

## Zusammenfassung.

Für die Hexan-tetracarbonsäure  $C_{10}H_{14}O_8$ , ein von *L. C. Craig* & *W. A. Jacobs* (l. c.) beschriebenes wichtiges Abbauprodukt der Veratrum-Alkamine Cevin und Germin, wird auf Grund neuen Tatsachenmaterials die Konstitution einer 3-Carboxy-4-carboxymethylheptandisäure-(1,7) (V) vorgeschlagen.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 310. Spektrophotometrische Untersuchung saurer Chloritlösungen

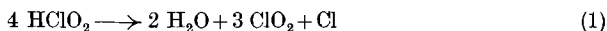
von **W. Buser** und **H. Hänisch**<sup>1)</sup>.

(13. X. 52.)

Natriumchlorit wird in sauren Lösungen unter Entwicklung von Chlordioxyd zersetzt. Obschon die Textilindustrie von dieser Reaktion in grossem Masstab Gebrauch macht, ist über den Reaktionsmechanismus noch wenig bekannt. Das dürfte damit zusammenhängen, dass eine zuverlässige und rasche Analyse des entstehenden Reaktionsgemisches nicht ganz einfach durchzuführen ist. Im Zusammenhange mit Versuchen zu einer potentiometrischen Bestimmung von Chlor-Sauerstoff-Verbindungen nebeneinander interessierte uns speziell die Bildungsgeschwindigkeit des  $ClO_2$  in Chloritlösungen und ihre Abhängigkeit vom pH. Bei der Messung der  $ClO_2$ -Konzentrationen erwies sich das *Beckman-Quarz-Spektrophotometer* mit einem Messbereich im UV. bis zu einer Wellenlänge von ca. 2000 Å als wertvolles Hilfsmittel. Seine Verwendung gestattet eine rasche Analyse dieses Systems, ohne dass es durch Eingriffe verändert wird.

Wenn Chlorit mit verdünnter Säure zersetzt wird, treten als Reaktionsprodukte vorwiegend  $HClO_2$ ,  $ClO_2$ ,  $ClO_3'$  und  $Cl'$  in Erscheinung.  $HClO_2$  spielt dabei die Rolle eines wenig stabilen Zwischenproduktes. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit sinkendem pH und mit steigender Temperatur zu.

*Meybeck*<sup>2)</sup> erwähnt, dass unter gewissen, allerdings nicht näher definierten Bedingungen ein Zerfall des Chlorits in Sauerstoff und Chlorid stattfindet, ohne dass  $ClO_2$  entsteht. *Laséque*<sup>3)</sup> fand in Lösungen mit chloriger Säure auch Chlor, dessen Bildung er wie folgt formuliert:



In zwei Arbeiten amerikanischer Forscher<sup>4)</sup> ist der neuere Stand der Kenntnisse über die Chloritchemie zusammengefasst. Sie fanden bei pH-Werten  $> 2,5$  bei Gegenwart von wenig Chlorid kein  $Cl_2$ . In sauren Lösungen fanden sie bei den meisten Versuchen mit höheren Chloritkonzentrationen für das Verhältnis der Reaktionsprodukte  $ClO_2:ClO_3'$  den

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung wurde als Teil der Lizentiatsarbeit des einen von uns (*H. H.*) ausgeführt.

<sup>2)</sup> *H. J. Meybeck*, Textilrundschaue 5, 349 (1950).

<sup>3)</sup> *Laséque*, C. r. 155, 158 (1912).

<sup>4)</sup> *M. C. Taylor, J. F. White, C. P. Vincent & G. L. Cunningham*, Ind. Eng. Chem. 32, 899 (1940); *J. F. White, M. C. Taylor & G. P. Vincent*, Ind. Eng. Chem. 34, 782 (1942).

Faktor 2. Bei  $\text{ClO}_2'$ -Konz. von 0,25-m. und weniger war das Verhältnis  $> 2$ , woraus sie schliessen, dass  $\text{ClO}_2$  und  $\text{ClO}_3'$  in separaten Reaktionen entstehen. Bei pH-Werten  $> 4,5$  stellten sie eine sehr geringe Reaktion und ein  $\text{ClO}_2:\text{ClO}_3'$ -Verhältnis  $< 2$  fest. In neutraler Lösung besteht eine Tendenz zu  $\text{ClO}_3'$  und  $\text{Cl}'$ -Bildung, ohne dass  $\text{ClO}_2$  entsteht, was auch durch Versuche von *Banderet & Chabert*<sup>1)</sup> bei pH 6 bestätigt wird. Bei pH-Werten  $< 4,5$  tritt die  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung stärker hervor.

Das optische Verhalten der in den untersuchten schwefelsauren  $\text{NaClO}_2$ -Lösungen in Betracht fallenden Bestandteile ist nur zum Teil bekannt.

Alkalichloride und Sulfate absorbieren nur im kurzwelligen UV. unter  $2000 \text{ \AA}^2$ ) und können die Messung nicht beeinflussen. Hingegen muss eventuell die Absorption des Chlors in Betracht gezogen werden. Sein Absorptionsspektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) ist aus der Arbeit von *Gillam & Morton*<sup>3)</sup> bekannt (Fig. 1, V).

