Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß Assistent(in): Katrin Hohmann

Name: Johannes Hergt **Datum: 15.12.2010**

Didaktik: Fächerübergreifender Unterricht (Kompetenz: Fachwissen)

Gruppe 5: Halogenalkane

Versuch (selbst): Herstellung von Ozon - Einfluss von FCKW auf Ozon

Zeitbedarf

Vorbereitung: 20 Minuten

Durchführung: 15 Minuten

Nachbereitung: 20 Minuten

Reaktionsgleichungen

$Cl\cdot_{(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow ClO\cdot_{(g)} + O_{2(g)}$

$ClO\cdot_{(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow Cl\cdot_{(g)} + 2\ O_{2(g)}$

Chemikalien [1,2]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	**Summen-formel**	**Menge**	**R-Sätze**	**S-Sätze**	**Gefahren-symbole**	**Schuleinsatz**
Schwefelsäure (c = 5 mol/L)	$H_2SO_{4(l)}$	250 mL	35	26-30-45	C	S1
Kaliumiodid	$KI_{(s)}$	1 Spatel-spitze				S1
Stärke	$[C_6H_{12}O_6]_{n(s)}$	1 Spatel-spitze				S1
Chloroform	$CHCl_3$	U-Rohr				LV
Wasser	H_2O	25 mL				S1
Entstehende Stoffe	**Summen-formel**	**Menge**	**R-Sätze**	**S-Sätze**	**Gefahren-symbole**	**Schuleinsatz**
Ozon	$O_{3(g)}$				O, T+, C	LV
Sauerstoff	$O_{2(g)}$		8	(2)-17	O	S1
Wasserstoff	$H_{2(g)}$		12	(2)-9-16-33	F+	S1

Geräte

- Hoffmann'scher Zersetzungsapparat
- Trafo
- Platinelektroden
- Stopfen mit Loch
- Erlenmeyerkolben (50 mL)
- Stativmaterial
- UV-Lampe

Aufbau

Abb. 1: Versuchsaufbau.

Durchführung

In der Versuchsvorbereitung wird der Hoffmann'sche Zersetzungsapparat (HZA) mit Stativmaterial fest im Abzug (!) eingespannt bzw. gesichert. Die Platinelektroden werden durch die Stopfen geschoben und in die dafür vorgesehene Öffnung im HZA eingeführt. Die Elektroden werden mit Kabeln mit dem Plus- bzw. Minuspol des Trafos verbunden. Auf den Gasauslass auf der Seite des Pluspols wird nun ein Schlauch zur späteren Überführung des Gases aufgesetzt. Die andere Öffnung des Schlauchs wird an ein U-Rohr angeschlossen, an dessen Ende wiederrum ein Schlauch angeschlossen wird, durch den das Gas in den Erlenmeyerkolben überführet werden kann. Nun wird der HZA mit Schwefelsäure (c = 5 mol/L) gefüllt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Gas-Auslässe des HZAs im richtigen Moment geschlossen werden, sodass die Säure nicht über diese ausläuft. Es wird so viel Säure zugeführt bis beide Gaskammern gefüllt sind.

Im ersten Teil des eigentlichen Versuchs wird nun der Trafo auf eine Spannung von 20 V eingestellt und angeschaltet. Das entstehende Gas an der Elektrode, die an den Pluspol des Trafos angeschlossen ist (Kathode), wird über den Gasauslass abgelassen und in einen Erlenmeyerkolben mit Kaliumiodid-Stärke-Lösung (jeweils eine Spatelspitze in ca. 40 mL Wasser) überführt. Der Erlenmeyerkolben wird nun mit einem Stopfen verschlossen und geschüttelt. Das Gas der anderen Elektrode (Anode) wird vorsichtig abgelassen.
In einem zweiten Durchgang wird das Gas nun durch in das U-Rohr eingeleitetes Chloroform (mit UV-Lampe bestrahlt) geleitet und ebenfalls in einem Erlenmeyerkolben mit Kaliumiodid-Stärke-Lösung aufgefangen. Der Erlenmeyerkolben wird wieder mit einem Stopfen verschlossen und gut geschüttelt.

