

Ozon – der andere Sauerstoff

M. W. Tausch, M. Kolkowski und K. Weilert

1 Grundsätzliches

Drei Millimeter Ozon.
conditio sine qua non.

Angesichts des bedrohlichen Beigeschmacks von Schlagwörtern wie *Ozonloch* und *Photosmog* werden diese Begriffe auch ausgiebig in den Medien ventiliert. Stimmungsmache geht dabei oft vor sachlicher Aufklärung. Der Chemieunterricht kann und soll dazu beitragen, die für das Leben so wichtigen stofflichen und energetischen Zusammenhänge, in die Ozon involviert ist, zu durchleuchten. Wir wollen mit diesem Beitrag einige Hilfen zur Verfügung stellen, die unabhängig von Lehrplan und Kursthema im Unterricht verwendet werden können.

2 Geschichtliches

„Nachdem ich fast sicher bin, daß der geruchsbildende Grundstoff zu der Klasse von Körpern gerechnet werden muß, zu der auch das Chlor und das Brom gehören, nämlich zu den elementaren und salzbildenden Substanzen, schlage ich vor, ihm den Namen Ozon (ozeon, griech. = riechen) zu geben.“

Christian Friedrich Schönbein, 1840

Das phlogistische Zeitalter der Chemie war noch nicht überwunden, als im Jahr 1785 der Holländer *van Marum* den charakteristischen Geruch erwähnte, der bei elektrischen Entladungen in der Luft entsteht. Erst 1840 schrieb *Schönbein* diesen Geruch einem Grundstoff zu, den er Ozon nannte und fälschlicherweise den Halogenen zuordnete, weil Ozon ebenso wie Chlor und Brom mit Kaliumiodid-Lösung elementares Iod bildet.

La Rive erkannte im Jahr 1845, daß sich Ozon auch bei Entladungen in reinem Sauerstoff bildet und *Soret* klärte zwanzig Jahre später die Zusammensetzung der Ozon-Moleküle endgültig auf. Danach ist Ozon eine allotrope Form des Sauerstoffs mit der Formel O_3 . Quantitative Ozon-Messungen in der Atmosphäre wurden bereits 1877 begonnen und basierten auf dem chemischen Oxidationsvermögen des Ozons. *Alber-Levy* führte 30 Jahre lang in Montsouris bei Paris tägliche Ozon-Bestimmungen durch und lieferte somit ein einzigartiges und wertvolles Dokument über den vorindustriellen Ozon-Gehalt in der Atmosphäre. Die spektroskopische Ozon-Bestimmung wurde erst nach der Aufklärung des Absorptionsspektrums des Ozons möglich. Dies geschah zwischen 1881 und 1890 und zeigte, daß Ozon im Bereich von 250 nm bis 320 nm mehrere Absorptionsbanden besitzt (außerdem absorbiert Ozon auch im gelben Bereich des Sichtbaren und im IR-Bereich). Damit war auch eine Erklärung für die zunächst verblüffende Feststellung gefunden, daß das Spektrum des Sonnenlichts auf der Erdoberfläche bei 300 nm ziemlich abrupt abbricht und sich bei tiefstehender Sonne zudem noch bathochrom verschiebt. Es handelt sich also nicht um eine Eigenschaft des Sonnenlichts selbst, sondern um eine Folge der Lichtabsorption in der Atmosphäre. Ozon stellte sich als der wichtigste Absorber für UV-Licht in der Atmosphäre heraus und damit als permanenter Bestandteil der Gashülle unseres Planeten. *C. Fabry* und *H. Buisson* begannen ab 1920, den Ozongehalt über Marseille spektroskopisch zu bestimmen. Über die ganze Höhe der Atmosphäre integriert und auf Normbedingungen reduziert, fanden sie Ozon-Schichtdecken von 2,85 mm bis 3,35 mm. Mit dem in den 20er Jahren maßgeblich von *Dobson* entwickelten Ozon-Spektrometer wurde ein weltweites Meßnetz installiert (Oxford, Berlin, Los Angeles, Skandinavien, Ägypten, Indien und Neuseeland). Es zeigte sich, daß die Ozon-Werte stark von den meteorologischen Bedingungen und der geographischen Breite des Meßpunktes abhängen. Die Schwankungen betragen $\pm 80 \text{ DU}^1$) bzw. $\pm 100 \text{ DU}^1$). Im Jahr 1934 führten Vater *Erich* und Sohn *Viktor Regener* bei Stuttgart die ersten Messungen zur vertikalen Verteilung des Ozons durch. Ein Spektrometer, das in einem Wetterballon eingebaut war, nahm während des Steigens und Sinkens des Ballons alle 4 Minuten ein UV-Spektrum der Sonne auf und registrierte es auf photographischen Platten. Die Auswertung ergab, daß der Ozon-Anteil in ca. 25 km Höhe ein Maximum hat.

Alle bisher angeführten Ozon-Messungen sind dem Bereich Grundlagenforschung über die Atmosphäre zuzuordnen und mußten mit relativ bescheidenen finanziellen Mitteln durchgeführt werden. Umso mehr beeindruckt die Exaktheit der Ergebnisse. Sie weichen nämlich nur unbedeutend von den heutigen ab, die seit Anfang der 80er Jahre mit Hilfe moderner Spektrometer, mit denen u. a. Wettersatelliten ausgerüstet sind, erhalten werden. Nach dem TOMS-System (*Total Ozon Mapping System*) wird die integrierte Ozonsäule gemessen, die Systeme SBUV (*Solar Backscatter UV Radiation*) und SAGE (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*) liefern auch Daten über die vertikale Ozon-Verteilung.

Neuerdings kann die lokale Ozon-Konzentration sehr schnell mit Hilfe von Chemolumineszenz bestimmt werden [1]. Ein an Silicagel absorbierter Farbstoff liefert mit Ozon Licht, das mit dem Photomultimeter gemessen wird. Das Meßsystem kann an der Erde oder in meteorologischen Ballons installiert werden.

3 Atmosphärisches

„Wir leben am Grunde eines Ozeans von Luft“

Evangelista Torricelli, 1640

Dieser „Ozean von Luft“ ist weitaus tiefer als der Mariannengraben. Um so erstaunlicher erscheint die Tatsache, daß die 3 mm Ozon, die weniger als ein Millionstel seiner Tiefe ausmachen alles andere als eine quantité négligeable sind. Sie sind lebensnotwendig. Über die Atmosphäre findet man in jedem neueren Schulbuch Datenmaterial und Versuche. Die Folienserie Nr. 22 des FCI und das Themenheft Nr. 3/1992 dieser Zeitschrift tragen die Überschrift „Umweltbereich Luft“ bzw. „Umweltchemie: Luft“ und bieten wertvolle Ergänzungen zu den Schulbüchern [2, 3].

