

197. Zur Herstellung von Benzol-d₆

von M. Brüllmann, H.-J. Gerber und D. Meier

(26. VIII. 58)

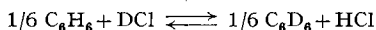
1. Einleitung. Am physikalischen Institut der ETH ist vor kurzem eine Arbeit über die Streuung von schnellen Neutronen an Deuteronen zum Abschluss gebracht worden¹). Dabei gelangte als Streukörper ein deuterierter Benzol-Scintillator zur Anwendung. Die erforderliche Menge Benzol-d₆ betrug 30–40 ml. Aus physikalischen Gründen musste für den Deuteriumgehalt mindestens 98% verlangt werden.

Es wurde in der Folge nach einem Verfahren gesucht, welches ohne grosse präparative Arbeiten erlaubt, das gewünschte Produkt in hochreiner Form zu erhalten. Die gewählte Herstellungsmethode ist schon 1936 von KLIT & LANGSETH²) vorgeschlagen und untersucht worden. Unsere Arbeit scheint uns, ob schon keine theoretischen Ziele verfolgt wurden, deswegen von allgemeinerem Interesse zu sein, weil es mit der in diesem Bericht beschriebenen Apparatur möglich ist, grössere Mengen hochreines Benzol-d₆ auf einfache Weise darzustellen.

2. Herstellungsprinzip. Benzol-d₆ kann durch Substitution der H-Atome des gewöhnlichen Benzolringes durch D erhalten werden. KLIT & LANGSETH schlagen dazu folgendes Verfahren vor:

Schweres Salzsäuregas (DCl) wird in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid (AlCl₃) durch das zu deuterierende Benzol hindurchgeleitet. Die Darstellung von DCl geschieht zuvor durch Umsetzen von schwerem Wasser (D₂O) mit Thionylchlorid (SOCl₂) bei ca. 70°.

Diese Methode erscheint, von ihrer Einfachheit abgesehen, aus den nachstehenden Gründen vorteilhaft: Das Gleichgewicht der Reaktion



liegt auf der Seite des deuterierten Produktes (Gleichgewichtskonstante $k = 1,6^2$). Man kann in einem einzigen Schritt bis zum praktisch vollständigen Ersatz der H-Atome durch D gelangen. Ein solcher kontinuierlicher Austausch ist dadurch ausgezeichnet, dass der zur Erreichung eines bestimmten Deuterierungsgrades (Verhältnis der Anzahl D-Atome zur Summe der H- und D-Atome) notwendige DCl-Überschuss erheblich kleiner ist als bei schrittweisem Vorgehen. Für einen vorgegebenen Deuterierungsgrad des Produktes kann unter gewissen idealisierenden Annahmen das erforderliche Überschussverhältnis D:H berechnet werden³).

In gewissen Fällen lohnt sich eine Rückgewinnung des überschüssigen Deuteriums als D₂O. Dazu gingen wir folgendermassen vor³): Das aus dem Reaktionsgefäss austretende Gemisch von DCl und HCl wurde in Äther absorbiert

¹) M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER, & D. MEIER, *Helv. Physica Acta* **31**, 318 (1958).

²) A. KLIT & A. LANGSETH, *Z. physikal. Chem.* **176**, 65 (1936).

³) Nach einem Vorschlag von Prof. Hs. H. GÜNTHARDT.

und darin gleichzeitig mit wasserfreier Soda neutralisiert. Aus dem so entstandenen Hydrogencarbonat wurde nach beendigter Deuterierung das Wasser durch Erhitzen im Vakuum ausgetrieben.

3. Experimentelles. – 3.1. *Apparatur*⁴⁾: Fig. 1 gibt eine schematische Zeichnung unserer Deuterieranlage wieder. Sie ist vollständig aus Glas gebaut. Die Verbindungen zwischen einzelnen Teilen sind ungefettete Schiffe oder kurze Schlauchstücke aus Teflon. Die Apparatur arbeitet in der folgenden Weise:

D₂O fließt aus dem Vorratsgefäß A durch ein 120 cm langes Fallrohr, welches den nötigen Überdruck gewährleistet, in den Kolben B. Dieser enthält das SOCl₂ und wird von einem Thermostaten auf ca. 70° gehalten. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion von D₂O mit SOCl₂ genügend rasch. Eine dünne Kapillare am untern Ende des Fallrohres regelt den Zufluss. Sie ist so dimensioniert, dass der DCl-Gasstrom ca. 2 ml/sec beträgt. Im Kühler K₁ kondensiert der grösste Teil des vom Gasstrom mitgeschleppten SOCl₂. Der Rest wird zusammen mit dem SO₂ in den Kühlfallen C und D bei –70° ausgefroren. Das nunmehr reine DCl-Gas gelangt durch eine Glasfilterplatte, welche eine grosse Reaktionsoberfläche garantiert, in das Reaktionsgefäß E, wo bei Zimmertemperatur die Deuterierung des Benzols abläuft. Im nachgeschalteten Kühler K₂ scheidet sich bei –70° die Hauptmenge des vom Gasstrom mittransportierten Benzols wieder aus. Die Kühlfalle F hält die letzten Benzolreste zurück. Die Kühlfalle G hält die letzten Benzolreste zurück.

