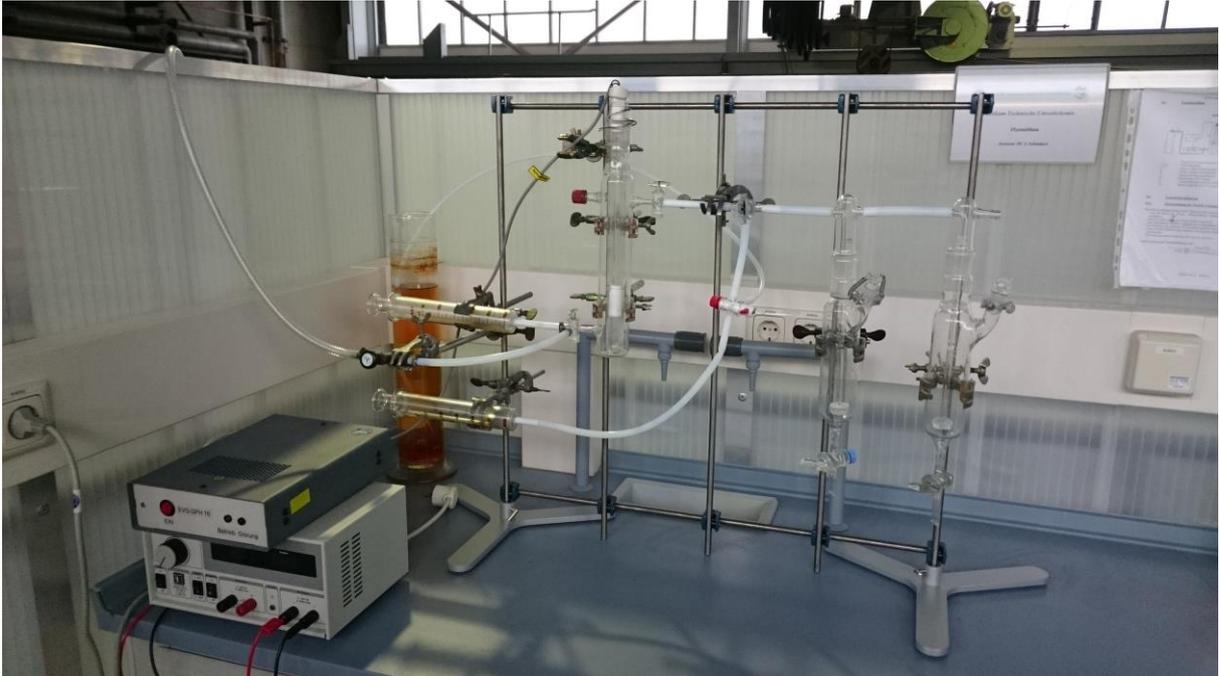


Themengebiet: Umweltchemie

Ozonabbau durch FCKW



Lernziele:

- Herausstellen der Bedeutung/des Einflusses von Ozon sowie der Bildungs- und Abbauprozesse von Ozon in der Troposphäre und Stratosphäre
- Verstehen des Einflusses von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) in der Stratosphäre
- Bestimmung von Konzentrationen per Titration

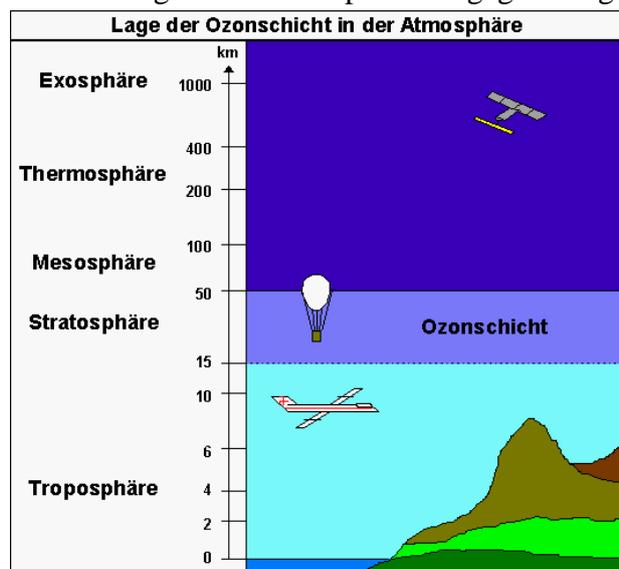
1. Einleitung

„Der Abbau des stratosphärischen Ozons gehört zu den gravierendsten Veränderungen, die die Erdatmosphäre in neuerer Zeit erfahren hat. Seine auffälligste Erscheinung ist das Ozonloch über dem Südpol, bei dem jährlich wiederkehrend im Zeitraum September/Oktober jeweils ca. 40 Millionen Tonnen Ozon verloren gehen. Die Ursachen des Ozonlochs sind eine Kombination von natürlicher meteorologischer Konditionierung und einer durch anthropogene Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Halone veränderten Chemie. Aufgrund der relativ langen Verweilzeit dieser Verbindungen in der Atmosphäre wird sich das jährliche Auftreten des Ozonlochs noch über mehrere Jahrzehnte fortsetzen.“ [1]

