

**Hochauflösende ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie:
Einfluß des Si—O—Si-Bindungswinkels auf die isotrope
chemische Verschiebung von *t*- und *h*- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**

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 30. Januar 1984. Angenommen 6. Februar 1984)

*Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR: Influence of the Si—O—Si Bond Angle on the Isotropic Chemical Shift in *t*- and *h*- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Short Communication)*

Starting from high-resolution solid-state ^{29}Si NMR spectra of two modifications of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with different Si—O—Si bond angles it was verified that increasing bond angles cause high-field isotropic ^{29}Si chemical shifts.

(Keywords: Chemical shift; Yttriumdisilicate; Silicon-29 NMR; Silicon—O—Si bond angle)

Messungen der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von Seltenerd-disilikaten¹ bestätigten den zunächst am Zunyt^{2,3} beobachteten Effekt, daß gestreckte Si—O—Si-Bindungen eine Verschiebung der Signale nach höheren Feldern hin bewirken. In Übereinstimmung damit stehen Beobachtungen an Alumosilikaten und verschiedenen SiO_2 -Modifikationen^{4–6,13}. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in Silikaten von weiteren strukturellen Faktoren wie dem Grad der Anionencondensation und der Natur des Kations abhängen⁷. Eine Trennung dieser gleichzeitig wirkenden Einflüsse ist sehr schwierig, als dominierender Faktor hat sich schon frühzeitig der Grad der Anionencondensation erwiesen⁸.

Vergleichende Untersuchungen an unterschiedlichen Modifikationen eines Silikates bieten die Möglichkeit, die Einflüsse des Kations und

des Kondensationsgrades abzutrennen und so den Einfluß des Si—O—Si-Bindungswinkels deutlicher zu erkennen. Das in mindestens vier Modifikationen bekannte $Y_2Si_2O_7$ ist unter diesem Aspekt besonders interessant, weil hier die Tieftemperaturmodifikation (t- $Y_2Si_2O_7$ oder „ γ “ nach Ito⁹) einen Si—O—Si-Bindungswinkel von 180° aufweist, während die Hochtemperaturmodifikation (h- $Y_2Si_2O_7$ oder „ δ “ nach Ito⁹) einen Si—O—Si-Bindungswinkel von $158,7^\circ$ besitzt; dieser Wert ist in ¹ durch keinen Vertreter repräsentiert.

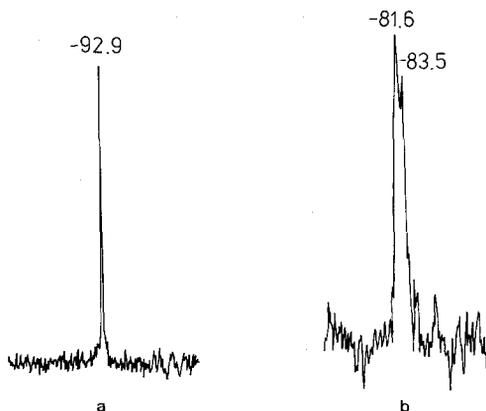


Abb. 1. ²⁹Si-NMR-Spektren von a t- $Y_2Si_2O_7$ und b h- $Y_2Si_2O_7$ (angegebene Verschiebungswerte in ppm)

Die Herstellung von t- $Y_2Si_2O_7$ erfolgte wie in ¹ beschrieben. Zur Synthese des erstmals von Lazarev u. a.¹⁰ beschriebenen h- $Y_2Si_2O_7$ war nur ein Hinweis auf die Bildung im Lichtbogen bekannt¹¹. Ausgehend vom phasenreinen t- $Y_2Si_2O_7$ wurden mit einem Preßdruck von 100 MPa Tabletten von 15 mm Durchmesser und 2 mm Dicke gepreßt und durch Tempern bei 1500°C verfestigt. Diese Tabletten wurden dann durch die Lichtenergie (1600 W) einer Xenonhochdrucklampe XHP 1600 in einem Spiegelofen aufgeschmolzen, dabei wurden die Tabletten in einer PtRh-Halterung durch den Fokus ($6\text{--}8\text{ mm}^2$) des Spiegels bewegt. Die genaue Justierung der Strahlung der Xenonhochdrucklampe auf die Tablette erfolgte mittels eines 5-mW-He-Ne-Lasers. Bei feststehender Tablette wurde ein Krater von 5 mm Durchmesser aufgeschmolzen, der gerade bis zum Boden der Tablette reichte. Durch zweimaliges Abfahren der Tablette wurden 75% der Gesamtmasse aufgeschmolzen, der Rest sinterte stark zusammen und hielt die geschmolzenen Anteile in der Halterung. Die Maximaltemperatur wurde pyrometrisch auf ca. 2000°C geschätzt. Zur Vermeidung einer Rückverwandlung in t- $Y_2Si_2O_7$ wurde die Tablette mit einem kalten N_2 -Strom abgeschreckt. Aus der zerkleinerten Tablette wurden die klaren Teile ausgelesen, die Ausbeute betrug ca. 0,5 g pro Tablette. Bei der röntgenografischen Untersuchung erwiesen sich die klaren Anteile als phasenreines h- $Y_2Si_2O_7$, die trüben Anteile enthielten in wechselnden Mengen auch t- $Y_2Si_2O_7$ als Verunreinigung.

