

Über das unterschiedliche katalytische Verhalten von Harnstoff und Harnsäure

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und J. Gaca

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 4. August 1965)

Bei der Prüfung von artverwandten anorganischen und organischen Verbindungen auf katalytischer Grundlage¹ zeigten Harnstoff und Harnsäure ein durchaus unterschiedliches Verhalten bei der peroxidatischen Indigocarminentfärbung. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß Harnsäure die Indigocarminoxidation so stark verzögert, daß noch bei 10^{-5} g, in einer Verdünnung von 1:6 Millionen, die Hemmwirkung zu erkennen ist. Erst in einer 10fach stärkeren Verdünnung fällt die Wirkung mit der der Blindprobe zusammen, die mit H_2O_2 + Indigocarmin ohne weiteren Zusatz angesetzt wurde und zu ihrer Entfärbung 1440 Min. brauchte (s. Tab. 1). Versuche, die Harnsäure durch entsprechende Promotorionen zu aktivieren, schlugen fehl. Im Gegenteil, diejenigen Ionen, die, wie z. B. Fe^{3+}

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° an Harnsäure (*Hä.*) oder 0,1 g Harnstoff (*Ht.*) bei Zusatz von Cu^{2+} oder $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (je 1 mg)

Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

<i>Ht.</i>	<i>Ht.</i> + Cu^{2+}	<i>Ht.</i> + $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Cu^{2+} allein	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ allein
1440	39	140	52	240
10^{-2} g <i>Hä.</i> 5880	10^{-4} g <i>Hä.</i> 1700	10^{-5} g <i>Hä.</i> 1500	10^{-6} g <i>Hä.</i> 1440	Blindprobe 1440

¹ Vgl. A. Krause und J. Lezuchowska, Mh. Chem. **95**, 203 (1964); A. Krause und M. Bawacka, Mh. Chem. **95**, 1435 (1965); A. Krause und L. Wachowski, l. c. **95**, 1579 (1965).

und Cu^{2+} , über eine gewisse peroxidatische Eigenwirkung verfügen, wurden in ihrer katalytischen Wirksamkeit stark beeinträchtigt.

Der Harnstoff dagegen war weder reaktionsfördernd noch -hemmend. Er erwies sich als völlig indifferent, und zwar ohne Rücksicht auf die verwendete Menge. Allerdings konnte der Harnstoff zum Unterschied von der Harnsäure durch ausgesuchte Promotorionen aktiviert werden, die mit ihm gemeinsam die Indigocarminoxidation beschleunigten. Zu diesen Ionen gehören Cu^{2+} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Tab. 1).

Nach Ansicht des Verfassers wird Indigocarmin durch Wasserstoffperoxid nur dann oxydiert, wenn die H_2O_2 -Molekel zuvor deformiert wird bzw. HO_2 -Radikale auftreten². Das wird anscheinend durch Harnstoff und Harnsäure verhindert, die auf eine H_2O_2 -Lösung erfahrungsgemäß stabilisierend wirken. Im Fall von Harnstoff dürfte das damit zu erklären sein, daß dieser mit H_2O_2 Anlagerungsverbindungen nach Art der Hydrate bildet, in welchen die H_2O_2 -Molekel vor eventuellen strukturellen Veränderungen genügend geschützt ist. Erst unter Beteiligung von Cu^{2+} - oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen entstehen mit dem Harnstoff Komplexverbindungen, die aus Mangel an entsprechenden präparativen Vorkehrungen unfertig (ungesättigt) sein dürften. Da solchenfalls mit z. T. ligandenfreien Stellen zu rechnen ist, die als Donatorradikale mit quasifreien Elektronen zu deuten sind, so wird an diesen die Indigocarminoxydation nebst H_2O_2 -Zerfall als Akzeptorkatalyse ausgelöst, deren Mechanismus bereits bekannt ist².

Bei der Harnsäure liegen die Dinge insofern etwas anders, als diese die Indigocarminentfärbung im Vergleich mit der sogen. Blindprobe stark verzögert. Letztere hätte eine fast unbegrenzte Haltbarkeit, wenn die Glaswandungen nicht vorhanden wären. Es ist daher anzunehmen, daß die in Lösung befindliche Harnsäure die (wenigen) aktiven Zentren der Glasoberfläche größtenteils blockiert, die aus Donator- und Akzeptorradikalen bestehen³. Da die ersteren *Lewis*-basisch sind, ist ihre Beeinflussung durch Harnsäure verständlich, die, da sie auch noch strukturelle Merkmale basischer Natur aufweist, die Akzeptorradikale zugleich belegen kann.

Zur Ausführung der Versuche versetzt man eine bestimmte Menge Harnstoff oder Harnsäure mit $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ oder $1 \text{ cm}^3 \text{ CuSO}_4$ - bzw. $1 \text{ cm}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung (= 1 mg Cu^{2+} bzw. $1 \text{ mg } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) sowie mit $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (0,6proz.) und 10 cm^3 Indigocarminlösung (= $3,3 \text{ mg}$ Farbstoff) bei 37° . Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37° .

² A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); A. Krause und M. Bławacka, Naturwissensch. **49**, 104 (1962).

³ A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).