

## Photometrisch-potentiometrische Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von *N*-Bromverbindungen

Waldemar Gottardi

Institut für Hygiene, Universität Innsbruck, A-6010 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 4. August 1981. Angenommen 18. November 1981)

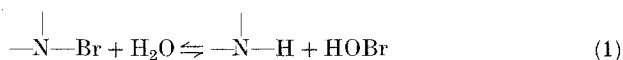
### *Photometric-Potentiometric Evaluation of the Hydrolysis Constants of N-Bromo Compounds*

The equilibrium concentrations of all reaction products emerging from the hydrolysis of *N*-bromo compounds in the presence of bromide and thereby also the hydrolysis constants ( $\bar{K}_1$ ) have been calculated from the absorbance at 392.8 nm, the *pH*-value and the initial concentrations of the *N*-bromo compound and the bromide. The following compounds have been investigated: *N*-bromo-succinimide:  $K_1 = 2.2 \cdot 10^{-6}$ , 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin:  $K_1 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ , *N*-bromoacetamide:  $K_1 = 1.8 \cdot 10^{-6}$ , *N*-bromo-monochloroacetamide:  $5.2 \cdot 10^{-6}$ , *N*-bromo-dichloroacetamide:  $K_1 = 8.9 \cdot 10^{-6}$  and *N*-bromo-trichloroacetamide:  $K_1 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ . The precision of the method, which is mainly suited for weak hydrolyzing *N*-bromocompounds ( $K_1 < 10^{-4}$ ) are discussed and the overall error of the calculated values was found to be in the range of  $\pm 5$ -12%. The reactivities in aqueous solution of the most frequently used *N*-bromo compounds are compared by means of the calculated HOBr equilibrium concentrations. The differences to be expected on the basis of the latter are at concentrations  $> 10^{-5}$  mol/l rather great, while they can be neglected in very dilute solutions ( $\leq 10^{-6}$  mol/l).

(*Keywords: Disinfection; Equilibrium concentrations; N-Halogene compounds; Hydrolysis; Reactivity of N-bromo compounds*)

### Einleitung

*N*-Bromverbindungen — wie auch andere *N*-Halogenverbindungen — unterliegen in protonaktiven Lösungsmitteln der Solvolyse, wobei für die Reaktion mit Wasser folgendes Hydrolysegleichgewicht formuliert werden kann:



$$K_1 = \frac{[\text{NH}][\text{HOBr}]}{[\text{NBr}]}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  (= Hydrolysenkonstante) von Reaktion (1) ist insofern von Bedeutung, als sie einerseits eine qualitative Abschätzung der Reaktivität von *N*-Halogenverbindungen gestattet und andererseits mit ihrer Hilfe der Hydrolysengrad exakt berechnet werden kann.

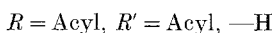
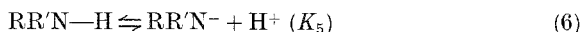
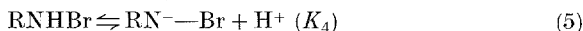
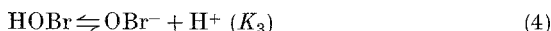
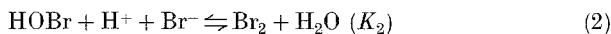
Da nach übereinstimmender Ansicht vieler Autoren<sup>1-3</sup> bei Desinfektionsreaktionen, für die in der Praxis in großem Ausmaß *N*-Halogenverbindungen verwendet werden (z. B. Isocyanursäurederivate), nicht die *N*-Halogenverbindung selbst, sondern die bei der Hydrolyse entstehende freie Unterhalogenige Säure das wirksame Agens ist, können aus dem Hydrolysengrad wichtige Schlüsse auf die Reaktivität und damit die zu erwartende Desinfektionsleistung von *N*-Halogenverbindungen gezogen werden.

