

sowohl in Kursen unterrichtet, die Informatik als parallelen Leistungskurs belegt hatten, als auch in Kursen, in denen nur sehr wenige Schüler Kenntnisse im Erstellen von Programmen hatten. Obige Vorhaben sind sogar ganz ohne Programmierkenntnisse der Schüler realisierbar, wenn der Lehrer entsprechende Fähigkeiten einbringt oder fertige Software vorliegt.

Schließlich steht im Mittelpunkt des Geschehens im Mathematikunterricht, ob mit oder ohne Computer, eine dynamische, sinnhafte Mathematik, die nicht in Automatismen und Kalkülen erstarrt ist, um für Schüler interessant zu bleiben.

Literatur

- [1] H. ADE – H. SCHELL: Numerische Mathematik. – Stuttgart: Klett 1975.
- [2] H. BLECK: Entwicklung eines Kurskonzepts »Analysis und Numerische Methoden« in Heft 28 Curriculum. – Neuss: LSW 1982.
- [3] W. BÖHM – G. GOSE: Einführung in die Methodik der Numerischen Mathematik. – Braunschweig: Vieweg 1977.
- [4] DIFF: MA2 Differenzierbare Funktionen. – Weinheim: Beltz 1978.
- [5] U. KLIEM – P. KLINK – W. PFETZER: Leistungskurs Analysis II. – Braunschweig: Westermann 1981.
- [6] J. STOER: Einführung in die Numerische Mathematik. – Berlin: Springer 1972. □

Modellversuch zur photochemischen Aktivierung von Chlorfluorkohlenwasserstoffen durch harte UV-Strahlung

Chlorfluorkohlenwasserstoffe bedrohen die Ozonschicht in der Stratosphäre und sind deshalb zunehmend der öffentlichen Kritik ausgesetzt. Da die in 25 000 Metern Höhe ablaufenden Reaktionen jedoch sehr komplex sind und mit Schulmitteln nicht nachgebildet werden können, muß die Auseinandersetzung mit dieser Gefahr für unsere Lebensgrundlagen im Unterricht zunächst theoretisch anhand vernetzter Reaktionsmechanismen erfolgen. Der vorgeschlagene Modellversuch will darüber hinaus eine stoffliche Erfahrung vermitteln, indem er zeigt, wie CFKW's durch harte UV-Strahlung von einer inerten Substanz in ein reaktionsfreudiges Agens umgewandelt werden. Die unter UV-Licht gebildeten Chlornradikale reagieren dabei mit einem beigemischten Alkan; das als Nebenprodukt der Chlorierung entstehende Hydrogenchlorid wird mittels Silbernitrat nachgewiesen.

Verfasser: Dr. Lutz Stäudel, FB 19 der GHS, Postfach 1013 80, 3500 Kassel

1 Einleitung

»Inerte Gase (wie z. B. CFKW's) werden in der Troposphäre – der Atmosphärenschicht, die sich von der Erdoberfläche bis in eine Höhe von etwa 10 Kilometern erstreckt – nicht rasch abgebaut; deshalb gelangen sie schließlich in die Stratosphäre, die bis in rund 50 Kilometer Höhe reicht. Oberhalb von 25 Kilometern – dort ist die stratosphärische Ozonschicht am dichtesten – sind die Moleküle der intensiven Ultraviolettstrahlung ausgesetzt, die in tieferen Lagen durch das Ozon absorbiert wird. Diese Strahlung vermag ansonsten stabile Moleküle wie die CFKW's in reaktionsfreudige Komponenten zu zerlegen, zum Beispiel einzelne Chloratome abzuspalten.

