

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes

von

Okyay ALPAUT

(*Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Ankara*)

Özet: Bu çalışmada ürenin, muhtelif seyreltik çözeltilerindeki bozunma hızı 50°, 70° ve bilhassa 90°C da incelenmiştir. Bu maksatla muhtelif zamanlarda reaksiyon çözeltilinde üre, siyanat, amonyak ve pH tayin edilmiştir. Ürenin bozunma hızı çözeltilinin pH'ına tabi olup bozunmanın ilk kademesinden sonra sabittir. Bozunma esnasında amonyum karbonat çözeltisi meydana gelir ki bunu pH 1 çok seyreltik çözeltilerde bile hesapla da gösterildiği gibi $\sim 9,2$ sabit değerine erişir. Derişik karbonat çözeltilerinde karbamat teşekkülü dolayısıyla pH biraz daha düşüktür. Aynı sebepten dolayı amonyaklı çözeltilerde, bozunma esnasında pH düşer. Deney neticelerinden, ürenin bozunma hızının, deneylerin yapıldığı şartlar altında ($\text{pH} = 4 - 11$, $t = 90^\circ\text{C}$) bunun kısmen siyanata hidrolizi ile kısmen doğrudan doğruya CO_2 ile NH_3 e hidrolizine ve siyanik asidin hidrolizi hızlarına tabi olduğu kanaati hasıl olmaktadır.

Siyanik asidin hidroliz hız sabiti literatüre göre 70°C da $1,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l saat}^{-1}$ dir. Deney sonuçlarından siyanat anyonunun hidroliz hız sabiti olarak (5 ± 1), $10^{-2} \text{ saat}^{-1}$ elde edilmektedir. Siyanik asidin karbamin asidi üzerinden mi veya doğrudan doğruya mı karbonik asit ile amonyağa parçalandığı bir tesir icra etmez zira adı geçen sen üç madde arasındaki denge nisbeten çabuk teessüs eder. Reaksiyonun son kademesinde üre doğrudan doğruya bozunur ve başlangıçta meydana gelmiş olan CNO^- karbamat üzerinden CO_2 ve NH_3 e bozunur.

* * *

Teil I

Bei der Zersetzung der wässrigen Harnstofflösungen treten folgende Reaktionskomponenten auf^(1,2,3):



und deren Verbindungen. Ausserdem kommen von der Cyansäure

zwei tautomere Formen vor, die in einem bestimmten, sich schnell einstellendem Gleichgewicht stehen^(4,5,6).

Bei der Zersetzung des Harnstoffes entstehen als Endprodukte Kohlendioxyd und Ammoniak, aber die Reaktion kann laut der Literatur über verschiedene Wege laufen:

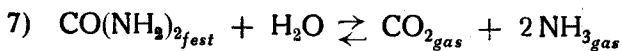
- 1) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CNO}^-$
- 2) $\text{CNO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{=}$
- 3) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$
- 4) $\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{COO}^-$
- 5) $\text{NH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{=}$
- 6) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$

Einige Verfasser sind der Auffassung, dass die Zersetzung in den sauren, neutralen und schwach alkalischen Lösungen über (Gl. 1) und (Gl. 2), in den stärker alkalischen direkt zur CO_2 und NH_3 (Gl. 6) und bei der Einwirkung der Bakterien über Gl. 3 und Gl. 5 läuft^(1,2).

Auch die Gl. 4 ist in der Literatur studiert worden⁽⁷⁾, so dass auch diese Reaktion bei der Zersetzung des Harnstoffes Berücksichtigt werden soll. Die Meinungen über den Reaktionsweg der Zersetzung gehen sonst sehr auseinander^(2,8,9,40).

Es gibt in der Literatur Versuchsergebnisse, die über die Gleichgewichtslagen und auch über die Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellungen einiger hier in Betracht kommenden Reaktionen Aufschluss geben oder die diese Grössen zu berechnen erlauben:

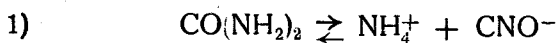
So wird die wässrige Lösung des Harnstoffes bei 132°C und bei 110,7°C so lange erhitzt, bis sich das Gleichgewicht



einstellt, dann schnell abgekühlt und die CO_2 - bzw. NH_3 -Drucke und die Aktivität des Harnstoffs bestimmt⁽¹¹⁾. Daraus ermitteln sich die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ebensowie die Standard-Bildungs-Enthalpie und -Arbeit des festen Harnstoffes⁽¹²⁾.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion 7 findet man in der Literatur^(4,41) nur qualitative Angaben.

