

La³⁺ vorzuliegen. Man sollte eine Abnahme der Chlorid-Ionen-Leerstellen und damit eine Reaktionshemmung erwarten, was anfänglich auch zutrifft. Bei höheren Zusätzen wird die Reaktion aber erleichtert. Das ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß nunmehr Blei-Kationen über vermehrt entstandene Kationen-Leerstellen beweglich werden. Kürzlich hat G. Eulitz in unserem Laboratorium durch Überführungsmessungen zeigen können, daß im lanthan-dotierten Bleichlorid auch die Blei-Ionen beweglich werden.

Schlußbetrachtung

Im ganzen ergibt sich, daß mehrere Faktoren berücksichtigt werden müssen, um Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Oberflächenchemie, Katalyse und Festkörperreaktion zu konstruieren, die der experimen-

tellen Prüfung standhalten. Durch Dotierung kann die Leitfähigkeit verschoben und aus der Verschiebung der Leitfähigkeit können physikalisch begründete Schlüsse hinsichtlich der besetzten und unbesetzten Elektronenzustände gezogen werden. Bei der chemischen Reaktion, die man am dotierten Festkörper ablaufen läßt, muß durch kinetische Untersuchungen zunächst festgestellt werden, welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Erst wenn dies geschehen ist, zeigt sich, daß logisch einheitliche Zusammenhänge zwischen dem Leitvermögen eines Festkörpers und den chemischen Eigenschaften bestehen. Der Gewinn aus solchen Untersuchungen ist, daß man Auskünfte über die Elektronenbesetzung der Festkörperzustände und damit auch über die elektronische Natur der chemischen Festkörperreaktion erhält.

Eingegangen am 13. März 1962 [A 258]

Herstellung und Reaktionen des Cyclooctatriens

VON DR. W. SANNE UND DR. O. SCHLICHTING

HAUPTLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK AG.,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Cyclooctatrien, durch Reduktion aus Cyclooctatetraen oder durch Diels-Alder-Reaktion und intramolekulare Wurtz-Fittig-Synthese aus Butadien zugänglich, enthält zwei aktivierte Methylengruppen. Sein Doppelbindungssystem kann unter Diels-Alder-Reaktion, Epoxidierung, Halogenierung usw. reagieren. Dichlorcarben addiert sich transannular zu einem Bicyclononan.

Herstellung

Cyclooctatrien wurde erstmals von Willstätter aus Pseudopelletierin dargestellt [1].

Bei der katalytischen Hydrierung des Cyclooctatetraens erhielten W. Reppe und Mitarbeiter [2] je nach den Bedingungen Cyclooctan oder Cycloocten. Bisher war es nicht möglich, auf diesem Wege auch zum Cyclooctadien oder Cyclooctatrien zu gelangen.

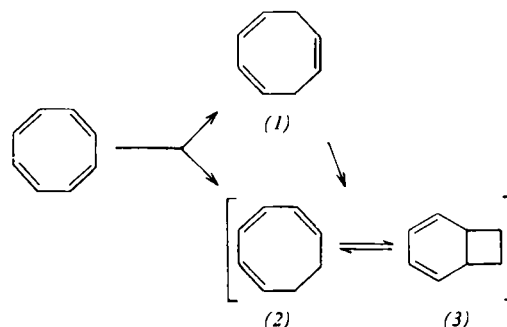
Die partielle Reduktion des Cyclooctatetraens unter Absättigung nur einer Doppelbindung ist mehrfach beschrieben worden [3]. In der Regel entstehen Gemische der beiden isomeren Cyclooctatriene (1) und (2).

[1] R. Willstätter et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3442 (1911); 48, 5518 (1915).

[2] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 12 (1948).

[3] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 560, 15 (1948); A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 (1950); 74, 4867 (1952); US-Pat. 2644848 (1950), General Anilin (L. E. Craig); US-Pat. 2644849 (1951), General Anilin (L. E. Craig u. I. J. Ressa); L. E. Craig, R. M. Eloffson u. I. J. Ressa, J. Amer. chem. Soc. 75, 481 (1953); US-Pat. 2700021 (1950), General Anilin (R. M. Eloffson); W. O. Jones, J. chem. Soc. (London) 1954, 1808; Th. Kauffmann, H. Hacker, Ch. Kosel u. W. Schoeneck, Angew. Chem. 72, 918 (1960); K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950); V. D. Azatjan, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 98, 403 (1954).

Das Gleichgewichtsgemisch aus (2) und (3) läßt sich auch aus Butadien durch eine Diels-Alder-Synthese darstellen [4].