Während mehrere Arbeiten über die Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von *N*-Chlorverbindungen vorliegen<sup>3-6</sup>, wurde erst einmal über die Bestimmung der Hydrolysenkonstante einer *N*-Bromverbindung berichtet: So konnte aus dem Verlauf der Funktion  $E/C = f(C)$  die Hydrolysenkonstante von Dibromisocyanursäure mit  $8,8 \cdot 10^{-3}$  bestimmt werden<sup>7</sup>. Bei *N*-Br-Verbindungen, die nur in sehr geringem Ausmaß der Hydrolyse unterliegen (z. B. *N*-Bromsuccinimid, *N*-Bromacetamid), ändert sich die spezifische Extinktion ( $E/C$ ) der wäßrigen Lösung mit der Konzentration  $C$  (= Anfangskonzentration der *N*-Br-Verbindung) jedoch nur so geringfügig, daß eine genaue Bestimmung der Hydrolysenkonstante auf diesem Wege nicht möglich ist. Findet jedoch die Hydrolyse in Gegenwart von Bromidionen statt, so wird durch die hohe Tendenz von  $\text{Br}^-$  mit  $\text{HOBr}$  zu reagieren ( $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $K = 10^{8,24}$ ; Lit.<sup>8</sup>) Reaktion (1) so weit nach rechts verschoben, daß im Gleichgewicht ein beträchtlicher Anteil der *N*-Bromverbindung hydrolysiert ist, wobei hauptsächlich  $\text{Br}_2$  und  $\text{Br}_3^-$  entstehen, Substanzen, die im sichtbaren Bereich eine starke Absorption aufweisen. Bei Kenntnis der Anfangskonzentrationen der *N*-Bromverbindung und des Bromids sowie des *pH*-Wertes und der Extinktion nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes können die Gleichgewichtskonzentrationen sämtlicher Reaktionspartner und damit auch  $K_1$  bestimmt werden.

### Methodik

#### *Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration*

In Gegenwart von Bromid sind in wäßriger Lösung neben Gl. (1) folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:



Das Gleichgewicht (5) bildet sich nur bei den offenkettigen *N*-Bromamiden aus, während Gleichgewicht (6) nur im extrem alkalischen Gebiet von Bedeutung ist.

Für die Anfangskonzentration des *N*-Bromamids (= *C*) und der zugesetzten Bromidmenge (= *D*) gilt nach Einstellung des Gleichgewichtes:

$$C = [\text{NBr}] + [\text{HOBr}] + [\text{OBr}^-] + [\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] + [\text{NBr}^-] \quad (7)$$

$$C = [\text{NBr}] + [\text{NH}] + [\text{N}^-] + [\text{NBr}^-] \quad (8)$$

$$D = [\text{Br}_2] + 2[\text{Br}_3^-] + [\text{Br}^-] \quad (9)$$

Weiters gilt für den Spektralbereich, in dem das bromfreie Amid und seine konjugierte Base ( $\text{—}\underset{\text{|}}{\text{N}}\text{—H}$  und  $\text{—}\underset{\text{|}}{\text{N}}^-$ ) keine Absorption zeigen:

$$E = \varepsilon_1 [\text{Br}_2] + \varepsilon_2 [\text{Br}_3^-] + \varepsilon_3 [\text{NBr}] + \varepsilon_4 [\text{NBr}^-] + \varepsilon_5 [\text{HOBr}] + \varepsilon_6 [\text{OBr}^-] \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (7)—(10) und den Massenwirkungsausdrücken der Reaktionsgleichungen (2)—(6) mit den bekannten Größen *C*, *D*, *H* (= Wasserstoffionenaktivität), *E* (= Extinktion bei 392,8 nm), *K*<sub>2</sub> bis *K*<sub>6</sub> und  $\varepsilon_1$  bis  $\varepsilon_6$  folgt mit  $X = [\text{Br}^-]$  die kubische Gleichung (11):

$$X^3 + X^2 \left( \frac{P}{S} - D + \frac{1}{2K_6} \left( 1 + \frac{Q}{S} \right) \right) + X \left( \frac{P - D(S + Q) + \frac{K_2 R}{H}}{2SK_6} \right) - \frac{K_2 R D}{2SK_6 H} = 0 \quad (11)$$

$$A = \varepsilon_3 + \frac{\varepsilon_4 K_4}{H} \quad P = EG - CA$$

$$B = \varepsilon_5 + \frac{\varepsilon_6 K_3}{H} \quad Q = GN - \frac{A}{2}$$

$$F = 1 + \frac{K_3}{H}$$

$$R = BG - FA$$

$$G = 1 + \frac{K_4}{H}$$

$$S = \frac{\varepsilon_2 G - A}{2}$$

$$N = \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2}{2}$$

$$M = 1 + \frac{K_5}{H}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{D - [\text{Br}^-]}{2[\text{Br}^-]K_6 + 1} \quad (12)$$

