

Harnstoff – ein Syntheseprodukt mit Tradition

Hubert Giar, Büdingen

Niveau: Sek. II

Dauer: 8 Unterrichtsstunden (Doppelstunden)

Bezug zu den KMK-Bildungsstandards

Fachwissen:

F1: Stoff-Teilchen-Beziehung: funktionelle Gruppen in Alkanolen, Carbonylverbindungen, Carbonsäuren, Aminen und Amiden, Strukturen von Aminosäuren, Ester (Fette, Wachse) und Kunststoffen (Duroplaste)

F2: Struktur-Eigenschafts-Beziehung: Herstellung von Düngemittel auch durch Säure-Base-Reaktionen, Bildung von Melamin und Harzen durch Polykondensationsreaktionen, Abgasentstickung durch Redoxreaktion mit Harnstoff, Enzymreaktionen auch mit pflanzlichem Extrakt (Schwertbohne)

F3: Chemische Reaktion: Synthese von Harnstoff und Zersetzung, Nachweis der Stoffumwandlung über pH-Wert-Änderungen, Farbreaktionen und Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, Säure-Base-Reaktionen mit Änderungen der pH-Werte, Redoxreaktionen mit Änderungen im Reaktionsverhalten und im Gefährdungspotenzial

Erkenntnisgewinnung: Planen eines Experiments zum Nachweis von Eiweißen, pH-Werte von Lösungen berechnen und experimentell überprüfen, Vermutungen über den Ablauf chemischer Reaktionen bezüglich Richtung, Druckänderung und Temperaturänderung aus Formeln und Grafiken herleiten und überprüfen, aus Messwerten, Wertetabelle und Grafik zur Reaktionskinetik Gesetzmäßigkeiten herleiten und Naturkonstanten (Michaelis-Konstante) ermitteln

Kommunikation: Ausschnitt eines Makromoleküls übersichtlich darstellen, Vorgänge zur Düngung auch aus einer Skizze mit Formeln beschreiben, ausführliche und exakte Beschriftung eines Produktes (Hautsalbe) erstellen

Bewertung: Überprüfen der Einhaltung von Euro-Abgasnormen, Überprüfen und Bewerten der Wirtschaftlichkeit von Syntheseprozessen aus thermodynamischer Sicht, Sicherheit eines Versuchsaufbaus beurteilen (Sicherheitsflaschen)

Der Beitrag enthält Materialien für:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| ✓ offene Unterrichtsformen | ✓ Schülerversuche |
| ✓ Hausaufgaben | ✓ fachübergreifenden Unterricht |

II/H

Hintergrundinformationen

In den ersten beiden Arbeitsblättern sind die Synthesen von Harnstoff thematisiert, zunächst die historische nach Friedrich Wöhler (**M 1**) und dann die aktuelle industrielle Produktion (**M 2**). Thematische Schwerpunkte dabei sind Methoden zur qualitativen Analyse, Antriebskräfte chemischer Reaktionen (Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie) und damit auch die Steuerung chemischer Reaktionen (Le Chatelier). Mit weiteren Arbeitsblättern werden Anwendungen von Harnstoff aufgezeigt. Das sind hier die Düngemittelproduktion (**M 3**), die Herstellung von Kunststoffen (**M 4**), die Abgasentstickung (**M 7**) und die Zubereitung einer Hautsalbe (**M 8**). Zwei Arbeitsblätter zur enzymatischen Zersetzung von Harnstoff (**M 5**) inklusive der Enzymkinetik (**M 6**) runden das Thema ab.

Materialübersicht

⌚ V = Vorbereitungszeit SV = Schülerversuch AB = Arbeitsblatt mit Aufgaben
 ⌚ D = Durchführungszeit

