

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 1

S. 1–376

Othmar Christ und Horst Elias

Nucleophile Substitutionsreaktionen in Diäthylenglykol

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Lehrstuhl für Kernchemie

(Eingegangen am 6. März 1965)

Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen 1-Chlor-hexan und ^{36}Cl -markierten Chlorid-Ionen (Li^{36}Cl) wurde in Diäthylenglykol (DÄG) zwischen 110 und 140° untersucht. — Am Isotopenaustausch sind eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ($\Delta H^\ddagger = 22.9$ kcal/Mol) und eine pseudomonomolekular verlaufende Nebenreaktion ($\Delta H^\ddagger = 26.3$ kcal/Mol) des 1-Chlor-hexans beteiligt. — Die Dissoziationskonstante von LiCl in DÄG wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt; die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität von DÄG wurden gemessen.

Bei Ionenreaktionen übt das Lösungsmittel erfahrungsgemäß auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluß aus, der auf die Solvatisierung der Ionen zurückzuführen ist. Für $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen konnte *Parker*^{1,2)} zeigen, daß sich dipolar aprotische Lösungsmittel (z. B. Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid) und protonische Lösungsmittel (z. B. Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Wasser) in ihrer Wirkungsweise stark unterscheiden. Dies beruht auf dem unterschiedlichen Solvatisierungsvermögen der beiden Lösungsmitteltypen für Anionen. Das aprotische Dimethylsulfoxid (DMSO) beispielsweise solvatisiert vorzugsweise Kationen, während Anionen von protonischen Alkoholmolekülen sehr stark solvatisiert werden.

Homogene Substitutionen von Alkylhalogeniden mit Halogenid-Ionen (sog. Finkelstein-Reaktionen) wurden bisher hauptsächlich in Aceton untersucht, da sie in aprotischen Lösungsmitteln wesentlich schneller ablaufen als in protonischen. Die letzteren (vor allem Alkohole) erlauben auf Grund ihrer Siedepunkte in der Regel nur Messungen bis etwa 100°; bei dieser Temperatur verlaufen jedoch Substitutionen mit Chloriden im allgemeinen langsam.

Geeignet für Messungen bei höheren Temperaturen erschien das hochsiedende Diäthylenglykol (DÄG). Dieses ist, ähnlich wie das aprotische DMSO, das eine zunehmende Be-

1) *J. Miller* und *A. J. Parker*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 117 (1961).

2) *A. J. Parker*, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 1329, 4398.

deutung in der organischen Reaktionskinetik gewinnt^{1,3-5)}, bis 165° thermisch sehr stabil⁶⁾. Die Löslichkeit von Alkylhalogeniden in DÄG ist für kinetische Untersuchungen ausreichend, die von Alkalihalogeniden sehr groß (bei 20° mehr als 2 Mol LiCl/l, bei 130° kommt etwa 1 Mol. Lithiumchlorid auf 1 Mol. DÄG).

Um DÄG mit einem anderen Lösungsmittel in der kinetischen Wirkung vergleichen zu können, wurde der Isotopenaustausch zwischen 1-Chlor-hexan und Li³⁶Cl in DÄG untersucht, der bereits in dem aprotischen Lösungsmittel DMSO⁵⁾ gemessen worden ist. Für die Untersuchung dieser Kinetik war es notwendig, den Dissoziationsgrad von Lithiumchlorid in DÄG zu bestimmen. Daher wurden Leitfähigkeitsmessungen im System LiCl/DÄG durchgeführt.

1. Viskosität und Dielektrizitätskonstante von Diäthylenglykol

Bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach Shedlovsky (siehe Abschnitt 2) gehen Viskosität und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels als charakteristische Stoffgrößen ein. Für die Viskosität von DÄG sind lediglich zwei Werte bekannt: $\eta = 38$ cp bei 20° und $\eta = 30$ cp bei 25°⁶⁾. Keine Angaben konnten in der Literatur für die Dielektrizitätskonstante von DÄG gefunden werden. Deshalb wurden die beiden Stoffgrößen in einem größeren Temperaturintervall gemessen.

Die Viskositäten wurden mit einem Höppler-Viskosimeter zwischen 25 und 150° gemessen (Tab. 1). Die Dichten für DÄG entnahmen wir der Literatur⁷⁾.

