

296. Die zerstörungsfreie, aktivierungsanalytische Bestimmung von Hauptbestandteilen in grösseren Probestücken (Anwendungsbeispiel: Münzen)

von A. Wyttenbach

(30. IX. 66)

1. Einleitung. - Während die Bestimmung von Spuren und Mikrokomponenten mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse in der analytischen Chemie gut eingeführt ist (siehe z.B. [1]), wird die Aktivierungsanalyse bei der Bestimmung von Hauptkomponenten fast nie verwendet. Der Grund dafür ist im Umstand zu suchen, dass für diese Aufgabe andere Methoden zur Verfügung stehen, denen die Aktivierungsanalyse in bezug auf Genauigkeit und Aufwand unterlegen ist.

Unter Umständen kann jedoch der Einsatz der Aktivierungsanalyse auch zur Bestimmung von Makrokomponenten angezeigt erscheinen, insbesondere wenn die Probestücke in keiner Weise beschädigt werden dürfen, denn die Aktivierungsanalyse kommt zweifellos dem Ideal einer zerstörungsfreien Methode am nächsten.

Wir haben die Anwendung der Aktivierungsanalyse auf dieses Problem studiert, als wir gebeten wurden, den Silbergehalt einer grösseren Serie von Münzen aus dem 15. und 16. Jahrhundert mit einem erwarteten Silbergehalt zwischen 20 und 70% und einem Gewicht zwischen 0,8 und 3 g absolut zerstörungsfrei zu prüfen¹⁾. Für die Lösung dieser Aufgabe könnte man an die Verwendung der RÖNTGEN-Fluoreszenz denken; diese ist jedoch einerseits nicht absolut zerstörungsfrei (sie bedingt eine gewisse Oberflächenbehandlung wie Anätzen, mechanisches oder elektrisches Polieren [3], wobei einige hundertstel Millimeter des Probestückes entfernt werden) und liefert andererseits infolge der geringen Reichweite der anregenden und der emittierten Strahlung nur eine Oberflächenkonzentration [4], was insbesondere bei Münzen unbefriedigend ist, da hier die Oberflächenschicht Inhomogenitäten verschiedensten Ursprunges aufweisen kann [5]. Diese beiden Nachteile haften der Aktivierungsanalyse nicht an, weshalb sie als Methode der Wahl erschien.

Bisherige Anwendungen der Aktivierungsanalyse auf dieses Problem [6] haben nur das Verhältnis zweier Aktivitäten oder zweier Gehalte einer Probe geliefert; um aus diesen relativen Angaben absolute Werte zu erhalten, mussten über die Zusammensetzung der Probe *a priori* Annahmen gemacht werden, welche sich nicht zerstörungsfrei beweisen lassen, z. B. dass die Summe der gemessenen Bestandteile dem Gesamtgewicht entspreche. Im Gegensatz zu dieser relativen Methode befasst sich die vorliegende Arbeit mit der direkten Ermittlung der absoluten Werte; dies verlangt die Lösung einiger Probleme, welche mit der für die Aktivierungsanalyse beträchtlichen Probegrösse der Münzen zusammenhängen, so vor allem die Erzielung identischer Bestrahlungsbedingungen für alle Proben und die Korrektur der durch variierende

¹⁾ Eine Arbeit, die näher auf die Art der Münzen und die Deutung der Resultate eingeht, ist im Druck [2].

Probendicke und Probenzusammensetzung hervorgerufenen Änderungen in der spezifischen Aktivität.

2. Theoretische Überlegungen. – Aus der Grundgleichung der Aktivierungsanalyse

$$A_i = N_i \cdot \sigma_{ai} \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda_i T_1}) \cdot e^{-\lambda_i T_2} \quad (1)$$

mit A = Aktivität

N = Anzahl Atome

σ_a = Aktivierungsquerschnitt

Φ = Neutronenfluss in der Probe

λ = Zerfallskonstante

T_1 = Bestrahlungsdauer

T_2 = Zeit seit Bestrahlungsende

i = betrachtetes Element,

im folgenden Ag, Cu oder Au

geht hervor, dass die Aktivität proportional der Anzahl N der bestrahlten Atome ist. Vergleichen wir die Aktivität einer Probe mit derjenigen eines mitbestrahlten Standards, so folgt unter Voraussetzung der Konstanz der Parameter σ_a , Φ , λ , T_1 und T_2 aus (1) die Arbeitsgleichung der Aktivierungsanalyse (2):

$$A_{i, \text{Probe}} = m_{i, \text{Probe}} \cdot S_{i, \text{Standard}}, \quad (2)$$

wobei:

$$S = \text{spezifische Aktivität} = A/m \quad m_i = \text{Gewicht des Elementes } i. \quad (3)$$