Vornehmlich zum 1.3.6-Cyclooctatrien (1) führt die Reduktion von Cyclooctatetraen mit einem Überschuß von Zinkstaub, der mit Kupfer aktiviert ist, in wäßriger Suspension bei mäßig erhöhten Temperaturen und allmählicher Zugabe von 0,05 bis 0,2 Äquivalenten Alkalilauge

[4] K. Alder u. H. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954).

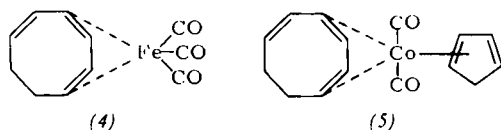
[5]. Bei der Destillation des Gemisches im Vakuum erhält man 85–90 % 1.3.6-Cyclooctatrien neben 5–10 % des 1.3.5-Isomers.

1.3.6-Cyclooctatrien

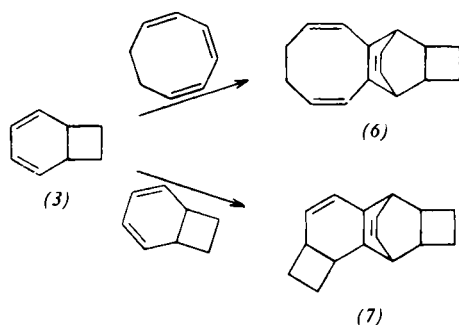
624 g Cyclooctatetraen, 1250 g Alkohol, 200 g Wasser und 500 g Zinkstaub (91 % Zn) werden unter Rühren auf 70 °C erwärmt. 40 g 40-proz. Natronlauge werden im Laufe von etwa 2 Stunden unter Rühren eingetropft, wobei die Temperatur 80 °C nicht übersteigen soll. Nach weiterem halbstündigem Rühren wird auf Raumtemperatur gekühlt, das Reaktionsgemisch in 8000 g Wasser gegeben und die obere Schicht abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 625 g rohes Trien (98,5 %). Rektifizieren liefert 562 g (84 %) 1.3.6-Cyclooctatrien ($K_{p58} = 64\text{--}65\text{ °C}$; $n_D^{25} = 1,5056$) und 51 g (8,1 %) 1.3.5-Cyclooctatrien ($K_{p58} = 71\text{ °C}$; $n_D^{25} = 1,5236$).

1.3.6-Cyclooctatrien (1) lagert sich bei höherer Temperatur oder bei Anwesenheit von Alkali in 1.3.5-Cyclooctatrien (2) um, das seinerseits im Gleichgewicht mit Bicyclo[4,2,0]octa-2.4-dien (3) steht. Beide Formen sind durch eine intracyclische Dien-Synthese bzw. einen Retrodien-Zerfall miteinander verbunden.

Die isomeren Triene lassen sich durch Kristallisation ihrer Silbernitrat-Addukte trennen [6]. Andere Schwermetallkomplexe können durch Umsetzung mit Eisen-carbonyl [7] (4) oder mit Cyclopentadienyl-cobalt-dicarbonyl [8] (5) hergestellt werden.



Aus den bei der Destillation des Cyclooctatriens in kleinen Mengen entstehenden polymeren Substanzen wurde ein dimeres Cyclooctatrien (6) isoliert. Die gleiche Verbindung bildet sich beim Erhitzen des 1.3.5-Cyclooctatriens (2). Das UV-Spektrum deutet darauf hin, daß die Doppelbindungen im Dimer nicht konjugiert sind. Die Perhydrierung führt unter Verbrauch von 3 Mol Wasserstoff zu einem tetracyclischen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$. Ein weiteres Dimer (7) erhält man beim Erhitzen der isomeren Cyclooctatriene in Gegenwart von Basen. Es



[5] DBP 1034626 (1956), BASF (O. Schlichting u. W. Sanne); Brit. Pat. 773 225 (1954), British Oxygen Co.

[6] W. O. Jones, J. chem. Soc. (London) 1954, 1808.

[7] A. Nakamura u. N. Hagihara, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 82, 1390 (1961).

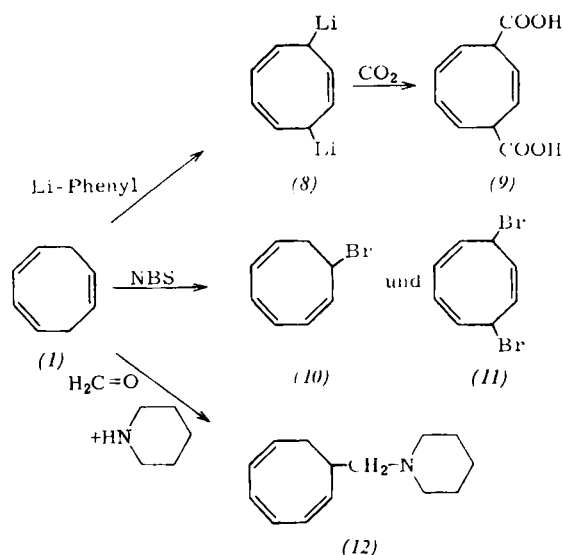
[8] A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan, 34, 452 (1961).

nimmt bei der Perhydrierung nur zwei Mol Wasserstoff unter Bildung eines gesättigten pentacyclischen Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{24}$ auf.

