

Fourier-Kernresonanzuntersuchungen an ^{10}B und ^{11}B in wässriger Lösung

B. W. Epperlein, O. Lutz und A. Schwenk

Physikalisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Z. Naturforsch. **30 a**, 955–958 [1975]; eingegangen am 12. Juni 1975)

Fourier Transform NMR Studies of ^{10}B and ^{11}B in Aqueous Solutions

The ratios of the Larmor frequencies of ^{10}B and ^2H and of ^{11}B and ^{10}B have been measured with the NMR method and a magnetic moment has been calculated for ^{10}B in the $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -ion. For this, an investigation of the dependence of the NMR signals of ^{10}B and ^2H on the concentration of some boron salts in solutions of H_2O and D_2O was necessary. Using hyperfine interaction constants from literature, the hyperfine structure anomaly $^{10}/^{11}$ of boron in the $^2\text{P}_{1/2}$ atomic ground state has been calculated. A difference in the magnetic shielding between the isotopes ^{10}B and ^{11}B in different compounds could not be detected.

I. Einleitung

Systematische Kernresonanzuntersuchungen sind durch die Einführung der Fourier-Spektroskopie^{1, 2} an praktisch allen Kernen möglich geworden. Insbesondere die Untersuchung von Kernen mit schwachen Signalen, z. B. ^{33}S ³ und ^{43}Ca ⁴, ist dadurch mit erträglichem Zeitaufwand gelungen. Da bei solchen Kernen meist nur vereinzelte und ungenaue Hinweise über Larmor-Frequenz, magnetisches Moment und Abhängigkeit der Larmor-Frequenz und Linienbreite von der chemischen Umgebung bekannt sind, ist die erste Aufgabe bei der Untersuchung solcher Kerne, durch systematische Messung und Variation verschiedener Parameter Kenntnisse über die Eigenheiten der Signale zu ermitteln, um mögliche Anwendungen auf spezielle Probleme abwägen zu können. Aufgrund des zur Verfügung stehenden Multikernspektrometers⁵ sind systematische Untersuchungen der Elemente in den einzelnen Gruppen des Periodensystems möglich, soweit die zugehörigen Kerne einen Kernspin besitzen. Über die Alkalien, Erdalkalien, IIb-Gruppe und Halogene sind in der Zwischenzeit viele Kernresonanzdaten bekannt geworden.

Auch über die Kerne der in der vorliegenden Arbeit in Frage stehenden IIIa-Gruppe ist zum Teil reichhaltiges Material vorhanden: ^{10}B , ^{11}B (Ref. 6), ^{27}Al (Ref. 7), ^{69}Ga , ^{71}Ga (Ref. 7–8), ^{113}In , ^{114}In (Ref. 9–10) und ^{203}Tl , ^{205}Tl (Ref. 11–13). ^{10}B ist in dieser Reihe der Kern mit dem schwächsten Kern-

signal; die Empfindlichkeit für ^{10}B ist nur $3,9 \cdot 10^{-3}$ im Vergleich zu der Empfindlichkeit für Protonen bei gleichem Magnetfeld und gleicher Zahl der Kerne pro Volumeneinheit. Demgemäß ist ^{10}B bisher wenig untersucht worden.

Insbesondere über die Abhängigkeit der Larmor-Frequenz von der Konzentration und Art von Salzen in wässriger Lösung ist für ^{10}B (und auch für ^{11}B) wenig bekannt. Dies ist aber für die Angabe eines magnetischen Moments notwendig, da das hierfür zu messende Larmor-Frequenz-Verhältnis $\nu(^{10}\text{B})/\nu(^2\text{H})$ von der chemischen Umgebung abhängt; für die Ermittlung des magnetischen Momentes sollte eine solche Umgebung gefunden werden, wie sie auch für andere Kerne üblich ist.

Ein besonderes Merkmal der IIIa-Gruppe ist das Auftreten von Isotopenpaaren mit Kernspin. Das genaue Verhältnis der Larmor-Frequenzen eines Isotopenpaares wird bei der Ermittlung der Hyperfeinstrukturanomalie¹⁴ benötigt; solche Messungen wurden mit großer Genauigkeit für Ga¹⁵, In¹⁵ und Tl¹² durchgeführt. Ferner besteht hier in dieser Gruppe unter Umständen die Möglichkeit, einen primären Isotopieeffekt¹⁶ zu beobachten.