Während die nötige Konstanthaltung der Parameter bei kleinen Proben (bis ca. 0,1 g) normalerweise keine Probleme stellt, verunmöglicht beim Arbeiten mit grösseren Stücken die Nichtkonstanz des Ausdrucks $\sigma_a \cdot \Phi$ bei Probe und Standard die Anwendung von (2). Diese Einflüsse müssen daher ausgeschaltet oder korrigiert werden können. Dabei sind insbesondere die Einflüsse der Flussgradienten und der Selbstabschirmung zu berücksichtigen.

2.1. Flussgradienten: Der Neutronenfluss an der Probenoberfläche ist fast vollständig durch die Lage der Probe im Reaktor gegeben. Da die Flussgradienten über die Dimensionen eines grösseren Probestückes (z.B. einer Münze) schon beträchtlich sein können, so genügt es keineswegs, Probe und Standard für die Bestrahlung in einem Behälter annähernd hinter- oder nebeneinander anzuordnen; zudem dürfen sich die Proben nicht gegenseitig beschatten. Das beste Mittel zur Erzielung eines (im zeitlichen Mittel) gleichen Flusses für Probe und Standard ist eine sich drehende Bestrahlungseinrichtung (vgl. 3.1).

2.2. Selbstabschirmung: Während für die meisten kleinen Proben der Fluss an der Probenoberfläche (Φ_0) gleich dem Fluss im Probeninnern (Φ) gesetzt werden kann, ist dies für Proben im Gewicht von einigen Gramm nicht mehr der Fall, insbesondere dann nicht, wenn die Proben einen beträchtlichen Anteil an Elementen mit grossem Absorptionsquerschnitt enthalten. Die hier untersuchten Proben mit ihrem hohen Silbergehalt sind in dieser Hinsicht besonders ungünstig (thermischer Absorptionsquerschnitt von Ag: 64,8 b; Resonanzintegral von ^{109}Ag : 1213 b [7]). In solchen Fällen bewirkt Selbstabschirmung von thermischen Neutronen und Resonanzneutronen eine Flussdepression und eine Änderung des Neutronenspektrums in der Probe [8]. Fig. 1 zeigt den Effekt dieser Änderungen für eine künstliche Münze, welche abwechselungsweise aus dünnen Cu- und Ag-Folien aufgebaut war [Foliendicke²⁾ 34 mg/cm² beim Cu und 39 mg/cm² beim Ag]. Die spezifische Aktivität nimmt infolge der Selbst-

²⁾ Sämtliche Dicken werden in dieser Arbeit als Flächendichte (mg/cm²) gegeben.

abschirmung gegen die Mitte der Münze ab (Kurven a); dass dies beim Silber viel ausgeprägter als beim Kupfer der Fall ist, beruht auf der grösseren Zahl von Kernreaktionen mit Resonanzneutronen beim Silber. Diese grössere Resonanzaktivierung des Silbers wird besonders deutlich gemacht durch eine Bestrahlung unter 0,5 mm Cadmiumblech, unter welchen Bedingungen die Aktivierung praktisch nur noch durch Resonanzneutronen erfolgt (Kurven b).

