

DK 539.17.013.001.5:666.113.31'28'273

Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Alkali-Borosilicatgläsern

Von JOACHIM SCHEERER, Mainz, WERNER MÜLLER-WARMUTH, Ispra (Italien), und HUBERT DUTZ, Mainz

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, aus dem C.C.R. der EURATOM, Ispra (Italien), und dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 18. September 1972)

Mit Hilfe der magnetischen ^{11}B -Kernresonanz wurde in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern der relative Anteil von Bor in Dreier- und Viererkoordination bestimmt. Es wurde eine bevorzugte Zuordnung des Alkalimetalloxids zu den Borgruppen beobachtet, wobei bis zu einer bestimmten Sättigungskonzentration jedes hinzugefügte Sauerstoffatom die Umgebung zweier Boratome von Dreier- in Viererkoordination umwandelt. Der maximal mögliche Anteil von Boratomen mit

der Koordinationszahl 4 ist größer als in Alkaliboratgläsern und steigt mit wachsendem Silicatgehalt. Das Mischen mehrerer Alkalimetalle hat keinen meßbaren Einfluß auf die Borkoordination. Die Abnahme der Linienbreite der Resonanz der (BO_4) -Gruppen mit steigendem SiO_2 -Gehalt weist auf eine statistische Verteilung der Bor- und Siliciumpolyeder hin.

Nuclear magnetic resonance investigations of alkali borosilicate glasses

The relative proportions of three and four co-ordinated borons in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses were determined by ^{11}B nuclear magnetic resonance. A preferred association of the alkali oxide with the boron groups was observed by which each added oxygen transformed, up to a particular saturation concentration, the surroundings of two three coordinated to four coordinated borons. The maximum possible

fraction of four coordinated borons is greater than in alkali borate glasses and increases with increasing silica content. The addition of more alkali has no measurable effect on the boron co-ordination. The decrease in the line width of the BO_4 resonance with increasing silica content is related to a statistical distribution of the boron and silicon polyhedra.

Etude par résonance magnétique nucléaire de verres de borosilicates alcalins

La résonance magnétique nucléaire du ^{11}B permet de déterminer les parts respectives du bore tricoordonné et tétracoordonné dans les verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. On observe un ordonnancement préférentiel de l'oxyde alcalin par rapport au groupe bore. Jusqu'à une certaine concentration de saturation, chaque atome d'oxygène ajouté modifie l'environnement de deux atomes de bore tri- à tétracoordonnés. La part maximale possible des atomes de bore tétracoordonnés est alors

plus haute que dans les verres aux borates alcalins et elle croît lorsque la teneur en silicate est augmentée. Le mélange de plusieurs métaux alcalins n'exerce pas d'influence notable sur la coordination du bore. La diminution de la largeur de raie de la résonance des groupes (BO_4) lorsque la teneur en SiO_2 augmente indique une distribution statistique des polyèdres de bore et de silicium.

Obwohl SiO_2 und B_2O_3 in jedem Mischungsverhältnis Gläser bilden, ist die Struktur von Borosilicatgläsern noch nicht genau bekannt. Bekannt sind Zusammensetzungsbereiche im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, in denen Phasentrennung auftritt. Die Borphase wird aus BO_3 -Dreiecken und BO_4 -Tetraedern gebildet, die Silicatphasen aus SiO_4 -Tetraedern. Wie die Bor- und Siliciumionen in nichtentmischten Gläsern verteilt sind, darüber ist die Diskussion noch nicht abgeschlossen. Die Zugabe von Alkalimetalloxid kann insofern einen Beitrag zur Strukturaufklärung leisten, als sich die Frage stellt, ob die auf diese Weise eingeführten Sauerstoffionen Trennstellen in der Silicatstruktur erzeugen, ob sie vorwiegend einen Koordinationswechsel der Borionen herbeiführen, oder ob beide oder noch andere Effekte auftreten.