Die erste Stufe der Harnstoffzersetzung



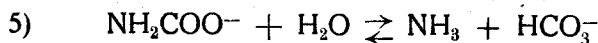
hat man eingehend studiert. Ausgehend von Ammoniumcyanat hat man durch Leitfähigkeitsmessungen die Konzentration des Cyanates in der Gleichgewichtslage ermittelt und daraus die Gleichgewichtskonstante berechnet⁽⁴³⁾. Man hat auch die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes in einer sauren Lösung durch die Bestimmung des entstandenen Ammoniakes und die Umwandlungsgeschwindigkeit des Ammoniumcyanates in Harnstoff durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt und folgende Werte gefunden^(1,10,14):

$t^\circ\text{C}$	$K \text{ mol } l^{-1}$	$k_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \text{ sec}^{-1}$	$k_{\text{NH}_4^+ \text{CNO}^-} \text{ mol}^{-1} l \text{ sec}^{-1}$
100	$4,52 \cdot 10^{-4}$	—	—
90,1	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
71,25	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$7,41 \cdot 10^{-3}$
61,05	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$

Aus den Gleichgewichtskonstanten berechnet sich für das Cyanation bei 25°C die Standard-Bildungsarbeit zu -23330 und die Standard-Bildungsenthalpie zu $-34820 \text{ cal mol}^{-1}$.

Fast alle diese Messungen haben nahezu übereinstimmende Werte gegeben, trotzdem die Ammoniumcyanate sich nicht nur in Harnstoff sondern auch in CO_2 und NH_3 umgewandelt haben, und trotzdem die Leitfähigkeit nicht nur die Veränderung der Ammoniumcyanatkonzentration, sondern auch diejenige der allen Ionen der Lösung zeigt.

Es wird in der Literatur^(2,3,8) auch angenommen, dass die Zersetzung des Harnstoffes über Karbamat (Gl. 3) verläuft, und dass dieses sich dann weiter nach Gl. 5



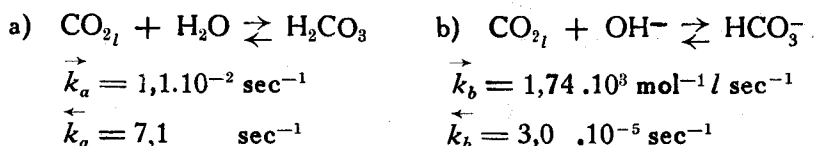
zersetzt.

Das Gleichgewicht 5 ist bei verschiedenen Temperaturen genau studiert worden^(15,16,17). Aus den Gleichgewichtskonstanten lassen sich die Standard-Bildungsarbeit und-Bildungsenthalpie des Karbamations berechnen: $\bar{g}_{\text{NH}_2\text{COO}^-}^\circ = -90000$, $\bar{h}_{\text{NH}_2\text{COO}^-}^\circ = -117980 \text{ cal mol}^{-1}$.

Auch die Einstellungsgeschwindigkeit dieser Reaktion in der Form

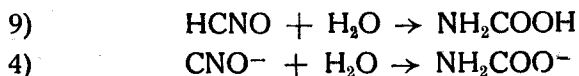


ist aufgeklärt worden^(15,16,17). Dieses Gleichgewicht, in dem NH_3l und CO_2l die aufgelösten Ammoniak- und Kohlendioxydmoleküle bedeuten, stellt sich augenblicklich ein, wogegen die darauf folgende Hydratation von CO_2l ebenso wie die event. Anhydratation von HCO_3^- Zeitreaktionen sind. Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen sind bei 18°C:



(Die hier gegebenen Werte sind aber nicht die absoluten Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, da bei der Integration der entsprechenden Differentialgleichungen von *Faurholt*⁽¹⁷⁾, an Stelle von $\ln \log$ genommen wurde.) Die aus den Werten für 61,05, 71,25 und 90,1°C durch Extrapolation erhaltene Geschwindigkeitskonstante der Harnstoffzerersetzung (Gl. 1) war $k_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ bei 25°C. Die Harnstoffzerersetzung wird folglich in keiner Weise durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der Karbonat-Karbamat-Umwandlung beeinflusst, weil diese zu gross ist. Aus diesem Grunde kann man auch unmöglich durch Karbamatanalyse bestimmen, welchen Weg die Harnstoffzerersetzung läuft. Von den vorgeführten Gleichungen (Gl. 1-6) kommen folglich nur 3 in Betracht.

Thermodynamisch ist folglich gleich, ob bei der Hydrolyse Karbonate oder Karbamate aus den Cyanaten zuerst entstehen. Nach der Literatur⁽⁷⁾ kann aber doch angenommen werden, dass die Zerersetzung nach den Gleichungen 9 oder 4 stattfindet:



Die Dissoziationskonstante der Cyansäure ist⁽¹⁸⁾

$$K_{25^\circ} = \frac{\overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{CNO}^-}}{\overline{\text{HCNO}}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

und die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen 9 und 4 sind

$$K_{25^\circ} = \frac{\overline{\text{NH}_2\text{COOH}}}{\overline{\text{HCNO}}} = 2,5 \cdot 10^{10}, \quad K_{25^\circ} = \frac{\overline{\text{NH}_2\text{COO}^-}}{\overline{\text{CNO}^-}} = 10^7,$$

berechnet aus den Standard-Bildungsarbeiten der betreffenden Ionen und aus den Dissoziationskonstanten der Cyansäure⁽¹⁸⁾ und Karbaminsäure^(15,16). Folglich ist bei $\text{pH} \leq 4$ ein grosser Teil der Cyanate als HCNO-Moleküle in der Lösung. Dann kommt die Gleichung 9 als Reaktionsweg zur Geltung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist bei 70°C ca. $3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$, wenn man sie in Form

10) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CNO}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{COOH}$ oder wie Gl. 9 schreibt⁽⁷⁾.

