

- [13] T. J. Swoboda, P. Arthur, N. L. Cox, J. N. Ingraham, A. L. Oppgard, M. S. Sadler, *J. Appl. Phys.* 32, 374 (1961); W. Ostertag, W. Stumpf, R. Falk, M. Ohlinger, *Elektroanzeiger* 4, Nr. 11, S. 225 (1972).
- [14] Brit. Pat. 717269 (1954). Agfa; J. C. Jeschke, US-Pat. 3243375 (1966). Minnesota Mining.
- [15] S. Umeki, T. Uebori, M. Motegi, DBP 2410517 (1979), TDK-Electronic Tokyo; H. J. Becker, Ch. Jäckh, E. Köster, W. Löser, M. Ohlinger, W. Steck, DOS 2705967 (1978). BASF.
- [16] Siehe [12], S. 197 ff.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Extreme Analytik: Bestimmung von Cr, Fe und Co im ppb- und ppt-Bereich zur Prüfung der Herstellungsverfahren für hochreines Niob^[**]

Von Werner G. Faix, Viliam Krivan und Klaus Schulze^[*]

Das Interesse an hochreinem Niob ist in den letzten Jahren wegen seiner wissenschaftlich und technologisch bedeutenden Eigenschaften und seiner möglichen Verwendung in der Kerntechnik und Fusionsforschung sowie auf dem Supraleitungsgebiet sprunghaft angestiegen^[1]. Viele Eigenschaften des Niobs können schon durch kleinste Gehalte an Verunreinigungen beeinflußt werden^[2]. Deshalb kommt der Entwicklung von leistungsstarken Herstellungs- und Analyseverfahren entscheidende Bedeutung zu.

Wir konnten erstmalig extrem reines Niob herstellen und zuverlässig analytisch charakterisieren. Die Konzentration der untersuchten Elemente Cr, Fe, Co, Ta und W liegt im ppb- und ppt-Bereich. Andere derart weit gereinigte hochschmelzende Metalle sind nicht bekannt.

Im Stuttgarter Arbeitskreis wurde ein dreistufiges Reinigungsverfahren entwickelt. 1. Reines käufliches Niob wird in einer ternären Alkalimetallfluoridschmelze bei $T = 750^\circ\text{C}$ unter Zusatz von 3 Mol-% Nb^{4+} einer Raffinationselektrolyse mit gleichzeitiger kathodischer Abscheidung als Einkristall unterzogen. 2. Diese Einkristalle werden durch Zonenschmelzen nach der „floating-zone“-Methode im Ultrahoch-

vakuum gereinigt. 3. Unmittelbar nach dem Zonenschmelzen werden die Proben in derselben Apparatur mit Gleichstrom auf Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunkts von Niob erwärmt, im Sauerstoffstrom bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar wird der Kohlenstoffgehalt verringert, und anschließend wird 48 h bis zum Erreichen eines Druckes von 10^{-10} mbar geäugt.

Zur Beurteilung des Reinigungsverfahrens sind erstens die Gehalte der Hauptverunreinigungen Ta und W von Interesse, welche durch instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse bestimmt werden können, und zweitens die Gehalte einiger anderer Spurenelemente wie Cr, Fe und Co, deren Allgegenwartskonzentration relativ hoch ist, so daß sogar eine Kontamination während des Reinigungsprozesses stattfinden kann.

Da bei den nichtaktivierungsanalytischen Methoden im wesentlichen die Blindwerte die Nachweisgrenzen und die Richtigkeit bestimmen, erschien uns zur Bestimmung von Cr, Fe und Co die Anwendung der Neutronen-Aktivierungsanalyse sinnvoll, die einzigartige Vorteile bietet^[3].

