

HORST ELIAS, KARL HEINRICH LIESER
und HANS WOLFGANG KOHLSCHÜTTER

Radiochemische Untersuchung der Isomerisierung des 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 9. Mai 1960)

Unter Verwendung von ^{14}C -markiertem γ - und α -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan *) wurde in dem homogenen System $\text{HCH}/\text{AlCl}_3/1.1.2.2$ -Tetrachlor-äthan die Isomerisierung des γ -HCH und α -HCH als Funktion der Zeit im Temperaturbereich $100-130^\circ$ quantitativ verfolgt. Die rechnerische Auswertung der Meßwerte ergab, daß es sich bei dieser Isomerisierung um Gleichgewichtsreaktionen nach dem Schema



handelt. Im Temperaturbereich $100-130^\circ$ liegt dieses Gleichgewicht sehr stark auf der Seite des α -HCH. Unter der Annahme bimolekularer Reaktionen 2. Ordnung wurden Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien von Teilschritten bestimmt.

R. R. WHETSTONE, F. C. DAVIS und S. A. BALLARD¹⁾ berichteten im Jahre 1953, daß es möglich ist, die Stereoisomeren des HCH mit Hilfe von Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie FeCl_3 und AlCl_3 , zu isomerisieren. Sie analysierten die Isomeren-Gemische, die sich bei der Reaktion von wasserfreiem FeCl_3 mit den einzelnen HCH-Isomeren bilden, und schlugen einen Mechanismus vor, nach dem diese Isomerisierung ablaufen kann. Die praktische Bedeutung der Isomerisierung der HCH-Isomeren kommt in zwei Patenten zum Ausdruck^{2,3)}, in denen die isomerisierende Wirkung von wasserfreiem AlCl_3 auf HCH-Isomere beschrieben wird. Bei der Untersuchung des Chloraustausches zwischen HCH-Isomeren und AlCl_3 mit Hilfe von ^{36}Cl -markierten Verbindungen wurde die Isomerisierung der HCH-Isomeren ebenfalls beobachtet^{4,5)}.

Die zitierten Arbeiten liefern Aussagen über die Zusammensetzung der Isomeren-Gemische, die beim Erhitzen eines bestimmten HCH-Isomeren mit FeCl_3 bzw. AlCl_3 unter gegebenen Bedingungen entstehen. Sie enthalten zum Teil Vorschläge für den Reaktionsmechanismus, bringen aber darüberhinaus keinen Beitrag zur Kinetik dieser Isomerisierungsreaktionen. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Isomerisierung des γ -HCH und α -HCH in Gegenwart von AlCl_3 bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zeit quantitativ verfolgt mit dem Ziel, die reaktionskinetischen Daten zu bestimmen. Die Untersuchungen wurden in dem homogenen System $\text{HCH}/\text{AlCl}_3/1.1.2.2$ -Tetrachlor-äthan durchgeführt; dabei wurde

*) Im folgenden abgekürzt: HCH.

1) J. Amer. chem. Soc. **75**, 1768 [1953]. 2) Amer. Pat. 2 749 373, C. A. **1956**, 17 308.

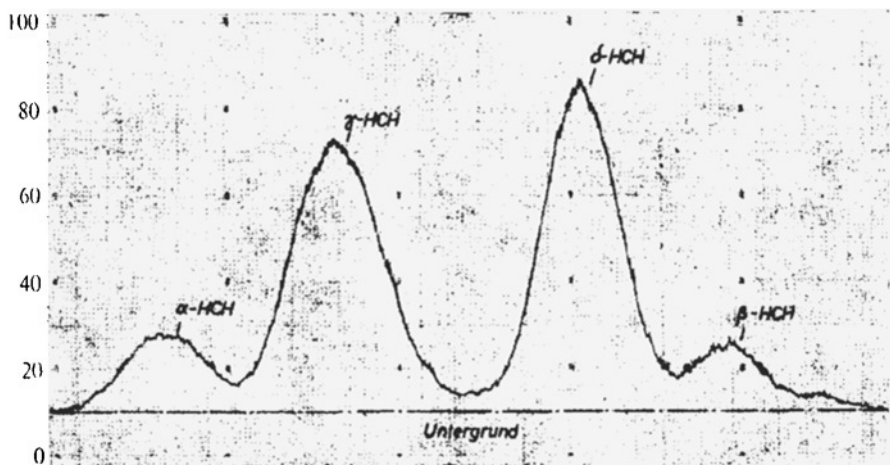
3) Dtsch. Bundes-Pat. 953 342, C. A. **1958**, 20 868.

