

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

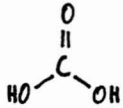
318

HARNSTOFF

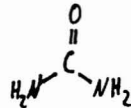
- I. Chemische Grundreaktionen des Harnstoff
(Versuche 1 bis 5)
- II. Harnstoff in der Physiologie von Mensch, Tier und Pflanzen
(Versuche 6 bis 8)
- III. Harnstoff = Formaldehyd = Kunststoffe
(Versuch 9)

I. Chemische Grundreaktionen des Harnstoff

Harnstoff hat die Strukturformel $H_2N - \overset{O}{\parallel} C - NH_2$ und kann als Kohlensäurediamid bezeichnet werden:



Kohlensäure



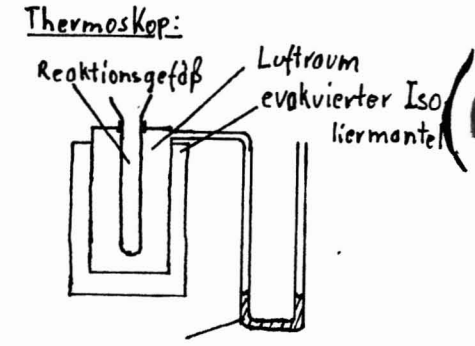
Harnstoff

Harnstoff ist ein weißer, kristalliner, geruchfreier und ungiftiger Stoff. Er kommt in größeren Mengen im Harn des Menschen und vieler Tiere vor, woraus er im 18. Jahrhundert erstmals isoliert wurde und woher auch sein Name stammt.

Der erste Versuch beschäftigt sich mit dem Verhalten des Harnstoff gegenüber dem Lösungsmittel Wasser.

Versuch 1: Lösungsverhalten des Harnstoff

In das Reaktionsgefäß des Thermoskops werden 40 ml Wasser mit Raumtemperatur gegeben und hierin 8 g Harnstoff gelöst. Das Thermoskop zeigt eine stark endotherme Reaktion an. Der Vorgang des Lösens von Harnstoff in Wasser ist also endotherm. Nach kurzer Zeit hat sich der gesamte Harnstoff gelöst. Dies deutet die gute Wasserlöslichkeit des Harnstoff an. Bei 20°C löst sich Harnstoff in Wasser im Verhältnis 1:1. Prüfung mit Indikatorpapier zeigt, daß die wässrige Lösung neutral reagiert.



Zur Funktionsweise des Thermoskops: Bei einer exothermen Reaktion im Reaktionsgefäß dehnt sich die Luft in dem an das U-Rohr angeschlossenen Luftraum aus, und drückt den Flüssigkeitsspiegel im linken Schenkel des U-Rohrs herunter. Bei endothermer Reaktion im Reaktionsgefäß kühlt die Luft in dem Luftraum ab und der Flüssigkeitsspiegel im linken Schenkel des U-Rohrs steigt.

Wässrige Harnstofflösungen reagieren neutral. Harnstoff besitzt aber dennoch eine, wenn auch geringe, Basizität. Mit starken Säuren bildet er Salze, von denen das Nitrat und das Oxalat schwerlöslich sind.

Versuch 2: Bildung schwerlöslicher Harnstoffsalze

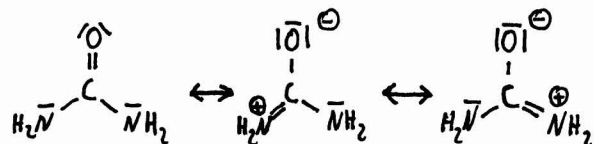
Man versetze konz. Harnstofflösungen mit konz. Salpetersäure bzw. gesättigter Oxalsäurelösung.

Es bilden sich weiße Niederschläge von schwerlöslichem Harnstoffnitrat: $(CO(NH_2)_2) \cdot HNO_3$ bzw. Harnstoffoxalat: $(CO(NH_2)_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$

An den Formeln sieht man, daß Harnstoff eine einsäurige Base ist. Harnstoff wird nur einfach protoniert und zwar am Carbonyl-sauerstoffatom. Dies leuchtet ein, wenn man sich die elektro-

nische Struktur des Harnstoff genauer ansieht.