Aus Laboruntersuchungen war bekannt, daß Chlor Ozon rasch zerstört. (...) Selbst wenn die CFKW-Emission sofort aufhörte, würde der Zerstörungsprozeß wahrscheinlich bis weit in das nächste Jahrhundert weitergehen, da diese Chemikalien

jahrzehntelang in der Atmosphäre bleiben: Die zwei Hauptsorten, Nummer 11 (CFCl_3) und Nummer 12 (CF_2Cl_2), überdauern ungefähr 75 beziehungsweise 100 Jahre.« [1]

2 Chlorfluorkohlenwasserstoffe als Gegenstand des Unterrichts

Die schulische Auseinandersetzung mit den CFKW's, die immer noch in großen Mengen in den bodennahen Schichten der Atmosphäre infolge chemisch-industrieller Produktion emittiert werden und schließlich ihren Weg in die Stratosphäre finden, bedarf keiner besonderen Begründung. Neben der Kritik besonders gedankenloser Verwendung – etwa in den Fanfaren der Fußballfans – und der Reflexion bzgl. möglicher Ersatzstoffe in anderen Bereichen –

von der Kühltechnik über die Kunststoffaufschäumung bis hin zu medizinischen Sprays – muß jedoch auch ein Verständnis der durch CFKW's ausgelösten chemischen Prozesse Ziel der unterrichtlichen Bemühungen sein. Dazu finden sich in der Literatur inzwischen zahlreiche ausführliche Darstellungen [1, 2, 3], auf welche an dieser Stelle nur hingewiesen werden soll.

Ziel des im folgenden vorgestellten Modellversuchs ist es, die notwendige theoretische Erarbeitung, die im übrigen deutliche Nähe zu den Reaktionsmechanismen der radikalischen Halogenierung organischer Substanzen aufweist, durch eine anschauliche Erfahrung mit den CFKW's bzw. verwandten Stoffen zu ergänzen und damit den Prozeß der kognitiven Aneignung zu unterstützen.

3 Der Modellversuch

3.1 Drei Versuchsvarianten

Bei der Entwicklung des Modellversuchs zur UV-induzierten Aktivierung von CFKW's wurde dem Umstand Rechnung getragen, daß die apparative Ausstattung der chemischen Fachbereiche an Schulen sehr unterschiedlich sein kann.

Variante 1:

Tetrachlormethan wird als Modellsubstanz für einen vollständig halogenierten chlorhaltigen Kohlenwasserstoff in n-Hexan gelöst, und die Lösung wird harter Strahlung ausgesetzt. Die gebildeten gasförmigen Produkte werden mittels eines Inertgasstroms (Stickstoff oder Argon) ausgetrieben und durch eine vorgelegte Waschflasche mit Silbernitrat-Lösung geleitet.

Nach Einschalten der UV-Lampe trübt sich die Silbernitrat-Lösung innerhalb von einigen Minuten.

Variante 2:

Anstelle des Tetrachlormethans wird Treibgas aus einer auf den Kopf gestellten handelsüblichen Sprayflasche in einer Waschflasche in n-Hexan absorbiert, und diese Lösung wird dann im Reaktionsgefäß wie unter Variante 1 beschrieben behandelt.

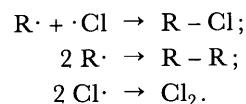
Variante 3:

Ein CFKW-Treibgas aus einer Sprayflasche wird in den Gasraum des Reaktionsgefäßes über wenig n-Hexan eingeleitet und dort harter UV-Strahlung ausgesetzt. Nachweis der Produkte wie unter Variante 1.

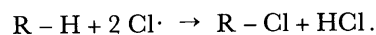
3.2 Erläuterungen zum Reaktionsgeschehen

Durch UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda \leq 230$ nm wird die Chlor-Kohlenstoff-Bindung in

CFKW's so gespalten, daß reaktionsfreudige Chlor-Radikale entstehen. Ist kein Reaktionspartner zugegen, rekombinieren die Bruchstücke z. B. unter Bildung von CFKW's oder Dimeren und Chlormolekülen.