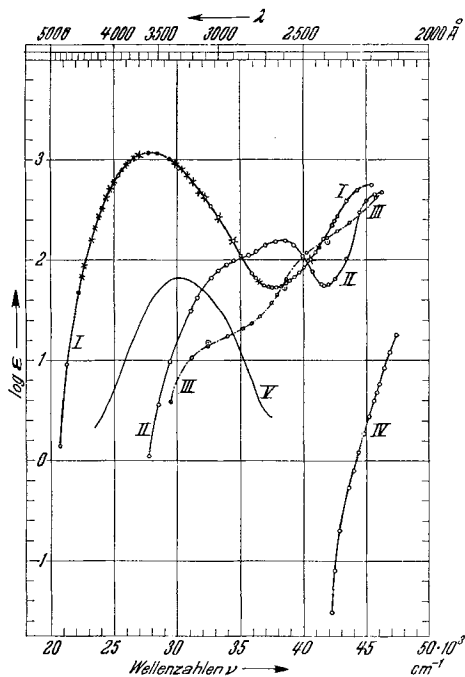


Fig. 1.

- |     |                 |   |
|-----|-----------------|---|
| I   | $\text{ClO}_2$  | ( $\circ$ - 0,004386 Mol/l; $\times$ - 0,001893 Mol/l; $\bullet$ - 0,000628 Mol/l).           |
| II  | $\text{ClO}_2'$ | (pH 3,8; 6,0; 10,0; 0,00318 Mol/l; 0,00159 Mol/l).  |
| III | $\text{HClO}_2$ | ( $\circ$ - pH 1,98, 0,00318 Mol/l; $\infty$ - 1-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,00636 Mol/l). |
| IV  | $\text{KClO}_3$ | (0,1-m.).   |
| V   | $\text{Cl}_2$   | ( <i>Gillam &amp; Morton</i> , loc. cit.)   |

<sup>1)</sup> *A. Banderet*, Mitteilung vor der Schweiz. Sektion des IVCC. 1948 (zitiert bei *Meybeck*, loc. cit.).

<sup>2)</sup> *G. Scheibe*, Z. physikal. Ch. B. **5**, 355 (1929); *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., I. Bd., 3. Teil, S. 232.

<sup>3)</sup> *A. E. Gillam & R. A. Morton*, Proc. Roy. Soc. A **124**, 604 (1929); **132**, 152 (1931) (Ref. in *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., I. Bd., 3. Teil, S. 232).

Die Absorptionsspektren von  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2'$  und  $\text{HClO}_2$ .

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer DU ausgeführt. Für die Messungen bei Wellenlängen  $< 3250 \text{ \AA}$  wurden Quarz-Cuvetten benützt. Im Wellenlängenbereiche von  $2000\text{--}3225 \text{ \AA}$  kam eine Wasserstofflampe und bei grösseren Wellenlängen eine Wolframlampe zur Verwendung. Das Gerät wurde mit einer Hg-Lampe geeicht. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Bestimmung von pH-Werten wurde mit einem Polymetron Präzisions-pH-Messgerät Typ 111 (Genauigkeit  $\pm 0,02$  pH-Einheiten) vorgenommen.

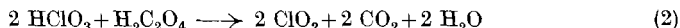
Über die Absorption von Alkalichloraten in wässriger Lösung liegen keine Angaben vor. Sie sollen völlig durchlässig sein. Tatsächlich absorbiert  $\text{KClO}_3$ -Lösung erst ganz am kurzwelligen Rande des untersuchten Bereiches (Fig. 1, IV).

Das Absorptionsspektrum des  $\text{ClO}_2$  ist im Gaszustand vielfach gemessen worden<sup>1)</sup>. Es zeigt ein breites Absorptionsgebiet zwischen  $2600$  und  $5225 \text{ \AA}$ . In wässriger Lösung wurde es in den Hauptzügen von *Schaefer* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> gemessen. Sie stellten fest, dass die feinen Banden des gasförmigen  $\text{ClO}_2$  dabei zu einem breiten, tiefen Band zusammenfliessen, dessen Lage dem Absorptionsgebiet im Gaszustand entspricht. In Petroläther zeigt das  $\text{ClO}_2$  ein ähnliches Bild wie in Wasser. *Bowen*<sup>3)</sup> untersuchte das Absorptionsspektrum in  $\text{CCl}_4$  und fand ebenfalls grosse Ähnlichkeit mit dem des gasförmigen  $\text{ClO}_2$ . Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das  $\text{ClO}_2$  in Wasser, Petroläther und  $\text{CCl}_4$  praktisch unverändert gelöst vorliegt.

Da die vorliegenden Daten zur quantitativen Auswertung nicht ausreichen, wurde das Absorptionsspektrum in wässriger Lösung ausgemessen.

In Fig. 1, I ist der Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die Absorptionswerte wurden von 3 schwefel-sauren Lösungen verschiedener  $\text{ClO}_2$ -Konzentrationen genommen.