Im Gegensatz zum Cyclooctatetraen, dessen Umsetzungen vielfach in die Bicyclo[4,2,0]octan-Reihe führen, bleibt der Achtring bei den Umsetzungen des Cyclooctatriens in der Regel erhalten.

Reaktionen der Methylengruppen

Beide Methylengruppen des 1.3.6-Cyclooctatriens sind durch die benachbarten Doppelbindungen aktiviert. Ein quasi-aromatischer Zustand, wie er beim Cyclopentadien durch Abgabe eines Protons oder beim Cycloheptatrien durch Abgabe eines Hydrid-Ions [9] entstehen kann, ist nicht möglich. 1.3.6-Cyclooctatrien gibt daher mit Lithiumphenyl eine Lithiumverbindung (8), die mit Kohlendioxyd zur Cyclooctatrien-dicarbonsäure (9) umgesetzt werden kann [10].



Auch mit N-Bromsuccinimid (NBS) reagiert 1.3.6-Cyclooctatrien sehr leicht, mitunter explosionsartig zu Mono- (10) und Dibromcyclooctatrien (11). Die Verbindungen spalten schon bei Raumtemperatur Bromwasserstoff ab und nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Bei der Aminomethylierung des 1.3.6-Cyclooctatriens, z. B. mit Formaldehyd und Piperidin, entsteht unter Allylverschiebung Piperidinomethyl-cyclooctatrien (12).

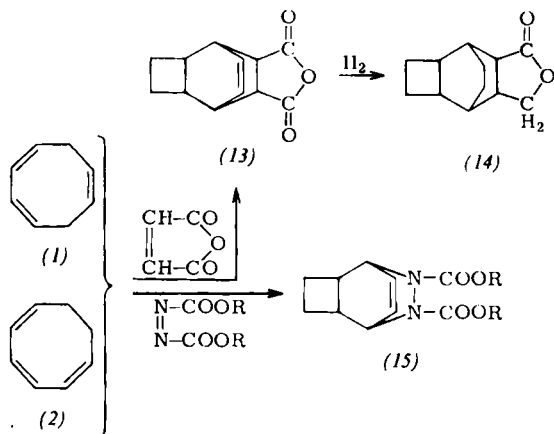
Diels-Alder-Reaktionen

Als cyclische Diene reagieren die isomeren Cyclooctatriene mit dienophilen Komponenten analog dem Cyclooctatetraen in ihrer Bicycloform. Aus beiden Trienen entsteht das gleiche Addukt, z. B. mit Maleinsäureanhydrid (13) und mit Azodicarbonsäureester (15).

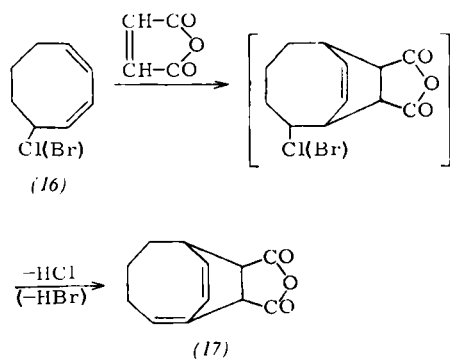
[9] W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).

[10] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 15 (1948).

Das Addukt (13) läßt sich durch katalytische Hydrierung in ein γ -Lacton (14) überführen [11]. Dagegen entstehen Addukte mit unversehrtm Achtring, z. B. (17), wenn man 5-Halogencyclooctadien (16) mit Maleinsäureanhydrid umsetzt. Wahrscheinlich lagert sich



das Dienophil an das Halogencyclooctadien an; die anschließende Abspaltung eines Mols Halogenwasserstoff ergibt, entgegen der Bredtschen Regel [12], eine Doppelbindung, die in Konjugation zu der im Primäraddukt steht.



Während das Addukt aus Bromcyclooctadien einen Schmelzpunkt von 304 °C besitzt, schmilzt das aus Chlorcyclooctadien bei 135 °C. Ob dieser Unterschied auf das Vorliegen räumlicher Isomere zurückgeführt werden kann, wurde bisher nicht untersucht.