Im Ulmer Arbeitskreis wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Probe und Standard werden durch Langzeitbestrahlung in einem Mittel- oder Hochflußreaktor aktiviert (in unserem Falle: 42tägige Bestrahlung am FR-2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit einem thermischen Neutronenfluß von $8 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nach Bestrahlung und Oberflächendekontamination der Niob-Probe werden je 2 mg Cr, Fe und Co als Trägerelemente zugesetzt und die Probe in HF/HNO₃ gelöst. Zur Abtrennung der Matrix und der Hauptverunreinigungen sowie der daraus entstandenen Radionuklide (ausgehend von ^[4] erarbeitet) dient ein stark basischer Anionenaustauscher (Dowex 1, X4, 50/100 mesh) in Fluorid-Form. Das Eluat (50 ml 2 N HF) nach dieser Trennung enthält die Indikatorradionuklide (IRN) der Elemente Cr, Fe und Co und kann zu deren quantitativer Bestimmung durch Gamma-Spektroskopie verwendet werden. Die spezifische Trennung der IRN (ausgehend von ^[5] erarbeitet) gelingt nach Überführung der Probelösung in salzaures Medium (ca. 8 N) an einem mit Chlorid gesättigten, stark basischen Anionenaustauscher durch Elution mit HCl unterschiedlicher Konzentration (50 ml 8 N HCl \rightarrow Cr; 50 ml 4 N HCl \rightarrow Co; 50 ml 0.1 N HCl/0.1% N₂H₄ \rightarrow Fe). Die Element-Fraktionen werden mit einem NaI-Bohrlochdetektor (7.6 \times 7.6 cm) in einer 11 cm starken Abschirmung aus strahlungssarmem Blei ausgemessen.

Bei einem Probengewicht von ca. 100 mg konnten Nachweisgrenzen von nur 10 ppt für Cr, 1.5 ppb für Fe und 4.0 ppt für Co erreicht werden.

Mit diesem Analysenverfahren wurden die Cr-, Fe- und Co-Konzentrationen in mehreren hochreinen Niob-Proben bestimmt. Die Ergebnisse und die durch in instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse bestimmten Ta- und W-Gehalte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Ausgangsmaterial für die hochreinen Niob-Proben ist Nb-WCT (Firma Teledyne Wah Chang, Albany, Oregon (U.S.A.)), welches im Elektronenstrahlöfen unter Vakuum umgeschmolzen wurde. Dabei verdampfen die niedriger schmelzen-

[*] Prof. Dr. V. Krivan, Dipl.-Chem. W. G. Faix
Sektion Analytik und Höchstreinigung der Universität
Oberer Eselsberg N 26, D-7900 Ulm

Dr. K. Schulze
Laboratorium für Reinststoffe, Max-Planck-Institut für Metallforschung
Seestraße 92, D-7000 Stuttgart 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Tabelle 1. Nachgewiesene Konzentrationen von Cr, Fe, Co, Ta und W in Niob (Probenbeschreibung und Reinigungsverfahren siehe Text).

Element	Probe		
	Nb-WCT	R-Nb-1 [a]	R-Nb-2 [a]
Cr	1.7 ± 0.5 ppb	3.6–16.7 ppb	10 – 24.7 ppt
Fe	15.5 ± 3.0 ppb	0.6–1.8 ppm	2 – 6.6 ppb
Co	53.9 ± 2.0 ppt	0.2–1.6 ppb	4 – 19.0 ppt
Ta	163 ppm	0.1–6.0 ppm	0.1–6.0 ppm
W	7.5 ppm	2–60 ppb	2–100 ppb

[a] Gehaltsbereiche von jeweils fünf separat gereinigten Proben.

zenden Metalle Cr, Fe und Co mit hohem Dampfdruck bei $T > 2500^\circ\text{C}$, wodurch sich ihre geringen Gehalte erklären; die hochschmelzenden Verunreinigungen Ta und W bleiben dagegen im Niob. Die Proben R-Nb-1 wurden elektrolysiert; dabei nehmen die Hauptverunreinigungen Ta und W stark ab, während Cr, Fe und Co offenbar eingeschleppt werden. Die Proben R-Nb-2 wurden zusätzlich zonengeschmolzen und gechlüht, wobei der Gehalt an Cr, Fe und Co stark abnimmt.

Das so erhaltene Niob kann zusätzlich durch seinen spezifischen elektrischen Restwiderstand von $\rho(4.2\text{ K}) = 6 \times 10^{-10} \Omega \text{ cm}$ im normalen Zustand charakterisiert werden; die Summe der Nichtmetalle liegt bei etwa 100 ppb.

Diese Befunde zeigen, daß Niob besonders hoher Reinheit und struktureller Perfektion mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann. Das hierfür entwickelte Analyseverfahren für die Bestimmung von Cr, Fe und Co zeichnet sich durch extrem hohe Nachweisstärke und Fehlerfreiheit in bezug auf Kontamination und Verluste aus.

