

^{29}Si -MAS-NMR-Untersuchungen an kristallinen Bleisilicaten

A.-R. GRIMMER*, D. HOEBBEL, J. GÖTZ und M. MÄGI

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Prag (ČSSR), Gemeinsames Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Hochschule

Tallinn (UdSSR), Institut für Chemische Physik und Biophysik der Estnischen Akademie der Wissenschaften

Professor Wolfgang Wieker zum 60. Geburtstage am 19. April 1987 gewidmet

Inhaltsübersicht. Von zehn kristallinen Bleisilicaten mit molaren PbO/SiO_2 -Verhältnissen von 4:1 bis 1:1 wurden die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Signale ermittelt. Auf der Grundlage des bekannten Anionenaufbaues der Bleisilicate wurden die ^{29}Si -NMR-Signale definierten Silicatbaueinheiten (Q^n -Gruppen) zugeordnet. Die Untersuchungen ergaben, daß mit abnehmendem PbO/SiO_2 -Verhältnis der Silicate eine deutliche Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale eines bestimmten Baugruppentyps (Q^n mit konstantem n) nach tieferem Feld erfolgt. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung bei der künftigen Untersuchung kristalliner und glasiger Bleisilicate mit unbekanntem Anionenaufbau.

^{29}Si -M.A.S.-N.M.R. Investigations on Crystalline Lead Silicates

Abstract. The isotropic ^{29}Si -n.m.r. chemical shifts of ten crystalline lead silicates with molar ratio $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ between 4:1 and 1:1 has been measured. Starting from the known anion constitution the respective ^{29}Si -n.m.r. signals were assigned to silicate structure units (Q^n groups). Decreasing ratio $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ corresponds to significant low-field shifts of the ^{29}Si -n.m.r. signals of definite Q^n groups with constant n . This result is of importance to the future investigation of crystalline and vitreous lead silicates with unknown anion constitution.

Einleitung

Untersuchungen zum Anionenaufbau und den strukturellen Beziehungen zwischen glasigen und kristallinen Silicaten werden bevorzugt am System $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ durchgeführt, da auch bei hohen molaren PbO/SiO_2 -Verhältnissen noch glasige Bleisilicate zu erhalten sind, die sich ebenso wie die kristallinen Verbindungen durch gute Löslichkeit in verdünnten Säuren auszeichnen. Die Säurelöslichkeit ist eine Voraussetzung für die Silicatanionenanalyse mit Hilfe des Trimethylsilylierungs(TMS)-verfahrens [1], das auf der gaschromatographischen Trennung und Identifizierung der trimethylsilylierten Silicate beruht.

Bisherige Untersuchungen [2–5] zeigten, daß das modifizierte Silylierungsverfahren von TAMÁS u. Mitarb. [6] zuverlässige Aussagen über die Konstitution niedermolekularer Anionen in kristallinen Silicaten ermöglicht. Das Silylierungsverfahren ist jedoch nicht zur Untersuchung von Bleisilicaten mit molaren PbO/SiO_2 -Verhältnissen ≤ 1 geeignet, da der mittlere Kondensationsgrad der Anionen in diesen Verbindungen zu groß und damit die Flüchtigkeit der entsprechenden TMS-Ester zu gering ist, um gaschromatographisch nachgewiesen zu werden.

Aufgrund der in den letzten Jahren mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erhaltenen grundlegenden Aussagen über den Aufbau von glasigen und kristallinen Silicaten bietet sich diese Methode in Ergänzung zum Silylierungsverfahren vor allem zur Untersuchung der Konstitution der hochkondensierten Bleisilicate an.

Erste ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an glasigen Bleisilicaten zeigten, daß im Spektrum des $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ein breites Signal mit einer Halbwertsbreite von 720 Hz sichtbar ist, das mit zunehmendem PbO/SiO_2 -Verhältnis nach tieferem Feld verschoben wird [7]. Eine Zuordnung dieser breiten Signale zu bestimmten Baugruppen der Silicatanionen ist bisher nicht möglich, da die chemische Verschiebung der Signale von definierten Baugruppen in Bleisilicaten noch weitgehend unbekannt ist und die chemische Verschiebung der Baugruppen anderer Silicate aufgrund des unterschiedlichen Kationeneinflusses nicht ohne weiteres übertragen werden kann [8].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, von kristallinen Bleisilicaten bekannten Anionenaufbaus die ^{29}Si -chemische Verschiebung ihrer Silicatbaugruppen zu ermitteln, um eine Grundlage für die Interpretation der NMR-Spektren noch unbekannter kristalliner und glasiger Bleisilicate zu erarbeiten.

