

**²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen
an binären Kaliumsilicatgläsern
Ein Beitrag zur Interpretationskontroverse**

Kurze Mitteilung

Arnd-Rüdiger Grimmer und Wolfgang Müller

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

(Eingegangen 17. Februar 1986. Angenommen 5. März 1986)

*²⁹Si-MAS-NMR-Studies of Binary Potassium Silicate Glasses.
A Contribution to the Controversy of Interpretation (Short Communication)*

High-resolution solid-state ²⁹Si-MAS-NMR spectra of binary potassium silicate glasses $n\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($0 \leq n \leq 1$) have been investigated. The qualitative interpretation suggests the validity of the Q^n/Q^{n-1} concept without statistical distribution of the different Q^n units.

(Keywords: Chemical shift; Potassium silicate glasses; Silicon-29 NMR; Glass structure model)

Mit drei unabhängig und nahezu gleichzeitig erschienenen Arbeiten [1–3] begann 1984 der Einsatz der ²⁹Si-MAS-Festkörper-NMR zur Strukturuntersuchung binärer Alkalisilicatgläser, weitere Arbeiten folgten nach [4, 5]. Die gemessenen Spektren vergleichbarer Gläser sind in allen Arbeiten ähnlich oder gleich, hinsichtlich der Interpretation gehen die Auffassungen auseinander. Es ist unbestritten, daß die beobachteten Linienformen der Signale auf eine Verteilung der isotropen chemischen ²⁹Si-Verschiebung δ zurückgehen. Aus diesem Grund wächst bei Gläsern die Linienbreite linear mit der Resonanzfeldstärke, während in kristallinen Silicaten die Linienbreite in der Regel feldstärkeunabhängig ist [6]. Die beim Übergang zur derzeit maximalen Frequenz von 99.4 MHz für kristalline Verbindungen erreichbare drastische Auflösungssteigerung (Linienbreiten von 0.3 ppm [7]) wird daher bei Gläsern nicht wirksam.

Für ^{29}Si -MAS-Untersuchungen an Gläsern bieten demnach hohe Meßfrequenzen hinsichtlich der Auflösung keine Vorteile. Ein Nachteil hoher Meßfrequenzen ist das Auftreten von Rotationsseitenbändern, die das Zentralsignal überlagern und die quantitative Auswertung erschweren. Ausgehend von den für Silicate maximalen Werten der Anisotropie der chemischen ^{29}Si -Verschiebung von $|\Delta\delta| \approx 125$ ppm [8, 12] kann der störende Einfluß der Seitenbänder bei Anwendung der üblichen Rotationsfrequenzen von ca. 4 kHz erst unterhalb einer Resonanzfrequenz von 15 MHz vernachlässigt werden.

Für einen gegebenen SiO_4 -Tetraeder (Q^n -Gruppe) hängt die isotrope chemische ^{29}Si -Verschiebung δ im wesentlichen von der Zahl n der Brückensauerstoffe pro Tetraeder ($0 \leq n \leq 4$) und der hier summarisch als „Geometrie“ bezeichneten Gesamtheit der inter- und intratetraedralen Winkel und Abstände ab [9]. Die für die Interpretation der Verteilung von δ entwickelten Vorstellungen gehen auf eine unterschiedliche Bewertung dieser beiden Einflußfaktoren zurück.

Die eine Gruppe von Autoren [1, 3] schließt unter anderem aus den deutlich erkennbaren Aufspaltungen der Signale auf das Vorliegen von maximal zwei sich hinsichtlich des Wertes von n unterscheidenden Gruppen Q^n und Q^{n-1} . Dabei wird sowohl der Wert n als auch das Mengenverhältnis Q^n/Q^{n-1} eindeutig durch das Verhältnis $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ bestimmt, es liegt keine Verteilung von n vor. Die Verteilung von δ widerspiegelt dann die Verteilung der „Geometrie“ der Q^n und Q^{n-1} -Gruppen. Auf diesem Wege wurde beispielsweise die Verteilung des mittleren Si—O—Si-Winkels im Kieselglas ($n = 4$) bestimmt [10].