In Gegenwart eines geeigneten Reaktionspartners, hier eines n-Alkans, erfolgt eine radikalische Chlorierung. Wie aus der Brutto-Reaktionsgleichung zu ersehen ist, wird dabei Hydrogenchlorid gebildet:



Das gebildete Hydrogenchlorid kann z. B. mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung durch Ausfällung von Silberchlorid nachgewiesen werden.

3.3 Versuchsaufbau und notwendige Chemikalien

3.3.1 »High-Tech«-Version

Die vorgestellte Laborapparatur besteht aus einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit drei Schlifften und einem Hahn. Durch den weitesten Schliff wird ein mit Wasser kühlbares doppelwandiges Tauchgefäß in den Reaktionsraum eingeführt. Dieses Tauchgefäß besteht aus Quarzglas, um die UV-Strahlung möglichst ungehindert durchzulassen. Die beiden oberen Glasoliven werden durch Gummischläuche mit Zu- und Abfluß des Kühlwassers verbunden. In den zentralen Hohlraum wird eine Mitteldruck-Quecksilberdampf-lampe gehängt, die über eine Gleichspannungstrafo betrieben wird. (Zur Verwendung anderer UV-Quellen vgl. die Hinweise unter 3.4.)

Der Zwischenraum zwischen Tauchgefäß und Wand des Reaktionsgefäßes wird mit der CFKW-haltigen Kohlenwasserstoff-Lösung bis etwa 3 cm unter die seitlichen Stutzen gefüllt.

Die Lösung kann während der Reaktion mittels Magnetrührer und Rührfloh leicht durchmischt werden.

Zum Austreiben des sich bildenden Hydrogenchlorids wird – entweder über eine seitlich eingeführte Kapillare oder über den unten am Reaktionsgefäß befindlichen Hahn – Inertgas (Stickstoff oder Argon) in leicht perlendem Strom eingeleitet. Zwischen Gasflasche und Reaktionsgefäß wird eine (leere) Sicherheitswaschflasche in den Gasstrom geschaltet. Das mit Hydrogenchlorid angereicherte Inertgas verläßt das Reaktionsgefäß durch einen der beiden engeren Schliffhälse und wird in eine kleine Waschflasche mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung geleitet.

Bei den Versuchsvarianten 1 und 2 ist darauf zu achten, daß der Inertgasstrom rechtzeitig vor Belichtungsbeginn eingeschaltet wird, damit die Luft aus den

