

Hochauflösende ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie: Si—O—Si-Bindungswinkel und chemische Verschiebung in Disilicaten

Kurze Mitteilung

Arnd-Rüdiger Grimmer^{a,*}, Fred von Lampe^a, Mart Mägi^b
und Endel Lippmaa^b

^a Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

^b Institut für biologische und chemische Physik, Estnische Akademie der Wissenschaften, SU-200001 Tallinn, UdSSR

(Eingegangen 14. Juni 1983. Angenommen 21. Juni 1983)

Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR: Si—O—Si Bond Angle and Chemical Shift in Disilicates (Short Communication)

High-resolution solid-state ^{29}Si NMR spectra of polycrystalline rare earth disilicates $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{La}, \text{Yb}$ and Sm) have been investigated. It was found that straight Si—O—Si bond angles correspond to high-field ^{29}Si NMR isotropic chemical shifts.

(*Keywords: Chemical shift; Rare earth disilicates; Silicon-29, NMR; Silicon-O-Si bond angle*)

Messungen der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung $\bar{\delta}$ von Zrnyit $\text{Al}_{13}(\text{OH}, \text{F})_{16}\text{F}_2\text{Si}_5\text{O}_{20}\text{Cl}$ ergaben deutliche Abweichungen von den bisher für feste Silikate mit vergleichbaren Si—O—Si-Verknüpfungen gefundenen Werten¹ nach höheren Feldern. Dieser auffällige Effekt wurde mit dem Vorliegen von vier gestreckten Si—O—Si-Bindungen im Si_5O_{16} -Anion in Verbindung gebracht². Disilikate mit dem Anion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ repräsentieren den einfachsten Fall einer Si—O—Si-Verknüpfung. Zur Prüfung des Einflusses des Si—O—Si-Bindungswinkels auf die isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung wurden daher die ^{29}Si -NMR-Spektren von sechs synthetischen strukturbekannteren Seltenerd-disilikaten mit Si—O—Si-Winkeln zwischen 133° und 180° aufgenommen.

Die NMR-Messungen erfolgten mit einem Spektrometer CXP-200/300 (Bruker-Physik) bei 39,75 MHz unter Anwendung der schnellen Probenrotation (ca. 3 kHz) um den magischen Winkel (MAS-Technik), wegen weiterer Einzelheiten sei auf ¹ verwiesen.

Die Seltenerd-disilicate wurden bei 1000 bis 1600 °C durch Festkörperreaktion der feingemahlten Oxide hergestellt³. Nach jedem Brand wurde das Reaktionsprodukt gemahlen und zu einer Tablette (Durchmesser 15 mm, Dicke 2 mm) verpreßt. Zur vollständigen Reaktion waren bis zu 10 thermische Behandlungen (bis insgesamt 500 h) mit anschließendem Mahlen erforderlich. Die Zugabe von reaktionsbeschleunigenden Flußmitteln wurde bewußt vermieden. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn röntgenographisch die Phasen Ln₂O₃, Cristobalit, Ln₄(SiO₄)₃ und 7 Ln₂O₃ · SiO₂ („Apatitphase“) nicht mehr nachweisbar waren. Die Abwesenheit unerwünschter Modifikationen wurde röntgenographisch sowie IR-spektroskopisch an der Lage der charakteristischen Valenzschwingungsbanden ν_{as} Si—O—Si (1000 bis 1100 cm⁻¹) und ν_s Si—O—Si (600 bis 800 cm⁻¹)³ geprüft. Das Fehlen der letzteren bei allen Seltenerd-disilikaten mit gestreckter Si—O—Si-Bindung ist ein Indiz für die Reinheit der Präparate hinsichtlich anderer Modifikationen.

Tab. 1 enthält die gemessenen ²⁹Si-Verschiebungen und Linienbreiten sowie die von uns für drei weitere Disilikate bestimmten Werte; gleichzeitig sind die aus Strukturbestimmungen bekannten Daten wie Zahl der kristallographisch verschiedenen SiO₄-Tetraeder, Si—O—Si-Bindungswinkel und mittlere Si—O-Abstände angegeben.

Eine Betrachtung der Linienbreiten zeigt, daß für t-Y₂Si₂O₇ und Ca₃Si₂O₇ (Rankinit) extrem schmale Linien mit Breiten von 0,3 ppm beobachtet werden. Eine derartig hohe Auflösung der Festkörperspektren gestattet den Nachweis kleinster struktureller Unterschiede, wie sie z. B. für die zwei kristallographisch nicht identischen SiO₄-Tetraeder des Si₂O₇-Anions im Rankinit⁴ gefunden wurden. Das Dublett im Rankinit-Spektrum widerspiegelt somit direkt das Vorliegen dieser zwei verschiedenen SiO₄-Einheiten. Die Kationen Y und Ca weisen ein sehr kleines gyromagnetisches Verhältnis oder eine sehr geringe natürliche Häufigkeit auf und üben daher keine dipolaren Verbreiterungseffekte aus. Andererseits waren für Yb₂Si₂O₇ und t-Sm₂Si₂O₇ keine NMR-Signale nachweisbar, offensichtlich sind hier die Linien infolge des für Lanthaniden typischen Paramagnetismus so stark verbreitert, daß auch unter Einsatz des MAS-Verfahrens keine hinreichend gute Linienverschmälerung erreicht wird und die ²⁹Si-Signale im Rauschen untergehen. Die systematische Zunahme der Linienbreite bei zunehmendem Einbau von paramagnetischen Kationen wurde am Beispiel von synthetischen Olivinen mit einem Fe-Gehalt von 0 bis 10 Mol-% nachgewiesen⁵.

