Stickoxide und das Ostwald-Verfahren

Schwerpunktthemen: Chemisches Gleichgewicht und Protolysegleichgewichte

Salpetersäure gehört zu den drei weltweit am häufigsten produzierten Säuren und wird großtechnisch nach dem Ostwald-Verfahren hergestellt. Der überwiegende Anteil der Weltproduktion wird zur Herstellung von Düngemitteln (vor allem Ammoniumnitrat) und von Sprengstoffen verwendet. Aber auch in der Farbstoff- und der Kunststoffindustrie wird Salpetersäure eingesetzt. Wenngleich die Säure bereits im neunten Jahrhundert durch trockenes Erhitzen von Salpeter (Kaliumnitrat) mit Vitriol (Kupfersulfat) gewonnen werden konnte, entwickelte erst der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald Anfang des 20. Jahrhunderts ein großtechnisch einsetzbares Syntheseverfahren, das noch heute Anwendung findet.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Abbildung 1: Wilhelm Ostwald

Stickstoffmonooxid, der Ausgangsstoff der Salpetersäuresynthese wurde früher unter erheblichem Aufwand aus den Elementen gewonnen:

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Das Gleichgewicht der Reaktion ist temperturabhängig. Die Abhängigkeit des Volumenanteils an Stickstoffmonooxid von der Temperatur ist aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Material 1: Synthese von Stickstoffmonooxid aus den Elementen

1. Schritt:

Beim Ostwald-Verfahren wird zunächst Ammoniak mit Luftsauerstoff in exothermer Reaktion katalytisch oxidiert:

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

2. Schritt:

Stickstoffmonooxid reagiert mit Sauerstoff in einer Gleichgewichtsreaktion zu Stickstoffdioxid (Schritt 2a) und dieses dimerisiert im Anschluss ebenfalls in einer Gleichgewichtsreaktion zu Distickstofftetraoxid (Schritt 2b). Alle Reaktionsteilnehmer liegen im gasförmigen Zustand vor.

3. Schritt:

Im letzten Schritt reagiert das Distickstofftetraoxid in mehreren Teilschritten, die sich in folgender Gesamtgleichung zusammenfassen lassen:

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Material 2: Reaktionsschritte des Ostwald-Verfahrens

Freie Hansestadt Bremen Die Senatorin für Kinder und Bildung Schriftliche Abiturprüfung 2018

Salpetersäure findet als Basischemikalie vielfältige Verwendung. In Ludwigshafen befindet sich das größte zusammenhängende Chemieareal der Welt und der größte Verbundstandort der BASF. Die Gesamtzahl der Anlagen, die auf dem seit 1865 existierenden Produktionsgelände in Betrieb sind, beträgt etwa 200. Abgesehen von der Salpetersäure selbst, wird mit Hilfe von Salpetersäure von Elektrochemikalien für die Halbleiterindustrie über Aromastoffe in Zahncremes bis hin zu Ausgangsstoffen für Lacke, Farben und Klebstoffe und natürlich auch Pflanzenschutz- und Düngemitteln eine ungeheure Vielfalt an Produkten in Ludwigshafen fertiggestellt.

Material 3: Informationen zum Verbundstandort Ludwigshafen

Aufgaben:

- 1.1 Erläutern Sie die Begriffe "chemisches Gleichgewicht" und "Prinzip von Le Chatelier". Leiten Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier ab, ob es sich bei Reaktion (1) um eine endotherme oder um eine exotherme Reaktion handelt. (8 BE)
- 1.2 Geben Sie die Reaktionsgleichung für Schritt 2a des Ostwaldverfahrens an. Beurteilen Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier, wie sich eine Druckveränderung auf die Lage dieser Gleichgewichtsreaktion auswirken würde. (Material 2) (8 BE)
- 1.3 Geben Sie das Massenwirkungsgesetz für Schritt 2b des Ostwaldverfahrens an. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c, wenn ein Kolben mit einem Volumen von 1 Liter zu Beginn mit 0,2 mol Stickstoffdioxid befüllt war und sich nach Einstellung des Gleichgewichts 0,059 mol Distickstofftetraoxid und 0,086 mol Stickstoffdioxid im Gefäß befinden. (Material 2) (7 BE)
- 1.4 Begründen Sie, weshalb die Errichtung von Verbundstandorten sinnvoll ist. Geben Sie fünf unterschiedliche Aspekte an. (Material 3) (7 BE)

