

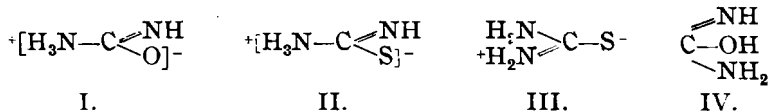
## 97. L. Ebert:

**Bemerkungen über die Struktur des Harnstoff-Moleküls.**

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Januar 1931.)

Im Anschluß an Arbeiten von Fürth<sup>1)</sup> hat Blüh<sup>2)</sup> die Annahme ausgesprochen, für Harnstoff sei in seiner wäßrigen Lösung ein großes Dipolmoment deshalb anzunehmen, weil nach gesicherten Messungen<sup>3)</sup> wäßrige Harnstoff-Lösungen eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzen als reines Wasser. Neuerdings ist an Hand eigener, sorgfältiger Messungen G. Devoto<sup>4)</sup> aus den gleichen Erwägungen heraus wie Blüh für eine polare Formel von Harnstoff und Thio-harnstoff eingetreten, und zwar speziell für die „Zwitter-Ion“-Formeln (I) und (II), welche übrigens schon früher von Langmuir<sup>5)</sup> aus valenz-theoretischen Gründen — in Analogie zur Zwitter-Ion-Formel von Amino-carbonsäuren — diskutiert worden waren.



Soeben wird auch die Ansicht Devotos von Arndt<sup>6)</sup> als Beispiel für seine Annahme von „Zwischenstufen“ angeführt, wenn auch bei Arndt eine andere polare Formel (III) in den Vordergrund tritt.

I. Gegen die Schlußweise von Devoto müssen jedoch ernste Bedenken vorgebracht werden. Wie schon vor mehreren Jahren gezeigt wurde<sup>7)</sup>, ist der Schluß von der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante einer Lösung auf ein großes Dipolmoment des gelösten Stoffes in seiner Allgemeinheit unzulässig und quantitativ nicht begründbar. Im Gegenteil kann die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration allein überhaupt nichts über die Größe der Molpolarisation eines gelösten Stoffes aussagen, sondern es ist zu einer — auch nur angenäherten — Diskussion stets noch die Dichte der Lösung mit heranzuziehen. Gerade beim Wasser ist aber — wegen der Größe der Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) — der Ausdruck  $\epsilon + 1/\epsilon - 2$  besonders unempfindlich gegen Änderungen in  $\epsilon$ , und erst eine große Änderung in  $\epsilon$  ist ebenso wichtig, wie eine kleine Änderung in der Dichte. Wie den meisten Bearbeitern von dielektrischen Messungen in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstanten bekannt sein dürfte, gibt es auch dort Fälle, wo für die Deutung der Messungen eine genaue Bestimmung der Dichte wichtiger ist als die der Dielektrizitätskonstante.

<sup>1)</sup> R. Fürth, Ann. Physik [4] **70**, 1 [1923].

<sup>2)</sup> O. Blüh, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 341 [1923].

<sup>3)</sup> z. B. E. A. Harrington, Physical Rev. **8**, 581 [1916]; R. Fürth, l. c.; später: L. Kockel, Ann. Physik **77**, 417 [1925]; P. Walden u. O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. **129**, 407 [1927]; H. Kniepkamp, Ztschr. Physik **51**, 95 [1928]; L. Havestadt u. R. Fricke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 357 [1930].

<sup>4)</sup> G. Devoto, Gazz. chim. Ital. **60**, 520 [1930].

<sup>5)</sup> J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 284 [1920].

<sup>6)</sup> F. Arndt, B. **63**, 2966 [1930].

<sup>7)</sup> L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 28; insbes. S. 36ff. [1926].

Beim Wasser liegen allerdings die Verhältnisse für eine theoretische Deutung nicht so günstig wie in nicht-polaren Lösungsmitteln, doch hat auch für wäßrige Lösungen die einfachste Deutung bisher nur vernünftige Ergebnisse geliefert<sup>8)</sup>; eine Deutung, welche auf der Annahme der Additivität der Molpolarisationen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff beruht, analog wie die bekannte Analyse der Molrefraktionen von Lösungen begründet wird.

Als Beispiel seien zunächst Rohrzucker-Lösungen angeführt. Rohrzucker erniedrigt die Dielektrizitätskonstante des Wassers; aus der Analyse der spezifischen Polarisation  $\epsilon - 1/\epsilon + 2$  dieser Lösung errechnet sich aber eine Molpolarisation<sup>9)</sup>  $P$  des Rohrzuckers von mindestens  $P = 204$ ; hierin ist eine Orientierungs-Polarisation  $P_0 = 110$  enthalten. Für flüssiges Wasser ist  $P = 18$ ,  $P_0$  etwa gleich 8, also sind beide Größen für Wasser viel kleiner als für Rohrzucker; trotzdem sinkt die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Zucker-Konzentration. Anders ist es beim Harnstoff. Hier kann man die Dielektrizitätskonstante und die Dichte der wäßrigen Lösung mit einer Molpolarisation des gelösten Harnstoffs von  $P = 44$  deuten, worin — nach Abzug der (ultravioletten und ultraroten) Refraktions-Anteile von etwa 18 — eine Orientierungs-Polarisation  $P_0 = 26$  enthalten ist. Wie l. c. näher begründet, könnte der Wert  $P_0$  auch etwas höher sein; er könnte aber niemals den Wert erreichen, den ein typisches Zwitter-Ion besitzen müßte. Wie früher schon betont<sup>10)</sup>, ist für ein Molekül, in dem zwei getrennte Elementarladungen im Abstände von 2 Å.-E. vorhanden sind, ein  $P_0$  von mindestens 2000 zu erwarten. Man darf also zusammenfassen, daß aus der Analyse der dielektrischen Polarisation der wäßrigen Lösungen kein Anhaltspunkt für eine besonders stark polare Form des Harnstoff-Moleküles entnommen werden darf. Die Analyse der Dielektrizitätskonstante der Harnstoff-Lösung ist verhältnismäßig sicherer als die der Lösungen von Amino-carbonsäuren, weil der Harnstoff nur ein sehr schwacher Elektrolyt ist und in seiner Lösung nur sehr wenig Ionen vorhanden sind, während man in Amino-carbonsäure-Lösungen mit bedeutend höheren Ionen-Konzentrationen rechnen muß. Wie auch Horn und Thiel, l. c., richtig bemerken, verschleiert diese Anwesenheit einfacher Ionen den dielektrischen Effekt von vorhandenen Zwitter-Ionen. In diesem Sinne dürfte auch ein Vergleich der Lösungen verschiedener Ampholyte in bezug auf die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Wassers kaum durchsichtige Ergebnisse von Bedeutung liefern.

