

DAS OSZILLOPolarographische Verhalten DES Harnstoffes und seiner Derivate

GABRIEL DUŠINSKÝ

Staatliches Institut für Arzneimittelkontrolle in Bratislava

Močovina a niektoré jej deriváty poskytujú v alkalických prostrediach kapacitné zárezy za prítomnosti iónov Cl^- .

Bei der Untersuchung einiger Verbindungsgruppen fanden wir auch u. a., dass der Harnstoff, welcher in der Polarographie inaktiv ist, in alkalischen Lösungen, besonders in Anwesenheit von Cl^- -Ionen charakteristische Einschnitte liefert. Der Zweck dieser Arbeit ist festzustellen, welcher Art diese Einschnitte sind und unter welchen Bedingungen sie entstehen und dabei auch das Verhalten des Harnstoffes mit verwandten Aryl- und Alkylderivaten zu vergleichen.

Experimenteller Teil

Es wurde ein Polaroskop P 576 verwendet. Die Tropfdauer im destillierten Wasser bei einer Höhe von 50 cm des Quecksilbergeäßes war im unpolarisierten Zustande 3,1 Sekunden.

Die verwendete Substanz, der Harnstoff, hatte einen Schmelzpunkt von 132 °C.

Ergebnisse

Der Harnstoff liefert in alkalischen Lösungen insbesondere in Anwesenheit von Chloridionen einen gut ausgebildeten kathodischen Einschnitt bei relativ positivem Q -Wert z. B. in 0,5 M-NaOH + 0,5 M-KCl ist Q 0,14 (Abb. 1).

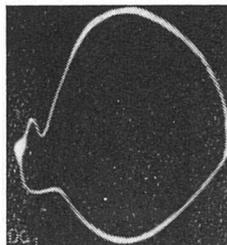


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Harnstoffes.
Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ M in 0,5 M-NaOH mit 0,5 M-KCl.

Einfluss der OH^- -Ionenkonzentration

Die Einschnittstiefe ist von der Konzentration der OH^- -Ionen abhängig. Wie man auf der Abb. 2 sieht, wächst der Einschnitt schnell mit steigender Laugenkonzentration um bei etwa 0,15 M-NaOH einen konstanten Maximalwert zu erlangen. Bei dieser

OH⁻-Ionenkonzentration erhält man bei dem Harnstoff schon einen Einschnitt bei Konzentrationen unter 10^{-4} M, so dass man noch 2,5 μ g in 1 ml Grundlösung bestimmen kann.

Bei der Verfolgung der Abhängigkeit der Einschnittstiefe von der OH⁻-Ionenkonzentration wurde die Ionenstärke mit KCl auf 1 gehalten.

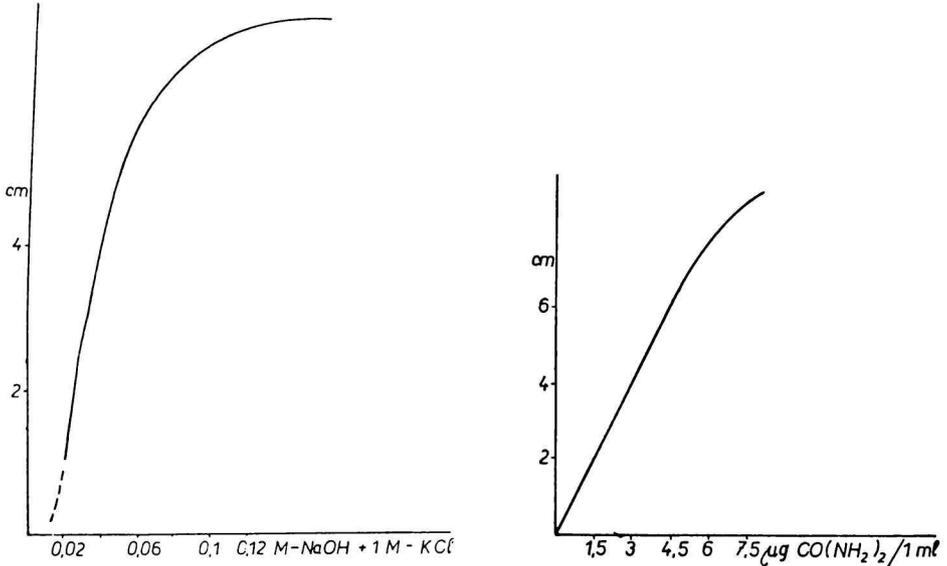


Abb. 2. Abhängigkeit der Einschnittstiefe des Harnstoffes von der OH⁻-Ionenkonzentration. Ionenstärke mit KCl auf 1 eingestellt. — Abb. 3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Einschnittstiefe des Harnstoffes in 0,5 M-NaOH mit 0,5 M-KCl.