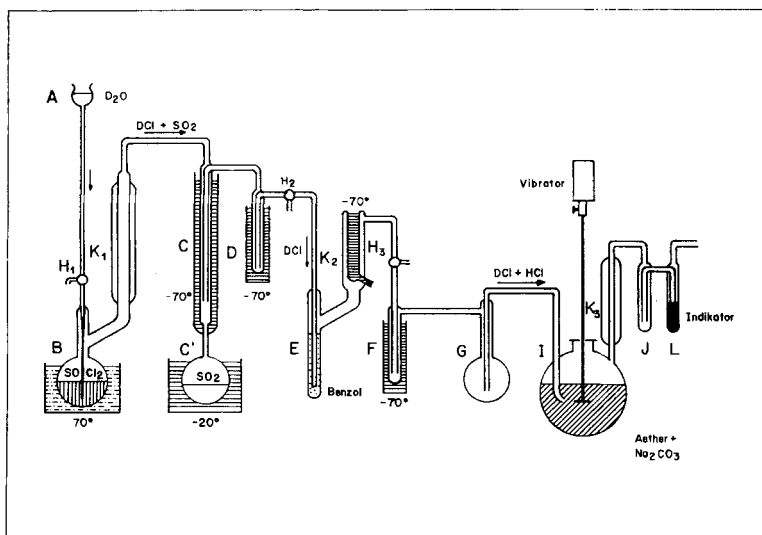


Fig. 1

Deuterieranlage für Benzol

A: Vorratsgefäß für D₂O; B: Reaktionskolben für DCl-Produktion; C, D: SO₂-Kühlfallen; E: Reaktionsgefäß; K₂: Benzol-Rückflusskühler; F: Kühlfalle; G, J: Sicherheitsgefässe; I: Deuterium-Aufbereitung; L: Indikator; K₁, K₃: Wasserkühler

Nun gelangt das Gemisch von DCl und HCl zur Neutralisation in den mit Äther und feingepulverter, wasserfreier Soda beschickten Kolben I. Ein Vibromischer sorgt für gründliche Vermengung der Reaktionspartner. Der Indikator L zeigt evtl. entweichende Salzsäure sofort an. G und J sind Sicherheitsgefässe. Die Hähne H₂ und H₃ dienen zur Entnahme von Gasproben.

⁴⁾ Für Einzelheiten siehe unter 5.

Die Gefässe der Anlage wurden der verlangten Produktmenge entsprechend so dimensioniert, dass die Deuterierung in einem einzigen Arbeitsgang zu Ende geführt werden konnte.

3.2. *Versuch:* Bei einem Überschussverhältnis D:H von 2:1 berechnet sich für D_2O mit 99,5% D und eine Gleichgewichtskonstante $k = 1,6$ der theoretisch erreichbare Deuterierungsgrad des Produktes zu 99,4% D. Um eine sicher genügende Reserve zu haben, wählten wir D:H gleich 6:1, was eine gerade noch tragbare Versuchsdauer von 50 bis 60 Std. ergab. Vor Inbetriebnahme der Anlage wurde diese zur Entfernung aller Feuchtigkeit längere Zeit mit extrem trockener Luft gespült.

Es wurden folgende Substanzmengen angesetzt: 50 ml Benzol (analysenrein); 5 g $AlCl_3$; 200 g D_2O (99,5% D); 1200 g $SOCl_2$ (reinst).

Zur Kontrolle des Reaktionsablaufs wurden von Zeit zu Zeit vor und hinter dem Reaktionsgefäss Gasproben entnommen und davon IR.-Spektren aufgenommen. Trotz grösster Sorgfalt war es so nicht möglich, quantitativen Aufschluss über die Gaszusammensetzung zu erhalten, weil stets Austausch mit in der Zelle noch vorhandenem Wasser eintritt. Immerhin ergaben die Spektren ein qualitatives Bild vom Reaktionsverlauf.

Der ganze Austauschprozess dauerte 51 Std., was einem mittleren DCl -Gasstrom von 2,4 ml/sec entspricht. Am Schluss der Reaktion war der Inhalt des Reaktionsgefässes tief gelb gefärbt.