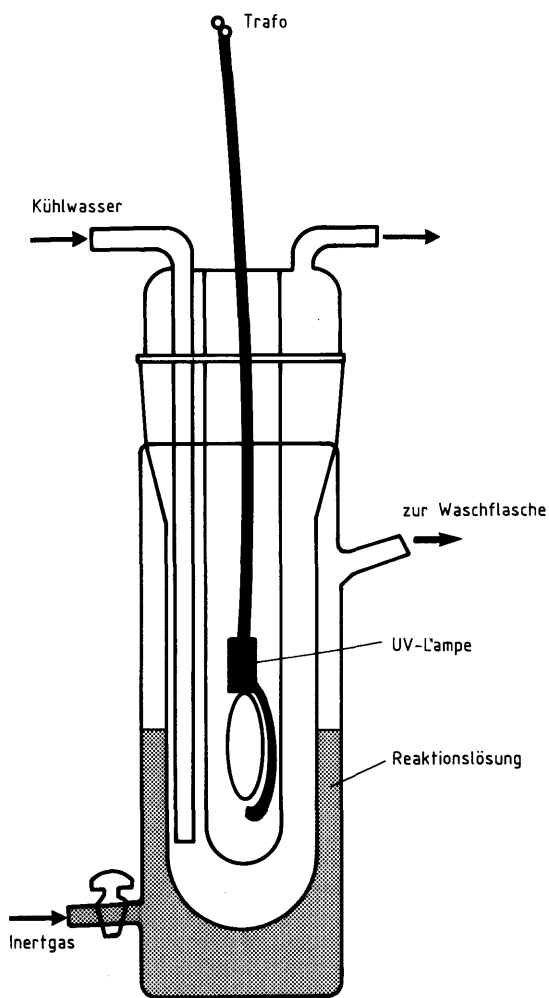


Abb. 1

Gasleitungen und dem Reaktionsraum verdrängt wird: Sauerstoff kann unter den Versuchsbedingungen mit dem als Modellsubstanz vorgeschlagenen Tetrachlormethan zu Phosgen reagieren. Bei Varianten 3 ist die Apparatur vor Versuchsbeginn entsprechend mit Inertgas zu spülen.

Die gesamte Appartur muß unter einem Abzug installiert werden. Zur Vermeidung von Augenschäden ist die Strahlung der Quecksilberdampfampe während des Versuchs durch eine Aluminium-Folie abzuschirmen. Um einen eindeutigen Silberchloridniederschlag zu erhalten und insbesondere um eine Reduktion desselben zu Silber zu vermeiden, sollte die Waschflasche mit der Silbernitratlösung ebenfalls von direkter Strahlung geschützt werden.

Hinweise zur Durchführung der Varianten 2 und 3:

Vor Benutzung eines Treibgases aus einer handelsüblichen Spraydose (viele enthalten inzwischen bereits Kohlenstoffdioxid oder andere halogenfreie Gase)

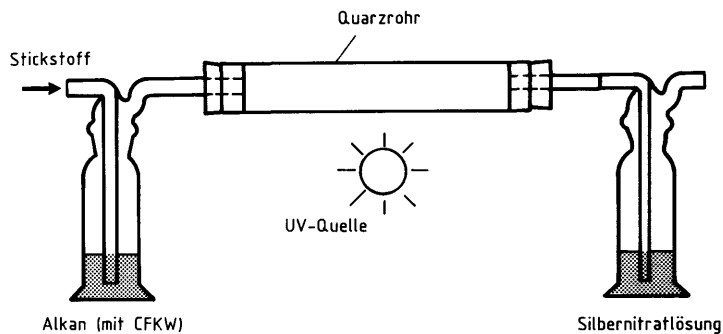


Abb. 2

ist eine Vorprobe auf Halogenen angebracht. Dazu eignet sich eine modifizierte Beilsteinprobe:

Ein Kupferblech wird an der Tiegelzange in der Brennerflamme zur Rotglut erhitzt und anschließend – außerhalb der Flamme – mit der auf den Kopf gestellten Sprühflasche leicht angesprüht. Das Blech wird umgehend wieder in die Flamme gehalten. CFKW werden durch intensive Grünfärbung der Flamme (Kupferchloridbildung) angezeigt.

Die kontrollierte Entnahme von Treibgas aus einer Spraydose ist etwas schwierig. Bewährt hat sich folgende Anordnung: Die Verteilerkappe wird abgenommen. Über den dann sichtbaren Ventilstutzen wird ein passendes Stück PE-Schlauch geschoben. Die Dose wird anschließend kopfüber an einem Stativ befestigt. Durch vorsichtigen Druck an der Kontaktstelle von Schlauch und Ventil kann ein kontinuierlicher Gasstrom erhalten werden. Sicherheitswaschflasche unbedingt dazwischenschalten! Man überzeuge sich vor Einblasen in das Reaktionsgefäß bzw. in eine Absorptionslösung davon, daß keine flüssigen Bestandteile des Doseninhalts mitgerissen werden. Falls doch, hilft meist eine Lageveränderung der Dose, andernfalls kann die Dose erst – in aufrechter Stellung – teilweise leergesprüht werden.

3.3.2 Vorschlag für eine Versuchsvariante mit einfacheren Mitteln

Anstelle des Reaktionsgefäßes benutzt man ein Quarzrohr mit 2 bis 5 cm Durchmesser. Zu- und Ableitungen des Gasstroms werden mit dicken durchbohrten Gummistopfen und Glasstutzen hergestellt. Die Belichtung erfolgt von außen, z. B. durch eine Höhensonne ohne Filter (wegen der Verwendung von verschiedenen UV-Quellen vgl. die Hinweise unter 3.4).