4) G. W. PEARCE und S. KRAUSE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 271 [1957].

5) K. H. LIESER und H. ELIAS, Naturwissenschaften **46**, 143 [1959].

entweder γ -HCH oder α -HCH vorgelegt. In beiden Fällen wurden die Versuche bei gleichen Konzentrationen mit einem AlCl_3 -Überschuß von 40 Mol AlCl_3 /Mol HCH und bei den Temperaturen 99,4°, 114,4° und 128,5° durchgeführt.

Voraussetzung für die Untersuchung dieser Isomerisierungsreaktionen war eine einwandfreie Methode zur quantitativen Analyse von Isomeren-Gemischen des HCH. Das Verfahren der selektiven Extraktion zur Isolierung und Bestimmung der einzelnen Komponenten eines Gemisches erfordert relativ große Substanzmengen und ist umständlich. Die Säulenchromatographie an Silicagel⁶⁾ kann zwar mit Milligramm-Mengen eines Isomeren-Gemisches durchgeführt werden, ist aber nicht für alle HCH-Isomeren gleichmäßig befriedigend. Neben der selektiven Extraktion und der Säulenchromatographie bieten sich die IR-Spektroskopie und die Radiopapierchromatographie als Methoden für die Analyse von Isomeren-Gemischen des HCH an. Während die IR-spektroskopische Untersuchung von Isomeren-Gemischen bereits mehrfach erörtert wurde⁷⁾, ist die Methode der Radiopapierchromatographie unseres Wissens bisher noch nicht zur Bestimmung von HCH-Isomeren in Gemischen benutzt worden. Eine grundsätzliche Schwierigkeit der quantitativen Analyse mit Hilfe der IR-Spektroskopie besteht darin, daß Verunreinigungen in nicht übersehbarer Weise stören können. Da bei den untersuchten Reaktionen Nebenprodukte auftraten (aus Reaktionen des Lösungsmittels mit dem AlCl_3), erwies sich die IR-spektroskopische Analyse im vorliegenden Fall als wenig geeignet. Deshalb wurde die Radiopapierchromatographie benutzt. Eingesetzt wurden reine Präparate von ^{14}C -markiertem γ -HCH oder α -HCH⁸⁾. ^{36}Cl -markierte HCH-Isomere kamen wegen des chlorhaltigen Lösungsmittels und Katalysators nicht in Betracht. Die bei der Isomerisierung anfallenden Gemische von ^{14}C -markierten HCH-Isomeren wurden papierchromato-



Abbild. 1. Radiogramm

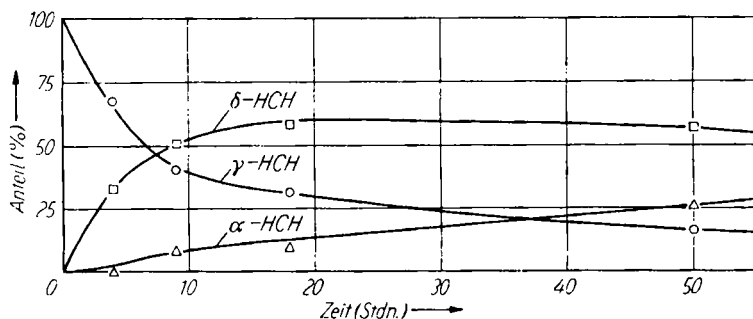
⁶⁾ C. GRANGER und J.-P. ZWILLING, Bull. Soc. chim. France 17, 873 [1952].

