

gekühlt, abgesaugt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (78% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 223°, Lit.<sup>7)</sup>: 222°.

*N-Methyl-lepidon (XIX)*: 1 g XVII wird mit 2 ccm Wasser in der Hitze gelöst, mit 5 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und abgesaugt. Der weiße Rückstand wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (95% d. Th.), Schmp. 129.5–132°, Lit.<sup>8)</sup>: 130–132°.

7) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. 236, 83 [1886].

8) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. 236, 107 [1886].

## HORST ELIAS und KARL HEINRICH LIESER

### Kinetik des Isotopenaustausches zwischen Cyclohexylchlorid und Chlorid-Ionen

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 17. Mai 1961)

Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen Cyclohexylchlorid und <sup>36</sup>Cl-markiertem Lithiumchlorid wurde in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd bei 110–140° untersucht. — Die Austauschreaktion verläuft bimolekular (S<sub>N</sub>2-Reaktion). Nach ARRHENIUS ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten *k*<sub>2</sub> der Ausdruck

$$k_2 = 3.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-27.2 \cdot 10^3 / 1.9867 \cdot T) \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$$

Der relativ große Wert für die Aktivierungsenergie (*E* = 27.2 ± 0.9 [kcal/Moll]) läßt sich auf die Ringstruktur des Cyclohexylchlorids zurückführen.

Die Untersuchung des homogenen Halogenaustausches zwischen Alkylhalogeniden und Halogenid-Ionen (FINKELSTEIN-Reaktionen) hat — besonders durch die Arbeiten von C. K. INGOLD und E. D. HUGHES — zu grundlegenden Aussagen über den Verlauf von Substitutionsreaktionen geführt. Derartige Austauschreaktionen werden im Falle des Isotopenaustausches gemäß dem Schema



besonders einfach; Hin- und Rückreaktion haben praktisch gleiche Geschwindigkeitskonstanten.

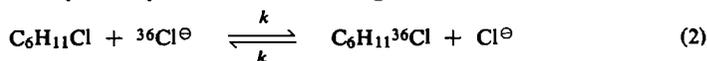
Entsprechend der unterschiedlichen Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung verläuft der Isotopenaustausch nach Gl. (1) bei Alkyljodiden im allgemeinen rascher als bei Alkylbromiden, bei diesen im allgemeinen wesentlich rascher als bei Alkylchloriden. Beispielsweise verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten des bimolekularen Isotopenaustausches zwischen den Äthylhalogeniden und den entsprechenden Halogenid-Ionen in Aceton bei 25° wie *k*<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl</sub> : *k*<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br</sub> : *k*<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I</sub> = 1 : 3090 : 109 000<sup>1)</sup>. Wegen der kleinen Austausch-

1) P. B. D. DE LA MARE, L. FOWDEN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. D. H. MACKIE, J. chem. Soc. [London] 1955, 3169.

geschwindigkeit zwischen Alkylchloriden und Chlorid-Ionen muß man zu relativ hohen Reaktionstemperaturen übergehen, um diesen Isotopenaustausch innerhalb von Reaktionszeiten bis zu einigen Tagen messen zu können. Aceton, das im allgemeinen als Lösungsmittel für solche Austauschreaktionen verwendet wird<sup>1)</sup>, siedet bei 56.3° und ist für Temperaturen oberhalb von 100° schlecht geeignet. Dies mag der Grund dafür sein, daß bisher nur an relativ wenigen Alkylchloriden der Isotopenaustausch gemäß Gl. (1) gemessen worden ist. Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd, das in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde, siedet bei 189° und besitzt ein sehr gutes Lösungsvermögen für die Lithiumhalogenide. Die ionisierende Wirkung des Dimethylsulfoxyds ( $DK_{20} = 48.9$ ) ist größer als die des Acetons ( $DK_{20} = 21.5$ ); man darf trotzdem erwarten, daß auch in diesem Lösungsmittel  $S_N2$ -Reaktionen nicht unterbunden werden. Der notwendige Übergang zu höheren Reaktionstemperaturen bei der Messung des Isotopenaustausches an Alkylchloriden hat zur Folge, daß auch Nebenreaktionen stärker zur Geltung kommen und die Auswertung erschweren.