Das  $\text{ClO}_2$  wurde nach *Calvert & Davies*<sup>4)</sup>, modifiziert nach *G. Schacher*<sup>5)</sup>, aus  $\text{KClO}_3$  und  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt.



Aus  $\text{KClO}_3$  und Schwefelsäure allein hergestelltes  $\text{ClO}_2$ <sup>6)</sup> ist stets mit  $\text{Cl}_2$  verunreinigt und für die Aufnahme von Absorptionskurven nicht geeignet. Die Hauptmenge der Kohlensäure wurde durch ein Natronkalkrohr beseitigt. Das  $\text{ClO}_2$  wurde in  $0,1\text{-n. H}_2\text{SO}_4$  absorbiert, die  $\text{CO}_2$  nicht in nennenswertem Betrage aufnimmt. Zur Vermeidung der Dissoziation:



die bei Einwirkung von violetterm und ultravioletterm Licht ( $\lambda < 3750 \text{ \AA}$ ) eintritt<sup>1)</sup>, wurde die Entwicklungsapparatur gegen das Licht abgeschirmt. Die  $\text{ClO}_2$ -Lösungen wurden im Dunkeln aufbewahrt. Eine Hydrolyse nach der Gleichung



<sup>1)</sup> *W. Finkelburg & H. D. Schumacher*, Z. physikal. Ch. **1931**, *Bodenstein* Festband, 704.

<sup>2)</sup> *K. Schaefer, H. Niggemann & W. Köhler*, Z. El. Ch. **21**, 181 (1915); *K. Schaefer & W. Köhler*, Z. physikal. Ch. **93**, 312 (1919).

<sup>3)</sup> *E. J. Bowen*, Soc. **123**, 1199 (1923).

<sup>4)</sup> *F. C. Calvert & E. Davies* A. **110**, 344 (1859).

<sup>5)</sup> *A. 206*, 75 (1881).

<sup>6)</sup> *A. Reychler*, Bl. **25**, 659 (1901).

findet nicht oder nur sehr langsam statt. Innert 48 Std. wurde in wässrigen und schwefelsauren ( $\text{pH} = 2$ ) Lösungen eine Gehaltsabnahme von 1–2% festgestellt, was auf gasförmiges Entweichen zurückzuführen sein dürfte. Da die Lösungen jeweils sofort nach der Zubereitung gemessen wurden, fiel diese Abnahme nicht in Betracht. Der  $\text{ClO}_2$ -Gehalt wurde nach *Bray*<sup>1)</sup> jodometrisch bestimmt.

Bei den Messungen im Wellenlängenbereiche von 2000–3750 Å haben vor- und nachher ausgeführte Kontrollmessungen bei 3790 Å gezeigt, dass bei den angewandten Messzeiten keine in Betracht fallende Zersetzung infolge der Belichtung im Messinstrument stattfand.

Gemessen wurde die Durchlässigkeit T (Transmission)

$$T = 100 \cdot I/I_0 \% . \quad (5)$$

Aus dem T-Wert wurde die Extinktion D (Density) berechnet

$$D = -\log (T/100) = \varepsilon \cdot c \cdot d , \quad (6)$$

woraus der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  erhalten wurde

$$\varepsilon = D/c \cdot d ; \quad (7)$$

d = Schichtdicke; c = molare Konzentration.

Das Absorptionsspektrum des Chloritons wurde bei verschiedenen pH-Werten und  $\text{NaClO}_2$ -Konzentrationen aufgenommen. Da die Messpunkte sehr nahe zusammenfallen, sind in Fig. 1 die Mittelwerte für  $\log \varepsilon$  (Kurve II) eingetragen.

Bei allen Versuchen wurde ein speziell gereinigtes, wasserfreies  $\text{NaClO}_2$  verwendet. Der jodometrisch ermittelte Gehalt von 99,4%  $\text{NaClO}_2$  stimmte gut mit der potentiometrischen Gehaltsbestimmung nach *Weiner*<sup>2)</sup> überein. Der Gehalt war auch nach 14monatigem Lagern (im Dunkeln bei 4°) unverändert. Die wässrige Lösung des Salzes hält sich tagelang ohne Zersetzung, falls sie mit doppelt dest. oder ausgekochtem dest. Wasser hergestellt wird. Bei Verwendung von frischem dest. Wasser wurde, offenbar wegen des zu hohen  $\text{CO}_2$ -Gehaltes, eine langsame  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung beobachtet. Für die Messungen wurden Lösungen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 3,8), in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 6,0) und in verd.  $\text{NaOH}$  (pH 10,0) angesetzt, deren Absorptions- und pH-Werte jeweils unmittelbar nach ihrer Zubereitung gemessen wurden.

Um die Messung des Absorptionsspektrums des  $\text{HClO}_2$  hat sich bereits *Gernez*<sup>3)</sup> bemüht. Durch Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Absorptionsspektrum des gasförmigen  $\text{ClO}_2$  zog *Käbitz*<sup>4)</sup> den Schluss, dass *Gernez* im wesentlichen  $\text{ClO}_2$  und nicht  $\text{HClO}_2$  in Händen hatte.

Bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums ist die Säurestärke zu berücksichtigen.  $\text{HClO}_2$  ist eine mittelstarke Säure mit einer Dissoziationskonstanten  $K_s = 1,10 \cdot 10^{-2}$ <sup>5)</sup>. Um reines  $\text{HClO}_2$  zu erhalten, müsste eine Chloritlösung auf ein  $\text{pH} < 0$  gebracht werden. Da jedoch die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $\text{HClO}_2$  mit sinkendem pH ansteigt, kann die Azidität der Lösung nicht beliebig gesteigert werden. Auch wächst mit steigender Säurekonzentration die Schwierigkeit,

1) *W. Bray*, Z. anorg. Ch. **48**, 238 (1909).

2) *R. Weiner*, Z. El. Ch. **52**, 234 (1948).

3) *Gernez*, C. r. **74**, 465 (1872); zitiert bei *Gmelin*, 8. Aufl., Syst. Nr. 6, 297 (1927).

4) *B. Käbitz*, Diss. Bonn 1904.

5) *B. Barnett*, Diss. Univ. of California 1935, zitiert bei *White* und Mitarbeiter, loc. cit. *G. Holst*, Svensk Papperstidn. **22**, 537 (1944); zitiert bei *Baier*, Melliland Textilber. **32**, 141 (1951).

das pH genau festzulegen. Die Extinktionskurve des  $\text{HClO}_2$  wurde deshalb aus Absorptionsmessungen an  $\text{HClO}_2$ - $\text{ClO}_2'$ -Gemischen bei pH-Werten  $> 0$  abgeleitet, wobei der Anteil des  $\text{ClO}_2'$  an der Absorption unter Zuhilfenahme der Dissoziationskonstanten des  $\text{HClO}_2$  berechnet wurde.

Die Messungen wurden beim pH = 1,98 ausgeführt. Die Unbeständigkeit des  $\text{HClO}_2$  bedingt ein rasches Arbeiten, da sonst die Absorption des entstehenden  $\text{ClO}_2$  mitberücksichtigt werden muss, was zusätzliche Messungen und Berechnungen erfordern würde.

Die Lösungen von  $\text{NaClO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden so angesetzt, dass bei Mischung der Lösungen in der Cuvette im Verhältnis 1:1 die Konzentrationen und das pH den gewünschten Wert annahmen. Das Mischen der Lösungen unmittelbar vor der Messung und das Nachjustieren des Spektrophotometers bis zur Ablesung der Absorptionswerte erforderte 20–25 Sek. Die Zeit bis zur Ablesung wurde mit der Stoppuhr kontrolliert. Für jeden Messpunkt wurde das Gemisch neu zubereitet. Die Zersetzung des  $\text{HClO}_2$  bzw. die  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung wurde in separaten Versuchen gemessen. Sie fiel beim pH 1,98 im genannten Zeitintervall nicht in Betracht.

Die Berechnung der optisch wirksamen Konzentrationen von  $\text{HClO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  aus der Dissoziationskonstanten des  $\text{HClO}_2$  ergab für pH 1,98 das Verhältnis  $a_{\text{ClO}_2'}$ :  $a_{\text{HClO}_2} = 1,05^1$ ). Aus der zweiten Dissoziationskonstanten<sup>2)</sup> des  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_{\text{SII}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ) ergibt sich beim genannten pH ein Verhältnis  $a_{\text{SO}_4''}$ :  $a_{\text{HSO}_4'}$  = 1,14. Die Gesamtkonzentration war für  $[\text{ClO}_2'] + [\text{HClO}_2] = 0,00318\text{-m.}$ , diejenige für  $[\text{HSO}_4'] + [\text{SO}_4''] = 0,0082\text{-m.}$  Die Ionenstärke der Lösung,  $J = 1/2 \sum c_1 z_1^2$ , wurde zuerst angenähert ermittelt. Daraus wurde angenähert der individuelle Aktivitätskoeffizient des  $\text{ClO}_2'$  erhalten. Er wurde nach der zweiten Näherung nach *Debye-Hückel*<sup>3)</sup> berechnet:

$$\log f_{\text{ClO}_2'} = \frac{-A\sqrt{J}}{1 + B a_1 \sqrt{J}}$$

$$A = 0,506; B = 0,329 \cdot 10^8; a_1 = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ } ^4)$$

Unter der Annahme, dass  $f_{\text{HClO}_2} = 1$ , was für verdünnte Lösungen zutreffen dürfte, wurde mit dem ungefähren Wert von  $f_{\text{ClO}_2'}$  das Verhältnis  $[\text{ClO}_2']$ :  $[\text{HClO}_2]$  berechnet:

$$\frac{[\text{ClO}_2']}{[\text{HClO}_2]} = \frac{K_{\text{S}}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{ClO}_2'}}$$

