

DARSTELLUNG VON ^{36}Cl -MARKIERTEM CHLOROFORM

Received on October 20, 1975

Revised on November 20, 1975

A procedure for the preparation of pure ^{36}Cl -labelled chloroform is described. Ag^*Cl is obtained by precipitation of ^{36}Cl -labelled HCl with AgNO_3 and converted in a closed apparatus into Al^*Cl_3 and Ag in a practically quantitative reaction. In the same apparatus the CHCl_3 is labelled by isotopic exchange with the Al^*Cl_3 at 100°C .

EINLEITUNG

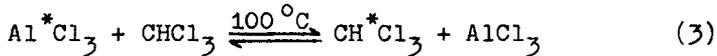
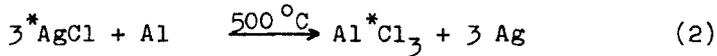
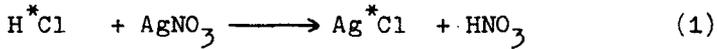
Wallace und Willard (1) untersuchten 1950 die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid und Kohlenstofftetrachlorid. Sie fanden, daß bei 100°C innerhalb von 2 Stunden praktisch ein vollständiger Austausch der Chloratome stattfindet. Das markierte Aluminiumchlorid stellten sie aus Silberchlorid dar, dieses aus markierter Salzsäure. Für ihre Versuche verwendeten sie sehr kleine Mengen an Aluminiumchlorid (Molverhältnis Kohlenstofftetrachlorid : Aluminiumchlorid $> 10^3$). Sie diskutierten den Einfluß der Feuchtigkeit auf das Reaktionsverhalten von Aluminiumchlorid. Die Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Reaktion erklärten sie damit, daß das feste Aluminiumchlorid nur an der Oberfläche reagieren kann. Außerdem untersuchten sie den Austausch in der Gasphase zwischen Aluminiumchlorid und Kohlenstofftetrachlorid bei 140°C und stellten fest, daß unter diesen Bedingungen kein Austausch der Chloratome stattfindet.

Wallace und Willard berichteten ferner, daß auch andere organische Chloride, wie Chloroform und Äthylchlorid mit festem Aluminiumchlorid austauschen und äußerten die Vermutung, daß dieser Austausch eine bequeme Methode liefern könnte, um eine Vielzahl von organischen Chloriden zu markieren. In einer weiteren Untersuchung (2) berichteten Blau und Willard über den Austausch zwischen festem Aluminiumchlorid und gasförmigen organischen Halogeniden. Sie beobachteten, daß bei Raumtemperatur innerhalb einiger Minuten ein vollständiger Austausch der Chloratome eintrat.

Für die präparative Anwendung dieser Untersuchungen über den Chloraustausch zwischen markiertem Aluminiumchlorid und organischen Halogeniden war es erforderlich, erheblich größere Mengen an Aluminiumchlorid einzusetzen und die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß innerhalb von einigen Stunden das heterogene Isotopenaustauschgleichgewicht erreicht wird. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Aluminiumchlorids war es notwendig, in Anlehnung an die Versuche von Wallace und Willard (1) in einer geschlossenen, evakuierten Apparatur zu arbeiten. In der gleichen Apparatur sollte auch die Darstellung des Aluminiumchlorids aus Aluminium und Silberchlorid erfolgen, um ein Umfüllen des Aluminiumchlorids zu vermeiden.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurde eine Methode zur Darstellung von reinem, ^{36}Cl -markiertem Tetra-
kohlenstoff entwickelt (3). In Anlehnung an dieses Verfahren wurden Vorversuche zur Darstellung von ^{36}Cl -markiertem Chloroform ausgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Versuchsbedingungen variiert werden mußten. Die optimalen Bedingungen zur Darstellung von ^{36}Cl -markiertem Chloroform werden im folgenden beschrieben. ^{36}Cl -markiertes Chloroform wird für Untersuchungen homogener Isotopenaustauschreaktio-

nen eingesetzt (4). Es kann auch für andere reaktionskinetische Untersuchungen verwendet werden. Die Darstellung erfolgt in drei Schritten:



Reaktion (1) verläuft quantitativ. Der Umsatz bei Reaktion (2) hängt sehr stark von der Wahl der Versuchsbedingungen ab. Reaktion (3) verläuft bis zum Austauschgleichgewicht.

EXPERIMENTELLES

Reinigung des Chloroforms. Das käufliche Chloroform enthält zur Stabilisierung etwa 1 - 2 % Äthanol. Dieses wurde durch fünfmaliges Extrahieren mit dest. Wasser entfernt. Dann wurde das Chloroform mit Phosphorpentoxid getrocknet und durch zweimalige Destillation über eine 1 m hohe Füllkörperkolonne gereinigt. Bei der gaschromatographischen Überprüfung der Reinheit des Produktes zeigten sich folgende Verunreinigungen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < 0,1 \%$, $\text{CCl}_4 < 0,05 \%$.

Die Bedingungen der gaschromatographischen Trennung waren: Polyäthylenglykol 1500 auf Chromosorb, Säulenlänge 2 m, Trägergas Helium (25 ml/min), Ofentemperatur 40 °C, FID-Detektor.

