[5] Hippel, A. von: Dielectric materials and applications. New York: Wiley 1954.
[6] Geick, R.: Der Brechungsindex von kristallinem und geschmolzenem Quarz im Spektralbereich um 100 µm. Z. Phys. **161** (1961) S. 116–122. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 252.]
[7] Plendl, J. N., Mansur, L. S., Hadni, A. und andere: Low temperature far infrared spectra of SiO_2 polymorphs. J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) S. 1589–1597.
[8] Bell, R. J., Bird, N. F. und Dean, P.: The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. J. Phys. **C** (Proc. Phys. Soc.) **1** (1968) S. 299 bis 303.
[9] Simon, I.: Infrared studies of glass. In: Mackenzie, J. D.: Modern aspects of the vitreous state. Vol. I. London: Butterworths 1960. S. 120–151.
[10] Szigeti, B.: Impurity activated IR absorption in valency crystals. J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) S. 225–231.
[11] Genzel, L., Renk, K. F. und Weber, R.: Calculation of the impurity induced lattice mode absorption. Phys. Status Solidi **12** (1965) S. 639–648.
[12] Klemens, P. G.: The thermal conductivity in glass. In: Non-crystalline solids. New York: Wiley 1960. S. 508 bis 530.
[13] Amrhein, E.-M. und Müller, F. H.: Zur Absorption von Polymeren im fernen Infrarot. Kolloid-Z. **234** (1969) S. 1078 – 1082.
[14] Oberlies, F. und Dietzel, A.: Über die Struktur des Quarzglases. Glastechn. Ber. **30** (1956) S. 37–42.
[15] Kilian, H. G.: Universität Ulm, private Mitteilung.

(50436)

DK 541.54:546.27:666.113.32'27'16:543.422.25:539.143.43:539.213.1

Bestimmung der mittleren Koordinationszahl des Bors in KF-B_2O_3-Gläsern aus dem ^{11}B-Kernresonanzspektrum

Von Werner Müller-Warmuth*), Mainz, Wingolf Poch, Iphofen, und Günter Sielaff, Köln

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, und dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 17. November 1969)

Die nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführte quantitative Auswertung der ^{11}B–KMR-Spektren von Gläsern mit 0 bis 50 Mol-% KF ergab, daß durch jedes in das B–O-Netzwerk eingeführte F^- eine $B(O,F)_4$-Gruppe gebildet wird. Das Verhältnis $N_4 = z[B(O,F)_4]/\{z[B(O,F)_3] + z[B(O,F)_4]\}$ nimmt dementsprechend mit wachsendem KF-Gehalt nach dem Gesetz $N_4 = S/[2(100 - S)]$ zu (S = Mol-% KF). Die im Oxosystem bei steigendem Anion/Bor-Verhältnis ab etwa 1,7 einsetzende Depolymerisierung des Netzwerkes, angezeigt durch eine Abnahme von N_4, wurde im Fluoro-oxoboratsystem im untersuchten Konzentrationsbereich mit einem maximalen Anion/Bor-Verhältnis = 2,0 nicht beobachtet. Der Grund ist die relativ zu Sauerstoff höhere Elektronegativität des Fluors. Das eine der beiden Auswerteverfahren zur Bestimmung der KZ aus den Kernquadrupolaufspaltungen der Spektren wurde neu entwickelt. Es liefert, ohne eine Absoluteichung, die gesuchte Kennzahl N_4 über eine von der elektronischen Rechenmaschine ausgeführte Iterationsrechnung.

1. Einführung und Problemstellung

Die Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten für Bor — gegeben durch die KZ des Bors von 3 und 4 sowie durch das Angebot an zwei verschiedenen Anionensorten als Koordinationspartner — machen die KF–B_2O_3-Gläser zu einem interessanten Gegenstand für strukturelle Untersuchungen. Eine frühere Bearbeitung dieser Fluoro-oxoboratgläser [1] hatte jedoch nur Anhaltspunkte und keinen direkten Einblick in die Nahordnung des Systems gebracht.