Aufgabe 1 Erwartungshorizont und Bewertung nach Anforderungsbereichen

Erwarteter Inhalt oder Lösungsskizze		Bewertung			
LIVVE			II	III	
1.1	Ein chemisches Gleichgewicht liegt vor, wenn ein Zustand erreicht ist, bei dem keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgt. Dieser Zustand ist jedoch kein Ruhezustand, vielmehr verlaufen Hin- und Rückreaktion mit der gleichen Geschwindigkeit, so dass makroskopisch im Gleichgewichtszustand keine Veränderungen feststellbar sind. Es handelt sich um ein sogenanntes dynamisches Gleichgewicht.	3	3	2	
	Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich ein Gleichgewicht, auf das durch Druck-, Konzentrations- oder Temperaturänderung ein Zwang ausgewirkt wird so, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert ist.				
	Bei einer Temperaturerhöhung wird diesem Zwang entgegengewirkt, indem Wärme verbraucht wird. Es findet also in diesem Fall eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der endothermen Reaktion statt. Da bei zunehmender Temperatur mehr NO gebildet wird, muss es sich bei der Hinreaktion von Gleichung (1) um eine endotherme Reaktion handeln. Die Rückreaktion ist folglich exotherm.				
1.2	Die Reaktionsgleichung des Schrittes 2a lautet wie folgt:	2	4	2	
	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt				
	Nach dem Prinzip von Le Chatelier gilt, dass sich das Gleichgewicht bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponenten durch Druckveränderung verschiebt. Bei Druckerhöhung wird dabei die Seite mit der kleineren Stoffmenge bevorzugt, da diese nach dem Avogadro-Gesetz das kleinere Volumen einnimmt.				
	Die Reaktion 2a weist eine größere Anzahl an gasförmigen Komponenten auf der Edukt- als auf der Produktseite auf. Es handelt sich folglich um eine Reaktion, deren Gleichgewichtslage druckabhängig ist. Eine Druckerhöhung würde eine Verschiebung zu Gunsten der Hinreaktion auf die Produktseite nach sich ziehen.				
1.3	Die Reaktionsgleichung des Schrittes 2b lautet:	3	4		
	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt				
	Daraus ergibt sich die Massenwirkungskonstante K _C zu:				

	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt			
	Durch Einsetzen der vorgegebenen Gleichgewichtskonzentrationen erhält man mit			
	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt			
	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt			
1.4	Im Verbund werden Produktionsanlagen, Energiefluss, Logistik und Infrastruktur miteinander vernetzt. Daraus ergeben sich unter anderem folgende Vorteile:		4	3
	 effiziente Produktionsanlagen: bspw. die Abwärme aber auch Nebenprodukte aus einem Produktionsprozess können in einem anderen Prozess am Standort genutzt werden 			
	 die Infrastruktur muss nicht an vielen Einzelstandorten aufge- baut werden, sondern kann von jedem Betrieb am Standort genutzt werden 			
	Kostenersparnis bei der Abfallaufbereitung aber auch bei der Entsorgung			
	Entlastung der Umwelt durch die Vermeidung langer Trans- portwege			
	 gezieltere Steuerung der Produktion und Möglichkeit flexibler auf Anforderungen des Marktes zu reagieren durch Vernetzung der Fabriken in einem Verbund 			
	 ständiger Wissensaustausch möglich, da das Knowhow vieler Mitarbeiter an einem Standort verknüpft wird 			
	Alternative Argumente sind möglich.			
		8	15	7

Quellen:

Bild:

http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/ostwald/ostwald.htm (letzter Zugriff: Januar 2018)

Informationen:

https://www.basf.com/de/company/investor-relations/basf-at-a-glance/verbund.html (letzter Zugriff: Januar 2018)

Asselborn, W./Jäckel, M./Risch, Dr. K.T. (Hrsg.): *Chemie heute SII Gesamtband*, Bildungshaus Schulbuchverlage, Braunschweig 2009

Riedel, E./Janiak, C.: Anorganische Chemie, De Gruyter; 9. Auflage, Berlin 2015

Ameisensäure zur Bekämpfung der Varroa-Milbe

Schwerpunktthema: Protolysegleichgewichte

Bienen leiden häufig unter dem Befall durch die Varroamilbe, die aus Asien eingeschleppt wurde. Die 1,7 Millimeter kleine Milbe ernährt sich vom Blut der Bienen. Über die Bisswunden können zusätzlich Viren auf die Biene übertragen werden, die eine Deformation der Flügel hervorrufen. Die Milbe befällt auch die Bienenlarven. Diese sind dann schon beim Schlüpfen aus den Waben geschwächt und sterben oft schon kurz danach.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Abb. 1: Varroa-Milbe

Imker setzen natürlich vorkommende organische Säuren wie Ameisensäure (Methansäure), Milchsäure oder Oxalsäure zur Bekämpfung der Milben ein. Die Milben sterben beim Kontakt mit der Säure ab. Bei korrekter Behandlung werden die Bienen hingegen nicht geschädigt. Die Ameisensäure kommt z.B. im Sekret der Ameisen, in Brennnesseln oder dem Gift von Bienen und Quallen vor. Sie kommt auch natürlich in geringen Mengen im Bienenhonig vor.