Zwischen den Isomeren des 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans und  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Chlorid-Ionen wurde kein Austausch beobachtet<sup>2)</sup>. Der Austausch zwischen nicht substituierten aromatischen Halogeniden und Halogenid-Ionen erfolgt außerordentlich langsam. Es erscheint sinnvoll zu fragen, wie sich im einzelnen die kinetischen Daten von Substitutionsreaktionen gemäß Gl. (1) ändern, wenn man von offenkettigen Alkylhalogeniden zu entsprechenden Cycloalkylhalogeniden und schließlich zu aromatischen Halogeniden übergeht. Diese Fragestellung leitete eine zusammenhängende Reihe von Untersuchungen des Isotopenaustausches an organischen Halogeniden ein.

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen Cyclohexylchlorid und  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Lithiumchlorid in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd nach der Gleichung:



J. B. CONANT und R. E. HUSSEY<sup>3)</sup> stellten bereits 1925 fest, daß der Austausch zwischen Cyclohexylchlorid und Jodid-Ionen sehr langsam erfolgt. Auch für den Austausch zwischen Cyclohexylbromid und Jodid- bzw. Chlorid-Ionen wurden kleine Austauschgeschwindigkeiten gefunden<sup>4,5)</sup>. Darüber hinaus wurde festgestellt<sup>6,7)</sup>, daß das Cyclohexylbromid seine Bromatome wesentlich langsamer gegen Jodid-Ionen austauscht als das Cyclopentyl- und Cycloheptylbromid. Dieses Ergebnis wurde bestätigt bei der Messung des Isotopenaustausches zwischen Cycloalkyljodiden und  $^{131}\text{I}$ -markierten Jodid-Ionen<sup>8)</sup>.

Bei dem Isotopenaustausch nach Gl. (2) handelt es sich um eine nucleophile Substitution; Substitutionen dieser Art können  $S_N2$ - oder  $S_N1$ -Reaktionen sein. Mit Hilfe kinetischer Messungen kann man zwischen diesen beiden Reaktionstypen unterscheiden<sup>9)</sup>.

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

3) *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 476 [1925].

4) P. D. BARTLETT und L. J. ROSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 543 [1942].

5) A. L. SOLOMON und H. C. THOMAS, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2028 [1950].

6) J. D. ROBERTS und V. C. CHAMBERS, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5043 [1951].

7) P. J. C. FIERENS und P. VERSCHULDEN, *Bull. Soc. chim. belges* **61**, 427 [1952].

8) S. F. VAN STRATEN, R. V. V. NICHOLLS und C. A. WINKLER, *Canad. J. Chem.* **29**, 372 [1951].

9) Vgl. auch M. B. NEÍMAN, G. V. MAKSIMOVA und YU. M. SHAPOVALOV, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **85**, 1289 [1952]; C. A. **47**, 388h [1953].

1. Für eine  $S_N2$ -Reaktion nach Gl. (2) gilt die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}]}{dt} = k_2 \{ [\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}] \cdot [^{36}\text{Cl}^\ominus] - [\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}] \cdot [\text{Cl}^\ominus] \} \quad (3)$$

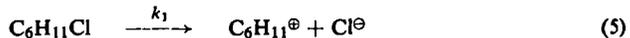
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind gleich, da praktisch keine Isotopieeffekte auftreten.