Beim $\text{pH} > 4$ kommt die Reaktion 4 in Frage. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hat man nicht erfassen können, weil die Ammoniumcyanate sich sehr schnell in Harnstoff umwandeln⁽¹⁾.

Die oben referierten umfangreichen Literaturangaben geben uns die Veranlassung zur folgenden Auffassung:

Der Harnstoff zersetzt sich zuerst in Ammoniumcyanat. Die Reaktion ist reversibel, so dass die Geschwindigkeit derselben von der jeweiligen Cyanatkonzentration abhängt. In der sauren Lösung sind die CNO^- -Ionen praktisch null, und wir messen die reine Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes nach Gl. 1, weil die Zersetzungsgeschwindigkeit der HCNO-Moleküle (Gl. 9) gross ist. Die Zunahme des Ammoniakes in der Lösung entspricht der Abnahme des Harnstoffes. In alkalischen Lösungen verschwinden die HCNO-Moleküle, und die Zersetzung der Cyanate beruht auf der Gl. 4. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist unbekannt.

In der Literatur⁽¹⁾ wird neben diesen Reaktionen auch die direkte Zersetzung des Harnstoffes in CO_2 und NH_3 (Gl. 6) behandelt, die in stark alkalischen Lösungen vorkommen soll.

Teil II

Experimente

Es wurden 0,2 molare Harnstofflösungen in 50, teils in 15 ccm Röhrrchen aus Pyrexglas gefüllt und einige mit Kohlensäure (0,894 atm) gesättigt, in anderen 0,5 n - NH_3 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugesetzt, dann die Röhrrchen zugeschmolzen und in einem Thermostaten bei den Temperaturen $50 - 90 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehalten. Es wurden zeitweise Proben herausgenommen, abgekühlt, bei $0 - 2^\circ\text{C}$ aufbewahrt und möglichst schnell auf $\text{CO}(\text{NH}_2)_2^-$, NH_3 - CNO^- - Gehalt und pH untersucht. Die Versuchsergebnisse werden in den Tabellen 1-4 wiedergegeben und in den Figuren 1-3 anschaulich demonstriert.

Tabelle 1

Zeit St	Temperatur : 90°C Harnstoff : $0,2 \text{ mol l}^{-1}$			
	$\overline{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$	$\overline{\text{CNO}^-} \cdot 10^4$	pH	$\overline{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$
0	0,1972		7,06	0,1944
0,5			8,20	
1		73	8,44	0,1889
2	0,1870	75	8,63	
3		102	8,79	0,1855
4	0,1826			
4,25		66	8,86	
5		57	8,93	
6				0,1832
7	0 1782	42	8,98	
9			9,02	
10				0,1817
11		25	9,03	
21	0,1763			
23			9,09	
25				0,1720
26	0,1737			
50				0,1627
75				0,1475
100				0,1384

Tabelle 2

Temperatur : 90°C

 $\overline{\text{Harnstoff}}$: 0,2 mol l⁻¹ $\overline{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$: 0,25 mol l⁻¹

<u>Zeit St</u>	<u>$\overline{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$</u>	<u>$\overline{\text{NH}_3}$</u>	<u>pH</u>
0	0,1982	0,488	8,6
2	0,1971	0,472	8,63
5	0,1920	0,458	8,64
17	0,1797	0,510	8,68
25	0,1721	0,518	8,70
100	0,1131	0,653	8,79

Tabelle 3.

Temperatur : 90°C

 $\overline{\text{Harnstoff}}$: 0,2 mol l⁻¹ $\overline{\text{NH}_3}$: 0,5 mol l⁻¹

<u>Zeit St</u>	<u>$\overline{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$</u>	<u>$\overline{\text{NH}_3}$</u>	<u>$\overline{\text{CNO}^-} \cdot 10^4$</u>	<u>pH</u>
0	0,1992	0,465		11,38
2	0,1909	0,477	65	11,07
5	0,1930	0,490	55	10,98
10	0,1890	0,512	42	10,89
17	0,1904	0,493	35	10,80
25	0,1857	0,497	22	10,70
51	0,1760	0,506	8	10,54
75	0,1689	0,528	0	10,48
100	0,1598	0,553	0	10,31

Tabelle 4

Temperatur : 90°C

Harnstoff : 0,2 mol l⁻¹CO₂ : 0,03 mol l⁻¹

Zeit St	CO(NH ₂) ₂	NH ₃	pH
0	0,1992		4,60
2	0,1871	0,023	6,21
5	0,1797	0,035	6,56
10	0,1771	0,043	6,90
17	0,1693	0,060	6,99
25	0,1641	0,070	7,71
51	0,1475	0,098	8,25
75	0,1346	0,129	8,64
100	0,1235	0,160	8,74

Teil III

Die Analysenmethoden

Zur *Bestimmung des Harnstoffes* wurden aus den vielen Methoden der Literatur (z.B.^(19, 20, 21)) die Xanthidrolmethode⁽²²⁾ gewählt. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch wiederholte Analysen der Harnstofflösungen, die durch die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl kontrolliert wurden, geprüft. Die Reproduzierbarkeit der Analysen war $\mp 0,2$ %.