Gegen die Varroamilbe kann der Imker eine 60 % ige Ameisensäurelösung kaufen. Das Bedampfen mit Ameisensäure ist die einzige Möglichkeit auch die Larven in den Bienenwaben zu behandeln. Dazu wird die Ameisensäure in einen speziellen Verdampfer gegeben oder ein Schwammtuch wird mit einer Spritze mit Ameisensäure getränkt (siehe Abbildung) und auf oder unter den Bienenkasten gelegt.

Die Behandlung der Bienen muss im Winter außerhalb der Brutsaison nach der letzten Honigernte erfolgen. Die Ameisensäurekonzentration im Honig dann ist darauffolgenden Frühling geringfügig erhöht. Jedoch ist keine Veränderung des Honiggeschmacks festzustellen und es werden keine Grenzwerte überschritten. auch Behandlungszeitraum ist unbedingt einzuhalten, da es sonst zu höheren Rückständen an Ameisensäure im Honig kommt.

Behandlung der Bienen

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Ameisensäure

Formel: HCOOH

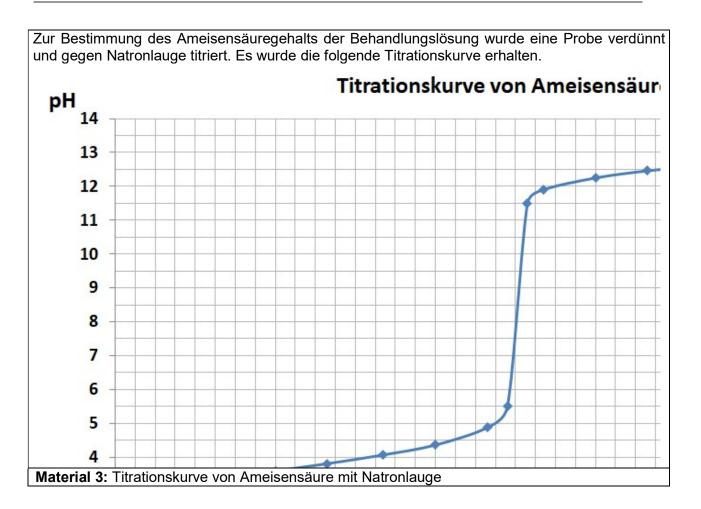
Gefahrensymbol:

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Konzentration der Lösung: 60 % m/V (Masse pro Volumen)

Material 1: Ameisensäuren zur Bekämpfung der Varroamilbe

Indikator	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbänderung			
Thymolblau	1,2 - 2,8	rot - gelb			
Methylorange	3,2 - 4,4	rot - gelb			
Methylrot	4,8 - 6,0	rot - gelb			
Thymolblau	8,0 - 9,6	gelb - blau			
Phenolphthalein	8,2 - 10,0	farblos - purpur			
Epsilonblau	12,0 -13,0	orange - violett			
Material 2: Umschlagsbereiche verschiedener pH-Indikatoren					



Aufgaben:

- 2.1 Beschreiben Sie das experimentelle Vorgehen bei der Titration einer Ameisensäurelösung mit Natronlauge. (4 BE)
- 2.2 Erklären Sie allgemein die Bedeutung des p K_s -Wertes und bestimmen Sie graphisch den Äquivalenzpunkt und den p K_s -Wert. Erklären Sie den Verlauf der Titrationskurve und begründen Sie, welchen Indikator Sie für die Titration wählen würden. (Material 2 und 3) (11 BE)
- 2.3 Geben Sie die Formelgleichung für die Umsetzung der Ameisensäurelösung mit Natronlauge an und berechnen Sie das Volumen der Natronlauge (c = 1 mol/l), das bei der Titration einer 5 ml-Probe der Ameisensäurelösung verbraucht wird. (Material 1) (7 BE)
- 2.4 Begründen Sie, welche Schutzmaßnahmen der Imker beim Umgang mit Ameisensäure treffen muss und nehmen Sie Stellung, ob der von behandelten Bienen erzeugte Honig noch als "Honig ohne fremde Zusätze" verkauft werden darf. (Material 1) (8 BE)