Tab. 1. Viskosität von Diäthylenglykol

Temp. [°C]	25.0	50.4	75.6	100.1	110.2	124.1	148.0
η [cp]	28.48	10.03	4.97 ₃	2.92 ₀	2.43 ₀	1.89 ₇	1.32 ₆

Die Dielektrizitätskonstanten wurden nach dem Überlagerungsverfahren im Temperaturbereich 22–132° bestimmt (Tab. 2). Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 29.4$ bei 25° liegt zwischen den Dielektrizitätskonstanten von Methanol ($\epsilon_{25} = 32.6$) und Äthanol ($\epsilon_{25} = 24.3$).

Tab. 2. Dielektrizitätskonstanten von Diäthylenglykol

Temp. [°C]	DK (ϵ)	Temp. [°C]	DK (ϵ)
22.3	29.8 ₅	70.8	22.8
26.5	29.1	75.4	22.3 ₅
32.8	28.1	79.2	21.9
39.0	27.2	83.2	21.3 ₅
44.8	26.3	92.3	20.0
50.1	25.6	109.7	18.0 ₅
57.3	24.5 ₅	131.6	16.4
63.6	23.7 ₅		

3) H. Elias und K. H. Lieser, Chem. Ber. **94**, 3128 (1961).

4) P. Casapieri und E. R. Swart, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1254.

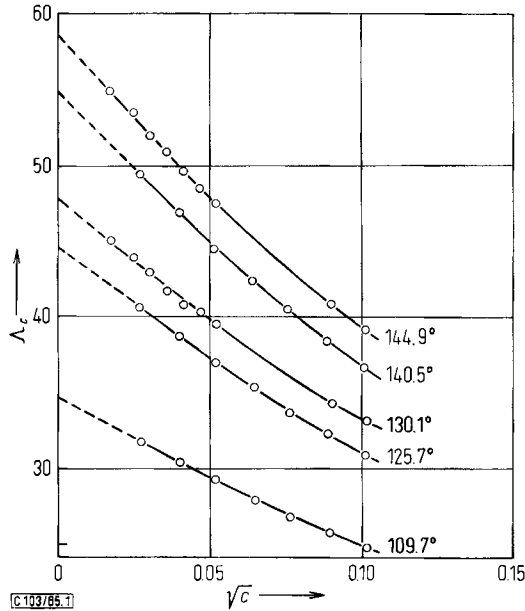
5) H. Elias, O. Christ und E. Rosenbaum, Chem. Ber. **98**, 2725 (1965).

6) W. H. Rinkenbach, Ind. Engng. Chem., News Edit. **19**, 474 (1927).

7) A. F. Gallaughier und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2514 (1937).

2. Leitfähigkeit des Lithiumchlorids in Diäthylenglykol

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Lithiumchlorid in DÄG wurden im Temperaturbereich 110–145° und im Konzentrationsbereich $3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l die Leitfähigkeiten gemessen. In Abbild. 1 sind die Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen dargestellt. Aus diesen Messungen wurden die Dissoziationskonstanten K_D nach *Shedlovsky*^{8,9)} bestimmt.



Abbild. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration im System LiCl/DÄG

Die Werte für K_D und für die Grenzäquivalentleitfähigkeit Λ_o wurden dabei aus der graphischen Darstellung der Funktion

$$\frac{1}{\Lambda_c \cdot S(Z)} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{c \cdot \Lambda_c \cdot f^2 \cdot S(Z)}{K_D (\Lambda_o)^2} \quad (1)$$

erhalten (siehe Abbild. 2, f = mittlerer Aktivitätskoeffizient; zur Definition von $S(Z)$ siehe *Shedlovsky*⁸⁾). In Tab. 3 sind die Werte für K_D sowie für den kleinsten Ionenabstand \hat{a} zusammengestellt (\hat{a} wurde aus K_D nach *Fuoss* und *Kraus*¹⁰⁾ berechnet).