Untersucht wurden 10 kristalline Bleisilicate mit molaren PbO/SiO_2 -Verhältnissen von 4:1 bis 1:1, die unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen (s. auch Experimentelles) hergestellt wurden. Die 10 Silicate wurden röntgenographisch charakterisiert und hinsichtlich ihres Anionenaufbaus mit Hilfe der Trimethylsilylierung und der Molybdatmethode untersucht (Tab. 1 und 2). Von 4 Bleisilicaten (Nr. 1, 4, 7 und 10) ist die röntgenographisch bestimmte Struktur bekannt [9–12]. Sowohl der physikalisch-chemisch bestimmte Anionenaufbau als auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung wurden für die Deutung der ^{29}Si -NMR-Spektren herangezogen.

Ergebnisse

Nach HIROTA [13] wird im System $4 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ein kristallines Bleisilicat der Zusammensetzung $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ gebildet, dem nach röntgenographischen Untersuchungen [9] die Formel $\text{Pb}_{11}\text{O}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$ zukommt.

Die röntgenographische Untersuchung des Bleisilicats **1** ergab die in Tab. 1 angegebenen d-Werte, die gut mit denen der oben genannten Phase überein-

Tabelle 1 Herstellung, Zusammensetzung und röntgenographische Charakterisierung der untersuchten Bleisilicate

Pb-Silicat Nr.	Molverhältnis PbO/SiO ₂	Herstellungsbedingungen	d-Werte mit geschätzter Intensität bzw. Gitterkonstanten/nm	
1	4	4 PbO · SiO ₂ Glas 8 h 500°C	0,3118 sst 0,3052 m 0,3237 m	0,3010 st 0,2724 m 0,2928 s
2	3,6	2 PbO · SiO ₂ Glas hydrothermal, pH 14 ^{a)}	0,295 sst 0,606 m 0,2620 m	0,3442 st 0,3068 m 0,2345 m
3	3,16:4,1 H ₂ O	Pb-Silicatfällung a) hydrothermal	0,706 st 0,3860 st 0,3079 m	0,605 st 0,3139 st 0,2809 m
4	2	2 PbO · SiO ₂ -Schmelze 1°/min → 710°C zusätzlich 24 h 720°C	1,945(2) 0,759(1) 1,213(2)	96,9(1)°
5	2	2 PbO · SiO ₂ Glas 120 h 710°C	Gemisch siehe Text	
6	2	2 PbO · SiO ₂ Glas 1 h 620°C	Gemisch siehe Text	
7	2	2 PbO · SiO ₂ Glas 96 h 725°C	1,946(1) 0,763(4) 1,2254(7)	99,27(5)°
8	2	2 PbO · SiO ₂ Glas 1 h 425°C	0,3015 sst 0,3437 st 0,1845 m	0,3202 st 0,3161 m 0,2155 m
9	1,5	1,5 PbO · SiO ₂ Glas 16 h 550°C	0,2891 sst 0,4300 st 0,3250 m	0,2865 sst 0,3289 m 0,2034 m
10	1	PbO · SiO ₂ Glas 24 h 710°C	1,2209(7) 0,7032(3) 1,1188(7)	113,03(4)°

a) Herstellung siehe experimentellen Teil

stimmen. Die Identität beider Silicate wurde auch durch das Trimethylsilylierungs-(TMS)-Verfahren bestätigt, das zeigte, daß sich die Verbindung **1** tatsächlich nur aus Mono- und Disilicatanionen aufbaut.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum des Bleisilicats **1** besteht aus zwei Signalen mit einer chemischen Verschiebung δ von $-74,4$ ppm und $-87,2$ ppm, wobei das letztere eine geringe Aufspaltung aufweist. Nach den bisherigen Ergebnissen der ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie [14] ist das Signal bei $-74,4$ ppm den Q⁰-Baupgruppen des Monosilicats und das Signal bei höherem Feld ($-87,2$ ppm)

den endständigen (Q^1 -) SiO_4 -Tetraedern des Disilicats zuzuordnen. Diese Zuordnung wird gestützt durch die gute Übereinstimmung des mit dem TMS-Verfahren und der NMR ermittelten quantitativen Mono:Disilicat-Verhältnisses (% SiO_2) von 1:2,3. Die geringe Aufspaltung des Q^1 -Signals weist auf Nichtäquivalenz der beiden Endgruppen-Si-Atome des Disilicatanions hin. Analoge Beobachtungen liegen bereits von anderen Disilicaten vor [15].

Über den Anionenaufbau des Bleisilicats Nr. 2 liegen keine exakten Kenntnisse vor, da der mit der Molybdatmethode bestimmte mittlere Kondensationsgrad der Silicatanionen zu groß ist, um mit dem TMS-Verfahren nachgewiesen zu werden. Der Verlauf und die quantitative Auswertung der Molybdatreaktionskurve geben jedoch Hinweise dafür, daß sich das Silicat 2 hauptsächlich aus kettenförmigen Polysilicatanionen aufbaut. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe 2 ist nur 1 Signal bei $-92,7$ ppm zu beobachten, das im Vergleich zum Q^1 -Signal der Probe 1 um etwa $5,5$ ppm nach höherem Feld verschoben ist. Das Auftreten nur eines Signals und die Hochfeldverschiebung sprechen dafür, daß dieses Signal Mittelgruppen- (Q^2)-Einheiten der Polysilicat-kette repräsentiert.