M 1	AB mit SV	Historische Harnstoffsynthese nach Wöhler
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> 50 ml Kaliumcyanat-Lösung (2 mol/l)	<input type="checkbox"/> Kupfersulfat-Lösung verd.
⌚ D: 15 min	<input type="checkbox"/> 50 ml Ammoniumsulfat-Lösung (1 mol/l)	<input type="checkbox"/> Magnetrührer mit Heizung
	<input type="checkbox"/> Universalindikator (flüssig)	<input type="checkbox"/> Messpipetten (5 ml, 10 ml)
	<input type="checkbox"/> Natronlauge konz.	<input type="checkbox"/> 2 Erlenmeyerkölbchen (100 ml)
		<input type="checkbox"/> 4 Reagenzgläser
		<input type="checkbox"/> Schutzbrille
M 2	AB	Heutige industrielle Harnstoffsynthese
M 3	AB	Harnstoff als Düngemittel
M 4	AB mit SV	Melamin – auch in Tellern, Tassen und Tischtennisplatten
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> 30%ige Methanal-Lösung	<input type="checkbox"/> Bunsenbrenner
⌚ D: 30 min	<input type="checkbox"/> Natronlauge konz.	<input type="checkbox"/> Reagenzglas
	<input type="checkbox"/> Melamin	<input type="checkbox"/> 2 Schraubzwingen
	<input type="checkbox"/> Furnierholz	<input type="checkbox"/> Sperrholz (kleine Reste)
		<input type="checkbox"/> Trockenschrank
		<input type="checkbox"/> Einmalhandschuhe
		<input type="checkbox"/> Schutzbrille
M 5	AB mit SV	Urease – das Enzym zum Harnstoff
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> Harnstoff-Lösung (0,5 mol/l)	<input type="checkbox"/> 5 ml wässriger Auszug einer zerkleinerten Schwertbohne
⌚ D: 15 min	<input type="checkbox"/> Thioharnstoff-Lösung (0,5 mol/l)	<input type="checkbox"/> Phenolphthalein-Lösung (0,5%ig)
	<input type="checkbox"/> Urease-Aufschlammung aus einer Spatelspitze Urease und 5 ml Wasser	<input type="checkbox"/> 6 Reagenzgläser
		<input type="checkbox"/> Pipetten (5 ml, 2 ml)
M 6	AB	Enzymkinetik
M 7	AB	AdBlue – Harnstofflösung im Tank
M 8	AB mit SV	Hautsalbe gegen trockene Haut selbst hergestellt
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> Lanolin anhydrid	<input type="checkbox"/> Waage
⌚ D: 30 min	<input type="checkbox"/> Bienenwachs	<input type="checkbox"/> Messzylinder (50 ml)
	<input type="checkbox"/> Pflanzenöl (z. B. Weizenkeimöl, Kürbiskernöl)	<input type="checkbox"/> zwei Bechergläser (250 ml)
	<input type="checkbox"/> Harnstoff	<input type="checkbox"/> Wasserbad
	<input type="checkbox"/> etherische Öle (optional)	<input type="checkbox"/> Thermometer
	<input type="checkbox"/> Wasser	<input type="checkbox"/> elektrisches Rührgerät
		<input type="checkbox"/> Dose mit Deckel

Die Erläuterungen und Lösungen finden Sie ab Seite 16.

II/H



M 4 Melamin – auch in Tellern, Tassen und Tischtennisplatten

Melamin ist der Grundstoff für die Synthese von Melaminharz. Es wird in großem Maßstab aus Harnstoff gewonnen. Stabiles Campinggeschirr wird aus Melaminharz hergestellt, ebenso wie Tischtennisplatten und Spanplatten für den Innenausbau. Solche Platten sind schallisierend, brandhemmend und witterungsbeständig. Im folgenden Experiment werden Sie das Harz herstellen. Dünne Furnierholzstreifen sollen damit zu einer stabilen Platte verklebt werden.



Thinkstock/Fuse

Schülerversuch: Melaminharz ⌚ Vorbereitung: 15 min Durchführung: 30 min

Chemikalien / Gefahrenhinweise

- 30%ige Methanal-Lösung
- Natronlauge konz.
- Melamin
- Furnierholz

Geräte

- Bunsenbrenner
- Reagenzglas
- 2 Schraubzwingen
- Sperrholzplatten (kleine Reste)
- Trockenschrank
- Einmalhandschuhe
- Schutzbrille



Achtung: Von der Methanal-Lösung nur kleine Mengen einsetzen. Diese vollständig umsetzen. Einmalhandschuhe und Schutzbrille tragen. Im Abzug arbeiten!