Aufgabe 2 Erwartungshorizont und Bewertung nach Anforderungsbereichen

Frws	Erwarteter Inhalt oder Lösungsskizze		Bewertung		
Z. Marteter militart eder Zeedingeennzze		I	II	III	
2.1	Eine Bürette wird über einen Trichter mit Natronlauge blasenfrei befüllt. In einem Erlenmeyerkolben wird eine bestimmte Menge der Ameisensäurelösung vorgelegt und mit Indikator versetzt. Unter ständigem Schwenken des Erlenmeyerkolbens oder Rühren mit dem Magnetrührer wird tropfenweise Natronlauge bis zum Farbumschlag zugegeben. Der Verbrauch an Natronlauge wird an der Bürette abgelesen. Die Beschreibung der Aufnahme einer Titrationskurve mit einem pH-Meter ist auch richtig.	4			
2.2	Der pK_s -Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante K_s und gibt die Stärke einer Säure an. Je größer die Säurekonstante K_s , desto niedriger ist der pK_s -Wert und desto stärker ist die Säure. Bei einer großen Säurekonstante liegt das Protolysegleichgewicht weit auf der Seite der korrespondierenden Base. Der Äquivalenzpunkt liegt bei $pH = 8,2$ und 10 ml zugegebener Natronlauge. Der pK_s -Wert am Halbäquivalenzpunkt liegt bei $pH = 3,8$ und 5 ml zugegebener Natronlauge. Zunächst steigt die Kurve an, da ein Teil der Ameisensäure mit der Natronlauge zu Natriumformiat (HCOONa) reagiert. Um den pK_s -Wert ändert sich der pH -Wert kaum, da ein Puffer aus Ameisensäure und Natriumformiat vorliegt. Schließlich ist jedoch die Pufferkapazität erschöpft und es ist am Äquivalenzpunkt bei 10 ml ist ein markanter Anstieg des pH -Wertes zu beobachten. Die Säure liegt nun vollständig deprotoniert vor. Da die Titrationskurve am Äquivalenzpunkt den steilen Anstieg der Kurve im basischen Bereich aufweist, muss ein Indikator mit Umschlagspunkt im Basischen verwendet werden. Es kommen also Phenolphthalein und Thymolblau in Frage. Epsilonblau schlägt zwar auch im Basischen um, ist aber dennoch nicht geeignet, da der Indikator erst zwischen $pH = 12$ und 13 im flachen Bereich der Titrationskurve umschlägt.	3	8		
2.3	HCOOH + NaOH → HCOONa + H ₂ O	2	4	1	
	Gegeben: M(HCOOH) = 46,03 g/mol; V(HCOOH) = 5 ml; c(NaOH) = 1 mol/l Konzentration: 60 % \Longrightarrow 60 g pro 100 ml $c(HCOOH) = \frac{\frac{60 g}{46,03 g/mol}}{0.1 l} = 13,03 mol/l$ Gesucht: V(NaOH)				

$\frac{n(NaOH)}{n(ON)} = \frac{1}{1}$ $c(NaOH) \cdot V(NaOH) = c(HCOOH) \cdot V(HCOOH)$ $V(NaOH) = \frac{c(HCOOH) \cdot V(HCOOH)}{c(NaOH)} = \frac{13,03 \frac{mol}{l} \cdot 0,005 \ l}{1 \ mol/l} = 0,065 \ l = 65 \ ml$ Es werden 65 ml NaOH zur Titration von 5 ml der Ameisensäurelösung verbraucht.			
Der Imker sollte eine Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen, da er sich sonst die Augen und die Haut verätzen könnte. Vor allem beim Hantieren mit der Spritze könnte etwas danebenspritzen bei unsachgemäßer Handhabung oder falls die Spritze defekt ist. Es ist auch ratsam einen Eimer mit Wasser bereitzustellen, um eventuell betroffene Hautstellen schnellstmöglich zu reinigen. Der Honig von behandelten Bienen kann als "Honig ohne fremde Zusätze" verkauft werden, da es sich bei Ameisensäurelösung zwar um eine Chemikalie handelt, die in der Fabrik künstlich hergestellt wurde, aber sie kommt auch natürlich z.B. in Brennnesseln und selbst im Bienengift vor. Außerdem kommen auch natürlicherweise im Bienenhonig geringe Mengen an Ameisensäure vor. Im behandelten Honig ist der Ameisensäuregehalt zwar geringfügig erhöht, aber es kommt zu keiner geschmacklichen Veränderung und es werden auch keine Grenzwerte überschritten. Allerdings muss ein bestimmter Zeitraum zur Behandlung eingehalten werden, da der Honig sonst erhöhte Mengen an Ameisensäure aufweisen könnte. Alternative Lösungen und anderslautende Argumentationen sind auch möglich.	1	3	4
	10	15	5