Das durch Fällung aus Bleisalz- und Silicatlösung und nachfolgender Autoklavbehandlung erhaltene Bleisilicat 3 baut sich nach Untersuchungen mit dem TMS-Verfahren und der Molybdatmethode zu etwa 90% aus Disilicatanionen und zu etwa 10% aus Mono-, Tri- und Tetrasilicat auf. Das NMR-Spektrum zeigt im wesentlichen 3 Signale, von denen das Signal bei $-77,1$ ppm mit Sicherheit Q^0 -Baugruppen des Monosilicats (19%) und die Signale bei $-81,2$ und $-84,2$ ppm (81%) zwei nichtäquivalenten Q^1 -Baugruppen der Disilicatanionen zugeordnet werden. Im Bleisilicat 4 liegen nach den Ergebnissen des TMS-Verfahrens vorwiegend Cyclotetrasilicatanionen $Si_4O_{12}^{8-}$ vor. Die Gitterkonstanten dieser Probe stimmen gut mit den von KATO [11] von der H-Modifikation des $2 PbO \cdot SiO_2$ -Systems ermittelten überein, in der röntgenographisch ebenfalls ein Aufbau aus $Si_4O_{12}^{8-}$ -Anionen nachgewiesen wurde. Damit ist das einzige im NMR-Spektrum sichtbare Signal bei $-94,4$ ppm eindeutig den Q^2 -Baugruppen des Cyclotetrasilicatanions zuzuordnen.

Die röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten des Bleisilicats 5 (Tab. 1) ergab, daß im wesentlichen wieder die H-Modifikation und geringe Anteile einer zweiten Modifikation, die von SMART [16] als M' bezeichnet wurde, vorliegen. Entsprechend Probe 4 wurden mit dem TMS-Verfahren in Bleisilicat 5 vorwiegend Cyclotetrasilicatanionen nachgewiesen. Das NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt ein intensitätsstarkes Signal bei $-94,3$ ppm, das bereits den $Si_4O_{12}^{8-}$ -Anionen zugeordnet wurde und ein kleines Signal bei $-97,0$ ppm, das sehr wahrscheinlich dem geringen Anteil der M' -Modifikation zukommt.

Das Bleisilicat 6 enthält nach röntgenographischen Untersuchungen etwa gleiche Teile der H- und M' -Modifikation und entsprechend den Resultaten der Trimethylsilylierung und Molybdatmethode etwa 52% $Si_4O_{12}^{8-}$ - und 30% kettenförmige Polysilicatanionen. Im NMR-Spektrum sind zwei Signale etwa gleicher Intensität zu beobachten (Abb. 1), von denen das Signal bei $-94,4$ ppm wieder

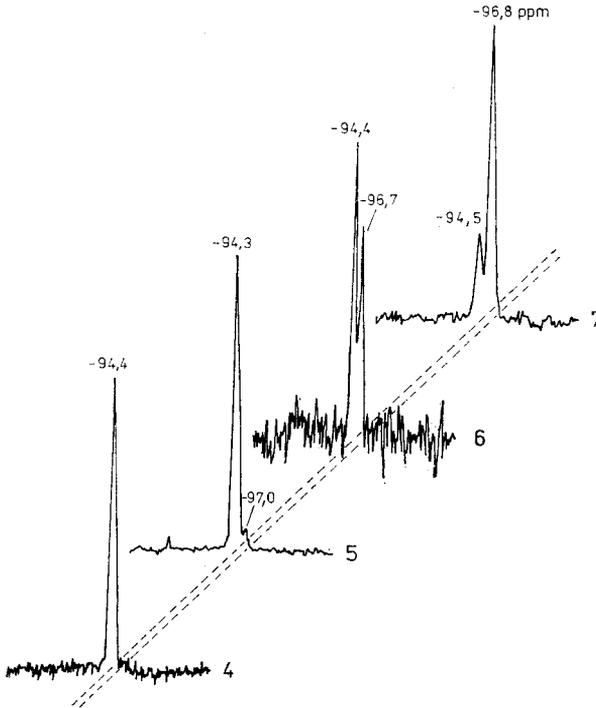


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektren verschiedener Modifikationen des Bleisilicats $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. (Die Spektrennumerierung entspricht den Probennummern in Tab. 1)

den Q^2 -Einheiten der Cyclotetrasilicatanionen der H-Form und bei $-96,7 \text{ ppm}$ mit Sicherheit den Baugruppen der M' -Form zuzuordnen ist. Auf die Problematik der Anionenkonstitution der M' -Modifikation im System $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ wird in der Diskussion eingegangen.