In der erdnahen Troposphäre nimmt Ozon den 13. Platz in der Häufigkeitstabelle der Gase ein (30 bis 50 ppb Volumenanteile in Meereshöhe fernab von Siedlungsgebieten). Der **Spurenstoff Ozon** liegt damit hinter dem Gift Kohlenstoffmonooxid (200 ppb), den seltenen Edelgasen Krypton und Xenon (1100 ppb bzw. 90 ppb) und erst recht hinter dem Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (340000 ppb). Unter den Verursachern des natürlichen Treibhauseffekts, der ca. 33°C ausmacht, steht Ozon aber an dritter Stelle (2,4°C) hinter Wasserdampf (20,6°C) und Kohlenstoffdioxid (7,2°C). Dies ist auf die IR-Absorption des Ozons in der Troposphäre zurückzuführen. Die UV-Absorption des stratosphärischen Ozons hat den bekannten Filtereffekt für das Sonnenlicht und ist von erstrangiger Bedeutung für das irdische Leben. Wegen seiner VIS-Absorption im gelben Bereich wurde Ozon sogar für die blaue Farbe des Himmels verantwortlich gemacht. Das ist aber in erster Linie auf die Streuung der Sonnenstrahlen an den Molekülen aus der Luft zurückzuführen, die, wie *Lord Rayleigh* am Ende des 19. Jhdt. zeigte, im Blauen sechzehnmal effizienter ist als im Roten. Ozon ist in der gesamten Atmosphäre eine **Schlüsselsubstanz** mit weichenstellender Funktion zwischen physikalischen Strahlungsprozessen, chemischen Vorgängen und der Dynamik der Luftmassen (Abb. 1). Wenn Ozon elektromagnetische Strahlung absorbiert, wird nicht nur Energie dissipiert (im wesentlichen wird dabei Licht in Wärme umgewandelt), sondern auch Photochemie in Gang gesetzt. Es ergeben sich daraus u. a. Temperatur- und Druckgradienten, die bei der Bewegung der Luftmassen „mitmischen“. So z. B. wandert das sommerliche, in tropischen Breiten gebildete Ozon zusammen mit den übrigen Luftmassen in Richtung Pol. Unabhängig davon bewegt sich in der hohen Stratosphäre Ozon vom wärmeren Sommer-Pol zum kalten Winter-Pol. Dort kommt es im Jahresrhythmus zu Schaukelbewegungen des Ozons zwischen den Polen. Die unterschiedlichen kontinentalen Konturen in der Umgebung der beiden Erdpole beeinflussen die Dynamik der Luftmassen dahingehend, daß sich über der südlichen Hemisphäre sehr hartnäckige polare Wirbel

¹⁾ 1DU(DobsonUnit) entspricht einer Ozon-Schichtdicke von 10^{-2} mm, gemessen bei Normbedingungen.

bilden, die wie ein isolierender Gürtel über der Antarktis wirken. An diesem kalten Gürtel werden die aus wärmeren Regionen zuströmenden ozonhaltigen Luftmassen aufgehalten, es kommt im polaren Frühling zum vieldiskutierten Ozonloch über dem Südpol. Das Ozonloch ist also erst das Ergebnis eines sehr komplexen Zusammenspiels physikalischer, chemischer und dynamischer Prozesse (vgl. auch Teil 4 Chemisches). Die nötige Strahlung und die chemischen Vorreiter des Ozonlochs sind über der nördlichen Halbkugel mindestens im gleichen Maße vorhanden wie über der südlichen; alleine der unterschiedlichen Luftdynamik haben wir es zu verdanken, daß wir noch kein Ozonloch haben.

Um so mehr macht uns inzwischen der sommerliche Photozsmog zu schaffen. Dieses troposphärische Phänomen wird insbesondere dann favorisiert, wenn intensive Sonneneinstrahlung und eine hohe Dichte an unseren zivilisatorischen, anthropogenen Emissionen (Stickstoffoxide, Kohlenwasserstoffe u. a.) zusammenwirken. Die Glocke aus Ozon und anderen Photooxidantien legt sich an sonnigen, windarmen Tagen bevorzugt über Großstädte und Ballungsgebiete. Über die Gefährdung durch Ozon und über die Alarmstufen informiert Abb. 2.

Von den zahlreichen Monographien und sonstigen Publikationen zur Ozon-Problematik ist wohl das kürzlich in deutscher Sprache erschienene Buch vom Präsidenten der Internationalen Ozon-Kommission *Gérard Mégie* eine der zuverlässigsten [4]²). Unter Verwertung weltwei-

ter Meßdaten und Einbeziehung von Laborversuchen kommt *Mégie* zu den in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellten Prognosen über die Veränderung des Ozongehalts in den nächsten Jahrzehnten. In diese Hochrechnungen sind folgende Annahmen über die Variation wichtiger Gase aus der Atmosphäre bis zum Jahr 2040 eingegangen (in Klammern wird angegeben, welchen Effekt die jeweilige Entwicklung hervorruft):

- Kohlenstoffdioxid: Verdopplung (+20% Ozon in der Stratosphäre)
- Kohlenstoffmonooxid: Verdopplung (+10% Ozon in der Troposphäre)
- Methan: Verdopplung (+15% Ozon in der Troposphäre)
- Stickstoffoxide: 20%ige Zunahme (-1,7% Ozon integriert)
- aktives Chlor: Verdreifachung (-50% Ozon in der Stratosphäre).

Dieses Szenario ist, was das „aktive Chlor“ aus den FCKW anbetrifft, eher ein optimistisches und basiert auf dem *Montrealer Protokoll* (1987), wonach bis zum Jahr 2000 die Emissionen an aktivem Chlor auf die Hälfte der Emissionen des Jahres 1986 begrenzt werden sollen. Bekanntlich dauert der Aufstieg der FCKW in die Stratosphäre ca. 10 Jahre und ihre Wirkung als Ozonkiller erstreckt sich auf einige weitere Jahrzehnte.

Die Gesamtwirkung der angeführten Komponenten führt dazu, daß z. B. beim 40. nördlichen Breitengrad um das Jahr 2020 ein Minimum der integrierten Ozonsäule durchschritten werden wird, das um ca. 5% unter Normal

²) Vgl. auch den erst nach Einreichen des Manuskripts erschienen Bericht von R. Zellner in Nachr. Chem. Tech. Lab. 801, Nr. 7/8 (1992).

