

ponente bedürfte es allerdings der Annahme, daß das Jod in diesem Körper homogen verteilt ist. Das ähnliche Verhalten von Xe^{129} und den anderen Edelgasen gibt in beiden Fällen zu großen Bedenken Anlaß, daß die Jod – Xenon-Zeitspanne in einfacher Weise zum K – A-Alter addiert werden darf.

Die Anomalie der übrigen Xe-Häufigkeit ist bei dem hier vertretenen Standpunkt keineswegs verwunderlich, da auch bei He, Ne und A solche Abweichungen festzustellen sind^{1, 8}. In dieser Versuchsreihe wurde diese Anomalie nicht untersucht, da die

in Stufen abgetrennten Mengen von 500 mg Probenmaterial noch nicht ausreichten.

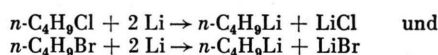
Mit den Untersuchungen an Abee soll nun nicht die Behauptung aufgestellt werden, daß sich alle Meteorite ähnlich verhalten und entsprechende Schlüsse zulassen. Sie zeigen jedoch, daß in diesem Fall eine andere Deutung als die von REYNOLDS angenommene wahrscheinlich ist. Man sollte dann die Frage über die Zeiträume der Elementen- und Meteoritenentstehung noch nicht mit solcher Sicherheit als geklärt ansehen.

Fraktionierung der Li-Isotope bei der Reaktion von metallischem Lithium mit Alkylhalogeniden

Von W. HERZOG, W. BETZ * und A. NEUBERT **

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 242–245 [1961]; eingegangen am 9. Dezember 1960)

Bei den Reaktionen



reichert sich ^6Li im LiCl bzw. LiBr und ^7Li im $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ an. Als Lösungsmittel für die Alkylverbindungen wurde Benzol benutzt.

Versuche mit frühzeitig unterbrochener Reaktion ergaben eine Abhängigkeit der Fraktionierung von der Reaktionsdauer. Durch Versuche mit ^6Li -markiertem $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ wurde gezeigt, daß die Reaktionsprodukte Li-Isotope austauschen.

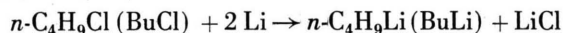
Der für große Reaktionsdauer gemessene Gleichgewichtseffekt wird mit dem Effekt verglichen, der sich aus den molekularen Vibrationsfrequenzen der Li-Halogenide und des hexameren $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ berechnen läßt. Die größere Fraktionierung bei kurzer Reaktionsdauer läßt sich sowohl durch einen kinetischen Isotopie-Effekt als auch durch eine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Konzentration infolge der Assoziation des $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und der damit verbundenen Änderung der Vibrationsfrequenzen erklären.

Nach ZIEGLER und COLONIUS¹ stellt man Alkyl-lithium-Verbindungen mit längerer Alkyl-Kette auf direktem Wege aus den entsprechenden Alkylhalogeniden und Lithium-Metall nach der Reaktion

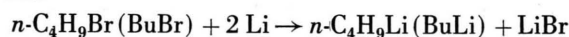


dar. Als Lösungsmittel dienen dabei Kohlenwasserstoffe oder Äther, in denen sich die Alkyl-lithium-Verbindung löst, während das Lithiumsalz ausfällt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, durch massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte festzustellen, ob bei der Reaktion oder beim nachfolgenden Isotopen-Austausch eine Fraktionierung der Li-Isotope auftritt. Die Untersuchungen wurden an den Reaktionen



und



durchgeführt; als Lösungsmittel diente Benzol.

A. Experimenteller Teil

Ansatz:

0,2 Mol Li-Metall (Späne),
0,1 Mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (Siedegrenzen 77,5 – 78,5 °C), bzw.
0,1 Mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (Siedegrenzen 100 – 100,5 °C),
50 cm³ wasserfreies Benzol (als Lösungsmittel).

Durchführung der Versuche:

Die Apparatur, in der sich die Reaktion abspielte, ist in Abb. 1 dargestellt.

In einem Rundkolben, der mit einem KPG-Rührer versehen war und dessen Temperatur mittels eines

* Institut für Organische Chemie der Universität Mainz.

¹ K. ZIEGLER u. H. COLONIUS, Ann. Chem. 479, 135 [1930].