Tab. 3. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

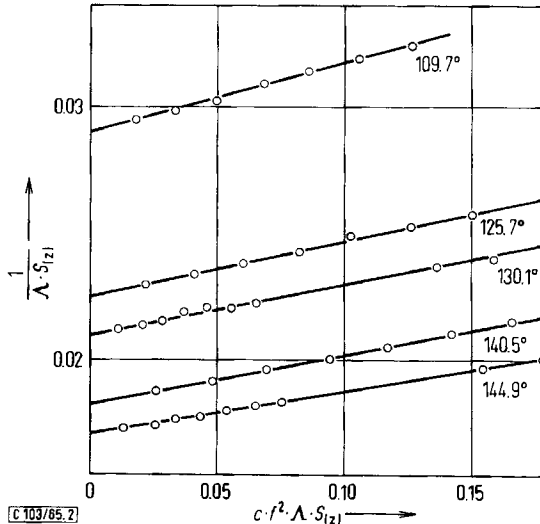
Temp. [° C]	$\hat{a} \cdot 10^8$ [cm]	$K_D \cdot 10^2$ [Mol/l]
109.7	7.89	3.02
125.7	7.72	2.31
130.1	7.73	2.15
140.5	7.54	1.80
144.9	7.61	1.71

⁸⁾ T. *Shedlovsky*, J. Franklin Inst. **225**, 739 (1938).

⁹⁾ H. S. *Harned* und P. B. *Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3. Aufl., Reinhold Publishing Corporation, New York 1958.

¹⁰⁾ R. M. *Fuoss* und Ch. A. *Kraus*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1019 (1933).

Die Ergebnisse zeigen, daß Lithiumchlorid in DÄG im untersuchten Temperaturbereich weitgehend dissoziiert ist. Die Dissoziationskonstante wird mit steigender Temperatur kleiner, wie es für Lösungen von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln charakteristisch ist^{5,11)}. Die Größe des Ionenparameters \bar{a} ist nach der Theorie von Bjerrum abhängig vom Lösungsmittel, aber unabhängig von der Temperatur. Tab. 3 zeigt, daß diese Forderung hinreichend gut erfüllt ist. Der Wert von $\bar{a} = 7.7$



Abbild. 2. Darstellung von Gleichung (1) zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten nach Shedlovsky im System LiCl/DÄG

Å-Einheiten ist sehr hoch, verglichen mit $\bar{a} = 1.87 \text{ \AA}$ für Lithiumchlorid in Dimethylformamid¹¹⁾ und $\bar{a} = 1.12 \text{ \AA}$ für Lithiumchlorid in DMSO⁵⁾. Man kann annehmen, daß der hohe Wert auf die kettenförmige Struktur des DÄG-Moleküls zurückzuführen ist. Die Annahme wird gestützt durch Messungen von Griffiths und Lawrence¹²⁾, bei denen \bar{a} -Werte für Silbernitrat in Mischungen von Äthylenglykol und Wasser bestimmt wurden. In reinem Äthylenglykol ergab sich $\bar{a} = 4.6 \text{ \AA}$, in Wasser mit 20% Äthylenglykol dagegen nur $\bar{a} = 1.3 \text{ \AA}$. Da das DÄG-Molekül noch sperriger ist als das Äthylenglykol-Molekül, ist der Wert von $\bar{a} = 7.6 \text{ \AA}$ für DÄG plausibel.

3. Kinetische Messungen im System 1-Chlor-hexan/Lithiumchlorid/Diäthylenglykol

3.1 Nebenreaktionen

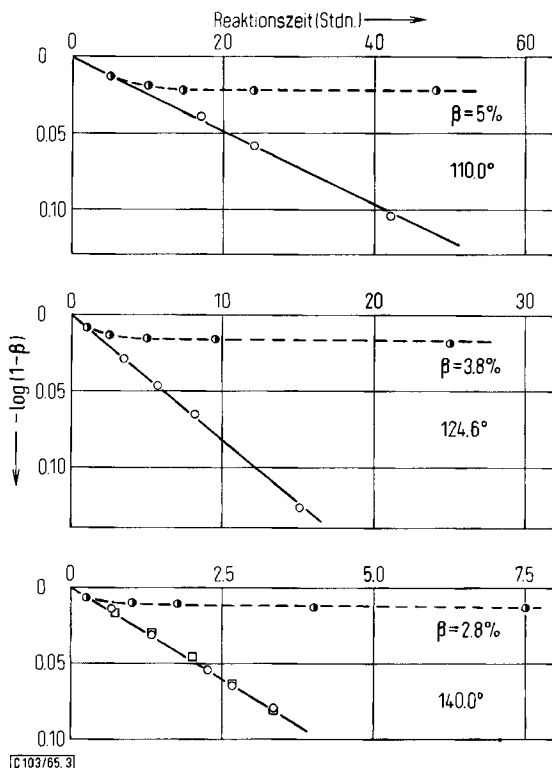
Es mußten vor allem solche Reaktionen in Betracht gezogen werden, bei denen 1-Chlorhexan Chlorid-Ionen bildet, so daß ein zu großer Austauschgrad vorgetäuscht wird.

