
Kunst- und Farbstoffe

Jonathan Pagelsdorf



Inhaltsübersicht

1. Kunststoffe

1. Struktur und Eigenschaften
2. Synthese von Kunststoffen
 - Polykondensation
 - Radikalische Polymerisation
3. Klausuraufgabe

2. Farbstoffe

1. Allgemeines
2. Struktur und Farbigkeit
3. Synthese von Farbstoffen
4. Absorptionsspektren
5. LAMBERT- BEERsches Gesetz
6. Klausuraufgabe

Kunststoffe

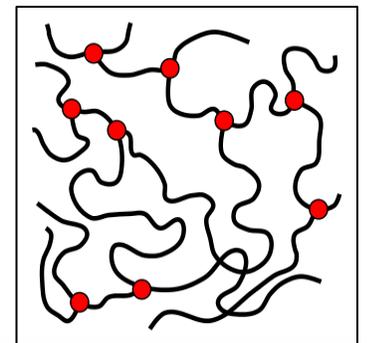
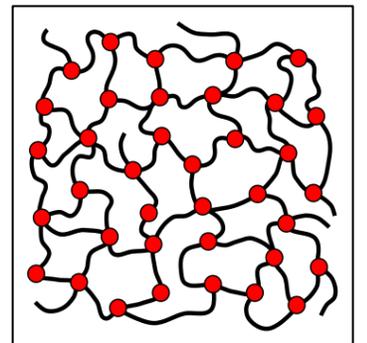
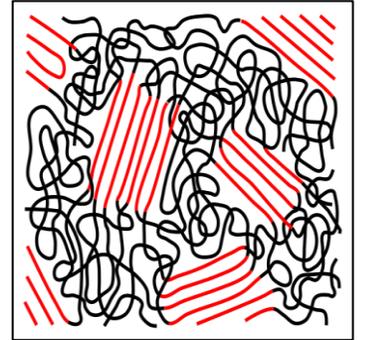
(Polymere)



1.1 Struktur und Eigenschaften

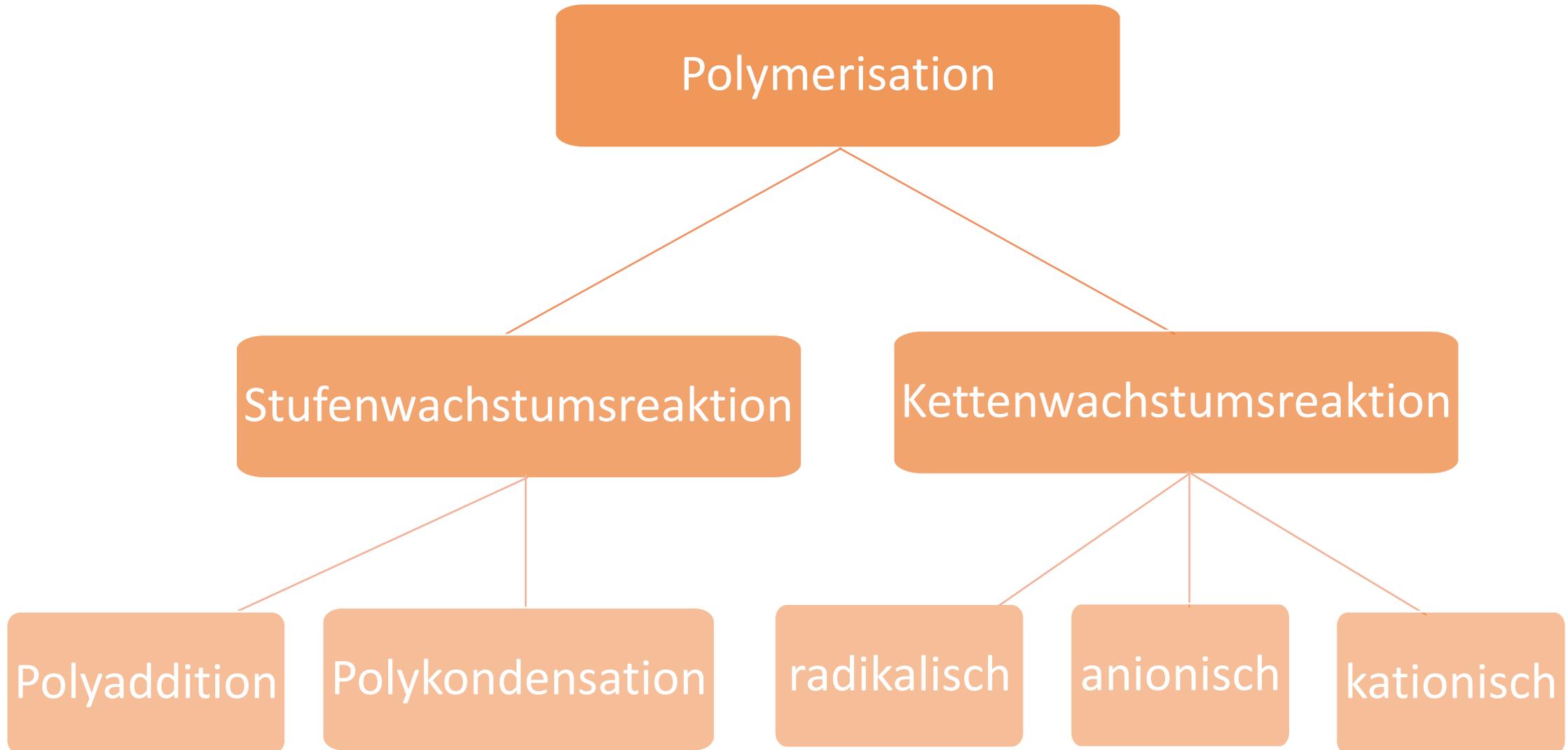
Man unterscheidet drei Typen von Polymeren, je nach ihren Eigenschaften im Bezug auf mechanische und thermische Belastung:

- Thermoplast:
 - Wird beim Erwärmen weich bis zähflüssig
 - Langkettige, wenig verzweigte Makromoleküle
 - Es wirken van-der-WAALS-, Dipol-Dipol-, Wasserstoffbrückenbindungskräfte
 - Verarbeitung im zähflüssigen Zustand → Spritzgießen
- Duroplast:
 - Können sehr heiß werden ohne zu verformen
 - Polymere sind über Elektronenpaarbindung netzartig *engmaschig* verknüpft
 - Nicht plastisch verformbar, lassen sich mechanisch aber gut bearbeiten
- Elastomer:
 - Bei mechanischer Belastung geben sie nach, gehen aber anschließend in ihre Ausgangsform zurück
 - Polymere sind über Elektronenpaarbindung netzartig *weitmaschiger* verknüpft
 - Bei Belastung werden die Molekülketten gestaucht oder gestreckt; über die Verknüpfungspunkte bleiben sie jedoch verbunden. Reißen aber bei zu hoher Belastung.





1.2 Synthese von Kunststoffen





1.2 Synthese von Kunststoffen

Stufenwachstumsreaktion

- Monomere mit min. 2 funktionellen Gruppen, die unabhängig reaktiv sind
- Erst bilden sich Di-, Tri-, Oligomere
- Erst wenn fast alles umgesetzt wurde entstehen die Polymere
- Es gibt keine Abbruch-Rxn.
- Es braucht keinen Initiator
- $M + M = P_2$ $P_2 + M = P_3$
 $M + M = P_2'$ $M + M = P_2''$
 $P_2 + P_3 + P_2' + P_2'' = P_9$

Kettenwachstumsreaktion

- Es erfolgt eine Start-Rxn. (Initiatorbildung)
- Fortwährende Anbindung von Monomeren an die Kette → immer nur ein aktives Ende an der Kette
- $M + M = P_2$
 $P_2 + M = P_3$
 $P_3 + M = P_4 \dots$



1.2 Synthese von Kunststoffen

Polymere werden aus mehreren Monomeren gebildet, dabei bestimmen die Monomere die Art der Reaktion:

1. Polymerisation:

- Geht von ungesättigten Monomeren aus
- Verläuft als Kettenreaktion
- Linear, wenig verzweigte Kette → thermoplastische Eigenschaften