Quellen:

Rilder:

https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10247938 (letzter Zugriff: Januar 2018) http://www.members.aon.at/harald_schrenk/downloads/VB_AS_Info.pdf (letzter Zugriff: Januar 2018)

Informationen:

Titrationskurve der Ameisensäure selbst erstellt nach den Werten aus

Brückl, Edgar; Prof. Eisner, Werner et al.: *Elemente Chemie 2*, Ernst Klett Verlag, Stuttgart, 2010, S.219 (Abbildung bearbeitet)

https://www.andermatt-

biovet.de/media/downloads/1069/Sicherheitsdatenblatt FORMIVAR 60 DE.pdf.

http://www.chemieunterricht.de/dc2/indikator/indi02a.htm (letzter Zugriff: Januar 2018)

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_10/vlu/sb_indikato ren.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_10/kap10_9kap10_9b.vscml.html (letzter Zugriff: Januar 2018)

https://www.agroscope.admin.ch/dam/agroscope/en/dokumente/themen/nutztiere/bienen/sen s98.pdf.download.pdf/sens98 e.pdf (letzter Zugriff: Januar 2018)

Biopolymere in der Medizintechnik

Schwerpunktthema: Kunststoffe

Biologisch abbaubare Polymere erfahren zunehmend größere Bedeutung in Forschung, Industrie, Medizin und Alltag. Dies basiert einerseits auf der Tatsache, dass mit der Zunahme der Entwicklung und Herstellung von Kunststoffprodukten sich das Entsorgungsproblem dramatisch verstärkt und andererseits, dass bislang zum größten Teil Erdöl als Rohstoff verwendet wird. Daher werden Alternativen für Rohstoffquellen sowie biopolymerbasierte Werkstoffe erforscht.

Der Einsatz von Polymilchsäure (PLA) und Polyglycolsäure (PGA) ist von besonderem Interesse, da sie als Ersatz für herkömmliche Kunststoffe wie Polypropen (PP) oder Polystyrol (PS) verwendet werden können.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Abbildung 1: Chirurgisches Nahtmaterial

Vielversprechende Einsatzmöglichkeiten für biologisch abbaubare Polymere gibt es auch in der Medizintechnik, hier liegt ein Hauptanwendungsgebiet bei Wundverschluss- und Nahtmaterialien, aber auch neuen Darreichungsformen von Medikamenten.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Ausschnitt aus der Strukturformel von Polymilchsäure

Milchsäure kann zu Polymilchsäure (PLA) reagieren.

Material 1: Informationen zu Synthese und Strukturformel von Polymilchsäure

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Mithilfe des Schmelzspinnverfahrens können aus einer erhitzten PLA-Schmelze Fäden hergestellt werden. Beim Verstrecken verändern die Fasern durch die Einwirkung von Zugkräften ihre Molekülstruktur und Reißfestigkeit:

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Schematische Darstellung der Molekülstruktur einer unverstreckten (oben) und verstreckten Faser (unten).

Material 2: Schmelzspinnverfahren und Informationen zum Verstrecken von Kunststofffasern

PLA und PLA-Mischungen sind seit Jahren als Spezialpolymere im medizinischen Bereich und in zunehmendem Maße als Verpackungs- und Faserwerkstoff etabliert.

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Material 3: Informationen zur Verwendung von PLA und der Stoffkreislauf der Polymilchsäure

Polyglycolsäure (PGA), ist ein weiterer Kunststoff, der in der Medizintechnik Anwendung findet, da seine Abbauprodukte bioresorbierbar sind.

Er besteht aus dem Monomer Glycolsäure: HOCH2-COOH

Poly(lactid-*co*-glycolid) (PLGA) ist ein Copolymer aus den Monomeren Milchsäure und Glycolsäure, wobei das Verhältnis zwischen beiden Monomeren variieren kann. PLGA findet Anwendung bei Tablettenüberzügen von sogenannten Retard Arzneimitteln. Der Begriff Retard (engl. *to retard* – verzögern) bedeutet, dass sich die Tabletten verzögert auflösen.

Blutdruckregulierende Arzneimittel oder Hormone wären in hoher Konzentration für den menschlichen Körper gefährlich, daher werden sie oft als Retard Arzneimittel verabreicht. Für den Patienten hat dies zusätzlich den Vorteil, dass die Einnahme nur einmal am Tag erfolgt. Es ist allerdings nicht erlaubt, die Tabletten vor dem Einnehmen in der Mitte durch zu brechen.