Elektronische Struktur des Harnstoff:



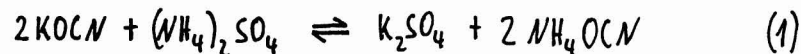
Abgesehen von Elektronegativitätsbetrachtungen führt der -M - Effekt des Carbonyl - Sauerstoffatoms zu einer negativen Teilladung an diesem und positiven Teilladungen an den Stickstoffatomen.

Versuch 3: Harnstoffsynthese nach Wöhler

5 g Kaliumcyanat (ungiftig) werden in 15 ml heißem Wasser und 5 g Ammoniumsulfat werden in 10 ml Wasser gelöst. Die Lösungen werden zusammen in eine Porzellanschale (Ø 15 cm) gegeben und auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den Rückstand zieht man portionsweise mit wenig heißem Äthanol aus, filtriert und dampft die äthanolische Lösung in einer Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbad ein. Der Rückstand ist Harnstoff. (Dauer insgesamt 2 - 3 Stunden)

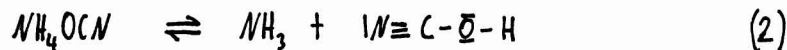
Beim ersten Eindampfprozeß passiert folgendes:

Aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse liegt das Gleichgewicht der Reaktion

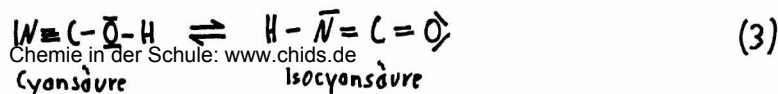


auf der rechten Seite. Man beachte, daß Ammoniumcyanat dieselbe Summenformel wie Harnstoff hat. Bei der Temperatur des Eindampfens von 100°C wandelt sich das Ammoniumcyanat teilweise in Harnstoff um. Diese Umlagerung läuft folgendermaßen ab:

Ammoniumcyanat steht in einem Säure - Base - Gleichgewicht mit Ammoniak und Cyansäure



Die Cyansäure steht im Gleichgewicht mit der tautomeren Isocyan-säure



Die letztendlich zum Harnstoff reagierenden Teilchen sind je ein Molekül Ammoniak aus Gl. (2) und ein Molekül Isocyan-säure aus Gl. (3)



Der gebildete Harnstoff wird im zweiten Arbeitsgang mit heißem Äthanol ausgezogen, denn Harnstoff ist im Gegensatz zu den noch vorliegenden Salzen gut in Äthanol, vor allem heißem, löslich.

Historische Bedeutung der Wöhlerschen Harnstoffsynthese (1828):

Anfang des letzten Jahrhunderts war man der Auffassung, daß Stoffe, die man aus Tieren und Pflanzen gewann, verschieden von den Verbindungen seien, die man aus der Atmosphäre oder dem Mineralreich gewann. Für die Synthese der organischen Verbindungen machte man eine "Lebenskraft" verantwortlich, die nur in lebenden Organismen vorkommen sollte.

Den Abschied von der "Lebenskraft" - Theorie an der Harnstoff-synthese Wöhlers festzumachen, ist aber etwas willkürlich,

- erstens, weil auch vorher schon Synthesen von Stoffen gelungen waren, die zum organischen Bereich zählten
- zweitens, weil das "Lebenskraft" - Konzept erst im Laufe der nächsten Jahrzehnte nach für nach verschwand, als vor allem die ersten Synthesen organischer Verbindungen aus den Elementen gelangen.

Produktion und Verwendung von Harnstoff heute:

Heute wird Harnstoff industriell in großem Maßstab aus Kohlendioxid und Ammoniak hergestellt. Die Reaktion wird in Hochdruckreaktoren bei einem Druck von ca 200 bar und einer Temperatur von ca 200 C durchgeführt. Die Produktionskapazitäten betragen 1980 weltweit etwa 40 Mio t.