Zur *Cyanatbestimmung* wurde die spektralphotometrische Methode nach *Martin, Clelland*⁽²³⁾ gewählt. Es wurden in einer bekannten und in einer zu untersuchenden Cyanatlösung das Komplex (CuPy₂) (CNO)₂ gebildet, und die Konzentrationen derselben spektralphotometrisch miteinander verglichen. Die Werte waren auf $\mp 3,6$ % reproduzierbar.

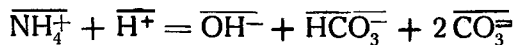
Zur *Ammoniakbestimmung* wurde die Methode von *Reitemeyer*⁽²⁴⁾ gewählt, die das Ammoniak mit Hilfe einer Nesslerischen Lösung durch spektralphotometrisches Vergleichen der

Lösung mit einer bekannten Ammoniaklösung zu ermitteln erlaubt. Die Reproduzierbarkeit war $\mp 1\%$. Das Gesamtammoniak ($\overline{\text{NH}}_{3l} + \overline{\text{NH}}_4^+$) kann so bestimmt werden, aber zur Ermittlung des freien Ammoniakes ($\overline{\text{NH}}_{3l}$) kann nur die Methode von Kauko, Döger⁽²⁵⁾ angewendet werden.

Die *pH-Messungen* wurden mittels einer Glaselektrode und mit Hilfe eines Radiometers PHM3I ausgeführt. Jede Messung wurde mit einer bekannten Pufferlösung kontrolliert und die Reproduzierbarkeit war $\Delta \text{pH} = \mp 0,005 \text{ pH}$.

Teil IV pH der Lösungen

Bei der Zersetzung des Harnstoffes entsteht Ammoniumkarbonat. Es entsteht das System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, dessen Beziehungen zu einander durch die Gleichung:



gegeben ist. Ist die Konzentrationsabnahme des Harnstoffes, also die zersetzte Harnstoffmenge Z , so kann

$$\overline{\text{CO}}_{2t} = \overline{\text{CO}}_{2l} + \overline{\text{H}_2\text{CO}}_3 + \overline{\text{HCO}}_3^- + \overline{\text{CO}}_3^{=} = Z$$

$$\overline{\text{NH}}_{3t} = \overline{\text{NH}}_{3l} + \overline{\text{NH}}_4^+ = 2Z$$

geschrieben werden. Aus der obigen Gleichung und unter Berücksichtigung der folgenden Gleichungen:

$$K_1 = \frac{\overline{\text{NH}}_4^+ \cdot \overline{\text{OH}}^-}{P_{\text{NH}_3}} = 1,07 \cdot 10^{-3} \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{\overline{\text{NH}}_{3l}}{P_{\text{NH}_3}} = 59,1 \quad (26)$$

$$K_3 = \frac{\overline{\text{H}}^+ \cdot \overline{\text{CO}}_3^{=}}{\overline{\text{HCO}}_3^-} = 5,73 \cdot 10^{-11} \quad (27)$$

$$K_4 = \frac{\overline{\text{H}}^+ \cdot \overline{\text{HCO}}_3^-}{\overline{\text{CO}}_{2l} + \overline{\text{H}_2\text{CO}}_3} = 3,5 \cdot 10^{-7} \quad (28)$$

$$K_5 = \frac{\overline{\text{CO}_2} + \overline{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = 3,41 \cdot 10^{-2} \quad (29)$$

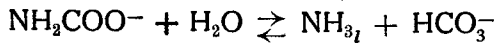
$$K_w = \overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

ergibt sich dann die folgende Formulierung:

$$\frac{2Z K_1 \overline{\text{H}^+}}{K_w f_1 \left(K_2 + \frac{K_1 \overline{\text{H}^+}}{K_w f_1} \right)} + \frac{\overline{\text{H}^+}}{f_1} = \frac{K_w}{\overline{\text{H}^+} f_1} + \left(\frac{K_4 K_5}{\overline{\text{H}^+} f_1} + \frac{2K_3 K_4 K_5}{\overline{\text{H}^+}^2 f_2} \right) \frac{Z}{K_5 + \frac{K_4 K_5}{\overline{\text{H}^+} f_1} + \frac{K_3 K_4 K_5}{\overline{\text{H}^+}^2 f_2}}$$

wo f_1 der Aktivitätskoeffizient der einwertigen Ionen, und f_2 derjenige der zweiwertigen Ionen ist. Aus dieser Gleichung kann der pH der Lösung berechnet werden, der einer bestimmten Menge zersetztem Harnstoff entspricht. Es berechnet sich daraus, dass schon bei einer Konzentration von ca. 10^{-5} mol l^{-1} pH ca. 9,2 ist, und bei den höheren Konzentrationen der pH-Wert praktisch konstant bleibt⁽³⁰⁾.