Bor in Dreier- und Viererkoordination läßt sich an Hand der charakteristischen Form seiner magnetischen Kernresonanzspektren gut unterscheiden [1 bis 4]. Die ebene Konfiguration mit der Koordinationszahl 3 ergibt als Folge der Unsymmetrie in der umgebenden Ladungsverteilung eine in zweiter Ordnung aufgespaltene NMR-Zentrallinie. Hingegen führt die wesentlich symmetrischere BO_4 -Tetraederanordnung zu einer viel engeren, vorwiegend nur dipolar verbreiterten Resonanz der Borkerne. Die durch Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung erzeugten Satellitenübergänge sind in beiden Fällen unbeobachtbar weit verschmiert, so daß sich aus dem Intensitätsvergleich der Zentrallinien das Verhältnis Z_3/Z_4 der Anzahl der Boratome in Dreier- zu der in Viererkoordination bestimmen läßt. Zur Charakterisie-

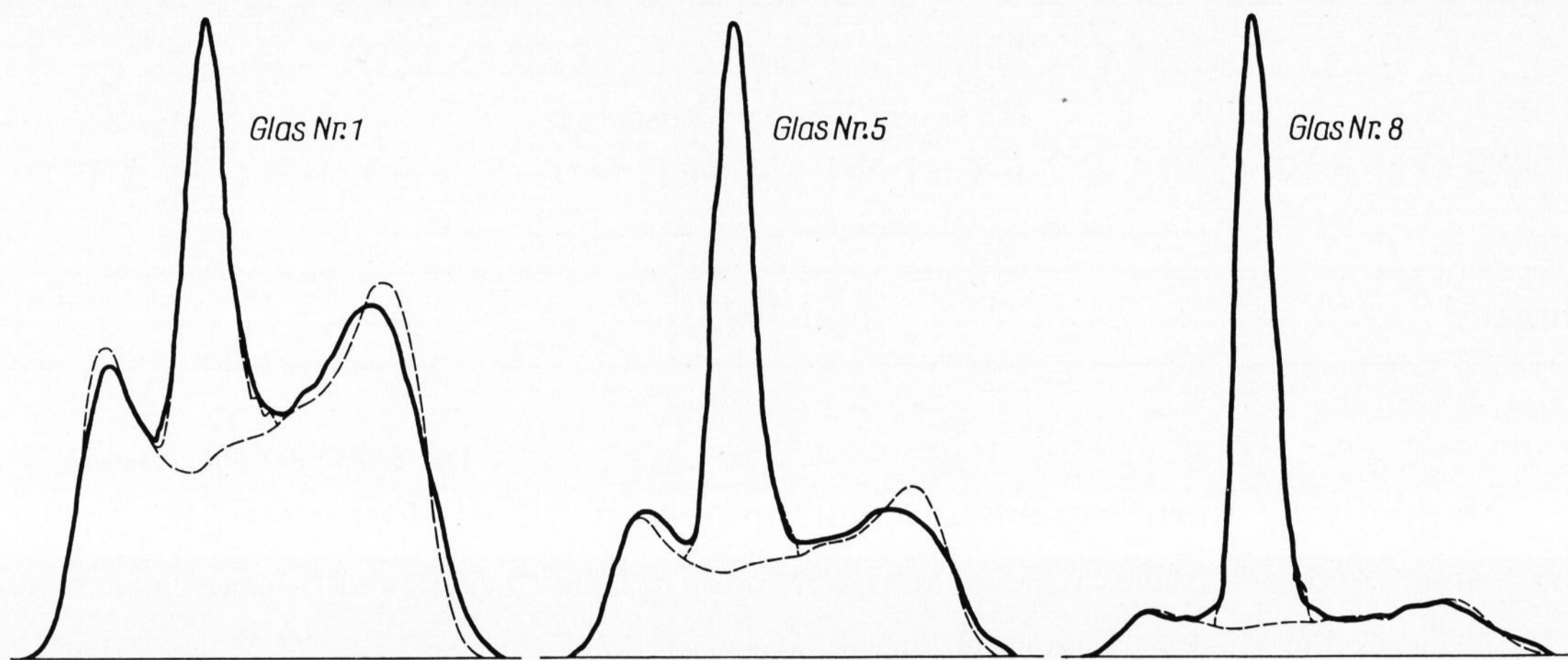


Bild 1. ^{11}B -Kernresonanzspektren der Gläser Nr. 1, 5 und 8 (siehe Tabelle 1). Gestrichelt: Die durch Computersimulation erhaltene Anpassung durch Überlagerung eines B_2O_3 - und eines BAsO_4 -Spektrums.