2. Polykondensation:

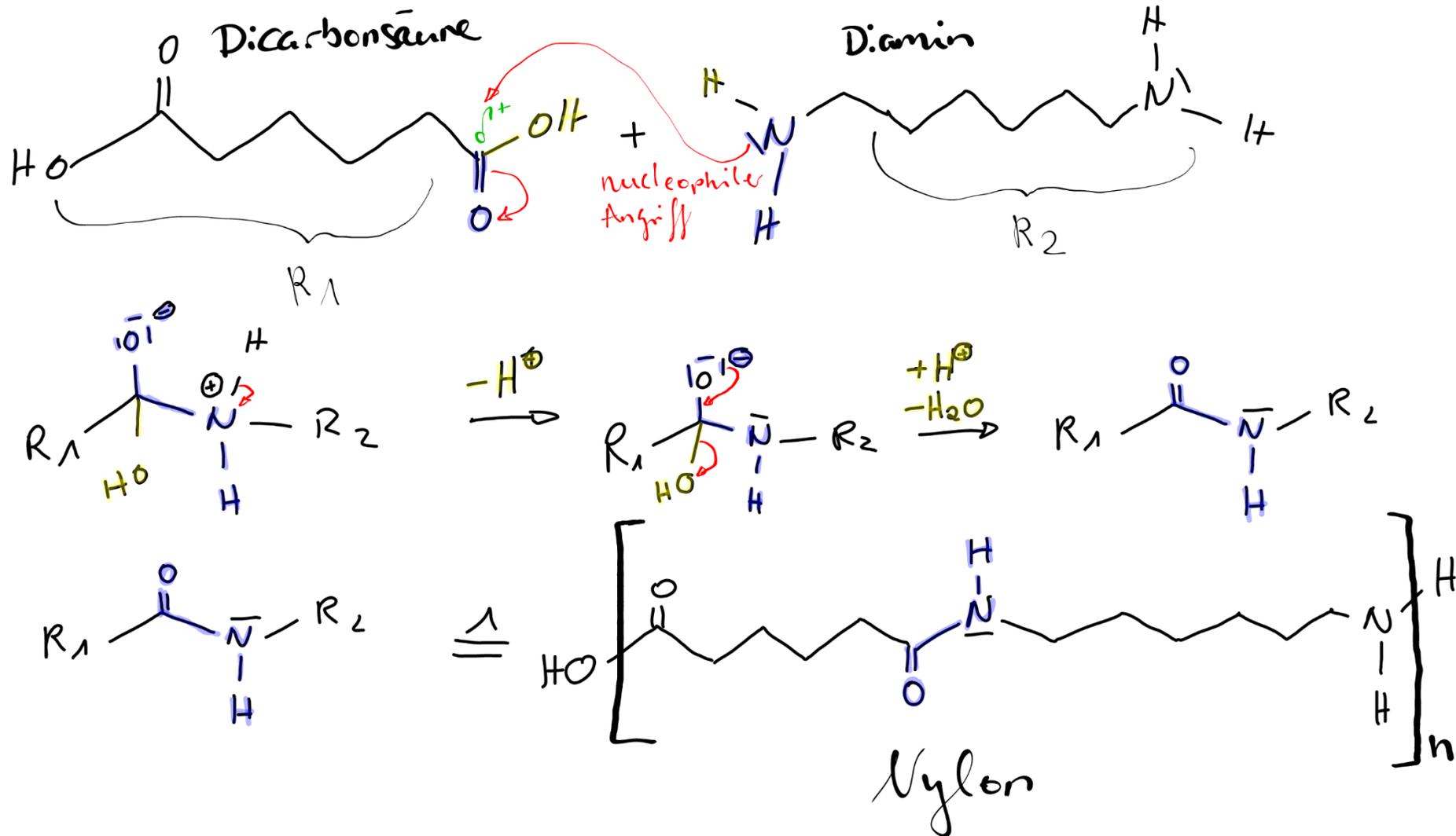
- Monomere mit 2 funktionellen Gruppen (-OH, -NH₂, -COOH)
- 2 funktionelle Gruppen reagieren miteinander, ein kleineres Molekül wird abgespalten (z.B. H₂O)
- 2 funktionelle Gruppen: lineare Monomere → thermoplastische Eigenschaften
- 3 funktionelle Gruppen: vernetzte Monomere → duroplastische Eigenschaften

3. Polyaddition:

- Monomere, deren funktionelle Gruppen auch Additionsreaktionen eingehen können
- Funktionelle Gruppen müssen über Doppelbindungen verfügen (-NCO)



1.2 Synthese von Kunststoffen - Polykondensation



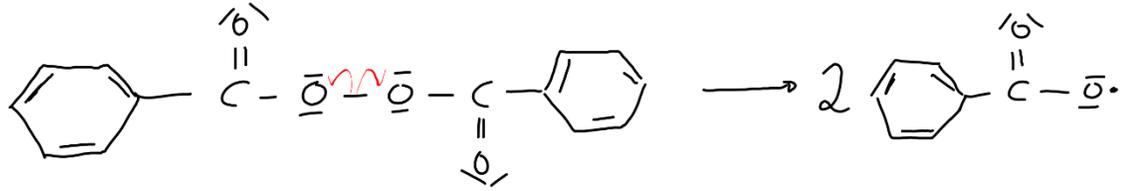
Polyester,
Polycarbonate,
Polyamide, ...

Monomere für
Polykondensate haben
meist 2-3 funktionelle
Gruppen:

- Bifunktional →
kettenförmig
- Trifunktional →
netzartig

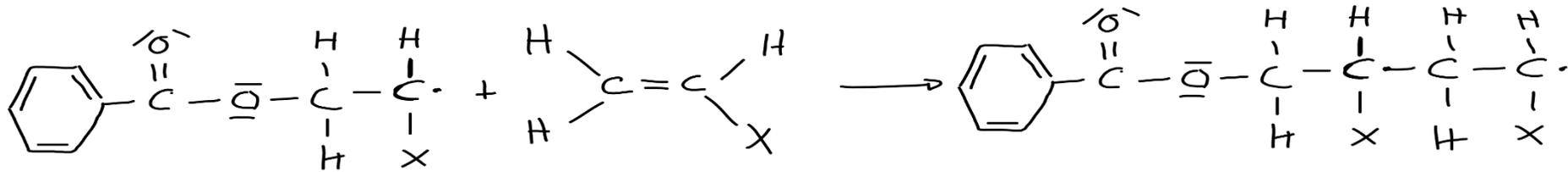
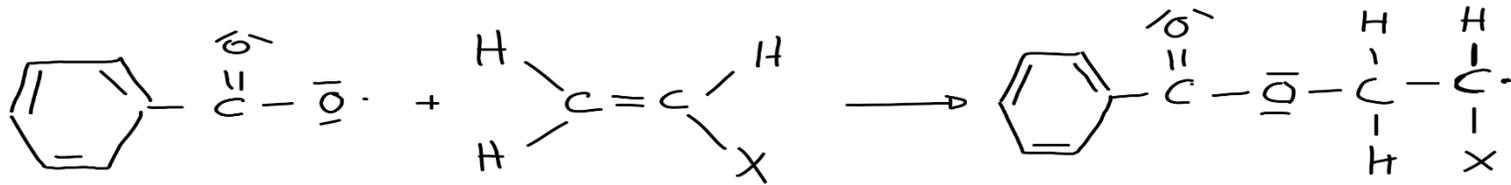
1.2 Synthese von Kunststoffen – radikalische Polymerisation

Kettenstart: verläuft über ein Starterradikal

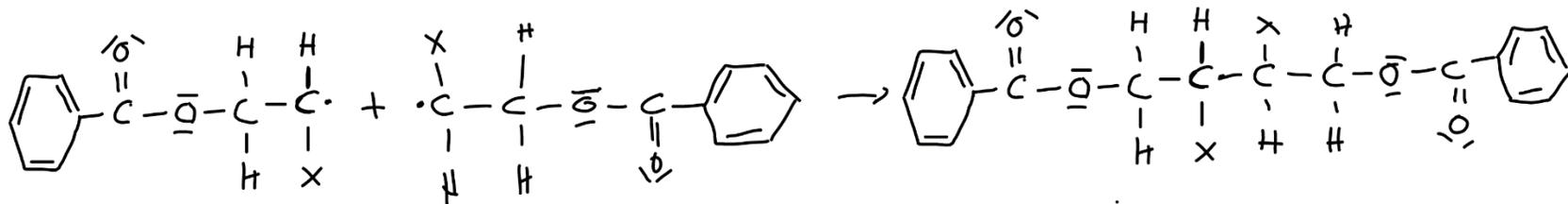


- X = -H
- X = -Cl
- X = -CH₃
- X = -COO-CH₃
- X = 

Kettenreaktion:



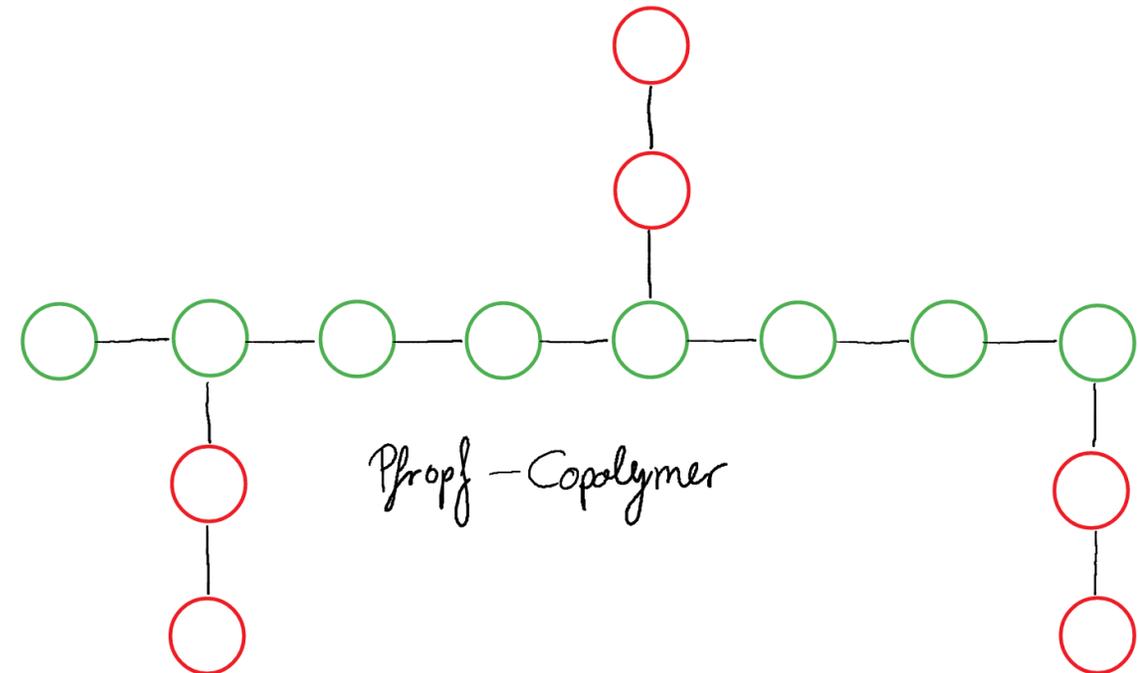
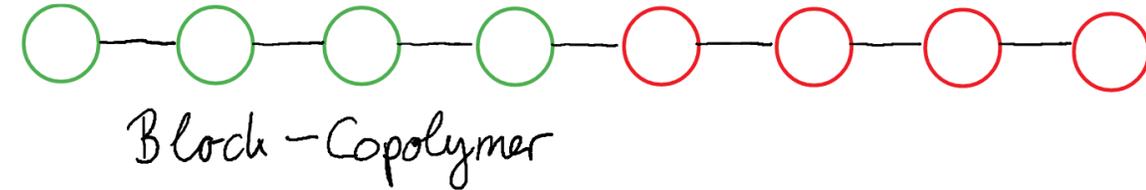
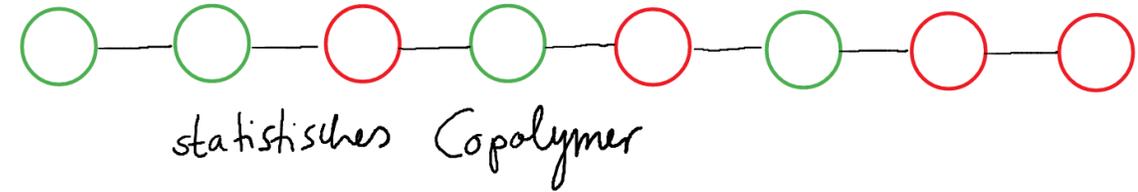
Kettenabbruch:





