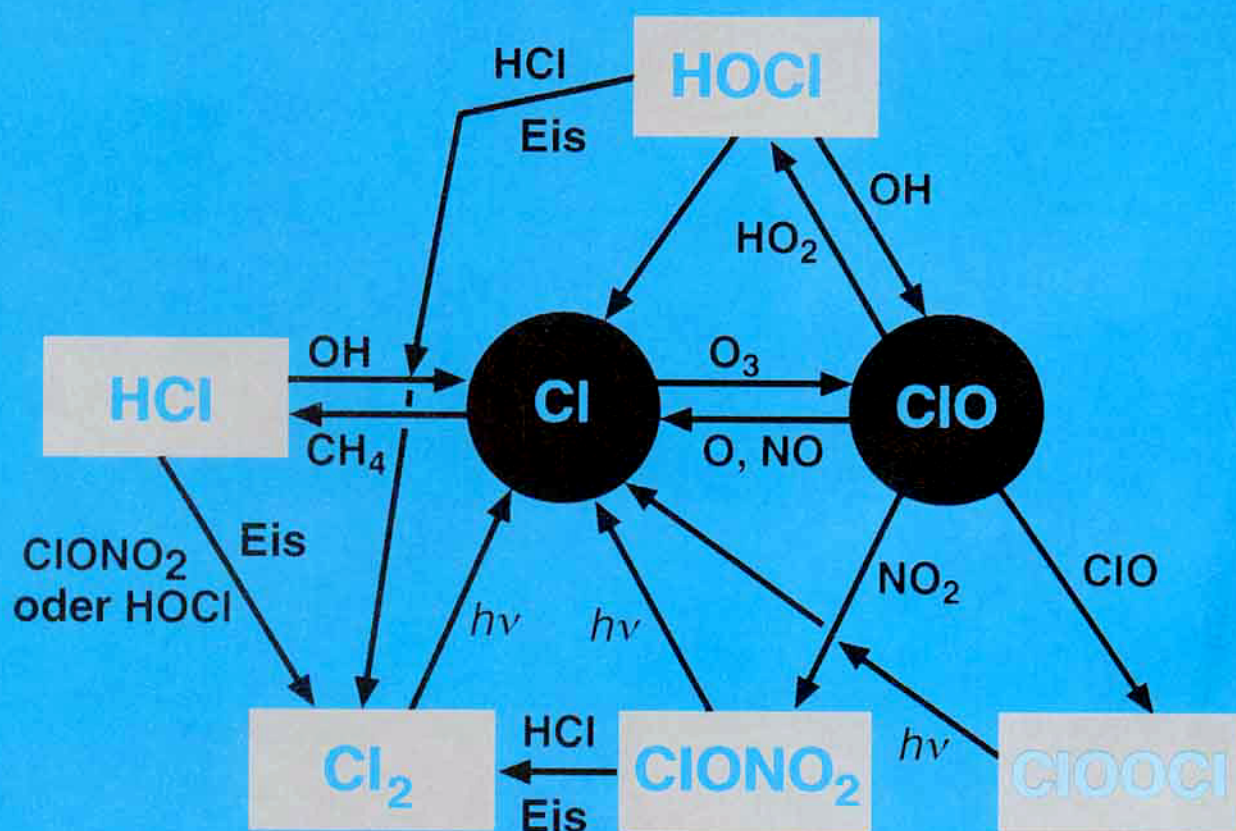


Schematische Darstellung der Chlorchemie in der polaren Stratosphäre und die theoretisch und experimentell ermittelte Struktur des wichtigen „Speichermoleküls“ Chlorperoxid.



Die Abnahme des Ozongehalts in der Polaratmosphäre (Nobel-Vortrag)**

Mario J. Molina*

Del Rigor de la Ciencia
... En aquel imperio, el Arte de la Cartografía logró
tal Perfección que el mapa de una sola Provincia
ocupaba toda una Ciudad, y el mapa del imperio, toda
una Provincia. Con el tiempo, esos Mapas
Desmesurados no satisfaceron y los Colegios de
Cartógrafos levantaron un Mapa del Imperio que tenía
el tamaño del Imperio y coincidía puntualmente con él...

Über die Genauigkeit der Wissenschaft
... In jenem Reich erreichte die Kunst des Kartographierens
eine solche Perfektion, daß die Karte einer einzelnen Provinz
eine ganze Stadt bedeckte und die Karte des Reiches
eine ganze Provinz. Mit der Zeit genügten diese
unhandlichen Karten nicht mehr, und die Kartographen
fertigten eine Karte des Reiches mit der Größe des Reiches an,
die mit ihm an jedem Punkt übereinstimmte...

Jorge Luis Borges, *El Hacedor*

Einleitung

Die Ozonschicht wirkt als atmosphärischer Schutzschild, der das Leben auf der Erde vor der schädlichen UV-Strahlung der Sonne schützt. Dieser Schild ist zerbrechlich. In den vergangenen zwei Jahrzehnten ist sehr deutlich geworden, daß er durch menschliche Aktivitäten beeinträchtigt werden kann.

Etwa 90% des Ozons der Erde befinden sich in der Stratosphäre, der Schicht der Atmosphäre, die durch ein umgekehrtes Temperaturprofil – d. h. durch mit der Höhe zunehmende Temperaturen – gekennzeichnet ist. Die Temperatur steigt von etwa 210 K am unteren Ende der Stratosphäre bei 10–15 km Höhe auf etwa 275 K in 50 km Höhe. Die maximale Ozonkonzentra-

tion beträgt einige ppm. Das Ozon wird ununterbrochen in der oberen Stratosphäre durch die Einwirkung von Sonnenstrahlung auf molekularen Sauerstoff gebildet und laufend durch chemische Prozesse, an denen freie Radikale beteiligt sind, zerstört. Die Arbeiten von Paul Crutzen in den frühen siebziger Jahren^[1] hatten gezeigt, daß Stickstoffoxide natürlichen Ursprungs für den größten Teil dieser chemischen Zerstörung, die in katalysierten Kettenreaktionen abläuft, verantwortlich sind. Diese NO_x-Verbindungen sind im ppb-Bereich in der Stratosphäre vorhanden. Harold Johnston wies 1972 darauf hin^[2], daß die Überschallflugzeuge, die zu jener Zeit in großer Zahl geplant waren, die Ozonschicht durch ihre Emission von Stickstoffoxiden schwer beeinträchtigen würden.