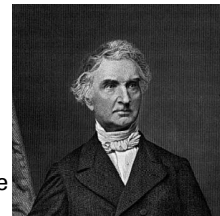
Entsorgung: Ausgehärtete Reste kommen zum Restmüll.

Versuchsdurchführung

In einem Reagenzglas werden im Abzug unter ständigem Schütteln zu 5 ml Methanal-Lösung zuerst 2 Tropfen Natronlauge und dann 3 g Melamin zugefügt. Dann wird das Reaktionsgemisch vorsichtig in der Bunsenbrennerflamme erwärmt, bis eine homogene, zähflüssige Masse entsteht. Die Masse wird auf mehrere dünne Streifen aus Furnierholz verteilt, diese werden anschließend aufeinandergelegt. Zwischen zwei Sperrholzplatten wird dieses Päckchen mit Schraubzwingen zusammengepresst. Anschließend kommt es zum Aushärten bei 120 °C in den Trockenschrank.

Justus Liebig, (1803–1873)

deutscher Chemiker, geb. in Darmstadt (Hessen). Er war ein Zeitgenosse und Freund von Friedrich Wöhler. Liebig entwickelte 1834 die Synthese von Melamin aus Harnstoff.



Melamin:
2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin

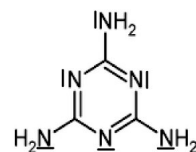


Foto: University of Texas Libraries



Aufgaben

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Synthese des Melamins aus Harnstoff. Verwenden Sie dabei Strukturformeln.
2. Geben Sie einen Formelausschnitt des gebildeten Makromoleküls aus Melamin an. Verwenden Sie für das Harz mindestens 6 Moleküle Melamin. Achten Sie darauf, dass eine zweidimensionale Vernetzung auftritt. Erläutern Sie die Verknüpfungsart, die hier vorliegt. Erläutern Sie auch, welcher Gruppe dieser Kunststoff zuzuordnen ist.
3. Der illegale Zusatz von Melamin in Nahrungsmitteln führte in China zum Tod mehrerer Säuglinge. Der Zusatz sollte in dem Produkt ein günstigeres Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff und damit einen höheren Proteingehalt vortäuschen. Alanin (2-Aminopropansäure) ist eine Aminosäure und damit ein typischer Baustein der Proteine. Berechnen Sie die Massenverhältnisse von Stickstoff zu Kohlenstoff für Melamin und für Alanin.

M 7 AdBlue – Harnstofflösung im Tank

An manchen Tanksäulen wird neben Benzin und Diesel auch AdBlue angeboten. Das ist der Handelsname für eine etwa 30%ige Harnstoff-Lösung. Das ist kein Treibstoff, sondern ein Zusatz für die Reduzierung des Stickstoffoxidanteils in den Auto-abgasen.

Die Abgasnormen für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren in der Europäischen Union werden immer strenger. Das gilt neben dem Feinstaub insbesondere für die Stickoxide (Stickstoffoxide, NO_x).



picture-alliance/dpa/dpaweb

Bestandteil im Abgas	Euro 4 Norm	Euro 5 Norm	Euro 6 Norm
CO in mg/km	500	500	500
NO_x in mg/km	250	180	80
Feinstaub in mg/km	25	5	4,5

Tab. 1: Grenzwerte für neu angemeldete Pkws mit Dieselmotor ab 2006 (Euro 4), ab 2011 (Euro 5) und ab 2015 (Euro 6)

Bestandteil im Abgas	Anteil
N_2	66,23 %
CO_2	23,36 %
H_2O	10,35 %
CO	0,02 %
NO_x	0,03 %
Feinstaub	0,01 %

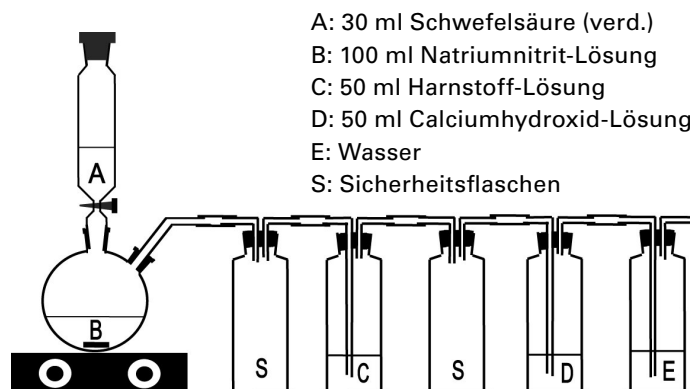
Tab. 2: Massenanteile der Stoffe in den Abgasen eines Dieselmotors (Beispiel)