Eine zweite Gruppe von Autoren nimmt dagegen umgekehrt eine Verteilung von n an und betrachtet die „Geometrie“ der Q^n -Einheiten als konstant [2] oder nahezu konstant [5]. Die beobachtete Linienform widerspiegelt dann im wesentlichen die Verteilung von n . Durch Anwendung dieses Modells wurde z. B. in einem Glas mit 17.5 mol% Li_2O auf das Vorliegen von Q^2 , Q^3 und Q^4 -Einheiten geschlossen [2].

Auch ein drittes Modell mit einer gleichzeitigen Verteilung von n und „Geometrie“ ist denkbar, dann allerdings ist das Problem unterbestimmt, und die Spektren sind auf dieser Grundlage nicht interpretierbar.

Als Beitrag zu dieser kontroversen Diskussion und in Erweiterung unserer bisherigen Messungen haben wir die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von homogenen Gläsern des Systems $\text{K}_2\text{O—SiO}_2$ bei 12 MHz (FKS 178 des ZWG der AdW der DDR) aufgenommen, die analytisch bestimmten Zusammensetzungen sind in Tab. 1 angegeben.

Die gemessenen Spektren entsprechen im wesentlichen denen der Li- und Na-Gläser [1], so zeigt z. B. das Glas KS 2 (17.2 mol% K_2O) eine deutliche Aufspaltung in zwei Komponenten (Abb. 1). Die Zerlegung der Linien erfolgte daher auf der Basis des Q^n/Q^{n-1} -Modells mittels einer Fit-

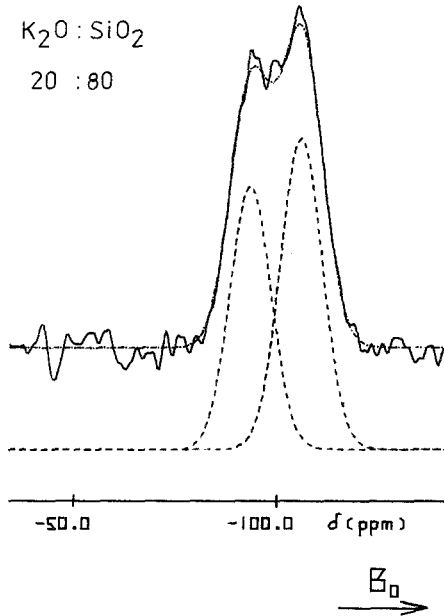


Abb. 1. Gemessenes (—) und berechnetes (---) ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des Glases KS 2 (20 mol% K_2O). Resonanzfrequenz: 12.3 MHz, Wiederholzeit: 10 s, Meßdauer: 24 h, Impulse: 22.5° , Rotationsfrequenz: 3 kHz

Prozedur [11], die fünf variablen Parameter waren δ für Q^n und Q^{n-1} , die jeweiligen Linienbreiten und das relative Mengenverhältnis. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammen mit den Werten für Kieselglas aufgeführt. Der für $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (KS 4) gemessene δ -Wert von -90.5 ppm ist identisch mit einem kürzlich publizierten Wert für ein Glas gleicher Zusammensetzung [5].

Kolditz u. Mit. [13] bestimmten für ein bei der thermischen Zersetzung von K_2SiF_6 entstehendes Kaliumsilicatglas ein Signalmaximum bei -98 ppm, ein Vergleich mit den Werten von Tab. 1 ergibt, daß es sich dabei um ein Q^3 - und Q^4 -Gruppen enthaltendes kieselsäurereiches Glas handelt.