Anfang 1974 schlugen F. Sherwood (Sherry) Rowland und ich vor, daß sich Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) in der Stratosphäre zersetzen, wobei Chloratome freigesetzt werden, die katalytisch Ozon zerstören^[3]. Die FCKWs sind großtechnisch hergestellte Verbindungen, die als Kühlmittel, Lösungsmittel, Treibgas für Spraydosen, Schäumittel zur Herstellung von Kunststoffschäumen etc. verwendet wurden. Diese Verbindungen haben zwei wichtige Eigenschaften, die sie sehr nützlich machen. Erstens können sie einfach bei niedrigen Temperaturen und Drücken vom flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt werden. Tabelle 1 gibt dies anhand der Dampfdrücke und Siedepunkte einiger der meistverwendeten FCKWs wieder. Zweitens sind FCKWs chemisch sehr inert und daher nicht toxisch und nicht entflammbar und zersetzen sich in der Spraydose oder im Kühlschrank nicht.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger gängiger FCKWs.

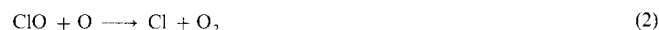
Verbindung	Formel	Dampfdruck [atm]		Siedepunkt [°C]
		260 K	300 K	
FCKW-11	CFCl ₃	0.22	1.12	23.8
FCKW-12	CF ₂ Cl ₂	1.93	6.75	–29.8
FCKW-113	CFCl ₂ CClF ₂	0.08	0.47	47.7

Messungen von James Lovelock und Mitarbeitern^[4] hatten ergeben, daß sich die FCKWs in der Erdatmosphäre ansammeln. In unserer Veröffentlichung von 1974 gaben wir zu bedenken, daß diese Verbindungen durch die üblichen Reinigungsmechanismen, die die meisten Verunreinigungen aus der Atmosphäre entfernen, wie Regen oder Oxidation durch Hydroxylradikale, vermutlich nicht zerstört werden. Statt dessen würden sie durch kurzweilige ultraviolette Sonnenstrahlung zerstört, aber erst, nachdem sie in die obere Stratosphäre – ober-

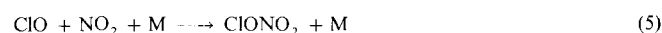
[*] Prof. Dr. M. J. Molina
Department of Earth, Atmospheric and Planetary Sciences
and
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-6525
E-mail: mmolina@mit.edu

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1996. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

halb eines Großteils der Ozonschicht – gelangt sind, wo sie zum ersten Mal solcher Strahlung ausgesetzt sind. Nach Absorption von Sonnenstrahlung sollten die FCKW-Moleküle schnell ihre Chloratome verlieren, die dann an den Reaktionen (1) und (2) teilnehmen könnten^[3, 5].



Diese Radikalkettenreaktionen werden durch Reaktionen abgebrochen, bei denen temporäre Speicherverbindungen gebildet werden. Die drei wichtigsten sind Chlorwasserstoff [Gl. (4)], Chlornitrat [Gl. (5), M = Mediator] und Hypochlorige Säure [Gl. (6)]. Aus ihnen werden die freien Radikale durch Reaktionen wie (7), (8) und (9) neu gebildet.



Es gibt weitere Reaktionen, die das Chlorgleichgewicht in der Stratosphäre beeinflussen; eine schematische Darstellung der wichtigsten ist Abbildung 1. Das Gesamtergebn dieser Chemie ist, daß das anorganische Chlor, das durch den Zerfall der

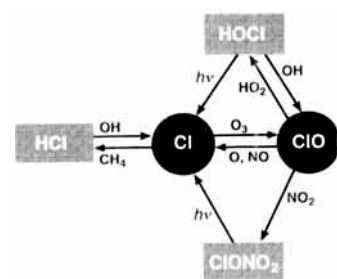


Abb. 1. Schematische Darstellung der Chlorchemie in der Stratosphäre in mittleren und niedrigen geographischen Breiten.

FCKWs entsteht, nur einen geringen Bruchteil der Zeit als freies Radikal – d. h. als „aktives Chlor“ – vorliegt. Wir haben ausführlichere Übersichten über die Halogenchemie der Stratosphäre veröffentlicht; siehe z. B. Shen et al.^[6] sowie Abbatt und Molina^[7].

In dem auf die Veröffentlichung unseres *Nature*-Artikels folgenden Jahrzehnt bestätigten Feldbeobachtungen viele der auf Modellrechnungen und Labormessungen von Reaktionsgeschwindigkeiten basierenden Vorhersagen. Allerdings waren die Auswirkungen auf das Ozon unklar, weil die natürliche Ozonkonzentration relativ starken Schwankungen unterliegt.

Der Verlust an Ozon in der Polaratmosphäre

Die schnelle, jahreszeitlich bedingte Abnahme des stratosphärischen Ozons über dem Südpol – das „antarktische Ozonloch“ – ist ein verblüffendes Phänomen: Ein großer Teil der gesamten Ozonschicht – mehr als ein Drittel – verschwindet im Frühling der Südhemisphäre über einem Gebiet, das zum Großteil mit dem antarktischen Kontinent übereinstimmt (Abb. 2). In den letzten Jahren ist dies noch schlimmer geworden: In den Oktobermonaten 1992 und 1993 verschwanden mehr als 99% des Ozons in Höhen zwischen etwa 14 und 19 km^[8], in denen die Ozonkonzentration normalerweise am größten ist. Mitte September 1995 war das Ozonloch das größte, das so früh im südlichen Frühling verzeichnet worden war.

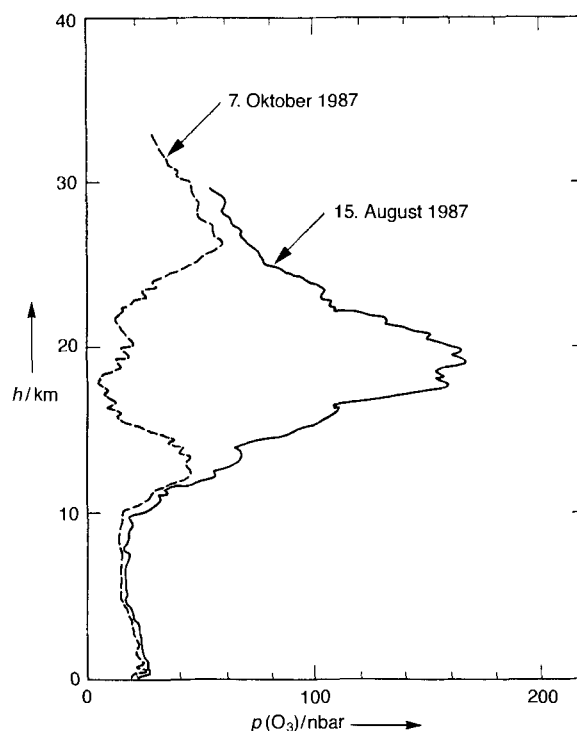


Abb. 2. Balloonmessungen des Ozonprofils über Halley Bay, Antarktis [30]. $p(\text{O}_3)$ = Ozonpartialdruck.