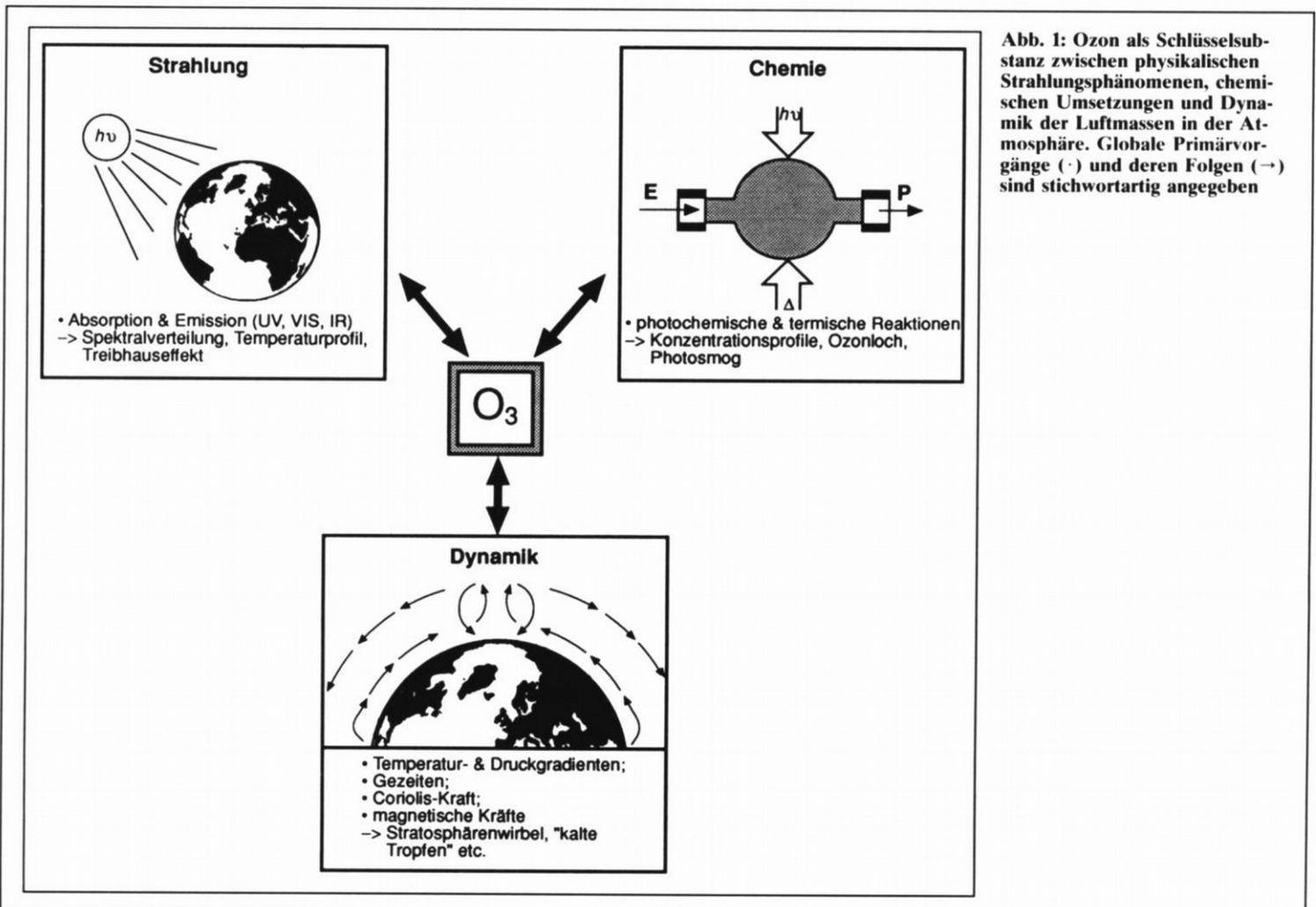


Abb. 1: Ozon als Schlüsselsubstanz zwischen physikalischen Strahlungsphänomenen, chemischen Umsetzungen und Dynamik der Luftmassen in der Atmosphäre. Globale Primärvorgänge (·) und deren Folgen (→) sind stichwortartig angegeben

liegen wird (Abb. 3). Das wäre nicht besonders aufregend, wenn es nicht zu der in Abb. 4 aufgezeichneten Änderung der vertikalen Ozon-Verteilung käme. Während das stratosphärische Ozon stark abnimmt, nimmt das troposphärische Ozon zu. Aus dem antarktischen Ozonloch könnte also ein globales Ozonsieb werden, aus dem örtlich und zeitlich begrenzten Photo Smog eine allgemeine sommerliche Dunstglocke aus Photooxidantien. Wie bereits erwähnt, ist die Ozon-Problematik auch mit der Treibhaus-Problematik gekoppelt. Selbst wenn Hochrechnungen wie die hier vorgestellten noch lange nicht sicheres Wissen bedeuten, sondern lediglich vorsichtiges Ahnen, setzt sich unter Wissenschaftlern mehr und mehr die Überzeugung durch, „daß die von den Auswirkungen der menschlichen Tätigkeit erzeugten klimatischen Signale in den nächsten Jahrzehnten aus dem Rauschen der natürlichen Variabilität heraustreten werden.“ [4]

4 Chemisches

„Ozon (O_3). Dreiwertiger Sauerstoff mit unterschiedlicher Wirkung.“ aus „Informationen zur politischen Bildung“, Thema: Energie, 1/1992, Bundeszentrale für politische Bildung, Bonn

Die oben zitierte Aussage ist z. T. falsch, z. T. nichtssagend. Wir geben das Lehrbuchwissen über die Struktur des Ozon-Moleküls und die Eigenschaften von Ozon in Form eines Steckbriefs in Abb. 5 wieder. Chemisch auffällig ist das starke Oxidationsvermögen, das wohl auch die Ursache für die Toxizität des Ozons ist. Für das Verständnis der atmosphärischen Ozon-Chemie ist dieses Lehrbuchwissen notwendig, jedoch nicht hinreichend.

Die **Atmosphäre** ist ein riesiger **Zweikammer-Photoreaktor**. Die obere Kammer, die Stratosphäre, ist von der unteren, der Troposphäre, durch eine bis zu $80^\circ C$ kältere Luftschicht getrennt; der Stoffaustausch zwischen den beiden Kammern ist deshalb gering, aber nicht Null. Stofflich „lebt“ die Stratosphäre von dem sehr geringen Austausch mit der Troposphäre und dem noch geringeren mit dem Weltall, energetisch besteht der Strahlungsinput aus allen Wellenlängen mit $\lambda > 150 \text{ nm}$, der output, der gleichzeitig den input für die Troposphäre darstellt, ist im wesentlichen sichtbares Licht mit $\lambda > 320 \text{ nm}$ (Abb. 6). Die Stoffmenge und -vielfalt ist in der Troposphäre größer als in der Stratosphäre: Hier gehen alle natürlichen und anthropogenen Emissionen als Edukte ein, die Produkte kommen größtenteils als Immissionen wieder auf die Erde herunter. Viel von dem, was in den beiden Reaktionskammern abläuft, ist noch geheimnisvolle Alchimie. Aber einige Reaktionsfolgen, besonders solche, an denen Ozon beteiligt ist, haben die Schranke vom bloßen Ahnen zum sicheren Wissen passiert.

Bereits 1929 schlug der Mathematiker und Geophysiker (!) S. Chapman einen Mechanismus zur Ozon-Bildung und -Vernichtung in der Stratosphäre vor (Abb. 6). Danach wird molekularer Sauerstoff durch kurzwelliges UV-Licht photolysiert. Die gebildeten Sauerstoff-Atome können entweder in Dreierstößen mit Sauerstoff-Molekülen und inerten Stoßpartnern M (z. B. Stickstoff-Moleküle) Ozon bilden, oder in Zweierstößen mit Ozon-Molekülen Ozon vernichten.