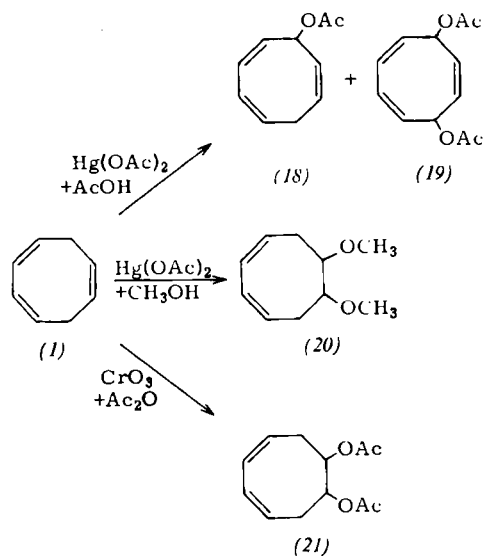
Oxydation

1.3.6-Cyclooctatrien wird durch Quecksilber(II)-acetat bei Anwesenheit von Eisessig in Allylstellung zur Mono- (18) und Diacetoxy-Verbindung (19) oxydiert. Eine Hydroxylierung der isolierten Doppelbindung findet statt, wenn Quecksilber(II)-acetat in Methanol oder Chromtrioxyd in Essigsäureanhydrid einwirkt. Es entstehen die Verbindungen (20) bzw. (21). Mit Schwefeltrioxyd-Dioxan erhält man aus 1.3.6-Cyclooctatrien eine bicyclische Sulfonsäure.

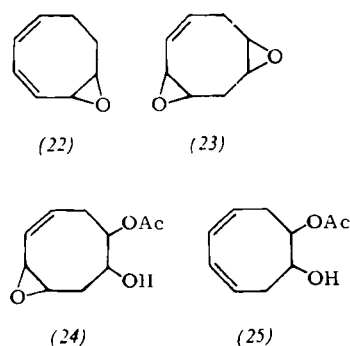
[11] DBP 1018856 (1956) BASF (W. Sanne).

[12] J. Bredt u. M. Savelsberg, J. prakt. Chem. [2] 97, 1 (1918); Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924); siehe dazu K. Ziegler in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 4/2, S. 820.

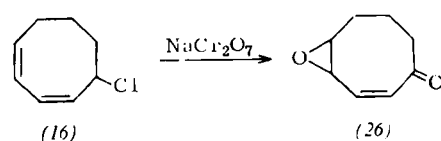
Wird 1.3.5-Cyclooctatrien mit Ozon und Wasserstoffperoxyd behandelt, so entsteht Bernsteinsäure; mit Natriumpermanganat in saurer Lösung erhält man dagegen cis-1.2-Cyclobutandicarbonsäure [13]. Mit überschüssigen hochprozentigen Persäuren, z. B. Peressigsäure oder Perbenzoesäure, bildet 1.3.5-Cyclooctatrien ein Monoepoxyd (22), 1.3.6-Cyclooctatrien dagegen ein Diepoxyd (23) und als Nebenprodukt Epoxy-hydroxyacetoxy-cycloocten (24). Offenbar wird von den konjugierten Doppelbindungen im Achtring nur eine glatt epoxydiert, denn Cyclooctatetraen liefert ebenfalls nur ein Monoepoxyd [14].



säure oder Perbenzoesäure, bildet 1.3.5-Cyclooctatrien ein Monoepoxyd (22), 1.3.6-Cyclooctatrien dagegen ein Diepoxyd (23) und als Nebenprodukt Epoxy-hydroxyacetoxy-cycloocten (24). Offenbar wird von den konjugierten Doppelbindungen im Achtring nur eine glatt epoxydiert, denn Cyclooctatetraen liefert ebenfalls nur ein Monoepoxyd [14].



Mit Persäuren geringer Konzentration, z. B. 30-proz. Peressigsäure oder Perameisensäure, entstehen die Epoxyde nicht mehr; Hauptprodukte sind Hydroxyacetate, z. B. (25), bzw. Hydroxyformiate. Aus 5-Chlorcycloocta-1.3-dien (16) entsteht durch Umsetzung mit Natriumbichromat ein ungesättigtes Epoxyketon, das wahrscheinlich die Struktur (26) besitzt.



[13] A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

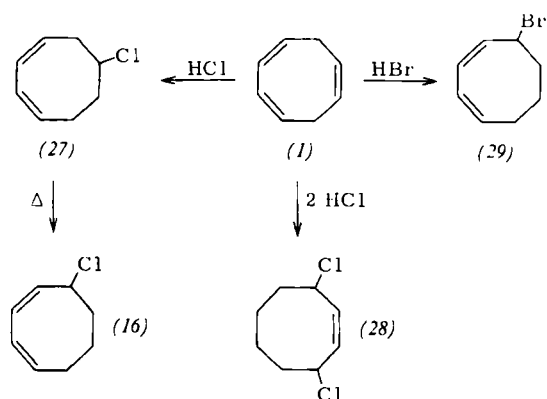
[14] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 14 (1948).

