10) zu O(9) der nächsten Pentaborateinheit statt; ähnlich existiert eine wechselseitige Konjunktion von O(3) über H(3) zu O(5) des „danebenliegenden“ nächsten Anions. Die anderen acht H-Atome der Formeleinheit bilden das in Abb. 2 dargestellte verbrückende System in Form eines nahezu planaren Fünfecks. Die drei Wassermole-

küle tätigen je eine H-Brückenbindung innerhalb des Fünfecks und die andere zu verbrückenden O-Atomen der Anionen; die restlichen beiden H-Brücken des Fünfrings werden von zwei OH-Wasserstoffatomen bewirkt. Dadurch haben sämtliche Sauerstoffatome des Pentaboratanions drei Partner, während den Kristallwasser-O-Atomen stets die Koordinationszahl vier zukommt.

Die Bindungslänge von O–H $\cdots$ O-Brücken liegt nach Donnay und Allmann [25] zwischen 250 und 320 pm. Wie Tab. V zeigt, liegen die Werte für Sborgit und β -Sborgit mit Ausnahme der Bindung O(3)–H(3) $\cdots$ O(5) zwischen 271,3 und 286,2 pm. Die Unterschiede zwischen den beiden Kristallen betragen bei den O–H $\cdots$ O-Abständen ≥ 1 pm mit Ausnahme der Brücke O(12)–H(122) $\cdots$ O(7) mit 3,9 pm; diese Wasserstoffbrückenbindung zeigt mit 158° bei β -Sborgit auch die stärkste Abweichung zum linearen Winkel von 180° , beim Sborgit liegt auch hier für das Fünfeck die größte Differenz mit nur 143° vor, die allerdings noch von der O(10)–H(10) $\cdots$ O(9)-Bindung mit nur 135° übertroffen wird. Dieser Winkel ist der kleinste, der bisher in einem Borathydrat beobachtet wurde. Die Mittelwerte der O–H $\cdots$ O-Brücken liegen beim Sborgit bei $160,5^\circ$, für β -Sborgit bei $172,0^\circ$. Im einzelnen differieren diese Winkel von Sborgit zu β -Sborgit in 5 Fällen um weniger als 6° , bei drei Bindungen um mehr als 20° und in einem Fall sogar um 35° .

Abb. 2 zeigt die Bindungswinkel um die Sauerstoffatome im verbrückenden System bei β -Sborgit, wobei zur besseren Übersichtlichkeit auf die jeweils vierte Bindung der Kristallwasser-O-Atome

verzichtet wurde. Beim Betrachten dieser Winkel und der O–H-Abstände in Tab. V fallen die starken Abweichungen zwischen den beiden Modifikationen auf. Der „ideale“ Fünfeckwinkel beträgt 108° , was nach Ferraris [26] auch den Durchschnittswinkel für Kristallwasser darstellt und beinahe auch dem Tetraederwinkel entspricht. Insofern sind die H–O–H-Winkel von 93° und 116° beim Sborgit ungewöhnlich und die Abweichungen zum β -Sborgit auffällig (105° bzw. 114°). Erstaunlich ist auch die Aufweitung der Winkel an den sp^2 -hybridisierten OH-Sauerstoffatomen auf $134,7^\circ$ und $143,6^\circ$ beim β -Sborgit, während die Differenzen zum Tetraederwinkel bei den sp^3 -Hybriden nur weniger als 10° betragen.

Die O–H-Abstände sind beim Sborgit alle größer als beim β -Sborgit. Die Unterschiede reichen von 11 bis 29 pm. Die Bindungslängen haben Werte von 75 bis 111 pm, wobei der größte Abstand noch deutlich unter den Extremwerten für Pentaborate von 129 und 131 pm liegt, die von Zachariasen und Plettinger [17] bestimmt wurden. Während Ferraris [26] nur H–O-Bindungslängen zwischen 88 und 105 pm feststellt, erhält Marezio [27] im 2:5:4-Kaliumpentaborat den kürzesten Abstand für eine H–O-Bindung mit 84 pm bei einem Hydratmolekül. Beim hier untersuchten β -Sborgit befinden sich insgesamt acht der zehn Wasserstoffatome in einer noch kürzeren Distanz, wobei das Minimum bei 75 pm liegt; kleinere H–O-Bindungslängen sind uns nicht bekannt. Da bei der von uns durchgeführten Kristallstrukturanalyse die Standardabweichung für die H-Atome < 3 pm ist, müssen wohl die theoretischen Überlegungen

