

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Julia Konen

Name: Johannes Hergt

Datum: 20.12.2010

Gruppe 13: Polymere

Versuch (selbst): Herstellung eines Aminoplast aus Harnstoff und Methanal
(Polykondensation)

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichung

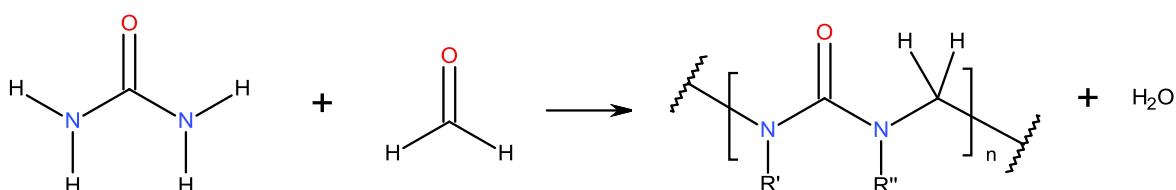


Abb. 1: Synthese eines Aminoplast aus Harnstoff und Formaldehyd unter Abspaltung von Wasser.

Chemikalien ^[2,3]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

| Eingesetzte Stoffe | Summenformel | Menge | R-Sätze | S-Sätze | Gefahrensymbole | Schuleinsatz |
|------------------------------|---|------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------------|
| Harnstoff | CH ₄ N ₂ O _(s) | 4 g | | | | S1 |
| Formaldehydlösung (w = 0,35) | CH ₂ O _(aq) | 4 mL | 23/24/25-34-40-43 | (1/2)-26-36/37/39-45-51 | T | S1 |
| Seifenfreies Shampoo | | 10 Tropfen | | | | S1 |
| Salzsäure (konz.) | HCl _(aq) | 3 Tropfen | 34-37 | (1/2)-26-45 | C | S1 |

Geräte

- Reagenzglas
- Reagenzglashalter

Aufbau

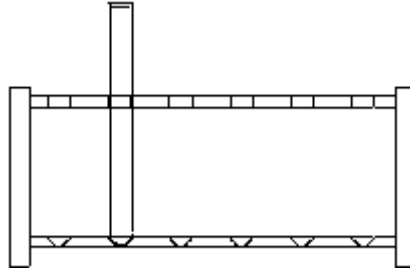


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

4 mL Formaldehydlösung ($w = 0,35$) werden in ein Reagenzglas gegeben und 4 g Harnstoff darin gelöst (umschwenken des Reagenzglases im Abzug!). Anschließend werden 10 Tropfen seifenfreies Shampoo zugeführt, das Reagenzglas mit dem Stopfen verschlossen und mehrmals kräftig geschüttelt. Nun werden 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure dazugegeben. Wieder wird das Reagenzglas mit dem Stopfen verschlossen und sofort wieder kräftig geschüttelt.

Beobachtung

Der zugeführte Harnstoff löst sich relativ rasch in der Formaldehydlösung und es wird eine hell-gelbe Lösung erhalten (Abb. 3: **1**). Nach der Zugabe von Seife und Salzsäure und kräftigem Schütteln, schäumt die Lösung stark auf (Abb. 3: **2**). Sie färbt sich nun rasch weiß und härtet binnen weniger Sekunden zu einem feinporigen Feststoff aus (Abb. 3: **3**).

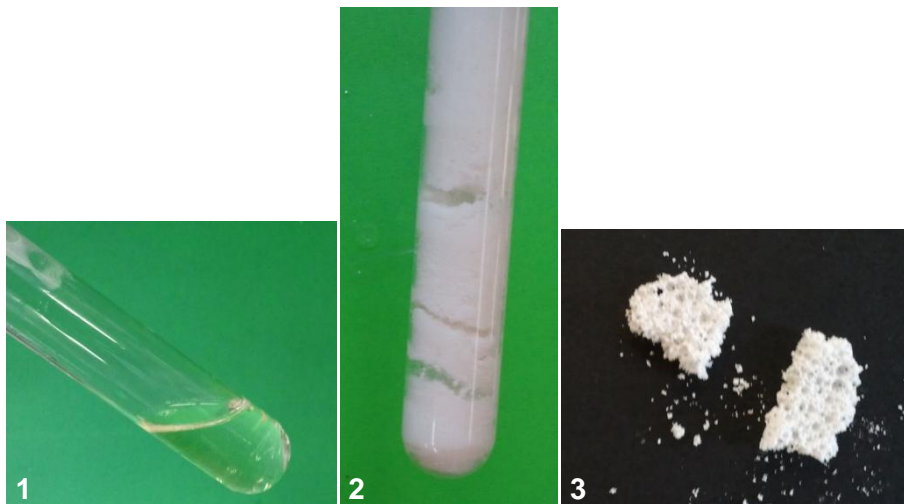


Abb. 3: Harnstoff in Formaldehydlösung gelöst **1**; Aufschäumen und Weißfärbung der Lösung **2**; feinporiger, weißer Feststoff als Produkt **3**.