⁷⁾ R. MECKE und R. MUTTER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 1 [1954]; L. W. MARRISON, J. Soc. chem. Ind. 68, 192 [1949]; L. W. DAASCH, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 19, 779 [1947].

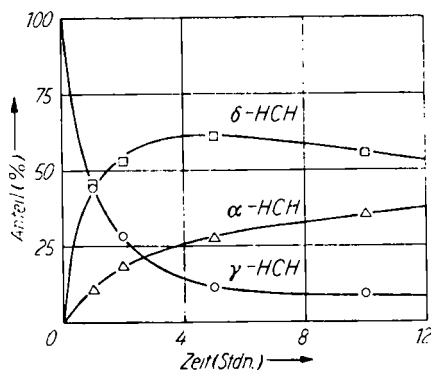
⁸⁾ H. ELIAS, K. H. LIESER und H. W. KOHLSCHÜTTER, Chem. Ber. 93, 2125 [1960], vorstehend.

⁹⁾ P. O'COLLA, J. Sci. Food Agric. 3, 130 [1952].

Abbild. 2 und 3 zeigen den Verlauf der Isomerisierung von reinem γ -HCH bei 99.4 und 128.5°. Aus den Abbildungen geht eindeutig hervor, daß sich γ -HCH zunächst relativ rasch zu δ -HCH isomerisiert; aus δ -HCH entsteht dann in langsamerer Reaktion α -HCH. Bei der höheren Temperatur verlaufen die Reaktionen wesentlich schneller. Außer den drei erwähnten HCH-Isomeren wurde bei der Isomerisierung des reinen γ -HCH noch ein Anteil an β -HCH beobachtet (Tab. 1). Da dieser Anteil bei allen Proben klein war und sich, abgesehen von einer gewissen Streuung, im Verlaufe der Reaktion nicht wesentlich änderte, wurde er in den Abbild. 2 und 3 nicht berücksichtigt. Die Isomerisierung von α -HCH (Tab. 1) verläuft sehr viel langsamer als



Abbild. 2. Isomerisierung des γ -HCH bei 99.4°



Abbild. 3. Isomerisierung des γ -HCH bei 128.5°

die Isomerisierung von γ -HCH. Die Produkte der Isomerisierung sind δ -HCH und β -HCH, daneben in Spuren ($< 1\%$) ϵ -HCH. γ -HCH wurde bei der Isomerisierung von α -HCH nicht beobachtet; offenbar war die Menge des gebildeten γ -HCH zu gering ($< 1\%$). Daß bei der Isomerisierung von α -HCH oder δ -HCH mit FeCl_3 oder AlCl_3 bei langen Reaktionszeiten γ -HCH in geringer Menge entsteht, ist bekannt^{1,3)}.

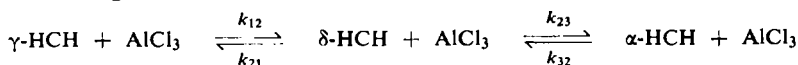
Die Tatsache, daß sich reines γ -HCH bei der Behandlung mit AlCl_3 über δ -HCH in α -HCH umwandelt und daß bei der Isomerisierung von reinem α -HCH langsam δ -HCH entsteht, welches sich seinerseits langsam in γ -HCH umzuwandeln vermag,

legte den Gedanken nahe, daß es sich bei diesen Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen nach dem Schema



handelt. Das in geringen Mengen entstandene $\beta\text{-HCH}$ bzw. $\epsilon\text{-HCH}$ ist hierbei nicht berücksichtigt.