Wasserstoffbindung	Abstand O–H		H $\cdots$ O		O $\cdots$ O		Winkel O–H $\cdots$ O	
	Sbor	β -Sbor	Sbor	β -Sbor	Sbor	β -Sbor	Sbor	β -Sbor
O3–H3 $\cdots$ O5	99	87(2)	174	182(2)	267,9	268,9(2)	157	178(3)
O10–H10 $\cdots$ O9	102	78(1)	205	209(3)	286,2	286,1(2)	135	170(3)
O1–H1 $\cdots$ O13	102	83(2)	172	190(2)	273,0	272,9(2)	178	176(4)
O13–H131 $\cdots$ O4	93	82(1)	193	204(3)	285,7	285,6(2)	176	173(2)
O13–H132 $\cdots$ O12	102	83(2)	179	189(2)	271,7	271,3(2)	149	171(4)
O12–H122 $\cdots$ O7	109	84(1)	183	197(1)	277,6	276,7(2)	143	158(3)
O12–H121 $\cdots$ O8	102	75(1)	175	200(3)	275,5	274,8(2)	169	175(4)
O8–H8 $\cdots$ O11	111	82(2)	167	196(2)	277,8	276,7(2)	172	168(3)
O11–H111 $\cdots$ O6	102	79(2)	183	199(2)	278,2	277,6(2)	155	173(2)
O11–H112 $\cdots$ O1	104	80(1)	181	206(2)	284,7	285,9(2)	171	176(3)
Kristallwasser			Winkel					
			Sbor	β -Sbor				
H111–O11–H112			93	105(3)				
H121–O12–H122			103	107(3)				
H131–O13–H132			116	114(3)				

Tab. V. Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ der Wasserstoff- und der Wasserstoffbrückenbindungen (Standardabweichungen) („Sbor“ = Sborgit; Merlino und Sartori [10]; „ β -Sbor“ = β -Sborgit; diese Arbeit).

über die Beziehung der Bindungsstärke zur Bindungslänge, wie sie etwa Zachariasen [28] bei Metaborsäure über H-Bindungen allgemein anstellt, auf ihre Anwendbarkeit eingegrenzt werden. Auf Widersprüche dieser Ladungsbilanz-Berechnungen bei Pentaboraten weisen auch Konnert *et al.* [29] bei ihrer Strukturuntersuchung des Minerals Gowerit hin.

Infrarot-Spektren

Frey und Funck [30] haben eine ausführliche schwingungsspektroskopische Untersuchung über Pentaborate erstellt, in der auch von einem (polykristallinen) Natriumpentaborat-Trihydrat Spektrum und Wellenzahltablelle mit Bandenzuordnung gegeben sind. Abb. 3 zeigt von oben nach un-

Abb. 3. Vergleich der IR-Spektren von β -Sborgit (1), Sborgit (2), Thalliumpentaborat (3) und Kaliumpentaborat (4); es wurden Einkristalle als KBr-Preßlinge untersucht (Wellenzahl $[\bar{\nu}]$ gegen Transmission [%]).

ten die IR-Spektren von β -Sborgit (**1**), Sborgit (**2**) sowie zum Vergleich (auf schraffiertem Hintergrund) die Spektren von Thallumpentaborat (**3**), $\text{Tl}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und von Kalumpentaborat (**4**), $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es fällt die fast völlige Übereinstimmung der beiden Natriumpentaborate auf. Zur Verdeutlichung dürfte dabei Tab. VI mit

den Wellenzahlen, relativen Intensitäten und Bandenzuordnungen nach Frey und Funck [30] sowie Janda und Heller [31] mehr beitragen als die hier stark verkleinerte Abbildung der Banden. Die zum Vergleich herangezogenen IR-Spektren der Pentaborate von Thallium und Kalium zeigen untereinander eine weitgehende Übereinstimmung im Ver-

