

Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade! Rund um den Harnstoff – von Friedrich Wöhler bis AdBlue^R

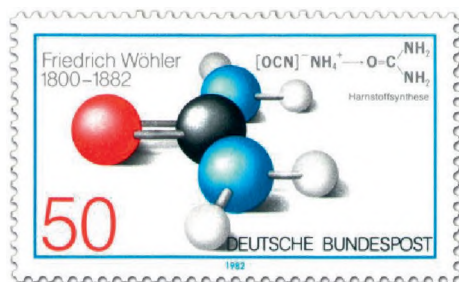


Abb. 1: Sonderbriefmarke zur Harnstoffsynthese [2]

Harnstoff ist, wie der Name schon sagt, ein Stoff, der im Harn (Urin) vorkommt. Er wurde 1729 von Hermann Boerhaave entdeckt, hat die Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ und stellt damit das Diamid der Kohlensäure dar [1].

Im Jahre 1828 gelang Friedrich Wöhler durch das Erhitzen von Ammoniumcyanat die künstliche Synthese von Harnstoff, einem Stoff, der bisher nur als ein (Stoffwechsel-)Produkt von Säugetieren bekannt war. Die Herstellung einer organischen Substanz aus einem anorganischen Salz war ein Meilenstein in der Geschichte der Chemie und wurde daher zum 100. Todestag von Wöhler auf einer Sonderbriefmarke der Deutschen Bundespost verewigt (Abb. 1). Die technische Harnstoffproduktion erfolgt heute aus Kohlenstoffdioxid und Ammoniak bei einer Temperatur von etwa 135 °C und einem Druck von etwa 35 bar [1].

Hierzu eine erste IChO-Aufgabe aus der 1. Runde 2014: Chemie und Pferde

In Pferdeställen riecht es typisch nach einer Verbindung **A**, die durch die bakterielle Zersetzung des im Pferdeharn enthaltenen Harnstoffes entsteht.

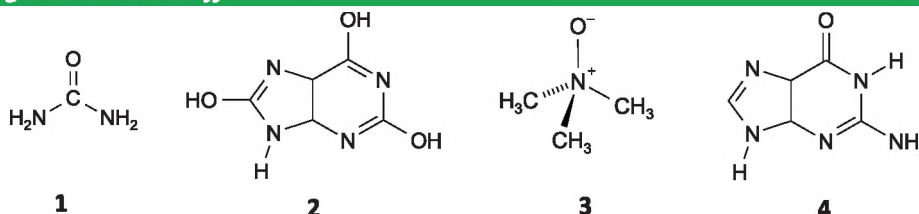
Um welche Verbindung **A** handelt es sich?

Formuliere die Zersetzungsreaktion von Harnstoff!

Warum produzieren Säugetiere eigentlich Harnstoff?

Abb. 2: Strukturformeln von

- 1 Harnstoff
- 2 Harnsäure
- 3 Trimethylamin-N-oxid
- 4 Guanin



Harnstoff entsteht im Körper, weil beim biologischen Abbau von Aminosäuren Ammoniak frei wird. Dieser ist ein gefährliches Zellgift und muss daher „unschädlich“ gemacht werden. Dies geschieht, indem – vereinfacht gesagt – zwei Moleküle Ammoniak und ein Molekül Kohlensäure unter Energieverbrauch zu Harnstoff und Wasser umgewandelt werden. Dieser sog. Harnstoff-Zyklus ist ein sehr komplexer Prozess, der über mehrere Stufen im Körper abläuft [3].

Ein Mensch produziert, je nach Körpergröße und Lebensweise, täglich ca. $15\text{ bis }30\text{ g}$ Harnstoff [1]. Vögel scheiden keinen Harnstoff, sondern Harnsäure aus, Meeresfische Trimethylamin-N-oxid, Spinnen Guanin und Süßwasserfische Ammoniumchlorid (vgl. Abb. 2, [4]). Denkst du, dass 30 g Harnstoff am Tag viel sind?

Weiter mit der IChO-Pferdeaufgabe von oben ...