Daraus wurden die Konzentrationen des  $\text{ClO}_2'$  und  $\text{HClO}_2$  erhalten. Um die Konzentrationen des  $\text{HSO}_4'$  und des  $\text{SO}_4''$  zu ermitteln, wurde das Aktivitätskoeffizientenverhältnis  $f_{\text{HSO}_4'}$ :  $f_{\text{SO}_4''}$  in entsprechender Weise berechnet, woraus sich das Konzentrationsverhältnis

$$\frac{[\text{SO}_4'']}{[\text{HSO}_4']} = \frac{K_{\text{SII}} \cdot f_{\text{HSO}_4'}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{SO}_4''}}$$

und die Konzentrationen des  $\text{SO}_4''$  und des  $\text{HSO}_4'$  ergaben. Mit den angenähert gerechneten Konzentrationen wurde die Ionenstärke neu berechnet und mit diesem exakteren Wert die Rechnung wiederholt. Die Rechnung ergab:

$$J = 0,02044; f_{\text{ClO}_2'} = 0,87; [\text{ClO}_2'] = 0,00174\text{-m.};$$

$$[\text{HClO}_2] = 0,00144\text{-m.}; [\text{SO}_4''] = 0,00526\text{-m.}; [\text{HSO}_4'] = 0,00292\text{-m.}; [\text{H}^+] = 0,012\text{-m.}$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 0,01518 \text{ Äq.}; [\text{ClO}_2'] + 2[\text{SO}_4''] + [\text{HSO}_4'] = 0,01518 \text{ Äq.}$$

<sup>1)</sup>  $a$  = aktive Konzentration; eckige Klammer = molare Konzentration.

<sup>2)</sup> *I. M. Kolthoff & V. A. Stenger*, Volumetric Analysis I, Interscience Publishers, New York 1942.

<sup>3)</sup> *G. Kortüm*, Elektrolytlösungen, Akad. Verlagsges., Leipzig 1941.

<sup>4)</sup> *H. S. Harned & B. B. Owen*, Electrolytic Solutions, Reinhold Publ. Corp., New York 1943 *J. Kielland*, Am. Soc. **59**, 1675 (1937).

Aus der Konzentration des  $\text{ClO}_2'$  wurden mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten des  $\text{NaClO}_2$  nach Gl. (6) die D-Werte für das  $\text{ClO}_2'$  berechnet. Die D-Werte des  $\text{HClO}_2$  ergaben sich als Differenz der gemessenen D-Werte und der berechneten  $\text{D}_{\text{ClO}_2'}$ -Werte.

$$D_{\text{HClO}_2} = D_{\text{total}} - D_{\text{ClO}_2'}$$

Aus dem  $D_{\text{HClO}_2}$  und der Konzentration des  $\text{HClO}_2$  wurden nach Gl. (7) die Extinktionskoeffizienten erhalten. Die Zahlenwerte sind in Tab. 1 aufgeführt. Die bei verschiedenen Wellenlängen gefundenen  $\log \epsilon$ -Werte des  $\text{HClO}_2$  sind in Fig. 1 aufgetragen.

Tabelle 1.

$\lambda$ Å	D $\text{ClO}_2' + \text{HClO}_2$	D $\text{ClO}_2'$	D $\text{HClO}_2$	$\epsilon$ $\text{HClO}_2$
2190	1,1249	0,5000	0,6249	433
2290	0,5086	0,1760	0,3362	231
2340	0,4089	0,1290	0,2791	194,3
2390	0,3353	0,1000	0,2353	163,3
2490	0,3379	0,1730	0,1549	107,6
2590	0,3516	0,2660	0,0856	54,4
2640	0,3233	0,2600	0,0633	43,0
2690	0,2815	0,2380	0,0435	30,2
2740	0,2518	0,2120	0,0398	27,6
2790	0,2291	0,1965	0,0326	22,65
2840	0,2146	0,1855	0,0291	20,2
2940	0,1818	0,1573	0,0245	17,0
2990	0,1630	0,1400	0,0230	15,95
3040	0,1415	0,1190	0,0225	15,60
3140	0,0942	0,0762	0,0180	12,5
3190	0,0716	0,0566	0,0150	10,0
3390	0,0223	0,0157	0,0066	4,55

Zur Kontrolle der auf diesem Wege erhaltenen  $\log \epsilon$ -Werte wurden bei verschiedenen Wellenlängen Absorptionsmessungen in 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Das  $\text{HClO}_2$  liegt hier praktisch in undissoziierter Form vor. Der dissoziierte Anteil des  $\text{HClO}_2$ , der ca. 1% beträgt, wurde dabei vernachlässigt. Auch die  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung fiel bei dem oben genannten, hier mit besonderer Beschleunigung durchgeführten Messverfahren nicht in Betracht. Die  $\text{NaClO}_2$ -Anfangskonzentration im Gemisch war 0,00636-m., also doppelt so gross als bei den vorangehenden Versuchen. Die auf diesem Wege ermittelten  $\log \epsilon$ -Werte sind ebenfalls in Fig. 1, III eingetragen.

Die recht gute Übereinstimmung der in 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie der bei pH 1,98 erhaltenen Extinktionswerte des  $\text{HClO}_2$  zeigt, dass das Vorgehen für die Aufnahme der Extinktionskurve zulässig ist. Ausserdem wird dadurch der aus der Literatur entnommene und für die Berechnung zugrundegelegte Wert für die Dissoziationskonstante des  $\text{HClO}_2$  bestätigt.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\text{ClO}_2'$  in sauren Lösungen.

