

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Übungen im Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten

Dr. J. Butenuth, Dr. E. Gerstner, Prof. Dr. H. Perst

626

Wintersemester 1998/99

„Regnet es wirklich Säure?“

- Saurer Regen -

Caroline Roos
Frankfurter Str. 20
35037 Marburg

Dezember 1998

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Ursachen und Entstehung des Sauren Regens.....	8
2.1 Weltweite Emission von Schwefeldioxid	8
2.2 Schwefelgehalte in verschiedenen fossilen Brennstoffen	8
2.3 Entstehung des Sauren Regens in der Atmosphäre	11
2.4 Auswaschen der Luftschadstoff (wash out).....	12
3. Schäden durch Luftverunreinigungen und Sauren Regen	15
3.1. Neuartige Waldschäden	15
3.1.1 Einteilung der Schadstufen.....	15
3.1.2 Entwicklung des Waldzustandes	16
3.1.3 Ursachen des Waldsterbens.....	17
3.1.4 Wirkungsweise von SO ₂ und dessen Reaktionsprodukten	18
3.1.5 Indirekte Einwirkung: Bodenversauerung	21
3.2 Folgen für den Menschen.....	24
3.3 Die Versauerung von Seen	25
3.4 Schäden an Gebäuden	26
 ANHANG.....	 28
I Literaturverzeichnis	28
II Übersicht über die Versuche.....	30
III Versuchsvorschriften	30
VERSUCH 1 Nachweis von Schwefeldioxid und Kohlenstoffdioxid bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe	30
VERSUCH 2 Regenwasseranalyse.....	31
VERSUCH 3 Wirkung von SO ₂ auf Pflanzen	32
VERSUCH 4 Quantitative Bestimmung des Sulfatgehaltes von (Tannen-) Nadeln	33
VERSUCH 5 Mobilisierung von Metall-Ionen durch Sauren Regen	34
VERSUCH 6 Wirkung von Schwefelsäure auf Marmor	35

1. Einleitung

Der Begriff 'Saurer Regen' war besonders Anfang der 80er Jahre in aller Munde. Er wurde im Zusammenhang mit den neuartigen Waldschäden gebraucht, für welche er mitverantwortlich gemacht wurde.

Als Einleitung daher einige Zitate aus dieser Zeit:

„Eins muß man klipp und klar sagen, wenn ein Wald bereits Sterbeerscheinungen zeigt, dann ist er mit keiner Maßnahme mehr zu retten.“

Prof. B. Ulrich, Bodenkundler, 1982

„Schwefeldioxid-Emissionen, die Sauren Regen verursachen, sind nach einer vom US-Kongreß angeforderten Studie möglicherweise für den Tod von jährlich 51 000 Amerikanern verantwortlich.“

Frankfurter Rundschau, 25.09.1982

„Wenn man sich unter eine Fichte stellt und den Himmel sehen kann, ist irgend etwas faul.“

Forst - Faustregel

„Forscher: Saurier starben wegen sauren Regens aus“

Süddeutsche Zeitung, 02.12.1998

Auch die beiden folgenden Karikaturen verdeutlichen die Meinungen, Gefühle und Ängste von damals:



Haitzinger

«Na endlich, die Regierung unternimmt was gegen den sauren Regen!»



Newsday, Darcy

«Keine Angst, Liebling – man nennt es Baum»

Definition 'Saurer Regen':

Saurer Regen sind flüssige, gasförmige und partikuläre Depositionen aus der Atmosphäre, deren pH-Wert unter 5,6 liegt.

Der pH-Grenzwert von 5,6 hat folgenden Grund:

Natürliches Regenwasser kann nicht chemisch neutral sein, d.h. einen pH-Wert von 7.0 haben. Aufgrund des gelösten CO_2 aus der Atmosphäre ist es immer leicht sauer und hat einen pH-Wert von ca. 5,6.

Doch nicht nur CO_2 , sondern auch andere anorganische Substanzen können den Regen „sauer“ machen. Diese verstärkte Versauerung des Regenwassers wird als Saurer Regen bezeichnet.

Anorganische Substanz	Anteil an der Acidität des Niederschlags (in %)
$\text{SO}_2 (\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4)$	83
$\text{NO}, \text{NO}_2 (\rightarrow \text{HNO}_3)$	12
HCl	5

In meinem Vortrag beschränke ich mich auf die Auswirkungen von SO_2 und dessen Reaktionsprodukten.

Saurer Regen - Ein geschichtlicher Überblick

- 1842 Poggendorf: „Annalen der Physik und Chemie“ → ‘Saurer Regen am Vesuv’
- 1872 R.A.Smith: „Air and Rain“ → ‘Acid Rain’
- 1905 Prof. A. Wieler: „Untersuchungen über die Einwirkung schwefeliger Säure auf Pflanzen“
- 1921 Norwegen: Zusammenhang zwischen pH - Wert und Fischsterben
- 1953 England: Säureregen erhöht die Bronchitishäufigkeit
- 1967 Bundesgesundheitsministerium warnt vor den Gefahren von SO₂
- 1974 Deutschland: „Politik der hohen Schornsteine“
- 1979 Genfer Luftreinhaltekonvention
- 1983 ‘neuartige Waldschäden’ → erstmals großflächig auftretendes Waldsterben

2. Ursachen und Entstehung des Sauren Regens

2.1 Weltweite Emission von Schwefeldioxid

Hauptquellen	Emission in Mio. Tonnen/Jahr
Verbrennung von Kohle und Erdöl	160-240
Oxidation von S-Verbindungen aus Ozeanen, Sümpfen etc.	80-200
Vulkane	10-20

Bei dieser Tabelle wird deutlich, daß die SO_2 - Emissionen nicht nur anthropogene Quellen, sondern auch biogene haben.

Durch Messungen von grönländischer Eisbohrkerne weiß man, daß die atmosphärische Sulfatkonzentration auf der Nordhalbkugel in diesem Jahrhundert deutlich angestiegen ist.

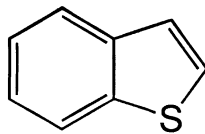
Die Gesamtemission beträgt 290-500 Mio. Tonnen/Jahr

2.2 Schwefelgehalte in verschiedenen fossilen Brennstoffen

Wie in der Tabelle oben angeführt ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe eine der Hauptquellen der SO_2 - Emission. Die folgende Tabelle zeigt, wieviel Schwefel in den verschiedenen Brennstoffen enthalten ist. Die Menge des Brennstoffes bezieht sich auf einen Heizwert von 1 GJ.