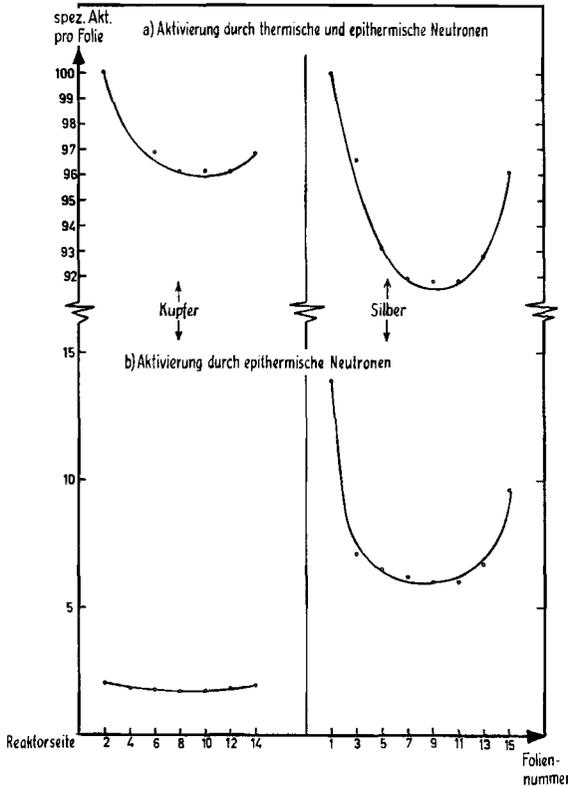


Fig. 1. Gemessener Verlauf der spezifischen Aktivität innerhalb einer künstlichen Münze

Zur Beschreibung dieser Änderungen wird ein Korrekturfaktor f eingeführt, der die Verhältnisse im Probeinnern mit denjenigen an der Probeoberfläche verknüpft:

$$f_i(t, \Sigma) = \left[\frac{\int_0^t \int_0^\infty \sigma_{ai}(E) \phi(E, x) dE dx}{t \int_0^\infty \sigma_{ai}(E) \phi(E, 0) dE} \right] \leq 1 \tag{4}$$

mit t = Dicke der Probe Σ = makroskopischer Absorptionsquerschnitt.

Aus Gleichung (4) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der gemessenen spezifischen Aktivität (S) und der spezifischen Aktivität bei verschwindender Selbstabschirmung (S_0):

$$S = f \cdot S_0. \tag{5}$$

Damit ist Gleichung (2) zu ersetzen durch

$$\left(\frac{A_i}{f_i}\right)_{\text{Probe}} = m_{i, \text{Probe}} \left(\frac{S_i}{f_i}\right)_{\text{Standard}}, \quad (2a)$$

d. h. Gleichheit besteht bei grossen Proben nicht mehr zwischen den gemessenen spezifischen Aktivitäten, sondern zwischen den für die Effekte der Selbstabschirmung korrigierten Messwerten.

Die Korrekturfaktoren f_i werden bei gegebenem Neutronenspektrum gemäss Gleichung (4) durch Grösse, Form und Zusammensetzung der Proben bestimmt. Die mathematisch strenge Erfassung der Zusammenhänge führt zu sehr unhandlichen Formeln [9]. Die Berechnung von Korrekturfaktoren nach einem vereinfachten theoretischen Modell für Kupfer und Gold in Silber wurde von HOGDAHL [10] durchgeführt, doch zeigen die experimentellen Resultate nicht die für unsere Zwecke erwünschte Übereinstimmung mit der Rechnung. Wir haben deshalb die Korrekturfaktoren unter den bei uns vorliegenden Bestrahlungs- und Messbedingungen als Funktion der Dicke und der Zusammensetzung bekannter Proben experimentell bestimmt und diese Werte durch eine einfache Funktion auszudrücken versucht. Von den allgemeinen Formeln in [9] ausgehend darf erwartet werden, dass die gesuchte Funktion in erster Näherung und bei nicht zu grossen Veränderungen in der Variablen folgende Form haben muss:

$$f_i = 1 - k_i \cdot \Sigma \cdot t. \quad (6)$$

Die Grösse k_i wird in erster Linie bestimmt durch das Neutronenspektrum und die Energieabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte, also durch Grössen, die für eine Bestrahlung konstant sind; dagegen ist k_i nur noch in höherer Ordnung von den experimentellen Parametern Σ und t abhängig. Nach (6) darf also erwartet werden, dass der Korrekturfaktor f_i eine lineare Funktion der Dicke der Probe und ihres makroskopischen Absorptionsquerschnittes ist.