Das aussichtsreichste Verfahren zur Klärung dieser Frage dürfte die magnetische Kernresonanzspektroskopie (KMR) sein, die in dieser Zeitschrift bereits ausführlich dargestellt wurde [2]. Bor-11 besitzt ein Kernquadrupolmoment, dessen Wechselwirkungen mit dem lokalen elektrischen Feldgradienten außerordentlich empfindlich von den Symmetrieverhältnissen der Nahumgebung abhängen. Die Form der ^{11}B-Kernresonanzspektren ist weitgehend durch diese Quadrupolwechselwirkungen bestimmt. Umgekehrt bietet das KF–B_2O_3-System fast ideale Voraussetzungen, um die Leistungsfähigkeit der magnetischen Resonanz zur Aufklärung von Koordinationsverhältnissen in amorphen Stoffen zu demonstrieren. ^{11}B und ^{19}F haben relativ große magnetische Momente und liefern daher hohe Signalintensität. Demgegenüber beeinflussen die noch verbleibenden Atomkerne die Spektren überhaupt nicht.

Das Problem der Koordinationsbestimmung von ^{11}B mit Kernresonanz wurde in der Literatur im Zusammenhang mit Untersuchungen der üblichen Boratgläser wiederholt behandelt [3, 4, 5]. Das Wesentliche der Methode liegt darin, daß Bor in Dreier- und Viererkoordination zwei verschiedene, sich im Spektrum überlagernde, aber trennbare Resonanzsignale liefert. Die Flächen unter den beiden Absorptionskurven sind der Anzahl der Boratome mit der betreffenden Koordinationszahl proportional. Die quantitative Auswertung nach den Flächeninhalten setzt unabhängig von den Verfahren voraus, daß in der schmalen Resonanzlinie die Intensitäten aller $B(O,F)_4$-Gruppen und in dem breiten Teilspektrum die aller $B(O,F)_3$-Gruppen enthalten sind.

Zur Charakterisierung der Borkoordination hat sich bei den einfachen Boratgläsern die Verhältniszahl N_4 eingebürgert, die den relativen Anteil der Boratome mit Viererkoordination angibt und die hier ebenfalls verwendet wird,

$$N_4 = \frac{z\,[B\,(O,F)_4]}{z\,[B\,(O,F)_4] + z\,[B\,(O,F)_3]}\,. \qquad (1)$$

2. Angaben zur Aufnahme der Spektren und deren Auswertung

Das Kernresonanzspektrometer arbeitete bei einer konstanten Frequenz von 10,7 MHz. Der zeitlinearen Änderung der Magnetfeldstärke war eine sinusförmige 280-Hz-Modulation mit einer kleineren Amplitude als üblich überlagert. Auf diese Art erhält man eine möglichst naturgetreue Kurvenform. Um trotzdem zu einem guten Signal-Rausch-Verhältnis zu gelangen, wurden der betreffende Feldbereich mehrfach durchfahren und die einzelnen Signale in einem Vielkanalspeicher aufsummiert. Das derart gemittelte Signal konnte auf einen

*) Euratom CCR, Ispra, (Lab. Magnetische Resonanz), und Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