Jeweils vor und hinter das Quarzrohr wird eine Sicherheits(!)-Waschflasche in den Gasstrom gebracht, letztere enthält die salpetersaure Silbernitratlösung.

Die Herstellung eines Gasmisches aus CFKW und einem Wasserstoffdonator (z. B. n-Hexan, iso-

Hexan, Cyclohexan o. ä.) kann wiederum auf verschiedene Weise erfolgen:

- a) Die vor dem Quarzrohr befindliche Waschflasche wird mit einer Lösung von Tetrachlormethan in einem Kohlenwasserstoff 2 cm hoch gefüllt und von einem Inertgas langsam durchströmt. Dabei wird der Gasstrom mit den Reaktionspartnern angereichert.
- b) CFKW-Treibgas aus einer Spraydose wird vor Versuchsbeginn in der Waschflasche teilweise in einem Kohlenwasserstoff absorbiert. Weiter wie unter a).
- c) Die Waschflasche bleibt leer, es strömt lediglich das Treibgas hindurch. Der Kohlenwasserstoff (wenige Milliliter) wird vor Versuchsbeginn flüssig in das waagrecht eingespannte Rohr gegeben.
- d) Anstelle des flüssigen Kohlenwasserstoffs wird Erdgas aus dem Netz als Wasserstoffdonator benutzt. Dazu sind jedoch verschiedene apparative Veränderungen notwendig (Dreiweghahn u. a.).

3.4 Hinweise für den Fall von schwachen oder ausbleidenden Silberchloridniederschlägen

- Oft hilft die Verwendung einer anderen UV-Quelle. Niederdruck-Quecksilberdampflampen emittieren schmale Banden, wodurch sich u. U. keine Überschneidung mit den Absorptionsmaxima der CFKW ergibt. Dagegen zeigen Mittel- und Hochdrucklampen verbreiterte Banden bis hin zu einem Quasi-Kontinuum, das bis $\lambda < 230$ nm reicht. Höhensonnen, wie unter 3.3 vorgeschlagen, können nur benutzt werden, wenn kein Filter vorgeschaltet ist. Dies ist in der Regel bei älteren Geräten der Fall.
- Ist keine geeignete Lampe verfügbar, so hilft der Übergang von der gasförmigen zu einer flüssigen Reaktionsphase (Vgl. High-Tech-Versionen 1 und

2): Im flüssigen Medium werden die Absorptionsbanden verbreitert und tendenziell zum längerwelligen Bereich hin verschoben.

- Ein ähnlicher Effekt kann durch die Gegenwart eines inerten Feststoffes – z. B. Quarzsand – im Reaktionsgefäß erreicht werden. (Aus der Literatur ist bekannt, daß Reaktionen an Oberflächen herabgesetzte Aktivierungsenergien aufweisen. Das gilt auch für die homolytische Spaltung von CFKWs.)
- Das in Fanfaren-Treibgasdosen (Fußballfan-Bedarf, z. T. auch PKW-Werkstätten oder Tuning-Betriebe) z. T. noch verwendete Dichlor-difluormethan ist reaktionsträger als das in Haarsprays enthaltene Trichlor-fluormethan. Sollte mit der ersten Substanz keine Reaktion eintreten, empfiehlt es sich, auf Tetrachlormethan auszuweichen oder eine der oben genannten Modifikationen des Versuchs zu wählen.

Danksagung:

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. PARLAR (Analytische Chemie), Herrn Prof. Dr. P. LUDWIG (Physikalische Chemie) und den Mitarbeiterinnen der Abteilung Chemiedidaktik an der Gesamthochschule Kassel für ihre Unterstützung bei der Entwicklung dieser Versuchsreihe.