Wenn die Grösse des makroskopischen Absorptionsquerschnittes zur Hauptsache durch einen einzelnen Bestandteil der Probe bestimmt wird, so ist er angenähert proportional der Konzentration c des betreffenden Bestandteiles. Dies trifft bei unsern Proben für das Silber zu, weshalb wir schreiben können

$$\Sigma \simeq a \cdot c_{\text{Ag}} \quad (7)$$

und
$$f_i \simeq 1 - k_i \cdot a \cdot c_{\text{Ag}} \cdot t \quad (6a)$$

oder
$$f_i \simeq 1 - K_i \cdot t \cdot c_{\text{Ag}}. \quad (6b)$$

Gleichung (6b) bedeutet, dass der Korrekturfaktor f_i in erster Näherung eine lineare Funktion von Münzdicke und Silbergehalt ist. Aus (5) und (6b) folgt schliesslich

$$S_i \simeq S_{0,i} (1 - K_i \cdot t \cdot c_{\text{Ag}}). \quad (5a)$$

3. Experimentelles. – 3.1. *Bestrahlungseinrichtung.* Die in 2.1. erwähnte, sich drehende Bestrahlungseinrichtung besteht aus einer kreisrunden Scheibe aus Plexiglas, auf deren Rand 60 Proben angeordnet werden können. Die Scheibe mit Drehachse parallel zum Reaktorkern wird durch einen Motor mit 10 U/min gedreht. Die Umlaufzeit ist also klein gegenüber der Halbwertszeit der gesuchten Isotope, den zeitlichen Leistungsschwankungen des Reaktors und der Bestrahlungsdauer. Die Einrichtung wird in einem verschliessbaren Aluminiumtank so vor den Reaktorkern des SAPHIR Swimmingpoolreaktors gefahren, dass die Münzen während der Rotation einen nächsten Abstand vom Reaktorkern von 40 cm und einen weitesten von 1 m aufweisen.

Durch Bestrahlen von identischen Kupferfolien konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlungspositionen sich in bezug auf den mittleren Neutronenfluss auf $\pm 0,3\%$ gleich sind. Der zeitlich gemittelte Fluss beträgt $2 \cdot 10^9$ n/cm² s, wobei der örtliche Fluss hinten im Aluminiumtank (grösster Reaktorabstand) ca. 6mal kleiner ist als vorne.

Das Cd-Verhältnis (Verhältnis der Impulsraten, welche Münzen der angegebenen Dicke und Zusammensetzung nach Bestrahlung ohne und mit allseitiger, 0,5 mm starker Cd-Bedeckung zeigen) beträgt für diese Bestrahlungseinrichtung:

- 12 für Au (Münzdicke 550 mg/cm², 50% Ag, 49% Cu, 1% Au)
- 13 für Ag (Münzdicke 455 mg/cm², 50% Ag, 50% Cu)
- 50 für Cu (Münzdicke 455 mg/cm², 50% Ag, 50% Cu).

3.2. Zerstörungsfreie Aktivitätsmessung der Proben. Es wurden verwendet:

- für ⁶⁴Cu: γ -Spektroskopie; Koinzidenzmessung der beiden Vernichtungsquanten der Positronenstrahlung;
- für ^{110m}Ag: γ -Spektroskopie; Koinzidenzmessung zwischen 0,656 MeV und allen γ -Strahlen mit einer Energie grösser als 0,6 MeV;
- für ¹⁹⁸Au: γ -Spektroskopie; Messung des 0,41 MeV-Quantens; für den Beitrag des Ag-110m-COMPTON-Untergrundes an dieser Stelle erfolgte eine Korrektur.

Die Schwankungen in der Stabilität der Messanordnung betragen ca. 0,2% über den Zeitraum, der zum zweimaligen Durchmessen einer Probenserie benötigt wurde.

3.3. Korrekturen für die Selbstabschirmung. Zur Prüfung der erwarteten linearen Abhängigkeit der spezifischen Aktivität von der Münzdicke und der Silberkonzentration wurde eine Serie von Ag/Cu/Au-Legierungsstandards von bekannter Zusammensetzung und Dicke bestrahlt und ihre spezifische Aktivität S gemessen.

Für die spezifische Aktivität jedes Standards wurde eine Abhängigkeit gemäss Gleichung (5a) angenommen, und aus der Gesamtheit der Messungen wurden durch Ausgleichsrechnung die Unbekannten S_0 und K_i bestimmt.