Größter Abnehmer ist die Landwirtschaft

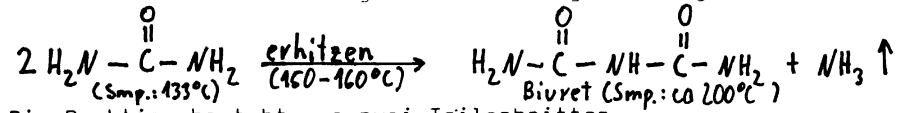
- etwa 85% des Harnstoff werden als Stickstoffdünger eingesetzt
- etwa 3% als eiweißaufbauende Futtermittelkomponente für Wiederkäuer

Der Rest des produzierten Harnstoff geht in die Herstellung von Kunststoffen, Leimen, kosmetischen und Pharmazeutischen Präparaten und vielem anderem mehr.

Harnstoff (z.B. der in Versuch 3 hergestellte) lässt sich in Biuret umwandeln und dieses mittels der Biuretreaktion nachweisen.

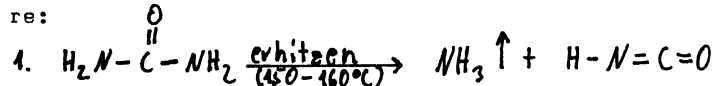
Versuch 4: Biuretbildung und Biuretreaktion

In einem Reagenzglas wird etwas Harnstoff zunächst vorsichtig geschmolzen und die entstandene Schmelze so lange weiter erhitzt, bis Ammoniak entweicht und bis schließlich die Schmelze wieder erstarrt ist. Es hat sich nach folgender Gleichung Biuret gebildet:

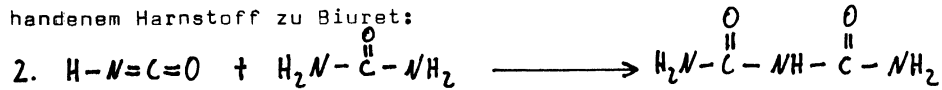


Die Reaktion besteht aus zwei Teilschritten.

Bei 150 - 160 C zerfällt in der Schmelze ein Teil des Harnstoff unter Umkehrung der Bildungsgleichung in Ammoniak und Isocyanäure:



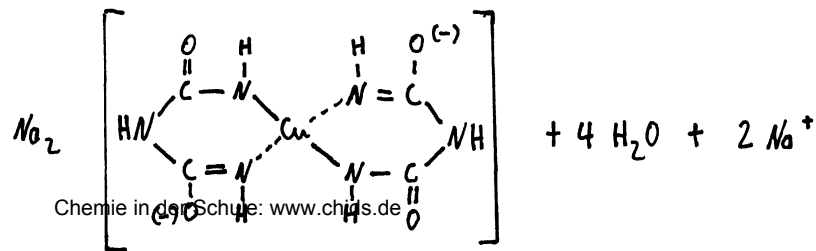
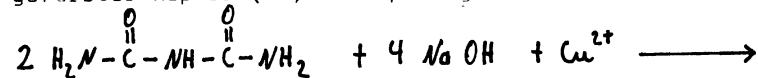
Die sehr reaktionsfähige Isocyanäure reagiert dann mit noch vorhandenem Harnstoff zu Biuret:



Der entwickelte Ammoniak (Abzug!) lässt sich am Geruch und mit feuchtem Indikatorpapier nachweisen.

Die Biuret - Reaktion führt man durch, indem man die gebildete Biuretmasse mit einigen ml Wasser aufnimmt, etwa die gleiche Menge 10%ige Natronlauge und langsam sehr verdünnte Kupfersulfatlösung bis zur Violettfärbung zugibt.

Nach folgender Gleichung hat sich ein charakteristisch violett gefärbter Kupfer (II) - Komplex gebildet.



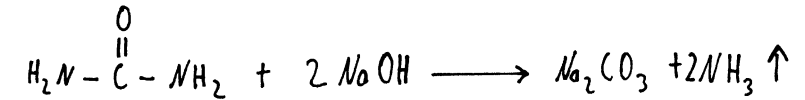
Diese charakteristische Komplexbildung mit Cu in alkalischer Lösung machen alle Verbindungen, die mindestens zwei Peptidgruppen enthalten, also auch die Oligopeptide und Proteine.

Harnstoff lässt sich durch Säuren und Laugen hydrolytisch spalten. Ich führe die Spaltung mit Natronlauge vor.