Halogenierung

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an 1.3.6-Cyclooctatrien liefert 6-Chlorcyclooctadien (27) und Dichlorcycloocten (28). Dagegen erhält man bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff nur das 5-Bromcycloocta-1.3-dien (29).

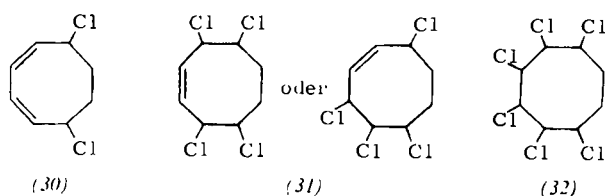
5-Bromcycloocta-1.3-dien

In eine Lösung von 318 g 1.3.6-Cyclooctatrien in 1000 g Eisessig leitet man bei 10–20 °C trockenen Bromwasserstoff (aus 155 cm³ Brom und Tetralin). Nach 24 Std. Stehen wird der Eisessig unter vermindertem Druck bei 80 °C Badtemperatur abdestilliert und anschließend das Bromcyclooctadien im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 495 g (88 %); $K_{p0,8} = 56$ °C; $n_D^{25} = 1,5488$.



Chlorwasserstoff lagert sich beim 1.3.6-Cyclooctatrien zunächst an die isolierte Doppelbindung an (27); schon kurzes Erwärmen bewirkt aber die Umlagerung in das energieärmere 5-Chlorcycloocta-1.3-dien (16) [15].

Die Chlorierung mit elementarem Chlor oder mit Sulfurylchlorid bei Raumtemperatur gibt je nach den Mengenverhältnissen Di- (30), Tetra- (31) und Hexachloride (32).



Auch bei der Halogen-Addition findet eine intramolekulare Umlagerung statt, da beide isomeren Cyclooctatriene die gleichen Produkte liefern. Die Halogenverbindungen, vor allem die ungesättigten, spalten verhältnismäßig leicht Halogenwasserstoff ab. Chromatographie der höher halogenierten Verbindungen an Aluminiumoxyd liefert einige feste Chloride und Bromide neben öligen Fraktionen [6]. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um cis-trans-Isomere.

Das Halogen im 5-Halogencycloocta-1.3-dien ist zwar reaktionsfähiger als im gesättigten Achtring, aber reaktionsträger als seine Allylstellung erwarten ließe. Die

[15] Siehe dazu K. Ziegler in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 4/2, S. 818.

Umsetzung des 5-Bromderivates (29) mit basischen Agentien führt zwar zu substituierten Cyclooctadienyl-Verbindungen, z. B. (33)–(35), es bildet sich dabei aber stets etwas 1.3.5-Cyclooctatrien (2), das bei der Reaktion mit Kaliumcyanid zum Hauptprodukt wird. Cyclooctadienylnitril (36) entsteht bei Verwendung von Kupfercyanid.

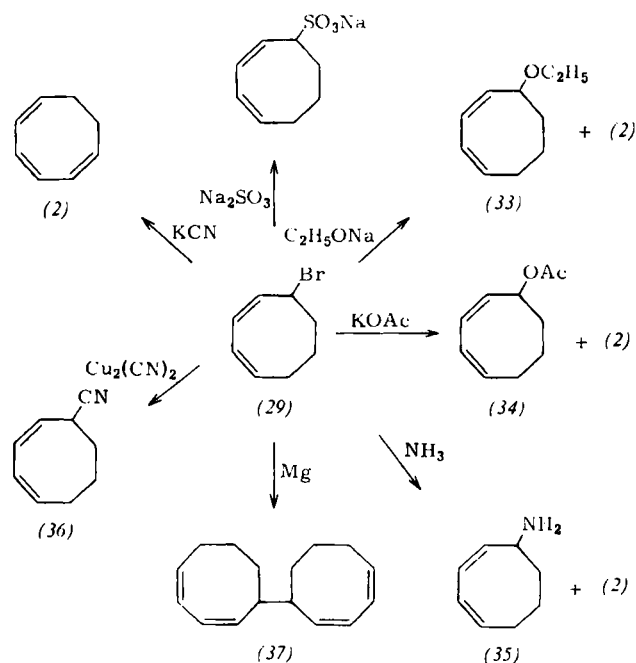
Versuche zur Herstellung der Grignardverbindung des Bromcyclooctadiens führten stets zur Bildung des Cyclooctadienyl-cyclooctadiens (37) durch eine Wurtz-Fittig-Reaktion. Die hohe Symmetrie dieser Verbindung zeigt sich in zwei Absorptionsmaxima gleicher Extinktion.