Der Feinstaub kann durch den Einbau von Partikelfiltern reduziert werden. Die gasförmigen Stickstoffoxide, das sind im Wesentlichen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), sollten am besten erst gar nicht gebildet werden. Sie entstehen ausschließlich durch Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft bei hohen Temperaturen. Insofern können Stickstoffoxide durch Herabsetzung der Verbrennungstemperaturen vermieden oder zumindest vermindert werden. Bei Lkw-Dieselmotoren ist auf diesem Weg eine so starke Vermeidung, wie sie von den Normen Euro 5 und Euro 6 gefordert wird, derzeit nur schwer zu erreichen. Daher werden die Stickstoffoxide, die im Motor entstehen, durch Reaktion mit Harnstoff eliminiert, bevor sie ins Freie gelangen. Dazu wird in die Auspuffanlage eine etwa 30%ige Harnstoff-Lösung eingespritzt. Die Stickstoffoxide werden mit dem Harnstoff zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid umgesetzt.

Versuchsprotokoll

Aus dem Tropftrichter werden portionsweise kleine Mengen an Schwefelsäure zu der Natriumnitrit-Lösung in den Rundkolben zugetropft. Sobald eine deutliche Gasentwicklung eintritt, wird die Zugabe an Schwefelsäure unterbrochen.

Zunächst bildet sich in exothermen Reaktionen im Rundkolben ein braunes Gas, später ein farbloses Gas. Diese Gase aus dem Rundkolben erzeugen in der Waschflasche C eine noch stärkere Gasentwicklung. In der Waschflasche D bildet sich ein weißer Niederschlag. In der Waschflasche E entwickelt sich ein kontinuierlicher Gastrom.





Aufgaben

1. Erklären Sie die Funktion der Sicherheitsflaschen bei diesem Versuch.
2. Aus dem Natriumnitrit und der Schwefelsäure wird die Salpetrige Säure gebildet. Sie zerfällt sofort in Wasser, Salpetersäure und Stickstoffmonoxid. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Bildung und zum Zerfall der Salpetrigen Säure.
3. Solange in der Versuchsanlage noch Sauerstoff aus der Luft enthalten ist, wird das farblose Stickstoffmonoxid in braunes Stickstoffdioxid umgesetzt. Formulieren Sie dazu die Reaktionsgleichung.
4. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zu den Reaktionen von Stickstoffmonoxid und von Stickstoffdioxid jeweils mit der Harnstoff-Lösung, wie sie in der Waschflasche C stattfinden.
5. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion, die in der Waschflasche D stattfindet.
6. Nachdem die Luft aus der Reaktionsanlage vollständig verdrängt ist, tritt aus der Waschflasche E reines Stickstoffgas aus. In einer Versuchsvariante sind das 30 ml bei 20 °C und 1013 hPa. Berechnen Sie das Volumen des dafür umgesetzten Stickstoffmonoxids, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa.
7. Der Dieselmotor eines Lkw erzeugt pro Kilometer 300 mg Stickstoffoxide. Berechnen Sie die Masse an Harnstoff, die notwendig wäre, um die erzeugten Abgase für eine Strecke von 100 km vollständig umzusetzen. Gehen Sie dabei davon aus, dass Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid den gleichen Massenanteil am gesamten Stickoxid haben.
8. Ein Fiat Ducato verbraucht auf einer Strecke von 100 km 8 Liter Diesel (hier: Dodecan mit der Dichte 0,75 g/cm³).
 - a) Berechnen Sie die Masse der unten angeführten Inhaltsstoffe im Abgas auch mithilfe der Angaben in der Tab. 2. Ergänzen Sie die Werte in der Tabelle.