Versuch 5: Hydrolyse des Harnstoff durch Natronlauge

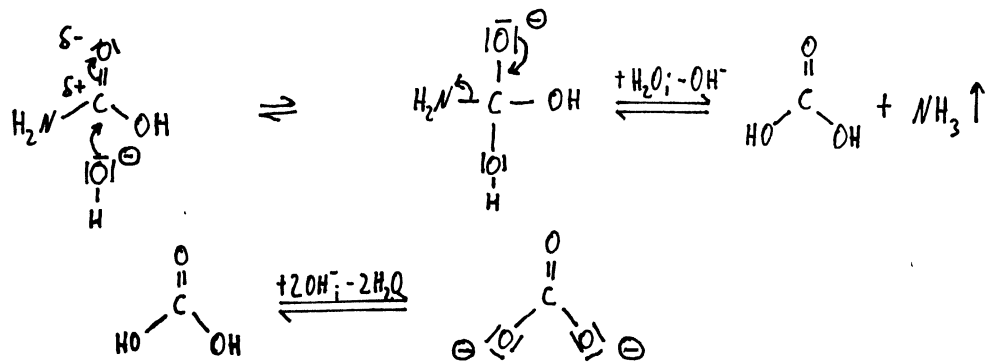
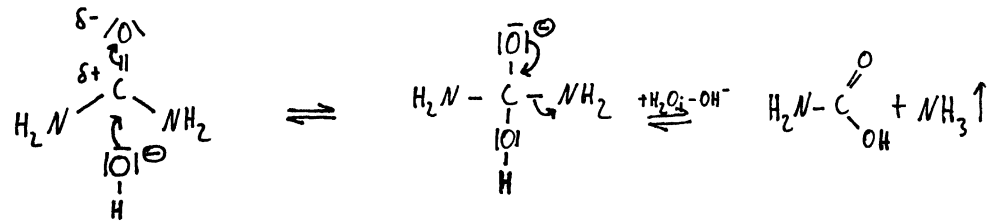
In einem großen Reagenzglas ist etwas Harnstoff vorgelegt. Dies wird mit wenig 1/2 konz. Natronlauge versetzt, im Abzug schräg in ein Stativ eingespannt, mit dem Brenner erhitzt, bis aus der Lösung Ammoniak entweicht (feuchtes Indikatorpapier) und noch etwas länger erhitzt. (die Reaktion verläuft manchmal heftig!).

Harnstoff hat sich nach folgender Reaktionsgleichung mit Natronlauge umgesetzt:



Der Mechanismus ist der einer nukleophilen Substitution am positiv polarisierten Carbonyl - Kohlenstoffatom und entspricht dem Mechanismus der Hydrolyse von Carbonsäurederivaten.

Mechanismus der Hydrolyse von Harnstoff durch Alkalien:



Das gebildete Natriumcarbonat l\$\$sst sich durch Ans\$\$uern der L\$\$sung und Nachweis des dadurch ausgetriebenen Kohlendioxids mittels Barytwassers nachweisen.

Dazu wird in zwei gro\$\$e Reagenzgl\$\$ser je etwas Barytwasser gegeben. Als Blindprobe wird ein Peleusball mit Pipette mit Raumluft gef\$\$llt und die Luft in das Barytwasser des einen Reagenzglases gedr\$\$ckt. Es ist keine Tr\$\$bung feststellbar, d.h., der CO₂-Gehalt der Raumluft reicht nicht f\$\$r eine merkliche Carbonatf\$\$llung aus. Nun wird der abgek\$\$hlten NaCO₃-haltigen L\$\$sung mittels einer Tropfpipette langsam 2m Salzs\$\$ure zugesetzt, bis die L\$\$sung sprudelt. Dann werden Peleusball und Pipette aus dem Gasraum in dem Reagenzglas g\$\$f\$\$llt. Beim Eindr\$\$cken des Gases in das andere Reagenzglas mit Barytwasser f\$\$llt wei\$\$es Ba(CO₃)₂ aus.