Die deutliche Ozonabnahme über der Antarktis begann in den frühen achtziger Jahren. Farman et al.^[9] gaben ihre Entdeckung des Ozonlochs allerdings erst 1985 bekannt. Sie deuteten außerdem eine mögliche Verbindung mit der Zunahme an „aktivem Chlor“ in der Stratosphäre durch den Zerfall von FCKWs an. Satellitendaten bestätigten später ihre Ergebnisse. Diese Entdeckung war nicht nur wegen der Größenordnung der Konzentrationsabnahme, sondern auch wegen des Ortes ihres Auftretens überraschend. Wir hatten ursprünglich vorhergesagt, daß der durch Chlor eingeleitete Ozonabbau in Regionen starker Ozonbildung zu beobachten sein würde, d. h. hauptsächlich in der oberen Stratosphäre in mittleren und niedrigen geographischen Breiten. Nur dort ist die Konzentration der freien Sauerstoffatome groß genug, daß Reaktionen wie (1) und (2) in ausreichendem Maße ablaufen können. Außerdem erwartete man, daß aktives Chlor in hohen Breiten relativ selten sein

würde, da die Speicherverbindungen dort stabiler sein sollten: Reaktionen wie (7) und (8) werden als Konsequenz der Temperaturabnahme und der Abnahme der Sonnenstrahlung bei größeren Zenitwinkeln, d. h. wegen des niedrigeren Sonnenstandes, langsamer.

Die erste Frage war deshalb, ob der beobachtete Ozonverlust einen menschlichen Ursprung hat oder ein periodisches, natürliches Phänomen ist, das nur zuvor nicht bemerkt worden war. Eine der bekannteren frühen Theorien besagte, daß die Hauptursache dieses Phänomens atmosphärische Bewegungen aufgrund von extrem niedrigen Temperaturen seien („dynamics only“). Die Hypothese war, daß durch den Sonnenaufgang im Frühling das Aufwärmen der antarktischen Stratosphäre zu einer Nettoaufwärtsbewegung von Ozon-armer Luft aus der Troposphäre oder der unteren Stratosphäre führen würde. Wenn dem so wäre, fände kein Ozonabbau statt, sondern das Ozon würde nur periodisch umverteilt. Eine andere Theorie schlug vor, daß der elf Jahre dauernde Sonnencyclus für den Effekt verantwortlich sei: Es würde eine chemische Zersetzung von Ozon in NO_x -katalysierten Kettenreaktionen auftreten, wobei die Katalysatoren in der oberen Stratosphäre durch hochenergetische Teilchen oder durch UV-Strahlung nach vermehrter Sonnenaktivität erzeugt würden. Eine dritte Theorie besagte, daß Chlor- und Bromradikale die Katalysatoren für den chemischen Ozonabbau seien. Die Quelle dieser Radikale seien Verbindungen industriellen Ursprungs – FCKWs und Halone (bromhaltige Verbindungen, die als Feuerlöschmittel verwendet werden). Diese dritte Theorie wird im folgenden ausführlicher diskutiert. Sie basiert auf unserer ursprünglichen Hypothese des Ozonabbaus durch FCKWs, die allerdings modifiziert und erweitert wurde, um die besonderen Bedingungen über der Antarktis zu berücksichtigen. Abbildung 3 zeigt schematisch die wichtigsten Reaktionen der modifizierten Theorie (vgl. Abb. 1 für die ursprüngliche Theorie).

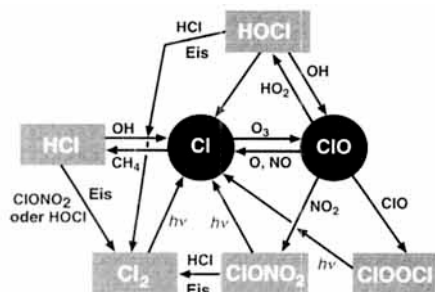
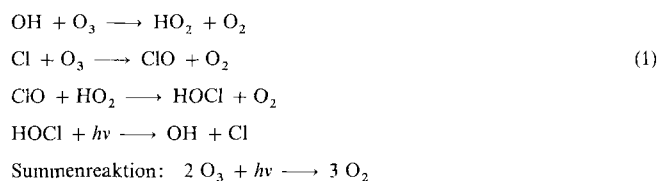


Abb. 3. Schematische Darstellung der Chlorchemie in der polaren Stratosphäre.

Die Gasphasenchemie der polaren Stratosphäre

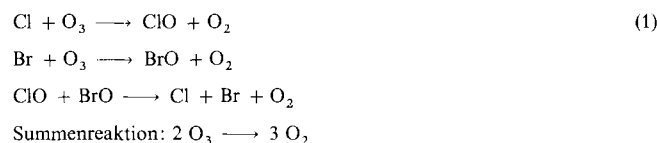
Wegen des großen Zenitwinkels der Sonne, der für die polare Stratosphäre charakteristisch ist, tritt, wenn überhaupt, nur in geringem Umfang Photodissoziation von Sauerstoff auf. Daher wird so gut wie kein neues Ozon gebildet. Analog wird auch Ozon selbst in dieser Region nur sehr langsam photolysiert, so daß die Konzentration an freien Sauerstoffatomen – insbesondere in der unteren Stratosphäre, in der der Ozonabbau am größten ist – sehr klein bleibt. Deshalb können Kettenreaktionen, für die atomarer Sauerstoff als Katalysator vorhanden sein

muß, wie bereits erwähnt, nicht wesentlich zur Ozonzerstörung beitragen. Nach der Entdeckung des Ozonlochs wurden daher mehrere Kettenreaktionen vorgeschlagen, an denen keine Sauerstoffatome beteiligt sind. Die in Schema 1 gezeigte basiert auf der Beteiligung von HO₂- und ClO₂-Radikalen^[10].



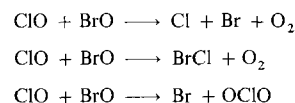
Schema 1. Eine mögliche Reaktionssequenz zum Ozonabbau ohne die Beteiligung von Sauerstoffatomen.