Seinerseits kann aber auch Ozon durch längerwelliges UV-Licht photolysiert werden (Abb. 6). In der Summe ergibt sich ein photostationäres, also durch Lichteinstrahlung

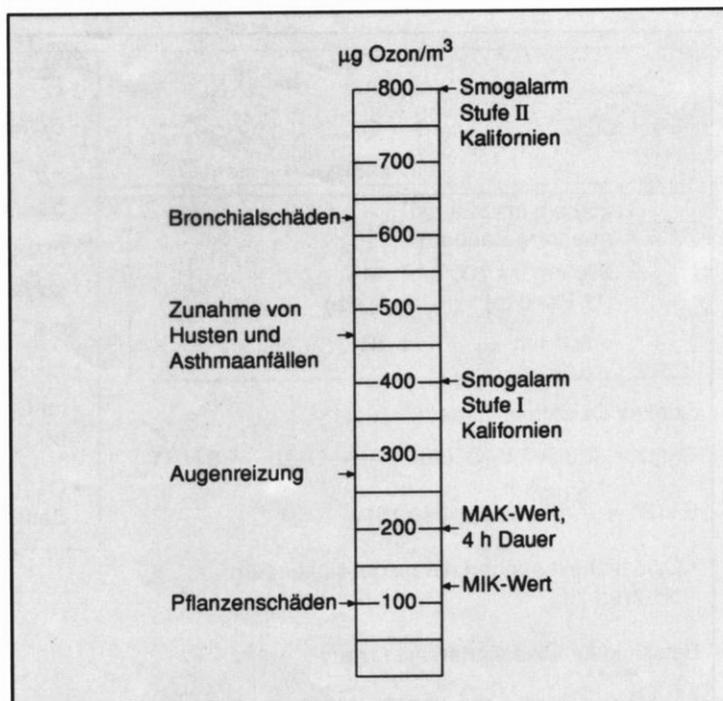


Abb. 2: Wirkungen von Ozon und Ozongrenzwerte in der bodennahen Luftschicht. Warnung der Bevölkerung in Deutschland ab $180 \mu\text{g Ozon pro m}^3 \text{ Luft}$

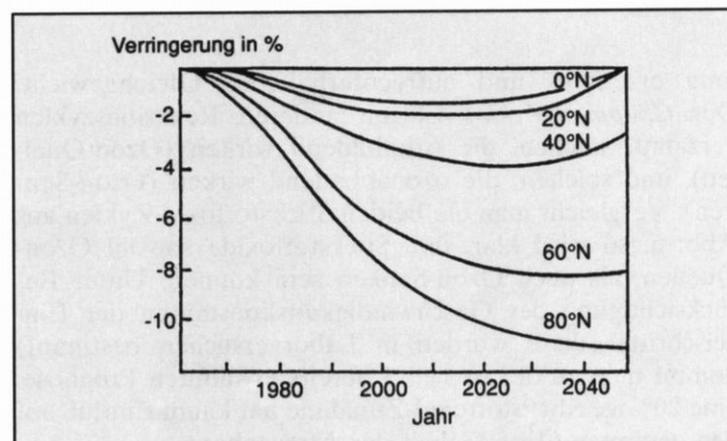
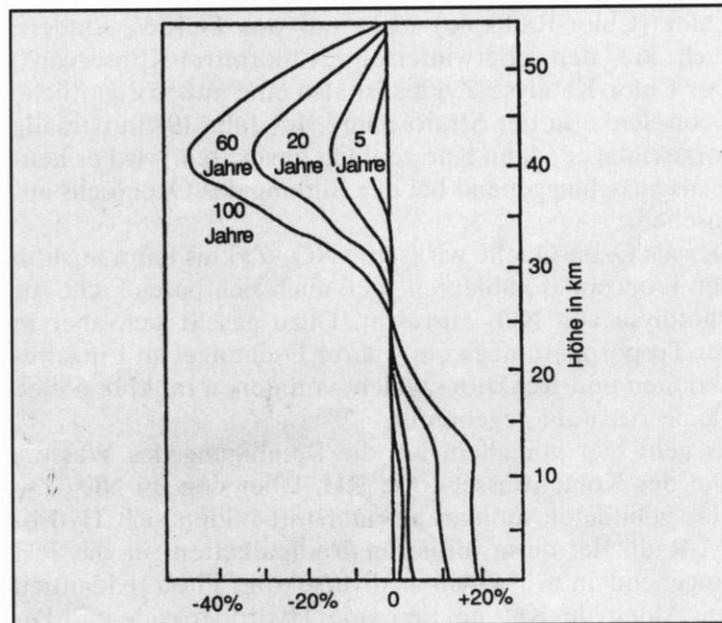
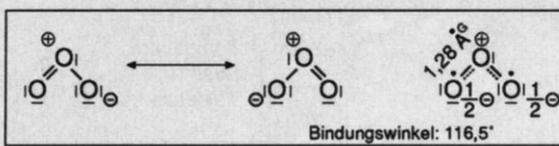


Abb. 3: Variation der integrierten Ozonsäule für verschiedene geographische Breiten bis zum Jahr 2050 nach Lit. [4]

Abb. 4: Variation der vertikalen Ozonverteilung in den nächsten 100 Jahren nach Lit. [4]





Bindungswinkel: 116,5°

λ_{max} : 250 nm bis 320 nm	} UV
(mehrere Banden)	
500 nm bis 700 nm	} VIS
(11 Banden)	
> 800 nm	} IR

Starkes Oxidationsmittel:

$$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \text{V} \lg\{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)\}$$

- Oxidationsvermögen nimmt bei sinkendem pH-Wert zu

Beispiele für Oxidationen mit Ozon:

- 1) $\text{O}_3 + 2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{OH}^-$
- 2) $4 \text{O}_3 + \text{PbS} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 4 \text{O}_2$
- 3) $\text{R}_2\text{C} = \text{CHR} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}_2\text{C} = \text{O} + \text{RCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$

- $\vartheta_{\text{b}} = -112,5^\circ\text{C}$
- $\vartheta_{\text{m}} = -251,4^\circ\text{C}$
- $\mu = -0,49 \text{ D}$
- bläuliche Farbe
- erzeugt charakteristischen Geruch
- schlecht wasserlöslich
- gut löslich z.B. in CF_2Cl_2
- toxisch
- im Gemisch mit Sauerstoff mit $w(\text{O}_3) = 10\%$ bis $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ beständig
- $\text{O}_3(\text{l}), \text{O}_3(\text{s})$ explodieren beim Berühren

Abb. 5: Ozon-Steckbrief

lung 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). Vergleicht man die beiden Stickstoffoxid-Zyklen aus Abb. 6, so wird klar, daß Stickstoffoxide sowohl Ozon-Quellen, als auch Ozon-Senken sein können. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten der Einzelschritte (diese wurden in Laborversuchen bestimmt) kommt man zu der in Teil 3 bereits erwähnten Prognose: eine 20%ige Stickstoffoxid-Zunahme hat kaum Einfluß auf den gesamten Ozon-Gehalt der Atmosphäre.

Nicht so der stratosphärische *Chlor-Katalyse-Zyklus* (vgl. Abb. 6): bei jedem Durchlauf wird ein Ozon-Molekül zerstört; er wird pro gebildetem Chlor-Radikal ca. 10^5 mal durchlaufen. Die Abbruchreaktion ist keine echte, denn sie ist reversibel. Im polaren Frühling bildet sich aktives Chlor (Chlor-Radikale) nicht nur aus FCKW, sondern auch aus den überwinterten „Chlornitrat-Konserven“. Der Chlor-Katalyse-Zyklus ist also eine außerordentliche Ozon-Senke in der Stratosphäre. Im Jahr 1985 erstmalig vorgeschlagen, dann eine zeitlang umstritten, wird er heute als ausschlaggebend bei der Bildung des Ozonlochs angesehen.

Der als Ozon-Quelle wirksame NO_x -Zyklus kann auch in der Troposphäre ablaufen, weil auch sichtbares Licht zur Photolyse von NO_2 ausreicht. Dazu gesellt sich aber in der Troposphäre noch ein wahrer Dschungel an Einzelreaktionen und Reaktionszyklen, von denen in Abb. 6 eine kleine Auswahl gegeben ist.