Material 4: Informationen zu PGA und PLGA

Aufgaben

- 3.1 Erläutern Sie das Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von Kunststofffasern. Begründen Sie, weshalb sich PLA für dieses Verfahren eignet. Entwickeln Sie eine Hypothese zu der unterschiedlichen Reißfestigkeit unverstreckter und verstreckter Fasern (Material 1 und Material 2). (10 BE)
- 3.2 Erläutern Sie den Begriff der Nachhaltigkeit am Beispiel des Einsatzes von PLA (Material 3). Erläutern Sie dabei den Begriff "biologisch abbaubar". **(7 BE)**
- 3.3 Beschreiben Sie unter Angabe der Strukturformelgleichung die Verknüpfungsreaktion von drei Glycolsäure-Molekülen und benennen Sie die Polyreaktion. (Material 4) **(7 BE)**
- 3.4 Geben Sie einen möglichen Strukturformelausschnitt für PLGA an. Erläutern Sie seinen Einsatz bei Retard Arzneimitteln. (Material 1 und 4) (6 BE)

Aufgabe 3 Erwartungshorizont und Bewertung nach Anforderungsbereichen

Erwarteter Inhalt oder Lösungsskizze		Bewertung		
		II	III	
3.1 Der Kunststoff erweicht und kann mithilfe der Spinnpumpe durch die Spinndrüsen gepumpt werden. Bei der anschließenden Abkühlung werden die entstandenen Fäden mithilfe der sich erneut ausbildenden zwischenmolekularen Kräfte in ihrer Form stabilisiert. Durch die einwirkenden Zugkräfte beim Verstrecken werden die in den Fasern amorph vorliegenden Moleküle parallel ausgerichtet. PLA gehört zu den Thermoplasten. Beim Erwärmen werden die zwischenmolekularen Kräfte teilweise überwunden und die linearen Moleküle können aneinander vorbeigleiten. Verstreckte Fasern besitzen eine höhere Reißfestigkeit als unverstreckte Fasern. Durch die parallele Anordnung der linearen Moleküle ist die Wirksamkeit der zwischenmolekularen Kräfte in Zugrichtung der Faser größer als bei den unverstreckten Fasern, in denen ein höherer Anteil der Polymerketten amorph vorliegt.	1	7	2	
PLA ist zum einen ein biobasierter Kunststoff, da das Monomer Milchsäure durch Fermentation von Getreide und Zucker hergestellt wird. PLA wird somit aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Milchsäure wird durch Polykondensation zu PLA umgesetzt, aus dem nun bspw. Verpackungsmaterialien hergestellt werden können. Nach Verbrauch kann PLA durch Enzyme wieder in Milchsäure aufgespalten werden. Die Milchsäure kann durch bakteriellen Abbau weiter zu Wasser und Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden und ist damit biologisch abbaubar. Wasser und Kohlenstoffdioxid sind Ausgangsstoffe für die Photosynthese, die die erneute Produktion von Getreide ermöglichen. Es liegt ein Kreislaufsystem vor, bei dem kein Abfall entsteht. Daher ist die Verwendung von PLA nachhaltig.	3	4		
3.3 Es handelt sich um eine Polykondensation.	4	3		
Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt				
PGA ist ein Polyester. Glycolsäure enthält eine Carboxylgruppe und eine Hydroxylgruppe. Deshalb können Glycolsäure-Moleküle unter Bildung einer Esterbindung miteinander reagieren. Die Säuregruppe dient dabei als Katalysator.				
3.4 Mögliche Darstellung eines Strukturformelausschnitts für PLGA:		3	3	
Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt				
Es handelt sich um einen Kunststoff, der sich durch Hydrolyse im Körper langsam zersetzt, dadurch wird nicht sofort der gesamte Wirkstoff freigesetzt. Die Tablette löst sich langsam über einen längeren Zeitraum auf. Wenn man die Tablette zerbricht, wäre dieser Effekt aufgehoben, der gesamte Wirkstoff würde freigesetzt werden, was eine zu hohe Konzentration zur Folge hätte.				
Verteilung der insgesamt 30 Bewertungseinheiten auf die Anforderungsbereiche		17	5	

Quellen:

Duvinage, Harmsen et. al., Von Mulchfolien bis zu Nahtmaterialien, PdN, 8/62, 2013, S. 41-49. Vetter, Storsberg: Polymere in der Medizin, PdN, 5/63, S. 5-11.