Messungen der Häufigkeit von HOCl in der antarktischen Stratosphäre zeigten aber, daß diese Kettenreaktion keinen größeren Beitrag zum Ozonabbau leisten kann. McElroy et al.^[11] schlugen eine andere Kettenreaktion mit Bromatomen als Katalysator vor (Schema 2).



Schema 2. Eine weitere mögliche Reaktionssequenz zum Ozonabbau ohne die Beteiligung von Sauerstoffatomen.

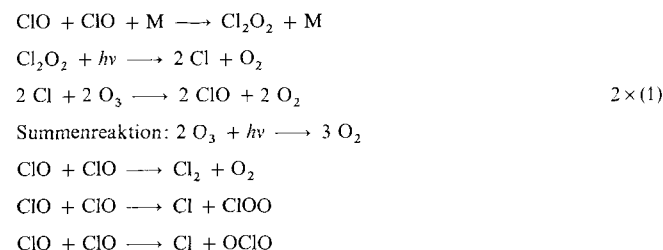
In dieser Kettenreaktion werden die freien Halogenatome durch die Reaktion zwischen ClO und BrO zurückgebildet, doch diese Reaktion kann auf drei Arten ablaufen (Schema 3).



Schema 3. Die drei zwischen ClO und BrO möglichen Reaktionen.

Laboruntersuchungen haben ergeben, daß die erste und die dritte Reaktion annähernd gleich schnell sind, während die Bildung von BrCl relativ langsam abläuft.

1987 schlugen wir einen Mechanismus vor, der die Reaktion von ClO mit sich selbst enthielt^[12]. Dabei sollte Chlorperoxid entstehen, das zu diesem Zeitpunkt noch nicht charakterisiert worden war (Schema 4, oben). Für die Reaktion von ClO mit sich selbst existieren genau wie für die Reaktion von ClO mit BrO drei bimolekulare Reaktionswege (Schema 4, unten). Diese



Schema 4. Postulierter Ozonabbau unter Beteiligung von Cl_2O_2 (oben) und die drei zwischen zwei ClO -Molekülen möglichen Reaktionen (unten).

bimolekularen Reaktionen sind zu langsam, um in der Atmosphäre eine Rolle zu spielen. Dagegen kann die termolekulare Reaktion, die zu Chlorperoxid führt, in der unteren Stratosphäre in hohen Breiten wirksam ablaufen, da sie durch die in diesen Regionen herrschenden tieferen Temperaturen und höheren Drücke erleichtert wird.

Das Produkt der termolekularen Reaktion von ClO mit sich selbst ist sowohl nach der Theorie^[13] als auch nach Experimenten^[14] ClOOCl und nicht ClOClO (Abb. 4). Des weiteren haben

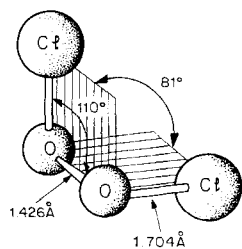


Abb. 4. Die Struktur von Chlorperoxid [14].

Laborexperimente von uns und anderen ergeben, daß durch Photodissoziation von ClOOCl hauptsächlich Chloratome entstehen und nicht ClO-Radikale^[15, 16]. Die Bildung von ClOO ist ebenfalls möglich; allerdings zerfällt dieses sogar unter den Bedingungen der polaren Stratosphäre schnell in freie Chloratome, da die Cl—OO-Bindungsstärke nur etwa 5 kcal mol^{-1} beträgt.

Stratosphärische Polarwolken

Im Gegensatz zur Troposphäre ist die Stratosphäre äußerst trocken und nahezu wolkenlos. Die Wasserdampfkonzentration liegt im ppm-Bereich, ist also mit der des Ozons vergleichbar. Normalerweise existiert in der unteren Stratosphäre eine dünne Aerosolschicht – ein leichter Nebel –, den Junge und Mitarbeiter 1961 als erste beschrieben haben^[17]. Die Aerosoltröpfchen sind großteils flüssig und bestehen aus unterkühlten wäßrigen Schwefelsäurelösungen – etwa 75 Gew.-% H_2SO_4 in mittleren und niedrigen Breiten mit einem ungefähren Radius von $0.1 \mu\text{m}$. Die durchschnittliche Teilchendichte liegt im Bereich von $1\text{--}10 \text{ pro cm}^3$, kann aber nach direktem Eintrag von SO_2 in die Stratosphäre durch größere Vulkanausbrüche, wie die des El Chichon 1982 und des Pinatubo 1991, um eine oder zwei Größenordnungen anwachsen. Das SO_2 wird in der Stratosphäre über Monate zu H_2SO_4 oxidiert, und die erhöhte Aerosoldichte nimmt binnen ein paar Jahren wieder auf den Grundwert ab. Auf der Erdoberfläche durch Prozesse wie die Verbrennung von Kohle emittiertes SO_2 wird zum größten Teil oxidiert und aus der Atmosphäre (als saurer Regen) entfernt, bevor es die Stratosphäre erreicht. Die Hauptursache für die Basisbelastung mit H_2SO_4 -Aerosolen ist COS, das ebenfalls an der Erdoberfläche emittiert wird, aber stabil genug ist, um die Stratosphäre zu erreichen, wo es zu SO_2 und anschließend zu H_2SO_4 photooxidiert wird.

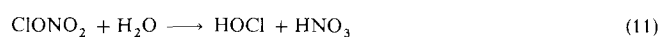
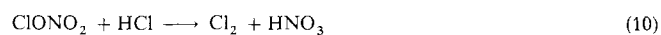
Über den Polregionen bilden sich jahreszeitlich bedingte Wolken (PSCs). Satelliten-gestützte Instrumente haben diese Wolken lange vor der Entdeckung des Ozonlochs durch Beobachtung der Dämpfung von Sonnenlicht registriert, das bei Wellenlängen gestreut wird, die für die Größe der Wolkenteilchen charakteristisch sind. In den Winter- und Frühlingsmonaten nimmt die Abschwächung deutlich zu, was auf das Vorhandensein dieser Wolken zurückzuführen ist, im Sommer nimmt sie wieder ab, nachdem die Wolkenteilchen verdampft oder sedimentiert sind.