2. Theorie

2.1. Aufbau der Erdatmosphäre

Die untere Atmosphäre wird in zwei Schichten eingeteilt: die Troposphäre (bis ca. 10 km Höhe) und die Stratosphäre (bis ca. 50 km Höhe). In der unteren Troposphäre nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe ab, in der darüber liegenden Stratosphäre hingegen steigt die Temperatur mit zunehmender Höhe bedingt durch die Absorption von Sonnenenergie durch Ozonmoleküle an. Diese Temperaturinversion erschwert den Transport von Schadstoffen. Während die meisten Spurengase in der Troposphäre durch verschiedene „Reinigungsmechanismen“ entfernt und am Erdboden abgelagert werden, fehlen diese Mechanismen in der Stratosphäre. Aus diesem Grund können Spurenstoffe jahrzehntelang in der Stratosphäre verbleiben.



Bedeutung des Ozons:

Troposphäre:

- Ozon ist als unmittelbarer Bestandteil der Atemluft schädlich für Menschen, Tiere und Pflanzen
- mitverantwortlich für das Waldsterben
- trägt zur Verstärkung des Treibhauseffektes bei

Stratosphäre:

- Ozonschicht wirkt als UV- B- Filter
- schützt das Leben auf der Erdoberfläche vor kurzweiliger Strahlung

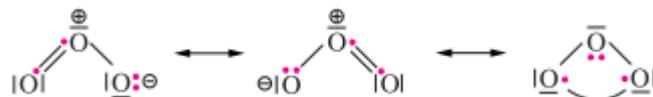
Es ist international üblich, die Ozongesamtmenge über einer bestimmten Stelle der Erdoberfläche in DOBSON- Einheiten anzugeben. DU (von englisch Dobson Unit), ist ein Maß für die gesamte Ozonmenge in der Atmosphäre über einem geographischen Ort pro Flächeneinheit. 1 DU entspricht einer 10^{-2} mm dicken Ozonschicht unter Normalbedingungen.

Seit in den siebziger Jahren Rowland und Molina [2] ihre erste „Ozon- Hypothese“ formulierten, ist der Begriff des „Ozon-Loches“ zu einem Schlagwort geworden, das für die Zerstörung natürlichen Lebensraumes durch menschliches Handeln steht.

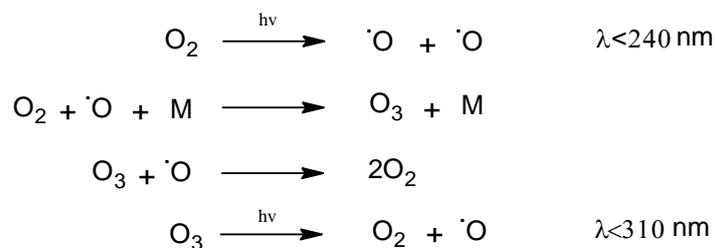
2.2. Ozon

Ozon ist ein blassblaues, äußerst giftiges Gas, dessen Name sich aus dem Griechischen herleitet und Bezug auf den auffälligen Geruch nimmt: griech *ozein* = duften, stinken, riechen. Dieser Geruch ist ab ca. 0,01 ppm wahrnehmbar. Der Volumenanteil des Ozons an der Lufthülle beträgt etwa 0,01 – 0,1 ppm, wobei sich ca. 90% davon in der Stratosphäre befinden.

Ozon ist die zweite Modifikation des Sauerstoffs, die sich aus drei Sauerstoffatomen zusammensetzt. Das Molekül ist gewinkelt angeordnet und es lassen sich mehrere Resonanzstrukturen formulieren. Die wichtigsten sind in folgender Abbildung dargestellt [3].



Bereits 1929 wurden die Ozonbildungs- und -abbauprozesse von dem Mathematiker und Geophysiker S. Chapman untersucht. Der folgende Zyklus wird daher als *Chapman- Zyklus* bezeichnet:



M = Stoßpartner zum Abführen kinetischer Energie (N_2 , O_2 , ...)

