Die Ringeltaube ist so zahlreich vertreten, wie noch nie zuvor. Sie nistet nicht nur in den Kuranlagen, sondern sogar auf den Straßenbäumen, dicht an den Landwohnungen. —

Am 6. Oktober Kranichszüge nach dem Süden. —

Die an den Eisenbahndämmen zur Oelgewinnung angepflanzten Sonnenblumenpflanzen ziehen zahlreiche Meisen an, die den wohlschmeckenden Samen mit Gier zu sich nehmen. —

Accentor modularis beobachtete ich im Oktober und November an derselben Stelle, wie Ende Dezember 1913 (vergl. Seite 34, Jahrg. 1914). —

Dichte Truppen von Schwanzmeisen stellten sich im Oktober und November in den Wäldern und in den Gärten ein. — Zum ersten Mal gewahrte ich am 23. Oktober einen kleinen Baumläufer. (Certhia familiaris) dicht an meiner Wohnung in Lintgen, Apfelbaumrinden nach Insekten absuchend; bis dahin konnte ich den nützlichen Vogel nur in größeren Parkanlagen und in Wäldern antreffen. —

Am 16. November vereinzelte Distelfinke in Gärten. —

Mitte November hielten sich auf der Landstraße in Lintgen zahlreiche Haubenlerchen auf. Ich erwähne den Fall, weil der an manchen Orten recht häufige Vogel, hier an dieser Stelle, meines Wissens, noch nicht angetroffen wurde.

Dr. FELTGEN.

Phosphorsäure im Trinkwasser.

Von Dipl.-Ing. **P. MEDINGER.**

Da nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Gefahr eines schlechten Trinkwassers fast ausschließlich in der Verbreitung ansteckender Krankheiten durch in demselben enthaltene pathogene Keime besteht, beschränkt sich die chemische Untersuchung des Wassers auf die Feststellung der Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit einer Verschmutzung des Wassers durch infektiöses Material. Als solches werden vor allem die Dejektionen der Tiere und besonders der Menschen, die Hausabwässer und die Abwässer der Wäschereien in Betracht kommen. Diese Stoffe sind alle mehr oder weniger organischer Natur und werden beim Durchsickern des Wassers durch den Boden nach und nach verbrannt, d. h. sie verfaulen und zersetzen sich. Dabei entstehen als Produkte dieser Zersetzung zuerst Ammoniak, aus diesem durch Oxydation Salpetrige Säure und zuletzt als Endprodukt Salpetersäure. Die Gegenwart von Ammoniak im Wasser deutet also im Allgemeinen auf eine zeitlich und

räumlich nahe liegende Verunreinigung des Wassers hin; findet man kein Ammoniak, aber salpetrige Säure, so liegt die Verunreinigung schon weiter zurück; und bei ausschließlicher Gegenwart von Salpetersäure kann sie so weit zurückliegen, daß sie zu Bedenken wenig, oder keinerlei Anlaß mehr gibt. Als weitere Anzeichen einer Verunreinigung des Wassers durch die oben genannten gefährlichen Schmutzstoffe gilt die Anwesenheit größerer Mengen von anorganischen Salzen, die das Wasser den Lokalverhältnissen nach nicht aus dem Boden entnommen haben kann, die sich aber stets in größerer Menge in diesen Schmutzstoffen vorfinden. Zu diesen gehört vor allem das Kochsalz. Mit Ausnahme von einzelnen Gegenden, (wie z. B. bei uns an der Mosel) findet es sich im Boden kaum vor, wohl aber in großer Menge in den Küchen- und Hausabwässern; auch im Dünger und besonders im Urin von Menschen und Tieren. Der menschliche Urin enthält durchschnittlich 10 gr Salz pro Liter. Das Kochsalz gehört zu den Bestandteilen, die das Wasser auf seinem unterirdischen Reinigungswege am längsten festhält, es bildet eben mit den Materialien, Substanzen, mit denen es in Berührung kommt, keinerlei unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, es wird nur durch Adsorption etwas zurückgehalten. Es hat deshalb ein ziemlich hoher Gehalt an Kochsalz bei sonst gutem chem. und bakteriologischen Befund keinerlei hygienische Bedeutung. Von anderen ähnlichen Salzen seien noch die Sulfate erwähnt, deren hygienische Bedeutung jedoch sehr gering ist.

Es gibt aber nun noch einen dieser Trabanten der Wasserinfektion, der bisher bei der Wasseruntersuchung lange nicht genug berücksichtigt wurde, und dem doch naturgemäß eine große Bedeutung zukommt. Ich meine hier die Phosphorsäure, resp. die Phosphate.

