

Über die Darstellung von Quecksilberdimethyl, markiert mit Quecksilber-203¹⁾

VON URSULA DREHMANN

Mit 1 Abbildung

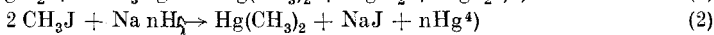
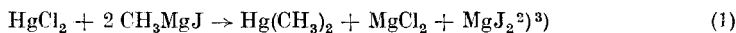
Inhaltsübersicht

Für Untersuchungen an der WILSON-Kammer des Kernphysikalischen Instituts der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin wurde das Quecksilberdialkyl mit dem niedrigsten Siedepunkt, Quecksilberdimethyl, nach einer neuausgearbeiteten Mikrosynthesevorschrift dargestellt und mit ²⁰³Hg markiert. Der Arbeitsgang und die Mikroapparatur werden beschrieben.

Quecksilberalkyle sind im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen anderer Metalle bei Zimmertemperatur luft- und wasserbeständige Flüssigkeiten, von denen Quecksilberdimethyl den niedrigsten Siedepunkt von 91° C besitzt. Dimethylquecksilber, indiziert mit ²⁰³Hg, wird benötigt zu Winkelkorrelationsmessungen zwischen dem Konversionselektron und dem β-Teilchen dieses Radionuklids in der WILSON-Kammer des Instituts. Physikalische Untersuchungen solcher Probleme werden mit kleinsten Mengen der flüchtigen, spezifisch hochaktiven Verbindungen ausgeführt. Wir haben deshalb eine Mikrosynthese für Dimethylquecksilber, markiert mit ²⁰³Hg, ausgearbeitet.

Bei einer markierten Synthese beschränkt man sich wegen der Kostbarkeit und der Gefährlichkeit des aktiven Ausgangsmaterials auf kleine Ansätze. Um bei diesen Synthesen eine möglichst vollständige Umsetzung des markierten Ausgangsmaterials zu erhalten, setzt man gewöhnlich einen Überschuß des nicht indizierten Reaktionspartners ein.

Zur Übertragung auf die radioaktive Synthese kleinster Mengen von Quecksilberdimethyl mußte zwischen den bekannten Herstellungsverfahren nach



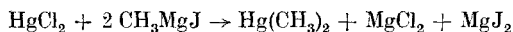
¹⁾ Nach einem Vortrag auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Halle am 25. Juni 1959.
²⁾ E. KRAUSE u. A. v. GROSSE, Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937.

³⁾ E. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 936 (1926).

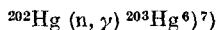
⁴⁾ E. FRANKLAND u. A. DUPPA, Liebigs Ann. Chem. **130**, 105 (1864).

entschieden werden, die beide im Makromaßstab vor vielen Jahren ausgearbeitet worden sind. Die Darstellung aus Methyljodid und Natriumamalgam eignete sich wegen der notwendigen starken Verdünnung des Radioquecksilbers bei der Amalgamherstellung nicht für die radioaktive Synthese, da bei ihr ein Teil der Aktivität nicht zum Alkyl umgesetzt wird, sondern im überschüssigen Quecksilber verbleibt. Eine dritte interessante Darstellungsart für Dimethylquecksilber aus Aluminiumkarbid und Quecksilber-2-chloridlösung⁵⁾ ist für die Synthese der markierten Verbindung ebenfalls nicht brauchbar, da bei ihr neben dem Dialkyl viel Quecksilbermethylechlorid entsteht.

Wir haben deshalb die alten Darstellungsmethoden nach



auf ihre Ausbeuten überprüft und durch allmähliche Verringerung der Ausgangsmengen in inaktiven Vorversuchen eine Mikrosynthese im 6-mMol-Maßstab ausgearbeitet. Bei der Übertragung der gewonnenen Vorschrift auf markiertes Material verwandten wir zunächst metallisches Quecksilber mit ²⁰³Hg, das aus der UdSSR bezogen und von uns in HgCl₂ übergeführt worden war. Da die Halbwertszeit des verwendeten Quecksilberisotops mit 48 Tagen nur gering ist, wurden Versuche durchgeführt, Quecksilber-203 nach



im eigenen Institut herzustellen. Die Gewinnung von Quecksilber-203 nach der genannten Kernreaktion ist wegen der geringen Häufigkeit des stabilen Ausgangsisotops, Quecksilber-202, mit 29,8% schwierig. Da uns zum Zeitpunkt der Synthese nur 2 natürliche Neutronenquellen (Ra + Be 0,5 C und Po + Be 0,5 C) zur Verfügung standen, führten unsere Versuche der Neutronenbestrahlung von Quecksilbersalzen und nicht dissoziierten Quecksilberverbindungen nicht zu nennenswerten spezifischen Aktivitäten.

Da die Neutronenemission der von uns verwendeten natürlichen Quellen zu der des Reaktors in Rossendorf im Verhältnis 1:10⁶ steht, wurde unser Ausgangsmaterial zur Erzielung hoher Aktivitäten am Reaktor bestrahlt. Wir erhielten von dort Quecksilber-2-chlorid mit ²⁰³Hg und Quecksilberaminochlorid mit ²⁰³Hg. Wir hofften aus der nichtdissoziierten Aminoverbindung Quecksilber-203 nach dem Verfahren von SZILARD und CHALMERS⁸⁾ anreichern zu können. Bei der

⁵⁾ K. A. HOFMANN, Anorganische Chemie. Vieweg, Braunschweig 1951, S. 735—754.