Diese Wolkenteilchen entstehen durch Kondensation von Dämpfen auf die schon bestehenden Schwefelsäure-Aerosole. Beobachtungen haben außerdem das Vorhandensein von mehreren Wolkentypen angezeigt. Die beiden häufigsten werden oft als Typ-I- und Typ-II-PSCs bezeichnet. Letztere treten nur auf, wenn die Temperatur unter den Frostpunkt von Wasser fällt, der typischerweise bei etwa $185\text{--}187 \text{ K}$ liegt. Die Teilchen haben einen ungefähren Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ und bestehen hauptsächlich aus gefrorenem Wasser. Diese Typ-II-Wolken sind über der Antarktis wegen ihrer im Vergleich zur Arktis niedrigeren Temperaturen häufiger. Die Typ-I-PSCs werden öfter beobachtet. Sie entstehen oberhalb des Frostpunktes von Wasser, aber unterhalb von $190\text{--}195 \text{ K}$ mit Teilchengrößen von etwa $1 \mu\text{m}$. Thermodynamische Betrachtungen in Kombination mit Laborexperimenten sprechen dafür, daß Typ-I-PSC-Teilchen höchstwahrscheinlich aus Salpetersäure-Trihydrat (NAT) bestehen. Das ist die unter den Bedingungen, die zur Bildung dieser Wolken führen, stabilste kondensierte Phase. Allerdings deuten neuere Laborexperimente darauf hin, daß die Aerosolteilchen kaum bei Temperaturen oberhalb des Frostpunktes von Wasser gefrieren^[18]. Außerdem zeigen Feld-^[19] und Laboruntersuchungen^[20, 21], daß die flüssigen Schwefelsäuretröpfchen unter den Bedingungen der polaren Stratosphäre deutliche Mengen an Salpetersäure und Wasserdampf absorbieren sollten. Dadurch würden sie in einem schmalen Temperaturbereich sehr schnell ihre Zusammensetzung und auch ihre Größe ändern^[22, 23]. Dies erklärte die Bildung von Typ-I-Wolken unterhalb einer bestimmten Temperaturschwelle. Es scheint so, daß Typ-I-PSCs manchmal flüssig – insbesondere über der Arktis – und manchmal fest sind.

Chemie an Wolkenteilchen

Laborexperimente, Feldbeobachtungen und Rechnungen mit Atmosphärenmodellen haben inzwischen bestätigt, daß chemische Reaktionen an PSC-Teilchen beim Ozonabbau in den Polarregionen eine zentrale Rolle spielen. Diese Reaktionen haben zwei unabhängige Auswirkungen, die als Chloraktivierung und als Stickstoffdesaktivierung bezeichnet werden: Erstens wird Chlor aus den relativ inerten Speicherverbindungen HCl und ClONO_2 in leicht photolysierbare Formen (hauptsächlich Cl_2) überführt, und zweitens werden Stickstoffoxide durch den Einbau von Salpetersäure in die PSCs aus der Gasphase entfernt. Dadurch wird die Bildung von ClONO_2 verhindert, das die Cl-katalysierten Kettenreaktionen des Ozonabbaus stört. Einige PSC-Teilchen werden sogar groß genug, um auszufallen. Dabei entfernen sie Salpetersäure dauerhaft aus der Stratosphäre. Dies ist der Prozeß, der Denitrifizierung genannt wird.

Unter den Schlüsselreaktionen der Chloraktivierung [G1. (10)–(12)] ist Reaktion (10) die wichtigste. Unsere frühen Labor-



experimente hatten gezeigt, daß diese Reaktion in der Gasphase kaum abläuft^[24]. Allerdings bemerkten wir auch, daß diese und

andere Reaktionen von Chlornitrat sehr empfindlich auf Oberflächeneffekte reagieren. Ähnliche Beobachtungen waren von Sherry Rowlands Gruppe veröffentlicht worden. 1986 vermuteten Solomon et al.^[10], daß die Reaktionen (10) und (11) durch PSCs katalysiert würden und so die Grundlage eines wirkungsvollen Ozonabbaus über der Antarktis bildeten. 1987 führten wir eine Reihe von Labormessungen durch, die zeigten, daß Reaktion (10) tatsächlich bemerkenswert effizient abläuft und nur ein paar Stöße des Reaktanten ClONO₂ mit Eis, das HCl-Dampf ausgesetzt war, nötig sind^[25]. Diese einzigartige chemische Reaktivität von Eis war überraschend. Im Gegensatz zu Reaktionen in flüssigem Wasser – der etablierten Chemie von Ionen in wässriger Phase – waren Reaktionen, die durch Eis bei Temperaturen bis hinunter zu 180 K katalysiert werden, unbekannt. Unsere Ergebnisse wurden im Nachhinein von mehreren Gruppen bestätigt (Übersicht: Kolb et al.^[26]).

Mechanismus der Chloraktivierungsreaktionen

Das Ergebnis der nacheinander ablaufenden Reaktionen (11) und (12) ist Reaktion (10). Das läßt darauf schließen, daß diese als zweistufige Reaktion abläuft. Die hohe Effizienz von Reaktion (11) an Eis ist verständlich, da der Reaktant H₂O bereits in kondensierter Phase vorliegt. Dagegen befinden sich beide Reaktanten von Reaktion (10) ursprünglich in der Gasphase. Deshalb läuft sie höchstwahrscheinlich über aufeinanderfolgende und nicht über gleichzeitige Stöße der Reaktanten mit der Oberfläche ab. Dies bedeutet, daß mindestens einer der Reaktanten – höchstwahrscheinlich HCl – eine hohe Affinität zur kondensierten Phase haben muß. Frühere Messungen hatten allerdings ergeben, daß HCl nur in geringem Maße in Eis löslich ist. Neuere Untersuchungen zeigten dann aber, daß unter Temperatur- und HCl-Partialdruckbedingungen, die denen in der polaren Stratosphäre gleichen, Monoschichten entsprechende Mengen an HCl von der Eisoberfläche aufgenommen werden^[26, 27].

Durch physikalische Adsorption sollten trotz der Möglichkeit einer sehr starken Wasserstoffbrückenbindung nur vernachlässigbare HCl-Mengen auf der Eisoberfläche angelagert werden^[28]. Diese Annahme führte frühzeitig zu der Meinung, daß Reaktion (10) unter Stratosphärenbedingungen hinsichtlich Temperatur und HCl-Partialdruck auf Eis nicht ablaufen sollte. Die Ergebnisse von Labormessungen wurden als Artefakte durch Grenzflächeneffekte angesehen.