Reine Quell- und Brunnenwässer enthalten im allgemeinen keine, oder doch nur unmerklich kleine Mengen von Phosphorsäure. Etwa durch Verunreinigungen ursprünglich hineingekommene Phosphorsäure wird beim Durchdringen des Bodens von darin stets vorhandenen Kalk-, Eisen- und Magnesiumsalzen in schwer lösliche Verbindungen umgewandelt und zurückgehalten. In das Wasser gelangende Phosphorsäure entstammt in weitaus den meisten Fällen dem menschlichen oder tierischen Harn (der rund 1 gr P_2O_5 im Liter enthält) dann auch Abwassern sowohl des menschlichen Haushaltes, als auch verschiedener Industrien (Zuckerfabriken usw.), wie auch künstlichen und natürlichen Düngern.

Aus dem Ursprung und dem weiteren Schicksal der Phosphorsäure im Wasser ergibt sich ohne Weiteres ihre Bedeutung

für die hygienische Beurteilung der Trinkwasser, indem die Anwesenheit merklicher Mengen Phosphate einerseits unter gewöhnlichen Umständen mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Verunreinigung durch tierische Abgänge schließen läßt, andrerseits auf eine ungenügende Filtration des Bodens hindeutet. Nach alledem kommt dem Nachweis der Phosphorsäure bei der Begutachtung des Trinkwassers annähernd dieselbe Bedeutung zu wie dem des Ammoniaks, d. h. er läßt auf eine naheliegende schlimme Verunreinigung des Wassers schließen. Da reine Wasser keine Phosphorsäure enthalten, genügt für die Praxis der Wasseruntersuchung der Nachweis von mehr oder weniger starken Spuren dieses Körpers. Wenn nun bisher, trotz ihrer großen Bedeutung, die Phosphorsäure nur außerordentlich selten bei der Begutachtung von Wasser herangezogen wurde, so liegt dies nur daran, daß es an einer für die Praxis der Wasseranalyse genügend raschen und empfindlichen Methode fehlte, um sie in minimalen Spuren nachzuweisen. Die bisher bekannten Verfahren sind recht umständlichen und bedingen das Eindampfen größerer Mengen Wasser u. s. w. Es wurden dann von verschiedenen Seiten kolorimetrische Verfahren vorgeschlagen, die sich auf verschieden starke Gelbfärbung von salpetersauren Ammoniummolybdatlösungen gründeten. Diese leiden wieder unter dem Uebelstande, daß die im Wasser stets vorhandene Kieselsäure die Resultate fälschte. Die Kieselsäure mußte daher vorher entfernt werden, also wieder das Eindampfen und so weiter, so daß diese Methoden kaum expeditiver waren als die alten. Serger hat kürzlich in der Chemikerzeitung eine nephelometrische Methode veröffentlicht, die nach meiner Nachprüfung für Abwässer recht brauchbar ist, für Trinkwasser aber wegen ihrer viel zu geringen Empfindlichkeit gar nicht in Frage kommt.

Anfang 1909 fiel mir nun bei toxikologischen Untersuchungen die außerordentliche Empfindlichkeit des Phosphormolybdansäureagenzes auf Alkaloide auf, besonders auf Morphin und Strychnin. Die so außerordentlich unlöslichen dabei entstehenden phosphormolybdänsauren Salze der Alkaloide mußten sich, so dachte ich mir, auch darstellen lassen, wenn man eine Lösung von Alkaloidmolybdänsaureverbindungen auf Spuren von Phosphorsäure einwirken ließe, und diese Erwartung hat sich vollkommen bestätigt. Ich war noch mit den Vorversuchen beschäftigt, als Pouget und Chouchak in «Annales de Chimie analytique 1909 eine auf derselben Idee beruhende kolorimetrische Methode veröffentlichten. Sie gaben zu dem wässerigen Auszug des Bodens (ihre Methode war bestimmt zur Schätzung der Phosphorsäure im Boden) nach einander eine Strychninlösung und dann eine Molybdänsäurelösung und verglichen die entstehenden Färbungen oder Trüb-

ungen mit frisch hergestellten Verdünnungen einer Phosphatlösung von bekanntem Gehalt. Ich habe diese Methode nachgeprüft, sie zeigte jedoch soviel Mängel, daß ich sie in dieser Fassung für so gut wie unbrauchbar ansah, und in Wirklichkeit ist sie auch seither ganz verschwunden.