Aus den auf S_0 normierten Messresultaten (siehe Fig. 2 und 3) geht hervor, dass Gleichung (5a) im untersuchten Gebiet recht gut erfüllt ist. Dem Wert S_0 kommt übrigens – obwohl wir ihn als spezifische Aktivität bei verschwindender Probendicke bezeichnen – infolge der getroffenen Approximationen und der Länge der Extrapolation keine physikalische Bedeutung zu. Wir benutzen S_0 nur als Rechen- und Normgrösse. Die unterschiedliche Neigung der Geraden für die 3 Elemente hängt mit der Grösse k_i (Gleichung (6), Resonanzaktivierung) zusammen.

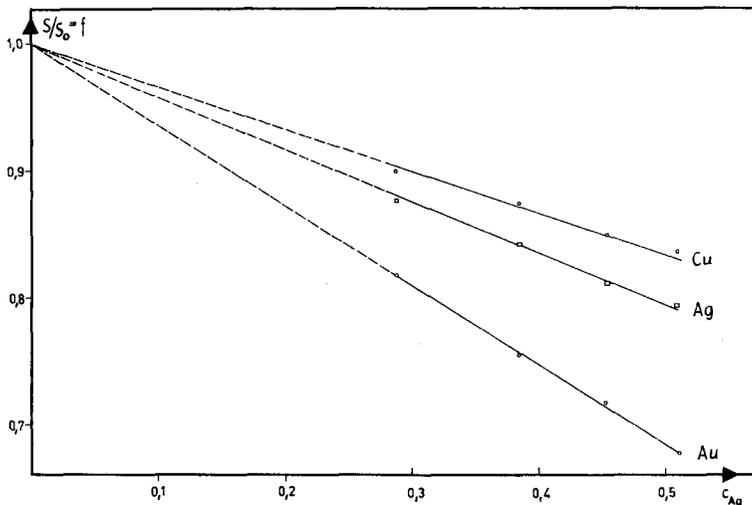


Fig. 2. Abhängigkeit der spez. Aktivität von der Zusammensetzung der Münze, ausgedrückt als Funktion des Silbergehaltes c_{Ag} ; $c_{Cu} = 1 - c_{Ag}$; $c_{Au} = 0,0003$; $t = 480$ mg/cm²

Bei der vorliegenden Arbeit schwankten die Silbergehalte der Münzen innerhalb einer Meßserie um 25% und die Münzdicken um 200 mg/cm^2 . Die dadurch bedingten Differenzen in den spezifischen Aktivitäten betragen im Maximum $\pm 14\%$.

3.4. *Korrekturen für die γ -Absorption.* Die Schichtdicke der Probe übt natürlich einen Einfluss auf die Absorption der emittierten γ -Strahlung aus. Da die betreffenden Korrekturen jedoch mehr als 10mal kleiner sind als die Korrektur für die Selbstabschirmung, wurde auf ihre gesonderte Erfassung verzichtet. Implizite wird jedoch die Korrektur für γ -Absorption bei einer Auswertung der Daten nach Gleichung (5a) – wie in 3.3. beschrieben – miterfasst.

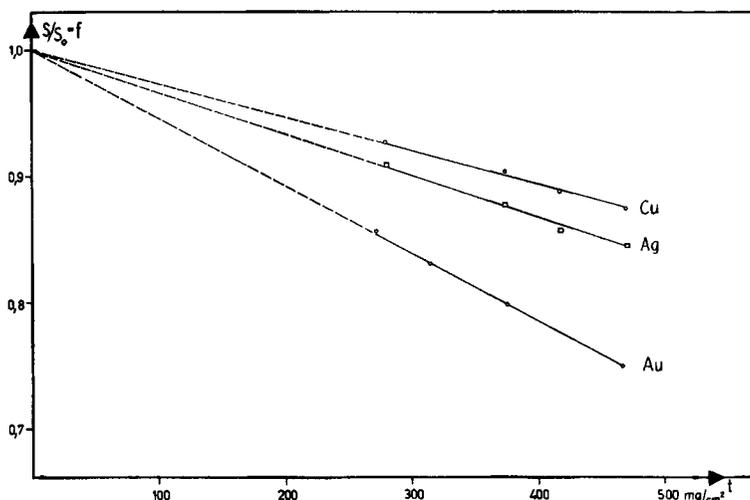


Fig. 3. Abhängigkeit der spezifischen Aktivität von der Schichtdicke der Münze
Mnüzuzusammensetzung: 38% Ag, 62% Cu, 0,05% Au