Markierung des Chloroforms. Etwa 1,5 ml 2n HCl, ³⁶Cl-markiert (spezifische Aktivität 552 μCi/g Cl), wurden in einem Pyrex-Glasrohr (Abb. 1), das ein Volumen von 76 ml und kurz über dem Boden eine Abschmelzstelle hatte, mit 1 ml 3 m AgNO₃-Lösung im Reaktionsraum a gefällt. Nach der Fällung wurde das Ag*Cl absitzen gelassen und das über-

stehende Wasser abpipettiert. Danach wurde das Gefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt und an einer Hochvakuumapparatur evakuiert. Nach Entfernung der Kühlung sublimierte das Wasser ab. Dann wurde das Ag^*Cl noch 5 Stunden bei 160°C im Hochvakuum getrocknet. Nach Belüftung wurden 100 mg Aluminiumgries, der mit reinem Äthanol und dann zweimal mit 50 prozentigem Äthanol gewaschen war, zum Silberchlorid gegeben und das Ganze noch einmal im Hochvakuum bei 160°C 5 Stunden getrocknet.

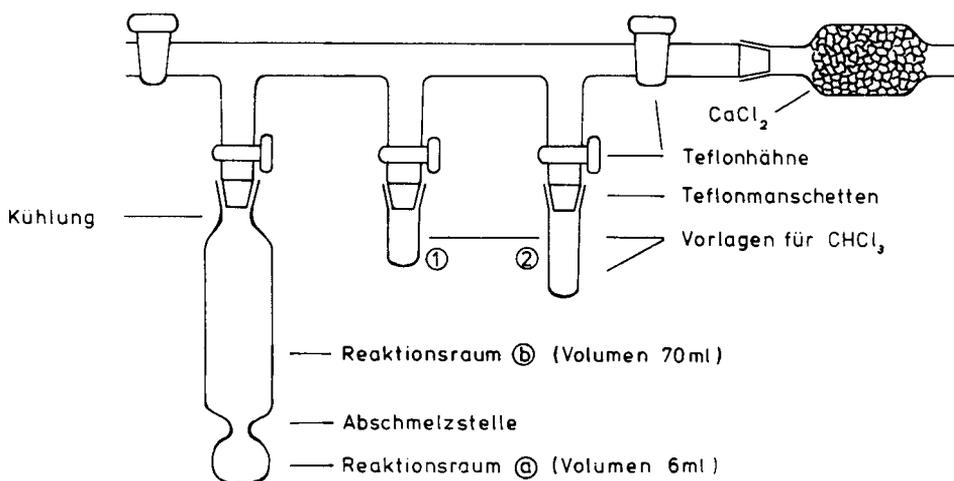


Abb. 1 Hochvakuumapparatur zur Markierung von Chloroform

Die Bildung des Aluminiumchlorids erfolgt bei etwa 500°C . Daher wurde nach dem Trocknen die Verbindung zur Hochvakuumpumpe unterbrochen und die Reaktionsmischung schnell mit einem Muffelofen auf etwa 500°C aufgeheizt. Nach fünf Stunden war das gebildete Al^*Cl_3 absublimiert und hatte sich im ungeheizten Teil des Reaktionsraumes b in feinen Kristallen abgesetzt. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wurden die am Boden des Reaktionsgefäßes befindlichen Rückstände abgeschmolzen.

0,161 ml (2 mMol) Chloroform wurden aus der Vorlage 1 zu dem Aluminiumchlorid übergefroren. Die doppelte Molzahl, bezogen auf Al^{*}Cl₃, wurde gezählt, um eine größere Ausbeute zu erzielen.

Wie in Vorversuchen festgestellt wurde, verlief die Isotopenaustauschreaktion bei der Siedetemperatur des Chloroforms mit ziemlich schlechter Ausbeute. Deshalb wurde bei höherer Temperatur gearbeitet. Die zugegebenen 2 mMol Chloroform beanspruchen bei 100 °C und einer Atmosphäre Druck ein Gasvolumen von 61 ml. Um einen Überdruck zu vermeiden, mußte beim Abschmelzen dafür gesorgt werden, daß ein Reaktionsraum von etwa 70 ml zur Verfügung stand.

Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden auf 100 °C erhitzt, danach wurde das CH^{*}Cl₃ in die Vorlage 1 zurückgefroren. Zur besseren Handhabung wurden zusätzlich 10 ml inaktives Chloroform dazugefroren. Falls eine höhere spezifische Aktivität benötigt wird, kann man dies durch Zugabe einer geringeren Menge inaktiven Chloroforms nach dem Markierungsvorgang erreichen.

Bei der Messung in einem Flüssigkeitszintillations-Spektrometer zeigte sich, daß die 10 ml Chloroform eine Aktivität von 40,2 µCi hatten; das entspricht einer spezifischen Aktivität von 0,32 mCi/Mol und einer Ausbeute an ³⁶Cl über alle Reaktionsschritte von 67 %.

Das markierte Chloroform wurde gaschromatographisch auf Verunreinigungen untersucht. Die Trennbedingungen waren die gleichen wie oben beschrieben. Es wurde keine Zunahme der Verunreinigungen festgestellt.

W. Dams und K.H. Lieser
Technische Hochschule Darmstadt,
Fachbereich Anorganische Chemie und
Kernchemie, D-6100 Darmstadt, FRG

LITERATUR

1. Wallace C.H. und Willard J.E. - J. Amer. Chem. Soc. 72:
275 (1950)
2. Blau H. und Willard J.E. - J. Amer. Chem. Soc. 73:
442 (1951)
3. Seidl G. und Lieser K.H. - Radiochimica Acta 79: 47 (1973)
4. Dams W. und Lieser K.H. - Z.Physik.Chem., Neue Folge, im
Druck