Beobachtung

Sofort nach dem Einschalten des Trafos setzt eine lebhafte Gasentwicklung an beiden Platinelektroden ein. Die Gaskammer der Kathode füllt sich im Vergleich zur anderen Gaskammer doppelt so schnell mit Gas.
Wird das Anodengas in den Erlenmeyerkolben mit der weißen Kaliumiodid-Stärke-Lösung überführt, färbt sich diese rasch dunkelblau bis schwarz. Nachdem Chloroform in das U-Rohr gegeben wurde und das Gas nun durch die Flüssigkeit geleitet wurde, setzt der Farbumschlag deutlich später ein und ist nicht so intensiv.

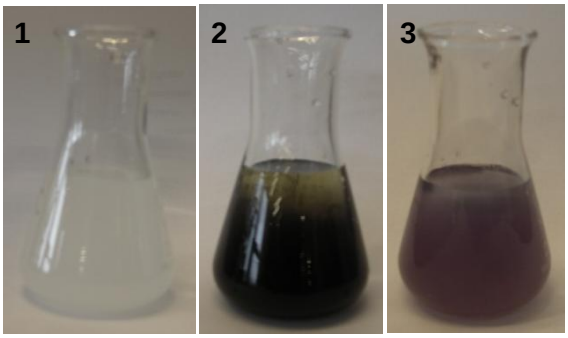

Abb. 2: Kaliumiodid-Stärke-Lösung **1** nach dem Einleiten des Anodengases **2** und nach dem Einleiten des zuvor durch Chloroform geleiteten Anodengases **3**.

Entsorgung

Die Schwefelsäure wird neutralisiert im Ausguss entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse [4-7]

Ozondarstellung durch Elektrolyse

Im Versuch werden im Hoffmann'schen Zersetzungsapparat die Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Ozon durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure gebildet. Die dabei stattfindenden Reaktionen sind komplexer als jene der Elektrolyse von Wasser.
Zunächst werden die Sulfationen der Schwefelsäure an der Anode oxidiert. Aus der Oxidation gehen Schwefelperoxid-Anionen hervor:

Anode: $SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow SO_4^{-}{}_{(aq)} + e^-$

Die Schwefelperoxid-Anionen treten nun mit Wassermolekülen nach folgender Gleichung in Reaktion:

$$2\ SO_4^-{}_{(aq)} + H_2O \rightarrow 2\ HSO_4^-{}_{(aq)} + \text{O-Atom}_{(g)}$$

Dabei entstehen Sauerstoffatome und Hydrogensulfatanionen, die in Wasser zu Sulfationen und Protonen dissoziieren können:

$$HSO_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons H^+ + 2\ SO_4^-{}_{(aq)}$$

Die Sulfationen können nun an der Anode wieder oxidiert werden. Sie dienen deshalb als Katalysatoren. Die Protonen werden hingegen an der Kathode zu Wasserstoff oxidiert:

Kathode: $2\ H^+{}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)}$

Aufgrund der katalytischen Funktion der Sulfationen lassen sich die stattfindenden Reaktionen gut als Kreisprozess darstellen:

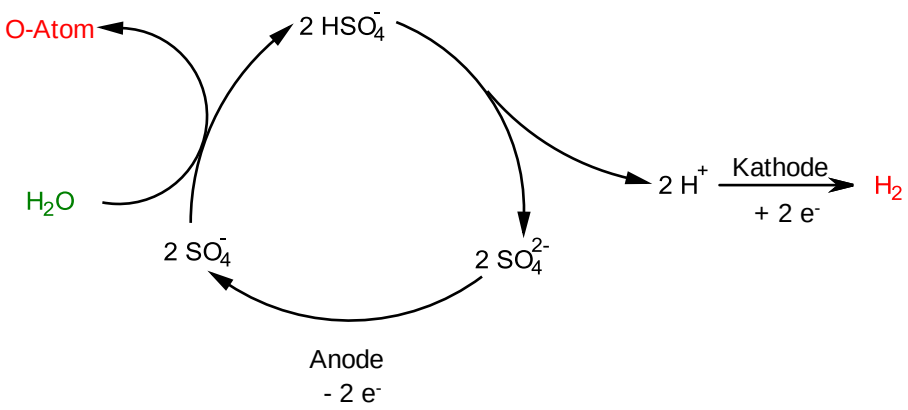

Abb. 3: Kreisprozess der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure.