Im Bleisilicat 7, in dem nach röntgenographischen Ergebnissen die M' - im Vergleich zur H-Modifikation überwiegt, sind mit Hilfe der NMR erwartungsgemäß ein den Baugruppen der M' -Modifikation entsprechendes intensitätsstarkes Signal bei $-96,8 \text{ ppm}$ und ein schwaches Signal der Q^2 -Einheiten der $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ -Anionen nachzuweisen (Abb. 1).

Im System $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ist eine Tieftemperatur-(T- oder L-) Modifikation bekannt, die durch kurzzeitiges Tempern des Glases bei Temperaturen unterhalb 430°C zu erhalten ist [16]. Nach übereinstimmenden Untersuchungen [17, 18] besteht diese Modifikation hauptsächlich aus Disilicatanionen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

Mit der Probe 8 wurde eine Probe synthetisiert, die entsprechend den röntgenographischen Ergebnissen der T-Modifikation [17, 19] entspricht und nach Aussagen des TMS-Verfahrens aus 70% $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ und 20% SiO_4^{4-} -Anionen aufgebaut ist. Im NMR-Spektrum der Probe 8 sind 4 Signale nachzuweisen (Tab. 2). Aufgrund der chemischen Verschiebung und des mit dem TMS-Verfahren nach-

Tabelle 2 Anionenkonstitution und ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung kristalliner Bleisilicate

Pb-Silicat Nr. (s. Tab. 1)	Anionenkonstitution ^{a)} (% SiO_2)		Chemische Verschiebung/ppm (rel. Intensität)	
1	SiO_4^{4-} 30% $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 68% Rest: $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$		-74,4(30)	-86,7-87,8(70)
2	$[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ kettenförmiges Polysilicat		-92,7	
3	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 90% Rest: SiO_4^{4-} $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$		-77,1(19)	-81,2(43) -84,2(38)
4	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 80%		-94,4	
5	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 80%		-94,3(93)	-97,0(7)
6	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 52% $[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ 30%		-94,4(58)	-96,7(42)
7	$[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ 74% $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 22%		-94,5(22)	-96,8(78)
8	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 70% SiO_4^{4-} 20% Rest: $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$		-72,6-74,5(17) -83,4(39)	-78,7(44)
9	SiO_4^{4-} ~30% $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ~30% $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ ~30% Rest: $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{8-}$ + unbek.		-72,0-74,5(35) -83,9-86,2(39) -94,4(26)	-81,3
10	$[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ >70% $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 4%		-84,1(33) -94,3(29)	-86,5(38)

a) Ermittelt durch Trimethylsilylierung und Molybdatmethode

gewiesenen $\text{SiO}_4^{4-}/\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ -Verhältnisses sind die Signale bei $-72,6$ und $-74,5$ ppm nichtäquivalenten Q^0 -Gruppen des Monosilicatanteils und die Signale bei $-78,7$ und $-83,4$ ppm zwei nichtäquivalenten Q^1 -Gruppen des Disilicats zugeordnet worden.

Durch Tempern eines Bleisilicatglases der Zusammensetzung $1,5 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$ wurde das kristalline Produkt **9** erhalten, das nach Ergebnissen des TMS-Verfahrens zu etwa gleichen Teilen (% SiO_2) aus Mono-, Di- und kettenförmigen Tetrasilicatanionen besteht. Die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung dieser Probe sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des Bleisilicats **9** wurden 6 Signale nachgewiesen, von denen die beiden Signale bei tiefstem Feld ($-72,0$; $-74,5$ ppm) wieder nichtäquivalenten Q^0 -Einheiten der Monosilicatanionen (s. Probe 8) zugeordnet wurden. Das intensitätsstarke Signal bei $-81,3$ ppm ist auf der Grundlage der bisher dargestellten Ergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit den Q^1 -Einheiten des Disilicats zuzuschreiben und das Signal bei $-94,4$ ppm den Q^2 -Mittelgruppen

des Tetrasilicats, das damit etwa die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie das Signal der Q^2 -Einheiten des Viererrings. Die Q^1 -Einheiten des Tetrasilicats werden sehr wahrscheinlich durch die Signale bei $-83,9$ bzw. $-86,2$ ppm repräsentiert.

Auf der Grundlage dieser Signalzuordnung ergaben sich aus den Signalintensitäten etwa gleiche Anteile des Mono-, Di- und Tetrasilicats, was sich in guter Übereinstimmung mit den quantitativen Resultaten des Anionenaufbaus der Probe 9 (Tab. 1) befindet.