1.2 Synthese von Kunststoffen - Copolymere

- Bildung eines Polymers aus 2 oder mehreren Monomeren nennt man Copolymerisation
- Dadurch lassen sich die Eigenschaften eines Polymers gezielt steuern





3. Klausuraufgabe

Abiturprüfung 2017

Chemie, Leistungskurs

Aufgabenstellung:

Herstellung und Eigenschaften von Kunststoffen für den 3D-Druck

1. Geben Sie die Reaktionstypen bzw. -schritte zur Synthese von ABS aus den Ausgangsstoffen in den entsprechenden Kästen der schematischen Übersicht (Abbildung 2) an. Stellen Sie die Reaktionsgleichung zur Synthese von Acrylnitril aus Cyanwasserstoff und Ethin auf. Erläutern Sie den Ablauf dieser Reaktion in Einzelschritten mithilfe von Strukturformeln. *(18 Punkte)*

3. Klausuraufgabe

Aufgabe 1:

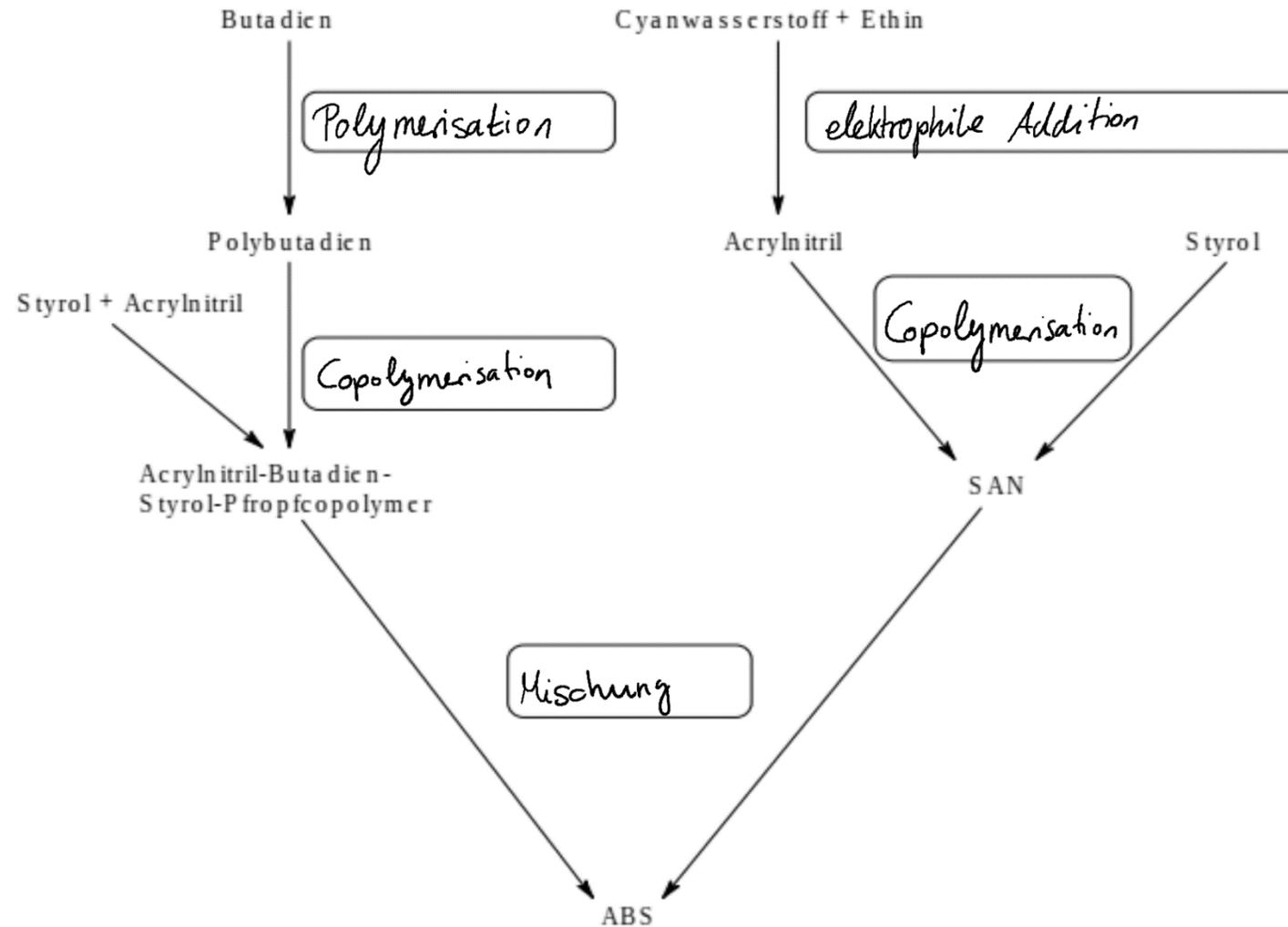
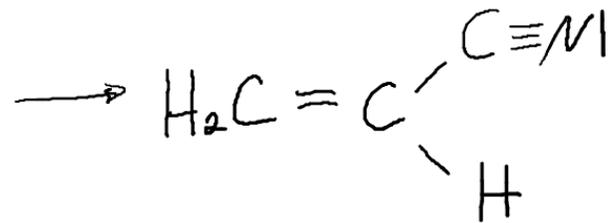
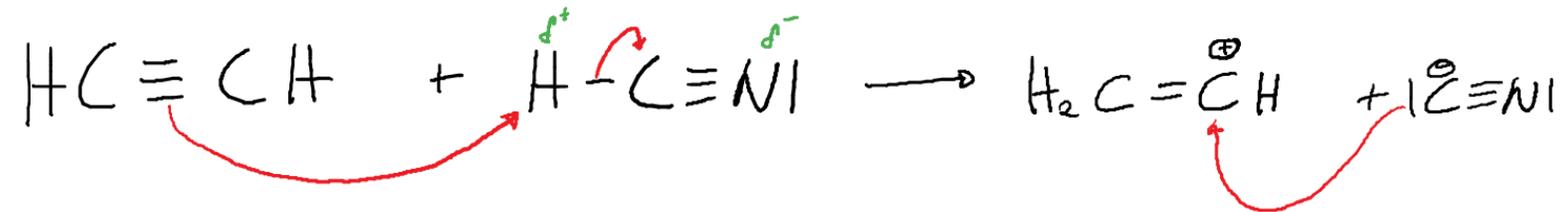


Abbildung 2: Schematische Übersicht über die Herstellung von ABS



3. Klausuraufgabe

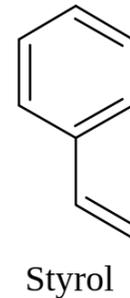
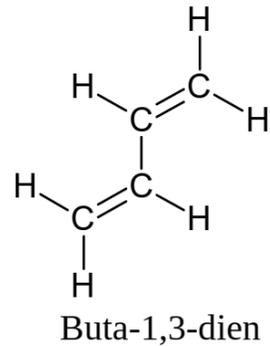
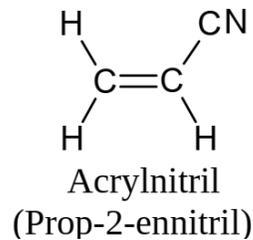




3. Klausuraufgabe

2. Erläutern Sie unter Angabe des Reaktionstyps die einzelnen Reaktionsschritte für die Bildung von SAN aus Styrol und Acrylnitril, auch mithilfe von vereinfachten Strukturformeln. Nennen Sie weitere Produkte, die bei der Synthese von SAN auftreten können. Erläutern Sie anhand möglicher Wechselwirkungen zwischen den SAN-Molekülen dessen Eigenschaften beim Erwärmen. (18 Punkte)

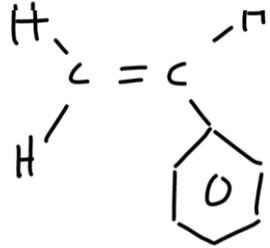
Zusatzinformationen:



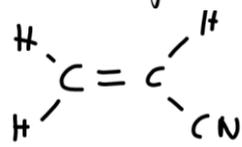
3. Klausuraufgabe

Aufgabe 2:

radikalische Polymerisation



Styrol

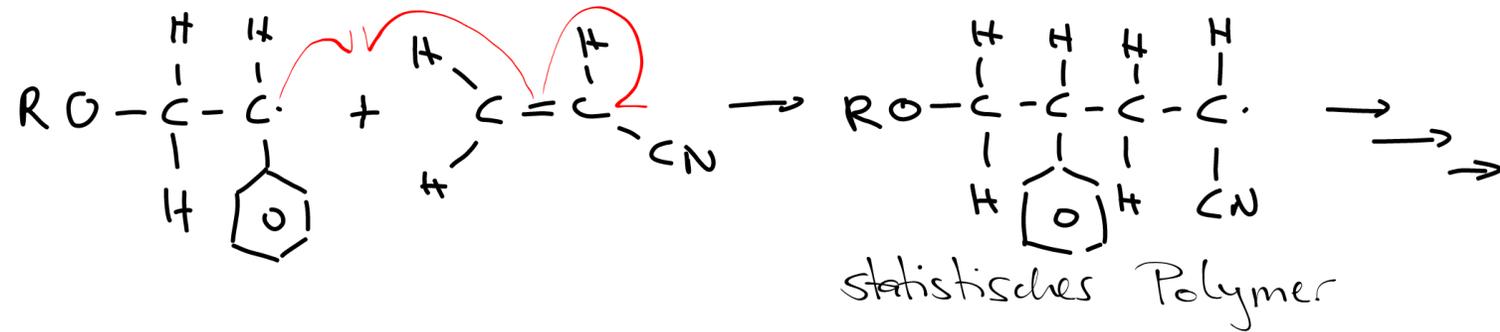
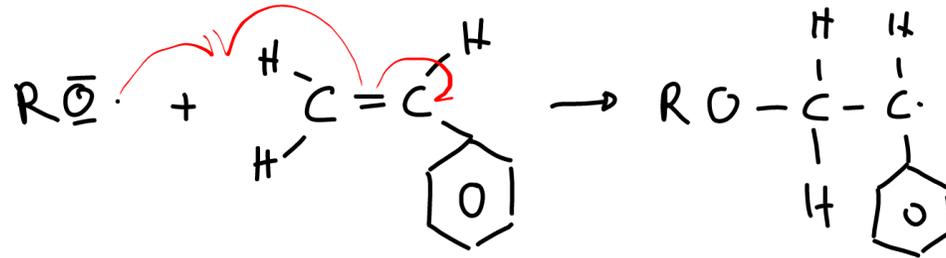


Acrylnitril

1. Starterradikal



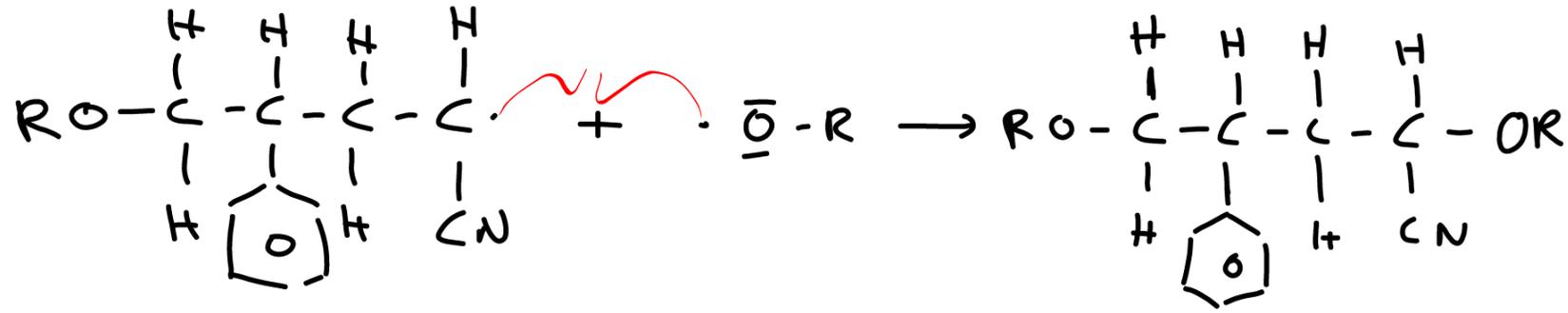
d. Kettenwachstum





3. Klausuraufgabe

3. Kettenabbruch: Reaktion Zer Radikale

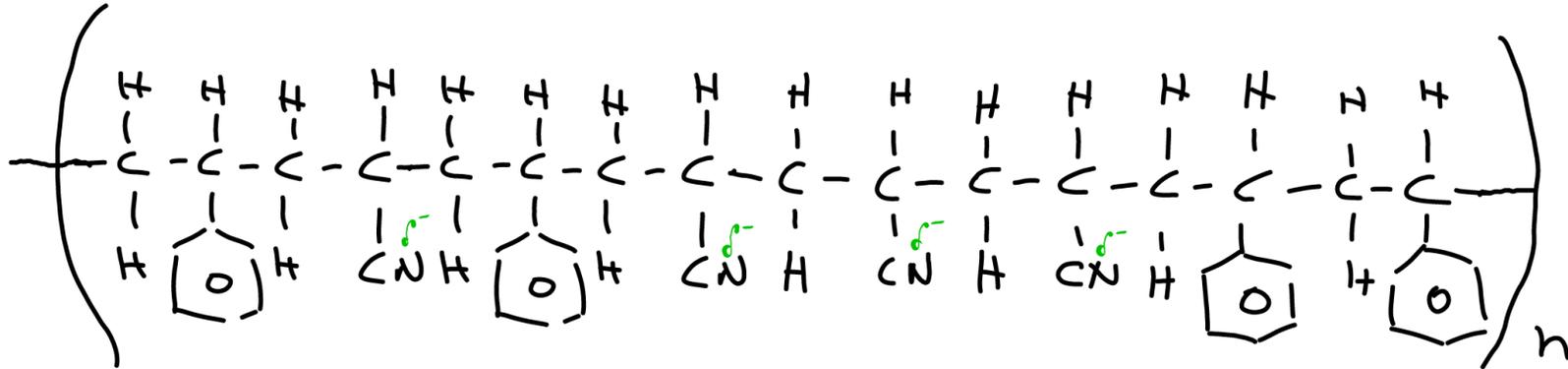


Nebenprodukte?

- Polystyrol
- Polyacryl



3. Klausuraufgabe



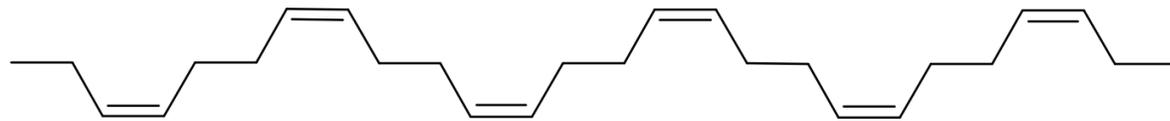
- Lineares Polymer ohne Verknüpfung der Ketten → thermoplastische Eigenschaften
- Es wirken van-der-Waals und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen



3. Klausuraufgabe

3. Erklären Sie anhand der Strukturmerkmale, warum reines Polybutadien auch elastische Eigenschaften aufweist. Erklären Sie die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Verbindungen Poly(cis-1,4-butadien) und Poly(trans-1,4-butadien).

(12 Punkte)

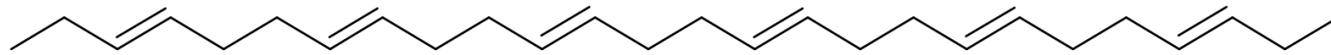


Poly(cis-1,4-butadien)

Schmelztemperaturen:

Poly(cis-1,4-butadien): 2 °C

Poly(trans-1,4-butadien): 148 °C



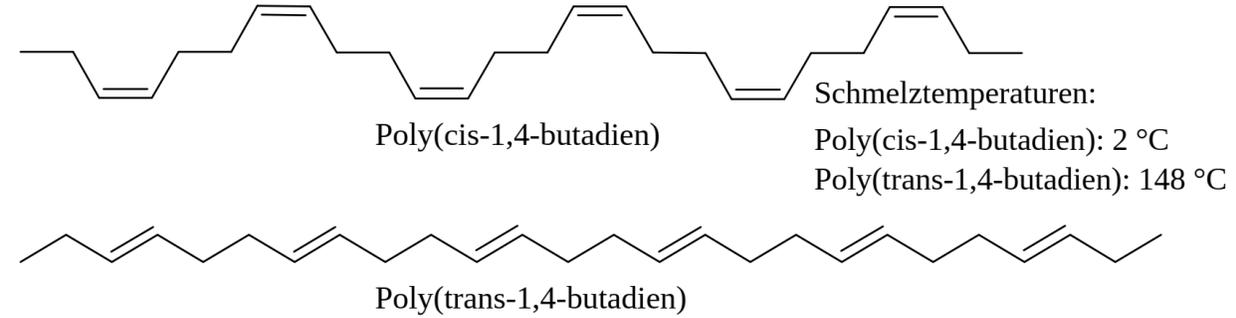
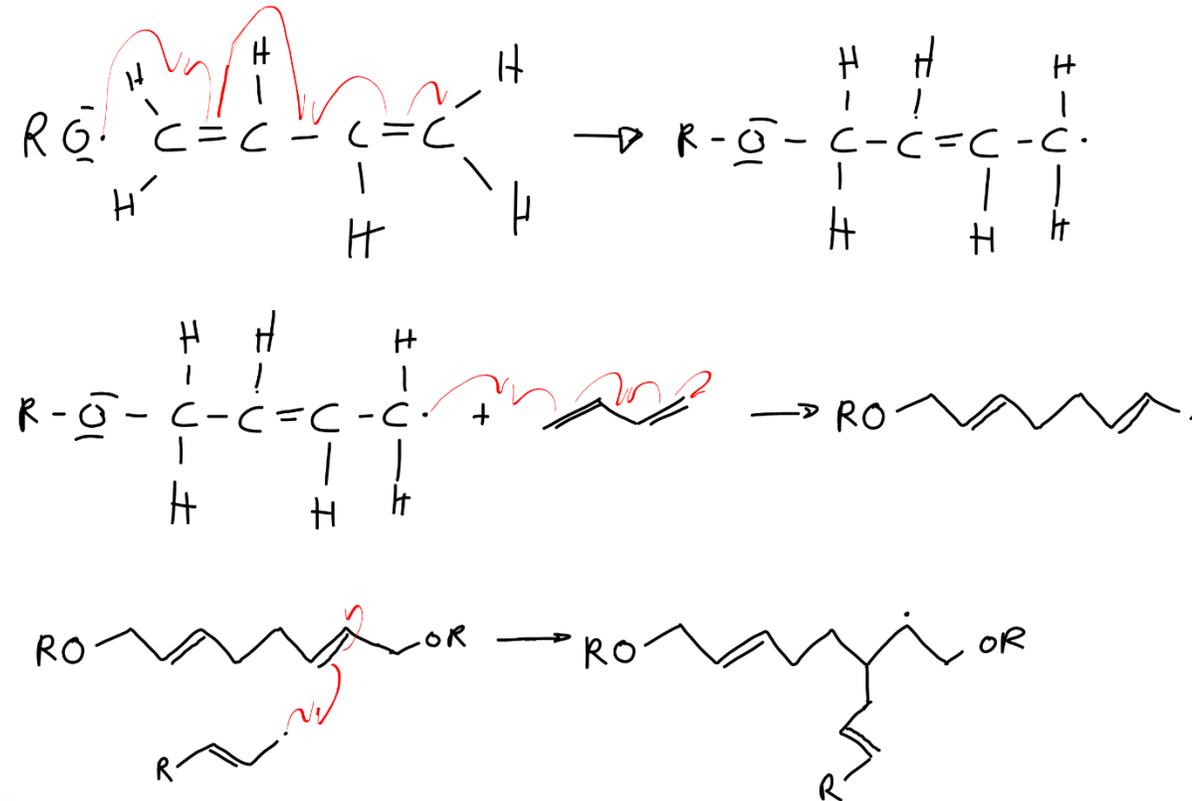
Poly(trans-1,4-butadien)