Aus Abb. 3 geht somit folgende Netto-Gesamtreaktion hervor:

$$H_2O \rightarrow H_2 + \text{O-Atom}$$

Zwei gebildete Sauerstoffatome reagieren rasch zum stabilen Disauerstoff. Ein weiteres Sauerstoffatom kann nun mit Disauerstoff eine Reaktion eingehen: Es entsteht Ozon.

$$O_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons O_{3(g)}$$

Die Halbwertszeit von Ozon bei Zimmertemperatur beträgt lediglich 3-6 Minuten. Dabei läuft die Rückreaktion der obigen Reaktionsgleichung ab. Aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen besteht trotzdem eine gewisse Stabilität (siehe Abb. 4).

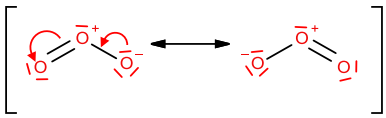

Abb. 4: Mesomere Grenzstrukturen von Ozon.

Das Anodengas im Versuch besteht aus einer Mischung aus Sauerstoff und Ozon. Die Gasentwicklung an der Anode ist nur halb so stark wie die an der Kathode, da unter Abgabe bzw. Aufnahme zweier Elektronen nur ein Sauerstoffatom aber zwei Wasserstoffatome, die als Diwasserstoff aufsteigen, gebildet werden.

Qualitativer Ozonnachweis mit Kaliumiodid-Stärke-Lösung

Die Iodidionen der Kaliumiodid-Stärke-Lösung werden durch Ozon zu Iod oxidiert.

$$2\ I^-_{(aq)} + O_{3(g)} + H_2O \rightarrow I_{2(aq)} + O_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)}$$

In Lösung liegen nun neben Iodidionen auch Iodmoleküle vor, die miteinander zu Triiodid reagieren (Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes):

$$I_{2(aq)} + I^-_{(aq)} \rightarrow I_3^-{}_{(aq)}$$

Triiodidionen können sich in die helikale Struktur der Amylose (Stärke) einlagern. Die Elektronen der linear aneinander gereihten Triiodidmoleküle sind nun delokalisiert und ein violetter bis schwarzer Farbeindruck entsteht.

Im Versuch färbt sich die Lösung bei direkter Anodengaseinleitung schwarz (siehe Abb. 2: **2**). Der Ozonnachweis ist also positiv. Wird das Gas jedoch vorher durch mit einer UV-Lampe bestrahltes Chlorofrom geleitet, ist die Färbung schwächer (siehe Abb. 2: **3**). Zwar muss immer noch Ozongas vorhanden sein, jedoch in geringeren Mengen. Dies bedeutet, dass die Anwesenheit des Chlorkohlenwasserstoffs einen „zerstörerischen“ Einfluss auf das ausgetretene Ozongas haben muss.

Zerstörung von Ozon durch (Fluor-)Chlorkohlenwasserstoffe

Photochemisch (durch UV-Licht) können Chlorradikale vom Trichlormethan (Chloroform) abgespalten werden. Bei diesem Vorgang handelt es sich um die Startreaktion einer darauf folgenden Kettenreaktion.

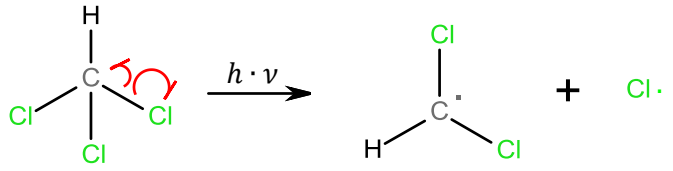

Abb. 5: Startreaktion: Bildung eines Chlorradikals (ausgehend von Chloroform).