Aus der mit Ausnahme von KS 5 sehr guten Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Intensitäten wird geschlossen, daß auch im Falle der Kalium-Silicat-Gläser keine Verteilung von n vorliegt. In den stöchiometrischen Gläsern SiO_2 , KS 4 und KS 7 liegen innerhalb der Meßgenauigkeit von ca. 5% ausschließlich Q^4 -, Q^3 - bzw. Q^2 -Gruppen vor, in den nichtstöchiometrischen Gläsern liegen jeweils nur 2 Gruppen Q^n und Q^{n-1} in dem durch die Zusammensetzung bedingten Mengenverhält-

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Proben, berechnetes Verhältnis Q^n : Q^{n-1} und ^{29}Si -NMR-Daten (isotrope chemische Verschiebung δ , Linienbreite β und relative Intensität I)

Probe	Mol% K_2O	$I_{Q^n} : I_{Q^{n-1}}$ (berechnet)	Q^4		Q^3		Q^2				
			δ/ppm	β/ppm	$I/\%$	δ/ppm	β/ppm	$I/\%$	δ/ppm	β/ppm	$I/\%$
SiO_2 [10]	0	100:0	—	13.1	—	—	—	—	—	—	—
KS2	17.2	58:42	—108	5.2	—93.8	5.0	—	—	—	—	—
KS3	22.3	43:57	—104.8	5.7	—93.8	5.0	—	—	—	—	—
KS4	33.0	98:2	—	—	—90.5	5.6	—	—	—	—	—
KS5	39.0	72:28	—	—	—91.0	4.8	—82.2	5.3	—	—	42
KS6	43.9	44:56	—	—	—89.0	5.8	—79.9	4.9	—	—	54
KS7	51.0	95:5	—	—	—	—	—77.7	6.2	—	—	100

nis vor. Aus der beobachteten Abhängigkeit der δ -Werte von der Zusammensetzung folgt eine homogene Verteilung dieser Gruppen, eine Ausbildung von siliciumreicheren und siliciumärmeren Bereichen (Cluster) ist nicht erkennbar.

Nach unserer Auffassung bestätigen die vorgelegten Ergebnisse die Gültigkeit des Q^n/Q^{n-1} -Konzeptes für die Interpretation der ^{29}Si -MAS-Spektren binärer Silicatgläser, zumal dieses Modell verglichen mit dem zweiten Modell mit wesentlich weniger Parametern zu seiner Beschreibung auskommt.

I. Busch und *D. Heidemann* danken wir für die Hilfe bei der Spektren-Anpassung.

Literatur

- [1] *Grimmer A-R, Mügi M, Hähnert M, Stade H, Samoson A, Wieker W, Lippmaa E* (1984) *Phys Chem Glasses* 25: 105
- [2] *Schramm CM, de Jong BHDWS, Parziale VF* (1984) *J Amer Chem Soc* 106: 4396
- [3] *Dupree R, Holland D, McMillan RW, Pettifer RF* (1984) *J Non-Cryst Sol* 68: 399
- [4] *Rao CNR, Thomas JM, Klinowski J, Selvaroy RKJ, Millward GR, Ramdas S* (1985) *Angew Chem* 97: 56
- [5] *Murdoch JB, Stebbins JF, Carmichael ISE* (1985) *Amer Min* 70: 332
- [6] *Grimmer A-R*, unveröffentl Messungen
- [7] *Grimmer A-R, von Lampe F, Mügi M, Lippmaa E* (1985) *Cement Concrete Res* 15: 467
- [8] *Grimmer AR* (1985) *Chem Phys Lett* 119: 416
- [9] *Klinowski J* (1984) *Progress in NMR Spectroscopy* 16: 237
- [10] *Dupree R, Pettifer RF* (1984) *Nature* 308: 523
- [11] *Heidemann D* (1985) Dissertation A, AdW der DDR
- [12] *Harris IA, Bray PJ* (1980) *Phys Chem Glasses* 21: 156
- [13] *Kolditz L, Masthoff R, Grimmer A-R, Menz D* (1984) 4. Tagung Festkörperanalytik 26.—29. Juni 1984, Karl-Marx-Stadt, Tagungsband, p 1