Brennstoff (Heizwert: 1GJ)	Schwefelgehalt in kg
Steinkohle	10,9
Braunkohle	8,0
Schweres Heizöl	6,7
Leichtes Heizöl	1,7
Erdgas	0,2

Im Heizöl ist der Schwefel als Benzothiophen, organisches Sulfid und Alkylthiophen gebunden.

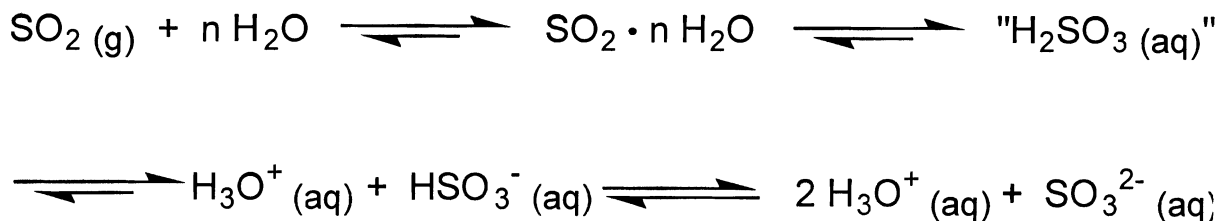


Benzothiophen

Versuch 1 Analyse der Verbrennungsgase fossiler Brennstoffe am Beispiel Heizöl¹

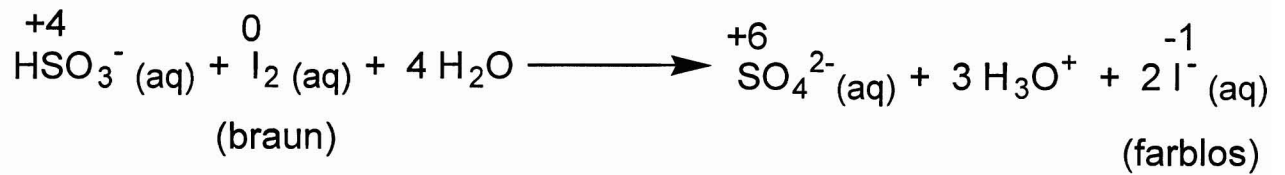
1) Einleiten der Verbrennungsgase in eine Iod-Kaliumiodid-Lösung

Entstehung der Schwefeligen Säure:

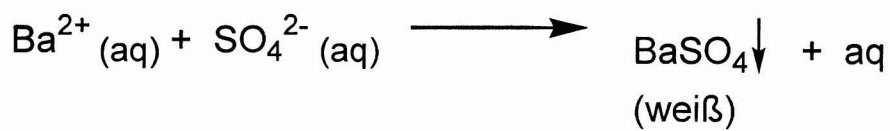


¹ Detaillierte Versuchsvorschriften siehe Anhang.

Nachweis der Schwefeligen Säure:

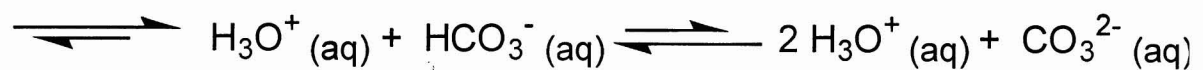
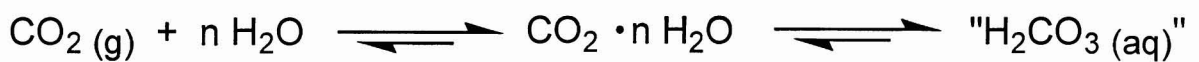


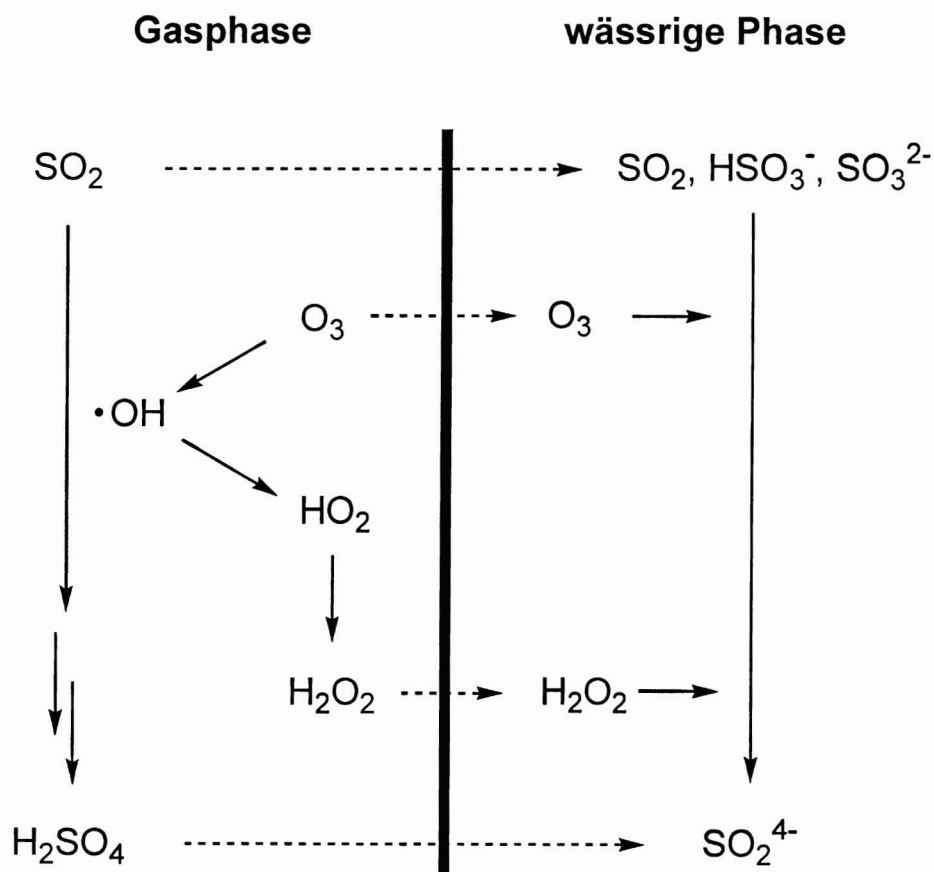
Nachweis des Sulfat-Ions:



2) Einleiten der Verbrennungsgase in eine Ba(OH)₂ - Lösung

Nachweis des Kohlenstoffdioxids:





2.4 Auswaschen der Luftschadstoff (wash out)

Schnee- und Regenfälle sind die wichtigsten Reinigungsprozesse der Atmosphäre. Für die Auswaschung der Luftschadstoffe ist die Tropfengröße und Fallgeschwindigkeit der Wassertropfen von entscheidender Bedeutung.