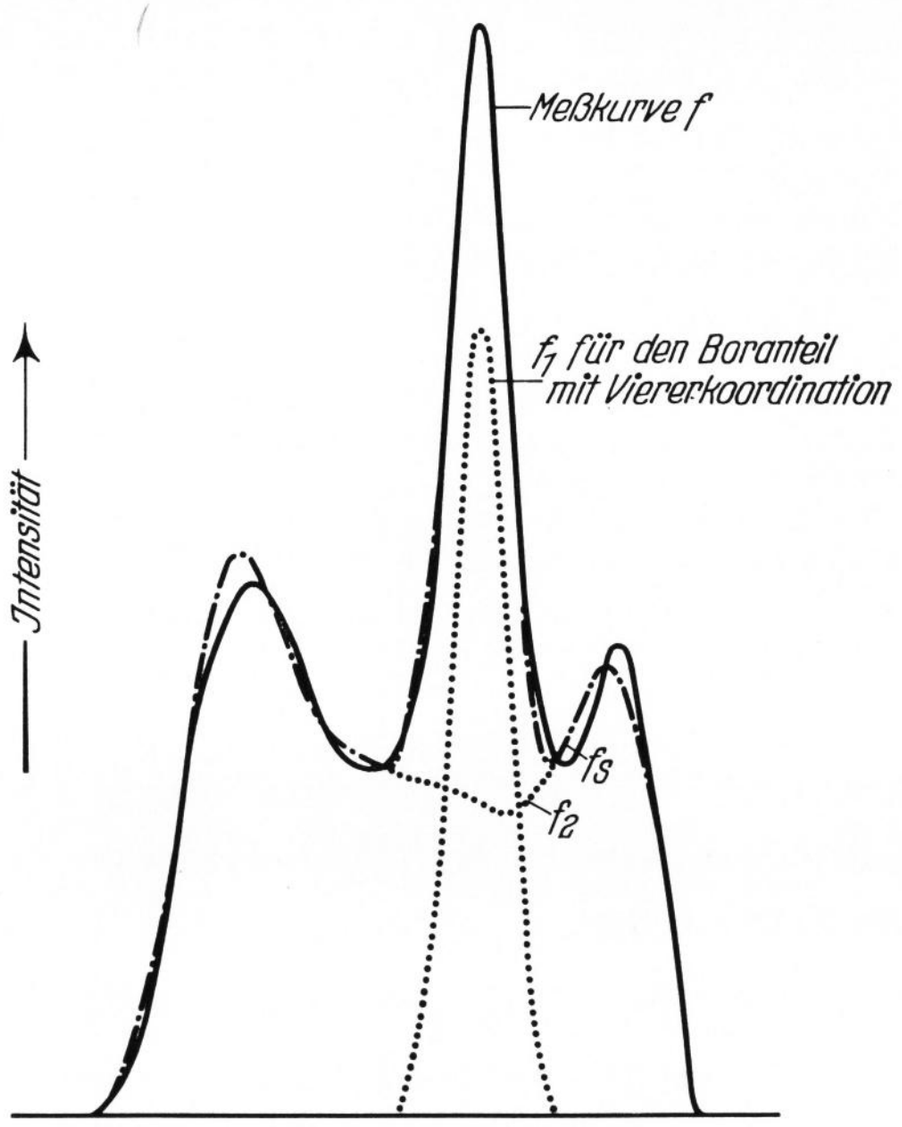


Bild 1. ^{11}B-Kernresonanzspektrum (Meßkurve f) eines KF–B_2O_3-Glases mit 30 Mol-% KF.

Getrennte Kurven f_1 und f_2 für den Boranteil mit Dreier- und Viererkoordination sowie simulierte Kurve f_s bei bestmöglicher Anpassung.

Tabelle 1. Aus den Kernresonanzspektren nach dem Überlagerungsverfahren ermittelte N_4-Werte für einige Kristall- und Gemischproben

Substanz	BO_4/BO_3	$N_{4\,theor.}$	$N_{4\,exp.}$
$KB_5O_8 \cdot 4\,H_2O$	1/4	0,2	0,2 ± 0,03
$1\,BAsO_4 + 1\,B_2O_3$	1/2	0,33	0,34 ± 0,03
$4\,BAsO_4 + 3\,B_2O_3$	2/3	0,4	0,40 ± 0,03
Borax	1/1	0,5	0,46 ± 0,04

Tabelle 2. Experimentell nach den Methoden A und B (vgl. Text) ermittelte N_4-Werte und Vergleich mit Literaturdaten für K_2O–B_2O_3-Gläser

$N_{4\,theor.}$ ist unter der Annahme $N_4 = S/(100—S)$ berechnet, d. h. daß pro Mol K_2O ein Mol B_2O_3 von der Dreier- in die Viererkoordination übergeht.

S (= Mol-% K_2O)	$N_{4\,theor.}$	$N_{4\,exp.}$		
		nach A	nach B	nach [5]
5,1	0,054	0,051	0,052	0,045
10,7	0,120	0,123	0,110	0,11
14,0	0,163	0,168	0,168	0,15
19,7	0,246	0,273	0,247	0,24
22,3	0,287	0,285	0,275	0,28
29,7	0,423	0,425	0,395	0,43
34,0	(0,515)	—	0,439	0,43

Tabelle 3. Experimentelle Ergebnisse der N_4-Bestimmung an KF–B_2O_3-Gläsern

$N_{4\,theor.}$ ist nach $N_4 = S/[2(100—S)]$ berechnet.