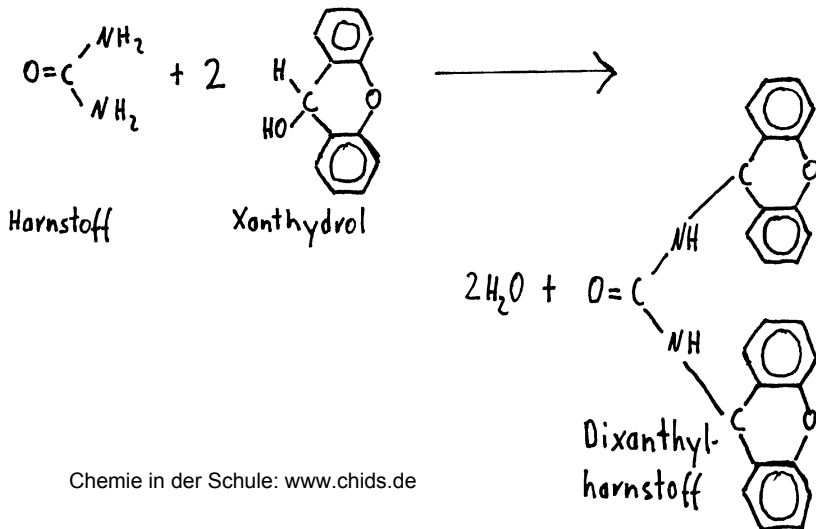
II. Harnstoff in der Physiologie von Mensch, Tier und Pflanzen

Harnstoff kommt im Harn u.a. des Menschen vor. Er l\$\$sst sich in stark essigsauerm Milieu mit Xanthydroly ziemlich selektiv daraus f\$\$llen.

Versuch 6: F\$\$llung des Harnstoff im Urin als Dixanthylnharnstoff

Zur nur qualitativen Demonstration dieser F\$\$llung versetzt man in einem gro\$\$en Reagenzglas ca 1 ml Urin mit 9 ml Wasser und 35 ml Eisessig und f\$\$gt etwa 2 ml methanolischer Xanthydrolyl\$\$sung hinzu. Nach einiger Zeit flockt ein wei\$\$er volumin\$\$ser Niederschlag von Dixanthylnharnstoff aus.

Die Reaktion verl\$\$uft nach folgender Gleichung:



Dieses Verfahren wird z.B. in der klinischen Analyse zur quantitativen Harnstoffbestimmung im Blut und Urin verwendet.

Die Bestimmung der Harnstoffmenge im "24 - Stunden - Harn" beschreibe ich an einem pers\$\$nlich durchgef\$\$hrten Beispiel:

Der Urin eines ganzen Tages, 3,2 l, wurde gesammelt, gemischt und ein Teil mit Wasser zehnfach verd\$\$nnt. 10 ml des zehnfach verd\$\$nnten Harns wurden mit 35 ml Eisessig versetzt. Zu dem Gemisch wurden 5 ml Xanthydrolyl\$\$sung zugef\$\$gt und zwar jeweils 1 ml in Abst\$\$nden von 10 Minuten. Nach dem Zusatz jedes Milliliters wurde umgeschwenkt. Eine Stunde nach dem letzten Zusatz wurde der gebildete Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel abgenutscht, mehrfach mit Methanol nachgewaschen, einige Minuten im Trockenschrank getrocknet und gewogen (49 mg Dixanthylnharnstoff). Die Gesamtmenge des mit den 3,2 l Urin ausgeschiedenen Harnstoff berechnet sich dann so:

x = 0,049 g/ml · 3200 ml · $\frac{60,05 \text{ g/Mol}}{420,00 \text{ g/Mol}}$ = 22,4 g

Molgewicht des Harnstoff: 60,05 g/Mol

Molgewicht des Dixanthylnharnstoff: 420,00 g/Mol

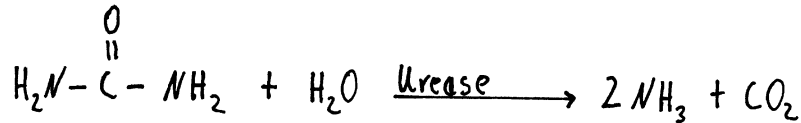
Anm.: 10 ml Xanthydroly 10%ig in Methanol kosten knapp 10,- DM (Preis Jan. 1985)

Laut Literatur betr\$\$gt die mit dem Tagesharn ausgeschiedene Harnstoffmenge eines Erwachsenen etwa 20 - 30 g.