3. Klausuraufgabe

Aufgabe 3:

- Elastische Eigenschaften → netzartig, weitmaschiger verknüpft



- Zwischen den Butadien-Polymeren wirken intermolekulare Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte)
- Dadurch, dass Poly(trans-1,4-butadien) gerader gebaut ist als Poly(cis-1,4-butadien) können die Kräfte besser wechselwirken → mehr Energie für deren Trennung notwendig

Farbstoffe



2.1 Allgemeines

Absorption: Elektronen werden angeregt und auf ein höheres Energieniveau gehoben, der Rest der nicht absorbierten Strahlung ergibt sie Farbe (komplementär)

Emission: Elektronen werden durch Wärmeenergie vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird Licht einer Wellenlänge λ emittiert.

Additive Farbmischung: Überlagerung der Grundfarben ergibt weiß.

Subtraktive Farbmischung: Anteile werden aus weißem Licht durch Absorption entzogen → farbig



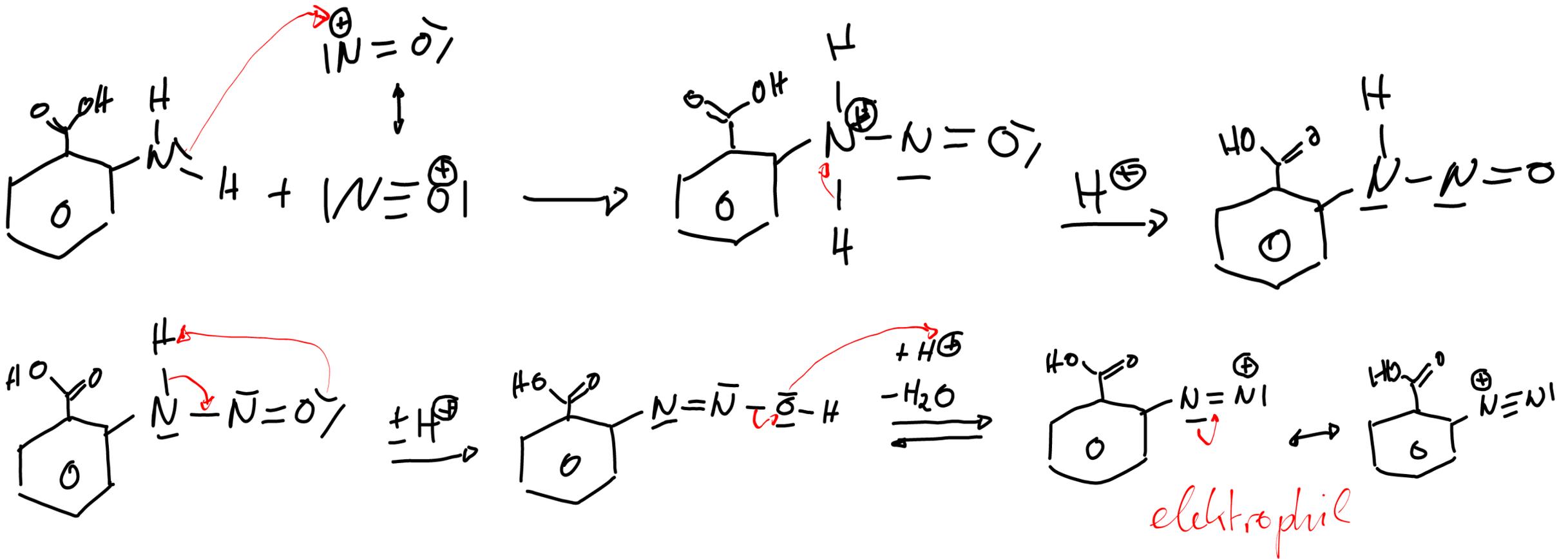
2.2 Struktur und Farbigkeit

- Bei Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen sind die Elektronen delokalisiert (über die Molekülkette verteilt).
→ Absorption im sichtbaren Bereich
 - Atomgruppe mit Mehrfachbindungen = **Chromophore**
 - Ab einer Zahl von 9 Doppelbindungen absorbieren Moleküle Wellenlängen λ im sichtbaren Bereich
 - **Bathochromer Effekt:** Verschiebung des Absorptionsmaximums zur größeren Wellenlänge λ .
Auxochrome: Substituenten mit +M-Effekt (e^- -Donatoren)
Antiauxochrome: Substituenten mit -M-Effekt (e^- -Akzeptoren)
- Bathochromer Effekt entscheidender als Länge des Chromophor für Farbe eines org. Moleküls.