** Am Max-Planck-Institut für Chemie als Gast der Gesellschaft zur Förderung der kernphysikalischen Forschung, Düsseldorf.



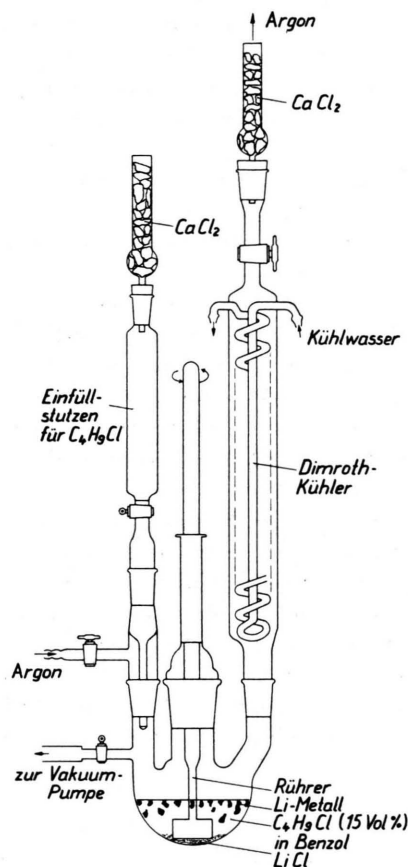


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Butyllithium.

Thermostaten auf 40 °C gehalten wurde, reagiert BuCl in Benzol mit Li-Metall. Da BuLi mit Wasserdampf, Kohlendioxyd, Sauerstoff und u. U. sogar mit Stickstoff zu reagieren vermag, mußte der Zutritt von Luft ins Reaktionsgefäß sorgfältig unterbunden werden. Dazu wurde die Apparatur nach Einfüllen des Metalls und des Benzols mehrfach evakuiert und mit Argon gefüllt, und erst dann das BuCl zugesetzt. Während des Versuchs strömte fortwährend Argon durch die Apparatur; ein Kühler sorgte für die Kondensation der vom Argonstrom mitgerissenen flüchtigen Bestandteile.

Die Ingangsetzung der Reaktion macht sich kurze Zeit nach der Zugabe des BuCl durch eine Violettfärbung der ganzen Lösung bemerkbar, die durch fein verteiltes Li-Metall hervorgerufen wird. Die Versuche wurden teilweise schon nach kurzen Reaktionszeiten (1,5 bis 15 Minuten nach dem Einfüllen des BuCl) abgebrochen; in diesen Fällen wurde die Suspension sofort mit einer großen Injektionsspritze abgezogen, in mehrere mit Argon gefüllte Zentrifugengläschen eingefüllt und die Flüssigkeit durch Zentrifugieren von der fein verteilten festen Phase abgetrennt. Bei Versuchen von längerer Dauer wurde nach dem Abstellen des Rührers die ca. 30 Min. beanspruchende Sedimentation des LiCl abgewartet. Das fein verteilte Li-Metall wird dabei von

LiCl mitgenommen und es entsteht eine wasserklare Lösung, die man direkt verarbeiten kann.

Zur massenspektroskopischen Analyse mußten sämtliche Proben in LiCl umgewandelt werden. Da BuLi mit Wasser zu heftig reagieren würde, wurde die Lösung zuerst in Methanol gespritzt, in dem sich aus dem BuLi Lithiummethylat bildet, das dann nach Zusatz von Wasser mit HCl titriert werden kann.

Bei den meisten Versuchen wurden nur die BuLi-Proben massenspektrometrisch analysiert, da die für die BuLi- und LiCl-Proben gemessenen Häufigkeitsverhältnisse symmetrisch zum Häufigkeitsverhältnis des Metalls liegen müssen.

Bei zwei Versuchen mit Reaktionszeiten von 1 bzw. 4 Stunden wurde die symmetrische Lage der Werte kontrolliert. Dazu wurde das LiCl durch mehrmaliges Auswaschen mit reinem Benzol von anhaftendem BuLi und, soweit es mit Hilfe einer Pinzette möglich war, vom Li-Metall getrennt und anschließend in Wasser gelöst. Da die Trennung vom Metall nicht vollständig war, reagierte die Lösung alkalisch; durch Titration mit HCl und anschließende Bestimmung des gesamten Li-Gehalts läßt sich jedoch die Beimengung von Li-Metall zum LiCl bestimmen. Die für die LiCl-Proben ermittelten Häufigkeitswerte wurden der Beimengung an Li-Metall entsprechend, die 15–18% des gesamten Lithiums ausmachte, mit dem Häufigkeitsverhältnis des Metalls korrigiert.