Tropfenzahl und -durchmesser verschiedener Niederschläge:

Niederschlag	Tropfendurchmesser (mm)	1 L Regen enthält Tropfen
Schauer	5	15.267
Landregen	1	1.910.000
Sprühregen	0,5	15.267.176
Nieselregen	0,3	70.721.360
Dunst (fast Nebel)	0,1	1.910.000.000
Schneeflocken	1-2	950.000 - 637.000

In der Tabelle wird deutlich, daß die Tropfengröße (und damit der Tropfendurchmesser) von oben nach unten abnimmt. Parallel dazu nimmt die Tropfenoberfläche bezogen auf das Gesamtvolumen des Wassers zu. Die Schneeflocken fallen aus der Tabelle raus, aber da die Schneeflocken sehr leicht sind und damit auch langsam zu Boden fallen, passen sie wieder in das obige Schema.

Folgerungen:

- je kleiner die Tropfen, desto größer die Tropfenoberfläche bezogen auf das Gesamtvolumen des Wassers,
- je kleiner der Tropfen, desto langsamer fällt er.

Da die Inhaltsstoffe in den Wassertropfen hineindiffundieren, werden mehr Schadstoffe aufgenommen, je länger die Wassertropfen in der Atmosphäre

verweilen. Auch mit größerer Oberfläche werden mehr Schadstoffe aufgenommen.

Daraus folgt, daß die Konzentration von Luftschadstoffen im Nebel und Tau am größten ist.

Versuch 2 Analyse von Regenwasser

1) pH - Wert - Messung

Regenwasser Oktober 1998	5,7
Schnee Dezember 1998	5,5

pH-Wert-Beurteilung der Bundesversuchsanstalt Wien:

6,1 - 6,5	schwach erhöht
5,1 - 6,1	normal
4,6 - 5,1	schwach erniedrigt
4,1 - 4,6	deutlich erniedrigt
< 4,1	stark erniedrigt

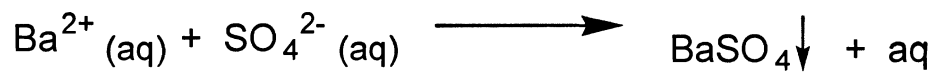
Der pH-Wert ist abhängig von Häufigkeit und der Ergiebigkeit der Niederschläge. Nach einer längeren Regenpause haben sich mehr Schadstoffe in der Atmosphäre angesammelt. Wenn es dann regnet ist der Regen reicher an Schadstoffen und somit saurer als während einer langen Regenperiode.

Auch ohne den Einfluß menschlicher Aktivitäten könnte Regenwasser niemals chemisch neutral sein. Gelöstes CO_2 und natürliche Quellgase bilden in der Atmosphäre Senkengase wie HNO_3 , HCl und H_2SO_4 . Der durchschnittliche pH-Wert von Regenwasser, unbeeinflusst von anthropogenen Effekten liegt demnach zwischen 5.0 und 5,6.

Das Umweltproblem besteht in der Zunahme der Acidität des Regens: In weiten Teilen Europas und Nordamerikas wird ein mittlerer pH-Wert von 4.0-4,5 gemessen.

2) Nachweis des Sulfat - Ions

Reaktion:



Regenwasser Oktober 1998	Negativ
Schnee Dezember 1998	Positiv

Einteilung des Sulfatgehalts im Regenwasser:

0 - 2 mg/L	unbedeutend
2 - 4 mg/L	schwach erhöht
4 - 6 mg/L	erhöht
6 - 8 mg/L	stark erhöht
8 - 10 mg/L	sehr stark erhöht

Das Durchschnittsgehalt an Sulfat liegt bei 3 - 7 mg/L.

3. Schäden durch Luftverunreinigungen und Sauren Regen

3.1. Neuartige Waldschäden

Die Waldfläche der BRD umfaßt ca. 10,7 Mio. ha, das sind 30% der Landesfläche. Anfang der 80er Jahre sprach man von 'neuartigen Waldschäden'. Damit meinte man ein erstmals großflächig auftretendes Waldsterben.

3.1.1 Einteilung der Schadstufen

Die Bäume werden dabei in vier Schadstufen eingeteilt. Unten eine Tabelle, der Einteilung nach dem Kriterium des Nadel- bzw. Blattverlustes. Weitere Kriterien sind: der Grad der Nadel- bzw. Blattverfärbungen, Triebverkürzungen und die Anzahl der Nadeljahrgänge.

<u>Schadstufe 1</u>	<u>Schadstufe 2</u>	<u>Schadstufe 3</u>	<u>Schadstufe 4</u>
schwach geschädigt (kränkelnd)	geschädigt (krank)	stark geschädigt (sehr krank bis sterbend)	Tot
Nadel- bzw. Blattverluste: 10-25%	Nadel- bzw. Blattverluste: 25-50%	Nadel- bzw. Blattverluste: > 50%	Abgestorben

Es ist zweifelhaft, ob ein Baum der Schadstufe 1 krank ist und auch letztendlich abstirbt. Vielleicht genest er wieder und fällt nicht mehr unter die Statistik.

Auch sind nicht alle Baumarten gleich stark betroffen. So läßt sich folgende Abfolge beobachten:

Tanne > Eiche > Kiefer > Buche > Fichte

3.1.2 Entwicklung des Waldzustandes

Jahr	Anteil an den Schadstufen 1 - 4 (in %)
1982	8
1983	35
1984	50

Von 1982 auf 1983 stieg der Anteil der Bäume der Schadstufe 1-4 um 27% von 8% auf 35% an. Daher warnten vor allem die Ökologen und Umweltschützer vor einer anstehenden Naturkatastrophe: „Im Jahre 2000 werde kein einziger Baum mehr stehen.“

Diese Befürchtungen haben sich in den folgenden Jahren nicht bewahrheitet:

Jahr	0 (ohne Schadmerkmal)	1 (Warnstufe)	2 - 4 (deutliche Schäden)
1992	32	41	27
1994	36	39	25
1996	43	37	20

Heute wird nur noch die letzte Spalte verglichen. Dabei wird deutlich, daß der Anteil der Schadstufe 2-4 von 1992 bis 1996 von 27% auf 20% gesunken ist.