$$\text{HOBr} = \frac{K_2 [\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]H} \quad (13)$$

$$[\text{NBr}] = \frac{E - [\text{Br}_2]N - \varepsilon_2/2(D - [\text{Br}^-]) - [\text{HOBr}]B}{A} \quad (14)$$

$$[\text{NH}] = \frac{C - [\text{NBr}]G}{M} \quad (15)$$

$$[\text{OBr}^-] = \frac{K_3 [\text{HOBr}]}{H} \quad (16)$$

$$[\text{Br}_3^-] = \frac{D - [\text{Br}^-] - [\text{Br}_2]}{2} \quad (17)$$

$$[\text{NBr}^-] = \frac{K_4 [\text{NBr}]}{H} \quad (18)$$

$$[\text{N}^-] = \frac{K_5 [\text{NH}]}{H} \quad (19)$$

Die Auflösung der kubischen Gleichung liefert die Bromid-Gleichgewichtskonzentration und die Beziehungen (12)–(18) die übrigen Gleichgewichtskonzentrationen womit die Hydrolysenkonstante berechnet werden kann.

Obwohl diese Berechnungsmethode alle wesentlichen in wäßriger Lösung denkbaren Gleichgewichte berücksichtigt\*, und daher für den

---

\* Das Pentabromidgleichgewicht  $[\text{Br}_5^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}_2 + \text{Br}^-; K = 0,05 \text{ (25 }^\circ\text{C)}^8]$  wurde nicht berücksichtigt, was, wie Überschlagsrechnungen zeigen, bei der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen und damit auch der Hydrolysenkonstanten einen Fehler von max. 0,1% bewirkt, der angesichts der anderen Fehlerquellen vernachlässigt werden kann (siehe Diskussion).

gesamten *pH*-Bereich gilt, müssen die Messungen im schwach sauren Gebiet durchgeführt werden, um eine Störung infolge Disproportionierung der HOBr zu Bromat<sup>9</sup> bzw. Zersetzung der *N*-Bromverbindungen<sup>10</sup> möglichst auszuschließen.

### Experimentelles

Die Extinktionsmessungen wurden bei 392,8 nm ( $= \lambda_{\max} \text{ Br}_2$ ) durchgeführt. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_5$  (HOBr) und  $\epsilon_6$  (OBr<sup>-</sup>) wurden nach Lit.<sup>7</sup> frisch dargestellte und destillierte HOBr-Lösungen direkt

Tabelle 1. *Verwendete Gleichgewichtskonstanten<sup>a</sup> und molare Extinktionskoeffizienten<sup>b</sup>*

			$\epsilon_1$	$178,3 \pm 0,7^c$	
	$pK_2$	8,24 <sup>8</sup>	$\epsilon_2$	$602,8 \pm 3,2$	
	$pK_3$	8,66 <sup>13</sup>	$\epsilon_5$	$5,0 \pm 0,1$	
	$pK_6$	-1,22 <sup>14</sup>	$\epsilon_6$	$31,6 \pm 0,4$	
$K_4$	$\text{CH}_3\text{CONHBr}$	8,1 <sup>10</sup>	$\epsilon_3$	$N$ -Bromsuccinimid	0,4
$K_4$	$\text{CH}_2\text{ClCONHBr}$	$6,26 \pm 0,02^c$	$\epsilon_3$	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	1,1
$K_4$	$\text{CHCl}_2\text{CONHBr}$	$4,63 \pm 0,01$	$\epsilon_3$	$\text{CH}_3\text{CONHBr}$	0,5
$K_4$	$\text{CCl}_3\text{CONHBr}$	$3,66 \pm 0,02$	$\epsilon_3$	$\text{CH}_2\text{ClCONHBr}$	0,4
			$\epsilon_3$	$\text{CHCl}_2\text{CONHBr}$	0,9
			$\epsilon_3$	$\text{CCl}_3\text{CONHBr}$	0,5

<sup>a</sup> 25 °C.

<sup>b</sup> Bei 392,8 nm.