Die Bestimmung der Borkoordination in Gläsern hat sich die Verhältniszahl N_4 für den relativen Anteil der Boratome mit KZ 4 eingebürgert

$$N_4 = \frac{Z_4}{Z_3 + Z_4}$$

Die vorliegende Arbeit benutzt diese Methode, um an Natrium-Borosilicatgläsern die Borkoordination als Funktion des Silicatanteils und des Alkalimetalloxidgehaltes zu ermitteln. Weitere Information über die Struktur dieser Gläser liefern Messungen der ^{11}B -Linienbreite der zu (BO_4) -Tetraedern gehörenden Resonanzlinie.

1. Experimentelle Einzelheiten und Auswerteverfahren

Sämtliche Messungen wurden an einem volltransistorisierten selbstgebauten Breitlinien-Kernresonanzspektrometer bei einer Frequenz von etwa 10 MHz durchgeführt. Das Spektrometer arbeitet mit einer aus handelsüblichen Leistungsteilern aufgebauten Hochfrequenz-Brückenordnung, die für die Untersuchungen dieser Arbeit auf Absorption und kleine Amplitude abgeglichen wurde. Die im Niederfrequenzteil phasenempfindlich gleichgerichteten Signalspannungen werden auf Bandbreiten bis etwa 0,01 Hz reduziert und mit einem Signalspeichergerät (CAT = Computer of Average Transients) registriert. Dieses Gerät ermöglicht zur Empfindlichkeitssteigerung, d. h. im vorliegenden Falle

zur besonders guten Wiedergabe der Kurvenformen, Langzeitmessungen durch beliebig häufige Aufnahmen der Spektren mit Speicherung und Summierung. Die im CAT gespeicherten Signale wurden schließlich digital auf Lochstreifen gestanzt und mit Computerhilfe analysiert, integriert und gezeichnet.

Zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses wurde ein früher angegebenes Verfahren [4] benutzt, bei dem auf digitalem Wege mit Hilfe eines Computers die Meßkurven eines B_2O_3 -Glases mit Bor in Dreierkoordination und eines Kristallpulvers mit Viererkoordination (BAsO_4) überlagert werden. Iterativ werden Höhe und Breite der beiden Vergleichskurven so lange variiert, bis an den 400 Stützstellen die Summe aus den Quadraten der Abweichungen zwischen dem künstlich erzeugten Überlagerungsspektrum und der zu analysierenden Meßkurve einen minimalen Wert erreicht hat. Hierbei wird auch die Lage der Extrema der beiden addierten Referenzlinien verschoben, wie es für die bestmögliche Simulation erforderlich ist. Das Verhältnis der Flächen der erzeugten Vergleichskurven ist gleich dem gesuchten Quotienten Z_3/Z_4 . Dieses Verfahren vermeidet bei älteren Arbeiten auftretende Fehler, die von Absolut Eichungen und von unterschiedlichen apparativen Einstellungen herrühren.

Beispiele von Meßkurven mit deren Computersimulation zeigt Bild 1. Glas Nr. 1 (links) enthält mehr Bor in Dreierkoordination, Glas Nr. 8 (rechts) hingegen mehr in Viererkoordination.

Tabelle 1. Experimentelle Ergebnisse der N_4 -Bestimmung an Natrium-Borosilicatgläsern

Glas Nr.	B_2O_3 in Mol-%	SiO_2 in Mol-%	Na_2O in Mol-%	N_4
1	60	30	10	0,19
2	54	26	20	0,38
3	50	25	25	0,47
4	43,4	21,6	35	0,55
5	30	60	10	0,35
6	26	54	20	0,64
7	25	50	25	0,67
8	21,6	43,4	35	0,64

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Bestimmung von N_4 an Natrium-Borosilicatgläsern sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Gruppe von Gläsern (lfd. Nr. 1 bis 4) enthält SiO_2 und B_2O_3 im Mol-%-Verhältnis von 1:2, die zweite Gruppe (Nr. 5 bis 8) im Verhältnis 2:1. Um zu prüfen, ob die Ersetzung eines Alkalimetalloxids durch ein anderes Einfluß auf die Borkoordination hat, wurden einige weitere Gläser mit Lithium und Caesium an Stelle von Natrium untersucht. Tabelle 2 gibt Messungen an siliciumfreien Gläsern wieder, die mit bekannten Ergebnissen an binären Alkaliboratgläsern gut übereinstimmen. Aus einem Vergleich dieser Daten geht hervor, daß das spezifische Alkalimetallion und der „Misch-

alkaliefekt“ sich nicht auf die Borkoordination auswirken.