Sborgit	β -Sborgit	Thallium- pentaborat	Kalium- pentaborat	Zuordnung
$\bar{\nu}$ I	$\bar{\nu}$ I	$\bar{\nu}$ I	$\bar{\nu}$ I	
3840 sh				*
3740 sh	3740 sh	3760 sh	3630 sh	*
3410 vs, sp	3410 vs, sp	3420 sh	3430 vs, sp	$\nu\text{-O-H}$
3390 vs, sp	3390 vs, sp	3390 vs, sp	3375 vs, sp	$\nu\text{-O-H}$
3200 sh	3200 sh	3060 w	3050 m	$\nu\text{-O-H}$
2900 sh	2900 sh		2910 w	*
2830 vw	2820 sh		2850 vw	*
2740 vw	2710 vw	2630 sh	2670 w	*
		2460 w, sp	2485 w	*
2350 sh	2380 w	2240 sh	2370 vw	*
2180 vw	2190 w	2160 w, b	2170 w	*
2080 sh				*
1970 vw, b	1970 vw, b	1980 vw, b	1955 sh	*
1855 vw, b	1870 vw, b	1835 vw, b	1850 vw	*
1755 vw, b	1760 vw, b	1780 sh	1740 sh	*
1675 vw, b	1675 sh	1685 sh	1680 sh	$\delta\text{-H-O-H}$
1625 m, b	1625 m, b	1635 m, b	1652 m, b	$\delta\text{-H-O-H}$
1409 vs, b	1409 vs, b	1422 vs, b	1425 vs, b	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
1380 sh	1380 sh	1375 sh	1380 sh	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
1324 vs	1324 vs	1342 vs, b	1346 vs, b	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
1260 sh	1260 sh	1227 s	1247 s	$\delta\text{-O-H}$
1200 w	1200 m			$\delta\text{-O-H}$
1161 m, sp	1161 s, sp			$\delta\text{-O-H}$
1078 m	1078 s, sp	1079 vs, b	1097 vs, sp	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
1039 s, sp	1039 s, sp	1018 vs, sp	1042 sh	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
1018 vs, sp	1018 vs, sp	1002 sh	1021 vs, sp	$\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
943 sh	943 sh	940 sh	965 sh	$\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
931 vs, sp	931 vs, sp	919 vs, sp	940 sh	$\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
914 vs, sp	914 vs, sp	908 sh	921 vs, sp	$\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
870 sh	870 sh	817 sh	860 sh	—
781 s, sp	781 s, sp	776 vs, sp	780 vs, sp	$\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
773 sh	773 sh		763 w, sp	$\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
740 sh	740 sh	742 w, sp	748 sh	[
720 sh	720 sh		733 w, sp	$\gamma\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
692 s, sp	692 s, sp	685 vs, sp	695 vs, sp	$\gamma\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
665 sh	665 sh	665 sh	670 sh	$\delta\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
643 vw	642 sh	641 sh	648 sh	$\gamma\text{-O-H}$
636 vw, b	634 vw	637 m		$\gamma\text{-O-H}$
619 vw	621 vw	624 sh	625 sh	$\gamma\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
608 sh	612 vw	611 vw	611 sh	$\gamma\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
584 vw	588 w	594 sh	590 m, sp	[
545 vw	555 sh	546 w	550 vw	$\delta\text{-B}_{(3)}\text{-O}$
533 vw, b	523 w	532 sh	526 sh	$\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
501 vw	499 sh	503 m, sp	508 m, sp	$\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$
465 m, sp	465 m, sp	460 s, sp	454 s, sp	[
455 sh	455 sh			[
415 sh	415 sh	414 sh	427 sh	—

Tab. VI. Vergleich der IR-Spektren von Sborgit und β -Sborgit mit denen von Thallium- und Kalumpentaborat (KBr-Preßlinge von Einkristallen); die Zuordnung der Wellenzahlen zu einzelnen Schwingungen erfolgt nach Frey und Funck [30] sowie nach Janda und Heller [31] ($\bar{\nu}$ = Wellenzahl in $[\text{cm}^{-1}]$, I = relative Intensität⁺).