Die hohe Affinität von HCl zur Eisoberfläche kann aber damit erklärt werden, daß HCl unter Bildung von Salzsäure solvatisiert wird, wie es in flüssigem Wasser der Fall ist. Dieser Prozeß ist mit etwa 18 kcal mol⁻¹ exotherm. Im Gegensatz dazu werden für die Wasserstoffbrückenbindung von HCl nur 5 kcal mol⁻¹ abgeschätzt. Die Solvatisierung kann auftreten, weil die Eis-Oberflächenschichten fehlgeordnet sind. Die Wassermoleküle sind dort viel beweglicher als im Innern des Kristalls. Dieses Verhalten führt zur Bildung einer quasiflüssigen Schicht auf der Eisoberfläche, die experimentell bis hinunter zu Temperaturen von etwa 240 K beobachtet werden kann. Das Vorhandensein von HCl hat eine deutliche Gefrierpunktniedrigung zur Folge (9 M Salzsäure gefriert bei etwa 190 K), so daß die Bildung einer quasiflüssigen HCl-Lösungsschicht in der polaren Stratosphäre plausibel scheint^[28]. Außerdem können die hohen

Wahrscheinlichkeiten für die Reaktionen (10) und (12) mit dem Modell der quasiflüssigen Schicht verstanden werden: Sie laufen höchstwahrscheinlich unter der Beteiligung von quasiwässrigen Ionen ab. Dagegen sollte sich molekular adsorbiertes HCl ähnlich wie gasförmiges HCl verhalten und deshalb nur sehr langsam mit ClONO₂ reagieren, wie schon zuvor angemerkt wurde.

Es wurden auch Labormessungen zur Aufnahme von HCl durch NAT durchgeführt. Allerdings muß hier als zusätzlicher Parameter der H₂O-Dampfdruck von NAT berücksichtigt werden. Bei jeder Temperatur kann er eine Reihe von Werten annehmen, während bei gefrorenem Wasser jeweils nur ein Wert möglich ist. Beobachtungen zeigten, daß die Oberfläche von NAT-Teilchen genausoviel HCl aufnimmt wie Eis, wenn der H₂O-Dampfdruck den von Eis erreicht. Doch wenn der H₂O-Dampfdruck fällt, sinkt die aufgenommene Menge um mehr als zwei Größenordnungen. Die Wahrscheinlichkeiten für die Reaktionen (10) und (12) verhalten sich entsprechend: Sie sind groß, wenn sich der H₂O-Dampfdruck von NAT maximal um einen Faktor von etwa 3 von dem von Eis unterscheidet^[26, 29]. Es scheint, daß sowohl die Aufnahme der Reaktanten als auch die Reaktionswahrscheinlichkeiten durch die Verfügbarkeit von Wasser an der Aerosoloberfläche gesteuert werden.

Die Chloraktivierungsreaktionen (10)–(12) laufen an den Schwefelsäure-Aerosolen der mittleren Breiten ziemlich langsam ab, weil HCl in relativ konzentrierten H₂SO₄-Lösungen nur sehr wenig löslich ist und weil das Wasser in diesen Lösungen für die Reaktion mit ClONO₂ nicht zur Verfügung steht. Mit abnehmender Temperatur in höheren Breiten und zunehmender Verdünnung der Schwefelsäurelösungen wird HCl löslicher, und die Effizienz der Chloraktivierungsreaktionen wächst in einem relativ kleinen Temperaturbereich drastisch: Unter den Bedingungen, bei denen Typ-I-PSCs thermodynamisch stabil sind, läuft die Chloraktivierung sowohl an flüssigen als auch an festen Teilchen sehr schnell ab^[20].

Messungen von Schlüsselverbindungen über der Antarktis

Beginnend im Jahr 1986 wurde eine Reihe von Feldversuchen unternommen, um die verschiedenen Hypothesen zu prüfen, mit denen das antarktische Ozonloch erklärt worden war. Zum Beispiel hätten Beobachtungen eines Aufwärtsstroms in der polaren Stratosphäre die „Dynamics-only“-Theorie bestätigt. Die Sonnencyclus-Theorie wäre durch den Nachweis hoher NO_x-Konzentrationen in Regionen, in denen Ozon abgebaut wird, gestützt worden. Außerdem sollte nach dieser Theorie die polare Stratosphäre in Jahren geringer Sonnenaktivität zu den normalen Bedingungen aus der Zeit vor dem Ozonloch zurückkehren. Dagegen erwartete man nach der Halogen-Theorie niedrige Stickstoffoxid-Konzentrationen und hohe Konzentrationen an aktivem Chlor.

Die erste Beobachtungskampagne zur Überprüfung der Theorien – das National Ozone Experiment (NOZE) – wurde im antarktischen Winter 1986 gestartet. Die NOZE-Wissenschaftler, die in McMurdo in der Antarktis unter der Leitung von Susan Solomon stationiert waren, führten ferngesteuerte Messungen stratosphärischer Schlüsselverbindungen wie NO₂, O₃ und freie Chlorradikale durch. Ihre Ergebnisse lieferten den

ersten Nachweis dafür, daß die Chemie der antarktischen Stratosphäre stark durcheinandergebracht war, wobei der Halogenchemie-Mechanismus am wahrscheinlichsten schien. 1987 folgten eine zweite NOZE-Kampagne und das Airborne Antarctic Ozone Experiment (AAOE). Letzteres wurde von Punta Arenas, Chile, aus durchgeführt. Die bei Flügen innerhalb von sechs Wochen ermittelten Daten bestätigten und erweiterten größtenteils die Ergebnisse des NOZE-Experiments. Die Beobachtungen lieferten sehr klare Hinweise auf einen starken Abwärtsstrom im antarktischen polaren Wirbel, der Region der Stratosphäre, in der sich das Ozonloch entwickelt. Die Konzentrationen von entscheidenden Verbindungen wie den FCKWs, CH_4 und N_2O waren typisch für Luft aus größeren Höhen – „gealterte“ Luft, die kurzweiliger UV-Strahlung ausgesetzt war –, was nicht mit der „Dynamics-only“-Theorie in Einklang war. Außerdem war die Konzentration an NO_x im Gegensatz zu den Erwartungen der Sonnencyclus-Theorie bemerkenswert gering. Die chemische FCKW-Halogen-Hypothese wurde durch die Ergebnisse der Felduntersuchungen stark gestützt. Die von James Anderson und Mitarbeitern durchgeführten Messungen^[31] zeigten, daß die ClO-Konzentrationen im polaren Wirbel sehr stark erhöht waren (Abb. 5), d. h. mehr als die Hälfte des Chlors lag dort in Form freier Radikale vor – war also Chlor, das bei niedrigeren Breitengraden durch Zersetzung der FCKWs in der Stratosphäre entstanden war. Diese Messungen, gekoppelt mit Beobachtungen der Geschwindigkeit der Ozonabnahme, sprechen dafür, daß die Chlorperoxid-Kettenreaktion, die wir vor-

geschlagen hatten (Schema 4, oben), für mehr als zwei Drittel des Ozonabbaus verantwortlich ist. Der größte Teil des übrigen Abbaus erfolgt durch Bromchemie.