Mit den Beziehungen  $a = [\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}]_{t=0}$ ,  $b = [\text{Cl}^\ominus] + [^{36}\text{Cl}^\ominus]$ ,  $c = [^{36}\text{Cl}^\ominus]_{t=0}$ ,  $x = [\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}]_t$ ,  $c \ll a$ ,  $c \ll b$ ,  $x \ll a$  und  $x \ll b$  erhält man durch Integration von  $t_0$  bis  $t$  und  $x_0$  bis  $x$ <sup>1)</sup>:

$$k_2 = \frac{2.303}{(t - t_0) \cdot (a + b)} \log \frac{1 - \frac{x_0}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)}{1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)} \quad (4)$$

Zur Zeit  $t_0$  erreicht das Reaktionsgemisch die gewünschte Reaktionstemperatur;  $x_0$  entspricht der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Konzentration an  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Cyclohexylchlorid.

2. Bei einer  $S_N1$ -Reaktion ist die Dissoziation des Cyclohexylchlorids der geschwindigkeitsbestimmende Schritt:



Die Rekombination des Carbenium-Ions zum Cyclohexylchlorid kann entweder mit einem inaktiven Chlorid-Ion oder mit einem  $^{36}\text{Cl}$ -Ion erfolgen. Die Wahrscheinlichkeiten für diese Reaktionsmöglichkeiten werden durch die Molenbrüche an inaktiven bzw. aktiven Chlorid-Ionen bestimmt. Für die Rückreaktion, d. h. Dissoziation des  $\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}$ -Moleküls, gilt das Analoge. Also folgt der Ansatz:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}]}{dt} = k_1 \left\{ \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}] \cdot [^{36}\text{Cl}^\ominus]}{[\text{Cl}^\ominus] + [^{36}\text{Cl}^\ominus]} - \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}^{36}\text{Cl}] \cdot [\text{Cl}^\ominus]}{[\text{Cl}^\ominus] + [^{36}\text{Cl}^\ominus]} \right\} \quad (6)$$

Durch Integration in den Grenzen von  $t_0$  bis  $t$  und  $x_0$  bis  $x$  ergibt sich:

$$k_1 = \frac{2.303 \cdot b}{(t - t_0) \cdot (a + b)} \log \frac{1 - \frac{x_0}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)}{1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)} = k_2 \cdot b \quad (7)$$

Ein Vergleich von Gl. (4) und (7) zeigt, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  nur durch den Faktor  $b$  (Gesamtkonzentration an Chlorid-Ionen) unterscheiden. Dies bedeutet, daß nur durch Variation von  $b$  geklärt werden kann, ob es sich bei einem solchen Isotopenaustausch um eine  $S_N1$ - oder um eine  $S_N2$ -Reaktion handelt. Es zeigt sich weiterhin, daß die Konzentrationen  $c$  und  $x$  der  $^{36}\text{Cl}$ -Ionen bzw. der  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Cyclohexylchlorid-Moleküle nur in dem Konzentrationsverhältnis  $x/c$  auftreten. Dementsprechend kann dafür das Verhältnis der spezifischen Impulsraten direkt eingesetzt werden, was für die Auswertung von großem Vorteil ist.

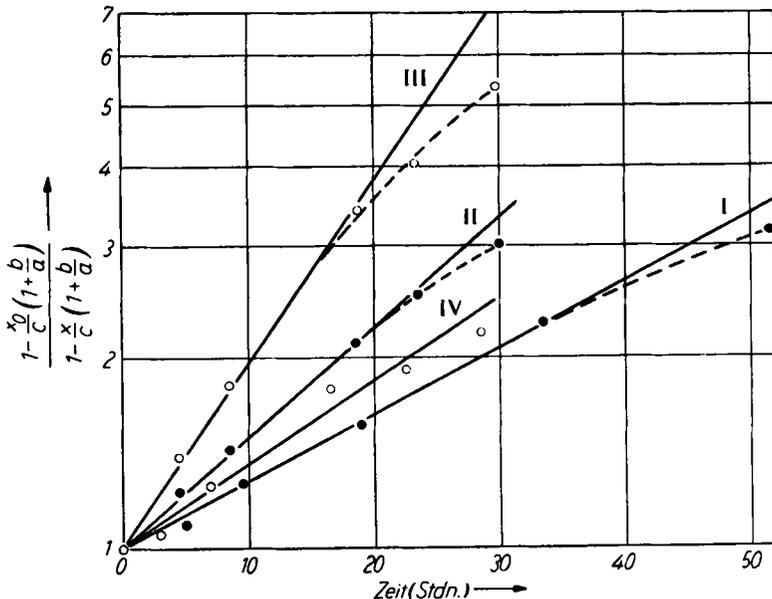
Für die Durchführung der Austauschversuche wurde die Ampullentechnik benutzt. Nach der Reaktion wurden die Chlorid-Ionen als Silberchlorid gefällt; die Aktivität der Silberchlorid-Proben wurde mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Es