<sup>c</sup> Standardfehler des Mittelwertes.

bzw. nach alkalisieren auf *pH* > 12 vermessen.  $\epsilon_1$  (Br<sub>2</sub>) und  $\epsilon_2$  (Br<sub>3</sub><sup>-</sup>) wurden aus der Extinktion von bromidfreien bzw. bromidhaltigen schwefelsauren (*pH* 1—2) Bromlösungen berechnet, wobei

$$\epsilon_2 = \frac{E - \epsilon_1 [\text{Br}_2] - \epsilon_5 [\text{HOBr}] - \epsilon_6 [\text{OBr}^-]}{[\text{Br}_3^-]}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen [Br<sub>2</sub>], [HOBr], [OBr<sup>-</sup>] und [Br<sub>3</sub><sup>-</sup>] wurden aus der Brom- und Bromidanfangskonzentration und dem *pH*-Wert nach Lit.<sup>11</sup> berechnet.

$\epsilon_3$  (N—Br) wurde iterativ mit Hilfe der zu bestimmenden Hydrolysenkonstante ( $= K_1$ ) bestimmt nach:  $\epsilon_3 = \frac{E - \epsilon_5 [\text{HOBr}]}{C - [\text{HOBr}]}$ ,

$[\text{HOBr}] = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\frac{K_1^2}{4} + K_1 C}$ . Da die *N*-Bromamide im alkalischen Bereich Zersetzung erleiden (*Hofmann*-Abbau) wurde auf eine Bestimmung von  $\epsilon_4$  (N<sup>-</sup>—Br) verzichtet und als Näherung  $\epsilon_4 = \epsilon_3$  gesetzt, was angesichts der sehr niederen Extinktion bei 392,8 nm einen zu vernachlässigenden Fehler bedeutet (siehe Tab. 1).

Die *N*-Bromderivate von Acetamid, Monochlor-, Dichlor- und Trichloracetamid wurden nach Lit.<sup>10</sup> dargestellt und gereinigt, *N*-Bromsuccinimid und 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin hingegen waren käufliche Präparate und wurden zur Reinigung aus 1,2-Dichlorethan umkristallisiert.

Die Überprüfung der Reinheit der untersuchten *N*-Bromverbindungen (gefunden:  $100,0 \pm 0,3\%$ ), sowie die Konzentrationsbestimmungen bei Ermittlung der Extinktionskoeffizienten erfolgte durch iodometrische Titration. Da die Berechnungen zeigten, daß die Dissoziationskonstante  $K_4$  vor allem bei den *N*-Bromderivaten von Dichlor- und Trichloracetamid einen starken Einfluß auf die berechnete Hydrolysenkonstante ausübt, wurden die Dissoziationskonstanten der  $\alpha$ -chlorierten *N*-Bromacetamide neu ermittelt (graphische Bestimmung des Wendepunktes der gestuften Titrationskurve von  $\sim 0,01 M$  Lösungen bei einer Gesamtionenstärke  $I = 0,1$ , siehe Tab. 1).

#### Durchführung der Messungen

Etwa 20—80 mg ( $8 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  mol) der *N*-Bromverbindung und etwa 90—500 mg ( $10^{-4}$ — $4,3 \cdot 10^{-3}$  mol) KBr wurden auf 0,01 mg genau in 100 ml Meßkolben eingewogen, mit 10 ml von 0,1 *M* KH-Phthalat/ $\text{HClO}_4$ -Mischungen verschiedener Zusammensetzung (um eine Variation des *pH*-Wertes zwischen 2,5 und 4,5 zu erreichen), versetzt, mit  $\text{KNO}_3$  auf eine berechnete Gesamtionenstärke von 0,10 mol/l gebracht und mit dest. Wasser auf 100,0 ml aufgefüllt. Nach einer Stunde Thermostatisieren bei  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  wurde die Extinktion bei 398,3 nm und der *pH*-Wert bestimmt, wobei sowohl Küvette als auch *pH*-Meßgefäß auf dieselbe Temperatur thermostatisiert waren. Die hierbei ermittelten Extinktionen lagen zwischen 0,01 und 0,80; die *pH*-Werte zwischen 2,5 und 4,6. Hierbei wurde die Messung der Extinktion (Absaugküvette) und des *pH*-Wertes zur gleichen Zeit, unmittelbar nach Öffnen der Meßkolben durchgeführt, um Verdampfungsverluste an elementarem Brom ( $[\text{Br}_2] \sim 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l) möglichst gering zu halten.