S (= Mol-% KF)	$N_{4\,theor.}$	$N_{4\,exp.}$	
		A	B
10	0,055	0,048	0,053
20	0,125	0,095	0,138
30	0,214	0,242	0,214
40	0,333	0,322	0,343
50	0,500	0,378	0,450

Schreiber und zur Auswertung in der Rechenmaschine[1]) auf Lochstreifen ausgegeben werden. Ein elektronisches Rechenprogramm diente auch zur Zeichnung der integrierten Kernresonanzspektren.

Die eine Art der N_4-Bestimmung (Methode A) nimmt einen Intensitätsvergleich zwischen der schmalen $[BX_4]$-Linie der Probe und der einer bekannten Menge $Na(BH_4)$ vor. Auf diese Weise wurden bisher die Spektren der Boratgläser analysiert [3, 4, 5].

Das zweite, hier neuentwickelte Verfahren (Methode B) überlagert $[BX_3]$- und $[BX_4]$-Signale so lange, bis die Meßkurve der untersuchten Probe bestmöglich angenähert ist. Aus dem relativen Anteil der beiden Grundsignale ergibt sich N_4. Praktisch wird so vorgegangen, daß neben der Meßkurve f unter sonst gleichen Bedingungen die Resonanzkurven f_1 von $BAsO_4$ als Referenzprobe für vierfach koordiniertes Bor und f_2 von B_2O_3-Glas als $[BX_3]$-Standard aufgenommen wird. Diese drei Kurven werden bei der Integration gleich normiert. Jetzt simuliert das elektronische Rechenprogramm die Meßkurve f durch Überlagerung:

$$f_s = a\,f_1 + (1 - a)\,f_2\,. \qquad (2)$$

Durch optimale Anpassung von f_s an f wird $a = N_4$ bestimmt. Dabei verwendet das Rechenprogramm nicht allein die Standardkurven, sondern paßt zugleich die Lage der Extrema von f_1 und f_2 und die Breite der Kurven so an, wie es für die bestmögliche Simulierung von f erforderlich ist.

Mit diesem Verfahren wurden die bei der Absoluteichung leicht auftretenden Fehler umgangen und Unterschiede in der apparativen Einstellung bei verschiedenen Messungen als Fehlerquelle ausgeschieden. Zur Veranschaulichung des Verfahrens zeigt Bild 1 die Meßkurve f des Glases mit (in Mol-%): 30 KF und 70 B_2O_3 und die von der Maschine aus dem günstigsten Verhältnis von f_1 zu f_2 überlagerte Kurve f_s.

Die Zuverlässigkeit des Überlagerungsverfahrens wurde durch einige Kontrollmessungen an Substanzen bzw. Gemischen mit bekanntem $[BO_4]/[BO_3]$-Verhältnis überprüft (Tabelle 1).

Weiterhin wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit K_2O–B_2O_3-Gläser untersucht, für die N_4-Werte von Bray und O'Keefe [5] vorliegen. Die eigenen Messungen wurden nach der Methode der Absoluteichung der (BX_4)-Signalintensität (A) und nach dem Überlagerungsverfahren (B) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen mit den Vergleichswerten angegeben.

Aus den Vergleichen ist zu ersehen, daß die Unterschiede in den N_4-Werten nicht sehr groß sind. Die Überlagerungsmethode B führt zu kleineren absoluten Fehlern. Bei $N_4 >$ etwa 0,4 muß man aber bei beiden Methoden mit einem Minus-Fehler von etwa 10% rechnen. Dieser systematische Fehler ist auf die Verschmierung der breiten Kurve zurückzuführen. Der Wert der Überlagerungsmethode liegt neben ihrer Eleganz und Anpassungsfähigkeit darin, daß sie von einer Absoluteichung unabhängige Werte liefert, bei deren Ermittlung auch das (BX_3)-Spektrum mitberücksichtigt wurde.

[1]) Das hier benötigte Rechenprogramm hat freundlicherweise Herr Dr. Kurzeck, Mainz, ausgearbeitet, wofür ihm auch hier bestens gedankt wird.

3. Ergebnisse an KF–B_2O_3-Gläsern

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die experimentellen ^{11}B-Kernresonanzspektren von zwei Grenzfällen mit niedrigem und hohem N_4-Gehalt zeigt Bild 2.