In der Bundesrepublik Deutschland läßt sich ein deutliches Nord-Süd-Gefälle feststellen: In Bayern und Baden-Württemberg sind die Wälder bis zu 60% geschädigt.

3.1.3 Ursachen des Waldsterbens

Man unterscheidet drei Arten von Schadfaktoren:

- abiotische Schadfaktoren

Sturm, Schnee, Eis, Frost, Waldbrände

- biotische Schadfaktoren

Pilze, Schadinsekten

- anthropogene Schadfaktoren

Saurer Regen, Luftverunreinigungen, Ozon, Triethylblei, chlorierte Kohlenwasserstoffe

Das Waldsterben läßt sich jedoch nicht auf einen einzelnen Faktor zurückführen. Es handelt sich dabei um einen Ursachenkomplex mit komplexem Wirkungsmechanismus.

Allgemein:

- licht-, luft- und windexponierte Bäume sind stärker geschädigt.
- Nadelbäume sind stärker geschädigt als Laubbäume, da sie im Gegensatz zu den Laubbäumen ihr Laub nicht jedes Jahr abwerfen. Dadurch konzentrieren sich die Schadstoffe in den Nadeln, während sie bei den Laubbäumen zusammen mit den Blättern abgeworfen werden.
- Vermehrung der Waldschäden mit zunehmender Höhenlage im Gebirge. Dies hat zur Folge, daß der für den Lawinenschutz notwendige Waldgürtel nahezu nicht mehr vorhanden ist.

3.1.4 Wirkungsweise von SO_2 und dessen Reaktionsprodukten

Hierbei wird unterschieden:

1) Direkte Einwirkung

a) Trockene Deposition

→ Blätter und Nadeln nehmen die Schadstoffe (SO_2) direkt auf

b) Nasse Deposition

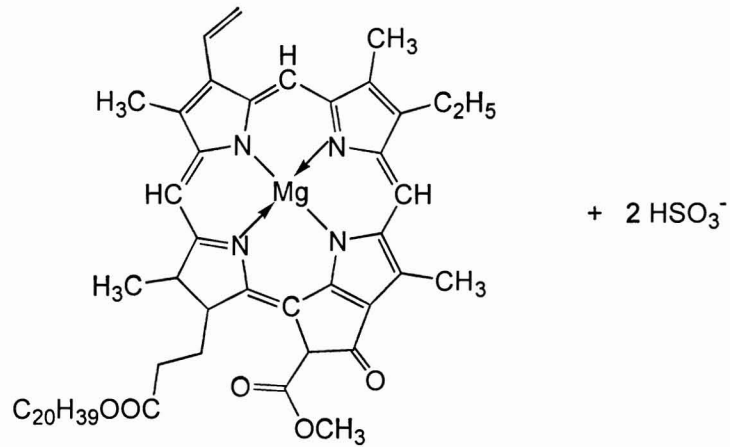
→ das saure Wasser (H_2SO_4 , H_2SO_3) schädigt direkt die Blätter, Nadeln und Rinde

2) Indirekte Einwirkung

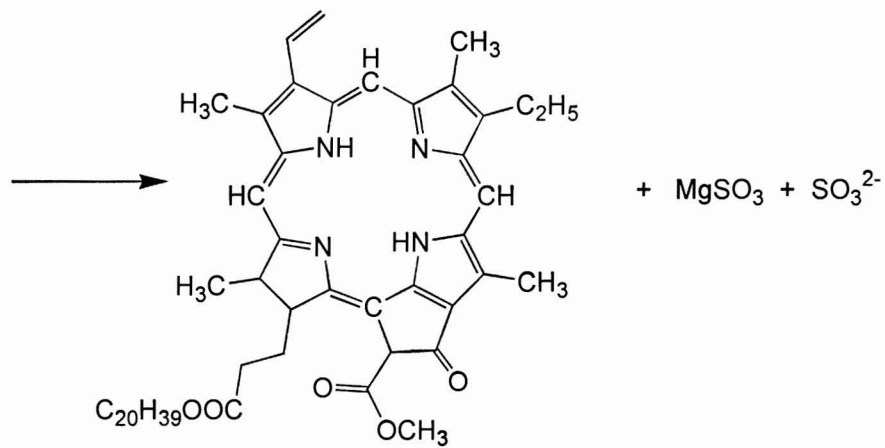
→ Versauerung des Bodens

<u>Versuch 3</u> Wirkung von SO_2 auf Pflanzen (trockene Deposition)

Schwefel wird verbrannt und in einen Standzylinder gehalten, in dem sich ein Blatt befindet. Nach Löschen des Schwefels wird der Stanzylinder mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach ca. 15 Minuten hat sich das Blatt nach oliv-grün verfärbt.

Reaktion:

Chlorophyll a
grün



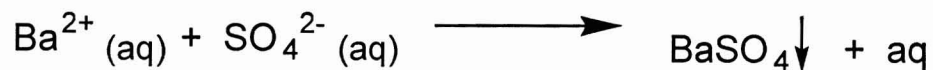
Pheophytin a
oliv-grün

Unter Einwirkung von Schwefeldioxid reagiert das Chlorophyll a (grün) zu Pheophytin a (oliv-grün).