Ich setzte meine Untersuchungen fort und suchte ein Reagens zu finden, das in einfachster Weise sofort die Schätzung und den Nachweis der Phosphorsäure im Wasser gestattet. Diese Forderung erfüllt nach nun beinahe sechsjähriger Erfahrung das nachstehende Reagens in vollkommener Weise.

In einem Erlenmeyerkolben von etwa 500 cc. Inhalt versetzt man eine filtrierte Lösung von 40 gr Ammoniummolybdat in 100 cc destilliertem Wasser unter kräftigem Umschütteln nach und nach mit soviel (etwa 80 cc) einer gesättigten wässerigen Lösung von Strychninnitrat (etwa 1%), bis die anfangs entstehende Trübung nach dem Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Diese Lösung gießt man dann unter Umschütteln zu einem gleichgroßen Volumen (180 cc) conc. Salpetersäure (1,4). Man läßt über Nacht stehen und füllt auf Tropfflaschen. (Anfangs arbeitete ich mit einem Reagens, das vom Morphiumhydrochlorid ausgehend in derselben Weise bereitet wurde. Dieses ist zwar noch etwas empfindlicher, aber leider recht wenig haltbar.)

Zur Prüfung eines Wassers auf Phosphorsäure verfährt man wie folgt: In ein sauberes Reagensglas gibt man 20 Tropfen Reagens und dann schnell 10 cc des zu prüfenden Wassers und schüttelt rasch einmal um. Arbeitet man mit mehr oder weniger Wasser, so bemißt man die Menge des Reagenses in der Weise, daß immer auf je 1 cc Wasser 2 Tropfen Reagens kommen. Die Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle:

mgr P_2O_5 im Liter Wasser	
10	sofort starke Trübung ballt sich nach 20 Sekunden zusammen.
7,5	„ „ „ „ „ „ 1 Minute „.
5	„ „ „ „ „ „ 2 Minuten „
2,5	„ „ „ „ „ „ 3 „ „
1	sofort schwache Trübung, rasch zunehmend.
0,5	nach 3 bis 5 Sekunden schwache Trübung, zunehmend.
0,25	in 20 Sekunden schwache Trübung.
0,1	nach 1 Minute schwache Trübung.

Es empfiehlt sich, zur Einübung des Verfahrens an der Hand von Phosphatlösungen von bekanntem Gehalt die Reaktion einmal an Lösungen der angegebenen Konzentrationen vorzunehmen (0,5048 gr. krystallisiertes Natriumphosphat auf ein Liter Wasser gelöst, gibt eine Lösung, von der 1 cc. 0,1 mgr P_2O_5 entspricht.)

Die Grenze der Empfindlichkeit liegt also bei einem Gehalt des Wassers an Phosphorsäure von 0,0001 gr P_2O_5 im Liter.

Es läßt sich demnach, da man sehr wohl mit nur einem cc. Flüssigkeit und zwei Tropfen Reagens in einem engen Reagensglase arbeiten kann, 0,0000001 gr, also 0,1 μ gr Phosphorsäureanhydrit sicher nachweisen. Bei Phosphorsäurelösungen in destilliertem Wasser erreicht die Empfindlchkeit, — bei längerer Beobachtungszeit, das Doppelte, doch empfiehlt es sich, bei stark verunreinigten und harten Wassern sich mit einer Beobachtungszeit von 30 Sekunden, also mit einer Empfindlichkeit von 0,25 mgr P_2O_5 im Liter zu begnügen. Zwei bis drei Tropfen Harn im Liter Wasser bewirken eine deutliche Reaktion auf Phosphorsäure.

Bei der eben geschilderten Art der Ausführung übt keiner der übrigen Bestandteile im Wasser einen störenden Einfluß auf das Resultat der Reaktion aus, weder Kalk, Magnesium, Kieselsäure, noch die organischen Substanzen. Doch erzeugen diese Körper meist viel später Trübungen und Niederschläge mit dem Reagens, weshalb ich die Beobachtungszeit für die Reaktion auf 20 bis 30 Sekunden beschränke. Bei dieser Beschränkung ist die Reaktion vollkommen typisch für Phosphorsäure. Bei sehr hartem Wasser empfiehlt es sich, auf ein cc. Wasser 3 statt 2 Tropfen Reagens zu nehmen.