Zur Durchführung der Berechnungen stand ein TI 59-Rechner mit abgeschlossenem Drucker PC-100 C von Texas Instruments zur Verfügung. Die Auflösung der kubischen Gleichung (11) erfolgte mit dem SR-52-Programm MA 1-03, das für den TI-59 modifiziert wurde.

Da die Messungen bei Ionenstärke  $I = 0,1$  durchgeführt wurden, mußte mit Aktivitäten gerechnet werden. Die Massenwirkungsausdrücke der Gleichungen (2)—(6) lauten daher:

$$K_2^T = \frac{[\text{HOBr}] \cdot fa \cdot [\text{Br}^-] \cdot fa \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Br}_2]} \quad K_3^T = \frac{fa \cdot [\text{OBr}^-] \cdot fa \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HOBr}]}$$

$$K_4^T = \frac{fa [\text{NBr}^-] fa [\text{H}^+]}{[\text{NHBr}]} \quad K_6^T = \frac{fa [\text{Br}_3^-]}{fa [\text{Br}^-] [\text{Br}_2]}$$

Da die Wasserstoffionenaktivität direkt gemessen wurde, gilt für die Konstanten  $K_2$ ,  $K_3$  und  $K_4$ :  $K_{I=0,1}^C = K^T / fa$  während  $K_6^C = K_6^T$ . Für  $25^\circ\text{C}$  und  $I = 0,1$  wurde mit Hilfe der *Debye-Hückel*-Beziehung (mit  $a = 4,8 \text{ \AA}$ )  $fa = 0,780$  berechnet.

Tabelle 2. Statistische Zusammenfassung der Messergebnisse

Verbindung	Hydrolysen- konstante $\pm$ Gesamtfehler	Anzahl der Messungen (Ausreißer <sup>a</sup> )	Standard- abweichung <sup>b</sup>	gemessener Variations- koeffizient (%)	berechneter Variations- koeffizient <sup>c</sup> (%)	Gesamt- fehler <sup>d</sup> (%)
<i>N</i> -Brom- succinimid	$2,20 \pm 0,11 \cdot 10^{-6}$	31 (7)	$5,32 \cdot 10^{-8}$	2,4	4,5	5,1
1,3-Dibrom- 5,5-dimethyl- hydantoin	$1,73 \pm 0,17 \cdot 10^{-5}$	17 (2)	$1,52 \cdot 10^{-6}$	8,8	4,5	9,9
CH <sub>3</sub> CONHBr	$1,83 \pm 0,08 \cdot 10^{-6}$	14 (2)	$1,77 \cdot 10^{-8}$	1,0	4,5	4,6
CH <sub>2</sub> ClCONHBr	$5,15 \pm 0,25 \cdot 10^{-6}$	14 (3)	$9,91 \cdot 10^{-8}$	1,9	4,5	4,9
CHCl <sub>2</sub> CONHBr	$8,86 \pm 0,56 \cdot 10^{-6}$	21 (4)	$3,39 \cdot 10^{-7}$	3,8	5,0	6,3
CCl <sub>3</sub> CONHBr	$1,77 \pm 0,20 \cdot 10^{-5}$	14 (1)	$1,79 \cdot 10^{-6}$	10,1	5,6	11,5

<sup>a</sup> Die Aufdeckung der Ausreißer erfolgte nach *Nalimov*<sup>12</sup>, auf dem 5% Signifikanzniveau.

<sup>b</sup> Berechnet ohne Ausreißer.