4. Resultate. – 4.1. *Ermittlung der Resultate.* Bei jeder Bestrahlung wurden zusammen mit 50 Münzen 10 Standards bestrahlt, welche den erwarteten Variationsbereich (im allgemeinen $\pm 13\%$ im Silbergehalt und $\pm 100 \text{ mg/cm}^2$ in der Münzdicke) deckten. Diese Standards bestanden aus verschiedenen Cu/Ag/Au-Legierungen und entsprachen im Durchmesser den Münzen. Nach Ermittlung sämtlicher Aktivitäten wurden die Standards auf konventionellem Weg auf Silber und Kupfer analysiert.

Aus diesen Messungen wurden – analog zu 3.3. – die Rechengrößen $S_{0,i}$ und K_i bestimmt. Mit ihrer Hilfe liessen sich aus den Aktivitäten der Münzen deren Gehalt an Silber, Kupfer und Gold berechnen. Wie man aus (2a) und (5a) ersieht, gelten folgende Beziehungen:

$$\text{für Ag: } A_{Ag} = m \cdot c_{Ag} \cdot S_{0,Ag} (1 - K_{Ag} \cdot t \cdot c_{Ag}), \quad (8a)$$

$$\text{für Cu: } A_{Cu} = m \cdot c_{Cu} \cdot S_{0,Cu} (1 - K_{Cu} \cdot t \cdot c_{Ag}), \quad (8b)$$

$$\text{für Au: } A_{Au} = m \cdot c_{Au} \cdot S_{0,Au} (1 - K_{Au} \cdot t \cdot c_{Ag}). \quad (8c)$$

Von den in den Gleichungen (8) vorkommenden Größen werden A , m und t an den einzelnen Proben gemessen, S_0 und K stammen von den Standards; die Gleichungen werden nach den Unbekannten c_{Ag} , c_{Cu} und c_{Au} aufgelöst.

Infolge der grossen Zahl der Proben wurden diese Gleichungen durch einen Computer gelöst, in den nebst S_0 und K alle Messdaten (Impulsrate, Messbeginn, Mess-

dauer, Münzgewicht und Münzdurchmesser) eingegeben wurden und der direkt die Konzentration an Silber, Kupfer und Gold sowie die Summe dieser drei Bestandteile lieferte.

4.2. Genauigkeit der Resultate. – 4.2.1. Standards: Vergleicht man für die 10 Standards einer Meßserie die nach 4.1 ausgewerteten Aktivitätsmessungen mit den chemisch bestimmten Gehalten, so ergeben sich folgende Streuungen³⁾: Cu $\pm 0,3\%$; Ag $\pm 0,8\%$, Au $\pm 1,5\%$; Summe $100\% \pm 0,4\%$.

Diese Werte stellen ein Mass dar für die Gleichheit der Bestrahlungspositionen, die zeitliche Konstanz der Messapparatur sowie vor allem die Berechtigung der Annahme einer linearen Korrekturfunktion für Schichtdicke und Zusammensetzung. Der kleinere Wert für Kupfer ist vermutlich durch die bessere Zählstatistik bedingt.

4.2.2. Proben: Leider stand uns nur eine einzige Münze für die zerstörende chemische Analyse zur Verfügung; der Vergleich mit den vorgängig an derselben Münze durch Aktivierungsanalyse erhaltenen Werten ergibt:

	Chemische Analyse	Aktivierungsanalyse	Abweichung
Cu	61,3%	61,6%	0,5%
Ag	37,7%	38,3%	1,6%