Im System $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ist ein kristallines Bleisilicat bekannt, das aufgrund analoger röntgenographischer Daten mit dem natürlichen Mineral Alamosit [12] und der Ergebnisse der Molybdatmethode [20] als kettenförmiges Polysilicat der Formel $[\text{PbSiO}_3]_x$ identifiziert wurde. Von diesem kristallinen Bleisilicat $[\text{PbSiO}_3]_x$, hergestellt durch Tempern des Glases $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, wurde bereits von LIPPMAN u. Mitarb. [7] ein NMR-Spektrum publiziert, das drei nahezu intensitätsgleiche Signale aufweist. Die Wiederholung der NMR-Untersuchung an der Probe 10 (Tab. 1) führte zu einem mit den früheren Ergebnissen übereinstimmenden Spektrum aus drei Signalen (Tab. 2). Das Signal bei $-94,3$ ppm kann problemlos den Q^2 -Mittelgruppen des kettenförmigen Polysilicats zugeordnet werden. Die beiden um etwa $8-10$ ppm nach tieferem Feld verschobenen Signale befinden sich formal bereits in einem Resonanzbereich, der für Q^1 -Einheiten in Bleisilicaten (Nr. 1, 3, 8, 9) beobachtet wurde. Aufgrund der bereits mehrfach beschriebenen Nicht-äquivalenz bestimmter Baugruppen einer Struktur und der im folgenden Abschnitt diskutierten Tieffeldverschiebung und zunehmenden Verschiebungsdifferenz der Signale mit abnehmendem PbO/SiO_2 -Verhältnis der Bleisilicate ist derzeit nicht auszuschließen, daß auch die bei $-84,1$ und $-86,5$ ppm liegenden Signale nichtäquivalenten Q^2 -Mittelgruppen des kettenförmigen Polysilicats zuzuordnen sind.

Diskussion

Werden die beobachteten chemischen Verschiebungen entsprechend den getroffenen Zuordnungen zusammengefaßt, so ergeben sich die in Abb. 2 dargestellten Bereiche für die drei Typen von Q^n -Gruppen.

Aus Abb. 2 wird erkennbar, daß bei den Bleisilicaten die Bereiche für Q^0 und Q^1 aneinander grenzen und die Bereiche für Q^1 und Q^2 eine deutliche Überlappung zeigen. Das steht im Gegensatz zu den an Alkali- und Erdalkalisilicaten

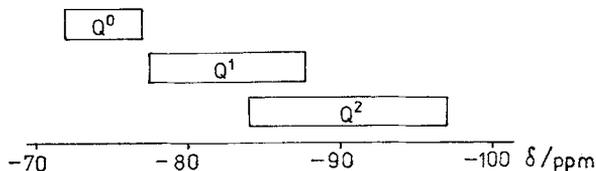


Abb. 2 Bereiche der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung δ für SiO_4 -Baugruppen (Q) in kristallinen Bleisilicaten

gemachten Beobachtungen [8, 22], wonach für ein und dasselbe Kation bisher keine Überlappungen der Bereiche festgestellt wurden. Betrachtet man diesen zunächst unerwarteten Befund näher, so zeigt sich, daß bei konstantem n mit zunehmendem PbO/SiO_2 -Verhältnis eine Hochfeldverschiebung der Q^n -Signale eintritt. Besonders deutlich wird das beim Vergleich der Silicate mit molaren PbO/SiO_2 -Verhältnissen von 1 und 2, hier verschieben sich die für Q^2 -Gruppen gemessenen Werte von etwa -84 ppm auf Werte um -97 ppm. Es liegt daher nahe, diesen Effekt mit den spezifischen Bindungsverhältnissen der Bleisilicate in Zusammenhang zu bringen. Während in Alkali- und Erdalkalisilicaten die Kationen in der Regel Koordinationszahlen von ≥ 6 besitzen und somit die Kation-Sauerstoff-Bindung vorwiegend ionischer Natur ist, weisen die Bleikationen in den untersuchten Verbindungen Koordinationszahlen zwischen 3 und 5 auf [9–12]; die Blei-Sauerstoff-Bindungen besitzen demnach einen hohen kovalenten Bindungsanteil. Erhöhung des Bleigehaltes bedeutet damit auch eine deutliche Veränderung der Bindungsverhältnisses innerhalb der Q^n -Gruppe und der beobachtete Trend ordnet sich in die schon früher beobachtete Hochfeldverschiebung für Q^n -Gruppen mit zunehmendem Kovalenzgrad der Kation-Sauerstoff-Bindung ein [8, 23, 24].