Es ist allerdings auch die Möglichkeit vorhanden dass aus dem Ammoniak und der Kohlensäure Karbaminat entstehen:



Dieses Gleichgewicht, ebenso wie die Einstellungsgeschwindigkeit desselben, ist eingehend studiert worden^(15,16,17), aus welchen Untersuchungen wir die Gleichungen

$$\frac{\overline{\text{NH}_3} \cdot \overline{\text{HCO}_3^-}}{\overline{\text{NH}_2\text{COO}^-}} = 0,5$$

oder

$$\frac{\overline{\text{HCO}_3^-}}{\overline{\text{NH}_2\text{COO}^-}} = \frac{10^{-5}}{\overline{\text{NH}_4^+} \overline{\text{OH}^-}}$$

hier wieder geben. In unseren Versuchen mit reinem Harnstoff entsteht Ammoniak höchstens $0,2$ mol l^{-1} und $\overline{\text{OH}^-} \leq 10^{-5}$ mol l^{-1} , folglich ist

$$\frac{\overline{\overline{\text{HCO}_3^-}}}{\overline{\overline{\text{NH}_2\text{COO}^-}}} > 5,$$

d.h., es entsteht weniger als 20 % Karbamat in diesen Versuchen über die Zersetzung der reinen Harnstofflösungen. Diesem entsprechend steigt pH bis ca. 9 schnell, und bleibt dann konstant wie die Kalküle voraussetzen.

In den Versuchen mit NH_3 -Zusatz ist im Anfange $\overline{\overline{\text{NH}_3}} \cong 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ und folglich:

$$\frac{\overline{\overline{\text{HCO}_3^-}}}{\overline{\overline{\text{NH}_2\text{COO}^-}}} \cong 1.$$

Infolgedessen geht bei der Zersetzung ein Teil des Ammoniaktes in Karbamation über, so dass das pH abnimmt. Bei der zunehmenden Zersetzung des Harnstoffes nähert sich das pH dem Wert ~ 9 an.

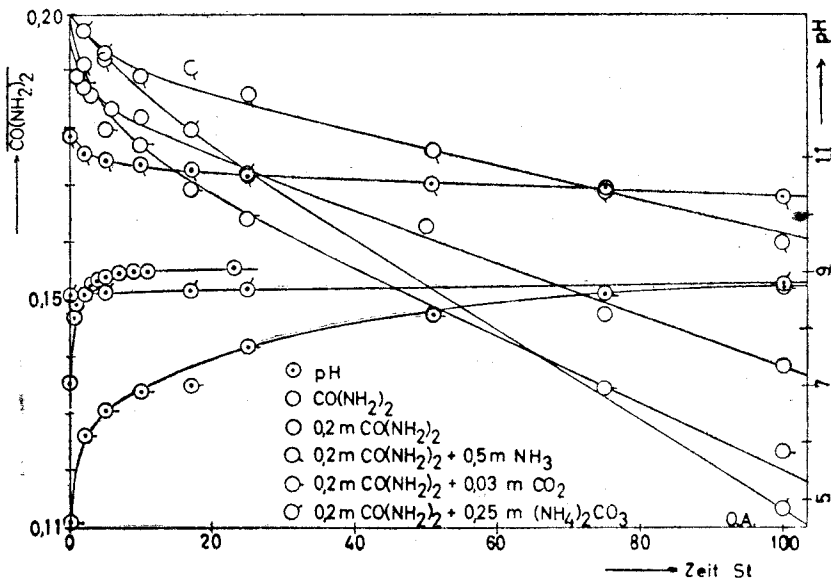


Fig. 1. Veränderung des Harnstoffgehaltes und des pH-Wertes von Harnstofflösungen mit oder ohne Zusätze bei 90°C.

Eine 0,25 molare $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung hat von Anfang an das pH ~ 9 , und dieser Wert bleibt konstant bei der weiteren Zersetzung (Fig. 1 Kurve \odot). Das feste Ammoniumkarbonat enthält Karbamat, und das pH der Lösung ist ein wenig unter 9.

Die kohlensäurehaltige Lösung ist anfangs sauer (pH = 4) (Fig. 1 Kurve \ominus), aber sie wird schnell alkalischer und nähert sich auch dem Wert ~ 9 .

Teil V

Die Zersetzung des Harnstoffes und der Cyanate

Die Veränderungen der Harnstoff- und Cyanatkonzentrationen werden in den Tabellen 1-4 und Figuren 1,2 wiedergegeben. Es lässt sich folgendes herauslesen:

In den 2-4 Stunden findet eine schnelle Zersetzung des Harnstoffes (Fig. 2 Kurve \ominus) und Bildung des Cyanations statt (Fig. 2 Kurve \odot). (Bei den Ammoniumkarbonat- und Kohlen-