Die neuen Instrumente, die für diese Experimente nötig waren, wurden, genauso wie die Halogen-Hypothese selbst, in relativ kurzer Zeit entwickelt. Die Wissenschaftlergemeinschaft war auf diese neuen Entwicklungen gut vorbereitet, da sie mehr als zehn Jahre lang die Erforschung des stratosphärischen Ozons sehr intensiv betrieben hatte.

Schlußbemerkungen

Viel muß noch über die Chemie der Stratosphäre gelernt werden – und allgemeiner über die Physik und Chemie der gesamten Atmosphäre. Doch das Ursachen-Wirkungs-Prinzip zwischen von Menschenhand hergestellten Chemikalien und dem Ozonabbau ist nun ziemlich gut bestätigt. Die Signale, die vom antarktischen Ozonloch ausgehen, sind in der Tat sehr stark. Der Fall des stratosphärischen Ozons hat gezeigt, daß die Menschheit in der Lage ist, die Atmosphäre im globalen Maßstab deutlich zu beeinflussen: Die stärksten Auswirkungen der FCKWs, die zum größten Teil im Norden emittiert werden, sind in maximaler Entfernung von den Quellen zu sehen, nämlich über dem Südpol. Dieses globale Problem hat aber auch bewiesen, daß unterschiedliche Teile der Gesellschaft zusammenarbeiten können – Wissenschaftler, Industrie, Umweltorganisationen, Regierungsrepräsentanten und Politiker –, um internationale Übereinkommen zu erreichen: Das Montreal-Protokoll über Substanzen, die die Ozonschicht zerstören, ist ein sehr wichtiges erstes Beispiel dafür, wie man zu einer Lösung von globalen Umweltproblemen kommen kann.

Biographisches

Nun möchte ich noch kurz auf mich als Person eingehen: Ich wurde am 19. März 1943 als Sohn von Roberto Molina Pasquel und Leonor Henriquez de Molina in Mexico City geboren. Mein Vater war Rechtsanwalt und später als Botschafter Mexikos in Äthiopien, Australien und auf den Philippinen. Mein Interesse an den Naturwissenschaften erwachte schon sehr früh, und als ich mit elf Jahren an ein Internat in der Schweiz ging, war ich bereits entschlossen, Chemiker zu werden. Nach ersten Studienjahren in Mexiko befaßte ich mich fast zwei Jahre an der Universität Freiburg mit Polymerisationskinetiken. Anschließend war ich als Assistant Professor an der UNAM in Mexiko, und 1968 begann ich mein Promotionsstudium in Berkeley bei George C. Pimentel. Dort lernte ich Luisa Tan kennen, inzwischen seit vielen Jahren meine Frau (wir haben einen Sohn) und lange Zeit eine meiner engsten wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen. 1972 schloß ich



M. J. Molina

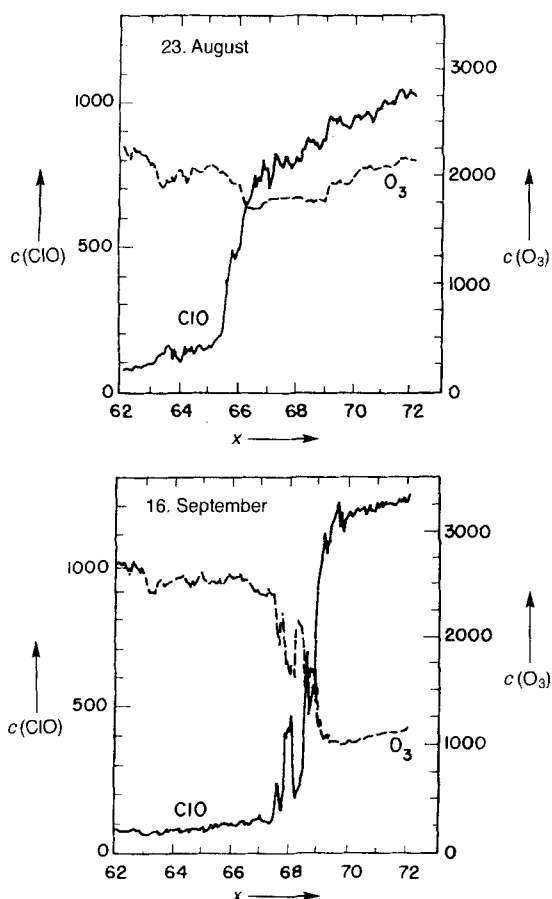


Abb. 5. Volumenmischungsverhältnisse c (in ppb) von ClO und Ozon, 1987 während der AAOE-Expedition gemessen; nach Lit. [31]. x = Grad südlicher Breite.

meine Promotion über die Verteilung der inneren Energie auf die Produkte von chemischen und photochemischen Reaktionen ab, und 1973 wechselte ich als Postdoc zu Sherry Rowland, bei dem ich mich für Arbeiten zum FCKW-Schicksal in der Umwelt entschied. 1975 wurde ich Fakultätsmitglied dieser Universität und erweiterte meine Forschungsaktivitäten auf HClO , ClONO , ClONO_2 und andere derartige Verbindungen in der Atmosphäre. Da ich es mit der Zeit immer mehr bedauerte, nicht mehr selbst Experimente durchführen zu können, wechselte ich 1982 zur Molecular Physics and Chemistry Section des Jet Propulsion Laboratory. 1985 wandte ich mich der Chemie zu, die durch die stratosphärischen Polarwolken gefördert wird, und 1989 kehrte ich an die Hochschule - an das Massachusetts Institute of Technology - zurück. Obwohl ich nur noch wenig Zeit im Labor verbringe, genieße ich die Zusammenarbeit mit meinen Doktoranden und Postdocs, die mir wertvolle intellektuelle Anreize geben. Auch aus der Lehre habe ich inzwischen viel Nutzen gezogen: Da ich meine Sichtweise kritischen und unvoreingenommen denkenden Studenten erklären muß, bin ich immer wieder gefordert, zurückzugehen und Dinge neu zu überdenken. Ich sehe deshalb heute Lehre und Forschung als komplementäre, sich gegenseitig verstärkende Aktivitäten.