Neben der mit zunehmendem PbO/SiO_2 -Verhältnis beschriebenen Hochfeldverschiebung der NMR-Signale kristalliner Bleisilicate wird auch eine Zunahme der Verschiebungsdifferenz nichtäquivalenter Si-Atome ein und derselben Baugruppe beobachtet. Beispielsweise beträgt die Verschiebungsdifferenz nichtäquivalenter Q^1 -Einheiten des Disilicats bei den Molverhältnissen $4 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2 = 1,1$ ppm; $3,16 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2 = 3,0$ ppm und $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2 = 4,7$ ppm. Damit werden im System $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ die größten bisher beobachteten Verschiebungsdifferenzen nichtäquivalenter Q^1 -Atome beobachtet. Das Beispiel des kristallinen $[\text{PbSiO}_3]_x$ [10] zeigt, daß auch nichtäquivalente Q^2 -Mittelgruppen-Si-Atome Verschiebungsdifferenzen von 8–10 ppm aufweisen können. Ursache für diese Besonderheit im Bleisilicatsystem ist möglicherweise die leichte Bildung bzw. der Abbau von $[\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}]_x$ -Polyedern in Abhängigkeit vom PbO/SiO_2 -Verhältnis und das gleichzeitige Vorliegen von Blei-Sauerstoff-Polyedern unterschiedlichen Kondensationsgrades.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Identifizierung der verschiedenen Modifikationen des $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Wie schon SMART [18] bemerkte, unterscheiden sich die Pulverdiffraktogramme der von ihm mit M' und H bezeichneten Modifikationen des $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$ untereinander und von einer dritten, mit M bezeichneten Form sehr wenig, so daß die Gefahr einer unrichtigen Identifizierung der Proben bestand. Zur Klärung dieses Problems wurden die Proben 4 bis 7 eingehend röntgenographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß nur die Probe 4 eine reine Phase war, die Bestimmung der Gitterkonstanten ergab eine Übereinstimmung mit den Werten von SMART für die H -Form, lediglich die Werte für a_0 zeigen signifikante Abweichungen (vgl. Tab. 1). Die Proben 5, 6 und 7 erwiesen sich als Gemische dieser Phase mit einer zweiten Phase. Diese Phase dominiert in Probe 7,

Tabelle 3 Nomenklatur der Silicate 2 PbO · SiO₂

diese Arbeit	SMART [18]	GÖTZ [17]	BILLHARDT [25]
1,213 nm-Form	H	M	M ₁
1,225 nm-Form	M'	H	H
Gemische beider Formen	M	M+H	M ₂

ihre Gitterkonstanten wurden gleichfalls bestimmt und ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den von SMART für die M'-Form angegebenen Werten. Tab. 1 bekräftigt die Feststellung von SMART, daß beide Formen sich hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Betrachtet man die widersprüchlichen Angaben in der Literatur (BILLHARDT [25], SMART [28]) so ergibt sich, daß offensichtlich sowohl die Angaben der Herstellungsbedingungen als auch die d-Werte von Pulveraufnahmen nicht für eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Modifikation ausreichen. Wir schlagen daher vor, die Gitterkonstante in Richtung der c-Achse als sicheres Unterscheidungsmerkmal zu verwenden, damit ergibt sich die in Tab. 3 angegebene Konkordanz.

Eine dritte Phase, die der von SMART mit M bezeichneten Phase entsprechen sollte war bei unseren Versuchen nicht nachweisbar. Daraus wird geschlossen, daß diese Phase ein Gemisch der 1,213 nm und der 1,225 nm-Form ist. Eine genaue Prüfung der von SMART angegebenen d-Werte der Phasen M, M' und H bestätigte die Auffassung einer additiven Mischung aus M' und H.

Die TMS- und Molybdatuntersuchungen beider Modifikationen hinsichtlich ihres Anionenaufbaues ergaben für die 1,213 nm-Form Cyclotetrasilicatanionen und für die 1,225 nm-Form überwiegend kettenförmiges Polysilicat. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch sowohl zu Arbeiten von SMART, der für beide Phasen Cyclotetrasilicat angibt, als auch mit eigenen Untersuchungen [17], in denen diese beiden Phasen mit umgekehrter Nomenklatur bezeichnet wurden (s. Tab. 3). Die nunmehr übereinstimmenden Ergebnisse bezüglich der Cyclotetrasilicat-Anionenkonstitution der 1,213 nm-Form erlauben — wie erwähnt — die zwanglose Zuordnung des NMR-Signals der Probe 4 bei $-94,4$ ppm zu den Q²-Gruppen des Vierrings. Der M'-Modifikation (in [17] identisch mit „H'“) ist entsprechend Abb. 1 ein einzelnes Signal bei $-96,8$ ppm zuzuordnen. Die nur geringe chemische Verschiebungsdifferenz von 2 ppm zur Q²-Gruppe des Vierrings in Probe 4 und des linearen Tetrasilicates in Probe 9 macht sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Signal auch um eine Q²-Gruppe handelt.

Derzeit läßt sich mit der NMR allein noch nicht entscheiden, ob die Q²-Gruppen der 1,225 nm-Form aufgrund der Röntgenstruktur ebenfalls wie in der 1,213 nm-Form Cyclotetrasilicatanionen zuzuordnen sind, die sich jedoch in ihrer Geometrie (Bindungswinkel und Bindungsabstände) voneinander deutlich unterscheiden müßten (GRIMMER [29]) oder aber kettenförmigen Polysilicatanionen, wie sie mit TMS- und Molybdat-Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wurden. Die bei konstantem PbO/SiO₂-Verhältnis beobachtete Hochfeldverschiebung der