Das entstandene Chlorradikal ist in der Lage mit einem Ozonmolekül in Reaktion zu treten. Dabei entsteht ein Hypochloritradikal. Letzteres kann wiederrum mit einem Ozonmolekül unter erneuter Bildung eines Chlorradikals reagieren.

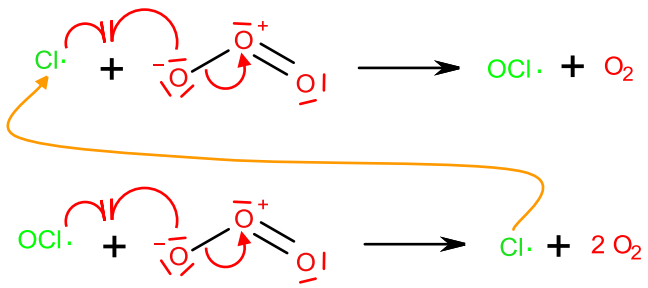

Abb. 6: Propagation/Kettenfortpflanzung.

Ein Kettenabbruch ist nur dann möglich, wenn zwei Chlorradikale oder zwei Hypochloritradikale reagieren.

$$2\ Cl\cdot_{(g/aq)} \rightarrow Cl_{2(g)}$$

$$2\ OCl\cdot_{(aq)} \rightarrow 2\ O_{2(g)} + 2\ Cl_{(g)}$$

Aus Abb. 6, ohne die Abbruchreaktion zu berücksichtigen, wird die Nettogesamtreaktion ersichtlich:

$$2\ O_{3(g)} \rightarrow 3\ O_{2(g)}$$

Es wird deutlich, dass durch eine radikalische Kettenreaktion, die durch eine photochemische Spaltung von Chloroform ausgelöst wird, Ozon zu Sauerstoff umgewandelt wird. Aus diesem Grund ist der Ozonnachweis im Versuch nach Kontakt mit Chloroform weniger intensiv und zeitverzögert.

Noch stärker ozonzerstörend als Chlorkohlenwasserstoffe (wie z.B. Chloroform) sind Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Diese bilden aufgrund des sehr starken elktronenziehenden Einflusses des Fluors (-I-Effekt) noch leichter Radikale aus. Das zentrale Kohlenstoffatom des „Gegenradikals“ zum Chlorradikal ist durch den -I-Effekt besonders elktronenarm und deshalb als Radikal relativ stabil (siehe Abb. 7).

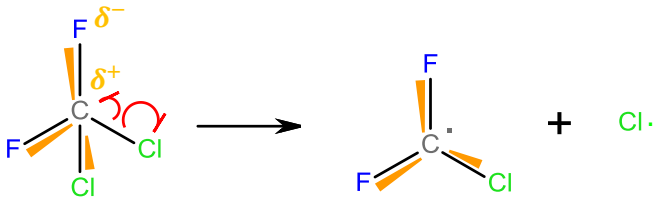

Abb. 7: Dichlordifluormethan (Frigen 11) als Beispiel für ein FCKW.

Das Ozonloch

Warum ist die ozonschädliche Wirkung von FCKW von so großer Bedeutung?

Die Anwesenheit von Ozon in der sog. Ozonschicht (in der Stratosphäre - 15-50 km Höhe) ist für das Leben auf der Erde von großer Bedeutung. Da Ozon in der Lage ist, schädliche UV-Strahlung zu absorbieren und dabei zu Disauerstoff und einem Sauerstoffatom zerfällt, fungiert es als eine Art Schutzschirm über der Erde.

$$2\,O_3 \xrightarrow{h \cdot \nu} 3\,O_2$$

Der vorhandene Disauerstoff kann durch UV-Strahlung zu atomarem Sauerstoff gespalten werden, der mit einem weiteren Disauerstoff wieder zu Ozon reagieren kann. Auf diese Weise regeneriert sich die Ozonschicht ständig.