Aufarbeitung: Der Inhalt des Reaktionsgefässes wurde zuerst im Hochvakuum destilliert. Dabei verblieb ein hochviskoser, dunkelbrauner Rückstand (Kondensationsprodukte). Das stark saure, farblose Destillat wurde mit Calciumoxyd neutralisiert und darnach bei Normaldruck destilliert. Nach Trocknen über «Sieves» erfolgte eine dritte Destillation im Hochvakuum.

3.3. *Bestimmung des Deuteriumgehaltes mittels IR.-Spektrographie:* Mit üblicher Auflösung (NaCl-Prisma) wurden zunächst auf einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Mod. 21 die IR.-Spektren von Benzol- d_6 (mit Benzol- d_6 wird stets unser Produkt, dessen D-Gehalt bestimmt werden soll, bezeichnet) und Benzol aufgenommen. Fig. 2 zeigt den für quantitative Betrachtungen massgebenden Ausschnitt um die $\nu(CH)$ - bzw. $\nu(CD)$ -Bande. Die $\nu(CH)$ -Bande tritt im Spektrum des Benzol- d_6 nicht aus dem Untergrund heraus!

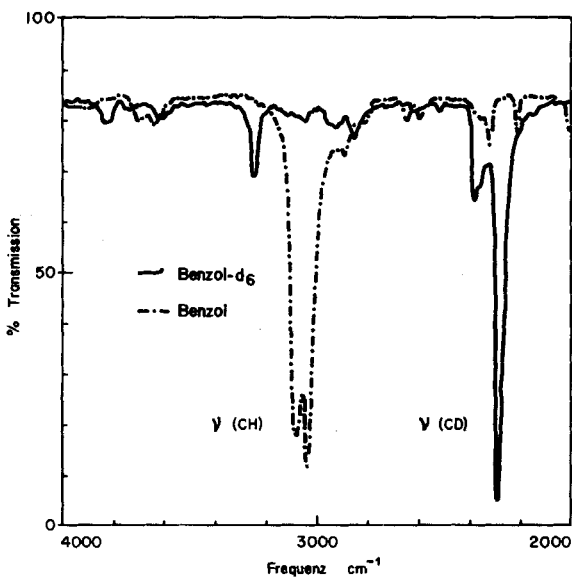


Fig. 2

Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum von Benzol- d_6 und Benzol
P.-E. Mod. 21, NaCl-Prisma, Schichtdicke 0,04 mm

Für eine quantitative Bestimmung wurde sodann bei grösserer Dispersion (LiF-Prisma) und Verstärkung auf einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Mod. 12C das Gebiet um die $\nu(\text{CH})$ -Bande zwischen den Wellenzahlen 2800 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} je für Benzol- d_6 und ein Gemisch von 97,4 Mol-% Benzol- d_6 mit 2,6 Mol-% Benzol aufgenommen (Fig. 3). Durch Vergleich der Intensitäten der $\nu(\text{CH})$ -Banden in den beiden Spektren wurde der unbekannte H-Gehalt unseres Produktes errechnet.

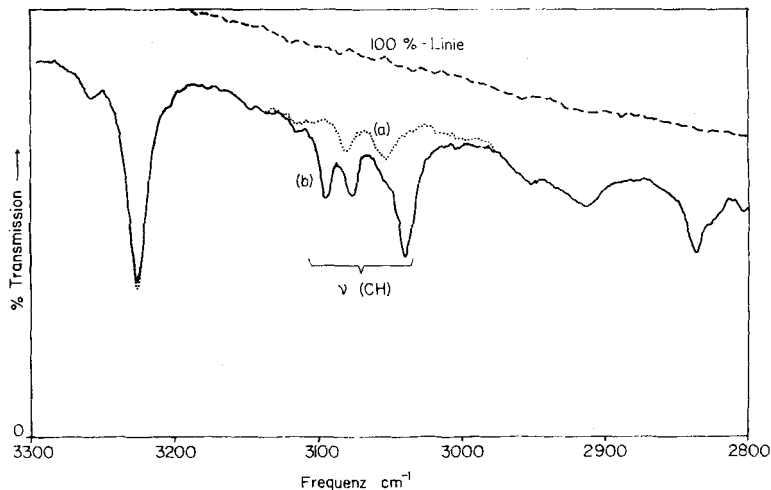


Fig. 3

Gebiet um die $\nu(\text{CH})$ -Bande von (a) Benzol- d_6 und (b) einem Gemisch von 97,4 Mol-% Benzol- d_6 mit 2,6 Mol-% Benzol
P.-E. Mod. 12C, LiF-Prisma, Spalt $50\ \mu$, Schichtdicke $0,1\ \text{mm}$