Auf der Abb. 3 und 4 sieht man die Abhängigkeit der Einschnittstiefe von der Harnstoffkonzentration.

Das Verhalten auf der strömenden Elektrode

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Tropfelektrode erhielten wir auch auf der strömenden Elektrode denselben Einschnitt, wenn auch ein wenig kleineren. Die Bildung sg. Artefakte ist deshalb unwahrscheinlich.

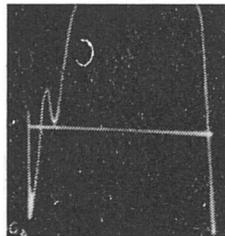


Abb. 4. Der kathodische Teil der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Harnstoffes. Konzentration 6 μ g/ml mit der waagrechten Achse; 0,5 M-NaOH mit 0,5 M-KCl.

Der Temperatureinfluss

Bei Temperaturerhöhung entsteht ein intensiver Abfall der Einschnittstiefe. Bei der Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 30 °C wird der Einschnitt um 35 % verringert, bei Temperaturen über 40 °C wird der Einschnitt schon praktisch unmessbar. Wir haben dabei die Möglichkeit eines Zerfalles des Harnstoffes in Laugenlösungen bei erhöhten Temperaturen, der ansonst möglich ist, ausgeschlossen. Nach sofortiger Abkühlung der Lösung auf die ursprüngliche Temperatur wächst der Einschnitt auf seine ursprüngliche Tiefe. Eine kontinuierliche Messung des Harnstoffzerfalles, der bei höheren Temperaturen gut messbar wäre, ist deshalb nicht möglich, da der auch nicht zersetzte Harnstoff bei höheren Temperaturen keinen Einschnitt mehr liefert. Die Temperaturabhängigkeit des Einschnittes lässt eine kinetische oder elektrolytische Deutung des Einschnittes als unwahrscheinlich erscheinen.

Der Einfluss von oberflächenaktiven Stoffen

Das Hinzufügen von Gelatine in die Grundlösung verursacht ein Verschwinden des Einschnittes. Der elektrolytische Charakter des Einschnittes ist deshalb unwahrscheinlich.

Die Unterscheidungskriterien für elektrolytische und kapazitive Einschnitte nach [1]

Das Vergleichen der Grundlösung mit und ohne Harnstoff und das Hinzufügen maximaler Konzentration des Harnstoffes lässt eindeutig ein typisches Verhalten von kapazitiver Einschnitte feststellen.

Einfluss der Harnstoffkonzentration auf den Q-Wert

Die Erhöhung der Harnstoffkonzentration verursacht kein Verschieben des *Q*-Wertes zu negativeren (höheren) Werten; er verhält sich deshalb wie andere kapazitätsaktive Verbindungen die R. Kalvoda [2] unter die Gruppe der ionisierbaren Verbindungen mit Kapazitätseffekten einreichte.

Der Harnstoff ist in der verwendeten Lösung ideal lösbar und es kann hier überhaupt nicht über einen Zusammenhang der Einschnitte mit der Bildung von unlöslichen Verbindungen gesprochen werden.

Einfluss der Substituenten des Harnstoffes

Es wurden folgende Alkyl- und Arylverbindungen untersucht: *Äthylkarbamid*, *Azetylkarbamid*, *N,N'-Diazetylkarbamid*, *Phenylkarbamid*, *N-Azetyl-N'-Phenylkarbamid*, *N,N'-Diphenylkarbamid*, *Naphtylkarbamid* und *N-Phenyl-N'-Benzoylkarbamid*.