$$O_2 \xrightarrow{h \cdot \nu} 2\,O \xrightarrow{2\,O_2} 2\,O_3$$

FCKW können nun durch die beschriebene ozonzerstörende Wirkung dafür sorgen, dass das natürliche Gleichgewicht des Zerfalls und der Bildung verschoben wird. Durch FCKW wird so viel Ozon zerstört, dass der natürliche Regenerationsprozess nicht ausreicht, um die Menge an Ozon konstant zu halten (von natürlichen Schwankungen abgesehen). Das Resultat ist das sog. Ozonloch, eine stark herabgesetzte Ozonkonzentration in der Ozonschicht, die relative stark über der Arktis, noch stärker jedoch über der Antarktis und Australien ausgeprägt ist.

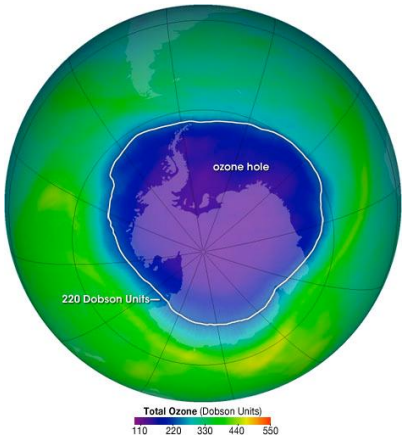

Abb. 8: Ozonloch über der Antarktis.[7]

Bis zum Jahre 1987, zwei Jahre nach der Entdeckung des Ozonlochs wurden FCKW großtechnisch hergestellt und z.B. als Kühlmittel in Kühlschränken und als Treibgas in Sprühflaschen verwendet. Im „Montrealer Protokoll über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen“, wurde völkerrechtlich festgelegt, dass jedes Land sich darum bemühen sollte, die FCKW-Produktion schrittweise zurückzufahren und letztendlich gänzlich auf dessen Einsatz zu verzichten.

Methodisch-Didaktische Analyse[8-12]

1 Einordnung und Wissensvermittlung

Laut hessischem Lehrplan für Chemie ist das Thema Halogenwasserstoffe in der Einführungsphase 2 (zweites Halbjahr der zehnten Klasse) zu behandeln. Die Bedeutung in Technik, Alltag und Umwelt, in dessen Kontext die zerstörerische Wirkung von FCKW sehr gut eingebettet werden kann, wird in dem Bereich fakultativer Unterrichtsinhalte aufgeführt.

Im hessischen Lehrplan für Erdkunde wird das Ozonloch als Beispiel für Anthropogene Klimaveränderungen aufgeführt. Im Erdkundeunterricht sind „die geoökologischen Grundlagen einer Raumanalyse“ als übergreifendes Thema zu Klimaveränderungen in der Einführungsphase 1 (erstes Halbjahr der zehnten Klasse) zu behandeln.

Die Zerstörung der Ozonschicht, deren klimatischen Folgen und den daraus resultierenden politischen Beschlüssen, die thematisch im Erdkundeunterricht behandelt werden, ergänzen sich hervorragend mit dem chemischen Hintergrund der Ozonzerstörung, die im Chemieunterricht im Vordergrund steht.

Fachwissen prägt sich bei Schülern insbesondere dann gut ein, wenn es auf Vorwissen aufbaut. Dabei wird auch von vernetztem Wissen gesprochen, das im Gegensatz zum Auswendiglernen von Faktenwissen wenig träge ist und lange im Gedächtnis bleibt. Fächerübergreifendes Lehren und Lernen, wie z.B. die Bedeutung und Eigenschaften der Ozonschicht im chemischen Kontext wie auch im Kontext des Faches Erdkunde, bildet hierbei eine optimale „Wissens-Verknüpfung“. Die Schüler erlangen durch dieses fächerübergreifende Lernen die Kompetenz, ein Phänomen der Umwelt (Bereich Erdkunde) durch im Chemieexperiment erlangtes Wissen zu erklären. Umgekehrt können sie durch die Behandlung der Umweltproblematik des Ozonlochs im Erdkundeunterricht das in der Chemie erworbene Wissen einem Phänomen zuordnen. So stellt der Schüler (evtl. sogar unbewusst) einen gedanklichen Zusammenhang zwischen zwei Themengebieten her, der ihm das Lernen erleichtert und seine fachliche Erklärungskompetenz fächerübergreifend fördert.