In vollständiger Schreibweise lautet dieses Schema



wobei k_{12} , k_{21} , k_{23} und k_{32} die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte sind. Macht man die Annahme, daß es sich bei den Isomerisierungsreaktionen um bimolekulare Reaktionen 2. Ordnung handelt, dann gilt der Ansatz:

$$\frac{d[\gamma\text{-HCH}]}{dt} = -k_{12} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\gamma\text{-HCH}] + k_{21} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\delta\text{-HCH}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\delta\text{-HCH}]}{dt} = -(k_{21} + k_{23}) \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\delta\text{-HCH}] + k_{12} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\gamma\text{-HCH}] + k_{32} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\alpha\text{-HCH}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\alpha\text{-HCH}]}{dt} = -k_{32} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\alpha\text{-HCH}] + k_{23} \cdot [\text{AlCl}_3] \cdot [\delta\text{-HCH}] \quad (3)$$

Da die AlCl_3 -Konzentration bei allen Proben konstant gehalten wurde, kann man diese Gleichungen mit der Abkürzung

$$k \cdot [\text{AlCl}_3] = k' \quad (4)$$

vereinfachen. Die Anfangsbedingungen für die Isomerisierung von reinem $\gamma\text{-HCH}$ lauten: $[\gamma\text{-HCH}] = [\gamma\text{-HCH}]^0$ und $[\delta\text{-HCH}] = [\alpha\text{-HCH}] = 0$ zur Zeit $t = 0$. Mit diesen Bedingungen folgen nach A. A. FROST und R. G. PEARSON¹⁰⁾ aus den angesetzten Gleichungen die Lösungen:

$$[\gamma\text{-HCH}] = [\gamma\text{-HCH}]^0 \left\{ \frac{k'_{21} \cdot k'_{32}}{\lambda_2 \cdot \lambda_3} + \frac{k'_{12} \cdot (\lambda_2 - k'_{23} - k'_{32})}{\lambda_2 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \frac{k'_{12} \cdot (k'_{23} + k'_{32} - \lambda_3)}{\lambda_3 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \right\} \quad (5)$$

$$[\delta\text{-HCH}] = [\gamma\text{-HCH}]^0 \left\{ \frac{k'_{12} \cdot k'_{32}}{\lambda_2 \cdot \lambda_3} + \frac{k'_{12} \cdot (k'_{32} - \lambda_2)}{\lambda_2 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \frac{k'_{12} \cdot (\lambda_3 - k'_{32})}{\lambda_3 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \right\} \quad (6)$$

$$[\alpha\text{-HCH}] = [\gamma\text{-HCH}]^0 \left\{ \frac{k'_{12} \cdot k'_{23}}{\lambda_2 \cdot \lambda_3} + \frac{k'_{12} \cdot k'_{23}}{\lambda_2 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} - \frac{k'_{12} \cdot k'_{23}}{\lambda_3 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \right\} \quad (7)$$

$$\text{Es bedeuten:} \quad \lambda_2 = 1/2 \cdot (p + q) \quad (8)$$

$$\lambda_3 = 1/2 \cdot (p - q) \quad (9)$$

$$p = k'_{12} + k'_{21} + k'_{23} + k'_{32} \quad (10)$$

$$q = [p^2 - 4(k'_{12}k'_{23} + k'_{21}k'_{32} + k'_{12}k'_{32})]^{1/2} \quad (11)$$

¹⁰⁾ Kinetics and Mechanism, S. 162, Verlag John Wiley & Sons, New York.

Faßt man die Konstanten zusammen, dann erhält man die vereinfachte Form:

$$[\gamma\text{-HCH}] = c_{11} + c_{12} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + c_{13} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \quad (12)$$

$$[\delta\text{-HCH}] = c_{21} + c_{22} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + c_{23} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \quad (13)$$

$$[\alpha\text{-HCH}] = c_{31} + c_{32} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + c_{33} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \quad (14)$$

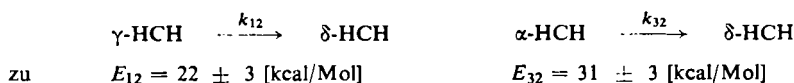
Der zeitliche Verlauf der Konzentration jeder einzelnen Komponente wird also durch die Überlagerung eines konstanten Gliedes und zweier abklingender e-Funktionen dargestellt, wobei die Abklingkonstanten der entsprechenden e-Funktionen bei allen drei Isomeren gleich sind.