⁺ vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, b = breit, sp = scharf; ν = Valenzschwingung; γ = Deformationsschwingung aus der Ebene; δ = Deformationsschwingung; [= Ringdeformation; ν_{s} = symmetrisch; ν_{as} = antisymmetrisch; * = Kombinationsschwingung.

lauf und bei den Intensitäten, jedoch macht sich die Verschiebung durch das unterschiedliche Ionenpotential nach kleineren Frequenzen bemerkbar. Allen vier Substanzen ist das gleiche Anion gemeinsam, die Umgebung der Boratome ist also identisch. Die meisten Schwingungen des dreibindigen und des vierbindigen Bors sind deshalb in allen vier Spektren an denselben Stellen vorhanden, meist sogar mit vergleichbarer Intensität. Da der Gehalt an Kristallwasser unterschiedlich ist, verwundert es nicht, daß Abweichungen im Spektrum bei den δ -H-O-H- und den δ -O-H-Schwingungen auftreten, ebenso bei den ν -O-H-Banden.

Da die OH-Gruppen im Natriumsalz eine wasserreichere Umgebung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vorfinden als beim Kalium- und Thallumpentaborat, sind in den Natriumpentaboratspektren mehr bzw. intensivere OH-Banden zu finden. Auch zeigen sich hier die deutlichsten Unterschiede zwischen Sborgit und β -Sborgit, ein Zeichen für die oben besprochenen Differenzen im System der Wasserstoffbrückenbindungen.

Im Vergleich der Na-Spektren mit den beiden Dihydratkristallen fällt der Wechsel der maximalen Intensität bei den beiden starken ν_{as} -B₍₃₎-Schwingungen auf: Während bei Natriumpenta-

Sborgit Gemessen d	I	Berechnet d	<i>hkl</i>	Natrium- pentaborat d	<i>hkl</i>	β -Sborgit Berechnet d	<i>hkl</i>	Gemessen d	I
13,123	5								
8,740	5	8,702	110	8,62	11 $\bar{1}$	8,577	110	8,538	10
8,325	4	8,237	020	8,22	020	8,218	020	8,172	9
6,925	6	6,880	021	6,88	120	6,865	021	6,858	7
6,293	7	6,256	002	6,24	200 ⁺	6,246	002		
6,135	8	6,125	11 $\bar{2}$	6,12	21 $\bar{1}$	6,116	111	6,083	8
5,140	6	5,124	200	5,10	002	5,113	202	5,099	9
		4,821	13 $\bar{1}$	4,81	031 ⁺	4,811	130	4,798	6
4,616	69	4,607	22 $\bar{1}$	4,60	122	4,598	221	4,590	68
4,372	13	4,363	11 $\bar{3}$	4,35	022 ⁺	4,356	112	4,351	19
4,306	18	4,297	222	4,29	222	4,289	220	4,289	24
4,114	4	4,118	040	4,11	040	4,109	040	4,102	8
3,787	12			3,90	140	3,903	041		
3,755	27	3,745	221	3,74	122	3,736	22 $\bar{3}$	3,738	35
3,569	24	3,566	332	3,56	213	3,560	311	3,562	26
3,529	19	3,528	132	3,52	231	3,521	133	3,519	19
3,358	20	3,355	113	3,35	202	3,367	204	3,366	14
3,310	85	3,309	241	3,30	411 ⁺	3,302	241	3,303	100
3,209	100	3,210	240	3,20	042	3,203	242	3,206	69
		3,188	242			3,182	240	3,182	96
		3,137	150	3,13	051 ⁺	3,124	150	3,125	13
3,040	28	3,041	332	3,04	233	3,035	331	3,037	43
2,960	14	2,961	151	2,950	113 ⁺	2,956	314	2,956	19
2,934	12	2,931	043	2,930	142	2,941	151	2,938	18
2,865	10	2,864	333	2,865	333	2,859	330	2,863	10
2,674	10	2,676	114	2,676	160 ⁺	2,658	152	2,664	7
2,642	9	2,641	331			2,606	225	2,615	8
2,571	14	2,571	312	2,572	442	2,570	242	2,573	18
2,406	9	2,408	424	2,409	424 ⁺	2,414	262	2,411	11
2,358	7	2,359	154	2,367	053 ⁺	2,370	154	2,369	8
2,251	13	2,249	421	2,253	542 ⁺	2,254	243	2,254	15
2,213	8	2,216	172	2,215	313 ⁺	2,217	172	2,216	14
2,169	10	2,175	440	2,169	044	2,171	444	2,173	13
2,142	17	2,142	511	2,139	115	2,144	440	2,148	13
2,086	4	2,088	173	2,090	271 ⁺	2,091	173	2,094	7
2,038	6	2,037	422	2,038	253 ⁺	2,039	333	2,042	9
1,914	12	1,914	225	1,939	362	1,930	463	1,930	13
						1,883	225	1,882	2

Tab. VII. Vergleich der Pulveraufnahmen von Sborgit und β -Sborgit (Einkristalle) und ihren berechneten Werten mit den Daten von Natriumpentaborat (polykristallin) nach Cipriani [6]; die Zuordnung der *hkl*-Werte dazu berechnete de Wolff [13, 14] (d = d-Werte in Å, I = relative Intensität in [%]).