2 Aufwand

Insgesamt ist der Versuchsaufwand in Vorbereitung und Nachbereitung relativ groß.

Für den Aufbau des Hoffman’schen Zersetzungsapparats wird ein wenig Geschick benötigt. Der Apparat selbst ist meist nicht in größerer Zahl in Schulen vorhanden. Aus diesem Grund, insbesondere aber wegen der krebserzeugenden, toxischen Eigenschaft von Ozon ist der Versuch ausschließlich als Demonstrationsversuch des Lehrers geeignet.

Für das Ansetzen der Schwefelsäurelösung sowie der Kaliumiodidlösung wird ein gewisses Maß an Zeit benötigt. Die Gasentwicklung selbst erfolgt jedoch sehr rasch: Nach Einschalten des Trafos sind nach 3-4 Minuten ausreichend große Mengen Anodengas zur Analyse vorhanden.

Die Schwefelsäurelösung muss nach Versuchsende neutralisiert werden, bevor sie entsorgt werden kann. Hierfür, sowie für den Abbau der Apparaturen werden ca. 20 Minuten benötigt.

3 Durchführung

Der Lehrer sollte sich vor der Behandlung des Themas „Eigenschaften von FCKW“ bei dem Erdkundelehrer erkundigen, ob und in welchem Umfang das Thema „Ozonloch“ behandelt wurde. Wurde das Thema noch gar nicht besprochen, könnte der Kollege darum gebeten werden, in einer kurzen Unterrichtseinheit das Thema zu behandeln.

In jedem Fall ist es auch für den Chemieunterricht sinnvoll, ein Arbeitsblatt anzufertigen, das auf die Abnahme von Ozon in der Stratosphäre (Abb. 9) und dessen Konsequenzen für die Umwelt (Beispiel Hautkrebs: Abb. 10) eingeht.

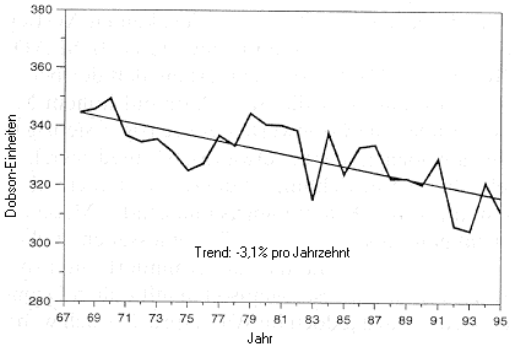

Abb. 9:[11] Ozonkonzentration in der Stratosphäre von 1967 - 1995.