Zur Diskussion der Ergebnisse sind in Bild 2 die N_4 -Werte nach Tabelle 1 als Funktion des Verhältnisses X der Mole Na_2O zur Anzahl der Mole B_2O_3 aufgetragen. Die offenen Kreise charakterisieren zum Vergleich Messungen an Alkaliboratgläsern ohne Silicium. Die in dieses Bild eingezeichnete Gerade beschreibt den theoretischen N_4 -Verlauf unter der Annahme, daß jedes durch das Alkalimetalloxid hinzugefügte Sauerstoffion die Koordinationszahl zweier Borionen von 3 in 4 umwandelt.

Das an Hand von Bild 2 zu interpretierende Ergebnis ist in dreifacher Hinsicht bemerkenswert. Einmal folgen die Meßwerte unterhalb $X \approx 0,5$ im Rahmen der Fehlergrenze der eingezeichneten Geraden. Sämtliche mit dem Alkalimetalloxid eingeführten Sauerstoffionen bewirken also einen Koordinationswechsel von Bor. Zum zweiten wächst der maximal mögliche Anteil von Bor in Viererkoordination von etwa 45% bei siliciumfreien Gläsern auf 55% (Molverhältnis SiO_2 zu B_2O_3 gleich 1:2) bzw. 67% (Molverhältnis 2:1) in Borosilicatgläsern. Schließlich wird in der Glasreihe mit dem höchsten SiO_2 -Anteil im Gegensatz zu den binären Alkaliboratgläsern nach Erreichen eines Maximalwertes mit steigendem Na_2O -Gehalt keine Abnahme von N_4 mehr beobachtet.

Bei nicht zu hohen Alkalimetallkonzentrationen verhalten sich demnach Alkali-Borosilicatgläser bezüglich der Koordinationszahl der Boratome wie Alkaliboratgläser: Jedes hinzugefügte Sauerstoffatom wandelt die Koordination von zwei Boratomen, einerlei ob SiO_2 anwesend ist oder nicht. Das Vorhandensein des Silicats wird bei höheren Na_2O -Konzentrationen sichtbar. Während N_4 im Alkaliboratglas oberhalb von etwa 30 Mol-% Alkalimetalloxid langsamer wächst, ein Maximum durchläuft und schließlich wieder stark abnimmt, entstehen mit steigendem SiO_2 -Anteil weitere BO_4 -Gruppen, und N_4 behält schließlich einen konstanten Wert. Dieser Einfluß des SiO_2 spricht gegen das Modell einer vollständigen Phasentrennung, das an sich mit dem Verhalten bei niedrigen Alkalimetalloxidkonzentrationen verträglich wäre. Vielmehr dürfte man eine weitgehend statistische Verteilung von Silicium- und Borpolyedern erwarten, bei der die (SiO_4) -Tetraeder die Neuentstehung von Gruppierungen um Bor mit der Koordinationszahl 3 verhindern.

Diese Vorstellung wird durch Messungen der Breite der engen ^{11}B -Resonanz gestützt, die von Bor in Viererkoordination herrührt. Diese Linienbreite (Bild 3) hängt vom SiO_2/B_2O_3 -Verhältnis ab und steigt ein wenig mit der Na_2O -Konzentration. Bei der verwendeten Meßfrequenz sind Beiträge der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung zur Linienbreite weitgehend vernachlässigbar. Die Breite ist damit durch das dipolare lokale Magnetfeld bestimmt, das magnetische Nachbarkerne am Orte der Boratome erzeugen. Als solche kommen die Kerne von Alkalimetallionen in nächster Nachbarschaft der Sauerstoffschale und benachbarte Borkerne in Frage, da die mit größter Häufigkeit vorkommenden Sauerstoff- und Siliciumisotope unmagnetisch sind. Messungen der Temperaturabhängigkeit der ^{11}B -Resonanz zeigten indessen unterhalb der Transformationstemperatur praktisch keinen Einfluß der Alkalimetallkationendiffusion, obwohl die Korrelationszeiten für diese Bewegung

Tabelle 2. Experimentelle Ergebnisse der N_4 -Bestimmung an gemischten Alkaliboratgläsern