II. Meßtechnik

Sämtliche Kernresonanzuntersuchungen wurden mit einem Bruker Impulsspektrometer (B-KR 322 s) in Verbindung mit einem Varian-12-Zoll-Magneten bei konstant gehaltenem Magnetfeld¹⁷ $B = 1,807$ Tesla durchgeführt. Die NMR-Signale wurden mit einem Hewlett-Packard-Signal-Analyzer (5480) bis zum gewünschten Signal/Rauschverhältnis aufsum-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Lutz, Physikalisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

miert, auf Lochstreifen ausgegeben und im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen fouriertransformiert und ausgewertet.

Die Impulsfolgefrequenz wurde bei nahezu allen Messungen so gewählt, daß das NMR-Signal zwischen 2 HF-Pulsen vollständig abklingt (Fall 1 in Ref. ²). Nur bei den Fluoroboratlösungen geringer Konzentration wurde aufgrund langer Relaxationszeiten zweckmäßigerweise die Quadriga-Methode angewandt ¹⁸. Sämtliche Messungen erfolgten in Zylinderproben mit einem Außendurchmesser von 10 mm bei einer Proben temperatur von (301 ± 2) K.

Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu einem äußeren Standard gemessen. Sie werden angegeben als $\delta = \nu_{\text{Probe}} - \nu_0$, ein positiver Wert entspricht einer Verschiebung zu höherer Frequenz bei konstantem Feld. Suszeptibilitätskorrekturen wurden nicht durchgeführt, da sie gegenüber anderen Fehlern zu vernachlässigen sind.

Die für die NMR-Untersuchungen wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Kerne ^2H , ^{10}B und ^{11}B sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Wichtige Kernresonanzdaten der Kerne ^2H , ^{10}B und ^{11}B .

	^2H	^{10}B	^{11}B
Natürliche Häufigkeit (%)	0,015	18,83	81,17
Spin	1	3	3/2
Magnetisches Moment (μ_N)	0,8574	1,800	2,688
Quadrupolmoment (10^{-24} cm^2)	0,0028	0,08	0,04
Resonanzfrequenz (MHz) bei 1,807 Tesla	11,810	8,267	24,684
Empfindlichkeit in 1-molaler wäßriger Lösung (Proton=1)	$9,6 \cdot 10^{-3} *$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

* ^2H -Signalamplitude in D_2O bezogen auf ^1H -Resonanz in H_2O .

III. Bestimmung der Larmor-Frequenzverhältnisse $\nu(^{10}\text{B})/\nu(^2\text{H})$ und $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B})$

Zur Berechnung des magnetischen Moments von ^{10}B wurden abwechselnd die Larmor-Frequenzen von ^{10}B und ^2H in derselben Probe bei konstantem Magnetfeld gemessen; es mußte nur die Einstrahlfrequenz und die Abstimmung am Probenkopf geändert werden. Die Probensubstanz war eine NaBO_2 -

Lösung in D_2O der Konzentration 0,026 Mole Salz pro Mol Lösungsmittel. Der Mittelwert aus 57 Messungen ist in Tab. 2 angegeben.

Zur Untersuchung der Hyperfeinstrukturanomalie $^{10}\text{A}^{11}$ und des primären Isotopieeffektes der magnetischen Abschirmung wurden die Frequenzverhältnisse von ^{11}B zu ^{10}B einerseits in einer 0,89 molalen H_3BO_3 -Lösung, andererseits in einer 1,35 molalen NaBO_2 -Lösung in D_2O gemessen. Die Mittelwerte von je 60 Messungen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Gemessene Larmor-Frequenzverhältnisse.

Kerne	Frequenzverhältnis *	Probe	Konz. (molal)
1. $\nu(^{10}\text{B})/\nu(^2\text{H})$	0,699 882 76 (22)	$\text{NaBO}_2, \text{D}_2\text{O}$	1,35
2. $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B})$	2,986 318 3 (9)	$\text{H}_3\text{BO}_3, \text{D}_2\text{O}$	0,89
3. $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B})$	2,986 317 6 (8)	$\text{NaBO}_2, \text{D}_2\text{O}$	1,35

* Der angegebene Fehler ist die zweifache Standardabweichung der Einzelmessung.