Es geht hier vor allem um die Beteiligung des Wassers und der Kohlenwasserstoffe RH. Über den im NO_x -Zyklus gebildeten atomaren Sauerstoff bilden sich Hydroxyl-Radikale; diese initiieren Radikalketten, in die RH eingehend und aus denen diverse sog. Photooxidantien wie Aldehyde, Ketone, Peroxide, Hydroperoxide und Pe-

roxy-alkylnitrate resultieren. Die partielle Bilanz aus Abb. 6 zeigt, daß dabei Kohlenwasserstoffe und Stickstoffmonoxid zugleich durch Luftsauerstoff oxidiert werden. Die Rückoxidation von NO zu NO_2 , ein sonst langsamer Reaktionsschritt, verläuft in kohlenwasserstoffhaltiger Luft wesentlich schneller, der ozonbildende NO_x -Zyklus wird also beschleunigt. Dies ist der Grund, weshalb bei starker Sonneneinstrahlung erhöhte Ozon-Werte i. d. R. zuerst über Ballungsgebieten mit viel Industrie und Verkehr auftreten.

Wenn man bedenkt, daß sich in der Troposphäre Wassertropfchen und Staubkörner befinden und daß an deren Oberfläche Reaktionen beschleunigt oder inhibiert werden können, daß die Atmosphäre ständig in Kontakt mit der Hydrosphäre, der Pedosphäre und der Biosphäre steht und Photochemie tagsüber und Dunkelchemie über Nacht regelmäßig einander abwechseln, wird klar, daß die in Abb. 6 dargestellten Reaktionen nur eine äußerste Vereinfachung der chemischen Vorgänge in der Atmosphäre sein können. Immerhin kennt man aus Meßdaten in der Atmosphäre und Laborversuchen für eine Vielzahl von Verbindungen die mittlere chemische Lebensdauer (Abb. 7). Sie reicht von einigen Tagen bis zu einigen Jahrzehnten. Besonders labil sind Alkene und Carbonyl-Verbindungen, am stabilsten sind die FCKW.

5 Experimentelles

„Da die Kopplung zwischen Dynamik, Chemie und Strahlung so komplex ist, ist das einzig wirkliche Laboratorium, wo die theoretischen Vorhersagen effektiv getestet werden können, die Atmosphäre selbst.“

Gérard Mégie, 1989

Trotz der obigen Einschränkung haben auch Laborversuche ihren Stellenwert in der Atmosphärenforschung. Durch gezielte Änderung nur ganz bestimmter Parameter können Einflüsse und Zusammenwirken dieser Parame-

30

PdN-Ch. 1/42. Jg. 1993

Abb. 6: Reaktor-Modell der Atmosphäre und wichtige Reaktionszyklen in der Gasphase

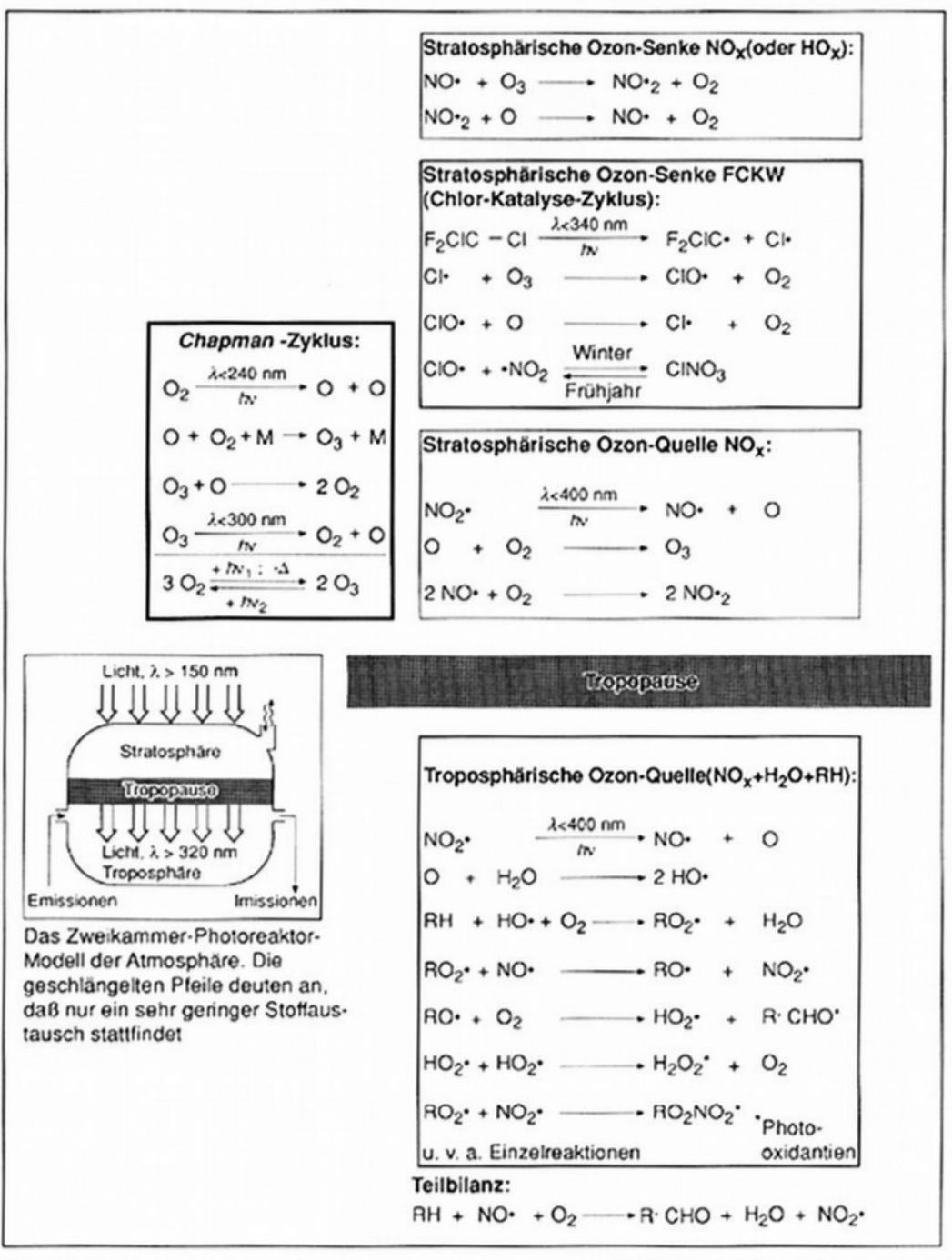
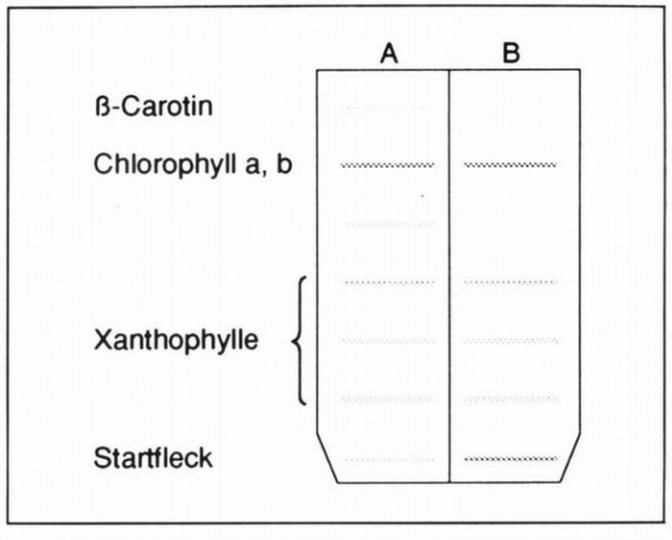
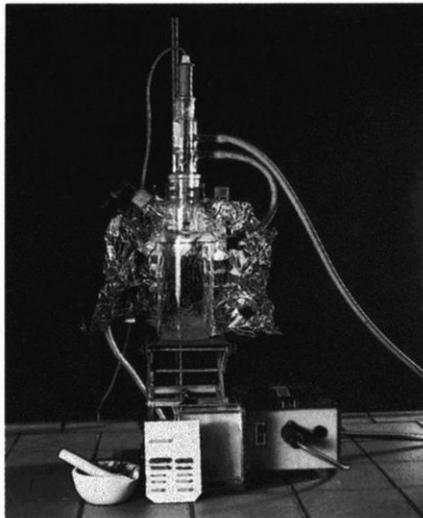