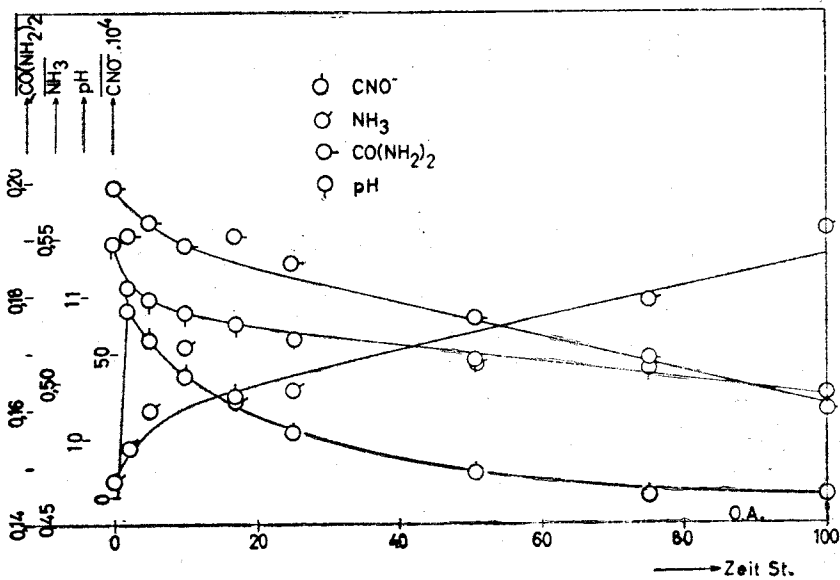
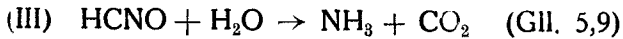
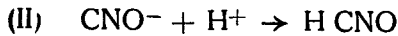
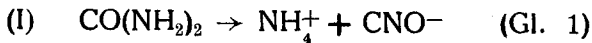


Fig. 2. Abhängigkeit des Harnstoff-, Cyanat- und Ammoniakgehaltes und des pH-Wertes von der Zeit in einer $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Harnstoff + $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_3$ -Lösung bei 90°C .

säurezusätzen versagt die von uns angewendete Cyanatbestimmungsmethode). Die Harnstoffzersetzung läuft desto schneller je saurer die Lösung ist. In der alkalischen Lösung (pH = 11) wandelt sich die Hälfte des langsam zersetzten Harnstoffes in Cyanat, aber bei pH ~ 8 nur der vierte Teil um. Der Rest zerfällt in Ammoniak. (Absolut genommen ist doch die Cyanatbildung bei pH $\cong 8$ etwas grösser). Schon in ein paar Stunden ist der pH-Wert, und etwas später die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes konstant, ausser bei dem CO₂-Zusatz.

Nehmen wir wieder an, dass die Zersetzung des Harnstoffes und des Cyanates über Cyansäure läuft, so können wir schreiben:



Die erste Reaktion (I) soll jetzt die Geschwindigkeit v_1 und die dritte v_3 haben. Reaktion (II) stellt sich sofort ins Gleichgewicht. Die Lösung hat einen CNO⁻-Vorrat welches mit der Geschwindigkeit v_2 abnimmt. Folglich ist $v_3 = v_1 + v_2$. Die Werte für v_1 und v_3 , welche in Tab. 5. wiedergegeben sind, erhalten wir graphisch aus den Kurven $\bigcirc-$, \bigcirc der Fig. 2.

Tabelle 5

Die Zersetzung des Harnstoffes über Cyanate in alkalischen Lösungen pH 9 (Aus den Kurven $\bigcirc-$, \bigcirc der Fig. 2)

1	2	3	4	5	6	7
Zeit St	pH	$\frac{\text{CNO}^- \cdot 10^4}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{v_1 \cdot 10^4}{\text{mol l}^{-1} \text{St}^{-1}}$	$\frac{v_2 \cdot 10^4}{\text{mol l}^{-1} \text{St}^{-1}}$	$\frac{k' \cdot 10^{-10}}{\text{mol}^{-1} \text{l St}^{-1}}$	$\frac{k'' \cdot 10^2}{\text{St}^{-1}}$
5	11,0	54	9,5	3,0	2,3	5
10	10,9	42	6,0	2,0	1,5	5
17	10,8	32	3,0	1,2	0,82	4
25	10,7	22	3,0	0,9	0,89	4
51	10,6	9	3,0	0,4	1,5	4
75	10,5	2	3,0	0,2	5,1	10
Mittelwert					$2,0 \pm 1,1$	$5, \pm 1$

Aus

$$v_3 = k \cdot \overline{\text{HCNO}} = \frac{k}{K} \cdot \overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{CNO}^-} = k' \overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{CNO}^-}$$

und

$$K = \frac{\overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{CNO}^-}}{\overline{\text{HCNO}}} = 10^{-3,9} \text{ mol l}^{-1}$$

berechnen wir

$$\frac{v_1 + v_2}{\overline{\text{H}^+} \overline{\text{CNO}^-}} = k' \cong (2,0 \mp 1,1) 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ l St}^{-1}.$$

Die Kolonne 6 der Tabelle 5 zeigt uns, dass der k' einen deutlichen Gang hat: Zuerst hat v_2 im Vergleich zu v_1 bedeutende

