

## 5 Löslichkeitsuntersuchungen bei 20°C (Einfluß unterschiedlicher Strukturen)

Da die schwere Löslichkeit aufgrund von Wasserstoffbrücken zustande kommt, die Wasserstoffbrücken bei 60-80°C jedoch gebrochen werden und daraus eine hohe Heißwasserlöslichkeit resultiert, kann auf die Bestimmung des in der Technik zur Charakterisierung üblichen Aktivitätsindex verzichtet werden, da er keine Aussagekraft bei diesen Verbindungen hat.

Ein Kriterium ist jedoch die Kaltwasserlöslichkeit. Es werden Kriterien, wie z.B. Auflösungsgeschwindigkeit, nicht berücksichtigt.

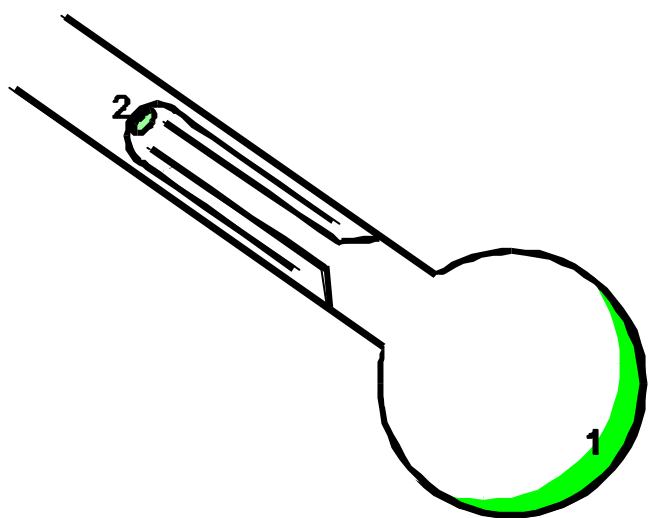
Die Bestimmung erfolgte auf zwei Arten (über- und untersättigte Lösung).

1) Das Produkt wurde in der Wärme in Wasser gelöst. Nach 24 h Stehen bei 20-21°C wurde ein Teil der Lösung abfiltriert und bei 60°C im Vakuum eingeeengt und der Rückstand ausgewogen.

2) Das Produkt wurde bei 20-21°C mit Wasser überschichtet. Nach 3 Tagen wurde ein Teil der Lösung abfiltriert, bei 60°C im Vakuum eingeeengt und der Rückstand ausgewogen.

Es erfolgten je 3 Messungen (Abweichung von bis 5%). Aus diesen Messungen wurde der Mittelwert gebildet. Von den eingeeengten Substanzen wurden NMR-Spektren aufgenommen, um sicherzustellen, daß keine Nebenprodukte oder Zersetzungsprodukte ausgewogen wurden. Nach beiden Verfahren sind ähnliche Ergebnisse erzielt worden.

Da bei einigen Substanzen die Löslich-



**Abb. 93: Gerät zur Absolutbestimmung der Löslichkeit (Sublimiert die Substanz, so lagert sie sich an den kühleren Regionen (Punkt 2) wieder ab**