$$\lambda_{\max 1} = 214 \text{ m}\mu, \epsilon_1 = 21,0 \text{ l/g}\cdot\text{cm}$$

$$\lambda_{\max 2} = 231 \text{ m}\mu, \epsilon_2 = 21,0 \text{ l/g}\cdot\text{cm}$$

5-(Cycloocta-1.3-dien-5-yl)-cycloocta-1.3-dien

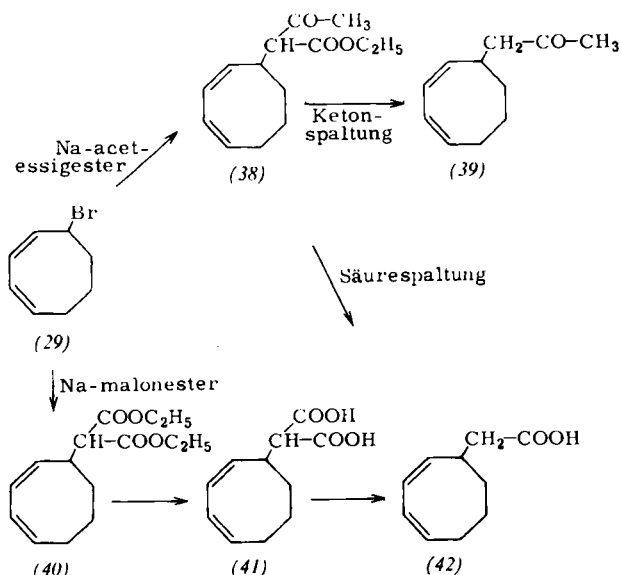
37 g 5-Bromcycloocta-1.3-dien werden in absolutem Äther mit 5,5 g Grignard-Magnesium (mit Jod aktiviert) bei 20 bis 30 °C (Kühlung mit Eis) umgesetzt, die Mischung anschließend 20 min unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen auf trockenen Kohlensäureschnee gegossen. Organische Säuren traten nicht auf. Die Aufarbeitung der ätherischen Phase lieferte 10 g (37) vom Siedepunkt 138–142 °C bei 0,4 Torr.



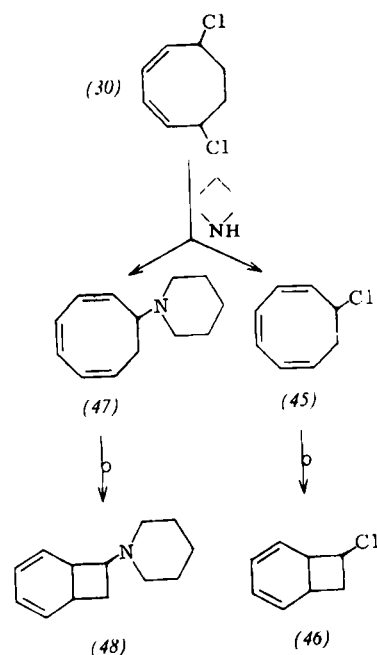
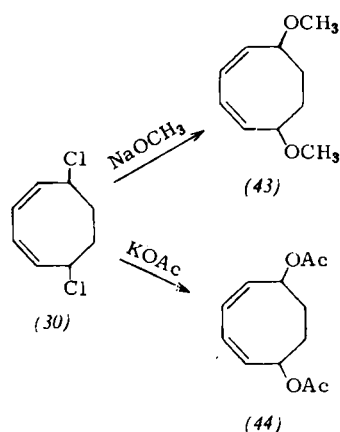
Mit Natrium-acetessigester reagiert 5-Brom-cycloocta-1.3-dien zum Cyclooctadienyl-acetessigester (38), der durch Säurespaltung in Cyclooctadienyl-essigsäure (42) oder durch Ketonspaltung in Cyclooctadienyl-aceton (39) übergeführt werden kann.

Günstiger läßt sich die Cyclooctadienyl-essigsäure (42) durch Kondensation des Brom-cyclooctadiens mit Natriummalonester zu (40), Verseifung zu (41) und Decarboxylierung herstellen.