Die gemessenen isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen erstrecken sich von —68,4 bis —95,3 ppm. Das ist der weiteste Bereich, der bisher für einen der fünf möglichen SiO₄-Verknüpfungstypen gefunden wurde;

Tabelle 1. ²⁹Si-NMR^a und geometrische Parameter von Disilicaten

Probe	Linienbreite ^c		n ^d	$\bar{d}(\text{Si—O})^e$	Si—O—Si	Lit.
	(ppm)	(Hz)				
Sc ₂ Si ₂ O ₇	—95,3	50	1	162,2	180	9
t-Y ₂ Si ₂ O ₇	—92,9	15	1	162,1 ^f	180	3
In ₂ Si ₂ O ₇	—87,7	300	1	162,4 ^g	180	10
h-La ₂ Si ₂ O ₇	—83,2	200	2	— ^h	133	3
Ca ₃ Si ₂ O ₇ ^b	—74,5	15	2	161,9 ₅	136	4
	—76,0	15		162,1 ₀		
Li ₆ Si ₂ O ₇	—72,4	100	1	163,9	136	11
Yb ₂ Si ₂ O ₇	kein Signal		4	162,6	180	3
t-Sm ₂ Si ₂ O ₇	kein Signal		4	161,8	129	3
				136		
Na ₆ Si ₂ O ₇	—68,4	50	—	—	—	—

^a Standard: TMS; Hochfeldverschiebung negativ.

^b Rankinit.

^c Halbhöhenbreite.

^d Zahl der kristallografisch verschiedenen SiO₄-Einheiten.

^e Mittlerer Si—O-Abstand (siehe Text).

^f Strukturbest. an Er₂Si₂O₇, Gitterkonstanten weichen maximal 0,4% vom t-Y₂Si₂O₇ ab.

^g Interpolation aus Strukturbest. an Sc₂Si₂O₇ und Yb₂Si₂O₇.

^h Strukturbest. am Nd₂Si₂O₇, Gitterkonstanten weichen deutlich vom h-La₂Si₂O₇ ab, daher wird der Wert von Nd₂Si₂O₇ nicht verwendet.

hierin spiegelt sich die außerordentliche strukturelle Flexibilität dieser Anionen wider⁶. Weiterhin fällt auf, daß für die drei Disilikate mit gestreckten Si—O—Si-Bindungswinkel Werte auf der Hochfeldseite des Bereiches zwischen —87,7 und —95,3 ppm gemessen werden. Für eine unmittelbare Bestätigung des vermuteten Zusammenhanges zwischen Bindungswinkel und chemischer Verschiebung reicht diese experimentelle Beobachtung nicht aus, dazu ist eine Diskussion weiterer, die chemische Verschiebung beeinflussender Strukturparameter notwendig.

Eine prinzipielle Schwierigkeit aller derartiger Betrachtungen liegt darin, daß mit nur einem spektroskopischen Parameter $\bar{\delta}$ eine Vielzahl — mehr oder weniger voneinander unabhängiger — Strukturparameter verglichen werden müssen. Für die Betrachtung der sich als chemische Verschiebung manifestierenden magnetischen Abschirmung des Si-Atoms durch seine nächste elektronische Umgebung erscheint in erster Näherung die Beschränkung auf seine vier Sauerstoff-Liganden als

sinnvoll. In dieser einfachen Betrachtung sind zur Beschreibung des SiO_4 -Tetraeders maximal 10 Strukturparameter (vier Si—O-Abstände sowie sechs O—Si—O-Winkel oder auch sechs O—O-Abstände) notwendig. Umfangreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen⁷ zeigen, daß zwischen den Abständen und Winkel eines bestimmten SiO_4 -Tetraeders allgemeine Zusammenhänge bestehen. So schließen z. B. relativ kurze Si—O-Bindung, relativ große O—Si—O-Winkel ein und umgekehrt. Als weitere Näherung sollen deshalb im folgenden nur die Si—O-Abstände zur Beschreibung des SiO_4 -Tetraeders herangezogen werden.