Abb. 7: Chemische Lebensdauer einiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre (zusammengestellt nach Lit. [2])

1 Tag	10 Tage	100 Tage	3 Jahre	Mittlere chemische Lebensdauer

Abb. 8: Apparatur für die UV-CKW-Blattgrün-Versuche und schwarz-weiß-Skizze der Dünnschichtchromatogramme von Kiefernadeextrakten: auf Bahn A wurde eine unbestrahlte Probe aufgetrennt, auf Bahn B eine bestrahlte



ter ermittelt werden. Bei Schulversuchen kommt darüber hinaus ein didaktischer Wert hinzu, auf den in Teil 6 eingegangen wird.

Seit 1990 sind zum Thema Ozon und FCKW-Photolyse mehrere fachdidaktische Arbeiten mit experimentellem Teil erschienen [3, 5, 6]. Unsere Versuche wurden im UV-Tauchlampenreaktor, der auch bei einer Vielzahl anderer Versuche einsetzbar ist [7], durchgeführt.

5.1 UV-CKW-Blattgrün-Versuche

Hierbei handelt es sich um die Erzeugung eines starken Photosmogs aus Luft und CKW-Dämpfen, dem Blätter ausgesetzt werden. Die Standard-Version dieser Versuchsreihe lautet wie folgt (vgl. auch Abb. 8):

Bestrahlung (Demo-Versuch, Abzug!). Ein 450-ml-UV-Tauchlampenreaktor wird mit 1 ml Tetrachlorethen (mindergiftig, Xn), Glasperlen oder Raschig-Ringen (ca. 1,5 cm hoch) und mit frischen *Kiefernadeln* besetzt (Abb. 7). Bei eingestellter Wasserkühlung wird 25 min lang mit einer 150-W-UV-Tauchlampe (Quecksilberhochdruckbrenner) bestrahlt.

Extraktion, Filtration (Gruppenversuche). Im Mörser werden kleingeschnittene Kiefernadeln mit etwas reinem Methanol verrieben. Die grüne Lösung wird abfiltriert. Man stellt Extrakte aus bestrahlten und aus unbestrahlten Nadeln her.

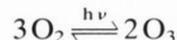
Dünnschichtchromatographie (Gruppenversuche). Auf eine *kieselgelbeschichtete DC-Aluminiumfolie*, die in zwei Bahnen geteilt wurde, trägt man Startlinien aus den beiden Extrakten auf. Für die Entwicklung des Dünnschichtchromatogramms verwendet man als Fließmittel ein Gemisch aus Petrolether (Siedebereich 30° bis 50°C) (leichtentzündlich, F), Benzin (Siedebereich 100° bis 140°C) (leichtentzündlich, F) und Propan-2-ol (leichtentzündlich, F) im Volumenverhältnis 25:25:5.

Das dünnschichtchromatographische Ergebnis zeigt, daß β -Carotin vollständig zerstört und die beiden Chlorophyl-

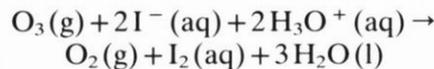
le stark verändert werden. Ein Blatt mit der Pigmentkomposition, wie sie nach der UV-CKW-Bestrahlung vorliegt, kann keine Photosynthese treiben. Parallelversuche ohne CKW bzw. mit sichtbarem Licht zeigen, daß die Schädigung beim Zusammenwirken von UV-Licht und CKW am raschesten eintritt und am deutlichsten ausfällt.

5.2 Ozonbildung und -abbau im Zweiphasensystem

Das in einer vorgegebenen Atmosphäre gebildete Ozon wird bei dieser Versuchsreihe in einer sauren Kaliumiodid-Lösung absorbiert und durch Titration des gebildeten Iods sowie der Restsäure auf zwei Wegen bestimmt. Ozon-Bildung im Gasraum (vereinfachtes Schema):



Ozon-Umsetzung an der Phasengrenze:



Versuchsvorschriften (vgl. auch Abb. 9):

a) *Luft-Bestrahlung*. Der UV-Tauchlampenreaktor wird mit einem Gemisch aus 40 ml Kaliumiodid-Lösung, $w=10\%$, 10 ml Schwefelsäure, $c=0,025 \text{ mol/l}$, und einigen Tropfen Stärkelösung besetzt. Die Tauchlampe berührt diese Lösung nicht, sondern hängt im Gasraum. Einer der Reaktionshalse wird mit einem leeren Kolbenprober verbunden, der andere wird verschlossen. Man bestrahlt 20 min lang unter starker Rührung der Lösung mit einem Magnetrührer. Die Farbe der Lösung wird anschließend festgestellt. Man gibt die Lösung in ein Becherglas und titriert je 10 ml davon mit Natriumthiosulfat-Lösung, $c=0,001 \text{ mol/l}$, bis die Lösung farblos wird.

Abb. 9: Apparatur für die Bestrahlungsversuche im Zweiphasensystem und nachgewiesene Ozon-Mengen bei 20-minütiger Bestrahlung unterschiedlicher Atmosphären; der obere Wert 1 wurde jeweils aus der Iodbestimmung berechnet, der untere Wert 2 aus der Bestimmung der Restsäure

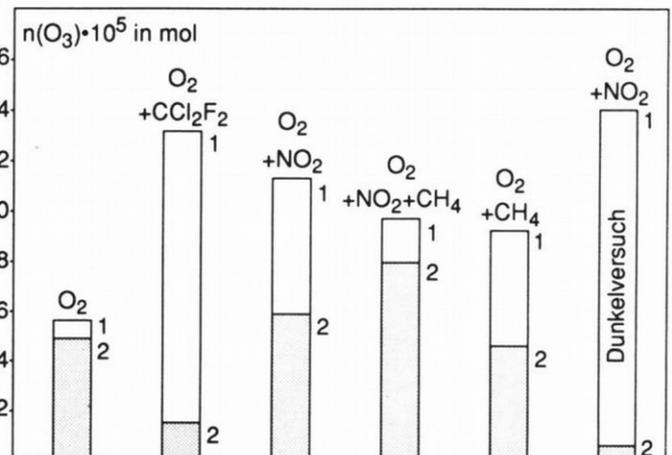
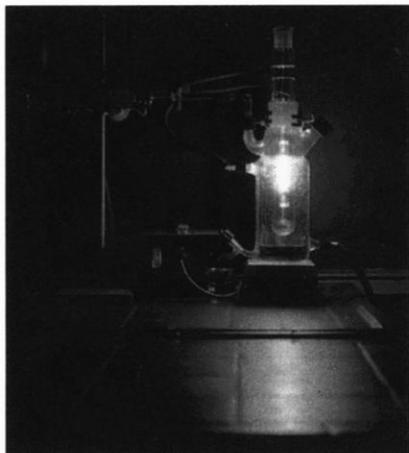