Es ergibt sich in der Summe also ein photostationäres Gleichgewicht, d.h. ein durch Lichteinstrahlung erzeugtes und aufrechterhaltenes Gleichgewicht. Der Chapman- Zyklus ist mit anderen Reaktionszyklen verzahnt, solchen, die ozonbildend wirken (Ozon- Quellen), und solchen, die ozonabbauend wirken (Ozon-Senken). So können beispielsweise Stickoxide in der Stratosphäre sowohl Ozon erzeugen und zersetzen. Das führt aber letztlich kaum zu einer Änderung des globalen Ozongehaltes in der Stratosphäre – im Gegensatz zu den Auswirkungen des stratosphärischen Chlor-Katalyse-Zyklus [4].

Bildung des Ozons durch:

Troposphäre:

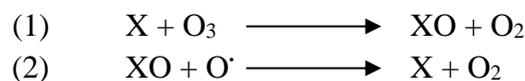
- O-Radikale aus NO₂
- keine O-Radikale aus O₂-Spaltung, da die Energie des Sonnenlichts nicht zur Spaltung ausreicht
- höchste Ozonkonzentration in den Sommermonaten nachmittags (Sommersmog): Sonneneinstrahlung ist intensiv, hohe NO₂-Konzentration durch Berufsverkehr

Stratosphäre:

- O-Radikale aus O₂-Spaltung, die unter dem Einfluss des Sonnenlichtes stattfindet
- optimale Bedingungen in 35 km Höhe
- auf Normbedingungen umgerechnet: „Schichtdicke von 3 mm“ (300 DU)

Der Ozonbildung stehen jedoch verschiedene Ozon-Abbauprozesse gegenüber. Da die Bindungsenergie der O₃-Moleküle nur etwa 1/5 derjenigen von O₂ entspricht, wird für die Ozonspaltung durch Licht (*Photolyse*) weniger Energie als zur O₂-Spaltung benötigt. Dadurch kann sie bei größeren Wellenlängen ablaufen. Die Spaltung findet deshalb nicht nur mit UV-Strahlung, sondern auch bei sichtbarem Licht statt. Jedoch wird die Ozonkonzentration durch Photolyse nur wenig verringert, da durch den parallel ablaufenden Rekombinationsprozess wieder Ozon entsteht.

Weiterhin erfolgt Ozon- Abbau unter dem Einfluss von Katalysatoren. Diese katalytischen Abbaureaktionen laufen meist nachfolgendem Schema ab:



Als Katalysator wirken folgende Radikale: X = Cl[•], Br[•], OH[•], H[•] und NO.

Chlor- und Brom-Radikale werden aus halogenierten Kohlenwasserstoffen freigesetzt [4][5].

2.3. Ozonabbau durch FCKW

Der dominierende Abbaumechanismus in der Stratosphäre besteht in der *homogenen Katalyse* unter dem Einfluss von *Chlor-Radikalen*.

Die *Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)* sind gasförmige oder flüssige Verbindungen, die sich für verschiedenste Anwendungen durch ihre hervorragenden Produkteigenschaften anbieten: sie sind chemisch sehr stabil, unbrennbar, ungiftig und können durch Komprimierung leicht verflüssigt werden. Außerdem kann zu deren Synthese Chlor eingesetzt werden, das in der chemischen Industrie bei der Natronlaugeherstellung als Nebenprodukt anfällt.

Sie fanden in großem Maße Einsatz als Treibmittel in Spraydosen, als Treibmittel bei der Kunststoffverschäumung, in der Kältetechnik und als Löse- und Reinigungsmittel.

In die Luft entwichene vollhalogenierte FCKW wandern bedingt durch ihre chemische Stabilität unverändert durch die untere Atmosphärenschicht und gelangen schließlich in die

5. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie den Titer der Thiosulfatlösung, durch die Generierung einer bestimmten Menge an Iod mittels Komproportionierungsreaktion von Iodat und Iodid (3 Messungen).

Berechnen Sie die absolute Menge des jeweils nach der Bestrahlung im Sauerstoff enthaltenen Ozons. Ermitteln Sie, welcher Anteil des gebildeten Ozons durch Zugabe von CCl_3F wieder abgebaut wird und diskutieren Sie das Ergebnis. Geben Sie die Abnahme als prozentualen Wert an!