Wenn man die nach der Zeit t differenzierten Gleichungen (5) und (6) an der Stelle $t = 0$ betrachtet, erhält man die Beziehungen:

$$\left(\frac{d[\gamma\text{-HCH}]}{dt} \right)_{t=0} = -[\gamma\text{-HCH}]^0 \cdot k'_{12} \quad (15)$$

$$\left(\frac{d[\delta\text{-HCH}]}{dt} \right)_{t=0} = +[\gamma\text{-HCH}]^0 \cdot k'_{12} \quad (16)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe von Gl. (4) die Konstante k_{12} . In analoger Weise kann man bei der Isomerisierung von reinem α -HCH die Konstante k_{32} bestimmen. Auf graphischem Wege erhält man so für die Konstanten k_{12} und k_{32} die in der Abbild. 4 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgezeichneten Werte. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten folgen nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungsenergien E für die Teilschritte



Diese Aktivierungsenergien stehen in Einklang damit, daß unter gleichen Bedingungen die Isomerisierung von γ -HCH viel rascher verläuft als die Isomerisierung von α -HCH.

Obgleich aus den bereits erläuterten experimentellen Gründen nicht bis zu einem stationären Endzustand gemessen werden konnte, lassen sich doch aus dem Verlauf der Reaktionen die Bereiche abschätzen, in denen die Gleichgewichtskonzentrationen bei einer Reaktionstemperatur von 128.5° liegen müssen:

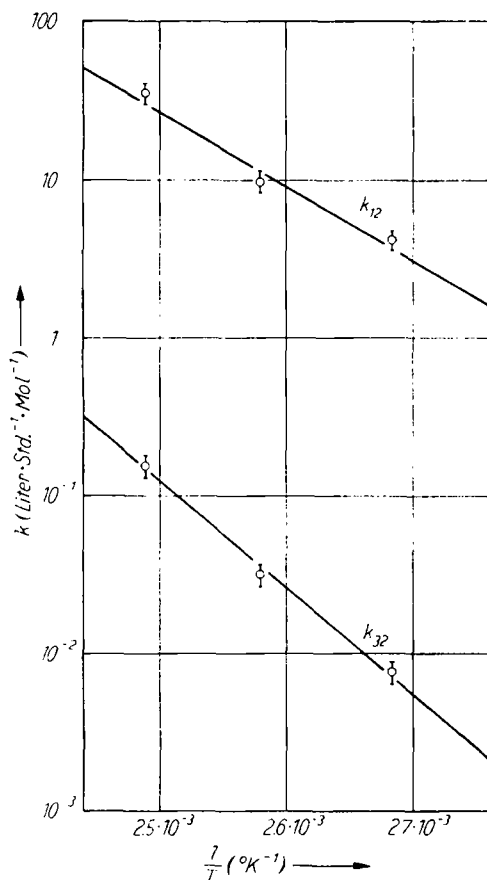
$$0\% < [\gamma\text{-HCH}] < 8\%$$

$$5\% < [\delta\text{-HCH}] < 20\%$$

$$75\% < [\alpha\text{-HCH}] < 95\%$$

Das Gleichgewicht liegt also stark auf der Seite des α -HCH.

Aus einer Betrachtung der bei 128.5° erhaltenen Meßergebnisse folgt, daß $\lambda_2 \gg \lambda_3$. Dies bedeutet, daß die erste der beiden sich überlagernden e-Funktionen (vgl. Gln. (12)–(14)) rasch abklingt und den Anfangsverlauf der Kurven bestimmt; die zweite e-Funktion klingt wesentlich langsamer ab und bestimmt den zum Gleichgewichtszustand führenden Teil der Kurven. Aus dieser Tatsache resultiert die Möglichkeit,



Abbild. 4.
Temperaturabhängigkeit
der Geschwindigkeitskonstanten
 k_{12} und k_{32}

die für die einzelnen HCH-Isomeren erhaltenen Kurven in zwei Bereiche einzuteilen, in denen jeweils nur eine der beiden e-Funktionen den Verlauf bestimmt. Durch graphische Subtraktion der näherungsweise bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen kann man auf diese Weise die Kurven in ihre Bestandteile — konstantes Glied