II. Wollte man die Zwitter-Ion-Formel des Harnstoffs in wäßriger Lösung trotzdem beibehalten, so wäre man allerdings auch verpflichtet, die nötige Stärke der Elektrolyt-Natur des Harnstoffs (als Säure und als Base) quantitativ wahrscheinlich zu machen, nachdem hierfür von Bjerrum

<sup>8)</sup> L. Ebert, l. c.; E. Horn u. A. Thiel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **176**, 403 [1928]. — Von den Ztschr. physikal. Chem. **113**, 28 ff. angeführten Beispielen ist das der Sulfanilsäure-Lösungen zu streichen, da die Messungen von Blüh, auf denen die Rechnungen beruhen, von Walden u. Werner (l. c.) nicht bestätigt werden konnten.

<sup>9)</sup> Über Grundbegriffe und Nomenklatur vergl. L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 1 [1924].

<sup>10)</sup> L. Ebert, Naturwiss. **13**, 681 [1925].

genaue Bedingungen formuliert wurden<sup>11)</sup>. Bezeichnet man mit  $\gamma$  das monomolekulare Gleichgewicht:  $[A^{+-}] : [A]$ , d. h. [Zwitter-Ion] : [undiss. Molekül],

$$\text{so gilt}^{12)}: \gamma = n \cdot \frac{K_A^B \cdot K_A^S}{K_{H_2O}}$$

Hier bedeutet:  $K_A^B$  die Basen-Dissoziationskonstante einer Neutralform A,  $K_A^S$  die Säuren-Dissoziationskonstante der gleichen Form A,  $K_{H_2O}$  das Ionen-Produkt des Wassers, d. h. rund  $10^{-14}$ ,  $n$  eine Zahl, deren Höchstwert man mit 100 annehmen darf.

Diese Gleichung besagt: Zwitter-Ion-Bildung in merklichem Betrag kann (in wäßriger Lösung) nur vorkommen, wenn das Produkt der beiden Dissoziationskonstanten einer Neutralform A größer wird als  $10^{-16}$ . Nach unseren Kenntnissen über die Abhängigkeit der Säuren- und Basen-Stärke von der chemischen Konstitution bei organischen Elektrolyten dürfte diese Bedingung aber weder für die gewöhnliche symm. Di-amid-Formel des Harnstoffs zutreffen — weil hier die Säure-Konstante sicher extrem klein ist —, noch für die denkbare Imino-säure-Formel (IV) — weil hier sicher die Basen-Konstante zu klein sein wird.

III. Schließlich sei noch auf eine Beziehung zum Bau der Krystall-Moleküle verwiesen.

Der Harnstoff ist einer der am genauesten untersuchten organischen Krystalle<sup>13)</sup>. Das Krystall-Molekül ist sehr symmetrisch gebaut, enthält die vier schweren Atome in einer Ebene und kann nur mit der symmetrischen Di-amid-Formel in Einklang gebracht werden. Das Krystall-Molekül des Thio-harnstoffes ist niedriger symmetrisch gebaut<sup>14)</sup>, aber auch hier sind die beiden Aminogruppen noch streng gleichwertig, wodurch jede der oben diskutierten polaren Formeln ausgeschlossen ist. Nachdem man in diesem Falle durch die ungewöhnlich sichere Kenntnis über den Bau des Krystall-Moleküls auf festem Boden steht, liegt es nahe, durch einen Vergleich von konstitutions-empfindlichen physikalischen Eigenschaften experimentell zu prüfen, ob im Elektronen-Gebäude oder im Atomkern-Gerüst des Moleküls durch die Auflösung in Wasser bemerkbare Änderungen eintreten. Als geeignete Eigenschaften kämen hierfür etwa die Licht-Absorption, der Raman-Effekt, die magnetische Drehung der Polarisations-Ebene, der Diamagnetismus in Betracht. Derartige Messungen könnten zweifellos am besten zur endgültigen Klärung der Frage nach dem Bau der Harnstoff-Moleküle in wäßriger Lösung beitragen; bis jetzt kann aber keine bekannte Eigenschaft für die Annahme einer polaren Formel der Harnstoffe angeführt werden.

<sup>11)</sup> N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].

<sup>12)</sup> s. auch: L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. **121**, 385, insbes. 394ff. [1926].

<sup>13)</sup> H. Mark u. K. Weißenberg, Ztschr. Physik **16**, 1 [1923]; S. B. Hendricks, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2455 [1928]; s. a. S. B. Hendricks, Chem. Reviews **7**, 447 [1930]; R. W. G. Wyckoff, Ztschr. Krystallogr. **75**, 529 [1930].

<sup>14)</sup> S. B. Hendricks, l. c.; L. Demeny u. J. Nitta, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 128 [1928].