Pixelio/Thomas Siepmann

Inhaltsstoff	m in g/100 km	m in g/km	Inhaltsstoff	m in g/100 km	m in mg/km
N ₂			CO		
CO ₂			NO _x		
H ₂ O			Feinstaub		

- b) Überprüfen Sie anhand von Tab. 1, ob das Fahrzeug eine Euro-Abgasnorm einhält.

II/H

M 8 Hautsalbe gegen trockene Haut selbst hergestellt

Harnstoff wird in Hautcremes und Hautsalben als Wirkstoff gegen trockene Haut eingesetzt. Damit kann Wasser im Hornschichtgewebe gebunden werden und Verhornungen können sich zurück bilden. Nun werden Sie selbst eine solche Hautcreme herstellen.

Schülerversuch: Hautsalbe herstellen ⌚ V: 15 min D: 30 min

Chemikalien / Gefahrenhinweise

- Lanolin anhydrid
- Bienenwachs
- Pflanzenöl (z. B. Weizenkeimöl, Kürbiskernöl)
- Harnstoff
- etherische Öle (optional)
- Wasser

Geräte

- Waage
- Messzylinder (50 ml)
- zwei Bechergläser (100 ml)
- Wasserbad
- Thermometer
- elektrisches Rührgerät
- Dose mit Deckel



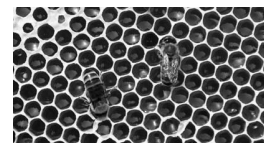
Achtung: Schutzbrille tragen!

Versuchsdurchführung

Das Wasserbad wird auf 75 °C erwärmt. Ein Becherglas mit 15 g Lanolin und 5 g Bienenwachs wird in das Wasserbad eingetaucht. Nach dem Schmelzen der beiden Stoffe werden langsam 12 ml Pflanzenöl eingerührt. Das zweite Becherglas mit 4 g Harnstoff in 5 ml Wasser wird ebenfalls in das Wasserbad eingetaucht. Sobald beide Komponenten auf etwa 75 °C erwärmt sind und der Harnstoff vollständig gelöst ist, wird die wässrige Phase (Harnstoff-Lösung) in die lipophile Phase (Schmelze) eingerührt. Nach dem Abkühlen außerhalb des Wasserbades auf etwa 30 °C können unter weiterem Rühren noch 2–3 Tropfen etherisches Öl hinzugefügt werden. Das Produkt wird dann sofort in eine Dose gefüllt und verschlossen aufbewahrt.

Lanolin ist das Wollwachs, das der Schafswolle anhaftet und aus dieser auch gewonnen wird. Chemisch betrachtet ist es ein Gemisch verschiedener Ester, Alkohole und Fettsäuren. Die Massenanteile der freien Alkohole und Fettsäuren liegen bei etwa 12 % bzw. 1 %. Die beteiligten Alkohole und Fettsäuren sind aus bis zu 40 C-Atomen aufgebaut.

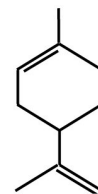
Bienenwachs ist das Baumaterial der Honigwaben. Es ist ebenfalls ein Gemisch mehrerer Ester und einem kleineren Anteil freier Alkohole und freier Fettsäuren. Der Hauptbestandteil ist das Myricylpalmitat (Palmitinsäuremyricylester). Die Palmitinsäure hat 16 C-Atome, der Myricylalkohol 30 C-Atome.



Bienenwachs

Pflanzenöle werden aus Samenkörnern und Früchten gewonnen. Es sind Gemische verschiedener Triglyceride. Das sind Ester aus Propantriol (Glycerin) und Alkansäuren mit bis zu 20 C-Atomen und bis zu drei C-C-Doppelbindungen.

Etherische Öle sind sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe. Sie haben einen markanten Geruch. Die einfachsten sind die Monoterpene. Die sind formal aus zwei Isopreneinheiten (Methylbuta-1,3-dien) aufgebaut und haben somit 10 C-Atome.



Monoterpene

Foto: Thinkstock/iStockphoto

Aufgaben

- Entwickeln Sie für Ihre selbst hergestellte Hautsalbe ein Etikett. Recherchieren Sie, welche Angaben erforderlich sind.
- Geben Sie die Strukturformeln eines Alkohols, einer Alkansäure und eines Esters an, die Bestandteil von Lanolin oder Bienenwachs sein könnten. Geben Sie auch die Strukturformel eines Triglycerids an.