B_2O_3 in Mol-%	Na_2O in Mol-%	Li_2O in Mol-%	Cs_2O in Mol-%	N_4
91,8	8,2	—	—	0,09
83,5	16,5	—	—	0,20
67	33	—	—	0,46
67	16,5	16,5	—	0,47
67	0	16,5	16,5	0,42
67	0	33	—	0,43

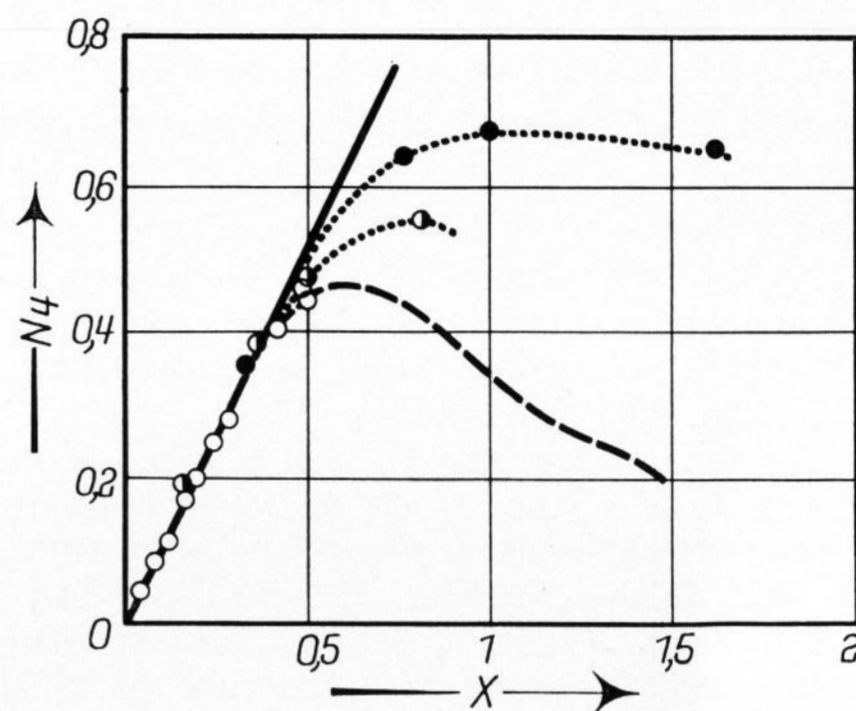


Bild 2. N_4 als Funktion des Mol-%-Verhältnisses X von Alkalimetalloxid zu B_2O_3 nach Tabelle 1: ● Mol-%-Verhältnis SiO_2/B_2O_3 gleich 2; ○ Mol-%-Verhältnis gleich $1/2$. ○ sind Meßpunkte an silicatfreien Gläsern nach Tabelle 2 und Tabelle 2 von [4]. Gestrichelt: binäre Alkaliboratgläser nach BRAY und O'KEEFE [3].