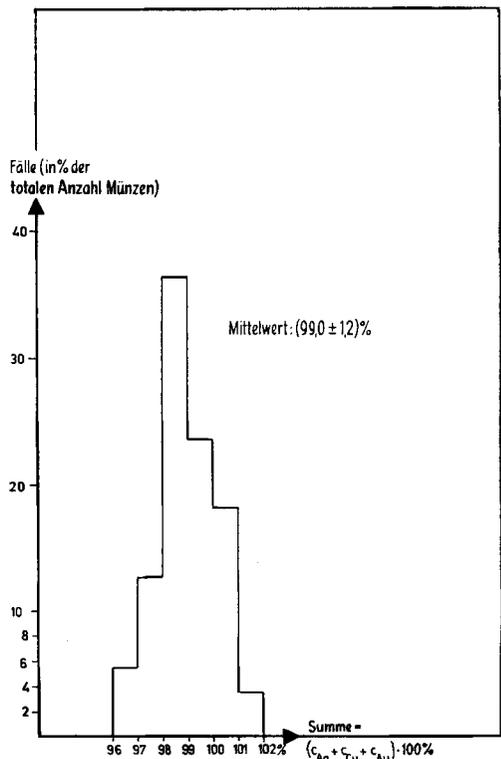


Fig. 4. Verteilung der Summe der durch Aktivierungsanalyse bestimmten Konzentrationen $c_{Ag} + c_{Cu} + c_{Au}$ von 50 Münzen

³⁾ Im folgenden wird unter Streuung die Standardabweichung σ einer Einzelmessung (bei Annahme einer GAUSS-Verteilung) verstanden. Alle Streuungen und Fehler werden in Prozenten des betreffenden Messwertes c ausgedrückt: Fehler in % = $100\sigma/c_i$.

Dagegen kann man aus der Summe der drei Bestandteile Kupfer, Silber und Gold einige Schlüsse ziehen; so erhielt man z. B. für alle 50 Münzen einer Bestrahlung als Mittelwert dieser Summe 99,0% mit einer Streuung von 1,2% (siehe Fig. 4). Der Silbergehalt dieser 50 Proben lag zwischen 29 und 42%, die Münzdicke zwischen 195 und 422 mg/cm². Alle Bestrahlungsserien zeigten in bezug auf die Summe ähnliche Resultate wie die angeführte Serie.

Während Analysen mit einer Gesamtsumme von mehr als 100% sicher fehlerhaft sind, so können tiefere Werte natürlich dadurch verursacht werden, dass nicht alle Bestandteile erfasst worden sind. Dies ist bei unseren Analysen mit Sicherheit der Fall⁴⁾. Die Anwesenheit von nicht erfassten Elementen erklärt, dass die Summe von Kupfer, Silber und Gold nicht 100% beträgt, und eine Variation im Anteil der nicht erfassten Elemente wirkt sich in Richtung einer grösseren Streuung des festgestellten Mittelwertes aus. Sieht man jedoch von diesem sicher existierenden, in seiner Grösse jedoch nicht festgelegten Effekt ab und nimmt man an, dass die beobachtete Streuung ausschliesslich durch Fehler bei der Silber- und Kupferbestimmung verursacht werde, so berechnet sich der mittlere relative Fehler einer einzelnen Kupfer- oder Silberbestimmung zu ca. $\pm 1,7\%$. Ein Fehler in der Goldbestimmung hat wegen des kleinen Goldgehaltes praktisch keinen Einfluss auf diesen Wert.

Auch wenn der experimentelle Fehler einer Einzelmessung von $\pm 1,7\%$ aus dem obenerwähnten Grund eine obere Grenze darstellt und der wahre Fehler kleiner sein wird, so scheint der Fehler bei der Analyse der Münzen doch grösser zu sein als bei der Analyse der Standards. Wir glauben, der Grund dazu sei in der Probengeometrie zu suchen: während die Standards von gleichmässiger Dicke waren, weisen die einzelnen Münzen schon infolge ihrer Prägung keine gleichmässige Dicke auf; zudem ist ihr Umfang nur angenähert kreisförmig, so dass die Schichtdickenkorrektur auf einem relativ groben Mittel der Dicke der betreffenden Münze beruhen muss.

Der Autor dankt Herrn Dr. BAERTSCHI und Herrn Dr. ZÜNTI für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. HÜRLIMANN für viele Diskussionen, Herrn HERMANN für die Mithilfe bei den Messungen, Herrn FRANK für das Rechenprogramm und der Belegschaft des SAPHIR's für die Bestrahlungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine aktivierungsanalytische Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung des Gehaltes an Silber, Kupfer und Gold von Münzen beschrieben. Wichtige Merkmale der Methode sind die Benutzung einer sich drehenden Bestrahlungseinrichtung, die Verwendung von Standards, welche den Proben hinsichtlich Form und Zusammensetzung möglichst entsprechen, und die Korrektur der gemessenen spezifischen Aktivitäten für Variationen im Ag-Gehalt und in der Dicke der gemessenen Münzen. Die Methode wurde auf 370 Silbermünzen aus dem 15. und 16. Jahrhundert angewendet; der relative Fehler einer Einzelmessung an diesen Proben betrug $\pm 1,7\%$.