Messungen der Richtungsabhängigkeit der ^{29}Si -chemischen Verschiebung gestatten, in Richtung einer bestimmten individuellen Si—O-Bindung die zugehörige ^{29}Si -chemische Verschiebung $\delta(\text{Si—O})$ zu bestimmen. Diese chemische Verschiebung ist demnach charakteristisch für die betreffende Si—O-Bindung. Derartige Untersuchungen an Silikaten und SiO_2 -Modifikationen ergaben einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Bindungslänge $d(\text{Si—O})$ und der zugehörigen ^{29}Si -chemischen Verschiebung $\delta(\text{Si—O})$. Danach sind für kurze Bindungen hohe Abschirmungen bzw. Verschiebungen bei hohen Feldstärken typisch⁸. Die chemische Verschiebung reagiert sehr empfindlich auf Bindungslängenänderungen, einer Bindungslängendifferenz von 0,1 pm entspricht eine Verschiebungsdifferenz in der Größenordnung von 1 ppm.

Werden die vier Si—O-Bindungen eines gegebenen SiO_4 -Tetraeders zu einem „isotropen“ mittleren Si—O-Abstand $\bar{d}(\text{Si—O})$ zusammengefaßt, so ist damit die Beschreibung dieses SiO_4 -Tetraeders auf einen Strukturparameter reduziert, der mit der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung $\bar{\delta} \doteq \bar{\delta}(\text{Si—O})$ verglichen werden kann.

Mit Ausnahme des $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ liegen für alle untersuchten Disilikate die $\bar{d}(\text{Si—O})$ -Werte (Tab. 1) in einem relativ engen Bereich von 162,0 bis 162,5 pm. Der zu erwartende Einfluß der Unterschiede in den gemittelten Si—O-Abständen liegt demnach in der Größenordnung von 5 ppm, beim Rankinit entspricht eine Differenz der $\bar{d}(\text{Si—O})$ -Werte für beide SiO_4 -Tetraeder von 0,15 pm einer Verschiebungsdifferenz von 1,5 ppm. Für h- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sind aus den Strukturdaten zwei Signale im Abstand von ca. 5 ppm zu erwarten, eine derartige Aufspaltung ist infolge der relativ hohen Linienbreite (Tab. 1) nicht sichtbar.

Der beobachtete Verschiebungsbereich von ca. 30 ppm bei den $\bar{\delta}$ -Werten für Disilikate kann daher nicht auf Unterschiede innerhalb der SiO_4 -Tetraeder zurückgeführt werden, sondern ist im überwiegenden Maße dem Einfluß eines weiteren Strukturparameters, des Si—O—Si-Bindungswinkels zuzuschreiben. Somit ist ein Zusammenhang der

beiden experimentellen Größen isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung und Winkel der Si—O—Si-Brückenbindung sehr wahrscheinlich gemacht. Danach nimmt in Disilikaten mit steigender Öffnung des Brückenbindungswinkels die Abschirmung der Si-Atome und damit die Hochfeldverschiebung der beiden beteiligten Si-Atome zu.

Diese Deutung steht im Einklang mit den anfangs erwähnten Messungen am Zunyit. Die hier für die gestreckte Si—O—Si-Bindung gefundene Verschiebung der Q^2 -Si-Atome² kommt mit -97 ppm den Werten der chemischen Verschiebung der Seltenerd-disilikate mit gestreckten Si—O—Si-Brücken sehr nahe, das gilt insbesondere für das hinsichtlich seiner Kristallstruktur am besten untersuchte $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($-95,3$ ppm).

Im Falle des $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ tritt neben dem kleinen Si—O—Si-Bindungswinkel von 136° ein relativ großer $\bar{d}(\text{Si—O})$ -Wert von $1,639$ Å auf. Beide Parameter bewirken eine Tieffeldverschiebung und dementsprechend liegt das beobachtete Signal auf der Tieffeldseite des Bereiches bei $-72,4$ ppm.

Herrn Prof. Dr. W. Wieker danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- ¹ Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.-R., J. Amer. Chem. Soc. **102**, 4889 (1980).
- ² Grimmer A.-R., von Lampe F., Tarmak M., Lippmaa E., Chem. Phys. Lett. **97**, 185 (1983).
- ³ Toropov N. A., Bondar I. A., Lazarev A. N., Smolin Ju. I., Silikaty redkozemel'nych elementov i ich analogi, S. 157. Leningrad: Nauka. 1971.
- ⁴ Saburi S., Neumi K., Kawada I., Kusachi I., Iteumi Ch., Kawahara A., Mineral. J. **8**, 240 (1976).
- ⁵ Grimmer A.-R., von Lampe F., Mägi M., Lippmaa E., Z. Chem., im Druck.
- ⁶ Clark G. M., Morley R., Chem. Soc. Rev. **5**, 269 (1976).
- ⁷ Gibbs G. V., Hamil M. M., Louisnathan S. J., Bartell L. S., Hsinkang Yow, Amer. Mineral. **57**, 1578 (1972).
- ⁸ Grimmer A.-R., Fechner E., Peter R., Molgedey G., Chem. Phys. Lett. **77**, 331 (1981).
- ⁹ Smolin Ju. I., Shepelev Ju. F., Titov N. N., Kristallografija **17**, 857 (1972).
- ¹⁰ Ito J., Johnson H., Amer. Mineral. **53**, 1940 (1968).
- ¹¹ Völlenkne H., Wittmann A., Nowotny H., Monatsh. Chem. **100**, 295 (1969).