Erläuterungen und Lösungen

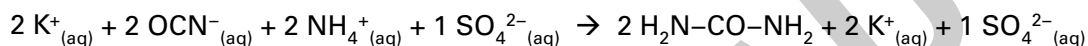
Erläuterung (M 1)

Für die Harnstoff-Lösung kann auch Harnstoff aus dem Vorrat verwendet werden. Um die Unterschiede der pH-Werte von der Harnstoff-Lösung und den Salzlösungen zu zeigen, kann anstelle von Ammoniumsulfat auch Ammoniumchlorid eingesetzt werden.

Lösungen (M 1)

Zu 1 a: Der pH-Wert der Lösung I ist 8,5 und der der Lösung II ist 7,1.

Zu 1 b: Die Änderung des pH-Wertes ist ein Beleg für den Ablauf einer chemischen Reaktion. Beim Erhitzen und Eindampfen der Lösung I wird ein neuer Stoff gebildet. Dieser neue Stoff hat im Vergleich zu den Ausgangsstoffen andere Eigenschaften, so auch eine andere Acidität bzw. Basizität (Säurestärke/Basenstärke).

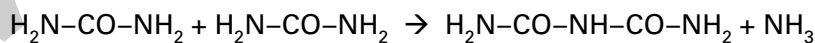


Zu 2 a: Nach Zugabe von Kupfersulfat-Lösung und Natronlauge zur Lösung II entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag. In der Lösung III bildet sich mit Kupfersulfat-Lösung und Natronlauge eine rotviolette Färbung.

Zu 2 b: Auch hier findet eine chemische Reaktion statt und ein neuer Stoff wird gebildet. Dieser neue Stoff hat auch wieder andere Eigenschaften, wie die Reaktionen mit Kupfersulfat-Lösung und Natronlauge zeigen.

In der Kupfersulfat-Lösung sind die Kupfer-Ionen hydratisiert (von einer Wasserhülle umgeben). Die Wechselwirkung der Atomhülle der Kupfer-Ionen mit den polaren Wassermolekülen der Hydrathülle bewirkt die blaue Farbe der hydratisierten Kupfer-Ionen ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$). Die Biuret-Moleküle verdrängen zumindest teilweise die Wassermoleküle und umlagern ihrerseits die Kupfer-Ionen. Die Wechselwirkung der Atomhülle der Kupfer-Ionen mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoff- und Sauerstoffatome im Biuret ist noch intensiver und in der Folge auch die Farbe der Lösung. In alkalischer Lösung reagieren die Kupfer-Ionen sonst mit den Hydroxid-Ionen zu schwer löslichem, blauem Kupferhydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). In Anwesenheit von Biuret wird die Bildung des Kupferhydroxids verhindert. Die Biuret-Moleküle umlagern die Kupfer-Ionen und „schützen“ diese vor den Hydroxid-Ionen.

Die Reaktionsgleichung zur Bildung des Biurets lautet:



Zu 3 a: Selbst entwickeltes Experiment: In einem Becherglas wird etwas Eiklar in etwa 20 ml Kochsalz-Lösung (1%ig) gelöst. Unter ständigem Rühren werden zunächst 1 ml Kupfersulfat-Lösung und dann 1 ml Natronlauge zugefügt.

Zu 3 b: Die in Eiweißen enthaltenen Polypeptide weisen Peptidbindungen auf. In diesen findet sich, wie auch in dem Biuret, die Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}-$. Die Stickstoffatome und die Sauerstoffatome mit den freien Elektronenpaaren sind jeweils ausschlaggebend für die Ausbildung der farbigen Komplexe.

Erläuterung (M 2)

Die thermodynamischen Daten können auch mithilfe einer Datensammlung recherchiert werden. Dann müssten die Werte auf dem Arbeitsblatt gelöscht und eine entsprechende Aufgabe ergänzt werden.

Die Hypothese zur Energetik der Synthesereaktion von Chlor kann mit Recherche der entsprechenden Bildungsenthalpien verifiziert werden.

II/H