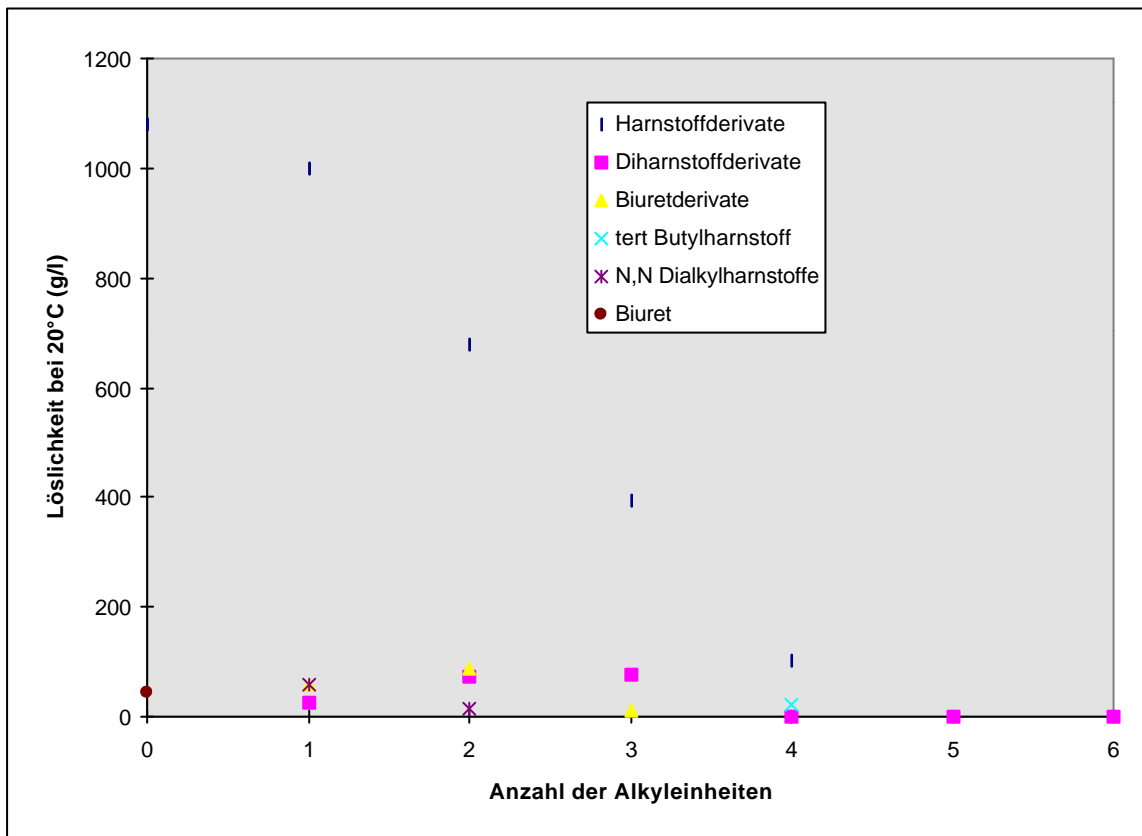
keit gering ist, wurde der Kolben zum Schutz mit einem Blasenähler als Druckausgleich und Schutz vor Verunreinigungen versehen. Gleichzeitig diente der Blasenähler zur Überprüfung von Sublimationseigenschaften der Substanzen (**Abb. 93**). Bei 90°C / 3 mbar wurde Sublimation nur bei alkylierten Harnstoffen (Methylharnstoff, Ethylharnstoff und Propylharnstoff) beobachtet. Die Werte dieser Löslichkeiten sollten daher etwas größer sein. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurden sie über KOH getrocknet. Da die hohen Schmelzpunkte der Substanzen auch nur geringe Sublimationen erwarten lassen, wurde die Sublimation nicht berücksichtigt.

Hinsichtlich polymerer Strukturen in der festen Phase wurden zwei Substanzeigenschaften untersucht.

- 1) Alkyldiharnstoffe hinsichtlich hydrophober Eigenschaften
- 2) Carbonylharnstoffe bezüglich der Auswirkung von Wasserstoffbrücken

## 5.1 Der hydrophobe Effekt.

Da Wasser hydrophil ist, bildet es mit unpolaren Substanzen zwei Phasen aus. Hat man eine polare Gruppe und einen unpolaren Rest, so ist die Löslichkeit in Wasser um so geringer, je größer der unpolare Rest ist und desto besser hydrophile Gruppen abgeschirmt werden.



