

Substanzen stimmten mit den entsprechenden unbehandelten Testsubstanzen überein; Digalakturonsäure zeigte also unter diesen Bedingungen keine Autohydrolyse; bei 120° und 72 Std. hingegen wurde eine geringe Autohydrolyse beobachtet.

Herstellung von Testsubstanzen: 2,3,4-Trimethyl-D-galakturonsäure wurde aus Galakturonsäure¹⁾ dargestellt; 2,3-Dimethyl-D-galakturonsäure wurde aus Polygalakturonsäure durch Acetylierung²⁾, anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat und NaOH³⁾ und Hydrolyse gewonnen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Peisker, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Zusammenfassung.

Der Digalakturonsäure, die aus enzymatisch abgebauter Pektinsäure isoliert worden war, kommt nach Methylierungsversuchen die Konstitution einer 4-(α -D-Galakturonopyranosido)-D-galakturonopyranose zu.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

94. Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung

von W. Stumm.

(27. II. 54.)

I. In neuester Zeit wird in Trinkwasserversorgungsanlagen in vermehrtem Masse Ozon als Entkeimungsmittel verwendet. Arbeiten über die bakterizide Wirkung von Ozon haben uns dazu geführt, chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften von wässrigen Ozonlösungen einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Hier berichten wir über die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon in wässriger Lösung, worüber in der Literatur die verschiedensten Auffassungen bestehen: Nach *Sennewald*⁴⁾ sowie *Rothmund & Burgstaller*⁵⁾ soll der Ozonzerfall in wässriger Lösung einer Reaktion zweiter Ordnung entsprechen. *Alder & Hill*⁶⁾ sowie *Moelwyn*⁷⁾ fanden einen Zerfallsmechanismus erster Ordnung, während *Weiss*⁸⁾ den Ozonzerfall als

¹⁾ S. Morell & K. P. Link, J. Biol. Chem. **100**, 385 (1933); P. A. Levene & L. C. Kreider, J. Biol. Chem. **120**, 597 (1937).

²⁾ J. F. Carson & W. D. Maclay, Am. Soc. **68**, 1015 (1946); J. Solms & H. Deuel, Helv. **34**, 2242 (1951).

³⁾ S. P. Luckett & F. Smith, Soc. **1940**, 1106.

⁴⁾ K. Sennewald, Z. physikal. Ch. **164 A**, 305 (1933).

⁵⁾ Rothmund & Burgstaller, M. **34**, 698 (1913).

⁶⁾ M. G. Alder & G. R. Hill, Am. Soc. **72**, 1884 (1950).

⁷⁾ E. A. Moelwyn, Kinetics of reactions in solutions, Clarendon Press, Oxford 1947.

⁸⁾ J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935).

eine Reaktion 0,5-ter und 1,5-ter Ordnung charakterisierte. Einzelne Autoren vertreten die Auffassung, dass Hydroxylionen eine katalytische Beschleunigung der Zerfallsreaktion bewirken. Man muss wohl annehmen, dass die schlechte Übereinstimmung der experimentellen Resultate der verschiedenen Autoren durch die verschiedenartigen Methoden der Ozonbestimmung und durch die Verschiedenheit der Versuchsanordnungen bedingt ist. So haben vor allem *Alder & Hill* darauf hingewiesen, dass wesentlich andere Ozonzerfallsgeschwindigkeiten erhalten werden, je nachdem der Ozongehalt spektrophotometrisch (Ozonlösungen absorbieren bei 260 $m\mu$) oder wie üblich jodometrisch ermittelt wird. Sie sind der Auffassung, dass das jodometrische Verfahren im Gegensatz zur spektrophotometrischen Analyse nicht spezifisch auf Ozon, sondern auf das gesamte Oxydationsvermögen der Lösung anspricht. Sie konnten überdies zeigen, dass die spektrophotometrisch bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit stark von der Hydroxylionenkonzentration abhängig ist, während die jodometrisch erhaltenen Resultate eine weitgehende Unabhängigkeit der Zerfallskonstante vom pH aufweisen. Ihre Untersuchungen erstrecken sich allerdings nur über den pH-Bereich 1–2,8.

II. Experimentelles. Zur Ozonbestimmung haben wir die von uns entwickelte und anderweitig ausführlich beschriebene Bestimmungsmethode mit Mangansulfat und o-Tolidin¹⁾ benutzt, die einfach, empfindlich und recht spezifisch ist. Im Laufe unserer Untersuchungen zeigte es sich, dass der Reinheitsgrad und der Salzgehalt des Wassers für die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls von entscheidender Bedeutung sind. Dieselben Faktoren beeinflussen auch die Löslichkeit des Ozons²⁾. Für unsere Untersuchungen verwendeten wir ein bidestilliertes Wasser, das (entsprechend der Pufferung natürlicher Wässer) mit Soda, Natriumhydrogencarbonat und Kohlensäure auf den gewünschten pH abgepuffert wurde, wobei die ionale Stärke bei allen Versuchen gleich gross gehalten wurde ($\mu = 5 \cdot 10^{-2}$). Wir führten unsere Versuche im pH-Bereich 7,6 bis 10,4 bei 19,8°, 14,6° und 1,2° durch.