Harnstoff ist beim Menschen ein Endprodukt des Eiwei\$\$abbaus und wird in Leberzellen im sog. Harnstoffzyklus aus CO₂ und kurzzeitig vorliegendem Ammoniak zusammengebaut. Der Proze\$\$ ist stark endergonisch, pro Mol Harnstoff werden drei Mol ATP verbraucht, er mu\$\$ aber gemacht werden, da Ammoniak ein starkes Nervengift ist. Der Harnstoff wird \$\$ber Blutbahn und Nieren als Harnbestandteil ausgeschieden.

Der ausgeschiedene Harnstoff wird von den Pflanzen nur sehr schlecht direkt aufgenommen und verwertet, er wird vorher mineralisiert. Das besorgen Bodenbakterien, die mittels des Enzyms Urease den Harnstoff zu NH₃ und CO₂ hydrolysieren. Der Ammoniak bleibt gr\$\$o\$\$tenteils in Form von Ammoniumionen im Boden und steht den Pflanzen so zur Aufnahme zur Verf\$\$gung. Solche Bodenbakterien decken mit der exergonischen Harnstoffhydrolyse einen Teil ihres Energiebedarfs.

Hydrolyse von Harnstoff durch das Enzym Urease:



Versuch 7: Enzymatische Harnstoffspaltung durch Urease in Bodenbakterien

In zwei 100 ml Erlenmeyerkolben gibt man je etwa 50 ml Erde und wenig Natriumcarbonatlösung. In den einen gibt man etwa 30 ml 5% ige Harnstofflösung, in den anderen dieselbe Menge Wasser. Schließlich feuchtet man jeweils einen Streifen Indikatorpapier an, hängt ihn in den Kolbenhals und verschließt mit einem Wattebausch, wobei das Indikatorpapier eingeklemmt wird. Die Kolben läßt man einige Tage stehen, bis sich das eine Indikatorpapier blau gefärbt hat und eventuell auch Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist.

Will man das Wirken der Urease in kürzerer Zeit demonstrieren, so kann man reine pulverförmige Urease kaufen, oder, billiger, auf Sojamehl zurückgreifen.

Versuch 8: Enzymatische Harnstoffspaltung durch Urease in Sojabohnen

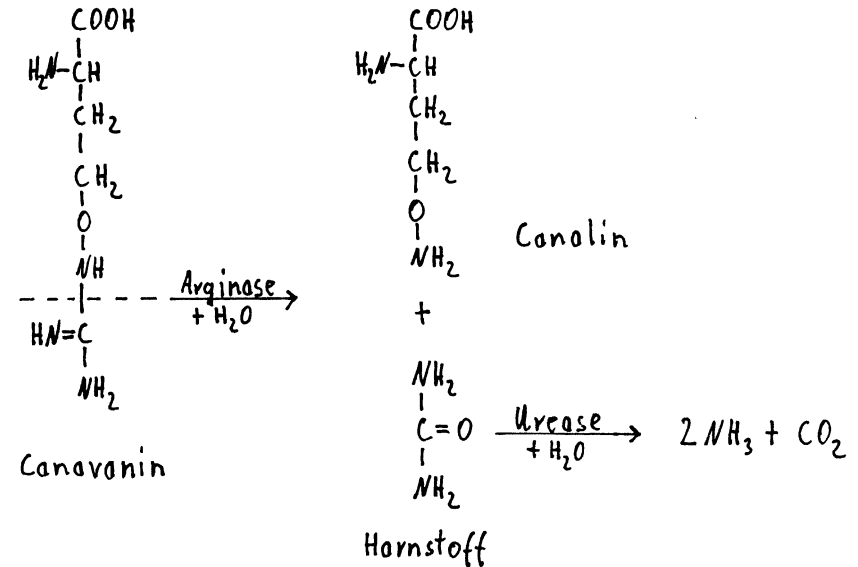
Im zwei 100 ml Erlenmeyerkolben gibt man je etwa 50 ml Sojamehl und in den einen etwa 50 ml 5%ige Harnstofflösung, in den anderen als Blindprobe dieselbe Menge Wasser. Man verschließt mit Stopfen und prüft nach einer Stunde (eventuell später) mit feuchtem Indikatorpapier und Geruch auf Ammoniakgas.