**Abb. 94:** Untersuchungen der Löslichkeitseigenschaften bei 20°C bezüglich des hydrophoben Effektes

Nimmt die Größe des unpolaren Anteils zu, so sieht man eine Verringerung der Löslichkeit in Wasser. Der hydrophobe Effekt wird nicht nur bei den Alkylharnstoffen wirksam, sondern tritt auch sichtbar bei den Dialkylbiuretderivaten auf. Vergleicht man N,N-Diethylbiuret, tert-Butylharnstoff und n-Butylharnstoff, so sieht man, daß zwei Ethylgruppen bzw. eine tert-Butylgruppe eine vergleichbare Abschirmung der Amidgruppe besitzen, während der n-Butylrest eine geringere Abschirmung gegen hydrophile Lösungsmittel bietet.

Vergleichbar mit den Carbonylharnstoffen, können auch Harnstoffe wie Carbonsäuren in der festen Phase Dimere bilden.

Hat man zwei Amidstrukturen, so kann auf beiden Seiten dieser Effekt im Feststoff eintreten. Aufgrund der polymeren Strukturen über Wasserstoffbrücken nimmt die Löslichkeit stark ab. Dieses Verhalten ist erkennbar, wenn man die Harnstoffderivate mit den Alkyldiharnstoffen bzw. Biuretderivaten vergleicht (**Abb. 94**). Der Methylendiharnstoff hat eine geringere Löslichkeit als der Ethylendiharnstoff, da durch Behinderung weiterer Alkylgruppen der Schichtabstand vermutlich geringer ist. Aufgrund solcher Effekte führte eine von mir durchgeführte Inkrementenrechnung, in der versucht wurde anhand der Struktureigenschaften die Löslichkeit zu berechnen, nicht zum Erfolg.

Bei den  $\alpha$ ,  $\omega$  Alkyldiharnstoffen zeigt sich, daß bei einem größeren unpolaren Rest als dem Propylrest eine abrupte Abnahme der Löslichkeit auftritt. Es wird angenommen, daß sich ein mikroskopisches Polyphasensystem ausbildet.

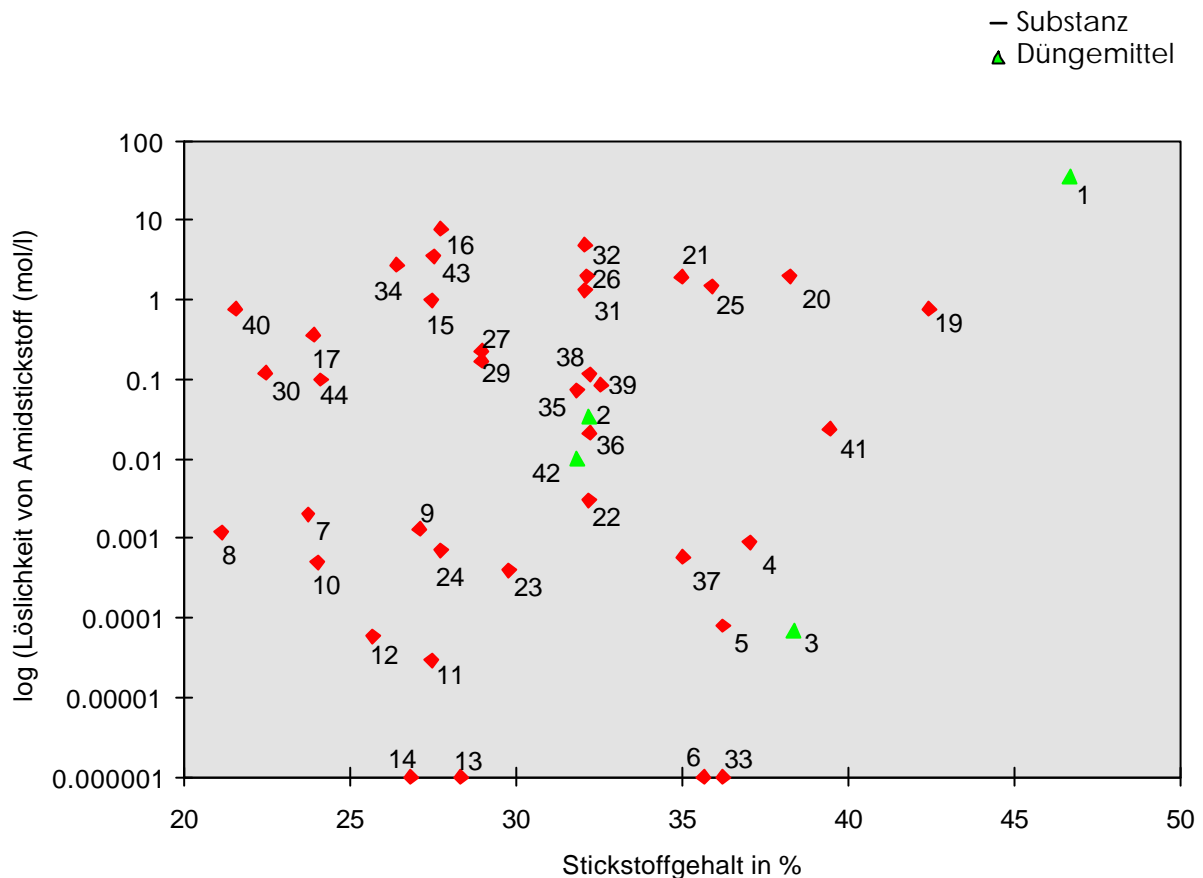
## 6.2 Einfluß von Wasserstoffbrückensysteme auf die Löslichkeit