Als Massenspektrometer diente ein Atlas-Spektrometer, das mit einer von HABFAST² entwickelten Festkörper-Ionenquelle für Lithium-Messungen ausgerüstet war.

Meßergebnisse

Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 2 dargestellt. In dieser Abbildung sind sämtliche für die BuLi- und LiCl-Proben gemessenen Häufigkeitsverhältnisse auf den Metall-Wert bezogen, der zur Spektrometerkontrolle innerhalb jeder Meßreihe mehr-

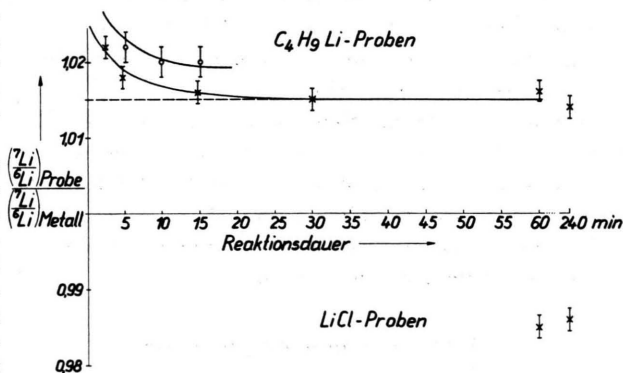


Abb. 2. Fraktionierung der Li-Isotope bei den Reaktionen $C_4H_9Cl + 2 Li \rightarrow C_4H_9Li + LiCl$ (×) und $C_4H_9Br + 2 Li \rightarrow C_4H_9Li + LiBr$ (○).

² K. HABFAST, Z. Naturforsch. 15 a, 273 [1960].

fach gemessen wurde und für den sich im Mittel ein Wert von 12,46 ergab. Die Häufigkeitsverhältnisse der BuLi-Proben und der LiCl-Proben liegen symmetrisch zur Abszissenachse, die mit dem Häufigkeitsverhältnis des Metalls zusammenfällt; Abszisse ist die Reaktionszeit, also die Zeit vom Einfüllen des BuCl bis zur Trennung der Reaktionsprodukte. In Abb. 2 entsprechen Kreuze Proben aus der Reaktion von Li-Metall mit BuCl und Kreise solchen aus der Reaktion mit BuBr. Sämtliche Versuche wurden bei derselben Temperatur (40 °C) und mit denselben Anfangsmengen (siehe Beginn dieses Abschnitts) durchgeführt.

Aus Abb. 2 geht hervor, daß die Fraktionierung im Bereich kurzer Reaktionszeiten von der Zeit abhängt; für Reaktionszeiten > 15 min ergeben sich für beide Reaktionen konstante Werte. Bei gleichen Zeiten sind die Fraktionierungen für BuCl kleiner als für BuBr.

Versuch mit ^6Li -markiertem BuLi als Indikator für den Austausch:

Neben den in Abb. 2 zusammengefaßten Versuchen wurde mit ^6Li -markiertem BuLi ein Versuch durchgeführt, um zu prüfen, ob das LiCl vor seiner Kristallisation mit dem BuLi austauscht.

Als Indikator wurde eine 1,2-n. BuLi-Lösung in Benzol benutzt, deren $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnis 9,04 (Metall-Wert 12,46) betrug.

Unmittelbar vor der Zugabe des BuCl wurden 15 cm³ dieser Lösung ins Reaktionsgefäß gegeben; diese Menge entsprach etwa 20% des am Versuchsende vorliegenden gesamten BuLi, so daß eine genügend große Abweichung des Häufigkeitswertes des LiCl vom Metall-Wert im Falle eines Austausches zwischen BuLi und LiCl zu erwarten war. Die Versuchszeit betrug 2 h.

Die massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte ergab für BuLi $11,97 \pm 0,03$ und für LiCl $11,69 \pm 0,04$. Damit ist gezeigt, daß die beiden Reaktionsprodukte miteinander austauschen. Ohne Austausch würde das Häufigkeitsverhältnis des LiCl bei 12,30 liegen. Das Verhältnis der beiden oben genannten Werte ergibt sich zu $1,024 \pm 0,006$ und dieser Wert stimmt mit der nach Abb. 2 für große Reaktionszeiten gemessenen Fraktionierung innerhalb der Fehlergrenzen überein.