<sup>c</sup> Mittlerer Fehler, berechnet nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

<sup>d</sup>  $= \sqrt{s^2_{\text{gem.}} + s^2_{\text{ber.}}}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

### *Genauigkeit der Methode*

Bezüglich der Genauigkeit der Methode muß unterschieden werden zwischen dem Fehler mit dem jeder Einzelwert der Wiederholmessungen behaftet ist (= berechneter Variationskoeffizient; siehe Tabelle 2) und dem Fehler, der sich aus der statistischen Auswertung der Wiederholmessungen (ohne Ausreißer) ergibt (= gemessener Variationskoeffizient; siehe Tabelle 2). Ersterer beruht auf Ungenauigkeiten der in Gl. (11) vorkommenden Parameter und Konstanten, die sich auf die begrenzte Empfindlichkeit der zu ihrer Bestimmung verwendeten Meßgeräte und -methoden zurückführen lassen. Der in Tabelle 2 angegebene Wert (ber. Variationskoeffizient) wird hierbei hauptsächlich durch Fehler des  $pH$ -Wertes, der Extinktion, der Konstanten  $K_1$ ,  $K_6$  und — im Falle von  $N$ -Bromdichlor- und -trichloracetamid — auch von  $K_4$  hervorgerufen. Der gemessene Variationskoeffizient hingegen dürfte — neben Ungenauigkeiten der Einwaage von  $C$  und  $D$ , sowie der Extinktions- und  $pH$ -Messung — hauptsächlich auf Verdampfungsverluste an elementarem Brom beruhen. Letztere wurden zwar durch sehr rasches Arbeiten bei der Extinktions- und  $pH$ -Messung möglichst klein gehalten, sind jedoch, da die Reaktionslösungen — absichtlich — eine unterschiedliche Zusammensetzung aufwiesen und damit auch wechselnde Mengen elementares Brom im Gleichgewicht enthielten, auch verschieden groß. Auf diese Fehlerquelle weist auch die Tatsache hin, daß der gemessene Variationskoeffizient bei 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin und  $N$ -Bromtrichloracetamid, den Substanzen mit den höchsten Hydrolysenkonstanten eindeutig am größten sind. Die Verdampfungsverluste an elementarem Brom bewirken jedoch einerseits eine Abnahme der Extinktion der Lösung und andererseits eine geringe Zunahme des  $pH$ -Wertes, was bei der Berechnung im einen Fall ein negatives und im anderen Fall ein positives  $\Delta K_1$  hervorruft, so daß sich die beiden Effekte zum Teil kompensieren und die tatsächlichen Hydrolysenkonstanten innerhalb der angegebenen Grenzen liegen dürften.

### *Einfluß von Strukturparametern auf die Hydrolysenkonstante*

Die Unterschiede in den Hydrolysenkonstanten der untersuchten Verbindungen (siehe Tabelle 2) können weitgehend durch elektronische Effekte qualitativ erklärt werden. So ist  $N$ -Bromsuccinimid stärker hydrolysiert als  $N$ -Bromacetamid, das statt zwei nur eine  $C=O$ -Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zur  $N-Br$ -Gruppe besitzt. Von den beiden untersuchten cyclischen  $N$ -Bromimiden ist die Hydrolysenkonstante des 1,3-Dibrom-



5,5-dimethylhydantoin fast 8mal größer als die des *N*-Bromsuccinimids, was auf den elektronenanziehenden Effekt der zweiten *N*-Bromfunktion zurückgeführt werden kann.

Diese elektronische Verarmung wird bei der Dibromisocyanursäure<sup>7</sup> (2 *N*-Br, 3 C=O-Gruppen) noch verstärkt, so daß sich die Hydrolysenkonstanten von *N*-Bromsuccinimid, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin und Dibromisocyanursäure wie 1:7,8:4000 verhalten. Eine ähnliche Relation (1:1,5:720) wurde auch bei den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Monobromierung von Nitrobenzol in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefunden<sup>7</sup>.

Tabelle 3. Berechnete HOBr-Gleichgewichtskonzentrationen<sup>a</sup> in wäßrigen Lösungen der in der Praxis hauptsächlich verwendeten *N*-Bromverbindungen (10<sup>-1</sup>—10<sup>-7</sup> mol/l)

Konzentration der Bromverbindung	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>
Bromacetamid	4,3—04 (1)	1,3—04 (1)	4,2—05 (1)	1,3—05 (1)	3,5—06 (1)	7,2—07 (1)	9,5—08 (1)
Bromsuccinimid	4,7—04 (1,1)	1,5—04 (1,2)	4,6—05 (1,1)	1,4—05 (1,1)	3,7—06 (1,1)	7,5—07 (1,04)	9,6—08 (1,01)
-Dibrom-5,5- methylhydantoin	1,3—03 (3,0)	4,1—04 (3,2)	1,2—04 (2,9)	3,4—05 (2,6)	7,1—06 (2,0)	9,5—07 (1,3)	9,9—08 (1,01)
Bromisocyanur- ure	2,6—02 (60,5)	6,0—03 (46,2)	9,1—04 (21,7)	9,9—05 (7,6)	1,0—05 (2,9)	1,0—06 (1,4)	1,0—07 (1,05)