Bei allen Versuchen wurde je ein Liter Wasser ozonisiert. Das Ozon wurde mit Hilfe eines Röhrenozonisators aus Luft, die wir mit Silicagel sorgfältig vortrockneten, hergestellt. Wir arbeiteten mit Konzentrationen von 0,2–5 mg Ozon/Liter Luft. Die Ozon-Luftmischung war frei von Stickoxyden. Im Wasser erreichten wir Ozonkonzentrationen von 0,06 bis 1,5 mg O_3 /l. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde die Temperatur des Wassers auf $\pm 0,2^\circ$ konstant gehalten.

Zur Ozonanalyse im Wasser wurden zu Proben von 20 cm^3 je 2 cm^3 einer schwefelsauren Mangansulfatlösung (4,5 g $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ werden mit 4 cm^3 H_2SO_4 konz. versetzt und mit bidestilliertem Wasser zu einem Liter aufgefüllt) und 1 cm^3 0,1-proz. Lösung von salzsaurem o-Tolidin zugegeben; die Farbintensität wurde bei 440 $m\mu$ mit Hilfe eines Lumetron-Kolorimeters gemessen.

III. Ergebnisse (Fig. 1 und 2 und Tab.). In Fig. 1 ist für die bei 14,6° ausgeführten Versuche $\log ([O_3]_t/[O_3]_0)$ als Funktion der Zeit t (Min.) aufgetragen. ($[O_3]_0$ = Ozonkonzentration der Lösung zur Zeit $t = 0$; $[O_3]_t$ = Ozonkonzentration nach der Zeit t). Es gilt:

$$-dO_3/dt = k_0 [O_3]_t \quad \text{oder} \quad \ln ([O_3]_t/[O_3]_0) = -k_0 t, \quad (1)$$

¹⁾ *F. Zehender & W. Stumm*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 206 (1953).

²⁾ *E. Briner & E. Perottet*, Helv. **22**, 397 (1939).

wobei k_0 die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion darstellt. Innerhalb des untersuchten pH-Bereichs ist also der Zerfall durch eine Reaktion erster Ordnung (in bezug auf die Ozonkonzentration) charakterisiert. Fig. 1 veranschaulicht ferner, dass die Zerfallsreaktion in

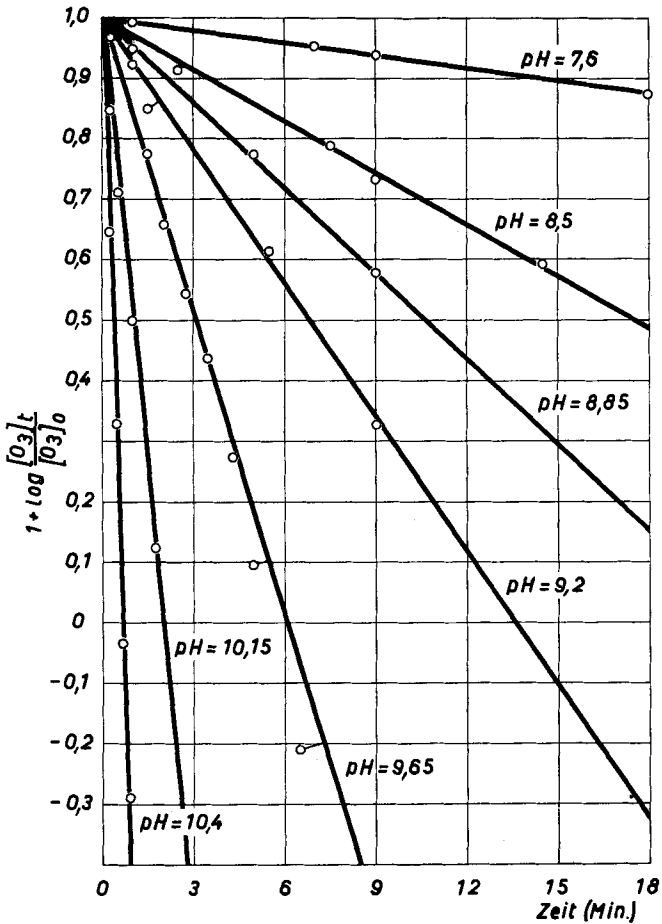


Fig. 1.
Ozonzerfall bei 14,6° C.