Das IR-Spektrum des $\text{h-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ stimmte mit dem von *Toropov* a. u.¹² angegebenen vollständig überein.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden bei 39,74 MHz mittels eines Festkörper-Hochauflösungsspektrometers CXP (Bruker-Physik) bei schneller Probenrotation unter dem magischen Winkel aufgenommen. Die Proben befanden sich in einem konischen *Andrew*-Typ-Rotor aus Delrin. Es wurde die konventionelle FT-NMR mit Pulslängen von 3 bis 4 ms (ungefähr 30°) mit 2 s und 5 s Zeitintervallen (*t*- bzw. *h*- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) benutzt, die Meßzeiten betragen 2,5 min bzw. 1 h. Als sekundärer Standard diente festes Q_8M_8 , dessen M-Signal gleich + 11,5 ppm bezogen auf flüssiges *TMS* gesetzt wurde.

Das ^{29}Si -Spektrum des *t*- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigt ein extrem schmales Signal bei $-92,9$ ppm, im Gegensatz dazu besteht das Signal des *h*- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aus einem Dublett mit der angenäherten Intensität 1 : 1 bei $-81,6$ ppm und $-83,5$ ppm (Abb. 1). Ein Vergleich der Spektren liefert sehr anschaulich einen direkten Nachweis der Unterschiede im Aufbau der $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ -Anionen. Bei der *t*-Modifikation sind die beiden über eine gestreckte Si—O—Si-Bindung verknüpften SiO_4 -Tetraeder identisch (Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{a}$) und liefern dementsprechend nur ein Signal. Bei der *h*-Modifikation (Raumgruppe $\text{Pna}2_1$) ist diese Identität nicht vorhanden, daher resultiert ein Dublett, wie es auch für Rankinit ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) mit einem Si—O—Si-Bindungswinkel von $136,2^\circ$ typisch ist¹. Bemerkenswert ist der nur qualitativ festgestellte Unterschied in den Relaxationszeiten, auch hierfür müssen strukturelle Faktoren ausschlaggebend sein, da auf Grund der Herstellung der Proben ein unterschiedlicher Einfluß von paramagnetischen Verunreinigungen ausscheidet.

Aus der Lage der Signale folgt, daß mit der Aufweitung des Si—O—Si-Bindungswinkels von $158,7^\circ$ auf 180° in der Tat die erwartete Hochfeldverschiebung um ca. 10 ppm auftritt. Damit ist der in ¹ für Disilikate sehr wahrscheinlich gemachte Zusammenhang der beiden experimentellen Größen isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung und Si—O—Si-Bindungswinkel nachgewiesen. Über die Ausnutzung dieses Zusammenhanges zur Interpretation anderer ^{29}Si -chemischer Verschiebungen wird an anderer Stelle berichtet.

Den Herren Dr. *W. Loeder* und *D. Heidemann* danken wir für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten.

Literatur

- ¹ *Grimmer A.-R., von Lampe F., Mägi M., Lippmaa E.*, Monatsh. Chem. **144**, 1053 (1983).
- ² *Grimmer A.-R.*, Tagung „Moderne Methoden der HF-Spektroskopie“ Schloß Reinhardbrunn, 2.—6. November 1981, Tagungsband, 13.
- ³ *Grimmer A.-R., von Lampe F., Tarmak M., Lippmaa E.*, Chem. Phys. Lett. **97**, 185 (1983).

- ⁴ *Thomas J. M., Fyfe C. A., Ramdas S., Klinowski J., Gobbi G. C.*, J. Phys. Chem. **86**, 3061 (1982).
- ⁵ *Jarman R. H.*, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1983**, 512.
- ⁶ *Smith J. V., Blackwell C. S.*, Nature **303**, 223 (1983).
- ⁷ *Mägi M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.-R.*, J. Phys. Chem., im Druck.
- ⁸ *Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.-R.*, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 4889 (1980).
- ⁹ *Ito J., Johnson H.*, Amer. Mineral. **53**, 1940 (1968).
- ¹⁰ *Lazarev A. N., Teniseva T. F., Bondar I. A.*, Neorg. Materialy **1**, 1207 (1965).
- ¹¹ *Toropov N. A., Bondar I. A.*, Chimija silikatov i okislov, Nauka **1974**, 122.
- ¹² *Toropov N. A., Bondar I. A., Lazarev A. I., Smolin Ju. I.*, Silikaty redkozemel'nych elementov i ich analogi Nauka **1971**, 157.
- ¹³ *Thomas J. M., Klinowski J., Ramdas S., Hunter B. K., Tennakoon D. T. B.*, Chem. Phys. Lett. **102**, 158 (1983).