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3834.pdf, S. 4 (letzter Zugriff Januar 2018)

Chirurgisches Nahtmaterial: https://sinorgmed.en.alibaba.com (letzter Zugriff Januar 2018)

Polyurethane - vielseitige Kunststoffe

Schwerpunktthema: Kunststoffe

(PUR) Polyurethan wurde erstmals 1937 durch Arbeitsgruppe um Otto Bayer in den Labors der I.G. Farben in Leverkusen hergestellt. Bedingt durch die Rohstoffknappheit im Zweiten Weltkrieg entwickelte sich der Markt für Polyurethan zunächst sehr langsam. Jedoch lassen sich die Eigenschaften der Polyurethane durch die Variation der Ausgangsstoffe präzise steuern, so dass sie heute aus unserem Alltag nicht mehr Abb. 1: Otto Bayer 1952 wegzudenken sind. 2011 betrug die Produktion allein in

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Deutschland knapp 1 Million Tonnen. Aus Polyurethan werden u.a. Matratzen, Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuche, Fußböden, Dämmstoffe, Lacke, Klebstoffe, Dichtstoffe, Skier, Autositze, Laufbahnen in Stadien, Armaturenbretter und latexfreie Kondome hergestellt.

Heute werden UV-stabile Lacke für die Automobil- und Möbelindustrie aus Polyolen wie 1,4-Butandiol und Diisocyanaten wie Hexan-1,6-diisocyanat (HDI) hergestellt.

Jedoch basiert die Mehrheit der heute verwendeten Polyurethane auf aromatischen Di- oder Triisocyanaten, die mit Polyolen umgesetzt werden. Als Diole werden fast ausschließlich Polyether (a) oder Polyester (b) mit endständigen OH-Gruppen verwendet. Häufig werden auch Triole wie Glycerin (Propan-1,2,3-triol) eingesetzt. Diese Polyurethane haben dann deutlich andere Eigenschaften wie die auf Diolen basierenden Polyurethane.

Polyurethane werden häufig geschäumt eingesetzt z.B. Hartschäume zum Dämmen oder Weichschäume für Polstermöbel oder Schwämme. Während bei ersteren häufig ein niedrig siedendes **Abbildung** aus Lösungsmittel wie Pentan zum Reaktionsgemisch zufügt, wird für urheberrechtlichen die Herstellung von Weichschwämmen häufig Wasser zum Gründen entfernt Aufschäumen Beide Reaktionen zugesetzt. finden bei Raumtemperatur statt und in beiden Fällen erwärmt sich die Reaktionsmischung. Material 2: Aufschäumen von Polyurethanen Haushaltsschwämme aus Polyurethan

Moderne Polyurethane können zugleich die Eigenschaften von Thermoplasten und Elastomeren vereinen. Sie werden als thermoplastische Polyurethan-Elastomere bezeichnet. Ein Beispiel hierfür sind die sogenannten Elastollane®. Sie sind elastisch und dennoch formstabil und werden z.B. für die Herstellung von Schuhsohlen, die Ummantelung von Kabeln oder für Bauteile von Autos wie die Seitenteile beim Citroën Cactus (siehe Abbildung) eingesetzt.

Je nach eingesetztem langkettigem Diol unterscheiden sich die entstehenden Elastomere in ihren Eigenschaften: Elastomere mit Polyestern weisen im Gegensatz zu solchen mit Polyethern eine bessere Beständigkeit gegenüber Mineralölen auf. Elastomere mit Polyetherketten sind hingegen hydrolysebeständiger als solche mit Polyesterketten. Während Elastomere mit Polyesterketten auch in der Wärme unter Belastung noch ihre Form beibehalten, weisen Elastomere mit Polyetherketten eine geringere Wärmeformbeständigkeit auf. Dafür bleiben sie auch in der Kälte noch flexibel.

Citroën Cactus

Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt

Material 3: Informationen zu thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren wie Elastollan®

Aufgaben:

- 4.1 Geben Sie die Reaktionsgleichung unter Verwendung von Strukturformeln für die Herstellung des Polyurethans aus 1,4-Butandiol und HDI an. Benennen Sie die vorliegende Polyreaktionsart und geben Sie eine Definition dafür an. (Material 1) (6 BE)
- 4.2 Vergleichen Sie die jeweils unterschiedlichen räumlichen Strukturen der Polyurethane aus HDI und 1,4-Butandiol sowie HDI und Glycerin. Leiten Sie die unterschiedlichen thermischen und mechanischen Eigenschaften der beiden Polyurethane ab. Benennen Sie die jeweiligen Kunststofftypen. (Material 1) (8 BE)
- 4.3 Vergleichen Sie die Vorgänge beim Aufschäumen bei Weich- und Hartschäumen und geben Sie die Reaktionsgleichungen für stattfindende Reaktionen an. (Material 2) (7 BE)
- 4.4 Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften der Elastollane mit unterschiedlichen Diolen (Polyetherketten oder Polyesterketten) auf molekularer Ebene. (Material 1 und 3) (9 BE)