B. Diskussion der Ergebnisse

Die Abhängigkeit der Fraktionierung von der Reaktionszeit weist darauf hin, daß für deren Zustandekommen mehrere Effekte verantwortlich sind.

Es liegt nahe anzunehmen, daß durch einen kine-

tischen Isotopie-Effekt zuerst einmal eine beträchtliche Fraktionierung der Li-Isotope in den beiden Reaktionsprodukten hervorgerufen wird, die durch den Austausch anschließend z. Tl. wieder rückgängig gemacht wird.

Unterbricht man die Reaktion gleich nach ihrem Beginn und trennt die beiden Reaktionsprodukte mit der Zentrifuge, so zentrifugiert man Kristalle ab, die noch im Austausch begriffen sind, so daß die im BuLi gemessene Fraktionierung teilweise durch die Größe des kinetischen Isotopie-Effekts bestimmt wird. Bei längeren Reaktionszeiten wird die Menge der Reaktionsprodukte, die sich im Gleichgewicht befindet, immer größer und die Fraktionierung wird im wesentlichen durch die Gleichgewichtskonstante des Austausch-Gleichgewichts bestimmt.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der Anstieg der Werte nach kurzen Zeiten hin durch eine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der BuLi-Konzentration infolge der Assoziation des BuLi und der damit verbundenen Änderung der Vibrationsfrequenz zustandekommt. Im folgenden Abschnitt sollen deshalb die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen BuLi-Frequenzen berechnet werden.

Die Gleichgewichtskonstanten

$$K_{\text{Cl}} = \frac{[^6\text{LiCl}][\text{Bu}^7\text{Li}]}{[^7\text{LiCl}][\text{Bu}^6\text{Li}]} \quad \text{und} \quad K_{\text{Br}} = \frac{[^6\text{LiBr}][\text{Bu}^7\text{Li}]}{[^7\text{LiBr}][\text{Bu}^6\text{Li}]}$$

lassen sich näherungsweise aus den innermolekularen Vibrationsfrequenzen ν berechnen, mit denen die Li-Atome (Masse m_{Li}) gegen die übrigen Molekülmassen (Masse m_{A}) schwingen³. Dies geschieht mittels folgender Gleichungen:

$$K_{\text{Cl}} = f_{\text{BuLi}}/f_{\text{LiCl}}, \quad K_{\text{Br}} = f_{\text{BuLi}}/f_{\text{LiBr}},$$

$$f = 1 + G(u) \Delta u,$$

$$G(u) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{e^u - 1}, \quad \Delta u = u \frac{\Delta \nu}{\nu},$$

$$u = \frac{h \nu}{k T}, \quad \frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m_{\text{red}}}{m_{\text{red}}}$$

$$m_{\text{red}} = \frac{m_{\text{Li}} m_{\text{A}}}{m_{\text{Li}} + m_{\text{A}}}, \quad \Delta m_{\text{red}} = -\left(\frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{Li}} + m_{\text{A}}}\right)^2 m_{\text{H}}.$$

Tab. 1 enthält in der ersten Spalte die für die Rechnung benützten Vibrationsfrequenzen. Das Auftreten verschiedener Vibrationsfrequenzen der C—Li-Schwingung von in Benzol gelöstem BuLi hat seine Ursache in der Assoziation des BuLi. Über-

³ L. WALDMANN, Naturwiss. 31, 205 [1943]. — H. E. UREY, J. Chem. Soc. 1947, S. 562. — J. BIGELEISEN u. M. GOEPFERT-MAYER, J. Chem. Phys. 15, 261 [1947].

einstimmend wird in den Arbeiten von BROWN und ROGERS⁵ sowie RODIONOW, SCHIGORIN, TALALAJEWA und KOTSCHESCHKOW⁶ die 926 cm⁻¹-Bande als die Frequenz im hexameren BuLi bezeichnet, die mit steigender BuLi-Konzentration stark zunimmt. Die bei 877 cm⁻¹ auftretende Bande wird dagegen von BROWN und ROGERS für die Vibrationsfrequenz des unassozierten BuLi gehalten, während RODIONOW und Mitarbeiter diese Frequenz mit der Li-Schwingung im dimeren BuLi identifizieren. Nach RODIONOW und Mitarbeitern entspricht der C–Li-Schwingung im unassozierten BuLi die bei 1050 cm⁻¹ auftretende Bande, die im Dampf und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, in denen die Neigung zur Assoziation geringer ist, stark hervortritt.