Um Anhaltspunkte über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Chlorits in sauren Lösungen zu erhalten, wurde die  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung in Abhängigkeit vom pH zeitlich verfolgt, und zwar sowohl in ge-

pufferten, wie auch in ungepufferten Lösungen. Damit sollte vor allem festgestellt werden, wie weit sich eine verdünnte Chloritlösung ansäuern lässt, ohne sich bereits innert weniger Min. in grösserem Umfange unter  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung zu zersetzen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Bei den Versuchen in ungepufferten Lösungen konnten nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes die Molverhältnisse von verbrauchtem  $\text{ClO}_2'$  zu gebildetem  $\text{ClO}_2$  und aus den pH-Messungen die durch die Reaktion verbrauchten Mole  $\text{H}^+$  bestimmt werden.

In separaten Ansätzen wurde geprüft, ob bei den vorliegenden Bedingungen nach der von *Laséque*<sup>1)</sup> formulierten Reaktion (1) Chlor auftritt. Durch Messungen bei Wellenpaaren gleicher Extinktion für  $\text{ClO}_2$  einerseits und für  $\text{ClO}_2'$  andererseits konnte eine Chlorentwicklung ausgeschlossen werden.

Für die Versuche in gepufferten Lösungen wurden Phtalat-HCl-Mischungen nach *Clark & Lubs* doppelt so stark angesetzt als in den Vorschriften angegeben ist. Die Pufferlösung wurde bei Versuchsbeginn mit wässriger  $\text{NaClO}_2$ -Lösung im Verhältnis 1:1 gemischt, so dass eine 0,00318-m.  $\text{ClO}_2'$ -Lösung erhalten wurde. Unmittelbar nach dem Vermischen wurde das pH gemessen. Zur Messung der  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung wurden Proben der Lösung in verschliessbare Cuvetten abgefüllt. Die Absorption des  $\text{ClO}_2$  wurde bei 3790 Å gemessen, wo weder Chlorit noch seine übrigen Zersetzungsprodukte, noch die Bestandteile der Pufferlösung absorbieren. Aus dem gemessenen T-Wert und dem bekannten  $\epsilon$ -Wert wurde die Konzentration des gebildeten  $\text{ClO}_2$  berechnet.

Bei den Versuchen in ungepufferten Lösungen wurde festes  $\text{NaClO}_2$  (0,00318 Mol) in je 1 l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung von bekanntem Gehalt gelöst. Unmittelbar nach dem Auflösen wurde das pH bestimmt. Die Lösungen wurden in braunen Flaschen im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt und daraus die Proben für die wie oben durchgeführte Absorptionsmessung entnommen. Die  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung wurde solange verfolgt, bis sie zum Stillstand gelangte.

Zur Ermittlung der Konzentrationen von  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2'$  und  $\text{HClO}_2$  im Reaktionsgemisch wurden Absorptionsmessungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen — 2790 und 4390 Å — ausgeführt. Es ist das ein Wellenpaar mit gleicher Extinktion für  $\text{ClO}_2$ . Die Messung bei 4390 Å gibt den D-Wert für das  $\text{ClO}_2$  ( $D_{\text{ClO}_2}$ ) allein, diejenige bei 2790 Å den D-Wert für  $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2' + \text{HClO}_2$  ( $D_{\text{total}}$ ).

$$D_{\text{ClO}_2'} + D_{\text{HClO}_2} = D_{\text{total}} - D_{\text{ClO}_2}.$$

Aus den Dissoziationskonstanten des  $\text{HClO}_2$  wird — in analoger Weise wie bei der Berechnung der Extinktionskurve des  $\text{HClO}_2$  ausgeführt — das Verhältnis  $[\text{ClO}_2'] : [\text{HClO}_2]$  erhalten. Da das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{ClO}_2'} : \epsilon_{\text{HClO}_2}$  bekannt ist, kann unter Benützung von Gl. (6) das Extinktionsverhältnis  $D_{\text{ClO}_2'} : D_{\text{HClO}_2}$  berechnet werden, was die Berechnung der einzelnen D-Werte für  $\text{ClO}_2'$  und  $\text{HClO}_2$  und damit der Konzentration von  $\text{ClO}_2$  und  $\text{HClO}_2$  gestattet. Die verschwundene  $\text{ClO}_2'$ -Menge ergibt sich als Differenz der Ausgangskonzentration an  $\text{NaClO}_2$  und des  $[\text{ClO}_2']$  in der Endlösung. Die Zahlen sind in Tab. 2 enthalten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei pH-Werten  $> 4$ , wo nur eine sehr geringe  $\text{ClO}_2$ -Entwicklung stattfindet, die Bestimmung des  $[\text{ClO}_2]$  mit geringer Genauigkeit, die Änderung des  $[\text{H}^+]$  dafür exakt erhalten wird. Bei pH-Werten  $< 2$  kann zwar das  $[\text{ClO}_2]$  recht genau, dafür die Änderung des  $[\text{H}^+]$  nicht sehr zuverlässig festgestellt werden.