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen

⁴⁾ Durch Emissionsspektrometrie wurden in der obenerwähnten, zerstörten Münze ausser Ag, Cu und Au noch Ni, Sn, Pb, Fe, Bi und Sb nachgewiesen; durch Aktivierungsanalyse wurden darin gefunden: Sb 920 ppm, Bi 350 ppm, As 330 ppm und Au 160 ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. H. MORRISON, «Trace Analysis: Physical Methods», Interscience Publishers, New York 1965.
 [2] A. WYTTENBACH & H. HERMANN, *Archaeometry*, im Druck.
 [3] G. F. CARTER, *Analyt. Chemistry* **36**, 1264 (1964).
 [4] E. T. HALL, *Archaeometry* **4**, 62 (1961).
 [5] A. JAQUEROD, *Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat.* **61/62**, 133 (1936/37).
 [6] H. A. DAS & J. ZONDERHUIS, *Chem. Weekblad.* **67**, 215 (1965); C. M. KRAAY & V. M. EMELÉUS: «The Composition of Greek Silver Coins», Ashmolean Museum, Oxford 1962; S. MELONI & V. MAXIA, *Gazz. chim. ital.* **92**, 2 (1962), C. H. V. SUTHERLAND, *Archaeometry* **4**, 56 (1961).
 [7] S. P. HARRIS, C. O. MUEHLHAUSE & G. E. THOMAS, *Phys. Rev.* **79**, 11 (1950).
 [8] S. A. REYNOLDS & W. T. MULLINS, *Intern. J. appl. Radiation Isotopes* **14**, 421 (1963).
 [9] W. L. ZIJP, *RCN* – 40 (1965).
 [10] O. T. HØGDAHL, «Radiochemical Methods of Analysis», IAEA, Wien 1965, Vol. **1**, 23–40 (STI/PUB/88).

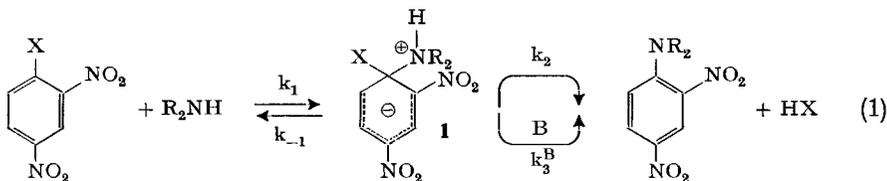
297. Der Einfluss von Dimethylsulfoxid und Dioxan auf die Reaktionen von 2,4-Dinitrofluorbenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Piperidin in Benzol

4. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von C. F. Bernasconi, M. Kaufmann und Hch. Zollinger

(14. X. 66)

1. Einleitung. – In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über den Einfluss der Piperidinkonzentration und verschiedener Zusätze auf die Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) mit Piperidin in Benzol. Wir stellten eine starke Katalyse durch Piperidin, eine mittelmässige durch 1,4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan (DABCO) und Methanol und eine schwache durch Pyridin fest. Die Piperidin- und DABCO-Katalyse wurde auf der Grundlage des Additions-Eliminations-Mechanismus (1) als Basenkatalyse interpretiert, wobei der Zerfall des Zwischenproduktes **1** oder einer



tautomeren Form mit dem Proton auf einer Nitrogruppe als der basenkatalysierte Schritt aufgefasst wurde. In mathematischer Formulierung bedeutet dies, dass im unter der Annahme des BODENSTEIN'schen Stationaritätsprinzips [2] abgeleiteten Ausdruck (2) für die experimentelle Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (k) jede

$$k = \frac{k_1 k_2 + k_1 \sum_i k_3^{\text{B}i} [B_i]}{k_{-1} + k_2 + \sum_i k_3^{\text{B}i} [B_i]} \quad (2)$$

Katalysatorbase B_i einen Term $k_3^{\text{B}i} [B_i]$ beiträgt.