Eine Verseifung von 1-Chlor-hexan bei der Aufarbeitung der Kinetikproben findet nicht statt. 1-Chlor-hexan bildet aber unter dem Einfluß von DÄG bei höheren Temperaturen (110–140°) Chlorid-Ionen.

¹¹⁾ P. Casapieri und E. R. Swart, J. chem. Soc. [London] 1961, 4342.

¹²⁾ V. S. Griffiths und K. S. Lawrence, J. chem. Soc. [London] 1956, 473.

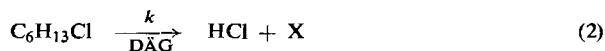
Die bei drei Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit gemessene Bildung von Chlorid-Ionen (Abbild. 3; $\beta = [\text{Cl}^-]/[\text{1-Chlor-hexan}]_0$) zeigt, daß überraschenderweise eine temperaturabhängige Sättigung erreicht wird, die zwischen $\beta = 2.8$ und 5% liegt. Daraus muß man auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion schließen. Die Lösungen reagierten nach dem Erhitzen deutlich sauer; das bedeutet, daß die Chlorid-Ionen wahrscheinlich in Form von Chlorwasserstoff freigesetzt werden.



Abbild. 3. Bildung von Chlorid-Ionen aus 1-Chlor-hexan

—□—□—, —○—○— mit Lutidin (□: 0.0218 Mol/l; ○: 0.0543 Mol/l), —●—●— ohne Lutidin

Bei Bindung der entstehenden Protonen des Chlorwasserstoffs durch α,α' -Lutidin wird die Gleichgewichtseinstellung verhindert (Abbild. 3). In Gegenwart von Lutidin ändert sich die Größe $\log(1-\beta)$ linear mit der Zeit. Die Geschwindigkeitskonstanten k (Tab. 4) lassen erkennen, daß die Erhöhung der Lutidin-Konzentration von $2.2 \cdot 10^{-2}$ auf $5.4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l keinen Einfluß auf die Größe von k hat (Versuche bei 140°). k beschreibt somit die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen monomolekular verlaufende Bildung von Chlorwasserstoff aus 1-Chlor-hexan in DÄG gemäß der Gleichung



Um zu klären, ob der Chlorwasserstoff aus dem 1-Chlor-hexan durch Eliminierung unter Bildung von $\text{X} = \text{Hexen-(1)}$ entsteht, wurden Lösungen von 1-Chlor-hexan in DÄG und Lösungen von 1-Chlor-hexan und Lutidin in DÄG nach dem Erhitzen gaschromatographisch

untersucht. Dabei konnte jedoch kein Hexen-(1) nachgewiesen werden. In erhitzten Lösungen von Hexen-(1) und HCl in DÄG konnte umgekehrt kein 1-Chlor- oder 2-Chlor-hexan nachgewiesen werden.

Man muß deshalb annehmen, daß der beobachtete Chlorwasserstoff durch Reaktion von 1-Chlor-hexan mit DÄG gebildet wird. Die Verbindung X, bei der es sich um einen DÄG-Hexyläther handeln könnte, wurde nicht einwandfrei identifiziert. Der DÄG-monohexyläther siedet bei 258°; es ist schwierig, gaschromatographisch neben dem bei 244° siedenden, überschüssigen DÄG den ähnlich hoch siedenden Äther nachzuweisen.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Chlorid-Ionen im System 1-Chlor-hexan/DÄG/ α . α' -Lutidin

Temp. [°C]	1-Chlor-hexan [Mol/l]	Lutidin [Mol/l]	$k \cdot 10^6$ [sec ⁻¹]
110.0	0.0523	0.0368	1.5 ± 0.3
124.6	0.0518	0.0365	5.2 ± 0.4
140.0	0.0563	0.0218	15.3 ± 0.7
140.0	0.0575	0.0543	15.3 ± 0.7