Q²-Gruppe der 1,225 nm-Form könnte für ein Polysilicat sprechen, die relativ geringe Verschiebungsdifferenz zum Q² im Vierring ließe aber auch diese Variante zu.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Konstitution der jeweiligen Kristallisationsprodukte sehr empfindlich von den Herstellungsbedingungen abhängt, so ist es z. B. von entscheidender Bedeutung, ob vom Glas oder von einer Schmelze ausgegangen wird. Des weiteren spielen zusätzliche Einflußfaktoren wie Korngröße, Schmelzvergangenheit des Glases, Abschreckregime, Verunreinigungen und Ofenatmosphäre eine wichtige Rolle, die nur schwer zu kontrollieren sind. Hier bietet sich die ²⁹Si-NMR als Methode zur schnellen Charakterisierung der Reaktionsprodukte an. Für einen analytischen Einsatz der ²⁹Si-NMR zur Untersuchung von kristallinen Bleisilicaten bedeutet das, daß eine Zuordnung der Signale nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung des PbO:SiO₂-Verhältnisses sinnvoll ist. LIPPMAN u. Mitarb. [7] bestimmten für ein 1:1-Glas eine chemische Verschiebung von -85 ppm, für ein 2:1-Glas -80 ppm und für ein 4:1-Glas -76 ppm. Diese Gläser sind nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit demnach vorwiegend aus Q², Q¹ bzw. Q⁰-Gruppen aufgebaut. FUJIO und OGINO [26] nahmen die ²⁹Si-NMR-Spektren von Bleisilicatgläsern ohne MAS-Technik auf, das Aussehen ihrer Spektren wird demzufolge von Anisotropieeffekten geprägt. Die von ihnen vorgenommene Linienzerlegung vernachlässigt die Anisotropie der ²⁹Si-chemischen Verschiebung und liefert daher keine aussagekräftigen Resultate.

Ungeachtet der noch geringen Anzahl definierter Bleisilicate und einzelner noch offener Probleme ermöglichen die ²⁹Si-NMR-Untersuchungen an kristallinen Bleisilicaten in Kombination mit chemischen Verfahren weitergehende Aussagen zur Anionenkonstitution dieser Verbindungen. Eine umfassende und eindeutigere Konstitutionsermittlung ist durch die Hinzunahme von ²⁰⁷Pb-Festkörper-Spektren [27] zu erwarten. Erste Messungen [28] zeigten, daß zwar infolge der hohen Anisotropie der ²⁰⁷Pb-chemischen Verschiebung sehr breite Linien mit allen daraus erwachsenden experimentellen Problemen resultieren, daß aber durch geeignete Maßnahmen diese Schwierigkeiten überwunden werden können.

Experimentelles

Probenherstellung

Die allgemeinen Herstellungsbedingungen der kristallinen Bleisilicate sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Detaillierte Angaben sind in [17, 20, 21] enthalten. Die Bleisilicate 2 und 3 wurden erstmalig unter den nachfolgenden Bedingungen hergestellt.

Probe 2: 2 g feingemörstertes 2 PbO · SiO₂-Glas wurden mit 30 ml wäßriger NaOH (pH: 14) versetzt und in einem Drehautoklaven 23 h bei 150°C zur Reaktion gebracht. Der Feststoff wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Analyse der Probe: 3,6 PbO · 1 SiO₂ (Molverhältnis). Alkali wurde nur in Spuren nachgewiesen.

Probe 3: Zu 20 ml 1 M Natriumsilicatlösung (Molverhältnis Na/Si = 2) wurden unter Rühren 80 ml 1 M Pb(NO₃)₂-Lösung zugegossen. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 2 M NaOH auf pH = 10 eingestellt und im Drehautoklaven 6,5 h bei 150°C behandelt. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Analyse: 3,16 PbO ·

1 SiO₂ · 4,1 H₂O. Auf der Basis der mit dem TMS-Verfahren durchgeführten Konstitutionsanalyse (90% Disilicatanionen) kommt dem Bleisilicat 3 annähernd die Formel [Pb₂O]₃Si₂O₇ · ~8 H₂O zu.

Einzelheiten über das verwendete Trimethylsilylierungsverfahren werden in den Arbeiten [3, 20] mitgeteilt.

²⁹Si-Festkörper-NMR

Die ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektren wurden bei 39,74 MHz mit einem Hochauflösungsfestkörper-spektrometer CXP 200 (Bruker-Physik) aufgenommen, das mit einem Aspect-2000 Datensystem ausgerüstet war. Die Rotationsgeschwindigkeit (MAS-Technik) betrug etwa 3 kHz, die Rotoren (Delrin) waren vom Andrew-Type. Charakteristische Aufnahmebedingungen (einfache FT-Technik) waren: Länge der Hochfrequenzimpulse 3 µs (40°), Wiederholzeiten 1 sec, Zahl der Akkumulation 1000. Die Justierung des Spektrometers erfolgte mit dem festen Trimethylsilylester des Doppelvier-ringsilicates (Q₃M₈). Diese Verbindung diente gleichzeitig als sekundärer Standard, indem die isotype ²⁹Si-Verschiebung der Trimethylsilylgruppen gleich +11,5 ppm gesetzt wurde. Alle Werte sind bezogen auf den primären Standard TMS, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld. Es wurden keine Suszeptibilitätskorrekturen vorgenommen, in Abhängigkeit von der Linienbreite und dem Signal/Rausch-Verhältnis liegt der Fehler der Meßwerte zwischen 0,2 und 1,5 ppm.