starkem Masse vom pOH abhängig ist. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration aufgezeichnet. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Zerfallskonstante und dem Logarithmus der Hydroxylionenkonzentration:

$$\ln ([O_3]_t/[O_3]_0) = -k' [OH^-]^a t = -k_0 t \quad \text{oder} \quad k_0 = \text{prop. } [OH^-]^a. \quad (2)$$

Die in Fig. 2 aufgezeichneten Resultate (vgl. auch Tab.) zeigen, dass der Ozonzerfall in bezug auf die Hydroxylionenkonzentration einer

Reaktion 0,75-ter Ordnung entspricht (a in Gleichung 2 = 0,75). Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ist $\log k'$ eine lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur (T):

$$\log \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{\Delta E^a}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right); \quad \Delta E^a = \text{Aktivierungsenergie} = 26700 \text{ cal.} \quad (3)$$

Diese Beziehungen (2) und (3) gestatten, innerhalb des untersuchten pH- und Temperaturbereichs für jeden pH und für jede Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit zu berechnen.

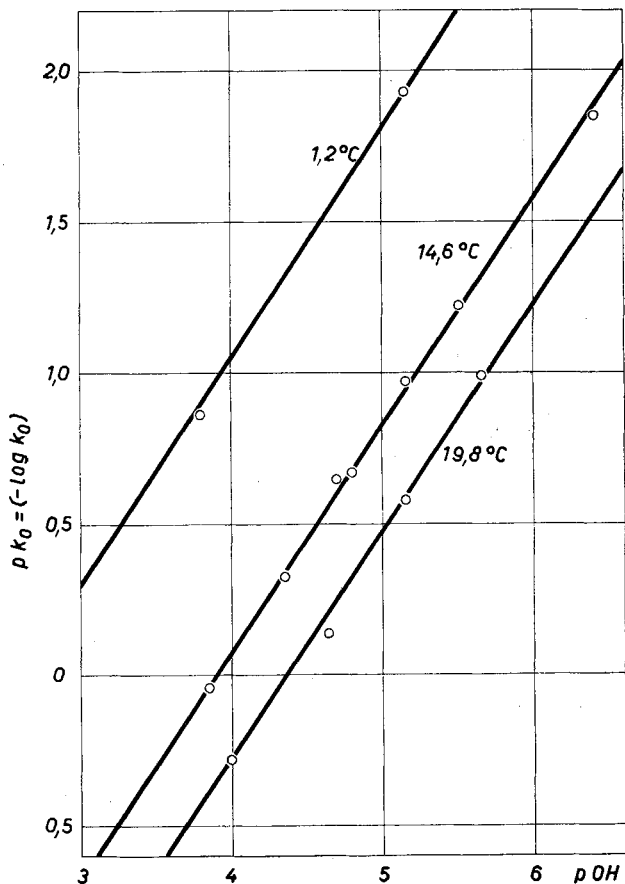


Fig. 2.

Abhängigkeit des pk_0 vom pOH .

IV. Diskussion der Ergebnisse. Unsere Resultate zeigen, dass der Ozonzerfall unter den angegebenen Bedingungen bezüglich der Ozonkonzentration nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft. Demzufolge muss man annehmen, dass der Ozonzerfall in einer Kettenreaktion vor sich geht, wobei wahrscheinlich oxydierend wirkende Zwischenprodukte auftreten.

Zusammenstellung der Werte von $\log k_0$ und $\log k'$.(k' wurde aus dem experimentell bestimmten k_0 mit Hilfe von Beziehung 2 berechnet.)

pOH	$\log k_0$ (19,8°)	$\log k'$	$\log k_0$ (14,6°)	$\log k'$	$\log k_0$ (1,2°)	$\log k'$
6,40			-1,85	2,95		
5,70	-0,99	3,28				
5,50			-1,22	2,90		
5,15	-0,58	3,28	-0,97	2,90	-1,93	1,93
4,80			-0,67	2,93		
4,70			-0,65	2,88		
4,64	-0,13	3,35				
4,35			-0,33	2,93		
4,03	+0,28	3,32				
3,85			+0,04	2,92		
3,80					-0,87	1,98
3,60	+0,53	3,30				
Mittel	$\log k'_m = 3,31 \pm 0,03$		$\log k'_m = 2,92 \pm 0,03$		$\log k'_m = 1,96 \pm 0,04$	

Nach der Meinung von *Alder & Hill*¹⁾ treten beim Ozonzerfall folgende Zwischenprodukte auf: HO_3^+ , HO_2 , HO. Andererseits vertritt *Weiss*²⁾ die Auffassung, dass die Zerfallsreaktion über die Partikel O_2^- , HO_2 und HO verlaufen müsse.