Viele Kollegen und Mitarbeiter haben zu dieser Arbeit beigetragen. Nur einige von ihnen konnte ich hier erwähnen, doch allen möchte ich meinen Dank aussprechen. Ich danke meinen früheren und jetzigen Studenten und Mitarbeitern für ihr Engagement bei der Forschung in meiner Arbeitsgruppe. Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Luisa, die viele Jahre meine engste Mitarbeiterin war. Außerdem möchte ich den Geldgebern für unsere Forschung, der National Aeronautics and Space Administration und der National Science Foundation, danken.

Eingegangen am 4. März 1996 [A155]
Übersetzt von Dr. Birgit Schenk, Ascheberg-Herbern

Stichworte: Atmosphärenchemie · Nobel-Vortrag · Ozonloch

- [1] „The Influence of Nitrogen Oxides on Atmosphere Ozone Content“: P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **1970**, *96*, 320–325.
- [2] „Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust“: H. S. Johnston, *Science* **1971**, *173*, 517–522.
- [3] „Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Catalysed Destruction of Ozone“: M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, *249*, 810–814.
- [4] „Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic“: J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. J. Wade, *Nature* **1973**, *241*, 194–196.
- [5] „Stratospheric Chlorine: A Possible Sink for Ozone“: R. S. Stolarski, R. Ciccone, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1610–1615.
- [6] „Stratospheric Pollution and Ozone Depletion“: T.-L. Shen, P. J. Wooldridge, M. J. Molina in *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere* (Hrsg.: H. B. Singh), Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.
- [7] „Status of Stratospheric Ozone Depletion“: J. P. D. Abbatt, M. J. Molina, *Annu. Rev. Energy Environ.* **1993**, *18*, 1–29.
- [8] „Scientific Assessment of Ozone Depletion 1994“: World Meteorological Organization, *WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 37*, **1995**.
- [9] „Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_2/NO_2 Interactions“: J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature* **1985**, *315*, 207–210.
- [10] „On the Depletion of Antarctic Ozone“: S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature* **1986**, *321*, 755–758.
- [11] „Reduction of Antarctic Ozone Due to Synergistic Interactions of Chlorine and Bromine“: M. B. McElroy, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, J. A. Logan, *Nature* **1986**, *321*, 759–762.
- [12] „Production of the Cl_2O_2 from the Self-Reaction of the ClO Radical“: L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 433–436.
- [13] „Structures, Relative Stabilities, and Vibrational Spectra of Isomers of Cl_2O_2 : The Role of Chlorine Oxide Dimer in Antarctic Ozone Depleting Mechanism“: M. P. McGrath, K. C. Clemmshaw, F. S. Rowland, W. G. Hehre, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6126–6132.
- [14] „The Rotational Spectrum and Structure of Chlorine Peroxide“: M. Birk, R. R. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6588–6597.
- [15] „Quantum Yield of Chlorine-Atom Formation in the Photodissociation of Chlorine Peroxide (ClOOC) at 308 nm“: M. J. Molina, A. J. Colussi, L. T. Molina, R. N. Schindler, T.-L. Tso, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 310–315.
- [16] „The Stability and Photochemistry of Dimers of the ClO Radical and Implications for Antarctic Ozone Depletion“: R. A. Cox, G. D. Hayman, *Nature* **1988**, *332*, 796–800.
- [17] „Stratospheric Aerosols“: C. E. Junge, C. W. Chagnon, J. E. Manson, *J. Meteorol.* **1961**, *18*, 81–108.
- [18] „Do Stratospheric Aerosol Droplets Freeze Above the Ice Frost Point?“: T. Koop, U. M. Biermann, W. Raber, B. Luo, P. J. Crutzen, T. Peter, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 917–920.
- [19] „Stratospheric Aerosol Increases and Ozone Destruction: Implications from Mass Spectrometer Measurements“: F. Arnold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 339–350.
- [20] „Vapor Pressure Measurements for the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ Liquid Systems, Incorporation of Stratospheric Acids into Background Sulfate Aerosols“: R. Zhang, P. J. Wooldridge, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8541–8548.
- [21] „Physical Chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ System: Implications for Polar Stratospheric Clouds“: M. J. Molina, R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, K. D. Beyer, *Science* **1993**, *261*, 1418–1423.
- [22] „Composition and Freezing of Aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ Solutions under Polar Stratospheric Conditions“: K. D. Beyer, S. W. Seago, H. Y. Chang, M. J. Molina, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 871–874.
- [23] „Stratospheric Aerosol Growth and HNO_3 Gas Phase Depletion from Coupled HNO_3 and Water Uptake by Liquid Particles“: K. S. Carslaw, B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 2479–2482.
- [24] „An Upper Limit to the Rate of the $\text{HCl} + \text{ClONO}_2$ Reaction“: L. T. Molina, M. J. Molina, R. A. Stachnick, R. D. Tom, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3779–3781.
- [25] „Antarctic Stratospheric Chemistry of Chlorine Nitrate, Hydrogen Chloride and Ice: Release of Active Chlorine“: M. J. Molina, T.-L. Tso, L. T. Molina, F. C.-Y. Wang, *Science* **1987**, *238*, 1253–1257.
- [26] „Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry“: C. E. Kolb, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, P. Davidovits, C. F. Keyser, M.-T. Leu, M. J. Molina, D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, L. R. Williams, M. A. Tolbert in *Advances in Physical Chemistry Series* (Current Problems and Progress in Atmospheric Chemistry) (Hrsg.: J. R. Barker), World Scientific Publishing, **1995**.
- [27] „Interaction of HCl Vapor with Water-Ice: Implications for the Stratosphere“: J. P. D. Abbatt, K. D. Beyer, A. F. Fucaloro, J. R. McMahon, P. J. Wooldridge, R. Zhang, M. J. Molina, *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 15819–15826.
- [28] „The Probable Role of Stratospheric ‘Ice’ Clouds: Heterogeneous Chemistry of the Ozone Hole“: M. J. Molina in *Chemistry of the Atmosphere: The Impact of Global Change* (Hrsg.: J. G. Calvert), Blackwell, Oxford, **1994**.
- [29] „Heterogeneous Interactions of ClONO_2 and HCl on Nitric Acid Trihydrate at 202 K“: J. P. D. Abbatt, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7674–7679.
- [30] „What Hope for the Ozone Layer Now?“: J. C. Farman, *New Scientist* **1987**, *116* (1586), 50–54.
- [31] „Ozone Destruction by Chlorine Radicals within the Antarctic Vortex: The Spatial and Temporal Evolution of $\text{ClO}-\text{O}_3$ Anticorrelation Based on In Situ ER-2 Data“: J. G. Anderson, W. H. Brune, M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 11465–11479.