Abb. 10: Selbstgebafter Reaktor $30 \times 30 \times 10 \text{ cm}^3$ mit abschraubbarem Plexiglasdeckel, Magnetrührer und zwei Silicon-Fittings zum Eindosieren der Spurengase

b) *Sauerstoff-Bestrahlung.* Man führt Versuch a) mit Sauerstoff aus der Gasflasche im Gasraum des Reaktors durch. Hierzu füllt man den Reaktor erst mit Wasser und läßt dann oben Sauerstoff einströmen, während unten das Wasser austritt. Dann wird schnell die Kaliumiodid-Stärke-Schwefelsäure-Lösung eingefüllt und wie in a) verfahren. Die Ozon-Menge wird nach dem Reaktionsschema für die Phasengrenze durch zwei Titrationen bestimmt: 20 ml Lösung werden nach Verdünnung mit 30 ml Wasser erst mit Natriumthiosulfat-Lösung, $c = 0,001 \text{ mol/l}$, bis farblos titriert, dann, nach Zugabe von Bromthymolblau-Indikatorlösung, mit Natronlauge, $c = 0,005 \text{ mol/l}$, bis zum Blauumschlag. Bei sauberem Arbeiten wird etwa die gleiche Ozon-Menge ermittelt.

c) *(Sauerstoff + FCKW)-Bestrahlung.* Der Versuch wird nun wiederholt, indem man in den mit Sauerstoff gefüllten Gasraum auch ca. 30 ml Dichlordifluormethan einspritzt. Die Iod-Titration nach der Bestrahlung liefert nun mehr Iod als bei b), die Restsäure-Titration zeigt, daß weniger Säure als bei b) verbraucht wurde.

Anmerkungen:

1. Bestrahlung jeweils als *Demonstrationsversuch* unter dem Abzug, Titrationen als *Schülerversuche*.
2. Wird anstatt des UV-Tauchlampenreaktors ein Sonnenlicht-Reaktor aus Glas mit Plexiglasdeckel (Abb. 10) verwendet, so nimmt man ein größeres Volumen Absorptionslösung und verlängert die Bestrahlungszeit.
3. Bezugsquelle für den UV-Tauchlampenreaktor: Fa. Jürgens & Co KG, Langenstraße, 2800 Bremen 1, Tel.: 0421/14967.
4. Die in Abb. 8 dargestellten Ergebnisse wurden im Rahmen einer Jugendforscht-Arbeit erhalten.

Versuchsreihen im UV-Tauchlampenreaktor mit Sauerstoff und verschiedenen Zusätzen führten zu folgenden Ergebnissen (vgl. auch Abb. 9):

– in einer reinen Sauerstoff-Atmosphäre werden bei 20-minütiger Bestrahlung $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Ozon erzeugt und umgesetzt; nach der Iod-Titration errechnet sich geringfügig (ca. 6%) mehr Ozon als nach der Restsäure-Titration;

– es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Stoffmenge $n(\text{O}_3)$ und der Bestrahlungszeit, wenn diese 40 min nicht überschreitet; nach der Iod-Methode erhält man systematisch etwas größere Ozon-Werte als nach der Restsäure-Methode;

– die Zudosierung von 30 ml Dichlordifluormethan in den Sauerstoff aus dem Gasraum, der insgesamt ca. 400 ml umfaßt, führt zu signifikant mehr Iod und weniger Säureverbrauch im Vergleich zum Standard-Versuch in reinem Sauerstoff;

– die Zudosierung von 5 ml Stickstoffdioxid in den Sauerstoff ergibt zwar mehr Iod, aber etwa gleiche Ozon-Menge wie im Vergleichsversuch mit Sauerstoff, wenn man das Ozon nach der Restsäure-Methode berechnet;

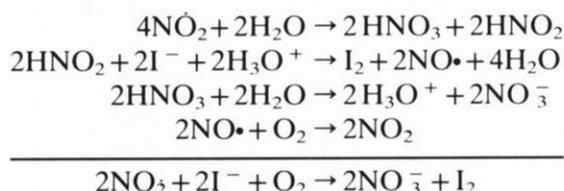
– Beim Zumischen von 5 ml Stickstoffdioxid und 30 ml Methan erhält man nach beiden Bestimmungsmethoden mehr Ozon: nach der Iod-Methode 84% und nach der Säurerest-Methode 25% mehr;

– eine nur mit 30 ml Methan verunreinigte Sauerstoff-Atmosphäre liefert zwar wiederum mehr Iod, aber etwa die gleiche Menge Ozon wie der reine Sauerstoff, wenn die Bestimmung nach dem Säureverbrauch vollzogen wird;

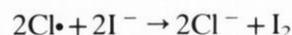
– Kontrollversuche ohne eingeschaltete UV-Lampe („Dunkelversuch“) ergaben bei stickstoffdioxidhaltigen Sauerstoffatmosphären Iodmengen von der Größenordnung derer aus den Bestrahlungsversuchen, jedoch praktisch keinen Säureverbrauch.

Diese Ergebnisse bestätigen in eindrucksvoller Weise nicht nur den Chlor-Katalyse-Zyklus, sondern auch die NO_x -Zyklen und die $(\text{NO}_x + \text{RH})$ -Zyklen aus Abb. 6. FCKW bilden eine deutliche Ozon-Senke, $(\text{NO}_x + \text{Kohlenwasserstoffe})$ eine Ozon-Quelle und NO_x alleine eine Ozon-Senke und -Quelle zugleich.

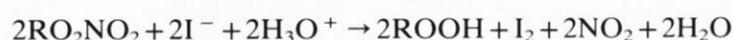
Bei unseren Versuchen muß grundsätzlich zur Gasphasen-Chemie (Abb. 6) auch folgende Grenzphasen-Chemie berücksichtigt werden:



Sobald Stickoxide in der Reaktor-Atmosphäre enthalten sind, bildet sich Iod auch auf diesem Wege und ist kein zuverlässiges Maß mehr für intermediär vorhandenes Ozon. In diesen Fällen ist die Ozon-Bestimmung durch die Restsäure maßgeblich. Das gilt aber auch für Versuchsansätze, bei denen bereits in der Gasphase Spezies gebildet werden, die Iodid-Ionen zu Iod oxidieren können, ohne daß dabei Oxonium-Ionen verbraucht werden. Bei unseren Versuchen ist das beim Ansatz mit FCKW am deutlichsten der Fall, wo photolytisch gebildete Chlor-Atome an der Phasengrenze wie folgt reagieren:



Wir weisen darauf hin, daß die Verwendung von Propen oder Buten statt Methan in Gegenwart katalytischer NO_x -Mengen in der Sauerstoff-Atmosphäre zu noch größeren Ozon-Werten führen dürfte, weil Alkene wesentlich schneller umgesetzt werden als Methan (vgl. Tab. 1). Das durch die Restsäure-Methode bestimmte Ozon wäre dann allerdings (wie im Versuch mit Methan übrigens auch) ein Ozon-Äquivalent für alle Photooxidantien, die unter Säureverbrauch und Iodbildung in der Flüssigphase oxidierend wirken, z. B. die Peroxyalkylnitrate RO_2NO_2 und die Peroxyacylnitrate $\text{RO}(\text{O}_2)\text{NO}_2$:



6 Didaktisches

In die Fachsystematik integriert oder am Problem orientiert?
Die Antwort lautet: sowohl als auch.