Ein eingegangen am 27. August 1979,
ergänzt am 21. Januar 1980 [Z 392]

CAS-Registry-Nummern: Nb: 7440-03-1 / Cr: 7440-47-3 / Fe: 7439-89-6 / Co: 7440-48-4 / Ta: 7440-25-7 / W: 7440-33-7.

- [1] C. Lieser: Vanadium, Niob, Tantal – ihre Verarbeitung und ihre Einsatzgebiete. Vortragsveranstaltung „Sonder-Werkstoffe“, Essen 1979. W. H. Taylor: Some studies of the $^{93}\text{Nb}(\text{n},\text{n})^{93m}\text{Nb}$ reaction; F. Agedius: Fast neutron dosimetry by the reaction $^{93}\text{Nb}(\text{n},\text{n})^{93m}\text{Nb}$. Beide Vorträge: 2nd ASTM-EURATOM Symposium on Reactor Dosimetry, Palo Alto (USA) 1977; J. A. Martin, R. Braun, H. Stockert, Radiochem. Radioanal. Lett. 28, 59 (1977).
- [2] T. O. Nünkowsk et al., Hyperfine Interactions 6, 229 (1979); P. Kneisel, O. Stolz, J. Halbritter, J. Appl. Phys. 45, 2296 (1974); A. Das Gupta, W. Gey, J. Halbritter, H. Küpper, J. A. Yasaitis, ibid. 47, 2146 (1976); R. Krevet, W. Schauer, K. Schulze, Appl. Phys. Lett., im Druck.
- [3] V. Krivan, Angew. Chem. 91, 132 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 123 (1979).
- [4] G. Auboin, F. Dugain, J. Laverlochere, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 547; J. I. Kim, H. Lagally, H.-J. Born, Anal. Chim. Acta 64, 29 (1973).
- [5] K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. 75, 1460 (1953).

Umlagerung von Cyclopropylketonoximen zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinen

Von Costin N. Rentzea^[1]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Cyclopropyl-(4-methylstyryl)-ketonoxim (2a), R = p-Tolyl, wurde durch Umsetzung des trans-Ketons (1a)^[1] mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in Ethanol bei 40°C als Z/E-Gemisch erhalten^[2]; $\text{Fp} = 118^\circ\text{C}$, Ausbeute 14% bzw. $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$, Ausbeute 57%. Sowohl das Keton (1a) als auch die Oxime (2a) führen unter härteren Bedingungen^[3] (8 h Rückfluß in Ethanol;

(1a) oder (2a): $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} = 1:1.5$) zum selben *trans*-3-(4-Methylstyryl)-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazin (5a)^[2] in 41% Ausbeute. Weitere Beispiele sind Tabelle 1 zu entnehmen.

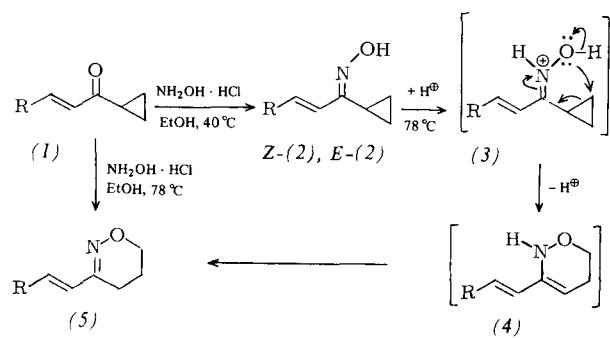


Tabelle 1. Physikalische Daten der aus den Ketonen (1a-k) [1] erhaltenen Verbindungen (5a-k) [2]. IR in KBr, $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , TMS int.