Aus den α -Alkylderivaten des Cyclooctadienyl-malonesters gewinnt man durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 2-Cyclooctadienyl-2-alkyl-propandiol, durch Reaktion mit Harnstoff das entsprechende Barbitursäurederivat. Für die Reaktionsfähigkeit des Chlors



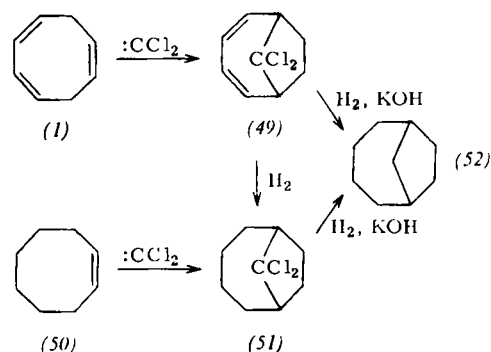
im 5.8-Dichlor-cyclooctadien (30) gilt sinngemäß das, was über die Monohalogencyclooctadiene gesagt wurde. Mit Natriummethylat entsteht 5.8-Dimethoxy-cyclooctadien (43), mit Kaliumacetat 5.8-Diacetoxycycloocta-1.3-dien (44).



Mit Piperidin bildet 5.8-Dichlorcycloocta-1.3-dien (30) Chlorcyclooctatrien (45) und Piperidyl-cyclooctatrien (47). Diese gehen beim Erwärmen in die bicyclischen Formen (46) und (48) über. Lithiumphenyl gibt analog (45) und (46).

Reaktionen mit Dichlorcarben

Dichlorcarben wird an 1.3.6-Cyclooctatrien (1) in 1.4-Stellung zu 9.9-Dichlorbicyclo[4,2,1]nona-5.7-dien angelagert [16]. Eine Cyclopropanstruktur kann auf Grund der Hydrierungsergebnisse und des IR-Spektrums ausgeschlossen werden. Die Reaktion verläuft transannular unter Wasserstoffverschiebung und nicht als 1.4-Addition an das konjugierte Doppelbindungssystem, da Dichlorcarben von Cycloocten (50) ebenfalls in 1.4-Stellung unter Bildung von 9.9-Dichlorbicyclo[4,2,1]nonan (51) addiert wird. Dieses ist auch durch Hydrierung von (49) zugänglich [17].



Hydriert man (49) in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Raney-Nickel, so erhält man einen gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoff C₉H₁₆ (52).

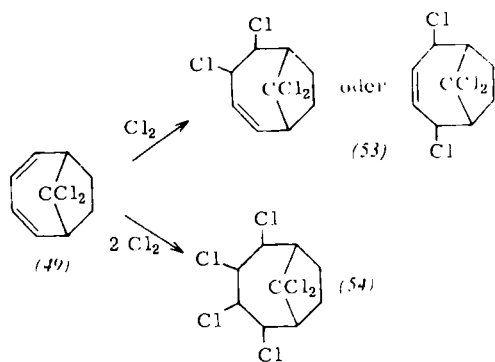
9.9-Dichlorbicyclo[4,2,1]nonadien

1000 g 1.3.6-Cyclooctatrien und 56 g Natriummethylat werden unter Rühren auf 30–35 °C erwärmt, 120 g Chloroform unter schwacher Kühlung zugegeben und die Mischung 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren von Chloroform wird das Reaktionsgemisch fünfmal mit je 100 cm³ Wasser gewaschen und überschüssiges Cyclooctatrien (907 g) durch Destillation abgetrennt. Fraktionieren des Rückstands im Ölpumpenvakuum liefert 48 g (62 %) der Verbindung (49). K_{p0,01} = 45 °C; n_D²⁵ = 1,5337.

9.9-Dichlorbicyclo[4,2,1]nonan

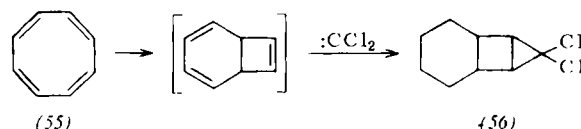
1000 g Cycloocten und 110 g Natriummethylat werden unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach dem Entfernen des Heizbades trägt man 120 g Chloroform in kleinen Portionen derart ein, daß sich die Temperatur auf 70–75 °C hält. Anschließend wird eine halbe Stunde auf 80 °C erwärmt und 30 g nicht umgesetztes Chloroform abgetrennt. Das Reaktionsgemisch wird fünfmal mit je 100 g Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren von 920 g Cycloocten liefert die Destillation des Rückstands im Ölpumpenvakuum 66 g (45 %) 9.9-Dichlorbicyclo[4,2,1]nonan, K_{p0,3} = 62–63 °C, n_D²⁵ = 1,5058.

[16] DBP 1035649 (1957), BASF (O. Schlichting u. W. Sanne).
[17] Bei der Anlagerung von Dichlorcarben an Cycloocten entsteht auch 9.9-Dichlorbicyclo[6,1,0]nonan. Die Struktur ist durch das Kernresonanzspektrum bewiesen worden. T. J. Logan, persönliche Mitteilung.