Jeder fachsystematische Lehrgang enthält punktuell Bezüge zu den Bereichen Umwelt, Alltag, Leben und Technik. An welchen Stellen was angebracht wird, ist zwar nicht willkürlich, aber auch nicht eindeutig festlegbar. Im Oberstufenwerk STOFF-FORMEL-UMWELT [8] wird das Thema Ozonloch im Zusammenhang mit der radikalischen Reaktion behandelt, weil der Chlor-Katalyse-Zyklus haargenau dem Halogenierungsmechanismus eines Alkans entspricht. Die Umweltrelevanz des Gelernten liegt also – neben der technischen Relevanz von Alkanhalogenierungen – sehr nahe. Der ozonabbauende Chlor-Katalyse-Zyklus wird in Analogie zum Radikalketten-Mechanismus bei der Alkanhalogenierung formuliert. Experimentell wird auf die Folgen des stratosphärischen Ozonlochs für grüne Pflanzen eingegangen (vgl. UV-CKW-Blattgrün-Versuche).

Die Themen Ozonloch und Photosmog werden im Rahmen des Lernabschnitts Umweltbereich Luft, der projektartig bearbeitet werden kann, aufgegriffen und vertieft, auch unter Einbeziehung interdisziplinärer Aspekte (vgl. Abb. 1). Dabei können u. a. auch alle in diesem Beitrag beschriebenen Versuche eingesetzt werden. Es sei darauf hingewiesen, daß am Problem Ozonloch und Photosmog eine Fülle von Pflichtinhalten des Chemieunterrichts zur Anwendung kommen: *Reaktionstypen* (radikalische Reaktion, Redoxreaktion, Protolysen), *Substanzen* und *Substanzklassen* (allotrope Formen des Sauerstoffs, Peroxide, Alkane, Alkene, Alkanale, etc.), *Gleichgewichte* (thermodynamische und photostationäre), *Katalyse* (homogene und heterogene), *Energetik* (thermische und photochemische Reaktionen) und nicht zuletzt die *Relation Teilchenstruktur/Stoffeigenschaft* (insbesondere am Beispiel Sauerstoff-Ozon).

Bei unseren Versuchen handelt es sich um *Modellversuche*. In ihnen werden gewisse Aspekte der Stratosphäre und/oder der Troposphäre simuliert, die Reaktionsbedingungen sind aber bei weitem nicht naturgetreu. Sie können es auch nicht sein. Unterschiede gibt es bei der Anzahl und den Anteilen der Komponenten und der Phasen, dem Gasdruck und der Temperatur, der Wellenlänge und der Intensität der Strahlung, der Dynamik der Gasmassen im System, der Art des Systems (geschlossenes System Reaktor, offenes System Atmosphäre) und der Dauer sowie der Periodizität der Bestrahlungszeiten. Diese Unzulänglichkeiten mindern aber den didaktischen Wert der Versuche nicht, sie erhöhen ihn. Sie zwingen zur kritischen Abwägung der Aussagekraft solcher Modellversuche. Bei kaum einer anderen Klasse von Experimenten muß man so vorsichtig mit der Deutung und Übertragung der Ergebnisse sein, wie bei Simulationsversuchen natürlicher Vorgänge. In einer Zeit, in der alle über Ökosysteme reden und wenige die stofflichen und energetischen Zusammenhänge auch nur ansatzweise zu erfassen in der Lage sind, wird dies zu einem der wichtigsten Ziele des naturwissenschaftlichen Unterrichts: Erziehung zum kritischen Umgang mit Nachrichten über „den experimentellen Beweis“ dieser oder jener Behauptung.

Nichtsdestotrotz halten wir es mit dem skeptischen Chemiker *R. Boyle* (1627 bis 1691), der meint, daß „*die Menschen ... der Welt bessere Dienste täten, wenn sie alle ihre Kräfte zum Experimentieren und zur Sammlung von Beobachtungen anspannten, als wenn sie ohne experimentelle Grundlage Theorien aufstellten.*“ [9]

Literatur

- [1] Red. Mitteilung „Am Leuchten verrät sich das Ozon“. Bild der Wissenschaft 32, 9 (1989)
- [2] Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie „Umweltbereich Luft“, Nr. 22, Frankfurt/M 1987
- [3] a) *N. Lüdtke*, Stoffumsatz im Reaktionsmedium Luft. Praxis (Chemie) **41**, Heft 3, 2 (1992);
b) *W. Künzel* und *G. Künzel*, FCKW und Ozonloch. *ibid.*, S. 11;
c) *K.-J. Rumpel* und *G. Wutke*, SAM-Verfahren zur einfachen und kostengünstigen Ozonbestimmung. *ibid.*, S. 16;
d) *B. Horlacher* und *A. Urban*, Ozonentstehung und Ozonabbau in einem einfachen Demonstrationsversuch. *ibid.*, S. 18
- [4] *G. Mégie*, Ozon – Atmosphäre aus dem Gleichgewicht. Springer, Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokyo – Hong Kong – Barcelona – Budapest 1991
- [5] *L. Stüdel*, Modellversuch zur photochemischen Aktivierung von Chlorkohlenwasserstoffen durch harte UV-Strahlung. MNU **43**, Heft 3, 166 (1990)
- [6] *M. Kremer*, Demonstration des Abbaus von Ozon durch Chlorfluorkohlen(wasser)stoffe. MNU **43**, Heft 5, 291 (1990)
- [7] *M. Tausch*, Photochemie – aktuelle Bedeutung und Möglichkeiten der Integration in den Chemieunterricht. Praxis (Chemie) **40**, Heft 4, 2 (1991)
- [8] *H. Deissenberger*, *H.-R. Porth*, *M. Tausch*, *M. v. Wachtendonk* und *R. G. Weißenhorn*, STOFF-FORMEL-UMWELT 2, Organische Chemie – Angewandte Chemie. Buchner, Bamberg 1992
- [9] *R. Boyle*, The Sceptical Chemist, zit. nach *S. Engels* und *A. Nowak*, Auf der Spur der Elemente. VEB Deutscher Verlag, Leipzig 1982

Anschriften der Verfasser:

Dipl.-Ing. Dr. *Michael Tausch*, Am Schwarzen Berg 31, 2808 Syke 2; *Matthias Kolkowski*, Schlade 2, 2803 Weyhe/Leeste; *Kai Weiert*, Kurze Straße 9, 2803 Weyhe/Kirchweyhe