Für die ^{10}B - und ^{11}B -Resonanz in NaBO_2 und die ^2H -Resonanz in D_2O wurden Linienbreiten zwischen 10 Hz und 20 Hz beobachtet, was größtenteils an der Inhomogenität des Magnetfeldes lag. Für die Borsäure wurden Linienbreiten von 60 Hz gemessen. Das Signal/Rauschverhältnis war in jedem Fall besser als 40. Der von Ting und Williams ¹⁹ angegebene Wert für das Frequenzverhältnis $\nu(^{10}\text{B})/\nu(^2\text{H}) = 0,699 94 (4)$ liegt etwas außerhalb der Fehlergrenzen des in Tab. 2 unter Nr. 1 angegebenen Wertes. Auch der Wert von Brouwer und Petch ²⁰ $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B}) = 2,986 29 (2)$ stimmt mit den Werten 2. und 3. in Tab. 2 nicht überein (siehe auch Kapitel VI). Die Probensubstanz von beiden Messungen war eine wäßrige NaBO_2 -Lösung.

IV. Chemische Verschiebungen

Es wurde die Abhängigkeit der Larmor-Frequenzen der ^{10}B -Resonanz einiger wäßriger Borsalzlösungen von der Konzentration und der Art des Salzes untersucht. Abbildung 1 zeigt die gemessenen Verschiebungen. Während die einzelnen Boratgruppen (z. B. Metaborate) gegeneinander recht große Verschiebungen aufweisen, treten innerhalb dieser Gruppen keine oder nur geringfügige Effekte auf. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei anderen Oxyanionen beobachtet worden, z. B. bei ^{33}S in SO_4^{--} (Ref. ³), ^{35}Cl in ClO_4^- (Reference ²¹).

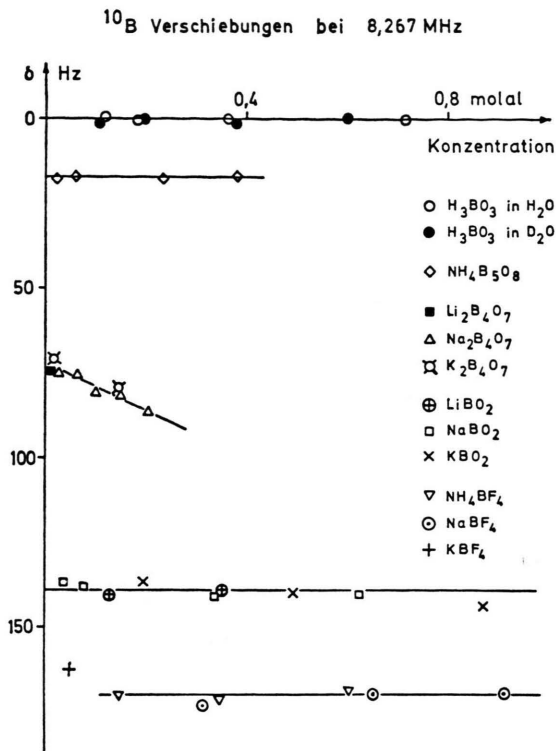


Abb. 1. Chemische Verschiebungen der ^{10}B -Resonanz bei 8,267 MHz in verschiedenen Borsalzen in wäßriger Lösung als Funktion der Konzentration. Die Borsäure H_3BO_3 wurde willkürlich als Nullpunkt gewählt. Referenzprobe war eine 1,4 molale NaBO_2 -Lösung, der Meßfehler ist kleiner als die eingezeichneten Punkte.

Das läßt vermuten, daß sich der Resonanzkern in einer stabilen Umgebung befindet, z. B. einer Tetraederumgebung wie bei den Fluoroboraten oder auch den Metaboraten, die in wäßriger Lösung vollständig in das Metallkation und in ein $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Ion dissoziieren. Bei den Polyboraten bildet sich zusätzlich undissoziierte Borsäure, was auch der Grund für die konzentrationsabhängige chemische Verschiebung bei den Metaboraten sein dürfte.

Die Linienbreiten der ^{10}B -Resonanz waren in solchen symmetrischen Umgebungen erwartungsgemäß schmal und betragen ca. 20 Hz, was größtenteils durch die Inhomogenität des Magnetfeldes bedingt war.