Unsere Untersuchungen haben in Übereinstimmung mit verschiedenen Autoren¹⁾²⁾³⁾ eine lineare Abhängigkeit (entsprechend Gleichung (2)) des pk_0 -Wertes vom pOH ergeben, wobei unsere Resultate für a in obiger Gleichung (2) 0,75 liefern, während *Alder & Hill* in sauren Lösungen a = 0,5 erhalten haben. *Rothmunds & Burgstallers*⁴⁾ halbquantitative Untersuchungen deuten dahin, dass der Ozonzerfall durch OH^- -Ionen in alkalischen Lösungen stärker katalysiert werde als in saurem Medium, was in Übereinstimmung steht mit der Auffassung von *Weiss*, der annimmt, dass mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration der Ozonzerfall immer mehr von einer Reaktion 1,5-ter Ordnung in bezug auf die O_3 -Konzentration und 0,5-ter Ordnung bezüglich der OH^- -Ionenkonzentration in eine Reaktion erster Ordnung bezüglich O_3 und OH^- -Konzentration übergehe.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon in wässriger Lösung vom pH zwischen pH 7,6 und 10,4 und von der Temperatur zwischen 1,2° und 19,8° untersucht. Innerhalb dieses re-

1) *M. G. Alder & G. R. Hill*, Am. Soc. **72**, 1884 (1950).

2) *J. Weiss*, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935).

3) *K. Sennwald*, Z. physikal. Ch. **164A**, 305 (1933).

4) *Rothmund & Burgstaller*, M. **34**, 698 (1913).

lativ weiten pH-Bereichs entspricht bei den untersuchten Temperaturen die Zerfallsgeschwindigkeit bezüglich der Ozonkonzentration einer Reaktion erster Ordnung.

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

95. Einfache Darstellung des DL-Erythro-2-amino-octadecan-1,3-diols.

11. Mitteilung¹⁾ über Sphingosin und Sphingolipide
von I. Sallay, F. Dutka und G. Fodor²⁾.

(28. II. 54.)

Synthesen beider Racemate des 2-Amino-octadecan-1,3-diols (IXa) sind in den letzten Jahren auf zahlreichen Wegen erfolgreich durchgeführt worden³⁾; die von C. A. Grob & E. F. Jenny unlängst verwirklichte stereochemisch eindeutige Synthese des natürlichen Dihydro-sphingosins^{31) 3k)} stellte gleichzeitig auch die Frage der Konfiguration eindeutig klar. Trotzdem schien uns die Ausführung einer einfachen Synthese des DL-erythro-Dihydro-sphingosins einerseits zur Beschaffung geeigneter Ausgangsstoffmengen für die Synthese der auf Dihydro-sphingosin aufgebauten natürlichen Sphingomyeline, andererseits als eine Vorstudie zur Verwirklichung der bisher nicht beschriebenen Synthese des natürlichen Sphingosins wünschenswert.

Die Kondensation von Acetylchlorid mit Diazoessigester zu 2-Diazo-acetessigester ist von Staudinger & Mitarb.⁴⁾ zuerst beschrieben worden. Die Hydrogenolyse des Produktes zu einem Gemisch von DL-Threonin und DL-Allothreonin wurde von Birkofer⁵⁾ durchgeführt.

¹⁾ 10. Mitteilung: I. Sallay, Acta Chimica Acad. Sci. Hungar. 1954 (im Druck).

²⁾ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft vom 28. Februar 1954 in Zürich und veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

³⁾ ^{a)} Crosby, Thesis, Univ. of Illinois (1948). — ^{b)} G. J. Gregory & T. Malkin, Soc. 1951, 2453. — ^{c)} C. A. Grob, E. F. Jenny & H. Utzinger, Helv. 34, 2249 (1951). — ^{d)} M. J. Egerton, G. J. Gregory & T. Malkin, Soc. 1952, 2272. — ^{e)} C. A. Grob & E. F. Jenny, Helv. 35, 2106 (1952). — ^{f)} N. Fisher, Chem. and Ind. 1952, 130. — ^{g)} M. Proštenik & Stanacev, J. Org. Chem. 18, 59 (1953). — ^{h)} H. E. Carter, D. Shapiro & J. B. Harrison, Am. Soc. 75, 1007 (1953). — ⁱ⁾ C. A. Grob & E. F. Jenny, Helv. 36, 1454 (1953). — ^{j)} H. E. Carter & D. Shapiro, Am. Soc. 75, 5131 (1953). — ^{k)} E. F. Jenny & C. A. Grob, Helv. 36, 1936 (1953).

⁴⁾ H. Staudinger, J. Becker & H. Hirzel, B. 49, 1978 (1916).

⁵⁾ L. Birkofer, B. 80, 83 (1947).