Zur Haltbarkeit des Reagens sei folgendes bemerkt: Frisch dargestellt, hat es eine höhere Empfindlichkeit, die jedoch rasch auf die oben beschriebene herabgeht. Deshalb empfehle ich, das Reagens über Nacht stehen zu lassen, und erst am Tage nach der Herstellung in Gebrauch zu nehmen. Im Laufe einiger Tage nimmt die Empfindlchkeit wieder etwas ab, sie kann jedoch jeweilig wieder durch Zusatz von einigen Tropfen der gesättigten Strychninnitratlösung auf die ursprüngliche Empfindlichkeit gebracht werden. Tut man dies nicht, so fällt die Empfindlichkeit im Laufe mehrerer Monate auf ungefähr die Hälfte der normalen und so hält sich das Reagens dann praktisch konstant. Diese Empfindlchkeit genügt übrigens für die Wasser geurteilung vollkommen.

Will man die Empfindlichkeit des Reagenses nachprüfen, so muß dies an Hand von frisch bereiteten Phosphatlösungen geschehen, da letztere bekanntlich in sehr großer Verdünnung nicht haltbar sind.

Die Reaktion löst sich auch mit zwei getrennten Lösungen ausführen, in folgender Weise: 5cc. einer 5 %igen Ammoniummolybdatlösung (frisch zu bereiten) versetzt man unter Umschütteln mit zwei Tropfen der gesättigten Strychninnitratlösung und einem cc. Salpetersäure (D. 1,4) gießt dann etwa 10 cc. des zu untersuchenden Wassers zu und schüttelt rasch einmal um. Die Empfindlichkeit ist annähernd dieselbe wie beim einfachen Reagens, nur entstehen statt der gelben, bläulichweiße Trübungen.

Ich habe nun, wie bereits gesagt, während sechs Jahren diese Reaktion an Hunderten von Wasserproben ausgeführt und betrachte sie als ein wertvolles Hilfsmittel bei der hygienischen Begutachtung von Trinkwassern. Wie alle übrigen, zum Nachweis von Verunreinigungen dienenden Reaktionen ist auch diese für sich allein nicht ausschlaggebend für die Brauchbarkeit eines Trinkwassers, doch ist kein anderer Bestandteil des Wassers so charakteristisch für Abwässer des menschlichen Haushaltes und tierische, resp. menschliche Abgänge wie die Phosphorsäure. Ihr Vorhandensein deutet fast sicher auf eine solche, zeitlich oder räumlich nahe Verunreinigung des Wassers hin.

Natürlich beschränkt sich die Anwendung dieser Reaktion nicht auf das Trinkwasser, sie wird auch in manchen andern Fällen, wo es sich um den Nachweis geringster Mengen von Phosphorsäure handelt, gute Dienste leisten. So läßt sie sich sehr gut zur raschen Orientierung benutzen, ob ein eingedickter Süßwein den geforderten Minimalgehalt an Phosphorsäureanhydrit von 0,3 P_2O_5 im Liter besitzt oder nicht. Mittelst einer, im Hundertstel cc. geteilten Pipette (wie sie zu serodiagnosischen Methoden verwendet werden) mißt man 0,33 cc. des Weines ab und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 100 cc. 10 cc. dieser Lösung müssen, in der oben dargelegten Weise mit dem Reagens vermischt, sofort eine leichte, rasch zunehmende Trübung geben. Auf die Hälfte mit Wasser verdünnt, muß die Lösung noch nach 5 Sekunden eine deutliche Trübung zeigen. In dieser Verdünnung übt keiner der übrigen Weinbestandteile den geringsten Einfluß auf das Ergebnis der Reaktion aus. Alle andern, bisher bekannten Reagentien auf Phosphorsäure sind wegen der störenden Wirkung der übrigen Weinbestandteile zum direkten Nachweis der Phosphorsäure im Weine vollkommen unbrauchbar.

Sektionssitzungen.

8. Nov. 1915.

Hr. Prof. Fél. Heuertz verweist auf den Laubfall der im verflossenen Jahre auf dem Glacis durch die deutschen Militärpferde mehr oder weniger entrindeten Bäume und hebt hervor wie die völlig entrindeten frühzeitig kahl da standen, daß aber diejenigen, deren Krone noch durch einen Baststreifen mit dem Wurzelwerk verbunden waren, an der diesen Bastteilen zugekehrten Aesten das Laubwerk noch behielten, während die auf der anderen entrindeten Seite sich befindlichen Aeste schon entlaubt waren. Es ist interessant festzustellen, nach welcher Zeit die völlig entrindeten Bäume eingehen werden; es handelt sich um Ulmen und Mehlbeerbäume. Es kommt nämlich vor, wie Hr. Prof. Edm. J. Klein bemerkt, daß bei Koniferen,