Aufgabe 4 Erwartungshorizont und Bewertung nach Anforderungsbereichen

Erwa	Erwarteter Inhalt oder Lösungsskizze	Bewertung			
LIWE			II	Ш	
4.1	Abbildung aus urheberrechtlichen Gründen entfernt	2	4		
	Es handelt sich um eine Polyaddition, da zwei unterschiedliche Monomere als Edukte vorliegen und kein kleines Molekül wie bei der Polykondensation abgespaltet wird.				
4.2	Wird 1,4-Butandiol und HDI im Verhältnis 1:1 umgesetzt, entsteht ein Thermoplast. Die linearen Polyurethanmoleküle werden nur durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, so dass das dieser Kunststofftyp schnell beim Erwärmen schmilzt und leicht verformbar ist. Wird HDI mit Glycerin umgesetzt, so entsteht entweder ein Elastomer oder ein Duroplast. Beide weisen durch Elektronenpaarbindungen eine Raumetzstruktur auf, die beim Duroplasten jedoch engmaschiger ist. Beide Kunststofftypen zersetzten sich beim Erwärmen.	6	2		
4.3	Weichschäume: Beim Aufschäumen mit Wasser findet eine exotherme chemische Reaktion des Isocyanats mit Wasser statt. Dabei wird CO_2 gebildet. Es muss ein Überschuss an Diisocyanat bei der Reaktion vorliegen, da ein Teil mit dem Wasser reagiert. $R-NCO+H_2O \rightarrow R-NH_2+CO_2$ Hartschäume: Bei der Bildung des Polyurethans wird durch die exotherme Reaktion Wärme freigesetzt. Das leicht siedende Lösungsmittel verdampft und schäumt das Polyurethan auf. Es ist kein Überschuss an Diisocyanat nötig, da keine chemische Reaktion zur Schaumbildung stattfindet, sondern die Schaumbildung physikalisch durch Verdampfen erfolgt.	2	3	2	
4.4	Elastollane mit Polyesterketten weisen eine gute Wärmeformbeständigkeit auf, da dort aufgrund der starken Polarisierung der Carbonyl- bzw. Estergruppe Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusätzlich zu den Van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten und für einen stärkeren Zusammenhalt im Vergleich zu den Polyetherketten verantwortlich sind. Bei den Polyetherketten treten fast nur die schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf, was auch bei Kälte zu einer hohen Flexibilität		5	4	

Freie Hansestadt Bremen Die Senatorin für Kinder und Bildung Schriftliche Abiturprüfung 2018

	10	14	6
Andere alternative Erklärungen mit schlüssiger Argumentation auf der Ebene der molekularen Wechselwirkungen sind auch möglich.			
führt. Während die Estergruppen leichter durch Wasser hydrolysiert werden können, sind die Ethergruppen beständiger. Dafür werden die Polyesterketten aufgrund der polaren Estergruppen kaum von Mineralölen angegriffen, während das unpolare Mineralöl leicht in die Elastollane mit den ebenfalls relativ unpolaren Polyetherketten eindringen kann, was möglicherweise zum Quellen führt.			

Quellen:

Bilder:

Von Bayer AG -

http://press.bayer.com/baynews/baynews.nsf/id/Historical_Photos_e?opendocument, Gemeinfrei, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=36494232 (letzter Zugriff: Januar 2018)

Von Moebius1 - Eigenes Werk, CC BY-SA 3.0,

https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8249615 (letzter Zugriff: Januar 2018) http://www.citroen.co.nz/showroom/the-citroen-c4-cactus/ (letzter Zugriff: Januar 2018)

Informationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Otto_Bayer (letzter Zugriff: Januar 2018)

https://de.wikipedia.org/wiki/Polyurethane (letzter Zugriff: Januar 2018)

Müller, M.: *Kunststoffe aus Makromolekülen*, Bayer, 1995, S. 69 ff. Im Internet aufrufbar unter: http://docplayer.org/29365855-Kunststoffe-aus-makromolekuelen.html (letzter Zugriff: Januar 2018)

http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:/publish/content/group/News_und_Medien/Spezialelastomere/Thermoplastische-Polyurethan-Elastomere_DE.pdf (letzter Zugriff: Januar 2018)

http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en_GB/function/conversions:/publish/content/group/Arbeitsgebiete_und_Produkte/Thermoplastische_Spezialelastomere/Infomaterial/elast ollan verarbeitung de.pdf

(letzter Zugriff: Januar 2018)