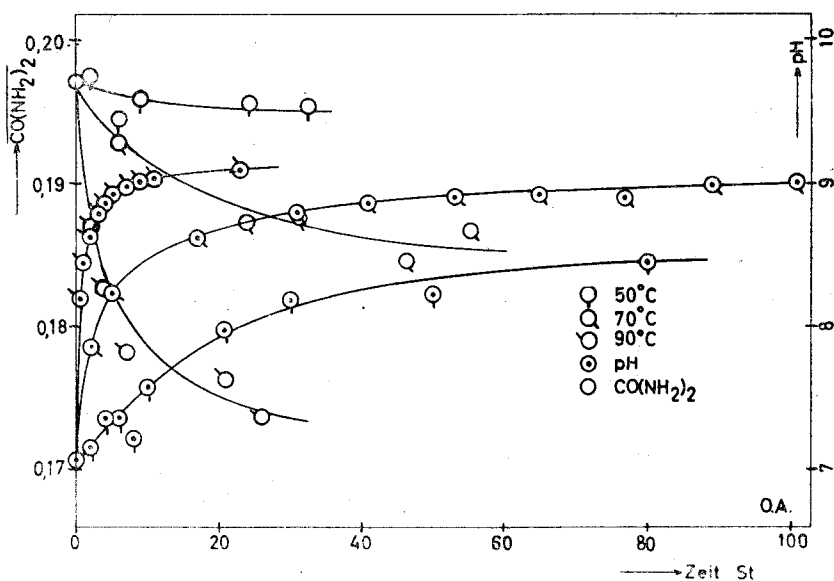


Fig. 3. Änderung des Harnstoffgehaltes und des pH-Wertes einer 0,2 mol l⁻¹-Harnstofflösung bei den Temperaturen 50,70 und 90°C.

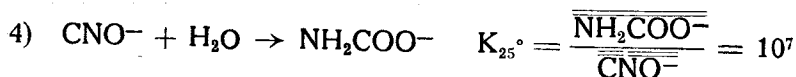
Grösse, aber schon nach 10 Stunden bedingt der konstante Wert von v_1 einen zunehmenden Wert für k' . Die Zersetzung kann demnach nicht allein über HCNO laufen, wie angenommen wurde.

Wyatt, Kornberg⁽⁷⁾ haben ausserdem die Zersetzungsgeschwindigkeit (Gl. 10 bzw. 9) der Cyansäure studiert und dabei gefunden :

$$k'_{70^\circ} = 3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l St}^{-1}.$$

Unsere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k'_{90^\circ} \cong 2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ l St}^{-1}$ stimmt nicht mit diesem Wert überein. Auch nicht, wenn der Temperaturunterschied berücksichtigt wird.

Es sieht aber so aus, (Tab. 1-4) als ob die Zersetzung des Harnstoffes im Anfange über CNO^- (Gl. 1), später direkt zu NH_2COO^- oder $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (Gl. 3 oder 6) läuft. Der Vorrat an CNO^- entsteht also in der ersten Periode der Zersetzung, d. h. in den ersten 2-4 Stunden in den sauren-neutralen und alkalischen Lösungen, wobei die Entstehungs- aber auch die Zersetzungsgeschwindigkeit des Cyanates in den weniger alkalischen Lösungen grösser ist. Nacher zersetzt sich CNO^- unabhängig nach der Gleichung



Wenn wir die Geschwindigkeitskonstante $k' = \frac{v_2}{\overline{\overline{\text{CNO}^-}}}$ der

Reaktion 4 berechnen, so erhalten wir (Tab. 5 Kolonne 7)

$$k' = 5 \cdot 10^{-2} \text{ St}^{-1}.$$

k' ist ohne Gang im Verlaufe von 75 Stunden. Neben dieser Zersetzung des CNO^- -Vorrates läuft unabhängig die direkte Zersetzung des Harnstoffes (Gl. 6) mit der konstanten Geschwindigkeit $v_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ St}^{-1}$. Dieses gilt in der Tabelle 5 (Kolonne 4) von der 17. Reaktionsstunde an.

In der ersten Phase der Harnstoffzersetzung entstehen also Cyanate, die dann nach der obigen Gleichung (4) zerfallen. Unabhängig von dieser Reaktion läuft der Zerfall des Harnstoffes direkt in CO_2 und NH_3 . Diese Reaktion ist nach der ersten Phase eine Wandreaktion, die mit konstanter Geschwindigkeit läuft und durch Wasserstoffionen katalysiert wird.

Teil VI

Zusammenfassung

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der verdünnten Harnstofflösungen mit und ohne Zusätze ist bei 50-90°C studiert und

besonders bei 90°C analysiert worden. Dabei sind bei verschiedenen Zeiten Harnstoff-, Cyanat-, und Ammoniakgehalt und der pH der Reaktionslösung ermittelt worden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes ist von dem pH der Lösung abhängig. Nach der ersten Reaktionsphase sind pH und auch Zersetzungsgeschwindigkeit konstant.

Bei der Zersetzung des Harnstoffes entstehen Ammoniumkarbonatlösungen, deren pH schon bei verdünnten Lösungen den konstanten Wert $\sim 9,2$ bekommen. In den konzentrierten Karbonat-Lösungen entstehen Karbamate, aus welchem Grunde der pH etwas sinkt. In ammoniakalischen Lösungen sinkt der pH bei der Harnstoffzersetzung aus demselben Grunde schnell.