Schwerlöslichkeit kann nicht nur durch hydrophobe, sondern auch durch supramolekulare Eigenschaften erreicht werden. Eine Einflußnahme auf die Löslichkeit kann dadurch erreicht werden, daß man das System stört. Dieses wird am Beispiel von Triuretderivaten gezeigt (**Tab. 4**). Triuret ist bei Raumtemperatur fast unlöslich. Führt man in 3-Position eine Methylgruppe ein, so nimmt die Löslichkeit um eine Zehnerpotenz zu. Die Löslichkeit nimmt weiter zu, wenn die Gruppe größer wird. Blockiert man die Amid-Endgruppe, so ist das System am meisten gestört und man hat die größte Löslichkeit.

Triuretderivate	Löslichkeit (g / l)
Triuret	0.0025
3-Methyltriuret	0.023
3-Ethyltriuret	1.19
3-Methoxytriuret	3.25
1,1-Dimethyltriuret	6.7

**Tab. 4:** Löslichkeitserhöhung durch Störung des Kristallgitters; Löslichkeit bei 20°C in Wasser

**5.3 Löslichkeit bezogen auf die Anzahl der N-Atome in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Verbindung bei 20°C :**



**Abb. 95:** Löslichkeit bezogen auf die Anzahl der N-Atome in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt; genaue Werte sind in der Tabelle Anhang II angegeben

Die Zahlen sind den Verbindungen auf Blatt a zugeordnet. Man erkennt, daß kein in der Literatur beschriebenes Düngemittel praktisch unlöslich ist. Bei den Verbindungen Hexauret (6), Ethoxycarbonyltetrauret (14), Methoxycarbonyltetrauret (13) und Ethylendibiuret (33) ist die Löslichkeit bei 20°C so gering, daß kein Nachweis stattfinden konnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit ist keine Düngemittelwirkung zu erwarten. Die Stickstofflöslichkeit ist kleiner als  $10^{-6}$  mol/l. Da eine logarithmische Auftragung gewählt wurde, wurden sie auf der Grundlinie plaziert.

Als Vergleich diente Harnstoff (1), Oxalsäurediamid (42), Isobutylidendiharnstoff (2) und das von Hays beschriebene Triuret (3).

Bei Nitrobiuret, Malonsäurediureid und Bernsteinsäurediureid konnten bei der Löslichkeitsbestimmung nur geringe Mengen an Zersetzungsprodukten festgestellt werden, deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Sie wurden daher in diesem Diagramm nicht aufgenommen.

Verbindungen, die weniger als 30% Stickstoff enthalten, dürften als Düngemittel aus ökonomischen Gründen nur dann in Frage kommen, wenn sie besondere Wirkung besitzen.