2.3. Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff

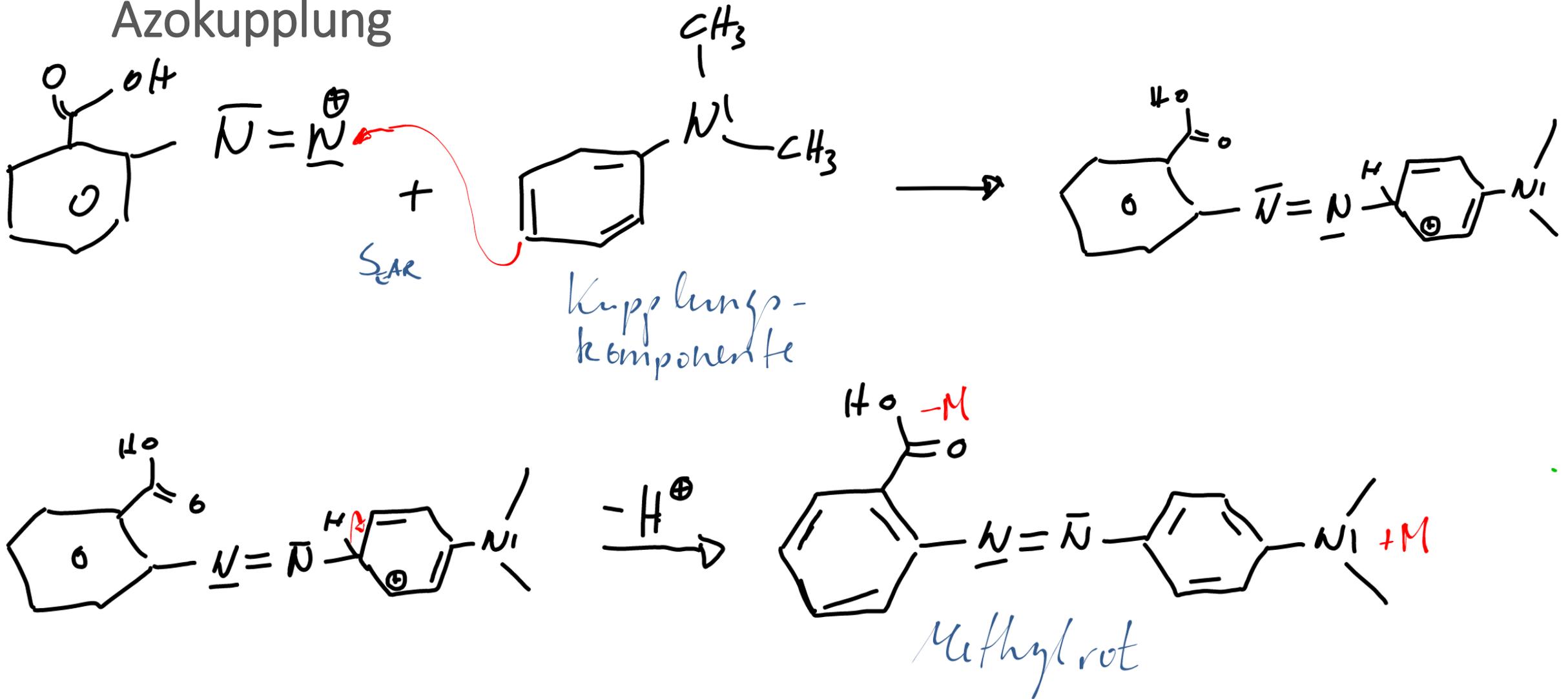
Diazotierung



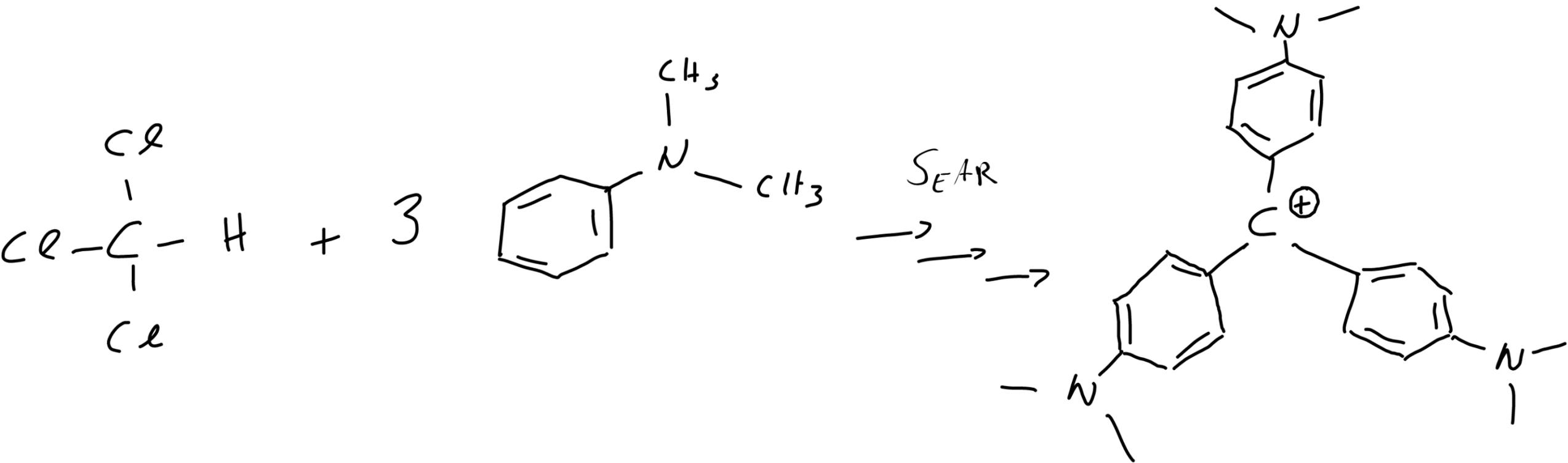


2.3. Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff

Azokupplung



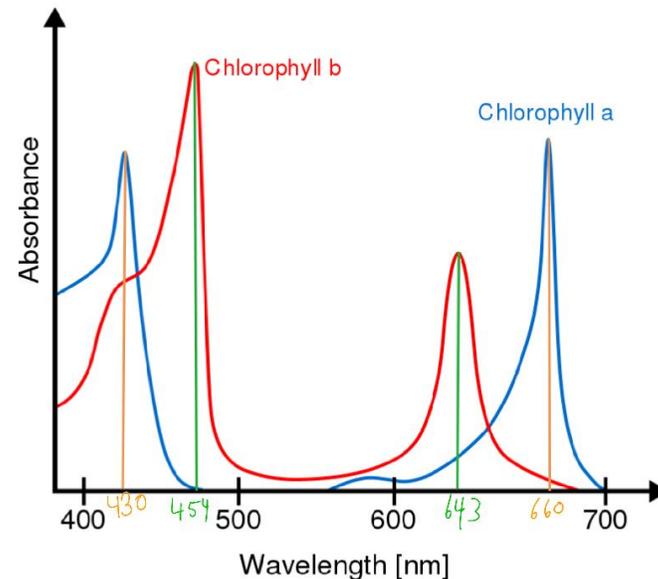
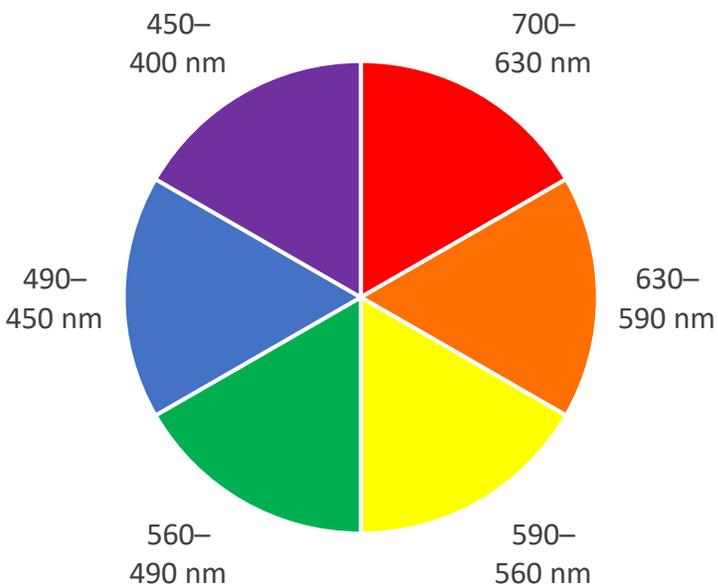
2.3. Synthese von Farbstoffen - Triphenylmethanfarbstoff



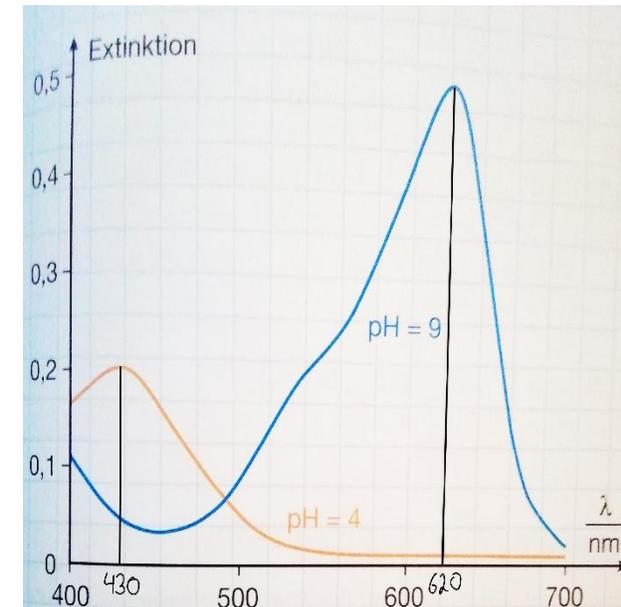


2.4 Absorptionsspektren

- Im Farbkreis stehen sich die Komplementärfarben gegenüber.
- Absorbiert ein Molekül im roten Spektralbereich so erscheint der Stoff grün.
- Mit einem Spektralphotometer misst man die Extinktion eines Stoffes bei verschiedenen Wellenlängen. → Absorptionsspektrum des Stoffes



https://de.wikipedia.org/wiki/Chlorophylle#/media/Datei:Chlorophyll_ab_spectra-en.svg





2.5 LAMBERT- BEERsches Gesetz

Extinktion (E) = logarithmische Größe für den Quotienten aus der ursprünglichen Intensität (I_0) und der Lichtintensität (I) die nach dem Durchgang durch die Probe gemessen wird:

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

Die Extinktion der Konzentration (c) eines Stoffes ist proportional zu der Schichtdicke (d) der Probe.

ϵ_λ ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt molarer Extinktionskoeffizient. Er ist stoffspezifisch.

$$E(\lambda) = \epsilon_\lambda * c * d$$

Extinktion in Abhängigkeit von λ

Extinktionskoeffizient [$l * mol^{-1} * cm^{-1}$]

Konzentration des Stoffes [$mol * l^{-1}$]

Schichtdicke [cm]



6. Klausuraufgabe

Abiturprüfung 2017

Chemie, Leistungskurs

Aufgabenstellung:

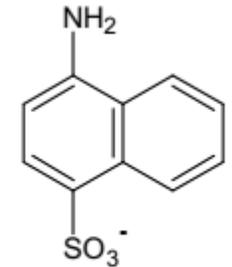
Synthese, Farbigkeit und Verwendung des Lebensmittelfarbstoffs Azorubin

1. Geben Sie eine Strukturformel für Edukt 2 der Azorubin-Synthese an. Erläutern Sie unter Angabe vereinfachter Strukturformeln die einzelnen Schritte der Azorubin-Synthese. Begründen Sie den Ort der Anlagerung des Diazonium-Ions an Edukt 2.

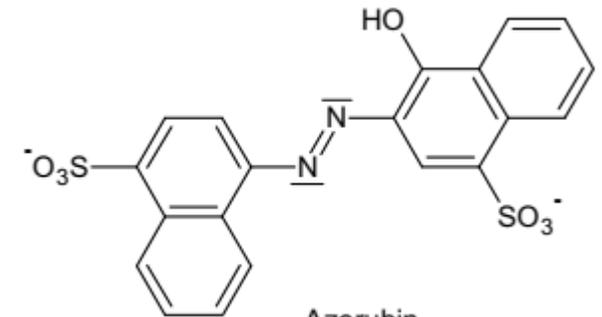
(18 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:

Die Synthese von Azorubin geht von 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat-Ionen (Edukt 1) aus. Dabei versetzt man zunächst eine Lösung von 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat-Ionen mit Natriumnitrit (NaNO_2) und Salzsäure (HCl(aq)). Das dabei entstehende Zwischenprodukt, ein Diazonium-Ion, lässt man anschließend mit einer entsprechenden organischen Verbindung (Edukt 2) zum Farbstoff reagieren.