6. Versuchsdurchführung

6.1. Titereinstellung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$)

Die Titereinstellung erfolgt durch Titration einer generierten Iodlösung:

- **5 ml** der KIO_3 -Lsg. (Konz.: 500 mg/500 ml) abpipettieren, mit Wasser auf ca. 100 ml verdünnen
- mit **0,25 g KI** und **10 ml** 25%ige H_2SO_4 versetzen
- eine Spatelspitze NaHCO_3 zugeben die Luftoxidation von I⁻ zu verhindern
- mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titrieren, bis die gelbe Iodfarbe nur noch schwach zu erkennen ist
- einige Tropfen **Stärkelösung** zugeben und langsam weitertitrieren, bis die blaue Farbe völlig verschwindet
(*Probelösung muss mindestens 30 s farblos bleiben*)

Titerberechnung der Thiosulfatlösung nach:

$$f = \frac{m_{\text{KIO}_3} [\text{mg}]}{0,3567 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \times \text{Verbrauch}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lsg}} [\text{ml}]}$$

6.2. Bestrahlung ohne FCKW-Zugabe

- *vor Beginn des Versuches:*
Lampe. **10 min** lang einbrennen lassen
- zunächst **15 min** Spülen der Apparatur mit O_2 .
(*Dazu müssen die Hähne 2,3 und 4 auf Durchgang stehen und Hahn 1 vorsichtig geöffnet werden*)
- Gaszufluss am Drehventil 1 unterbrechen
- Hähne 2 und 4 so stellen, dass das Reaktionsgefäß (10) abgeschlossen ist.
- Einschalten der UV-Lampe am Netzgerät (8). Eingangsspannung: 220 V.
Bestrahlungszeit: **10 min**
(*zwecks Reproduzierbarkeit die Zeit bitte genau einhalten. Eingangsspannung der UV-Lampe am Netzteil stets prüfen und ggf. auf 220 V runterregeln.*)

- **130 ml KI-Lsg.** ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) in jede Waschflasche (9) einfüllen, jeweils mit ca. **2 ml H_2SO_4** (25%) ansäuern
- nach Ende der Bestrahlungszeit Lampe ausschalten
- **30 s** abwarten um noch ggf. freie Radikale abreagieren zu lassen
- **15 min** Ausspülen der Apparatur durch die Gaswaschflaschen mit O_2 .
(*Dazu müssen die Hähne 2 und 4 auf Durchgang stehen und Hahn 1 vorsichtig geöffnet werden. Achtung: Zeitverzögerung beachten!*)
- Die Lösungen aus den Waschflaschen (9) in einen Erlenmeyerkolben ablassen, mit wenig dest. Wasser nachspülen;
(*Unter Sauerstoffdurchfluss lassen sich die Fritten am besten Spülen*)
- Lösung gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titrieren
(*an Spatelspitze NaHCO_3 denken, titrieren bis gelbe Iodfarbe nur noch schwach zu erkennen ist, dann einige Tropfen Stärkelösung zugeben und bis zur Farblosigkeit weitertitrieren*)

6.3. Bestrahlung mit FCKW-Zugabe

- Durchführung wie unter „8.6.2.“ beschrieben, nur, dass nach 6 min Bestrahlungszeit **0,3 ml CCl_3F -Gas** zugegeben.
(*Dosierung mit Injektionspritze: Probe aus der Gasphase kurz über der Flüssigkeit aus der Vorratsflasche ziehen, durch das Septum in das Reaktionsgefäß einspritzen*
Bitte beachten: *Substanz siedet bei 24°C , daher die Vorratsflasche erst kurz vor dem Gebrauch aus dem Kühltisch nehmen und nach der Versuchsdurchführung sofort wieder hineinstellen!*)

7. Antestat

Für das Antestat sollten Sie den Versuchsablauf und -durchführung kennen, sowie mit dem Aufbau des Versuches vertraut sein. Wie bei jedem experimentellen Versuch sollten Sie sich im Klaren sein darüber sein, welche potentiellen Sicherheits- und/oder Gesundheitsrisiken bei der Durchführung des Versuches entstehen könnten.

8. Literatur

- [1] M. Dameris, T. Peter, U. Schmidt, R. Zellner, Chem. Unserer Zeit, **2007**, *41*, 152.
- [2] M. J. Molina, F. S. Rowland, Nature **1974**, *249*, 810.
- [3] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, 7. Aufl., Walter de Gruyter, **2007**, 161.
- [4] R. Zellner, Chem. Unserer Zeit, **2003**, *5*, 230.
- [5] J. Lelieveld, F. J. Dentener, Journal of Geophysical Research, **2000**, *105*, 3531.