Auf Grund der Versuchsergebnisse bekommt man den Eindruck, dass unter unseren Versuchsbedingungen (pH = 4 — 11 und $t = 90^\circ\text{C}$) die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes von der Hydrolysegeschwindigkeit desselben teils zu Cyanat und dann von der Hydrolysegeschwindigkeit der Cyansäure und teils von derjenigen direkt zu CO_2 und NH_3 abhängt. Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante der Cyansäure ist nach der Literatur ⁽⁷⁾

$$k'_{70^\circ} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l St}^{-1}$$

und diejenige von CNO^- -Ionen nach uns

$$k''_{90^\circ} = (5 \mp 1) \cdot 10^{-2} \text{ St}^{-1}.$$

Ob die Hydrolyse der Cyansäure über Karbaminsäure oder direkt zu Kohlensäure und Ammoniak läuft, ist belanglos, weil sich das Gleichgewicht zwischen den letztgenannten Stoffen verhältnismässig schnell einstellt.

In der letzten Phase der Reaktion zerfällt der Harnstoff *direkt*, und der anfangs entstandene CNO^- -Vorrat über Karbamat in CO_2 und NH_3 .

Zum Schluss möchte ich mich noch an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. *Yrjö Kauko*, unter dessen Leitung diese Arbeit gemacht wurde, für seine freundliche Unterstützung herzlichst bedanken. Ebenfalls bin ich den Herren Prof. Dr. Ing. *Heribert Grubitsch* und Prof. Dr. *Saim Saracoğlu*, welche mir einige unbedingt notwendige Apparate liebenswürdigerweise zur Verfügung stellten und mehreren Studierenden, die mich während der Ausführung der Arbeit unterstützten, sehr dankbar.

Literatur - Verzeichnis

- (1) FAWSITT, C. E.; Ph. Ch. 41 601 - 629 (1902)
- (2) SUMNER, J. B., HAND, D. B., HOLLOWAY, R. G.; J. biol. Chem. 91 333 - 341 (1931)
- (3) MACK, E., VILLARS, D. S.; Am. Soc. 45 505 - 510 (1923)
- (4) BIRKENBACH, L., KOLB, H.; B 68 895 - 912 (1935)
- (5) HANTZSCH, A.; Z. a. Ch. 209 213 - 224 (1932)
- (6) WALKER, J., WOOD, J. K.; Pr. chem. Soc. 15 209 (1898)
- (7) WYATT, P. A. H., KORNBERG, H. L.; Trans. Faraday Soc. 48 454 - 462 (1952).
- (8) SUMNER, J. B., HAND, D. B.; Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27, 292 - 294 (1930), (C. 1930 II 592).
- (9) FEARON, W. R.; Biochem. J. 17 800 - 812 (1923), (C. 1924 I 1547)
- (10) BURROWS, G. J., FAWSITT, C. E.; Soc. 105 609 - 623 (1914), (C. 1914 I 1742).
- (11) LEWIS, G. N., BURROWS, G. H. Am. Soc. 34 1515 - 1529 (1912)
- (12) LEWIS - RANDALL, Thermodynamic and the free energy of chemical substances, New - York, London, 1923
- (13) WALKER, J., KAY, S. A.; Soc. 71 489 - 508 (1897), (C. 1897 II 9)
- (14) WALKER, HAMBLY; Soc. 67 746 (1895)
- (15) FAURHOLT, C.; Math. - phys. Medd. danske Vid. Selsk. 3 (1920/21) No. 20
- (16) FAURHOLT, C.; Z. a. Ch. 120 85 - 102 (1921)
- (17) FAURHOLT, C.; Aarsskr. Veterin. - Landboh 1924, 3 - 122
- (18) TAEUFEL, K., WAGNER, C., DÜNWALD, H.; Z. El. Ch. 34 117 (1928), (C. 1928 I 2380).
- (19) WATT, G. W., CHRISP, J. D; Anal. Chem. 26 452 - 453 (1954)
- (20) WERNER, E. A.; Soc. 121 2318 - 2325 (1922), (C. 1923 IV 564).
- (21) ARCHIBALD, R. M., ORTIZ, P., STROH, E., BRONNER, J.; J. biol. chem. 157 507 - 518 (1945), (C. A. 39 3022⁶ (1945))
- (22) FOSSE, R.; C.r. 157 948 - 951 (1913)
- (23) MARTIN, E. L., CLELLAND, J. Mc.; Anal. Chem. 23 1519 - 1521 (1951)
- (24) REITEMEIER, R. F.; Ind. Eng. anal. ed. 15 393 - 402 (1943)
- (25) KAUKO, Y., DÖĞER, S.; Naturw. 42 209 (1955)
- (26) DÖĞER, S.; Comm. de la Faculté des sciences de l'Université d'Ankara Série B Chimie VI 1 - 24 (1955)
- (27) KAUKO, Y., AIROLA, A.; Ph. Ch. (A) 179 307 - 313 (1937)
- (28) KAUKO, Y., ELO, H.; Ph. Ch. 184 211 - 230 (1939)
- (29) BOHR, C.; Ann. d. Physik (neue Folge) 68 500 (1899)
- (30) ALPAUT, O.; Dissertation, Ankara 1955

(Manuskript eingereicht den 29.12.1956)