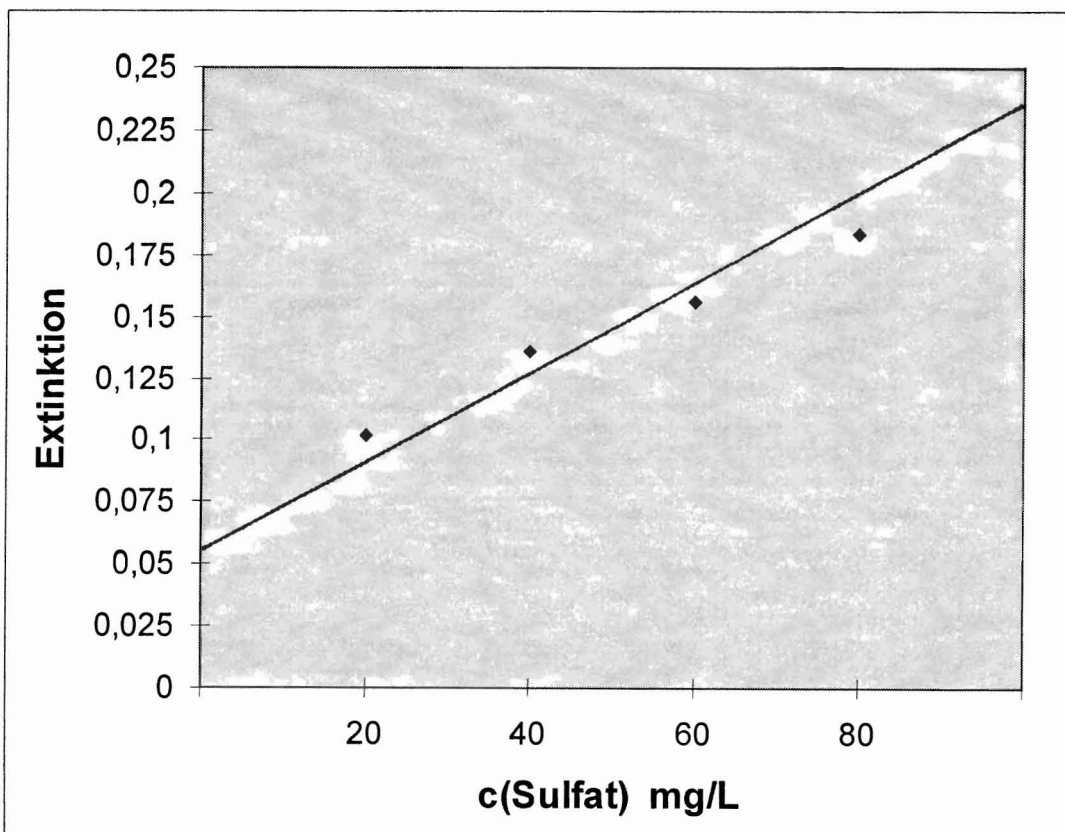
Versuch 4 Quantitative Bestimmung des SO_4^{2-} Gehaltes von Nadeln

Die Nadeln werden ausgekocht und die erhaltene „Nadellösung“ wird mit Salzsäure angesäuert und mit BaCl_2 - Lösung versetzt. Das ausfallende Bariumsulfat trübt die Lösung. Nun wird photometrisch der Sulfatgehalt bestimmt. Dabei mißt man die Durchlässigkeit der „Nadellösungen“ bei 405 nm.

Reaktion:



Eichgerade:



Werte:

Baum	Extinktion	Sulfatgehalt [mg/L]
Kiefer	0,172	66
Tanne	0,080	13
Blautanne	0,058	-



3.1.5 Indirekte Einwirkung: Bodenversauerung

- Fortlaufender Säureeintrag läßt die Böden von oben nach unten versauern.
- Geschwindigkeit der Versauerung ist abhängig von der Kapazität der Säurepufferung im Boden.

Der Boden verfügt über verschiedene Puffersysteme:



Carbonat-Pufferbereich	(pH 6,2 - 8,3)
Silikat-Pufferbereich	(pH 5,0 - 6,2)
Austauscher- Pufferbereich	(pH 4,2 - 5,0)
Aluminium- Pufferbereich	(pH 3,8 - 4,2)
Aluminium/Eisen- Pufferbereich	(pH 3,0 - 3,8)
Eisen- Pufferbereich	(pH 2,4 - 3,0)

Folgen:

- Boden fungiert als Kationenaustauscher, dabei werden die Nährstoffe (Ca^{2+} , Mg^{2+}) durch H_3O^+ - Ionen ersetzt. Die Nährstoffe werden ausgewaschen und stehen somit den Bäumen nicht mehr zu Verfügung.
- Bei $\text{pH} < 4,2$ werden nicht nur Nährstoffe ausgewaschen, sondern auch Schwermetall-Ionen (z. B. Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Mangan, aber auch das für Pflanzen toxische Al^{3+})

Schwermetall - Mobilisierung

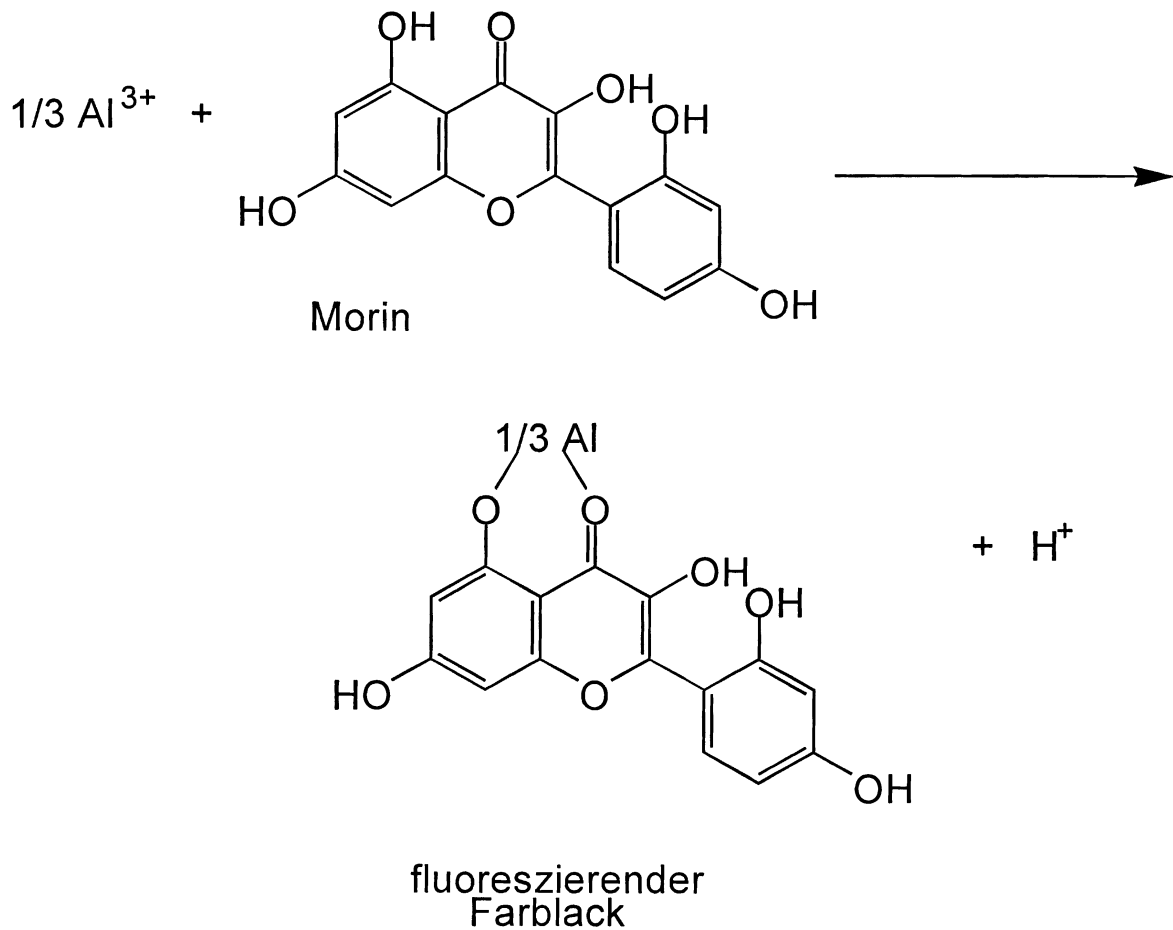
Die Nährstoffaufnahme aus dem Boden erfolgt bei den Bäumen über die Feinwurzel. Hohe Al^{3+} - Konzentrationen können den Kontrollmechanismus der Aufnahme (zer-)stören. Dieser Kontrollmechanismus ist eine Endodermis, eine lebende Zellschicht zwischen der Wurzelrinde und dem Zentralzylinder. Dies hat zur Folge, daß nicht nur die lebensnotwendigen Nährstoffe aufgenommen werden, sondern auch toxische Metall-Ionen. Diese können die Pflanze schädigen und bis in die Blätter und Nadeln gelangen. Auch das Wurzelwerk wird geschädigt: die Bäume werden sturmanfälliger (Beispiel: Frühjahrsstürme 1990) weil die Feinwurzeln nicht mehr komplett ausgebildet werden.