Entsorgung

Das Produkt wird im Sammelbehälter für Feststoffabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse [4-7]

Bei der im Versuch stattfindenden Reaktion handelt es sich um eine sog. Polykondensation. Dabei findet eine Verknüpfung der Harnstoff- und der Methanalmoleküle zu Makromolekülen unter Abspaltung von Wasser statt.

Zunächst wird Methylonharnstoff durch einen nucleophilen Angriff eines Stickstoffatoms des Harnstoffs am zentralen Kohlenstoffatom des Formaldehyds und gleichzeitiger Übertragung eines Protons (Stickstoff → Sauerstoff) gebildet.

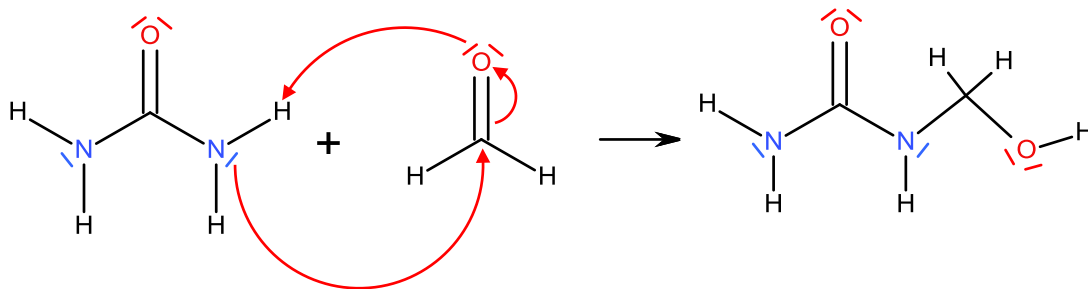


Abb. 4: Reaktion von Harnstoff und Formaldehyd zu Methylonharnstoff.

Durch einen weiteren nucleophilen Angriff eines Stickstoffatoms eines anderen Harnstoff- oder Methylonharnstoffmoleküls und erneuter Protonenübertragung findet nun der erste kettenbildende Schritt unter Wasserabspaltung zum Makromolekül statt. Die Abspaltung eines relativ kleinen Moleküls bei jedem kettenverlängernden Schritt im Reaktionsprozess ist kennzeichnend für die Polykondensation und grenzt diese somit klar von der Polymerisation als andere mögliche Reaktion zur Herstellung eines Kunststoffes ab.

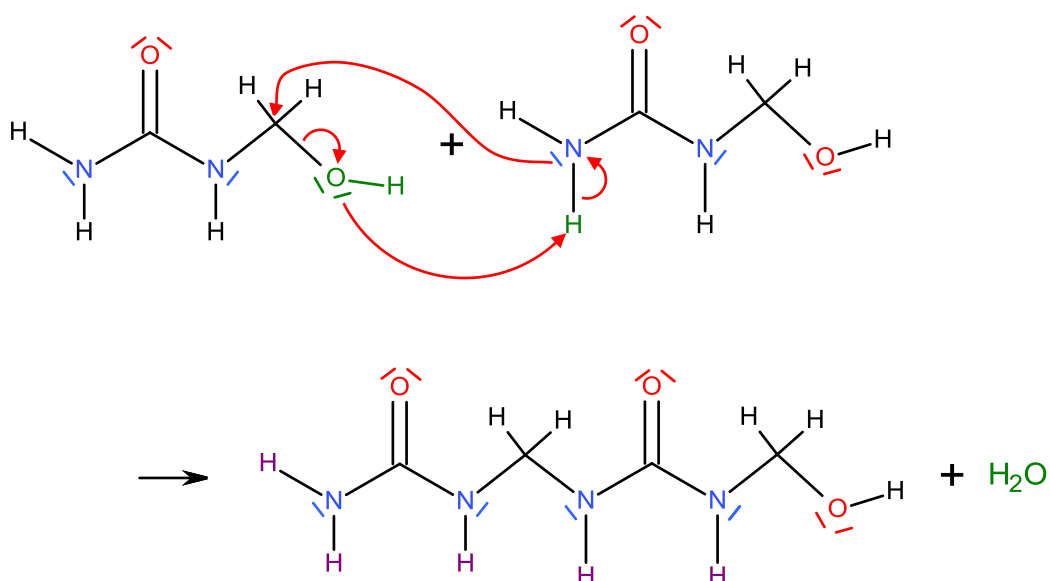


Abb. 5: Kondensationsreaktion zweier Methylonharnstoffmoleküle.