Nur Äthylkarbamid lieferte unter identischen Bedingungen denselben Einschnitt wie Harnstoff bei *Q* 0,14. Bei dem Azetylkarbamid und allen disubstituierten Derivaten sind die Einschnitte sehr schlecht entwickelt und haben einen Charakter welcher der Einschnittsunterdrückung durch Gelatine bei dem Harnstoff ähnlich ist. Bei dem monosubstituierten Phenyl- und Naphtylkarbamid ist der Kapazitätseffekt der Phenylgruppe (*Q* 0,52) und der Naphtylgruppe (*Q* 0,65) erhalten geblieben. Wir bemerken dabei die Verschiebung des *Q*-Wertes von einer Gruppe mit kleinerer Atomzahl (Phenyl) zu höheren Werten bei einer Gruppe mit grösserer Atomzahl (Naphtyl). Bei dem Phenylkarbamid treten noch zwei weitere positive Einschnitte bei *Q* 0,10 und 0,15 ein (Abb. 5, 6).

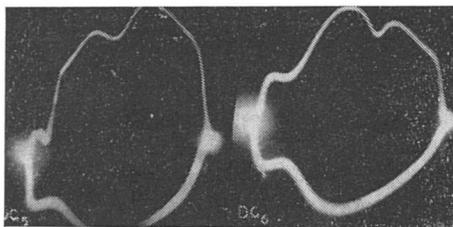


Abb. 5. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Phenylkarbamids. Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ M in 0,5 M-NaOH mit 0,5 M-KCl. — Abb. 6. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Naphtylkarbamids. Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ M in 0,5 M-NaOH mit 0,5 M-KCl.

Diskussion

Der Harnstoff liefert in genügend alkalischen Lösungen, bei Anwesenheit von Chloridionen einen kathodischen, irreversiblen Einschnitt schon bei Konzentrationen unter 10^{-4} M. Dieser ist kapazitiver Natur. Der kapazitive Einschnitt wird durch das alkalische Milieu unterstützt. Diese Verbindung verhält sich wie andere Verbindungen mit Kapazitätseffekt die in die Gruppe ionisierbarer Verbindungen mit Kapazitätseinschnitten gehören. Der Q -Wert ist im Vergleich mit anderen Verbindungen äusserst positiv.

Die Substitution auf einer NH_2 -Gruppe (und besonders auf beiden) beeinflusst das oszillopolarographische Verhalten. Nur das Äthylkarbamid verhält sich identisch mit dem nichtsubstituierten. Andere Alkyl- und Arylsubstituenten unterdrücken den Kapazitätseffekt des Harnstoffes während bei den Phenyl- und Naphtylderivaten ein für diese Gruppen spezifischer Kapazitätseinschnitt hinzukommt.

Diese Arbeit wurde unabhängig von den Angaben von O. Koldinský und J. Barták [3] ausgeführt, die u. a. Oszillopolarogramme des Harnstoffes und des Äthylenkarbamids in 1 M-KCl angeben, wobei sie Einschnitte bei einer Konzentration 0,2 M der untersuchten Verbindungen erhielten, deren Natur nicht näher untersucht wurde.

Für die Anschaffung der Harnstoffderivate danke ich herzlichst Herrn Prof. J. Gašperík von der Chemischen Fakultät an der Technischen Hochschule in Bratislava.

Zusammenfassung

Es wurde das oszillopolarographische Verhalten des Harnstoffes verfolgt. Dieser liefert in alkalischen Lösungen in Anwesenheit von KCl einen positiven irreversiblen kathodischen Einschnitt schon bei Konzentrationen unter 10^{-4} M vom Q -Wert 0,14.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

ГАБРИЕЛ ДУШИНСКИ

Государственный институт испытания лекарственных веществ в Bratislava

Исследовалось осциллополярографическое поведение мочевины. Это вещество дает в щелочных растворах в присутствии KCl положительный необратимый катодный зубец уже при концентрациях низших чем 10^{-4} M со значением Q 0,14. Установлен емкостный характер зубца. Исследовалось влияние заместителей мочевины.

LITERATUR

1. Kalvoda R., *Electroanal. Chem.* 4, 314 (1960). — 2. Kalvoda R., *Collection* 25, 3071 (1960). — 3. Koldinský O., Barták J., *Technical Digest* 3, 42 (1961).

Inž. Gabriel Dušínský, Bratislava, Kvetná 11, Štátny ústav pre kontrolu liečiv.

Diskussionsbeiträge

A. Gergely bemerkt, dass sie oszillographisch den Verlauf der Kondensation des Formaldehyds mit dem Harnstoff verfolgte. Es wurden auch verschiedene, in der Textilchemie angewendete Verbindungen untersucht und deren Kurven zur Analyse der kommerziell hergestellten Präparate ausgenützt.