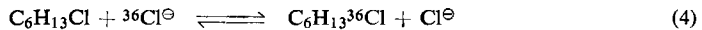
3.2 Isotopenaustausch

Der Isotopenaustausch zwischen 1-Chlor-hexan und Chlorid-Ionen (Li³⁶Cl) in DÄG wurde im Temperaturbereich 110–140° untersucht. Die Austauschgeschwindigkeit R wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Chlorid-Ionen (0.5 bis 12 mMol Lithiumchlorid/l) bestimmt. Dazu berechneten wir aus den spezifischen Impulsraten der Reaktionspartner den Austauschgrad F , dessen logarithmische Darstellung als Funktion der Zeit zur Halbwertszeit des Austausches führte. Mit der Halbwertszeit ergab sich über die McKaysche Gleichung¹³⁾

$$R = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot \frac{a \cdot b}{a + b} \quad (3)$$

die Austauschgeschwindigkeit R . Die Konzentrationen a (1-Chlor-hexan) und b (Lithiumchlorid) wurden für die bei der Nebenreaktion im Sättigungszustand (Abbild. 3) abgespaltene Chloridmenge korrigiert.

Bei der untersuchten Austauschreaktion



– und allgemein bei Finkelstein-Reaktionen – kann der Isotopenaustausch bimolekular (S_N2 -Reaktion) und monomolekular (S_N1 -Reaktion) erfolgen.

Bei einer Überlagerung der beiden Reaktionsmechanismen gilt für die Austauschgeschwindigkeit R :

$$R = k_1 \cdot a + k_2 \cdot a \cdot \alpha \cdot b \quad (5)$$

oder

$$R/a = k_1 + k_2 \cdot \alpha \cdot b \quad (5a)$$

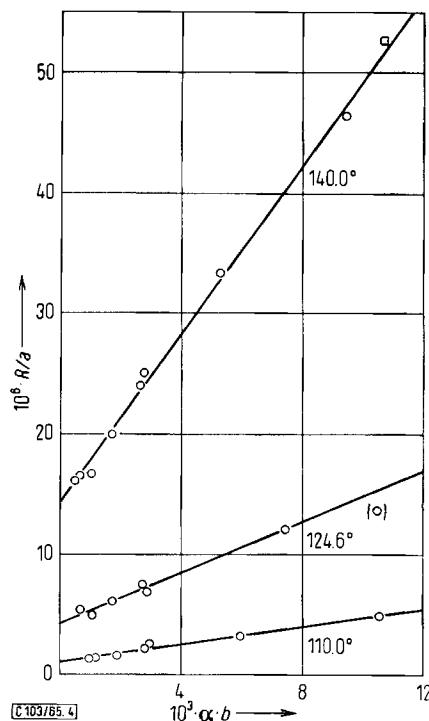
α = Dissoziationsgrad des Lithiumchlorids.

k_1 = Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 1. Ordnung.

k_2 = Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 2. Ordnung.

¹³⁾ A. C. Wahl und N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, S. 7, John Wiley and Sons, New York 1951.

Durch Auftragen von R/a gegen $\alpha \cdot b$ erhält man eine Gerade, durch deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_2 und durch deren Ordinatenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante k_1 gegeben sind (Abbild. 4 und Tab. 5). In Tab. 6 sind die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger , die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger und die Geschwindigkeitskonstanten (bei 25°) für die Austauschreaktionen des 1-Chlor-hexans in DÄG und in DMSO⁵⁾ zusammengestellt.



Abbild. 4.
Auswertung der kinetischen Messungen
für den Cl-Isotopenaustausch im System
1-Chlor-hexan/Li³⁶Cl/DÄG
(□: in Gegenwart von 0.25% Wasser)

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten für den Isotopenaustausch
im System 1-Chlor-hexan/Li³⁶Cl/DÄG

Temp. [°C]	$k_1 \cdot 10^6$ [sec ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^4$ [l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹]
140.0	14.4 ± 0.4	34.6 ± 1.0
124.6	4.2 ± 0.3	10.6 ± 0.6
110.0	1.1 ± 0.1	3.6 ± 0.2

Cavell und Speed¹⁴⁾, Le Roux und Sugden¹⁵⁾ und wir⁵⁾ zeigten, daß schon ein geringer Wasserzusatz zu einem dipolar aprotischen Lösungsmittel (Aceton, Dimethylsulfoxid) die Geschwindigkeit einer S_N2-Reaktion deutlich hemmt. Dieser starke Einfluß ist in einem protonischen Lösungsmittel wie DÄG nicht zu erwarten, da dessen Solvatisierungseigenschaften für Anionen dem Wasser ähnlich sind. Ein Austauschversuch zwischen 1-Chlor-

¹⁴⁾ E. A. S. Cavell und J. A. Speed, J. chem. Soc. [London] 1960, 1453.