An jedem Stickstoff des Reaktionsprodukts (in Abb. 5) ist nun eine weitere Reaktion mit je einem bzw. je zwei Methylenharnstoffmolekülen möglich. Die violett markierten Wasserstoffatome können dabei mit einer Hydroxylgruppe in Reaktion treten und (unter Wasserabspaltung) substituiert werden.

Auf diese Weise entstehen stark vernetzte Makromoleküle, die strukturell wie in Abb. 6 (Beispiel!) aufgebaut sein können. Das entstehende Harnstoffharz enthält sekundäre und tertiäre (an Kettenenden auch primäre) Aminogruppen und wird aus diesem Grund auch Aminoplast genannt.

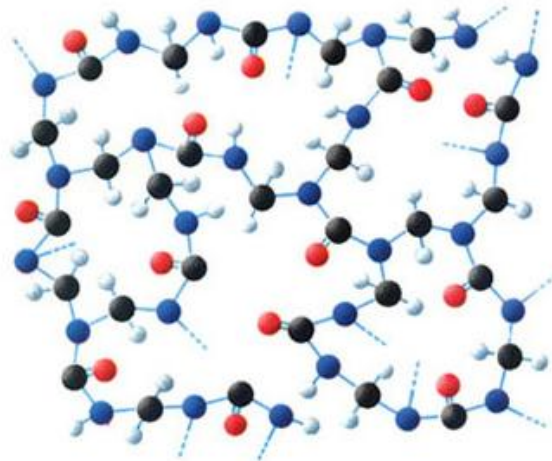


Abb. 6: ^[6] Beispiel der Vernetzung eines Harnstoff-Formaldehyd-Makromoleküls.
(Wasserstoff: weiß; Kohlenstoff: schwarz; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot)

Insbesondere die Quervernetzung (tertiäre Amine) macht Aminoplasten sehr stabil. Sie gehören deshalb zu den Duroplasten, die beim Erwärmen nicht schmelzen und erst bei sehr hohen Temperaturen in ihre Ausgangsprodukte zerfallen (Pyrolyse).

Die Abkürzung für Aminoplaste ist UF und leitet sich vom englischen Urea-Formaldehyde (Harnstoff-Formaldehyd) ab. Sie werden vor allem als Imprägnierharze, zur Herstellung synthetischen Papiers, aber auch zur Textilveredlung verwendet. Zudem befinden sich in ca. 90 %^[6] industriell hergestellter Holzspanplatten ebenfalls UF-Harze. Die Anwendung im Bereich der Holzverarbeitung ist auf die guten Eigenschaften als Kunstkleber zurückzuführen. Im Versuch wurde dabei demonstriert, wie rasch die Aushärtung nach Zugabe von ein paar Tropfen Säure erfolgt (Beispiel für 2-Komponenten-Kleber: UF + Säure). Da Harnstoff und Formaldehyd zudem vergleichsweise günstig auf dem Markt zu erhalten sind, kommen sie in der Industrie in großen Mengen zum Einsatz.

Der überaus positiven Verwendbarkeit von UF-Harzen als Kleb- und Baustoff steht die Gefahr der konstanten Formaldehydausdünstung sowie die Säure- und Basenunbeständigkeit gegenüber. Formaldehyddämpfe sind toxisch und stehen unter dem Verdacht, krebserregend zu sein. Die Hydrolyseempfindlichkeit von UF-Harzen durch Säuren oder Basen, verkleinert das Einsatzspektrum des Stoffes.

Wodurch zeichnen sich Duroplasten aus?

- bei Raumtemperatur hart und spröde
- erweicht beim Erhitzen nicht
- nicht verformbar
- bei hohen Temperaturen zersetzen sie sich (Pyrolyse)
- engmaschig miteinander vernetzt → es entsteht 1 großes Makromoleküle

Wann spricht man von Polykondensation?