Die Beziehung für $N_{4theor.}$ ergibt sich, wenn durch ein Mol KF 1/2 Mol B_2O_3 von der Dreier- in die Viererkoordination übergeführt wird. In Bild 3 ist der Verlauf von $N_{4theor.}$ als ausgezogene Kurve eingezeichnet. Die Meßpunkte der nach den beiden Verfahren erhaltenen N_4-Werte liegen eng um diese Kurve angeordnet, d. h. das angenommene Schema

$$n\,[BO_{3/2}] + nF^- \rightarrow n\,[BO_{(4-x)/2}F]^- \qquad (3)$$

ist zutreffend. Mehrere Möglichkeiten genügen diesem Verlauf von N_4:

a) $[BO_{3/2}] + F^- \rightarrow [BO_{3/2}F]^-$

b) $2\,[BO_{3/2}] + 2\,F^- \rightarrow [BO_{2/2}F_2]^- + [BO_{4/2}]^-$ (4)

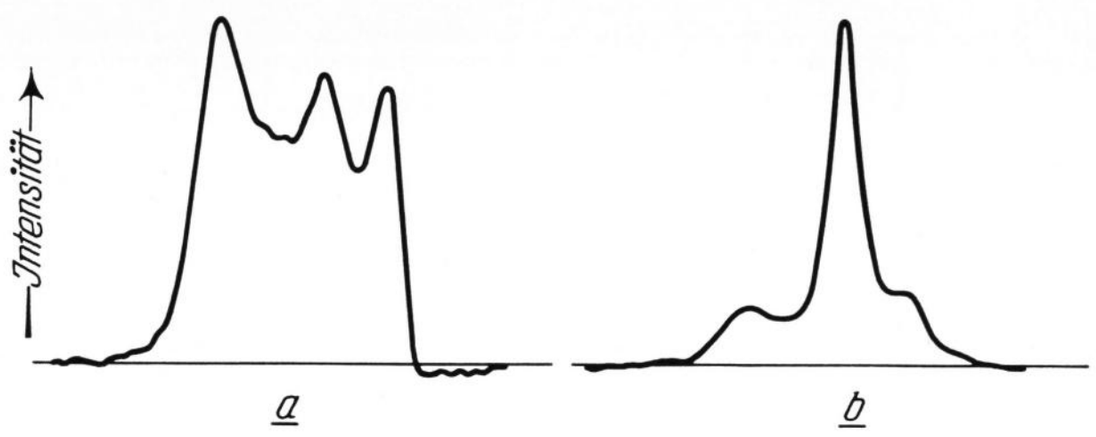
c) $2\,[BO_{3/2}] + F^- \rightarrow [BO_{2/2}\,F] + [BO_{4/2}]^-$. (5)

Die ursprüngliche Vorstellung, daß bei geringen KF-Gehalten auch Fluor-Brücken ausgebildet werden, konnte also nicht bestätigt werden

$$(3\,[BO_{3/2}] + F^- \rightarrow [O_{3/2}B\text{–}F\text{–}BO_{2/2}] + [O_{2/2}BO]^-$$

ist nicht wahrscheinlich).

Im Gegensatz zu den Alkaliboratgläsern erhöht sich im Fluoroboratsystem der Vernetzungsgrad des B_2O_3-Glases durch die hinzutretenden Anionen nicht. Auf der anderen Seite findet aber bei KF–B_2O_3 auch bei hohem Anion/Bor-Verhältnis keine Netzwerkspaltung statt, wie sie im Oxosystem ab einem Verhältnis Anion/Bor $\approx$ 1,7 merklich wird. Der Grund für diese Unterschiede wird primär in der höheren Elektronegativität des Fluors im Vergleich zu Sauerstoff zu suchen sein. Bei (BO_3)-Gruppen wird nämlich der Elektronenmangel des Bors bei zusätzlich eingebrachten Anionen (z. B. O^{2-} durch Me_2O) zunächst durch Erhöhung seiner KZ, bei höherem (BO_4)-Gehalt aber durch Ausbildung von Metaboratgruppen befriedigt. Tritt Fluor an Stelle von Sauerstoff, so „pumpt" wegen der großen Elektronegativität des F eine (BO_3F)-Gruppe nicht mit dem Druck wie (BO_4) Elektronen in die benachbarten Gruppen. Damit wird die Netzwerkspaltung in Metaboratgruppen unwahrscheinlich.