wurde nachgewiesen, daß bei der Aufarbeitung der Proben kein zusätzlicher Isotopenaustausch stattfand.

Insgesamt wurden sieben Versuchsreihen durchgeführt (I bis VII; Tab.). Bei den Versuchsreihen I bis IV wurden bei konstanter Reaktionstemperatur die Konzentrationen von Cyclohexylchlorid und Lithiumchlorid variiert; bei den Versuchsreihen V bis VII wurde die Reaktionstemperatur variiert. Für das Lithiumchlorid, das in Konzentrationen von 0.015 bis 0.029 [Mol/l] vorgelegt wurde, wurde vollständige Dissoziation in dem stark polaren Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd angenommen<sup>10</sup>. Außerdem wurde auf Grund der Untersuchungen von R. T. MAJOR und H.-J. HESS<sup>11</sup>) vorausgesetzt, daß zwischen Cyclohexylchlorid und Dimethylsulfoxyd keine Verbindungsbildung eintritt.

Nach Gl. (4) und (7) sollte der Ausdruck  $\log \frac{1 - \frac{x_0}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)}{1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)}$  linear mit der

Reaktionszeit  $t$  ansteigen. Die Abbildung zeigt die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit für die Versuchsreihen I bis IV. Die Forderung nach linearem Verlauf ist anfänglich erfüllt; nach längeren Reaktionszeiten zeigen sich allerdings systematische Abweichungen (gestrichelte Kurven) im Sinne eines Abfalls der Reaktionsgeschwindigkeit; dieser Abfall ist besonders deutlich bei Versuchsreihe III mit relativ hoher Konzentration an Cyclohexylchlorid (s. Tab.). Offenbar beruhen die Abweichungen von der Linearität auf einer langsamen Nebenreaktion des Cyclohexylchlorids. Nach



Austausch als Funktion der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen und konstanter Temperatur (120.6°)

<sup>10</sup>) H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, *Angew. Chem.* **72**, 618 [1960].

<sup>11</sup>) *J. org. Chemistry* **23**, 1563 [1958].

längeren Reaktionszeiten wurde — besonders bei Proben mit relativ hoher Konzentration an Cyclohexylchlorid — eine leichte Gelbfärbung der zunächst farblosen Reaktionslösung beobachtet; diese Verfärbung trat in Abwesenheit von Cyclohexylchlorid nicht auf. Es konnte nicht geklärt werden, um welche Nebenreaktion es sich hier handelt. Die naheliegende Annahme, daß das Cyclohexylchlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Nebenreaktionen eingeht, konnte ausgeschlossen werden. Der entsprechende Versuch zeigte, daß nach 24stdg. Erhitzen auf 120° weniger als 1% des in Dimethylsulfoxid gelösten Cyclohexylchlorids Chlor abgespalten hatte, das nach der Extraktion als Chlorid-Ion nachweisbar war. Außerdem müßte eine Chlorwasserstoff-Abspaltung zu einer scheinbaren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