- (5a). R = 4-CH₃C₆H₄; Fp = 199 °C (aus Aceton); IR: 1545, 1225, 960, 800 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.06\text{--}2.2$ (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.84–2.95 (t, 2H), 4.0–4.11 (t, 2H), 6.77–6.86 (d, 1H), 7.11–7.2 (d, 2H), 7.31–7.42 (d, 1H), 7.37–7.46 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.63, 139.42, 136.58, 133.50, 129.63$ (x 2), 127.36 (x 2), 115.07, 62.71, 28.45, 21.28, 16.96
- (5b). R = C₆H₅; Fp = 164 °C (aus Aceton); Ausb. 42%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.36$ (m, 2H), 2.83–3.1 (t, 2H), 4.0–4.25 (t, 2H), 6.8–7.02 (d, 1H), 7.3–7.7 (m, 6H)
- (5c). R = 4-(C₆H₅)₂C₆H₄; Fp = 196 °C (aus Acetonitril); Ausb. 45%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88\text{--}2.33$ (m, 2H), 2.55–2.96 (t, 2H), 3.70–4.10 (t, 2H), 6.52–6.88 (d, 1H), 7.05–7.55 (m, 10H)
- (5d). R = 1-C₁₀H₇; Fp = 153 °C (aus Essigsäure); Ausb. 41%; IR: 1540, 1225, 962, 778 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.13\text{--}2.26$ (m, 2H), 3.0–3.08 (t, 2H), 4.08–4.17 (t, 2H), 7.42–7.57 (m, 4H), 7.62–7.75 (d, 1H), 7.77–7.91 (m, 3H), 8.06–8.15 (d, 1H)
- (5e). R = 4-ClC₆H₄; Fp = 171 °C (aus Aceton); Ausb. 30%; IR: 1540, 1232, 960, 805 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.4$ (m, 2H), 2.73–3.1 (t, 2H), 3.88–4.25 (t, 2H), 6.55–6.9 (d, 1H), 7.10–7.50 (m, 5H)
- (5f). R = 4-BrC₆H₄; Fp = 192 °C (aus Aceton); Ausb. 40%; IR: 1542, 1230, 963, 802 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.42$ (m, 2H), 2.75–3.1 (t, 2H), 3.84–4.18 (t, 2H), 6.48–6.82 (d, 1H), 7.10–7.45 (m, 5H)
- (5g). R = 2,4-Cl₂C₆H₃; Fp = 150 °C (aus Aceton); Ausb. 40%; IR: 1550, 1220, 960, 810 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.5$ (m, 2H), 2.80–3.20 (t, 2H), 3.9–4.35 (t, 2H), 6.9–7.48 (m, 4H), 7.55–7.85 (d, 1H)
- (5h). R = 3,4-Cl₂C₆H₃; Fp = 175 °C (aus Acetonitril); Ausb. 47%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.58$ (m, 2H), 2.81–3.18 (t, 2H), 3.98–4.38 (t, 2H), 6.62–7.0 (d, 1H), 7.22–7.76 (m, 4H)
- (5i). R = 4-(F₃C)C₆H₄; Fp = 196 °C (aus Aceton); Ausb. 47%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.86\text{--}2.35$ (m, 2H), 2.54–2.96 (t, 2H), 3.7–4.16 (t, 2H), 6.51–6.9 (d, 1H), 7.12–7.52 (d, 5H)
- (5j). R = 4-(O₂N)C₆H₄; Fp = 216 °C (aus Essigsäure); Ausb. 40%; IR: 1532, 1340, 975, 835 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.48$ (m, 2H), 2.7–3.1 (t, 2H), 3.84–4.2 (t, 2H), 6.52–6.92 (d, 1H), 7.19–7.4 (d, 1H), 7.5–7.6 (d, 2H), 7.88–8.15 (d, 2H)
- (5k). R = 4-(CH₃O)C₆H₄; Fp = 169 °C (aus Aceton); Ausb. 29%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.45$ (m, 2H), 2.7–3.12 (t, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.85–4.28 (t, 2H), 6.76–7.64 (m, 6H)

Diese neuartige Umlagerung von Cyclopropylketonoximen (2) zu Oxazinen (5) scheint wie die Cloke-Umlagerung^[4] von (6) zu (7) unter Protonierung des Stickstoffatoms zu verlaufen.



Die Cyclisierung (3) → (4) ist wahrscheinlich ein Beispiel für den bisher selten beobachteten 6-endo-tet-Ringschluß^[5].

[*] Dr. C. N. Rentzea

BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

[1] S. C. Bunce, H. J. Dorsman, F. D. Popp, J. Chem. Soc. 1963, 303; G. D. Diana, U. J. Salvador, E. S. Zalay, R. E. Johnson, J. C. Collins, D. Johnson, W. B. Hinshaw, R. R. Lorenz, W. H. Thielking, F. Pancic, J. Med. Chem. 20, 750 (1977).