Die Anlagerung von Chlor an 9,9-Dichlorbicyclo[4,2,1]-nonadien (49) gibt ein ungesättigtes Tetrachlorid (53) und ein gesättigtes Hexachlorid (54).

Im Gegensatz zum 1,3,6-Cyclooctatrien und zum Cycloocten reagiert Cyclooctatetraen mit Dichlorcarben (55) nicht transannular in 1,4-Stellung, sondern in 1,2-Stellung als Bicyclus unter Bildung von 8,8-Dichlortricyclo[4,3,0,0^{7,9}]nona-2,4-dien (56) [18].



Den Herren Dr. Luck und Dr. Brügel danken wir für die Aufnahme und Diskussion der UV- und IR-Spektren.

Eingegangen am 20. Februar 1962 und am 8. August 1962 [A 253]

[18] DBP 1029370 (1957), BASF (O. Schlichting u. W. Sanne).

Analytisch-technische Untersuchungen

Mikroanalyse durch Röntgenemissions-Spektrographie [*]

VON PROF. DR. R. CASTAING

UNIVERSITÄT PARIS, FACULTÉ DES SCIENCES, ORSAY/S.-et-O. (FRANKREICH)

Mit der Röntgenemissions-Spektrographie sind quantitative Mikroanalysen fester Proben ohne Zersetzung der Probe und in verhältnismäßig kurzer Zeit möglich. Als Vergleichssubstanz dient das Element, das in der Probe bestimmt werden soll. Eine Zusatzapparatur ermöglicht es, die Verteilung eines Elementes in einer Probe direkt sichtbar zu machen.

Der Mikroanalyse durch Röntgenemissions-Spektrographie [1] liegt folgendes Prinzip zugrunde: ein stark aufgelöstes Elektronenstrahlbündel wird dort auf die Oberfläche einer festen Probe fokussiert, wo die chemische Zusammensetzung bestimmt werden soll. Unter dem Einfluß des Elektronenbeschusses emittiert die Probe Röntgenstrahlung derjenigen Elemente, die im Brennpunkt des Elektronenstrahls liegen. Durch Analyse dieser Strahlung findet man die Konzentration der Elemente am untersuchten Punkt. Das angeregte Probenvolumen liegt normalerweise in der Größenordnung von 10^{-9} mm³.

Ältere Verfahren

Man kann die Konzentration eines Elementes A in einer Mischung (meist einer pulverförmigen Oxydmischung) dadurch bestimmen, daß man diese auf die Antikathode einer Röntgenröhre aufbringt, mit Elektronen bombardiert und die Inten-

sität der Strahlung des Elementes A mißt. Dann fügt man der Mischung ein dem Element A im Periodensystem benachbartes Vergleichselement B hinzu, bis die homologen Strahlungen der Elemente A und B von der Mischung mit gleicher Intensität emittiert werden. Die Konzentration von A stimmt dann mit der Konzentration des Elementes B überein.

Dieses Verfahren ist langwierig und ungenau, da es auf dem Vergleich der Intensität zweier Strahlungen beruht, die bei verschiedenen Wellenlängen emittiert werden. Die Strahlungen der beiden Elemente werden von der Probe, vom Austrittsfenster der Röhre und von der Luft verschieden stark absorbiert. Sie werden ferner am Kristall-Analysator verschieden reflektiert und schließlich mit verschiedener Empfindlichkeit durch den Empfangsteil des Spektrographen registriert. Daher müssen am Ergebnis Korrekturen vorgenommen werden, die in erster Linie von der Apparatur abhängen. Man versuchte, dieser Schwierigkeit dadurch auszuweichen, daß man Strahlungen mit stark benachbarten Wellenlängen verglich. — Ohne Eichung ist es nicht möglich, den gemessenen Intensitäten Konzentrationen zuzuordnen.

Die „absolute Methode“

Zur Vermeidung der genannten Schwierigkeiten haben wir ein Verfahren entwickelt, bei dem die Intensitäten gleichartiger Strahlungen verglichen werden. Die Messungen werden damit von den Eigenschaften der Apparatur unabhängig. Nach dieser neuen Methode wird die

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie am 13. April 1962 in Wiesbaden. Die Originalfassung des Vortrags ist in Z. analyt. Chem 192, 51 (1962) erschienen.

[1] R. Castaing u. A. Guinier, Proc. 1st Internat. Conf. on Electron Microscopy, Delft 1949. Verlag Martinus Nijhoff, Den Haag 1950, S. 60. R. Castaing, Dissertation, Université de Paris (1951); Publication O.N.E.R.A. Nr. 55.