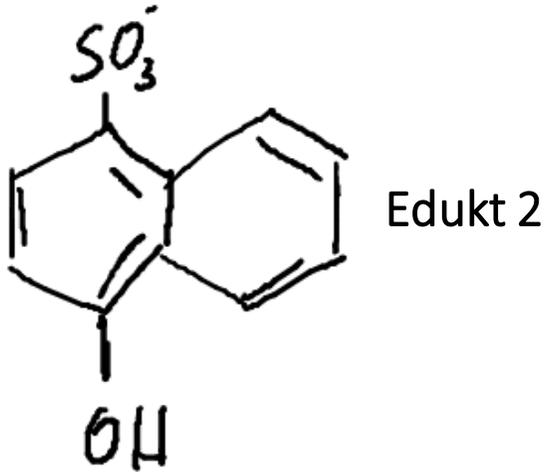


4-Aminonaphthalin-1-sulfonat-Ion

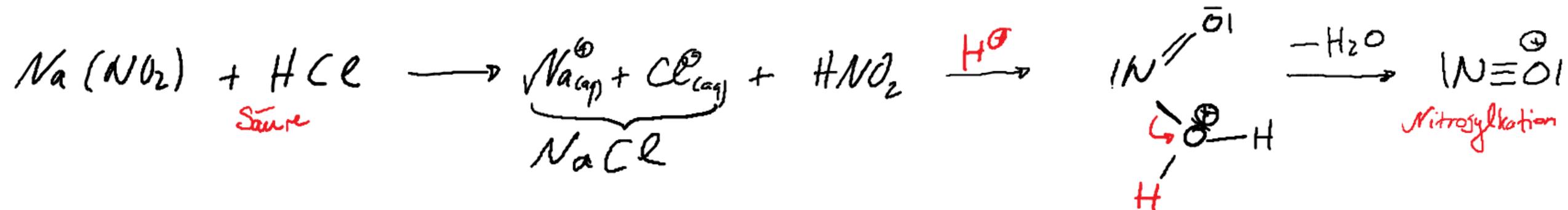


Azorubin

6. Klausuraufgabe



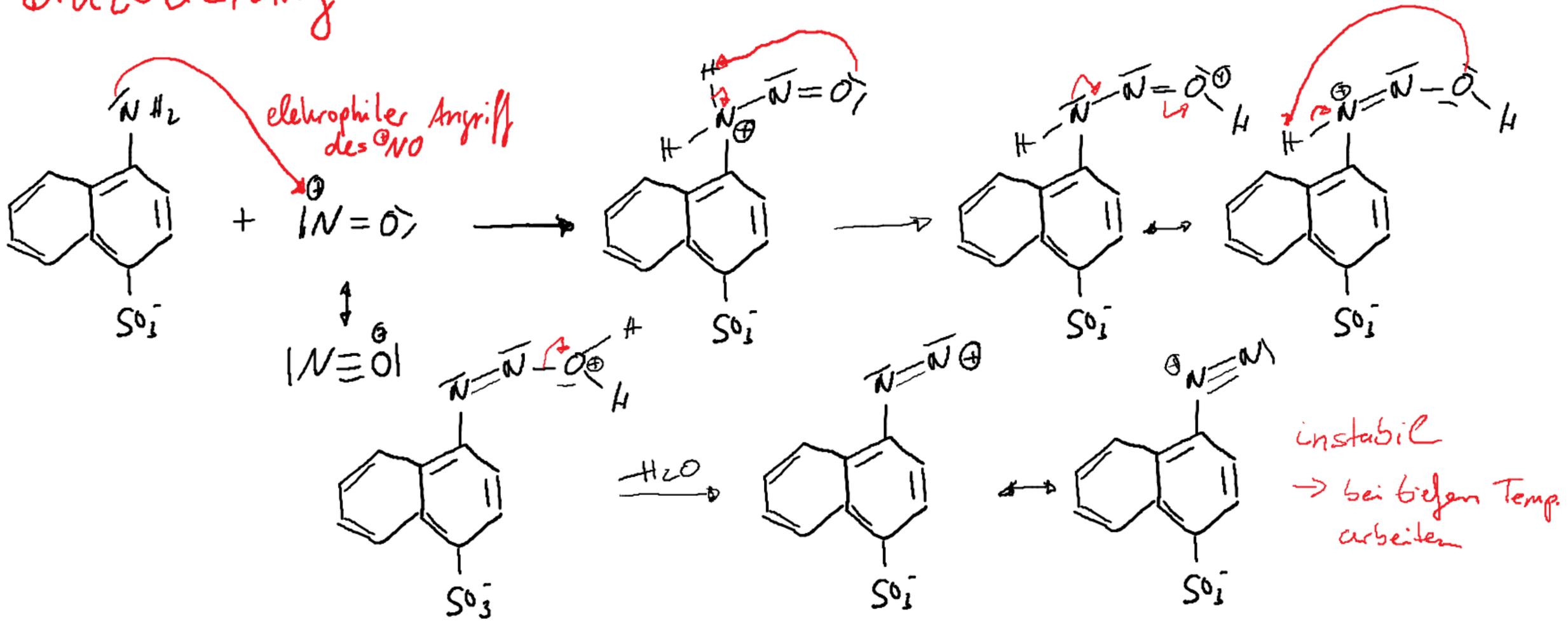
Für die Diazotierung → Nitrosylierung





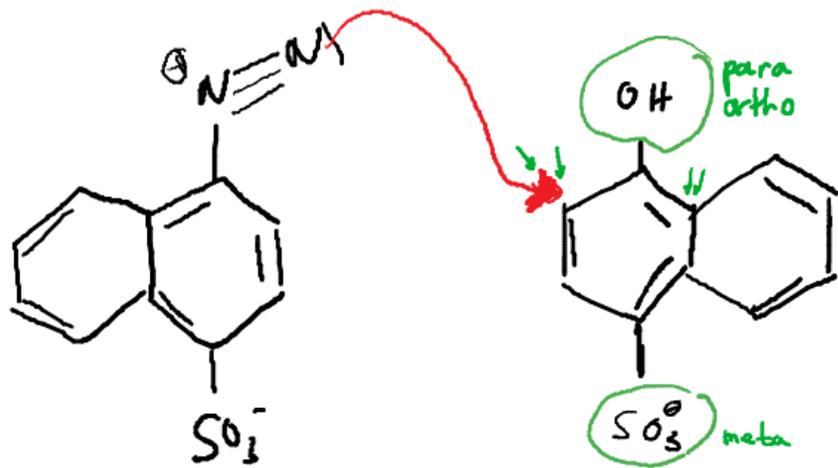
6. Klausuraufgabe

Diazotierung:

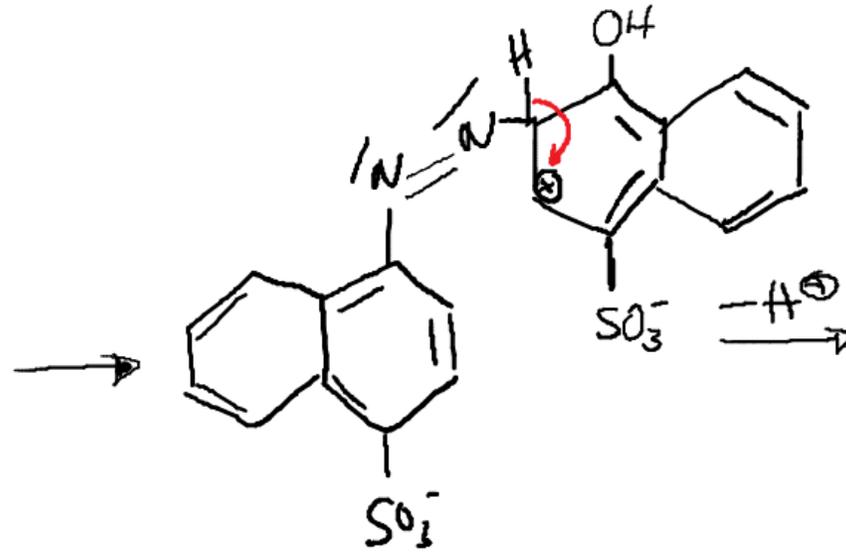




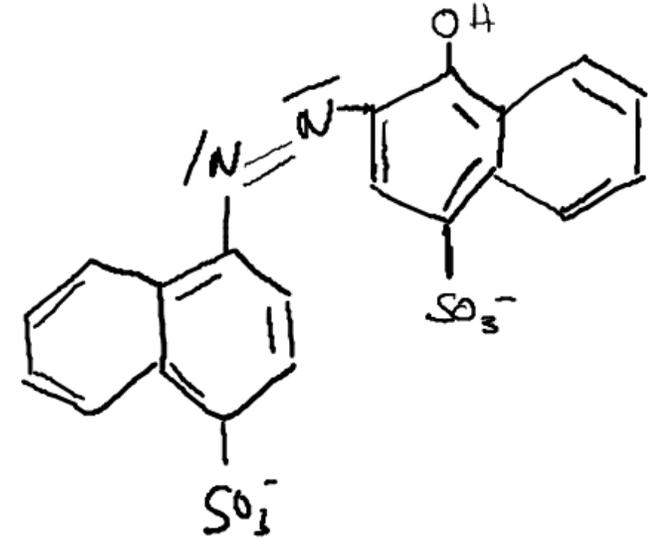
6. Klausuraufgabe



Azokupplung



σ -Komplex
mesomeriestabilisiert



Rearomatisierung

6. Klausuraufgabe

2. Erläutern Sie mithilfe des Absorptionsspektrums von Azorubin den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Farbigkeit. Begründen Sie anhand der Struktur die Farbigkeit von Azorubin. Erläutern Sie auch unter Berücksichtigung der Molekülstruktur die Eignung von Azorubin als Lebensmittelfarbstoff für die angegebenen Lebensmittelgruppen hinsichtlich der Löslichkeit und der Beständigkeit. (20 Punkte)

- Elektronen werden angeregt und absorbieren die vorhandene (Licht-)Energie.
- Absorptionsmaxima bei 220 nm im nicht sichtbaren Bereich, im sichtbaren Bereich wird bei 520 nm absorbiert (grün) → also erscheint der Stoff in der komplementären Farbe rot.