1	2	3	4	5	6
Vers.- Reihe	Temp. [°C]	[C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl] [Mol/l]	[LiCl] [Mol/l]	k <sub>2</sub> (S <sub>N</sub> 2) [l/Mol·sec]	k <sub>1</sub> (S <sub>N</sub> 1) [sec <sup>-1</sup> ]
I	120.6	0.0140	0.0147	2.35 · 10 <sup>-4</sup>	3.46 · 10 <sup>-6</sup>
II	120.6	0.0281	0.0147	2.60 · 10 <sup>-4</sup>	3.82 · 10 <sup>-6</sup>
III	120.6	0.0703	0.0147	2.18 · 10 <sup>-4</sup>	3.20 · 10 <sup>-6</sup>
IV	120.6	0.0140	0.0293	1.95 · 10 <sup>-4</sup>	5.71 · 10 <sup>-6</sup>
V	110.0	0.0281	0.0163	1.07 · 10 <sup>-4</sup>	—
VI	130.5	0.0281	0.0163	5.40 · 10 <sup>-4</sup>	—
VII	140.1	0.0281	0.0163	14.6 · 10 <sup>-4</sup>	—

Aus der Steigung der Geraden in der Abbildung lassen sich nach Gl. (4) bzw. (7) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  bzw.  $k_1$  ermitteln (Tab., Spalte 5 und 6). Die  $k_2$ -Werte in Spalte 5 der Tabelle sind mit einem mittleren Fehler von  $\pm 12\%$  behaftet; der Mittelwert dieser  $k_2$ -Werte liegt bei  $2.27 \cdot 10^{-4}$  [l/Mol·sec] (mittlerer Fehler des Mittelwertes:  $\pm 6\%$ ). Die Änderung der LiCl-Konzentration bei konstanter Reaktions-temperatur (Versuchsreihe IV) erlaubt zwischen S<sub>N</sub>1-Reaktion und S<sub>N</sub>2-Reaktion zu unterscheiden: der  $k_1$ -Wert von Versuchsreihe IV (Spalte 6 der Tab.) weicht um 64% vom Mittelwert der  $k_1$ -Werte der Versuchsreihen I—III ab. Diese Abweichung liegt weit außerhalb der Fehlergrenze; daraus folgt, daß die Isotopenaustauschreaktion zwischen Cyclohexylchlorid und Chlorid-Ionen eine S<sub>N</sub>2-Reaktion ist.

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  wurde gemäß der ARRHENIUSschen Beziehung durch eine Ausgleichsrechnung ermittelt:

$$k_2 = 3.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-27.2 \pm 0.9) \cdot 10^3 / (1.9867 \cdot T) \text{ [l/Mol·sec]}$$

Der Wert von 27.2 [kcal/Mol] für die Aktivierungsenergie  $E$  liegt auffallend hoch; der Grund dafür ist die Ringstruktur des Cyclohexylchlorids, die die Ausbildung des Übergangszustandes für eine S<sub>N</sub>2-Reaktion erschwert (s. Diskussion bei W. KLYNE<sup>12</sup>). Für die analoge Isotopenaustauschreaktion des Cyclohexyljodids in Äthanol wurde eine ähnlich hohe Aktivierungsenergie ( $E = 25.6$  [kcal/Mol]) gefunden<sup>8</sup>). Die Geschwindigkeitskonstante für den bimolekularen Austausch des

<sup>12</sup>) W. KLYNE, Progress in Stereochemistry, Bd. 1, 67, Butterworths Scientific Publications, London 1954.