<sup>a</sup> mol/l, berechnet ohne Berücksichtigung der HOBr-Dissoziation nach  $[\text{HOBr}] = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\frac{K_1^2}{4} + K_1 C}$ ; Werte gelten daher für  $pH < 6,5$ . Die eingeklammerten Werte sind Relativwerte bezogen auf *N*-Bromacetamid.

Die Zunahme der Hydrolysenkonstante mit der Anzahl der Chloratome in den *N*-Bromacetamiden hängt mit dem induktiven Effekt der Chloratome zusammen, die ebenfalls eine zunehmende elektronische Verarmung des Broms bewirken und damit seine hydrolytische Abspaltung erleichtern. Eine ähnliche Tendenz ist auch bei den Dissoziationskonstanten dieser Verbindungen — *N*-Bromamide sind schwache Säuren (siehe Lit.<sup>11</sup> und Tabelle 1) — zu beobachten.

#### Die Reaktivität von *N*-Bromverbindungen in wäßriger Lösung

Wie eingangs erwähnt, spielt bei Desinfektionsreaktionen mit *N*-Halogenverbindungen die freie unterhalogenige Säure die wichtigste Rolle, so daß deren Gleichgewichtskonzentration einen Hinweis gibt

auf die Reaktivität gegenüber lebender und nichtlebender organischer Materie (Mikroorganismen, Eiweißbelastung usw.). In Tabelle 3 sind die mit Hilfe der ermittelten Hydrolysenkonstanten aus den Anfangskonzentrationen berechneten HOBr-Gleichgewichtskonzentrationen ( $pH < 6,5$ ) der in der Praxis hauptsächlich angewandten *N*-Bromverbindungen angegeben. Die in bezug auf *N*-Bromacetamid relativierten Werte (in Klammer) erleichtern einen direkten Vergleich und zeigen, daß bei  $C \leq 10^{-6}$  mol/l praktisch keine signifikanten, bei  $C > 10^{-5}$  mol/l jedoch z. T. beträchtliche Reaktivitätsunterschiede zu erwarten sind.

Frau Greiderer danke ich für die sorgfältige Mitarbeit bei der Durchführung der Messungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Krusé W. C., Asce M., Hsú Y. C., Griffiths A. C., Stringer R.*, Proc. Natl. Spec. Conf. on Disinfection, ASCE, Amherst, Mass., 113 (1970).
- <sup>2</sup> *Johnson J. D.*, in: Water Chlorination, Vol. 1 (*Jolley R. L.*, Hrsg.). Ann Arbor Science. 1978.
- <sup>3</sup> *Pinsky M. L., Hua-Ching Hu.*, Environmental Science & Technology **15**, 423 (1981).
- <sup>4</sup> *White G. C.*, Handbook of Chlorination. New York: Van Nostrand Reinhold. 1972.
- <sup>5</sup> *Gardiner J.*, Water Res. **7**, 823 (1973).
- <sup>6</sup> *Brady A. P., Sancier K. M., Sirine G.*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3101 (1963).
- <sup>7</sup> *Gottardi W.*, Mh. Chem. **108**, 1067 (1977).
- <sup>8</sup> *Liebhafsky H. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1500 (1934).
- <sup>9</sup> *Skrabal A.*, Ztschr. Elektrochem. **48**, 314 (1942).
- <sup>10</sup> *Gottardi W.*, Mh. Chem. **106**, 611 (1975).
- <sup>11</sup> *Gottardi W.*, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **170**, 422 (1980).
- <sup>12</sup> *Kaiser R., Gottschalk G.*, Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten. Mannheim: Bibliographisches Institut. 1972.
- <sup>13</sup> *Flis J. E., Mishchenko K. P., Pusenok G. J.*, Izvest. V. U. Z., Khim. i khim. Tekhnol. **7**, 764 (1964).
- <sup>14</sup> *Scaife D. B., Tyrrell H. J. V.*, J. Chem. Soc. **1958**, 386.