Röntgenographische Untersuchungen

Von sämtlichen untersuchten Proben wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt (λ₀ = 0,15418 nm, Kameraradius 125,6 mm), als Standard wurde Pb(NO₃)₂ (a₀ = 0,78568 nm) verwendet. Die Gitterkonstanten wurden aus mindestens 15 eindeutig indizierbaren Reflexen mittels eines least-square-Verfahrens berechnet.

Die Autoren danken Frau U. BÖTTCHER für die sorgfältige Durchführung präparativer und analytischer Arbeiten und Frau I. BUSCH für die gewissenhafte Auswertung der Guinieraufnahmen.

Literatur

- [1] CALHOUN, H. P.; MASSON, C. R.: in: Review on Si, Ge, Sn and Pb compounds, Tel-Aviv, Israel: Freund Publishing House 1981, Bd. 5, S. 153.
- [2] DENT GLASSER, L. S.; LACHOWSKI, E. E.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 973.
- [3] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; EBERT, R.; LIPPMAA, E.; ALLA, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15.
- [4] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ÚJSZÁSZY, K.; ENGELHARDT, G.; FAHLKE, B.; VARGHA, A.: Z. anorg. allg. Chem. **484** (1982) 7.
- [5] CALHOUN, H. P.; MASSON, C. R.; JANSEN, M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 575.
- [6] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. (Veszprem) **5** (1977) 155.
- [7] LIPPMAA, E.; SAMOSON, A.; MÄGI, M.; TEEÄÄR, R.; SCHRAML, J.; GÖTZ, J.: J. Non-Cryst. Solids **50** (1982) 215.
- [8] GRIMMER, A.-R.: Dissertation B, AdW der DDR 1987.
- [9] KATO, K.: Acta Crystallogr. **338** (1982) 37.
- [10] DENT GLASSER, L. S.; HOWIE, R. A.; SMART, R. M.: Acta Crystallogr. **B 37** (1981) 303.
- [11] KATO, K.: Acta Crystallogr. **B 36** (1980) 2539.
- [12] BOUCHER, M. L.; PEACOR, D. R.: Z. Kristallogr. **126** (1968) 98.
- [13] HIROTA, K.; HASEGAWA, Y. T.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **54** (1981) 754.
- [14] GRIMMER, A.-R.; VON LAMPE, F.; MÄGI, M.; LIPPMAA, E.: Cem. Congr. Res. **15** (1985) 467.
- [15] GRIMMER, A.-R.; VON LAMPE, F.; MÄGI, M.; LIPPMAA, E.: Monatsh. Chem. **114** (1983) 1053.
- [16] SMART, R. M.; GLASSER, F. P.: J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 378.
- [17] GÖTZ, J.; HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: J. Non-Cryst. Solids **20** (1978) 413.
- [18] SMART, R. M.; GLASSER, F. P.: Phys. Chem. Glasses **19** (1978) 95.

- [19] GÖTZ, J.; HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 29.
[20] HOEBBEL, D.; GÖTZ, J.; VARGHA, A.; WIEKER, W.: J. Non-Cryst. Solids **69** (1984) 149.
[21] GÖTZ, J.; HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: J. Non-Cryst. Solids **22** (1976) 391.
[22] GRIMMER, A.-R.; MÄGI, M.; HÄHNERT, M.; STADE, H.; SAMOSON, A.; WIEKER, W.; LIPPMAA, E.: Phys. Chem. Glasses **25** (1984) 105.
[23] LIPPMAA, E.; MÄGI, M.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A.-R.: J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 4889.
[24] MÄGI, M.; LIPPMAA, E.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A.-R.: J. Phys. Chem. **88** (1984) 1518.
[25] BILLHARDT, H. W.: Glastechn. Ber. **42** (1969) 498.
[26] FUJII, T.; OGINO, M.: J. Non-Cryst. Solids **64** (1984) 287.
[27] BRAY, J. P.; LEVENTHAL, M.; HOOPER, H. O.: Phys. Chem. Glasses **6** (1965) 113.
[28] GRIMMER, A.-R.; HOEBBEL, D.; SAMOSON, A.: unveröff. Messungen.
[29] GRIMMER, A.-R.: Chem. Phys. Lett, **119** (1985) 416.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1986.

Anschr. d. Verf.: Dr. A.-R. GRIMMER, Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW d. DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Dr. J. GÖTZ, Prag (ČSSR), Gemeinsames Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen AdW u. d. Chemischen Hochschule

Dr. M. MÄGI, Tallinn (UdSSR), Inst. f. Chemische Physik u. Biophysik der Estnischen AdW