V. Magnetisches Moment von ^{10}B

Die Untersuchung der chemischen Verschiebung ergab für NaBO_2 innerhalb des Meßfehlers (0,5 ppm) keine Abhängigkeit der Larmor-Frequenz von der

Konzentration. Auch die ^2H -Resonanz zeigte keine meßbare Verschiebung bei Zugabe von NaBO_2 . Somit erhält man mit dem gemessenen Frequenzverhältnis $\nu(^{10}\text{B})/\nu(^2\text{H})$ und mit Hilfe des Verhältnisses $\nu(^2\text{H})/\nu(^1\text{H}) = 0,153\,506\,083\,(60)$ von Smaller²² und dem unkorrigierten magnetischen Moment des Protons im Wasser $\mu_{\text{P}} = 2,7927\,740\,(11)\,\mu_{\text{N}}$ von Cohen und Taylor²³ das für diamagnetische Abschirmung der Elektronen unkorrigierte magnetische Moment des ^{10}B -Kerns in einer $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Umgebung:

$$|\mu(^{10}\text{B in B}(\text{OH})_4^-)| = 1,800\,271\,(1)\,\mu_{\text{N}}.$$

Berücksichtigt man die diamagnetische Korrektur von $3,6 \cdot 10^{-4}$ für Bor²⁴, so ergibt sich in $\text{B}(\text{OH})_4^-$

$$|\mu(^{10}\text{B})_{\text{kor.}}| = 1,800\,63\,(2)\,\mu_{\text{N}}.$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit einem früheren Wert von Brouwer und Petch²⁰.

VI. Primärer Isotopieeffekt der magnetischen Abschirmung bei ^{10}B und ^{11}B

Zur Untersuchung des sogenannten primären Isotopieeffekts der magnetischen Abschirmung¹⁶ ist das Kernpaar ^{10}B und ^{11}B besonders geeignet, denn diese Kerne haben stark verschiedene Spins und magnetische Momente; zudem ist die relative Massendifferenz größer als bei dem Kernpaar ^{14}N und ^{15}N , welches hinsichtlich dieses Effektes schon mehrfach untersucht wurde²⁵⁻²⁷, und außerdem lassen sich leicht Verbindungen finden, die große chemische Verschiebungen zueinander aufweisen und außerdem schmale Linien zeigen, was aufgrund der hohen erforderlichen Genauigkeit wichtig ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Larmor-Frequenzverhältnisse direkt durch Beobachten der ^{10}B - und ^{11}B -Resonanz gemessen. Durch Vergleich der Larmor-Frequenzverhältnisse 2. und 3. in Tab. 2 erhält man innerhalb des Meßfehlers keinen primären Isotopieeffekt.

Während der Durchführung dieser Experimente wurde eine Untersuchung von McFarlane²⁸ bekannt, bei der der primäre Isotopieeffekt an ^{10}B und ^{11}B mit der Kern-Kern-Doppelresonanzmethode gemessen wurde. Dabei wurde die Auswirkung der Einstrahlung der ^{10}B - bzw. ^{11}B -Resonanzfrequenz auf die ^1H - bzw. ^{19}F -Resonanzlinie im BH_4^- - bzw. BF_4^- -Ion beobachtet und damit die Frequenzverhältnisse

$\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B})$ in der BH_4^- - und BF_4^- -Umgebung bestimmt: $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B}) [\text{BH}_4^-] = 2,986\,317\,62(6)$, $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B}) [\text{BF}_4^-] = 2,986\,317\,29(6)$. Der Unterschied beider Frequenzverhältnisse betrug $(0,11 \pm 0,03)$ ppm, wobei über die Art des Fehlers nichts bekannt ist.

VII. Hyperfeinstrukturanomalie $^{10}\Delta^{11}$ (HFSA)

Die HFSA von Gallium $^{69}\Delta^{71}$ (siehe ¹⁵), Indium $^{113}\Delta^{115}$ (siehe ¹⁵) und Thallium $^{203}\Delta^{205}$ (siehe ¹⁴) in den Zuständen $^2\text{P}_{3/2}$ und $^2\text{P}_{1/2}$ ist gut bekannt. Lew und Title ²⁹ haben das Verhältnis der A-Faktoren von ^{10}B und ^{11}B im $\text{P}_{1/2}$ -Grundzustand gemessen und ihren Wert mit dem entsprechenden Verhältnis der g-Faktoren von Brouwer und Petch ²⁰ verglichen. Eine HFSA konnte innerhalb einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ nicht festgestellt werden.