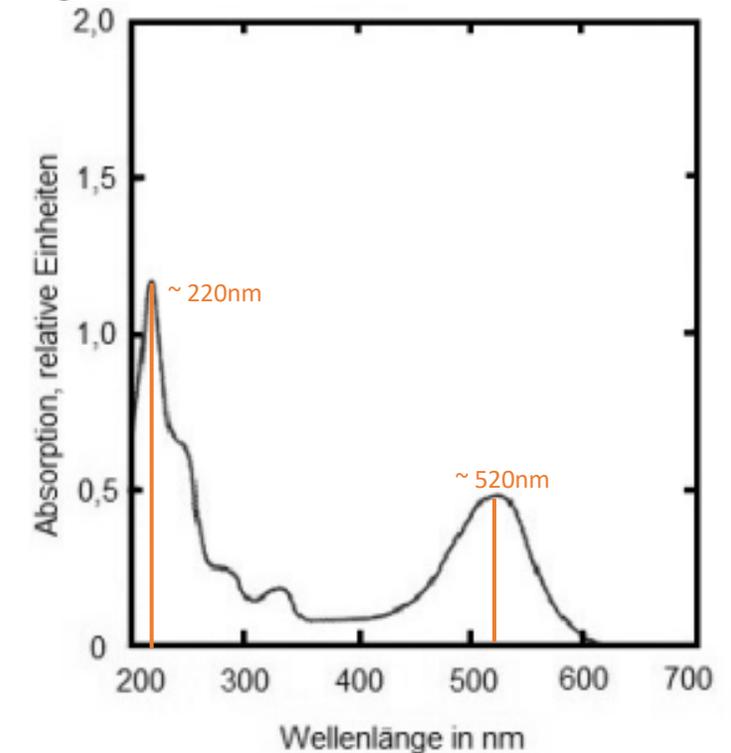
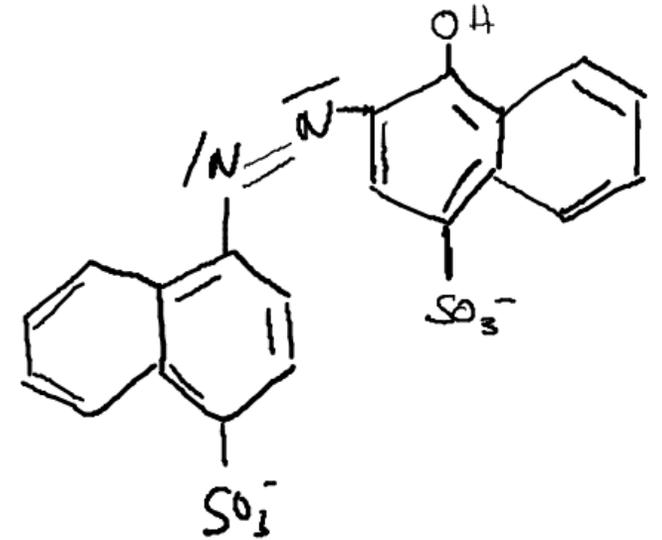


Abbildung 1: Absorptionsspektrum von Azorubin



6. Klausuraufgabe

- ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen
 - mesomere Grenzstrukturen
 - Delokalisation von konjugierten π -Elektronen
 - Donatorgruppe: Auxochrome, (+M-Eff.) OH-Gruppe
 - Akzeptorgruppe: Antiauxochrome, (-M-Eff.) SO_3^- -Gruppe



- unpolares Grundgerüst, die polare Hydroxy- und die ionischen Sulfonatgruppen machen die Verbindung jedoch wasserlöslich, da diese mit Wassermolekülen wechselwirken können.
- Azorubin ist gegen Licht und Hitze beständig
→ eignet sich gut als Lebensmittelfarbstoff, da Lebensmittel bei Lagerung im Licht bzw. beim Erhitzen die Farbe nicht verlieren sollten.



6. Klausuraufgabe

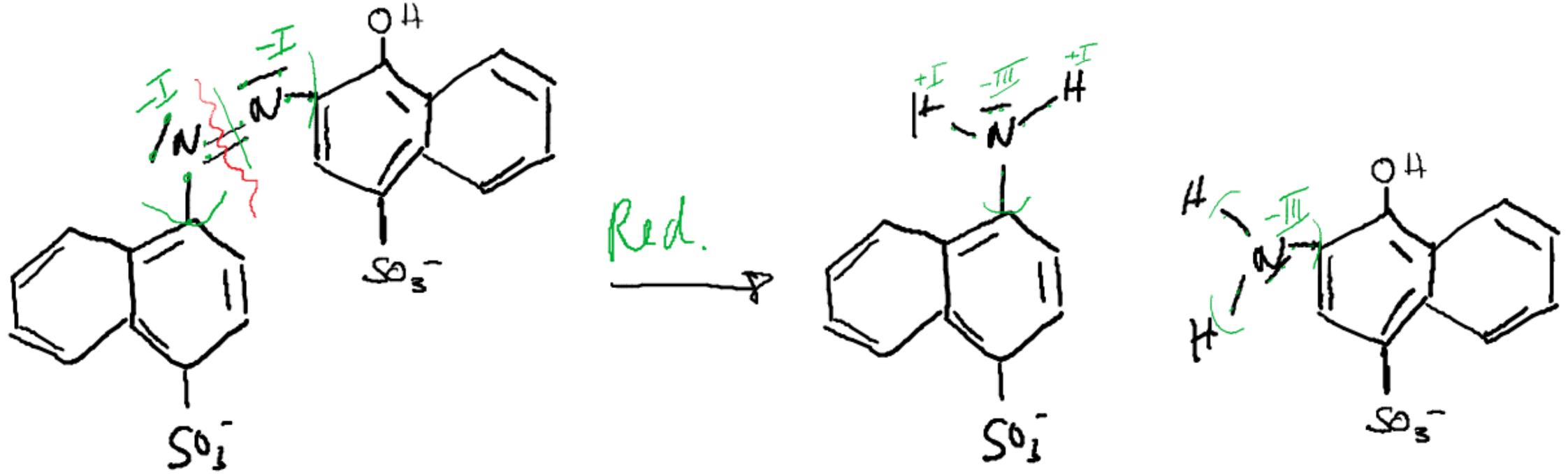
3. Geben Sie die Spaltprodukte des Azorubins nach Entfärbung mit Powerentfärber an. Begründen Sie anhand von Oxidationszahlen, dass bei der Spaltung von Azorubin mit Powerentfärber eine Redoxreaktion abläuft. Geben Sie die Teilgleichungen und die Gesamtgleichung für die Reaktion von Azorubin mit Powerentfärber an, unter Verwendung einer vereinfachten Strukturformel des Farbstoffs. (14 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:

Das Bleichmittel **Powerentfärber** enthält Dithionit-Ionen ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$). Diese wirken als Reduktionsmittel und bilden dabei Sulfit-Ionen (SO_3^{2-}). Die Reaktion der Dithionit-Ionen mit Azorubin führt zur Spaltung des Farbstoffmoleküls in zwei aromatische Amine.



6. Klausuraufgabe





6. Klausuraufgabe





6. Klausuraufgabe

4. Beurteilen Sie anhand der Versuchsergebnisse die Eignung des untersuchten Sportgetränks als Ausgangsstoff zur Herstellung einer Geheimtinte. Erläutern Sie in diesem Zusammenhang den Einfluss von Säuren bzw. Basen auf 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat-Ionen, auch anhand von Strukturformeln. *(14 Punkte)*



6. Klausuraufgabe

Fachspezifische Vorgaben:

Versuch 1:

In 20 mL des schwach sauren Sportgetränks wurden 0,02 g Powerentfärber gelöst. Mit dieser Lösung wurde ein Text auf Papier geschrieben. Nach dem Trocknen wurde das Papier mit UV-Licht bestrahlt.

Beobachtung: Das ursprünglich rot gefärbte Getränk entfärbte sich nach Zugabe des Entfärbers. Unter UV-Licht war der geschriebene Text in blau fluoreszierenden Buchstaben zu lesen.

Versuch 2:

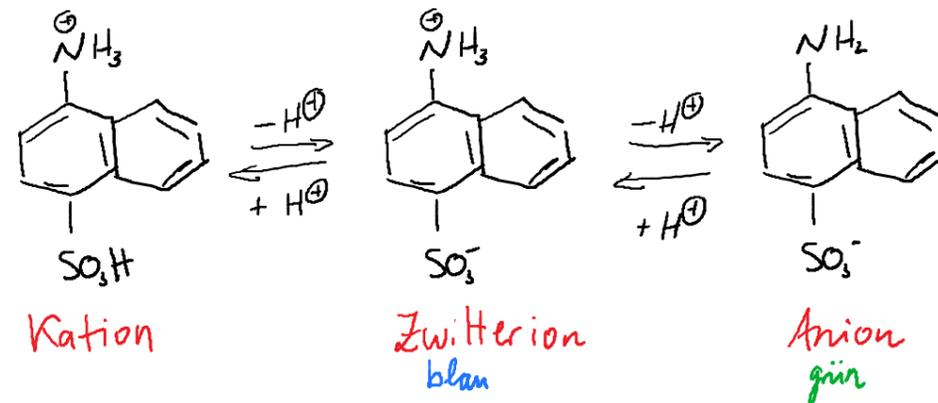
Das entfärbte Sportgetränk wurde mit UV-Licht bestrahlt und so lange konzentrierte Salzsäure zugetropft, bis die Fluoreszenz kaum noch wahrnehmbar war. Mit dieser Lösung wurde ein Papier beschrieben. Nach dem Trocknen wurde das Papier unter UV-Licht betrachtet. Das Papier wurde Ammoniakdämpfen (NH_3) ausgesetzt und dabei mit UV-Licht bestrahlt und betrachtet.

Beobachtung: Nach dem Trocknen zeigte das beschriebene Papier unter UV-Licht keine fluoreszierende Schrift. Bei Einwirkung von Ammoniakdämpfen wurde unter UV-Licht zunächst eine **blau**, bei weiterer Einwirkung von Ammoniak eine **grün** fluoreszierende Schrift erkennbar.



6. Klausuraufgabe

- Der im Getränk enthaltene Farbstoff lässt sich durch Entfärber entfärben, dabei entstehen als Spaltprodukt 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat-Ionen
- Diese verfügen über ein relativ schwach ausgeprägtes mesomeres System
→ erscheinen farblos, absorbieren aber im energiereichen UV-Bereich, eignen sich somit zur Herstellung von Geheimtinte.
- Geheimtinte aus einer schwach sauren Lösung der Ionen kann direkt mit UV-Licht sichtbar gemacht werden, Geheimtinte aus einer stark sauren Lösung wird erst bei Bedampfen mit Ammoniak sichtbar.



Fragen ?

Viel Erfolg
&
Danke fürs Zuhören