Literatur

- [1] R. R. STOLARSKI: Das Ozonloch über der Antarktis. – Spektrum der Wissenschaft, 1988, Nr. 3, S. 72.
- [2] TH. EWE: Das Ozon-Drama. – Bild der Wissenschaft 23 (1986) 38.
- [3] Katalyse-Institut (Hg.): Ozon. – Katalyse-Nachrichten 1988, Nr. 6, S. 42. □

Der Mathematische und Naturwissenschaftliche Unterricht

Organ des Deutschen Vereins zur Förderung des
mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e. V.



43. Jahrgang, Heft 3

ISSN 0025-5866

15. April 1990

WOLFGANG PFEIFFER, HELMUT SCHMIDT:
Zum 150. Geburtstag von Ernst Abbe 131

HEINRICH STORK:
Zur Förderung des Wertbewußtseins im Physik- und
Chemieunterricht 135

JÖRG M. WILLS:
Reguläre Polyeder mit verborgenen Symmetrien 141

ROLAND REICH:
Oszillierende chemische Reaktionen 145

Schulpraxis

KARL-HEINZ FRITSCH:
Teilbarkeitseigenschaften als Grundlage der Berech-
nung pythagoreischer Zahlen 152

GÜNTER STEINBERG:
Was besagt »Grund« in mathematischen Grundkur-
sen? - Eine exemplarische Erörterung an Beispielen
von Grundkursen zur Analysis - 155

HEINZ BLECK:
Didaktisch-methodische Veränderungen im Analysis-
unterricht durch Computereinsatz 161

LUTZ STÄUDEL:
Modellversuch zur photochemischen Aktivierung von
Chlorfluorkohlenwasserstoffen durch harte UV-Strah-
lung 166

JÜRGEN REISS:
Die Sojabohne - eine vielseitige Nutzpflanze 170

SYLVIA JANKE, CHRISTIAN KUNZE:
Möglichkeiten zur Charakterisierung der biologischen
Aktivität im Boden 175

Aufgaben

Aufgaben für Physikzirkel der Mittelstufe 179

Aufgaben für Mathematikzirkel der Mittelstufe 180

Diskussion und Kritik 180

Mitteilungen des Fördervereins MNU

27. Jahrestagung der Association for Science Educa-
tion (ASE) 184

DPG-Physikschulen für Lehrer - Programm 1990 ... 185

Informationen 186

Besprechungen

Zeitschriften Physik 187

Bücher 191

In der Mitte dieses Heftes sind die »Empfehlungen zur
Gestaltung von Chemielehrplänen« beigeheftet.

Beilagen: Diesem Heft liegt ein Prospekt der Spektrum der
Wissenschaft Verlagsgesellschaft, Heidelberg, bei.

Herausgeber der Zeitschrift MNU

Prof. Dr. HELMUT SCHMIDT (Hauptschriftleiter)
Am Pleisbach 28,
5205 St. Augustin 1,
0 22 41/33 42 73

OSTD GERT STARKE (Fachschriftleiter **Mathematik**)
Wittenbrook 14 a,
2300 Kiel 17,
04 31/36 23 12

MinR HERWIG KRÜGER (Fachschriftleiter **Physik**)
Untereisselner Str. 33,
2305 Heikendorf,
04 31/24 15 38

StD OTTHEINRICH DÜLL (Fachschriftleiter **Chemie**)
Breidenbornerstr. 8,
6750 Kaiserslautern,
06 31/9 28 83

Prof. Dr. KARL-HEINZ BERCK (Fachschriftleiter **Biologie**)
Institut für Biologiedidaktik der Universität,
Karl-Glückner-Str. 21 C,
6300 Gießen,
06 41/8 14 62

Adressenänderungen bitte nur dem Dümmler-Verlag
mitteilen.
Redaktionelle Zuschriften an den zuständigen Fach-
schriftleiter erbeten.