Bei einer Polykondensation werden Monomere, die mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen, unter Abspaltung kleiner Moleküle (z.B. Wasser oder Halogenwasserstoff) zu Polymeren verknüpft. Bifunktionelle Monomere reagieren zu linearen Makromolekülen, während aus Monomeren mit mehr als zwei funktionellen Gruppen (oder mit funktionellen Gruppen, die mehrfach in Reaktion treten können - siehe Harnstoff) verzweigte oder vernetzte Makromoleküle entstehen.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[9]

Laut hessischem Lehrplan ist die Polykondensation, als Verknüpfung von Monomeren zu Makromolekülen, in der Qualifikationsphase 2 (im zweiten Halbjahr der elften Klasse) unter dem Gesamtthema „Synthetische Makromoleküle“ zu behandeln.

Bei der Estersynthese (aus einem Alkohol und einer Carbonsäure), die nach Lehrplan bereits in der Qualifikationsphase 1 (im ersten Halbjahr der elften Klasse) behandelt werden, handelt es sich ebenfalls um eine Kondensationsreaktion. So baut der Versuch (Polykondensation) auf dem Wissen der Schüler auf und bietet somit eine Wiederholung und Festigung bereits erworbenen Wissens.

Neben einem Polymerisations- und einem Polyadditionsversuch ist das Experiment zudem gut als Einstieg in das Thema Kunststoffe bzw. deren Synthese/Produktion geeignet.

Da Kunststoffe in einer Welt, die sich technisch stetig fortentwickelt, zunehmend an Bedeutung gewinnen und sie in nahezu jedem Lebensbereich des Menschen zu finden sind, enthält der Versuch zudem eine gewisse Alltagsrelevanz.

2 Aufwand

Aufgrund des geringen Aufwands kann der Versuch als Handversuch bezeichnet werden. Es bedarf nicht dem Aufbau großer Apparaturen, lediglich Reagenzglas und Reagenzglashalter sind nötig. Die eingesetzten Chemikalien sind nicht teuer und können deshalb gut in größeren Mengen im Schülerversuch eingesetzt werden. Die Entsorgung des ungiftigen Produkts erweist sich ebenfalls als unproblematisch.

3 Durchführung

Aufgrund des kunststofftypischen Reaktionsprodukts ist der Versuch sehr gut als Schülerversuch geeignet. Da mit Formaldehyd gearbeitet wird, muss im Abzug gearbeitet werden und die Schüler über dessen Toxizität aufgeklärt werden.

Da der Harnstoff-Formaldehyd-Lösung Salzsäure zugesetzt wird, ist das Reaktionsprodukt ebenfalls leicht sauer, sodass es von den Schülern nicht in die Hand genommen werden sollte (leichtes Berühren mit den Fingern dürfte jedoch unproblematisch sein). In jedem Fall ist das Gerüst des Produkts gut zu erkennen.

Der Lehrer könnte die Schüler bitten, ihre Versuchsbeobachtungen zu notieren und evtl. Fotos zu machen. Im Plenum könnte anschließend gemeinsam die Theorie zum Versuch besprochen werden.

4 Fazit

Der Versuch ist aufgrund der guten Einordnung in den Lehrplan, dem Aufbauen auf Vorwissen, sowie des visuell-eindrucksvollen Reaktionsprodukts gut als Schülerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle: Just, Manfred und Albert Hradetzkey: *Chemisches Schulexperiment* 4. Horri Deutsch Verlag. Frankfurt am Main **1978**. S. 425. Versuch 559.
- [2] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 6. Januar 2011)
- [3] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [4] Bayer, Walter: *Lehrbuch der organischen Chemie*. 24. Auflage. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004**. S. 353.
- [5] Siegfried Hauptmann: *Organische Chemie*, 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1985**, S. 737
- [6] Redelf Kraft: *Zur chemisch-technologischen Verwertung von gebrauchten Holzwerkstoffen und Holzrinden*, Cuvillier Verlag. **2006**, S. 34 f.
- [7] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/duropl.htm>
Titel: Duroplaste
Urheber: Mirjam Kratzert
Zugriff am: 6. Januar 2011
- [8] <http://www.chemie-schule.de/chemieOrganische/orgKap8-55-polykondensation-und-polyaddition.php>
Titel: Kunststoffe - Polykondensation und Polyaddition
Urheber: die Chemie-Schule
Zugriff am: 6. Januar 2011
- [9] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 6. Januar 2011)