Versuch 5 Mobilisierung von Schwermetall-Ionen durch Sauren Regen

Eine Bodenprobe wird in einem Schütteltrichter zuerst mit Wasser versetzt und die durchlaufende Lösung aufgefangen. Anschließend wird die Bodenprobe mit 2%iger Schwefelsäure versetzt und die durchlaufende Lösung ebenfalls aufgefangen.

Nun werden beide Proben qualitativ auf Aluminium-Ionen geprüft. Der Nachweis ist nur in der Schwefelsäure-Probe positiv. Der Boden hat als Kationenaustauscher fungiert und die H^+ - Ionen haben die Aluminium-Ionen ausgewaschen.

Aluminium-Nachweis als fluoreszierender Farblack:



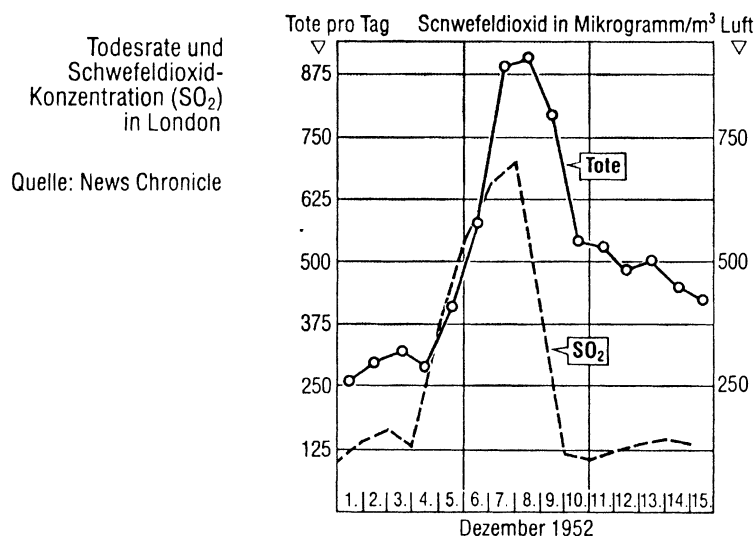
Das Aluminium-Ion ist dabei oktaedrisch koordiniert.

3.2 Folgen für den Menschen

Die Kombinationswirkung von SO_2 und NO_x ist besonders für Kleinkinder und Asthmatiker gefährlich. Es kann zu schweren Asthmaanfällen und Pseudo-Krupp (einem vor allem nachts auftretendem Erstickungshusten bei Kleinkindern) kommen.

Beispiel: London im Dezember 1952:

Der Grund für die hohen Schwefeldioxidkonzentrationen war eine Inversionswetterlage. Dabei werden die kalten Luftschichten am Boden von wärmeren überlagert, so daß die Schadstoffe nicht abziehen können und sich am Boden konzentrieren. Der Anstieg der Todesfälle verläuft parallel zu der steigenden Schwefeldioxidkonzentration. Innerhalb der 14 Tage dauernden Smog-Katastrophe starben 4000 Menschen mehr als in einem vergleichbaren Zeitraum. Aufgrund dieser Katastrophe wurde der Name 'London-Smog' geprägt. Das SO_2 hat sich in den Nebeltropfen als Schwefelsäure, bzw. als Schwefelige Säure gelöst.



Weitere Krankheiten, die im Verdacht stehen von SO_2 und NO_x ausgelöst zu werden sind Allergien, Hautkrankheiten, Krebs, „SIDS“ (Sudden Infant Death Syndrom, dt.: plötzlicher Kindstod)

3.3 Die Versauerung von Seen

→ Seensterben in Skandinavien

In Südschweden sind bereits 70% der Seen betroffen. Während ein „gesunder“ See einen pH-Wert von 7 hat, haben die meisten skandinavischen Seen einen pH-Wert von 4-6. Dies hat ein vermehrtes Fischsterben zur Folge.

Ursachen:

Bei den skandinavischen Binnengewässern handelt es sich überwiegend um Gletscherseen mit einem Granituntergrund. Aufgrund dieses Untergrundes besitzen sie nur eine geringe Pufferkapazität gegen den Sauren Regen. Zum anderen ist das skandinavische Seensterben eine Folge der „Politik der hohen Schornsteine“.

Die Hauptwindrichtung in Europa ist Südwest. So ist zu erklären, warum in den skandinavischen Ländern der Anteil des Schwefel in den Niederschlägen, der aus anderen Ländern kommt, am größten ist. Zum Vergleich dazu beträgt der Anteil an „fremden“ Schwefel in Großbritannien nur 8%.