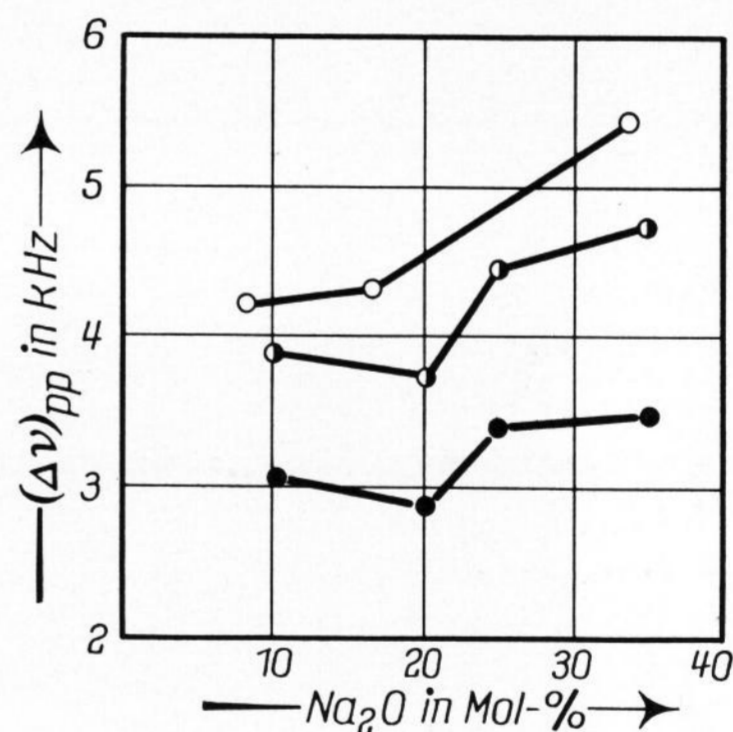


Bild 3. ^{11}B -Kernresonanz-Linienbreiten (Frequenzabstand $(\Delta\nu)_{pp}$ der Extrema der 1. Ableitung) als Funktion des Natriumoxidgehaltes für binäre Natriumsilicatgläser (○) und für Natrium-Borosilicatgläser mit einem Mol-%-Verhältnis (SiO_2/B_2O_3) von 2 (●) und $1/2$ (○).

genügend kurz sind. Daraus kann geschlossen werden, daß die Linienbreite weitgehend durch gegenseitige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Borkerne allein bestimmt wird.

Die kräftigere Reduzierung der Linienbreite als Funktion des SiO_2 -Gehaltes zeigt, daß in den Alkali-Borosilicatgläsern keine Phasentrennung stattgefunden hat, auch nicht in submikroskopischen Bereichen; denn sonst hätten die drei Kurven in Bild 3 innerhalb der Meßgenauigkeit gleich verlaufen müssen. Die Ergebnisse deuten vielmehr auf eine statistische Verteilung von (BO_4) - und (SiO_4) -Tetraedern hin. Mit wachsendem Siliciumgehalt werden immer mehr Ecken der Bortetraeder nicht mit weiteren Borpolyedern, sondern mit (SiO_4) -Tetraedern geteilt. Dadurch nimmt die mittlere

Zahl benachbarter Boratome und damit die Intensität der lokalen Felder ab.

Eine Abschätzung des durch SiO_2 erzeugten Effektes auf die (BO_4) -Linienbreite läßt sich unter der vereinfachenden Annahme durchführen, daß nur Boratome für die Linienbreite verantwortlich sind, die sich mindestens ein Sauerstoffatom mit dem betrachteten Bortetraeder teilen, und daß innerhalb einer Glasprobe alle Borkerne die gleiche Bor-Nachbarschaft haben. Ohne Silicium werden im Mittel $n_0 = 4$ nächstbenachbarte Borkerne angenommen. Durch das Vorhandensein von (SiO_4) -Gruppen reduziert sich die Zahl der Bor-Nachbarn auf n , das sich dann aus dem Linienbreitenverhältnis in Bild 3 bestimmen läßt. Die zweiten Momente der Kernresonanzlinien sind nämlich unter diesen Voraussetzun-

gen n_0 bzw. n proportional. Damit ist n/n_0 ungefähr gleich dem Quadrat des Verhältnisses der Linienbreiten. Man erhält bei etwa 35 Mol-% Na_2O für Gläser mit dem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ von $1:2/n = 3$ und für solche mit dem Molverhältnis $2:1/n = 1,6$. Diese aus den Linienbreiten abgeleiteten Werte für die nächsten Bor-Nachbarn entsprechen gerade einer vollkommen statistischen Verteilung der Bor- und Siliciumpolyeder.

Die Autoren möchten auch an dieser Stelle noch einmal der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, danken, ohne deren frühzeitige Förderung der Kernresonanzuntersuchungen an Gläsern die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

3. Literatur

- [1] 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.
- [2] SVANSON, S.-E.; FORSLIND, E. und KROGH-MOE, J.: Nuclear magnetic resonance study of boron co-ordination in potassium borate glasses. *J. phys. Chem.* **66** (1962) S. 174 bis 175. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 484.]
- [3] 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.]
- [4] MÜLLER-WARMUTH, W.; POCH, W. und SIELAFF, G.: Bestimmung der mittleren Koordinationszahl des Bors in $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern aus dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 5 – 7.
- [5] MÜLLER-WARMUTH, W.; KRÄMER, F. und DUTZ, H.: Nuclear magnetic resonance studies on motional processes in glasses. IX. Internationaler Glaskongreß, Versailles 1971. *Wissenschaftl. u. techn. Vorträge*. S. 303 – 318.

73R0677