Ein Pferd lässt am Tag pro Kilogramm Körpergewicht $15\text{ bis }50\text{ mL}$ Urin ab. Der Harnstoffgehalt beträgt durchschnittlich 5 mmol L^{-1} .

Wie viel Gramm der Verbindung **A** könnten in einem Stall, in dem 23 Pferde mit einem Körpergewicht von 550 kg untergestellt sind, theoretisch gebildet werden?

(Nimm als Harnmenge pro Pferd 35 mL kg^{-1} und als Dichte für den Pferdeharn näherungsweise $\rho = 1000\text{ kg m}^{-3}$ an.)

Und, überrascht? Du kannst ja einmal überlegen, woher mögliche Unterschiede in der ausgeschiedenen Harnstoffmenge kommen könnten!

Harnstoff gegen und für Kälte?

Manchmal ist es ganz hilfreich, nicht allen Harnstoff auszuscheiden. Wenn es kälter wird, reichert der Waldfrosch (Abb. 3) neben Glucose auch Harnstoff in seinem Körper an. Das wirkt wie ein Frostschutzmittel und verhindert, dass das Gewebe des Frosches während der Winterruhe Schäden nimmt, obwohl Teile des Frosches tatsächlich gefrieren. Der Frosch kann so geschützt unter Blättern tiefere Temperaturen überstehen. Vielleicht heißt er deshalb auch Eisfrosch [5].

Wenn es draußen glatt wird, werden Gehwege und Straßen gestreut. Bekannte Streumittel sind neben Sand und Schotter Salze wie Natrium- oder Calciumchlorid. Aber auch Harnstoff kann zum Streuen eingesetzt werden und ist dabei, da er leicht biologisch abgebaut werden kann, weniger umweltbelastend als die Salze. Die chemischen Streumittel bewirken eine Gefrierpunktniedrigung, so dass das Wasser nicht schon bei 0 °C gefriert. Dieses Phänomen ist ein kolligatives, d. h. es hängt nicht von der Art der gelösten Teilchen, sondern nur von deren Anzahl ab.



Abb. 3: Waldfrosch (*Rana sylvatica*) auch Eisfrosch genannt (Pärchen auf dem Weg zum Laichen) [6]

Versuch 1: Herstellung einer Kältemischung

Geräte/Chemikalien: 10 g Harnstoff, 100 g möglichst kleine Eiswürfel, 250-mL-Becherglas, Thermometer (bis $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$), Stoppuhr

Durchführung: Vermische Eiswürfel und Harnstoff und miss über einen Zeitraum von etwa einer Viertelstunde jede Minute die Temperatur.

Auswertung: Erstelle eine Temperaturkurve! Erkläre das Phänomen mit Hilfe einer Internetrecherche! [7, 8]

Versuch 2: Harnstoff und Urease aus Soja-Mehl

Geräte/Chemikalien: 3 Magnetrührer, 3 Magnetrührstäbchen, 3 Bechergläser (400-mL, hohe Form), 3 Thermometer (Messbereich bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), jeweils 100 mL Leitungswasser von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Harnstoff, Sojamehl und Universalindikator-Lösung, Kamera

Durchführung: Heize die Platten so, dass die Temperatur stabil bleibt und lasse die Magnetrührstäbchen mit mittlerer Geschwindigkeit rotieren. Gib nun jeweils 5 g Harnstoff in die Gefäße und anschließend jeweils 2 gehäufte Teelöffel

Hierzu noch eine IChO-Aufgabe aus der 2. Runde 2016

100 g Natriumchlorid bzw. Calciumchlorid werden in 1 kg Wasser gelöst.

Gib an, welche der beiden Lösungen zu einer größeren Gefrierpunktniedrigung führt und begründe deine Annahme!

Sojamehl sowie jeweils einen Teelöffel Universalindikator-Lösung (Abb. 4).

Auswertung: Dokumentiere den Start, Verlauf und Ende mit einer (Smartphone-)Kamera.

Nimm vorsichtig Geruchsproben!