Aus den in den Fig. 2 und 3 eingetragenen Messdaten geht hervor, dass die Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{ClO}_2$  in verdünnten Chloritlösungen bei pH-Werten  $> 4$  sehr gering ist.

<sup>1)</sup> C. r. 155, 158 (1912).

Tabelle 2.

pH		[ClO <sub>2</sub> '] verschunden	[ClO <sub>2</sub> ] gebildet	[H <sup>+</sup> ] verschunden	Molverhältnis ClO <sub>2</sub> ':ClO <sub>2</sub> :H <sup>+</sup> (auf ganze Zahlen abgerundet)
Beginn	Ende				
3,60	4,35	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	2,2 · 10 <sup>-4</sup>	2:1:1
2,56	2,66	2,0 · 10 <sup>-3</sup>	0,9 · 10 <sup>-3</sup>	0,7 · 10 <sup>-3</sup>	2:1:1
2,04	2,08	2,1 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	0,9 · 10 <sup>-3</sup>	2:1:1
1,56	1,59	3,0 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>		3:1
1,02	1,06	3,2 · 10 <sup>-3</sup>	1,1 · 10 <sup>-3</sup>		3:1

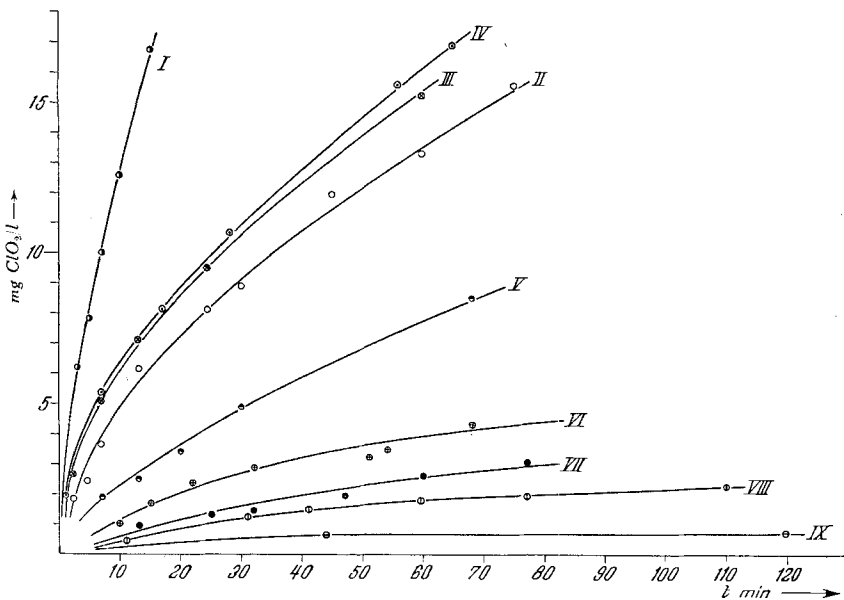


Fig. 2.

Geschwindigkeit der ClO<sub>2</sub>-Entwicklung in NaClO<sub>2</sub>-Lösungen (0,00318-n.).

I	1-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VI	pH 2,76
II	pH 0,92	VII	pH 3,00
III	pH 1,28	VIII	pH 3,32
IV	pH 1,70	IX	pH 3,72
V	pH 2,52	II-IX	in HCl-Phtalat-Lösungen

Bei 60 Min. dauernder Umsetzung bleibt in der gepufferten Lösung die ClO<sub>2</sub>-Entwicklung unter 1% der bei völliger Umsetzung zu erwartenden Menge. Bemerkenswert ist der Einfluss der Ionenstärke. Bei pH 1 erfolgt die ClO<sub>2</sub>-Entwicklung in der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie in der Phtalat-HCl-Lösung gleich rasch. Bei zunehmenden pH-Werten zeigen die ungepufferten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen (Fig. 3, Kurve III) eine stark abnehmende Ionenstärke und damit, bei gleichem pH, eine stärkere ClO<sub>2</sub>-Entwicklung als die gepufferten Lösungen (Fig. 3, Kurve II); diese weisen eine grössere Ionenstärke und damit eine geringere aktive ClO<sub>2</sub>'-Konzentration auf. Innerhalb von 10 Min. wird bei den vorgegebenen Konzentrationen erst bei pH-Werten < 3 mehr als 1% des Chlorits umgesetzt.



Die Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{ClO}_2$  ist keine einfache Funktion des pH. Aus dem Kurvenverlauf in Fig. 3 lässt sich ableiten, dass die Zersetzung des  $\text{NaClO}_2$  in sauren Lösungen nach verschiedenen Reaktionen abläuft. Das wird durch die Zahlenwerte in Tab. 2 bestätigt. Die vorliegenden Versuche genügen noch nicht für eine kinetische Analyse der Reaktionsabläufe, was mit dieser Untersuchung auch nicht bezweckt wurde. Immerhin zeigen die Zahlenwerte in Tab. 2, dass in pH-Bereichen von 2–4 das Verhältnis von verschwundenem  $\text{ClO}_2'$  zu gebildetem  $\text{ClO}_2$  zu verschwundenem  $\text{H}^+$  2:1:1 ist. Es entspricht dies dem Reaktionsablauf, wie er verschiedentlich formuliert worden ist<sup>1)</sup>:

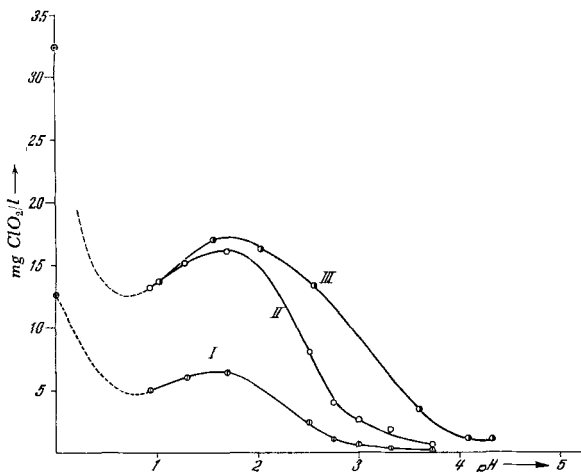


Fig. 3.

$\text{ClO}_2$ -Entwicklung in sauren  $\text{NaClO}_2$ -Lösungen (0,00318-m.).

- I HCl-Phtalat-Lösungen, nach 10 Min.
- II HCl-Phtalat-Lösungen, nach 60 Min.
- III  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen.
- ⊙ 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nach 40 Min.
- ⊕ 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nach 10 Min.

Baier<sup>2)</sup> fand für 0,02-m.  $\text{NaClO}_2$ -Lösungen im pH-Bereiche 3–4 ebenfalls einen der Gleichung (8) entsprechenden Verlauf der Zersetzungsreaktion. In Lösungen mit pH-Werten < 2 ist die  $\text{ClO}_2$ -Ausbeute bezogen auf die verschwundene Chloritmenge geringer.

Wir danken der Schweiz. Sodafabrik in Zurzach für die geschenkweise Überlassung speziell gereinigter  $\text{NaClO}_2$ -Präparate. Für die Absorptionsmessungen stand uns das aus Mitteln der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angeschaffte Beckman-Quarz-Spektrophotometer im Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern zur Verfügung.

<sup>1)</sup> Taylor, White u. Mitarbeiter, loc. cit. Meybeck, loc. cit.

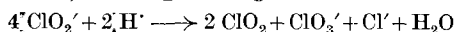
<sup>2)</sup> H. Baier, Melliland Textilber. 32, 141 (1951).

## SUMMARY.

1. The spectrophotometric method is shown to be very effective in the examination of acid chlorite solutions, inasmuch as among the ionic and molecular species which come into consideration —  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2'$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3'$  and  $\text{Cl}'$  — the first three demonstrate characteristic absorption spectra which are suitable to detect and quantitatively determine these compounds.

2. The log  $\epsilon$ -curves for  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2'$ ,  $\text{HClO}_2$  and  $\text{ClO}_3'$  are communicated in the wave length region of 2200–4800 Å.  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2'$  and  $\text{HClO}_2$  can be simultaneously determined by use of wave partners of equal extinction for  $\text{ClO}_2$ .

3. The speed of formation of  $\text{ClO}_2$  in dilute chlorite solution is not a simple function of the pH. In the pH region from 2 to 4, the ratio of  $\text{ClO}_2'$  consumed to  $\text{ClO}_2$  formed to  $\text{H}'$  consumed was found to be equal to 2 : 1 : 1, corresponding to the reaction equation



At pH values less than 2, the amount of  $\text{ClO}_2$  formed is less in reference to the  $\text{ClO}_2'$  consumed.

Institut für anorganische, analytische und physikalische  
Chemie der Universität Bern.

### 311. Über cyclische Derivate des Malonamidesters. I

von Ch. J. Morel und W. G. Stoll.

(13. X. 52.)

Im Verlaufe von Untersuchungen, die wir im Hinblick auf Verbindungen unternahmen, welche hypnotische Eigenschaften aufweisen sollten, synthetisierten wir eine Reihe von Derivaten der Cyclohexan-1,1- und der Cyclopentan-1,1-dicarbonsäure, über die in dieser und einer nachfolgenden Arbeit berichtet wird.

Wie aus der Patentliteratur<sup>1)</sup> bekannt geworden ist, sollen sec.-Butyl-alkyl-malonamidsäureester gute schlafmachende Wirkung besitzen. Andererseits wurden von Cope et al.<sup>2)</sup> Barbitursäurederivate beschrieben, in denen die Barbitursäure in 5-Stellung statt durch 2 Alkylgruppen durch einen spirocyclischen Rest substituiert ist, und die gute hypnotische Eigenschaften aufweisen. Es schien aus diesen Gründen nicht ausgeschlossen, bei den cyclischen Malonamidestern zu Verbindungen zu gelangen, die eine ähnliche pharmakologische Wirkung besitzen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. F. P. 850.996 (I. G.); U.S.P. 2.255.447 (Winthrop Chem. Co.).

<sup>2)</sup> A. C. Cope, P. Kovacic & M. Burg, Am. Soc. 71, 3658 (1949).