¹⁵⁾ L. J. Le Roux und S. Sugden, J. chem. Soc. [London] 1939, 1279.

hexan (0.0114 Mol/l) und Lithiumchlorid (0.0127 Mol/l) in DÄG bei 140° unter Zusatz von 0.25 Gewichtsprozent Wasser führte erwartungsgemäß nicht zu einer Erniedrigung der Austauschgeschwindigkeit (Abbild. 4).

4. Diskussion

Wie Abbild. 4 bzw. Tab. 5 zeigen, kommt der Isotopenaustausch zwischen 1-Chlorhexan und Lithiumchlorid in DÄG durch die Überlagerung einer Reaktion 2. und 1. Ordnung zustande.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für den Isotopenaustausch nach einer Reaktion 2. Ordnung ist in DÄG bei 25° 250mal kleiner als in DMSO (s. Tab. 6); die Gründe wurden S. 1 diskutiert. Die Verlangsamung in DÄG kommt durch das Zusammenwirken des Energieanteiles und des Entropieanteiles der Geschwindigkeitskonstanten zustande.

Bei der Annäherung des solvatisierten Chlorid-Ions an das 1-Chlorhexan muß zumindest ein Teil der Solvathülle des Ions unter Energieaufwand abgestreift bzw. neu orientiert werden. Der größere Energieaufwand im stark solvatisierenden DÄG trägt zu einer Erhöhung der Aktivierungsenthalpie bei (s. Tab. 6).

Die Aktivierungsentropie ist ein Maß für die sterische Behinderung bei der Ausbildung des Übergangszustandes: je negativer ΔS^\ddagger , um so größer ist im allgemeinen die

Tab. 6. Kinetische Daten des Isotopenaustausches zwischen 1-Chlorhexan und Chlorid-Ionen (Li^{36}Cl) in Diäthylenglykol und in Dimethylsulfoxid⁵⁾

Lösungs- mittel	Geschwindigkeitskonstanten		Aktivierungs- enthalpie ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	Aktivierungs- entropie ΔS^\ddagger [Cl/Mol]
	k_1^{25} [sec ⁻¹]	k_2^{25} [l/Mol·sec]		
DÄG	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$	—	26.3 ± 0.6	-17.6 ± 0.6
DÄG	—	$(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	22.9 ± 0.7	-15.0 ± 0.6
DMSO ⁵⁾	—	$(1.23 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$	21.7 ± 0.5	-7.8 ± 0.4

sterische Behinderung beim Übergang in den aktivierten Komplex. Die Aktivierungsentropien (s. Tab. 6) zeigen, daß die Annäherung des durch DMSO-Moleküle schwach solvatisierten Chlorid-Ions an das 1-Chlorhexan offenbar weniger behindert ist als die Annäherung des durch DÄG-Moleküle solvatisierten Chlorid-Ions.

Die beobachtete Reaktion 1. Ordnung kann man zwanglos deuten aufgrund der Übereinstimmung zwischen k_1 (Tab. 5) und k (Bildung von Chlorid-Ionen aus 1-Chlorhexan; Tab. 4).

Nach Abschnitt 3.1 wird der Chlorwasserstoff in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet:



Der entstandene Chlorwasserstoff setzt sich mit den in der Lösung vorhandenen ^{36}Cl -Ionen momentan ins Gleichgewicht und bildet ^{36}Cl -markiertes 1-Chlorhexan. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von markiertem 1-Chlorhexan gemäß dieser Reaktionsfolge ist identisch mit der Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von markiertem 1-Chlorhexan durch Isotopenaustausch gemäß einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion (Voraussetzung: $[^{36}\text{Cl}^\ominus] \ll [\text{Cl}^\ominus]$).

Die Übereinstimmung zwischen k und k_1 weist demnach darauf hin, daß die beobachtete Isotopenaustauschreaktion 1. Ordnung, die im Konzentrationsbereich 10^{-1} – 10^{-2} Mol/l nur wenig zum Austausch beiträgt, als Folge der Nebenreaktion des 1-Chlor-hexans zustande kommt.