Cyclohexyljodids hat bei 25° den Wert  $k_2 = 8.4 \cdot 10^{-8}$  [l/Mol·sec] und ist damit um den Faktor 23 größer als die Geschwindigkeitskonstante für das Cyclohexylchlorid bei der gleichen Temperatur ( $k_2 = 3.7 \cdot 10^{-9}$  [l/Mol·sec]; ohne Berücksichtigung der  $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit von  $k_0$  berechnet). Wenngleich sich die Daten auf verschiedene Lösungsmittel beziehen, ist der Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten hier ungewöhnlich klein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also im Falle der Cyclohexylhalogenide anscheinend nicht sehr stark von der Art des Halogens abhängig. Offensichtlich erfordert die Deformation des Cyclohexanringes, die mit der Ausbildung des Übergangszustandes für eine  $S_N2$ -Reaktion an einem Cyclohexylhalogenid verbunden ist, soviel Energie, daß dagegen die Unterschiede hinsichtlich der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in den Hintergrund treten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Reagenzien:* Cyclohexylchlorid, reinst (Fa. SCHUCHARDT), wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert; Sdp.<sub>760</sub> 142.0–142.5°. Die Reinheit des farbl. Destillats wurde gaschromatographisch geprüft. Dimethylsulfoxyd der Fa. UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN KRAFTSTOFF AG wurde bei Wasserstrahlpumpenvakuum fraktioniert. Die verwendete Destillationsapparatur war ährlich aufgebaut wie die von H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT<sup>10</sup>) benutzte; Sdp.<sub>12–13</sub> 76.3–77.8° für die Hauptfraktion. Die spezif. Leitfähigkeit des destillierten Dimethylsulfoxyds betrug  $\kappa = 5 \cdot 10^{-7}$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]; im IR-Spektrum war kein Wasser mehr zu erkennen. Die gereinigten und getrockneten Reagenzien wurden in einer mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten „dry-box“ aufbewahrt, in der auch die Stammlösungen hergestellt und die Proben abgefüllt wurden.

*Herstellung von <sup>36</sup>Cl-markiertem, wasserfreiem Lithiumchlorid:*  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurde in ein Schliffkölbchen eingewogen und mit <sup>36</sup>Cl-markierter 0.97*n* HCl versetzt (10% Überschuß; etwa 0.5  $\mu\text{C/g}$  Cl). Die Umsetzung wurde durch kurzfristiges Erhitzen auf 60° (i. Wasserbad) zu Ende geführt. Das Kölbchen wurde dann evakuiert. Mit Hilfe von flüssiger Luft wurde im Hochvakuum das Wasser aus der verdünnten Lösung abgezogen, bis in dem Kölbchen  $\text{LiCl}$ -Hydrat auskristallisiert war. Das Hydratwasser und die letzten Reste Salzsäure wurden durch Erhitzen des Kölbchens bis auf 120° im Hochvakuum entfernt und in zwei vorgehalteten Kühlfallen kondensiert.

*Stammlösung von <sup>36</sup>Cl-markiertem Lithiumchlorid in Dimethylsulfoxyd:* Das wasserfreie  $\text{LiCl}$  (etwa 550 mg) wurde in 100 ccm Dimethylsulfoxyd gelöst. Diese Lösung wurde durch ein getrocknetes Filter in einen 250-ccm-Meßkolben filtriert und mit Dimethylsulfoxyd auf 220 ccm verdünnt. Zur Bestimmung der Konzentration dieser Lösung wurden drei Proben von je 3 ccm entnommen; nach Verdünnen mit Wasser wurde  $\text{AgCl}$  gefällt, abfiltriert und gewogen. Ergebnis: 0.0587 molare Lösung von  $\text{LiCl}$  in Dimethylsulfoxyd.

*Stammlösung von Cyclohexylchlorid in Dimethylsulfoxyd:* Mit einer Meßpipette wurden 2 ccm Cyclohexylchlorid ( $d_{20} = 1.000$  [ $\text{g/cm}^3$ ]) in einem 100-ccm-Meßkolben in 98 ccm Dimethylsulfoxyd zu einer 0.169 molaren Lösung gelöst.