In Tab. 1 sind für jede dieser 3 Frequenzen die berechneten f -Werte und Gleichgewichtskonstanten eingetragen, wobei für die drei BuLi-Formen stets $A = C_4H_9$ gesetzt wurde.

Die für lange Reaktionszeiten gemessenen Gleichgewichtskonstanten

$$K_{Cl} = 1,030 \pm 0,004 \quad \text{und} \quad K_{Br} = 1,040 \pm 0,004$$

stimmen mit den für das hexamere BuLi berechneten Werten $K_{Cl} = 1,037$ und $K_{Br} = 1,043$ einigermaßen überein.

Diese Übereinstimmung ist verständlich, weil die Frequenz von 926 cm⁻¹ in konzentrierten Lösungen immer mehr hervortritt. In verdünnten Lösungen treten dagegen die Frequenzen 877 cm⁻¹ und 1050 cm⁻¹ stärker hervor, während die Frequenz 926 cm⁻¹ vollständig verschwindet. Da das Mittel dieser beiden Frequenzen höher liegt als die Frequenz des hexameren BuLi, nehmen die Gleichgewichtskonstanten K_{Cl} und K_{Br} auch nach dieser Theorie in der verdünnten Lösung größere Werte an als in konzentrierten Lösungen.

Auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen kann deshalb nicht entschieden werden, ob der Anstieg der Werte nach kurzen Reaktionszeiten hin auf einen kinetischen Isotopie-Effekt oder eine Zunahme der Gleichgewichtskonstanten zurückzuführen ist. Diese Frage ließe sich jedoch wahrscheinlich entscheiden, wenn man als Lösungsmittel statt des Benzols einen aliphatischen Kohlenwasserstoff benutzen würde. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen tritt nämlich, wie RODIONOW und Mitarbeiter bei Messungen der BuLi-Absorptionsfrequenzen in Hexan gezeigt haben, die Bande bei 1050 cm⁻¹ bei allen Konzentrationen am stärksten hervor, und dadurch wird die Gleichgewichtskonstante von der Konzentration des BuLi unabhängig*.

Herrn Professor KLEMM möchten wir an dieser Stelle für sein Interesse an der Arbeit recht herzlich danken. Auch Herrn D. NEHRING und Herrn G. JOSTEN danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche und massenspektrometrischen Analysen. Das Li-Metall hat uns die Degussa freundlicherweise kostenlos zur Verfügung gestellt. Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft unterstützt.

Molekül	$\omega = \nu/c$ cm ⁻¹	f	$K_{Cl} = \frac{f_{BuLi}}{f_{LiCl}}$	$K_{Br} = \frac{f_{BuLi}}{f_{LiBr}}$
LiCl	662 ⁴	1,0436		
LiBr	576 ⁴	1,0373		
BuLi hexamer	926 ^{5,6}	1,0821	1,037	1,043
BuLi dimer	877 ⁶	1,0750	1,030	1,036
BuLi monomer	1050 ⁶	1,1002	1,054	1,060

Tab. 1. Aus Vibrationsfrequenzen berechnete Gleichgewichtskonstanten.

⁴ W. KLEMPERER u. S. A. RICE, J. Chem. Phys. **26**, 618 [1957].

⁵ T. L. BROWN u. M. T. ROGERS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1859 [1957].

⁶ A. N. RODIONOW, D. N. SCHIGORIN, T. W. TALALAJEWA u. K. A. KOTSCHESCHKOW, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **123**, 113 [1958].
— D. N. SCHIGORIN, Spectrochim. Acta **14**, 198 [1959].

* An m. b. d. Korr.: Inzwischen ist die Mitteilung „Lithium Kinetic Isotope Effect in the Reaction of Ethyllithium with Benzyl Chloride“ von R. WEST und W. GLAZE in J. Chem. Phys. **34**, 685 [1961] erschienen, in der die C–Li-Streckschwingung von Äthyl-Lithium einer Bande bei 540 cm⁻¹ zugeordnet wird.