Dieses Ergebnis bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß primäre Alkylhalogenide bei Substitutionsreaktionen in praktisch allen Lösungsmitteln nach dem S_N2 -Mechanismus reagieren, und zeigt sehr deutlich, von welcher entscheidenden Bedeutung es ist, bei der kinetischen Untersuchung von Isotopenaustauschreaktionen auf Nebenreaktionen zu achten. Ohne Berücksichtigung der im vorliegenden Beispiel auftretenden Bildung von Chlorwasserstoff hätte die Auswertung der Meßergebnisse zu dem falschen Resultat geführt, daß der Isotopenaustausch zwischen 1-Chlorhexan und Chlorid-Ionen teilweise dem S_N1 -Mechanismus folgt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. H. Lieser für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Beschreibung der Versuche

Die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen, die Trocknung von Lithiumchlorid, die Darstellung und Reinigung von 1-Chlor-hexan, die Darstellung von ^{36}Cl -markiertem Lithiumchlorid und die Durchführung der Isotopenaustauschversuche nach der Ampullentechnik wurden bereits im einzelnen beschrieben⁵). Bei der Aufarbeitung der Proben setzte man jedoch keine Säure zu. Die ^{36}Cl -Aktivitäten wurden mit einem Endfensterzählrohr der Fa. Frieske und Höpfer, Typ FHZ 12, bestimmt (Standardabweichung $\pm 1\%$).

Reinigung von Diäthylenglykol (DÄG)

DÄG (Fa. Merck) wurde nach *Rinkenbach*⁶) durch fraktionierte Destillation in einer mit 3×3 -mm-Raschigringen gefüllten Säule ($120 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) bei vermindertem Druck gereinigt; das Rücklaufverhältnis betrug 5:1. Das gereinigte DÄG, $\text{Sdp}_{0.7}$ 83.5 – 84° , hatte bei 20° spezifische Leitfähigkeiten zwischen 7.9 und $9.3 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Diäthylenglykols

Die DK -Werte von gereinigtem DÄG wurden nach dem Überlagerungsverfahren mit einem Multidekimeter der Fa. Wissenschaftlich Technische Werkstätten (WTW), Typ DK 06 bei einer Meßfrequenz von 100 kHz bestimmt. Die benutzten Meßzellen MFL 2 und MFL 3 von WTW besitzen einen Doppelmantel zur Thermostatisierung der zu messenden Substanz, durch den Silikonöl gepumpt wurde (in einem Thermostaten langsam erhitzt, etwa 0.5° pro Minute). Die Temperatur des Silikonöls wurde im Thermostaten mit einem in $1/10$ Grad unterteilten Thermometer, der Temperaturunterschied zwischen Thermostat und Meßzelle mit einem Thermolement (Kupfer-Konstantan) ermittelt.

Bestimmung der Viskosität des Diäthylenglykols

Mit einem Höppler-Viskosimeter der Fa. Haake, Berlin, wurden die Fallzeiten geeichter Kugeln ermittelt. Die Temperaturen bestimmte man mit geeichten, in $1/10$ Grad geteilten Thermometern im Mantel des Viskosimeters, der mit thermostatisiertem Glycerin ($\pm 0.1^\circ$) gefüllt war.

Untersuchung der Nebenreaktionen

Um zu prüfen, ob 1-Chlor-hexan bei der Aufarbeitung verseift wird, wurde eine Lösung von 1-Chlor-hexan in DÄG 5 Min. mit Wasser und Äther geschüttelt. In der wäßr. Phase war die Probe mit wäßr. Silbernitratlösung auf Chlorid-Ionen negativ.

Zur Prüfung auf Nebenreaktionen zwischen 1-Chlor-hexan und dem Lösungsmittel wurden 0.06 *m* Lösungen von 1-Chlor-hexan in DÄG verschiedene Zeiten auf 110–140° erhitzt. Man extrahierte die Lösungen mit Äther/Wasser und bestimmte in der wäbr. Phase die abgespaltenen Chlorid-Ionen gravimetrisch. Die Protonen wurden qualitativ an der Acidität der wäbr. Phase festgestellt.

Bei den Versuchen mit Lutidin wurden die abgespaltenen Chlorid-Ionen mit 0.05 *n* AgNO₃ nach Mohr titriert.

Die Nebenreaktion (s. Abschnitt 3.1) wurde gaschromatographisch mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gaschromatographen (Fraktometer F 7) und einer 2-m-Trennsäule (Säulenfüllung: Silikonfett DC auf Chromosorb G) untersucht.

[103/65]