*Herstellung der Proben:* Für die einzelnen Proben wurden Röhrchen aus Pyrex-Glas verwendet, die mit einer Abschmelzstelle und mit einem Schliff versehen waren; sie hatten ein Nutzvolumen von etwa 20 ccm. Die Probenröhrchen (im allgemeinen 6 pro Versuchsreihe) wurden bei 120° getrocknet und dann zum Abkühlen in die „dry-box“ übergeführt. Die Reaktionslösungen wurden durch Mischen bestimmter Anteile der Stammlösungen hergestellt. Nach dem Füllen mit je 10 ccm Reaktionslösung wurden die Probenröhrchen mit

Schliffstopfen verschlossen, aus der „dry-box“ herausgenommen, gleichzeitig in flüssige Luft getaucht, um die Reaktionslösung auszufrieren, und dann abgeschmolzen.

*Erhitzen und Aufarbeitung der Proben:* Die abgeschmolzenen Probenröhrchen wurden in einem mit Glycerin gefüllten Thermostaten auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nach vollständigem Temperatenausgleich (d. h. etwa 20–30 Min., je nach Reaktionstemperatur) wurde zur Zeit  $t = t_0$  eine Probe entnommen, rasch (innerhalb von 0.5 Min.) abgekühlt und sofort aufgearbeitet (s. unten). Die übrigen 5 Proben wurden nach den gewünschten Reaktionszeiten entnommen, ebenfalls rasch abgekühlt und entweder sofort aufgearbeitet oder in flüssiger Luft bis zur Aufarbeitung aufbewahrt.

Zur Aufarbeitung wurde der Inhalt der Probenröhrchen in einen Scheidetrichter gegossen, in dem sich 25 ccm destilliertes Wasser und 10 ccm Diäthyläther befanden, die auf 0° gekühlt waren wegen der Mischungswärme von Dimethylsulfoxyd und Wasser. Nach kräftigem Schütteln und Absitzen der Phasen wurde die untere, wäßrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, der mit 10 ccm Diäthyläther beschickt war. Nach diesem zweiten Ausschütteln und Absitzen wurde die wäßrige Phase in ein Zentrifugenglas abgelassen, in dem sich 5 ccm einer 0.035 molaren  $\text{AgNO}_3$ -Lösung befanden, die 2*n* an Salpetersäure war. Diese konstante Menge an Silbernitrat war berechnet für die Ausfällung von etwa 25 mg  $\text{AgCl}$ . In den Fällen, in denen die wäßrige Phase mehr Chlorid-Ionen enthielt, wurde nur ein aliquoter Teil der wäßrigen Phase gefällt. Auf diese Weise wurden bei allen Proben etwa gleiche Mengen  $\text{AgCl}$  erhalten. Nach dem Ausflocken des Niederschlages wurde zentrifugiert, zweimal mit Äthanol gewaschen, auf einer Hahnschen Nutsche (14 mm Durchmesser) filtriert (gewogenes Filter) und mit Äthanol gewaschen<sup>13)</sup>. Nach dem Trocknen und Wägen wurde das Filterpapier mit dem Niederschlag auf ein Präparateschälchen aus Aluminium gebracht und mit einem Stück Tesa-Film überklebt. Auf die quantitative Abtrennung des gefällten  $\text{AgCl}$  wurde verzichtet, da es nur auf die spezif. Impulsrate des  $\text{AgCl}$  ankam.

*Messung der Aktivität:* Die Präparateschälchen mit den  $\text{AgCl}$ -Niederschlägen wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr unter konstanten Bedingungen gemessen. Die Präparate hatten eine Flächendichte von 11 bis 14 mg  $\text{AgCl}/\text{cm}^2$ ; die Niederschläge waren feinteilig und homogen verteilt. Da die Flächendichte bei den einzelnen Proben nicht sehr stark schwankte, lag der durch Selbstabsorptionseffekte hervorgerufene Fehler<sup>13)</sup> innerhalb der Grenzen für den statistischen Meßfehler; er wurde nicht berücksichtigt. Der statistische Fehler der Messungen betrug etwa 2–3%.

<sup>13)</sup> M. KAHN, A. J. FREEDMAN, R. D. FELTHAM und N. L. LARK, *Nucleonics* 13, 58 [1955].