Tab. 2. Zusammenstellung der graphisch ermittelten λ_2 - und λ_3 -Werte für $128,5^{\circ}$

	γ -HCH-Kurve	δ -HCH-Kurve	α -HCH-Kurve	Mittelwert
λ_2 [Std.n. $^{-1}$]	0.904	0.955	0.722	0.860
λ_3 [Std.n. $^{-1}$]	0.077	0.024	0.030	0.044

und zwei e-Funktionen — zerlegen und die Abklingkonstanten λ_2 und λ_3 ermitteln (am besten in halblogarithmischer Darstellung). Es zeigt sich dabei, daß die Gleichgewichtskonzentrationen nur geringen Einfluß auf die Größe von λ_2 und λ_3 haben. In Tab. 2 sind die aus den einzelnen Kurven ermittelten λ_2 - und λ_3 -Werte für $128,5^{\circ}$ zusammengestellt.

Mit den Abklingkonstanten λ_2 und λ_3 und den graphisch bestimmten Konstanten k_{12} und k_{32} kann man jetzt die übrigen Konstanten k_{21} und k_{23} mit Hilfe der Gleichungen (8)–(11) berechnen. Man erhält für die Reaktionstemperatur von 128.5°:

$$\begin{array}{ll} k_{12} = 35.9 \quad [\text{Liter} \cdot \text{Std.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}] & k_{23} = 2.56 \quad [\text{Liter} \cdot \text{Std.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}] \\ k_{21} = 7.7 \quad [\text{Liter} \cdot \text{Std.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}] & k_{32} = 0.154 \quad [\text{Liter} \cdot \text{Std.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}] \end{array}$$

Der rascheste Schritt in dem betrachteten Reaktionssystem ist also der Übergang von γ -HCH in δ -HCH, der langsamste Schritt der Übergang von α -HCH in δ -HCH.

Mit diesen Konstanten errechnen sich aus den Gln. (5)–(7) für $t = \infty$ die Gleichgewichtskonzentrationen bei 128.5°:

$$[\gamma\text{-HCH}] = 1.2\% \quad [\delta\text{-HCH}] = 5.6\% \quad [\alpha\text{-HCH}] = 93.2\%$$

Diese Werte stimmen mit den weiter oben näherungsweise bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen überein.

Die graphische Methode zur Bestimmung von λ_2 und λ_3 (und damit von k_{21} und k_{23}) läßt sich auch auf die bei 99.4 und 114.4° erhaltenen Versuchsergebnisse anwenden. Dabei zeigt es sich jedoch, daß die bei diesen Temperaturen vorliegenden Meßpunkte nur wenig mehr als den Anfangsverlauf der Isomerisierung beschreiben. Sie sind wegen der erwähnten experimentellen Schwierigkeiten zu weit vom Gleichgewichtszustand entfernt, und man kann aus diesem Grunde nach dem beschriebenen graphischen Verfahren keine zuverlässigen Geschwindigkeitskonstanten daraus bestimmen. Exakte Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes sind deshalb auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

Betrachtet man die Resultate der rechnerischen Auswertung der Meßwerte kritisch, so ergeben sich daraus folgende Punkte, die dafür sprechen, daß es sich bei der Isomerisierung des γ -HCH und des α -HCH um Gleichgewichtsreaktionen nach dem Schema



handelt:

1. Die theoretischen Überlegungen fordern für die Abklingkonstanten λ_2 und λ_3 der beiden e-Funktionen in den Gln. (12)–(14) bei allen drei Komponenten die gleichen Werte. Diese stimmen befriedigend überein, wenn man den Fehler berücksichtigt (Tab. 2).

2. Eine allgemeine Betrachtung über Dreikomponenten-Gleichgewichte des vorliegenden Typs von T. M. LOWRY und W. T. JOHN¹¹⁾ zeigt, daß das Auftreten oder Nichtauftreten eines Maximums bei der zweiten Komponente (im betrachteten Beispiel also beim δ -HCH) allein von dem Verhältnis der Konstanten k_{12} und k_{32} abhängig ist; ist $k_{32} < k_{12}$, dann muß ein Maximum auftreten. Diese Bedingung ist bei der Isomerisierung des γ -HCH erfüllt; die für das δ -HCH erhaltenen Kurven zeigen tatsächlich ein Maximum.

3. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} , k_{21} , k_{23} und k_{32} können die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Die Rechnung liefert für diese Konzentrationen Werte, die innerhalb der Bereiche liegen, die sich unmittelbar aus den Experimenten ergeben.

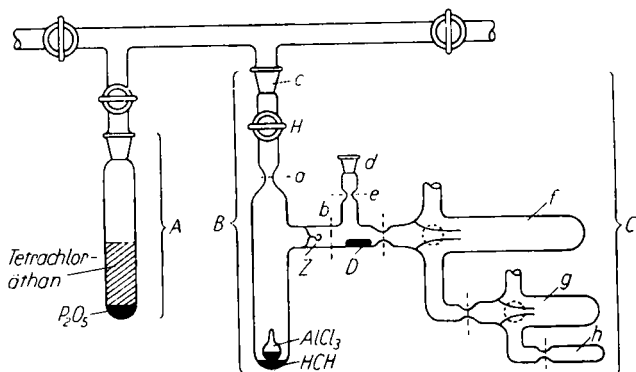
¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 97, 2634 [1910].

Prinzipiell ist es also möglich, α -HCH katalytisch über δ -HCH zu γ -HCH zu isomerisieren. Im Temperaturbereich $100-130^\circ$ liegt dieses Isomerisierungsgleichgewicht mit größenordnungsmäßig 1% γ -HCH allerdings fast vollständig auf der Seite des α -HCH. Man darf vermuten, daß auch alle anderen Isomerisierungsreaktionen der HCH-Isomeren zu einem Gleichgewichtszustand führen; dabei ist offensichtlich die Bildung von α -HCH bevorzugt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reagenzien: AlCl_3 wurde nach G. A. DAWSON¹²⁾ aus Aluminium (99.99% Al) und Chlorwasserstoff dargestellt und vor seiner Verwendung i. Hochvak. sublimiert. ^{14}C -markiertes α -HCH und γ -HCH wurden synthetisiert⁶⁾. Das Lösungsmittel 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan wurde von der Fa. Riedel de Haën bezogen und durch Destillation vorgereinigt.

Herstellung der Proben: Die Ausgangsproben, die alle die gleiche Zusammensetzung $\text{AlCl}_3/\text{HCH}/\text{Lösungsmittel}$ haben mußten, wurden in einer geschlossenen Apparatur aus Pyrex-Glas i. Hochvak. hergestellt (Abbild. 5). In dem Ansatz B befand sich zusammen mit einigen scharfkantigen Glasbrocken eine dünnwandige Glaskugel, die eine gewogene Menge i. Hochvak. sublimiertes AlCl_3 enthielt. Mit einem langen Trichter wurde die gewünschte Menge HCH, in Aceton gelöst, durch die Abschmelzstelle a in den Ansatz B eingeführt; das Aceton wurde anschließend i. Hochvak. vorsichtig abgezogen. Nach Entfernen des evakuierten Ansatzes B von der Hochvakuumapparatur an der Schliffstelle c (Hahn H geschlossen) wurde die Kugel mit dem AlCl_3 durch Schütteln zertrümmert. Daraufhin wurde der Ansatz B wieder an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Aus dem kalibrierten Ansatz A, der entgast 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan über P_2O_5 enthielt, wurde die erforderliche Menge Lösungsmittel mit flüssiger Luft i. Hochvak. in den Ansatz B destilliert. Dieser enthielt nun die drei Komponenten HCH, AlCl_3 und Tetrachlor-äthan in der gewünschten Zusammensetzung.