Abb. 4: Versuchsstart

Verwendung von Harnstoff – Altes und Neues

Viele Bakterien und Pflanzen enthalten ein Enzym, das man Urease nennt. Sie spaltet Harnstoff (engl./lat. *urea*) in Kohlenstoffdioxid und Ammoniak. Urease wurde 1926 erstmals von James Batcheller Sumner kristallisiert, wofür er 1946 den Nobelpreis für Chemie bekam [9].

Harnstoff wird nicht nur als Düngemittel, Kältemischung oder als Zusatz in Hautcremes oder Shampoos verwendet, sondern seit einiger Zeit auch als Zusatzstoff bei der Abgasreinigung von Dieselmotoren.

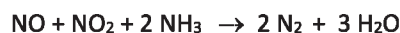


Abb. 5

Bestimmt hast du schon einmal an einer Tankstelle den Schriftzug „AdBlue[®]“ auf Kanistern und Flaschen gesehen (Abb. 5). Das ist eine hochreine Lösung von Harnstoff in Wasser mit einer Massenkonzentration von $w = 32,5\%$, die in einem separaten Tank des Fahrzeuges eingefüllt wird.

Die Harnstoff-Lösung wird in den Abgasstrang von LKW und einigen PKW, aber auch bei Diesellokomotiven, eingespritzt.

Bei den hohen Temperaturen im Abgasstrang und in Gegenwart von Wasser bildet der Harnstoff Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Ammoniak dient dazu, die beim Verbrennungsprozess entstehenden, schädlichen Stickoxide in Stickstoff und Wasser umzuwandeln:



Dieser Vorgang funktioniert natürlich nicht einfach so, sondern die Reduktion der Stickoxide durch Ammoniak findet in sog. SCR-Katalysatoren (*Selectiv Catalytic Reduction*) statt. In Abhängigkeit der Menge an Stickoxiden wird gezielt die benötigte Menge an Harnstoff-Lösung hinzudosiert. Und warum geht man den Weg über den Harnstoff und nimmt nicht gleich Ammoniak-Lösung? Wie du weißt, ist Ammoniak ein aggressives und gesundheitsgefährdendes Gas, so dass auch seine konzentrierte wässrige Lösung nicht ohne weiteres in der Umwelt eingesetzt werden dürfte. Jeder, der schon einmal versehentlich an der Flasche mit konzentrierter Ammoniak-Lösung gerochen hat, weiß warum 😊. Insofern ist Harnstoff eine gute Wahl. Einziger Wermutstropfen: Ab $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert AdBlue[®], oberhalb von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ neigt es zur Zersetzung [10].

Die Literatur zum Nachschlagen und Nachlesen

- [1] Falbe, J., Regitz, M. (1990). Römpp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [2] Die vergrößerte Abbildung erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Referats V B 6 Postwertzeichen, Bundesministerium der Finanzen, 10117 Berlin vom 15.12.2015 sowie der Urheber Jünger, E., Jünger, L., Grafik Design München vom 17.12.2015.
- [3] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/4/cm/aminosaeuren.vlu/Page/vsc/de/ch/4/cm/aminosaeuren/hsz_d.vscml.html (letzter Aufruf 14.12.2015).
- [4] <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/exkretion/3972> (letzter Aufruf 14.12.2015).
- [5] Hille-Rehfeld, A. (2006). Strategien gegen Kälte. Chemie in unserer Zeit, 40, 87.
- [6] <https://de.wikipedia.org/wiki/Waldfrosch>, Creative Commons Lizenz (letzter Aufruf am 15.12.2015).
- [7] http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/08_98.htm (letzter Aufruf am 15.12.2015).
- [8] <https://de.wikipedia.org/wiki/Kältemischung> (letzter Aufruf am 15.12.2015).
- [9] https://de.wikipedia.org/wiki/James_Batcheller_Sumner (letzter Aufruf am 15.12.2015).
- [10] Borchard-Tuch, C. (2006). Neue Technologie für sauberen Diesel. Chemie in unserer Zeit, 40, 147 – 149.

Viel Spaß wünschen die Redaktion und das IChO-Aufgabenteam!