Nachdem in Kap. V gezeigt wurde, daß das neu gemessene Frequenzverhältnis $\nu(^{11}\text{B})/\nu(^{10}\text{B})$ innerhalb des angegebenen Fehlers von $2,7 \cdot 10^{-7}$ unab-

hängig von der magnetischen Abschirmung ist, kann dieses direkt gemessene, genauere Verhältnis zur Neubestimmung der HFSA von Bor herangezogen werden. Mit dem Wert von Lew und Title ²⁹ für das Verhältnis der A-Faktoren im $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand $A(^{11}\text{B})/A(^{10}\text{B}) = 2,986\,30(3)$ errechnet sich eine HFSA

$$^{10}\Delta^{11}(^2\text{P}_{1/2}) = 0,0006(10)\%.$$

Da eine neue genauere Messung der A-Faktoren im $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand nur am ^{11}B durchgeführt wurde ³⁰, kann eine genauere Bestimmung der HFSA $^{11}\Delta^{10}$ im $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand zunächst nicht erfolgen. Auch im $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand ist ein genügend genauer Wert für den A-Faktor von ^{10}B unseres Wissens noch nicht bekannt.

Herrn Prof. Dr. H. Krüger danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. Ebenso sind wir Herrn Dr. A. Nolle für manche aufschlußreiche Diskussion zu Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise Mittel zur Verfügung.

- ¹ R. R. Ernst u. W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 39 [1966].
- ² A. Schwenk, *Z. Phys.* **213**, 482 [1968].
- ³ O. Lutz, A. Nolle u. A. Schwenk, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1370 [1973].
- ⁴ O. Lutz, A. Schwenk u. A. Uhl, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1534 [1973].
- ⁵ O. Lutz u. A. Nolle, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1577 [1972].
- ⁶ J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR Spectroscopy*, Vol. **22**, 970, Pergamon Press, London 1966.
- ⁷ J. W. Akitt, *Ann. Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. **V a**, 465, Pergamon Press, New York and London 1972.
- ⁸ A. Fratiello, R. E. Lee u. R. E. Schuster, *Inorg. Chem.* **9**, 82 [1970].
- ⁹ M. Rice u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **106**, 953 [1957].
- ¹⁰ T. H. Cannon u. R. E. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1378 [1966].
- ¹¹ H. S. Gutowsky u. B. R. McGarvey, *Phys. Rev.* **91**, 81 [1953].
- ¹² E. B. Baker u. L. W. Burd, *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 238 [1963].
- ¹³ J. J. Dechter u. J. I. Zink, *Chem. Comm.* **1974**, 96.

- ¹⁴ G. H. Fuller u. V. W. Cohen, *Table of Hyperfine-Structure Anomalies*, ORNL-4591 [1970].
- ¹⁵ O. Lutz, A. Nolle u. A. Uhl, *Z. Physik* **248**, 159 [1971].
- ¹⁶ H. Krüger, O. Lutz, A. Nolle, A. Schwenk u. G. Stricker, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 484 [1973].
- ¹⁷ J. Kaufmann u. A. Schwenk, *Z. Angew. Physik* **21**, 527 [1966].
- ¹⁸ A. Schwenk, *J. Mag. Res.* **5**, 376 [1971].
- ¹⁹ H. Ting u. D. Williams, *Phys. Rev.* **89**, 595 [1953].
- ²⁰ W. Brouwer u. H. W. Petch, *Can. J. Phys.* **36**, 632 [1958].
- ²¹ J. Blaser, O. Lutz u. W. Steinkilberg, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 71 [1972].
- ²² B. Smaller, *Phys. Rev.* **83**, 812 [1951].
- ²³ E. R. Cohen u. B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 663 [1973].
- ²⁴ W. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 [1941].
- ²⁵ A. Nolle, *Dissertation Tübingen* 1973.
- ²⁶ J. D. Ray, *J. Chem. Phys.* **40**, 3440 [1964].
- ²⁷ E. D. Becker, R. B. Bradley u. R. Axenrod, *J. Mag. Res.* **4**, 136 [1971].
- ²⁸ W. McFarlane, *J. Mag. Res.* **10**, 98 [1973].
- ²⁹ H. Lew u. R. W. Title, *Can. J. Phys.* **38**, 868 [1960].
- ³⁰ J. Engelhard, *Diplomarbeit Bonn* 1968.