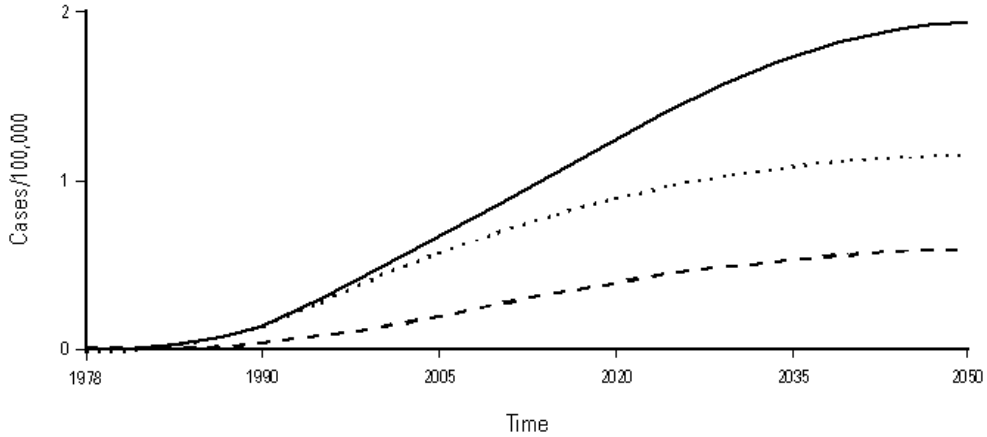

Abb. 10:[12] “Excess squamous cell carcinoma skin cancer rates for **Australia** as simulated with the Copenhagen Amendments to the Montreal Protocol with a constant population scenario (dotted line) and an aging population scenario (straight line). The dashed line represents an aging population with a 50% decrease of UV exposure (39).”[12]

Durch das Beschreiben und Erklären von Grafen, wie es in Abb. 9 und 10 gefordert wird, wird die Kompetenz, Grafen zu verstehen und deren Aussage auf das aktuelle Thema zu übertragen, gefördert.

Bei der Versuchsdemonstration sollten die Schüler dazu aufgefordert werden, ihre Beobachtungen zu beschreiben und insbesondere die geringeren Mengen an Ozon nach Durchleitung durch Chloroform versuchen zu erklären. Der Lehrer sollte gezielt Fragen stellen, die zum „Phänomen Ozonloch“ überführen. Die Schüler sollten die Parallele des

Versuchs zur Ozonzerstörung durch FCKW in der Umwelt möglichst selbst erkennen. Der Lehrer sollte deshalb nach Möglichkeit nur leitende Fragen stellen, sodass die Schüler selbstständig zu einem Erkenntnisgewinn gelangen.

4 Fazit

Der Versuch ist aufgrund des fächerübergreifenden Aspekts, der guten Einordnung in den Lehrplan (sowie Chemie als auch Erdkunde), dem guten Umweltbezug und seiner Anschaulichkeit sehr gut als Demonstrationsversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

[1] Versuchsquelle: Rumpel, K.-J. und G. Wuttke: *Praxis der Naturwissenschaften*. Heft 3/41, **1992**, S. 16 (abgeändert)

[2] GESTIS - Stoffdatenbatenbank: http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0 (Zugriff am 1. Januar 2011)

[3] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)

[4] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: *Organische Chemie*. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005.** S. 128 ff.

[5] http://www.chemieunterricht.de/dc2/ozon/
Titel: Was läuft bei der Elektrolyse von Schwefelsäure eigentlich ab?
Urheber: Dagmar Wiechoczek
Zugriff am: 1. Januar 2011

[6] http://www.admin.ch/ch/d/sr/i8/0.814.021.de.pdf
Titel: Montrealer Protokoll
Urheber: Vereinte Nationen
Zugriff am: 1. Januar 2011

[7] http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/hole.html
Titel: Ozonefacts - What is the Ozone Hole
Urheber: Paul A. Newman
Zugriff am: 1. Januar 2011

[8] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 1. Januar 2011)

[9] Hessischer Lehrplan: Erdkunde **2010**
http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?cid=ac9f301df54d1fbfab83dd3a6449af60
(Zugriff am 1. Januar 2011)

[10] Bovet, Gislinde und Volker Huwendiek: *Leitfaden Schulpraxis: Pädagogik und Psychologie für den Lehrerberuf.* Fünfte überarbeitete Auflage. Cornelsen Verlag. Berlin **2008**. Kapitel 8 u. 9.

[11] http://www.dwd.de/de/FundE/Observator/MOHP/hp2/ozon/trend3.htm
Titel: Ozonkonzentration in der Stratosphäre
Urheber: Deutscher Wetterdienst
Zugriff am: 1. Januar 2011

[12] http://ehp.niehs.nih.gov/members/1998/Suppl-1/241-251martens/martensfig6big.GIF
Titel: Health Impacts of Climate Change and Ozone Depletion: An Ecoepidemiologic Modeling Approach
Urheber: Environmental Health Perspectives (EHP)
Zugriff am: 1. Januar 2011