Bilder 2a und b. ^{11}B-Kernresonanzspektren von KF–B_2O_3-Gläsern, a) mit 10 Mol-% KF, b) mit 50 Mol-% KF.

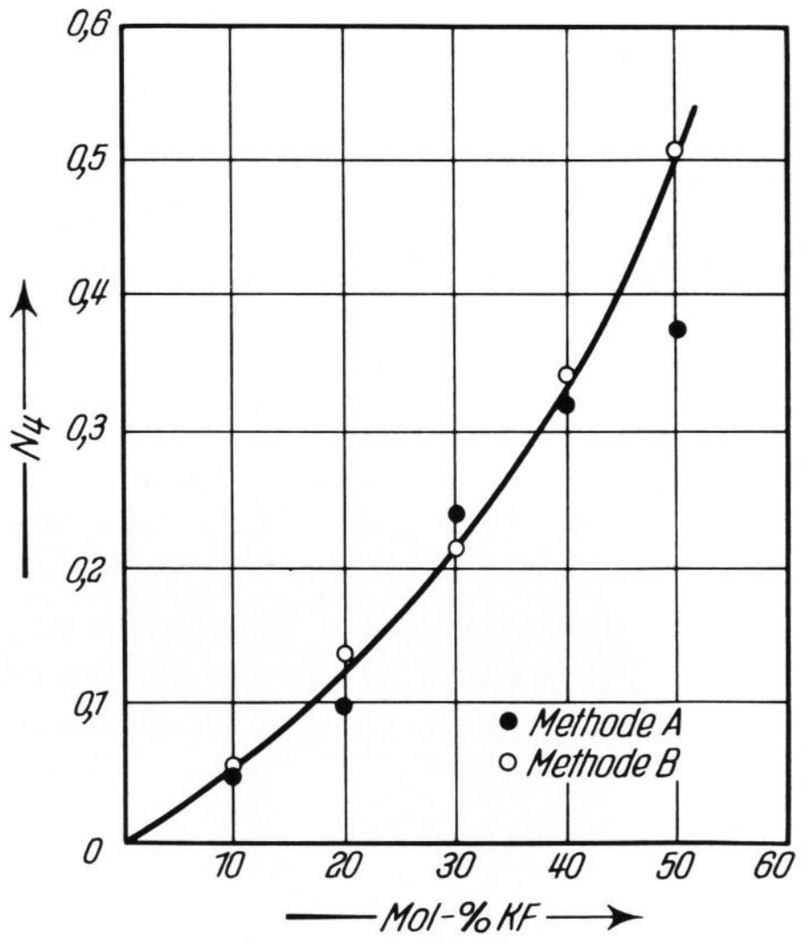


Bild 3. Bruchanteil N_4 der Boratome in Viererkoordination von KF–B_2O_3-Gläsern als Funktion des KF-Gehaltes.
Die durchgezogene Linie gibt das Gesetz

$$N_4 = \frac{S}{2\,(100-S)} \text{ an.}$$

Für das Verständnis des strukturellen Aufbaus der KF–B_2O_3-Gläser fehlen nun noch Informationen darüber, welcher Art die Koordinationsgruppen [BX_4] und [BX_3] sind. Hierüber laufen weitere Kernresonanzuntersuchungen.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen eines größeren Programms über Kernresonanzuntersuchungen an Gläsern möchten die Autoren der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und dem Bundeswirtschaftsministerium, Bonn, ganz besonders danken.

4. Literatur

[1] Poch, W.: Eigenschaften und Aufbau von NaF–B_2O_3-Gläsern. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 261–267.

[2] Müller-Warmuth, W.: Magnetische Resonanz in Gläsern. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 121–133 und 405–414.

[3] Silver, A. H. und Bray, P. J.: Nuclear magnetic resonance absorption in glass: I, Nuclear quadrupole effect in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses. J. Chem. Phys. **29** (1958) S. 984–990.

[4] Svanson, S. E., Forslind, E. und Krogh-Moe, J.: NMR study of boron coordination in potassium borate glasses. J. phys. Chem. **66** (1962) S. 174–175. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 481.]

[5] Bray, P. J. und O'Keefe, J. G.: Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses. Physics Chem. Glasses **4** (1963) S. 37–46. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 380.]

(51013)