4. Resultat. – Produktmenge: 36 ml Benzol- d_6 ; Ausbeute: 72%; Deuteriumgehalt: 99,3 + 0,2/– 0,3% D.

5. Diskussion. – 5.1. *Zur Apparatur:* Die hier beschriebene Apparatur ist aus den Erfahrungen vieler Vorversuche entstanden. Es soll hier noch auf einige besondere Schwierigkeiten hingewiesen werden:

Flüssiges SO_2 vermag bei -70° grosse Mengen ClCl zu absorbieren, was sich anfänglich dadurch bemerkbar machte, dass der Gasstrom oft über längere Zeit ganz aussetzte und im übrigen sehr starken Schwankungen unterworfen war. Durch eine speziell konstruierte Kühlfalle, in Fig. 1 mit C bezeichnet, konnte dieser Mangel beseitigt werden. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Temperatur: Der obere, 60 cm lange Teil der Kühlfalle ist auf -70° gehalten. Hier kondensiert das SO_2 und fliesst in den Kolben C' hinunter, welcher bei -20° gekühlt wird (Sdp. von SO_2 : -10°). Auf diese Weise erhält man eine Trennung, die -70° , aber eine Absorption, die nur -20° entspricht.

Falls man keine entsprechenden Vorkehrungen trifft, würde zufolge des hohen Dampfdruckes von Benzol (100 Torr bei Zimmertemperatur) bei unserer Versuchsdauer die gesamte angesetzte Benzolmenge vom Gasstrom wegtransportiert. Dies verhindert der Kühler K_2 . Sein Kühlmittel wurde periodisch entfernt, um das noch unvollständig deuterierte Benzol wieder ins Reaktionsgefäss zurückzubringen.

Die Kapillare am unteren Ende des Fallrohres wurde einige Male durch Staubteilchen verstopft. Um das jeweils notwendige, aber unerwünschte Öffnen der Apparatur zu vermeiden, wurde mit Vorteil eine feine Glasfilterplatte ins Fallrohr eingeschaltet.

5.2. Die noch ungenügende Ausbeute ist im wesentlichen durch die Bildung von Kondensationsprodukten bedingt. Es wurden keine Versuche angestellt, um sie zu verbessern, jedoch ist zu erwarten, dass mit einer kleineren Menge AlCl_3 die Ausbeute vergrößert werden kann, ohne dass die Reaktionsgeschwindigkeit allzu stark zurückgeht.

5.3. Bei entsprechender Modifikation der hier beschriebenen Apparatur dürfte es ohne weiteres möglich sein, auf diesem Wege auch andere aromatische Verbindungen zu deutieren.

Wir möchten Herrn Prof. Hs. H. GÜNTHARDT für die freundliche Aufnahme im Organ. physikal.-chem. Institut der ETH und viele wertvolle Ratschläge an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Es wird ein kontinuierliches Austauschverfahren zur Herstellung grösserer Mengen Benzol- d_6 beschrieben. Damit wurde Benzol- d_6 mit einem Deuteriumgehalt von 99,3% hergestellt.

Physikalisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

198. Zur Mikrotitration organischer Verbindungen: Teil IX: Standardmethodik für die Mikrobestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im System 80 Gew.-Proz. Methylcellosolve/20 Gew.-Proz. Wasser¹⁾

von **W. Simon**

(26. VIII. 58)

1. Einleitung

Die systematische Anwendung der Bestimmung von Dissoziationskonstanten von organischen Säuren und Basen wird in der qualitativen Analyse organischer Naturstoffe dadurch erschwert, dass die zur Verfügung stehenden Probemengen meistens sehr klein sind und die Verbindungen im allgemeinen eine nur geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Wie in früheren Mitteilungen ausführlich dargelegt wurde^{2) 3) 4)}, kann diesen Einschränkungen dadurch Rechnung getragen werden, dass an Stelle von thermodynamischen Dissoziationskonstanten sogenannte scheinbare Dissoziationskonstanten in nicht-wässrigen Medien bestimmt werden. Diese lassen sich jedoch nur dann mit hoher Reproduzierbarkeit ermitteln und zu zuverlässigen Vergleichen untereinander verwenden, wenn alle in den Bestimmungsprozess eingehenden Operationen weitgehend standardisiert sind^{2) 3) 4)}.

¹⁾ Teil VIII: W. SIMON, A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **40**, 1918 (1957).

²⁾ W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **37** 1872 (1954).

³⁾ W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Chimia* **10**, 256 (1956).

⁴⁾ W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **40**, 210 (1957).