Abbild. 5. Hochvakuumapparatur für die Herstellung der Proben

Der Ansatz B wurde anschließend bei a abgeschmolzen. Ansatz B und Teil C wurden nun an der Stelle b zusammengesetzt und mit dem Schliff d an die Hochvakuumapparatur angeschlossen; nach genügendem Auspumpen von C wurde bei e abgeschmolzen. Durch kurzfristiges, vorsichtiges Erwärmen von B auf $80-90^\circ$ wurde das AlCl_3 im Tetrachlor-äthan

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 50, 133 [1928].

vollständig gelöst. Dann wurde das Zertrümmerungsventil Z mit einem in Glas eingeschmolzenen Stück Weicheisen D und einem Magneten geöffnet; die warme, klare Lösung wurde vorsichtig zunächst in den Hauptast f des Teils C gegossen, dann möglichst gleichmäßig zunächst auf 4 kleinere Nebenäste (einer davon, g, ist in die Abbild. 5 eingezeichnet) und schließlich noch einmal auf je 4 kleine Ansätze verteilt (h kennzeichnet einen solchen Ansatz). Die Abschmelzstellen sind durch punktierte Linien markiert. Insgesamt wurde also die Lösung in 16 Teile geteilt. Während dieser Aufteilung mußte die Lösung auf 80–90° gehalten werden. Einer der 16 abgeschmolzenen Ansätze wurde wieder geöffnet und aufgearbeitet; das Radiogramm dieser Probe diente als Blindprobe für die ganze Versuchsreihe.

Bei der Isomerisierung von α -HCH betrug der Gesamteinsatz: 180 mg AlCl_3 , 9,7 mg ^{14}C -markiertes α -HCH und 69 ccm 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan. In jeder der 16 Proben befanden sich somit etwa 4 ccm Lösung mit etwa 0,6 mg α -HCH und etwa 11 mg AlCl_3 .

Erhitzen der Proben: Die Proben wurden in einem mit Glycerin gefüllten Thermostaten erhitzt; die Temperatur wurde direkt neben der Probe gemessen. Die Reaktionstemperaturen lagen bei 99,4, 114,4 und 128,5°. Der Aufheizvorgang wurde untersucht und berücksichtigt (Startpunkt: 5–8 Minuten nach Einbringen der Probe). Nach Abbruch der Reaktion wurden die Proben so schnell wie möglich abgekühlt.

Aufarbeitung der Proben: Bei der Aufarbeitung wurde die abgekühlte Probe zunächst mit Inhalt gewogen. Dann wurde die obere Kappe vorsichtig abgesprengt und die Lösung mit 10 ccm 2 n HNO_3 quantitativ in ein Rohr mit Schliffstopfen übergeführt. Das Gemisch wurde einige Minuten geschüttelt. Beim Absetzen trennten sich eine klare organische und eine klare wäßrige Phase. In einem aliquoten Teil der wäßrigen Phase wurde das Aluminium als Al-Oxychinolat gefällt und anschließend durch Titration bestimmt. Die organische Phase, die, wie eine zweite Extraktion mit 2 n HNO_3 zeigte, kein Al mehr enthielt, wurde in die Hochvakuumapparatur übergeführt. Das Lösungsmittel Tetrachlor-äthan wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft langsam abgezogen. Der Rückstand, der aus dem Isomerengemisch und dunkelbraunen Nebenprodukten bestand, wurde durch mehrmaliges Behandeln mit kleinen Mengen Aceton schrittweise aufgelöst und mit einer Mikropipette quantitativ auf das Papierchromatogramm gebracht. Das leere Reaktionsgefäß wurde einschließlich der abgesprengten Kappe zurückgewogen; aus der Differenz ergab sich die in ihm enthaltenen Menge Tetrachlor-äthan. Daraus wurde zur Kontrolle die Konzentration des AlCl_3 im Tetrachlor-äthan bestimmt.

Die Radiopapierchromatogramme wurden nach dem Verfahren von O'COLLA⁹⁾ behandelt. Nach Messung der Aktivitätsverteilung mit einem selbstgebauten 4 π -Methan-Durchflußzähler, dem ein Schreiber angeschlossen war, wurden die erhaltenen Radiogramme (vgl. Abbild. 1) mit einem Polarplanimeter ausgewertet.