⁺ Und weitere Indizierung.

borat die Bande bei 1409 cm^{-1} intensiver ist als die Schwingung bei 1324 cm^{-1} , ist es beim K- und Tl-Salz umgekehrt ($1425/1422$ und $1346/1342\text{ cm}^{-1}$).

Was sich im Kalium- und Thalliumpentaborat-Spektrum durch eine Schulter bei $1042/1002\text{ cm}^{-1}$ andeutet, ist bei den Na-Spektren als getrennte $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}$ -Schwingung bei $1018/1039\text{ cm}^{-1}$ festzustellen. Die gleiche Bandenaufspaltung zeigt sich auch bei der $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}$ -Absorption: Beim Kaliumsalz eine Bande bei 1021 cm^{-1} mit Schulter bei 1042 cm^{-1} , beim Thalliumborat liegt die Bande bei 1018 cm^{-1} mit Schulter bei 1002 cm^{-1} ; die Spektren der Natriumsalze zeigen getrennte Absorptionsmaxima bei 1018 und 1039 cm^{-1} .

Pulverdiagramme

Unter dem Mikroskop wurden die Kristalle von Sborgit und von β -Sborgit einzeln verlesen. Es wurden nur eindeutig zu unterscheidende Kristalle aus dem Gemenge verwendet, die auch unter dem Polarisationsmikroskop völlig auslöschten. Von den so getrennten Substanzproben wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Von weiteren Proben wurden Aufnahmen mit Zusatz von Silizium als Eichsubstanz gemacht. Die so korrigierten d-Werte sind in Tab. VII aufgeführt; diese zeigt außen die von uns gemessenen d-Werte mit ihren relativen Intensitäten im Vergleich zu den berechneten Größen, links von Sborgit, rechts von β -Sborgit. In der Mitte sind die d-Werte aufgeführt, die Cipriani [6] mit einer polykristallinen Substanz erhielt; die $[hkl]$ -Werte dieser Spalte wurden von de Wolff [14, 32, 33] berechnet. Der Vergleich der Zahlenangaben legt den Schluß nahe, daß es sich bei den Pulveraufnahmen von Cipriani und de Wolff um Gemische beider Modifikationen gehandelt hat, was bei Pulverdiagram-

men dazu führt, daß die Intensitätsmaxima von zwei benachbarten Linien als Mittelwert auftreten. Als Beispiele seien hier die d-Werte $>3,5$ angeführt, die beim Gemisch alle zwischen den Werten für die getrennten Modifikationen liegen. So liegt 8,62 zwischen 8,740 und 8,538, 8,22 zwischen 8,325 und 8,172, 6,88 zwischen 6,925 und 6,858 usw. Es drängt sich also der Schluß auf, daß sowohl der von Cipriani untersuchte natürliche Sborgit als auch die synthetisch dargestellten Produkte als Modifikations-Gemische vorlagen. Bei der Strukturaufklärung durch Merlino und Sartori wurde dann (zufällig) ein Sborgit-Kristall untersucht.

Zusammenfassung

Sborgit unterscheidet sich vom β -Sborgit bei a um 2,2 pm, bei b um 3,9 pm und bei c um 21 pm; das entspricht *ca.* der 7-fachen, der 10-fachen bzw. der 50-fachen Standardabweichung. Die Winkel β der Elementarzellen differieren um $2,19^\circ$; das ist ein Unterschied von 1,94% bzw. über das 100-fache der Standardabweichung. Daß zudem die gemessenen d-Werte der Pulverdiffraktogramme mit den berechneten gut harmonisieren, zeigt zusammen mit den besprochenen Strukturen deutlich, daß hier zwei separate Modifikationen vorliegen.

Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, sei für die Hilfe beim Lösen der Struktur, Frau Irene Brüdgam und Herrn Dipl.-Chem. Karl-Heinz Woller für die technische Assistenz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Genehmigung des Forschungsvorhabens „Untersuchung von Silberborathydraten“ sowie für die finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

- [1] A. Atterberg, Oefvers. af Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1874**, Nr. 6, 16; Auszüge: Bull. Soc. Chim. Fr. **22**, 350 (1906) und Z. Anorg. Chem. **48**, 367 (1906).
- [2] M. Dukelski, Z. Anorg. Chem. **50**, 38 (1906).
- [3] J. Ponomareff, Z. Anorg. Chem. **89**, 383 (1914).
- [4] A. Rosenheim und F. Leyser, Z. Anorg. Chem. **119**, 1 (1921).
- [5] U. Sborgi und F. Mecacci, Atti Rend. Acc. Lincei, Roma, 5. Ser. **24** (I), 443 (1915); U. Sborgi und F. Mecacci, Atti Rend. Acc. Lincei, Roma, 5. Ser. **25** (II), 327, 455 (1916); U. Sborgi und B. Lopez, Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa **35**, 46 (1926); U. Sborgi und L. Amelotti, Gazz. Chim. Ital. **60**, 468 (1930); U. Sborgi, Gazz. Chim. Ital. **62**, 3 (1932).
- [6] C. Cipriani, Rend. Acc. Nazl. Lincei, Roma **22**, 519 (1957).
- [7] C. Cipriani, Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa, Ser. A **65**, 284 (1958).
- [8] C. Sabelli, Mem. Soc. Tosc. Sci. Nat. **69**, 299 (1962).
- [9] N. P. Nies und R. W. Hulbert, J. Chem. Eng. Data **12**, 303 (1967).
- [10] S. Merlino und F. Sartori, Acta Crystallogr. **B28**, 3559 (1972).
- [11] E. Corazza, S. Menchetti, C. Sabelli und A. Stoppioni, N. Jb. Miner. Abh. **131**, 208 (1977).
- [12] S. Menchetti, C. Sabelli, A. Stoppioni und R. Trosti-Ferroni, N. Jb. Miner. Abh. **148**, 163 (1983).
- [13] P. M. de Wolff, J. Appl. Crystallogr. **1**, 108 (1968).
- [14] P. M. de Wolff, A.S.T.M.-Kartei, Nr. 24–1056, Technisch Physische Dienst, Delft.
- [15] P. Auger, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 1602 (1925).
- [16] W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. (A) **98**, 266 (1937).
- [17] W. H. Zachariasen und H. A. Plettinger, Acta Crystallogr. **16**, 376 (1963).
- [18] J. P. Ashmore und H. E. Petch, Can. J. Phys. **47**, 1091 (1969).
- [19] K.-H. Woller und G. Heller, Z. Kristallogr. **156**, 159 (1981).
- [20] C. L. Christ, Am. Mineral. **45**, 334 (1960).
- [21] G. Donnay und D. H. Donnay, Acta Crystallogr. **B29**, 1417 (1973).
- [22] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B25**, 925 (1969).
- [23] A. K. Pant, Acta Crystallogr. **B24**, 1077 (1968).
- [24] S. Menchetti, C. Sabelli und R. Trosti-Ferroni, Acta Crystallogr. **B38**, 2987 (1982).
- [25] G. Donnay und R. Allmann, Am. Min. **55**, 1003 (1970).
- [26] G. Ferraris und M. Franchini-Angela, Acta Crystallogr. **B28**, 3572 (1972).
- [27] M. Marezio, Acta Crystallogr. **B25**, 1787 (1969).
- [28] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **16**, 385 (1963).
- [29] J. A. Konnert, J. R. Clark und C. L. Christ, Am. Min. **57**, 381 (1972).
- [30] K. Frey und E. Funck, Z. Naturforsch. **27b**, 101 (1972).
- [31] R. Janda und G. Heller, Spectrochim. Acta **36A**, 997 (1979).
- [32] P. M. de Wolff, Acta Crystallogr. **14**, 579 (1961).
- [33] P. M. de Wolff und J. W. Visser, Acta Crystallogr. **21**, A11 (1966).
- [34] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **A27**, 368 (1971).
- [35] J. M. Stewart, Program System for X-Ray Crystallography, Computer Science Center, Univ. of Maryland (1976).