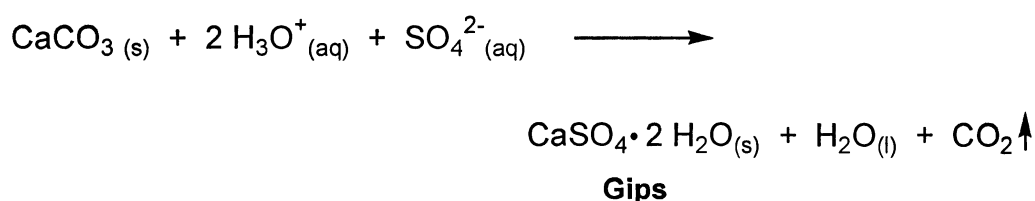
Anfang der 70er Jahre war es vielen Firmen zu teuer Entschwefelungsanlagen einzubauen. Statt dessen wurden die Schornsteine immer höher gebaut (bis 300 m Höhe), so daß die Emissionen in höhere Luftschichten entwichen. Die troposphärische Lebensdauer von Schwefeldioxid beträgt 4 Tage, innerhalb dieser Zeit kann es bis zu 2000 km windabwärts getrieben werden.



3.4 Schäden an Gebäuden

Versuch 6 Wirkung von H_2SO_4 auf Marmor

Reaktion:



Gips besitzt aufgrund des Hydratwassers ein größeres Volumen und wirkt somit gefügesprengend.

Auch ist er im Vergleich mit Kalk leichter wasserlöslich und verwittert er leichter.

Kosten zur Beseitigung der entstandenen Schäden am Beispiel des Kölner Doms:

<u>Köln</u>	Dom ,Fenster	konservatorische und prophylaktische Behandlung	1978	448.000 DM
	Dom, Fassade	Reinigung, Restaurierung, Konservierung	jährlich 1977 1997	3 Mio. DM bis 60 - 80 Mio. DM

Der beim Bau des Kölner Doms verwendete Sandstein enthält als Bindemittel Kalk. Somit ist er besonders bei sauren Niederschlägen der Verwitterung ausgesetzt.



ANHANG

I Literaturverzeichnis

- Bartels, Ulrich und Knabe, Wilhelm: „Das Experiment: Der Eisentest im Waldboden“. In: *Chemie in unserer Zeit*, 24 (1990), Heft 3, S. 131.
- Bliefert, Claus: *Umweltchemie*, Weinheim, New York, Basel: VCH, 1994.
- Blume, Rüdiger: *Umweltchemie im Experiment*, Frankfurt/Main: Scriptor, 1989.
- Bochter, Reinhard: *Boden und Bodenuntersuchungen*, Praxis Schriftenreihe: Abteilung Chemie, Bd. 53, Köln: Aulis, 1995.
- Bölsche, Jochen (Hg.): *Das gelbe Gift. Todesursache: Saurer Regen*, Ein Spiegel Buch, Reinbek bei Hamburg: Rowohlt, 1984.
- Fabian, Peter: *Atmosphäre und Umwelt*, 4., erweiterte und aktualisierte Auflage, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1992.
- Gaida, Reinhard und Radtke, Ulrich: „Die Bedeutung eisen- und manganhaltiger Bodenhorizonte für die Fixierung und Remobilisierung von Schwermetallen“. In: *Naturwissenschaften im Unterricht-Chemie*, 1 (1990), Heft 4, S. 31.
- *Grünbuch Ökologie Bd. II*, Köln: Pahl-Rugenstein, 1983.
- Haug, Helmut: „Schülerhausversuche mit Luftschadstoffen“. In: *Naturwissenschaften im Unterricht-Chemie*, 2 (1991), Heft 9, S. 22.
- Jansen, Walter (et al.): *Saurer Regen: Ursachen, Analytik, Beurteilung*, Stuttgart: Metzler, 1987.
- Krieter, Manfred: „Wasserkreislauf und Saure Niederschläge“. In: *Geographische Rundschau*, 43 (1991), Heft 6, S. 326.
- Lethmate, Jürgen: „Waldschäden und Gewässerversauerung: Geländearbeit über ökosystemare Wirkungszusammenhänge“. In: *Praxis der Naturwissenschaften-Biologie*, 37 (1988), Heft 2, S. 13.

- Menzendorf, Arne: „Entwicklung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland“. In: *Praxis der Naturwissenschaften-Biologie*, 37 (1988), Heft 2, S. 36.
- Öko - Institut Freiburg i. Br. (Hg.): *Saurer Regen - Ursachen, Folgen und Gegenstrategien*, Öko-Magazin Bd. 7, Fellbach: Bonz, 1982.
- Öko - Institut Freiburg i. Br. (Hg.): *Saure Wasserwelt*, Öko-Magazin Bd. 8, Fellbach: Bonz, 1985.
- Philipp, Eckhard: „Experimentelle Untersuchungen zum Waldsterben“. In: *Praxis der Naturwissenschaften-Biologie*, 37 (1988), Heft 2, S. 29.
- Schulze, Ernst-Detlef und Lange, Otto Ludwig: „Die Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldökosysteme“. In: *Chemie in unserer Zeit*, 24 (1990), Heft 3, S. 117.
- Schulze, Ernst-Detlef und Lange, Otto Ludwig: „Die Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldökosysteme“. In: *Naturwissenschaften im Unterricht - Chemie*, 2 (1991), Heft 9, S. 11.
- Thomas, Eberhard: „‘Regnet es wirklich Säure?’ - Von der Schülerfrage zur Säure-Base-Theorie“, In: *Naturwissenschaften im Unterricht-Chemie*, 2 (1991), Heft 6, S. 36.
- Wetstone, Gregory S.: *Weltbedrohung Saurer Regen: Abwehrversuche in Europa und Nordamerika; Eine Studie des Environmental Law Institute für den German Marshall Fund of the United States*, Freiburg i. Br.: Dreisam-Verlag, 1985.
- Wolsch, Jürgen: „Luftverschmutzung - Bodenbelastung“. In: *Naturwissenschaften im Unterricht-Physik / Chemie*, 33 (1985), Heft 8, S. 284.

II Übersicht über die Versuche

VERSUCH 1	Nachweis von Schwefeldioxid und Kohlenstoffdioxid bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe
VERSUCH 2	Regenwasseranalyse
VERSUCH 3	Wirkung von SO_2 auf Pflanzen
VERSUCH 4	Quantitative Bestimmung des Sulfatgehaltes von (Tannen-) Nadeln
VERSUCH 5	Mobilisierung von Metall-Ionen durch Sauren Regen
VERSUCH 6	Wirkung von Schwefelsäure auf Marmor

III Versuchsvorschriften

VERSUCH 1	Nachweis von Schwefeldioxid und Kohlenstoffdioxid bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe
------------------	---

Geräte und Chemikalien:

Porzellantiegel mit Docht, Trichter, 1 Gaswaschflasche, 1 Scheidetrichter, Schlauchstücke, 2 3-Wege-Hähne, Membranpumpe mit Kühlfalle, Demonstrationsreagenzgläser.