⁶⁾ C. S. WU u. G. FRIEDLANDER, Physic. Rev. **60**, 747 (1941).

⁷⁾ G. FRIEDLANDER u. C. S. WU, Physic. Rev. **63**, 227 (1943).

⁸⁾ L. SZILARD u. T. A. CHALMERS, Nature (London) **134**, 462 (1934).

Bestrahlung einer Verbindung mit Neutronen erhalten die getroffenen Atome einen Rückstoß, der eine beträchtlich höhere Energie hat als die chemische Bindung. Ein Teil der neugebildeten Atomkerne wird aus dem Atomverband als Ion herausgeschleudert und kann häufig von der Ausgangsverbindung abgetrennt werden. Dieses zuerst von SZILARD und CHALMERS ausgearbeitete Verfahren wird zur Erzielung hoher spezifischer Aktivitäten oft gebraucht.

Wir konnten Quecksilber-203 nach diesem Verfahren nicht vom bestrahlten Aminochlorid abtrennen, führten es aber in Quecksilberdimethyl ein, wenn wir ein Gemisch von HgCl_2 und $^{203}\text{HgNH}_2\text{Cl}$ mit Äther extrahierten und mit Methylmagnesiumjodid umsetzten. Es hatte ein Austausch zwischen ^{203}Hg und dem ^{202}Hg des Quecksilber-2-chlorids stattgefunden.

Die Synthese des Quecksilberdimethyls mit ^{203}Hg führten wir durch Umsetzung von Magnesiummethyljodid mit Quecksilber-2-chlorid in ätherischer Lösung aus, wobei der Zutritt von Wasser peinlichst vermieden wurde (Abb. 1). 1,63 g HgCl_2 (6 mMol), markiert mit ^{203}Hg (0,5 mC), wurden in einem kleinen Röhrchen, dessen Boden durchlöchert war, an das untere Ende der Schlange eines DIMROTH-Kühlers gehängt, der den Kolben mit der GRIGNARD-Lösung abschloß. Wir verwendeten einen dreifachen Überschuß an GRIGNARD-Reagenz, um eine möglichst vollständige Umsetzung des markierten Quecksilber-2-chlorids zu erzielen. Beim Erhitzen der ätherischen GRIGNARD-Lösung zum Sieden tropfte der im Kühler kondensierte Äther auf das Quecksilber-2-chlorid und löste es nach und nach auf. Diese ätherische Lösung floß ganz langsam zum GRIGNARD-Reagenz, so daß heftiger Verlauf, der meist mit Verlusten an Quecksilberdimethyl verbunden ist, vermieden wurde. Bei dieser Durchführungsart mußte die Reaktion durch 12stündiges Sieden der ätherischen Lösung der Reaktionspartner beendet werden. Nach vorsichtigem Zersetzen des überschüssigen GRIGNARD-Reagenzes mit

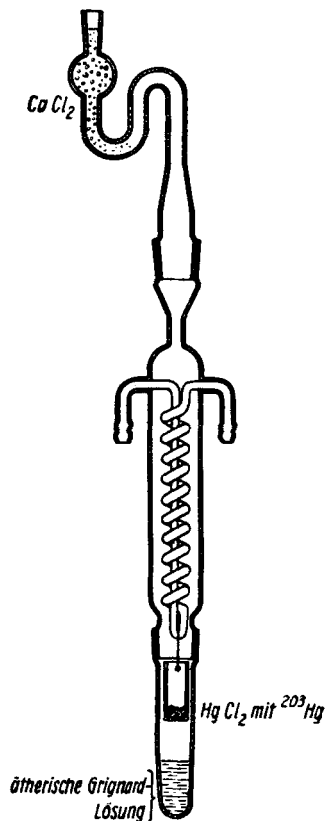


Abb. 1. Mikroapparatur zur Darstellung von Quecksilberdimethyl mit ^{203}Hg

Eiswasser unter guter Kühlung, wiederholtem Ausziehen der wäßrigen Schicht mit Äther, konnte nach sorgfältigem Trocknen der ätherischen Lösung Quecksilberdimethyl, indiziert mit ^{203}Hg , nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch eine gut wirkende Nadelkolonne in befriedigender Ausbeute rein erhalten werden.

Chemische Ausbeute: 650 mg, d. s. 38,6% d. Theorie

Isotopenausbeute: 0,19 mC, d. s. 37% d. Theorie

Hg gef.: 86,7% Theorie: 87%.

Zur Bestimmung der Aktivität des Quecksilberdimethyls mit ^{203}Hg zersetzten wir es mit konzentrierter Schwefelsäure, fällten als $(\text{HgPy}_2)\text{-Cr}_2\text{O}_7$ und führten die Messungen gewogener Mengen an Glockenzählrohren mit bekannter Geometrie durch.

Zur Bestimmung der Isotopenausbeute berechneten wir das Verhältnis:

$$\frac{\text{Gesamtaktivität des Ausgangs-HgCl}_2}{\text{Gesamtaktivität von Hg(CH}_3)_2}$$

und stellten fest, daß die Isotopenausbeute der chemischen Ausbeute entsprach.

Ich danke Herrn Dr. KNOLL vom Reaktor Rossendorf für die Aktivierung des Quecksilbers und meinen Mitarbeiterinnen, Fräulein RENATE KÖPERNICK und Fräulein INGE POHL, für die Unterstützung bei der Durchführung der Synthesen.

Zeuthen b. Berlin, Kernphysikalisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1959.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 249/59