Die Harnstoffhydrolyse durch Urease in Sojabohnen und anderen Leguminosen erfüllt eine andere Aufgabe als primär die der Energiegewinnung.

Harnstoff und Urease im Stickstoffstoffwechsel von Sojabohne und anderen Leguminosen:

In den Samen der Sojabohne sind große Mengen der Aminosäure Canavanin gespeichert, die eine potentielle Harnstoffabgangsgruppe besitzt. Bei Bedarf kann der Harnstoff mittels des Enzyms

Arginase hydrolytisch abgespalten werden, wobei die Aminosäure Canalin zurückbleibt. Urease hydrolysiert den Harnstoff zu Kohlendioxid und Ammoniak, welcher in dem Keimling biosynthetischen Prozessen zugeführt wird. Das Canavanin hat also die Funktion eines Stickstoffspeichers. Im Folgenden sind die Vorgänge noch einmal chemisch formuliert:



III. Harnstoff = Formaldehyd = Kunststoffe

Aus Harnstoff und Formaldehyd lassen sich die zu den Aminoplasten zählenden Harnstoff - Formaldehyd - Harze darstellen.

Im Folgenden beschreibe ich die Herstellung von Harnstoff - Formaldehyd - Harz einmal als kompakte Masse und einmal als Schaum.

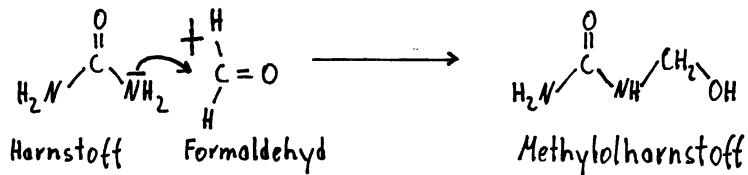
Versuch 9: Darstellung von Harnstoff - Formaldehyd - Harz

In ein großes Reagenzglas gibt man einige cm hoch Harnstoff und soviel ca 37%ige Formaldehydlösung, bis die Festsubstanz reichlich bedeckt ist (Handschuhe, Abzug!). Dann wird im Abzug über dem Brenner erwärmt, bis der Harnstoff gelöst ist. Die Hälfte der Lösung gibt man in einem 100 ml Enghalserlenmeyerkolben, fügt etwas Spülmittel hinzu und schüttelt kräftig unter Daumenverschluß (Handschuhe!) bis viel Schaum entstanden ist. Dann fügt man etwa 10 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und schüttelt nochmal bis die

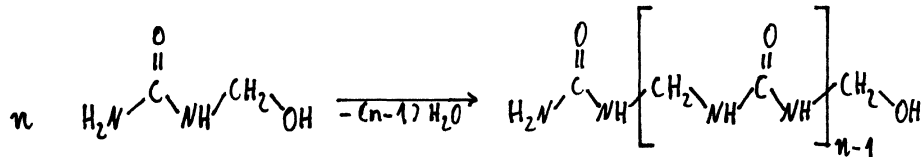
Reaktion in Gang kommt und setzt ab. Unter exothermer Reaktion treibt der Schaum auf und wird fest.

Die im dem großen Reagenzglas verbliebene andere Hälfte der Lösung wird mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Unter stark exothermer Reaktion scheidet sich festes weißes Harnstoffharz ab. Diese sauer katalysierte Harzbildung läßt sich in drei Teilschritte zerlegen.