Glaswolle, Heizöl, stark verdünnte Iod - Kaliumiodid-Lösung, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - Lösung, BaCl_2 - Lösung, HCl .

Durchführung:

Man stopft etwas Glaswolle in den Trichterhals, um aufsteigenden Ruß zurückzuhalten.

In dem Scheidetrichter befindet sich eine stark verdünnte Iod-Kaliumiodid-Lösung (Farbe: gelb-orange), in der parallel geschalteten Gaswaschflasche die $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - Lösung.

Heizöl wird in den Porzellantiegel gegeben, der Docht entzündet und unter den Trichter gestellt.

Mit Hilfe der Membranpumpe saugt man die Verbrennungsgase durch den Scheidetrichter und anschließend durch die parallel geschaltete Gaswaschflasche.

⇒ Entstehender Ruß färbt die Glaswolle schwarz.

⇒ Das Schwefeldioxid entfärbt die Flüssigkeit in dem Scheidetrichter.

⇒ Nun werden die Verbrennungsgase in parallel geschaltete Gaswaschflasche geleitet, die eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - Lösung enthält, die sich sofort trübt → Nachweis von CO_2 als Bariumcarbonat (weiß).

⇒ Nun wird die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter abgelassen und nach Ansäuern mit HCl mit BaCl_2 versetzt → Nachweis des Sulfat-Ions als Bariumsulfat (weiß).

VERSUCH 2 Regenwasseranalyse

Geräte und Chemikalien:

Demonstrationsreagenzgläser, pH - Meter.

Regenwasser, BaCl_2 - Lösung, HCl .

Durchführung:

- 1) pH-Wert der Proben messen
- 2) Sulfat-Nachweis: Mit HCl ansäuern und anschließend mit BaCl_2 - Lösung versetzen $\rightarrow$ weißer Niederschlag von BaSO_4 .

VERSUCH 3 Wirkung von SO_2 auf Pflanzen

Geräte und Chemikalien:

Standzylinder, Verbrennungslöffel, Uhrglas, Bunsenbrenner.
Schwefel, Blätter.

Durchführung:

Schwefel im Verbrennungslöffel am Bunsenbrenner entzünden und verbrennen. Löffel in den Standzylinder halten, in dem sich ein Blatt befindet. Anschließend mit einem Uhrglas abdecken und den Schwefel mit wenig Wasser löschen. Nach 15 - 20 Minuten hat sich das Blatt verfärbt ($\rightarrow$ oliv-grün).

VERSUCH 4 Quantitative Bestimmung des Sulfatgehaltes von (Tannen-) Nadeln

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (1000 mL, 400 mL), Photometer, Küvetten, Filter (405 nm), Pipetten (10 mL, 5 mL, 2 mL), Meßkolben (1000 mL), Waage.

Destilliertes Wasser, Bariumchlorid (2%ig), Calciumsulfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 172 g enthalten 96 g Sulfat-Ionen), HCl (10%ig).

Vorbereitungen:

1) Erstellung einer Eichkurve

Man wiegt eine Calciumsulfatmenge ab, die etwa 200 mg Sulfat-Ionen enthält.

Dies gibt man in einen 1L Meßkolben und füllt bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser auf. Aus dieser Lösung stellt man eine Verdünnungsreihe her: $c(\text{SO}_4^{2-})$ zwischen 20 und 100 mg/L, je 10 mL.

Die Proben werden mit 0,5 mL 10%iger Salzsäure versetzt und gut geschüttelt.

Anschl. 2 mL 2%ige Bariumchlorid-Lösung zugeben und noch mal gut schütteln.

In gleiche Weise werden 10 mL destilliertes Wasser behandelt.

Mit der letzten Probe wird nach etwa 4 Minuten im Photometer (405 nm) der Nullwert bestimmt.

Danach die restlichen Proben messen und die Eichkurve erstellen. Dabei immer die Proben in der Küvette vor dem Messen noch mal kurz aufschütteln!

2) Behandlung der (Tannen-) Nadeln

5g Nadeln (Fichte, Tanne, Kiefer) abwiegen und im Becherglas mit 40 mL destilliertem Wasser aufkochen: 50-60°C im Wasserbad, ca. 30 Minuten.

Danach das Wasser abfiltrieren.

Durchführung:**Sulfat-Ionenbestimmung**

10 mL der „Nadel-Lösung“ wie oben beschrieben behandeln. Die Extinktion der Probe messen und anhand der Eichkurve den Sulfatgehalt ablesen.

Auswertung:

Solange die „Nadel-Lösung“ keine Grünfärbung aufweist, kann man davon ausgehen, daß die bestimmten Konzentrationen durch trockene oder nasse Niederschläge entstanden sind.

VERSUCH 5 **Mobilisierung von Metall-Ionen durch Sauren Regen**

Geräte und Chemikalien:

100 mL Becherglas, Schütteltrichter (100 mL).

Destilliertes Wasser, Glaswolle, 2%ige Schwefelsäure, Eisessig, Morin-Lösung.

Durchführung:

Den Boden des Schütteltrichters mit Glaswolle auslegen.

Anschl. mit 10 mL luftgetrockneter Erde füllen.

Auf die Erdprobe gibt man 100 mL Wasser, das durchgelaufene Wasser wird im Becherglas aufgefangen.

Nun gibt man 100 mL der angesetzten Schwefelsäure hinzu, und fängt die durchgelaufene Lösung ebenfalls im Becherglas auf.

Auswertung:

⇒ Probe 1 Wasser: negativer Al-Nachweis

⇒ Probe 2 Schwefelsäure (pH: 2-4): positiver Al-Nachweis (fluoreszierender Morin-Komplex)

Erst bei Zusatz der sauren Lösung können Al-Ionen nachgewiesen werden, da die Wasserstoff-Ionen die Al-Ionen von den Bodenkolloiden im Austauschverfahren wieder freisetzen.

In versauerten Böden werden an Bodenkolloide gebundene Al-Ionen ebenfalls freigesetzt.

VERSUCH 6 **Wirkung von Schwefelsäure auf Marmor**

Geräte und Chemikalien:

polierte Marmorplatte, Schwefelsäure.

Durchführung:

Schwefelsäure auf die Marmorplatte tropfen lassen

→ CO₂-Entwicklung, Politur angeraut.