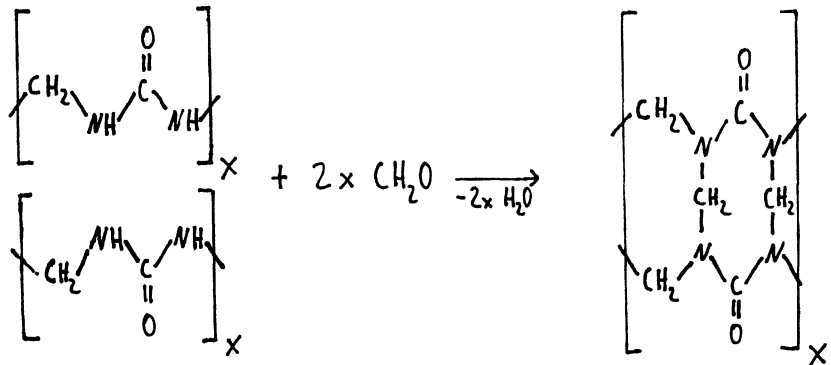
1. Durch einen nukleophilen Angriff von Harnstoff auf Formaldehyd bildet sich zunächst das Additionsprodukt Methylolharnstoff.



2. Die Methylolharnstoffmoleküle kondensieren dann zu Ketten.



3. Die Ketten werden durch überschüssigen Formaldehyd vernetzt.



Als Schaum findet dieser Kunststoff in der Bauindustrie als Isoliermittel zur Schall- und Wärmedämmung Verwendung. In kompakter Form wird er, mit Cellulose als Füllstoff, für Preßmassen eingesetzt.

In schwach alkalischer Lösung bilden sich beim Erwärmen aus Harnstoff und Formaldehyd kurzkettige wasserlösliche Vorprodukte, die vor allem Methylolharnstoff enthalten. Dies sind Leime, die z.B. unter der Bezeichnung "Kauritleim" vertrieben werden. Riesige Mengen dieser Leime gehen in die Holzverarbeitende Industrie und dort vor allem in die Spanplattenherstellung. Holzspäne werden mit dem Leim als Bindemittel vermischt. In den beheizten Plattenpressen erfolgt dann die Aushärtung des Bindemittels zum räumlich vernetzten Harz.

Wegen des noch aus den fertigen Platten entweichenden Formaldehyds, der in höheren Dosen gesundheitsschädlich und eventuell krebserzeugend ist, sind gerade solche Platten in jüngster Zeit in Verruf geraten.

Verwendete Literatur:

- Morrison/Boyd: Lehrbuch der org. Chemie; Verlag Chemie;
2. Auflage, 1978
- Hauptmann/Gräfe/Remane: Lehrbuch der org. Chemie; VEB Deutscher
Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig;
1976
- Römpf: Chemielexikon
- Breitmeier/Jung: Org. Chemie II; Thieme Verlag 1983
- H.R.Christen: Grundlagen der allg. u. anorg. Chemie;
Salle + Sauerländer; 6. Auflage, 1980
- Hine: Reaktivität und Mechanismus in der org.
Chemie; Thieme Verlag; 2. Auflage, 1966
- Organikum: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften;
Berlin; 15. Auflage, 1977
- Stapf/Hradetzky: Chemische Schulversuche, Teil 3
- Bukatsch/Glückner: Experimentelle Schulchemie, Bd. 5 u. 6/I
- Phywe Schriftenreihe: Die Chemie in Versuchen, Org. Chemie
- Hinsberg/Lang: Medizinische Chemie; Urban & Schwarzen-
berg; München und Berlin; 2. Auflage, 1951
- Müller: Grundlagen der Biochemie; Thieme Verlag;
Stuttgart; Bd. I u. II; 1977 u. 1978
- Mohr/Schopfer: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie; Springer
Verlag; 3. Auflage 1978
- Kretowitsch: Grundzüge der Biochemie der Pflanzen; VEB
Gustav Fischer Verlag; Jena, 1965
- Dixon/Webb: Enzymes; Academic Press; New York, San
Francisco; 3. Auflage, 1979
- Domininghaus: VDI - Verlag; Düsseldorf, 1976; Die Kunst-
stoffe und ihre Eigenschaften
- Kunststofflexikon: Hanser Verlag; 6. Auflage, 1975
- Elias: Makromoleküle; Hüthig & Wepf Verlag;
4. Auflage, 1981
- Winnacker/Küchler: Chemische Technologie, Bd. 2 u. 6; Hanser
Verlag; 4. Auflage, 1982