

Das Element Phosphor: lebens- notwendig, hoch giftig, vielseitig



Inhalt

1. Die Geschichte des Phosphors	4
2. Eigenschaften und Verwendung von Phosphor	7
3. Natürlicher Phosphor: Phosphate	10
4. Phosphat als Wachstumsfaktor und Pflanzendünger	11
5. Phosphate in Gewässern	12
6. Der Weg des Phosphors in der Umwelt: lokale Kreisläufe	14
7. Phosphatelimination aus Gewässern und Abwasser	16
8. Phosphor im Sempachersee	17
9. Phosphor im menschlichen Körper	20
10. Phosphor in Lebensmitteln	21
11. Phosphor in seiner giftigsten Form: Organophosphate als Insektizide, Herbizide und Nervenkampfstoffe	22
12. Eine spezielle Phosphorquelle: Coca Cola	23
13. Eine spezielle Phosphoranwendung: Streichhölzer	25

Verfasst von Josef Peter, Neuenkirch,
Präsident des Gemeindeverbandes Sempachersee (GVS)
zum Anlass 20 Jahre Sempacherseesanieung 2004

www.sempachersee.ch

1. Die Geschichte des Phosphors

Die Alchemisten

Die im Altertum und im Mittelalter bis ins 19. Jahrhundert praktizierte **Alchemie** gilt als die Vorform der Chemie als Naturwissenschaft. Zu einer Zeit, da noch niemand etwas von Atombau, von Elementen und der chemischen Verbindung von Atomen wusste, ging die **Alchemie** von der Möglichkeit aus, einen Grundstoff in einen anderen überführen zu können. Während der moderner Chemiker unter "Elementen" die in der Periodentafel systematisierten Stoffe (z.B. Wasserstoff H, Sauerstoff O, Blei Pb, Gold Au usw.) versteht, gingen die **Alchemisten** von den Elementen Wasser, Erde, Feuer und Luft aus.

Ziel der **Alchemie** war es, die eigentlich unvereinbaren Elemente Feuer und Wasser miteinander zu verbinden. Die Verschmelzung der Gegensätze im Sinne einer Wandlung vom Niederen zum Höheren entspricht der Suche nach tiefster Weisheit; bei Gelingen ist das Ergebnis der **Stein der Weisen**.

Die Praktiker unter den **Alchemisten** suchten zudem nach dem Elixier, das ewige Jugend bringen sollte, und forschten nach Möglichkeiten, unedle Metalle in Gold umzuwandeln. Fürsten versicherten sich ihrer Dienste, um im Erfolgsfall am erzeugten Gold teilzuhaben.

Ein solcher Alchemist war der Hamburger **Henning Brandt**. Seine reiche Frau ermöglichte es ihm, seiner Leidenschaft zu folgen und unermüdlich nach dem Stein der Weisen zu forschen. Bei seinen Experimenten stiess er 1669 auf den elementaren Phosphor. Nachdem er menschlichen Urin so lange gekocht hatte, bis er eindickte, begann die Masse im Dunkeln plötzlich zu leuchten. Urin enthält ca. 0.14 % **Phosphat**. Durch das lange Aufheizen auf hohe Temperaturen wandelt sich Phosphat in elementaren **Phosphor** um, der so in der Natur nicht vorkommt.

Da Brandt allmählich das Geld seiner Frau ausging, schloss er mit **Daniel Kraft**, einem Schausteller aus Dresden, einen Exklusivvertrag für die Belieferung mit dem neu entdeckten Leuchtstoff ab. Daniel Kraft tingelte den europäischen Fürstenhöfen nach, erheiterte dort mit allerlei Kunststücke den höfischen Adel und präsentierte den neuen Stoff, dem er den Namen *phosphorus mirabilis*. (aus griechisch *phos* = Licht und *phorein* = tragen), also *wunderbarer Lichtträger*, gab.

Johannes Kunckel, ein Alchemist, der an der Universität Wittenberg lehrte, erfuhr von den neuartigen Kunststücken Krafts und bemühte sich bei Brandt in Hamburg um das Rezept. Vergeblich; er erfuhr indes, dass der Stoff aus Urin hergestellt wurde, und er begann selber mit entsprechenden Versuchen. 1676 war es so weit: Kunckel gelang es, selber Phosphor herzustellen.

Warum leuchtet Phosphor an Luft?

Das Phänomen des leuchtenden Stoffes, das wir heute unter dem Begriff **Chemilumineszenz** kennen, entsteht durch die Reaktion (Oxidation) von weissem Phosphor mit Sauerstoff: eine sehr langsam ablaufende chemische Reaktion, bei der Bindungsenergie in Form von sichtbarem Licht frei gesetzt wird.



*Henning Brandt entdeckt den
lumineszierenden
Phosphor beim Auskochen von Urin.*

Der Stein der Weisen

Der **Stein der Weisen** sollte die Wundermedizin gegen alle Krankheiten sein, denen man damals hilflos gegenüber stand (Lebenselixier) und Alter in Jugend verwandeln (Jungbrunnen). Eine Substanz, mit deren Hilfe die Metallumwandlung am einfachsten, schnellsten und mit der besten Ausbeute durchgeführt werden konnte. Es ist das best gehütete Geheimnis der Alchemie. Die Fähigkeit zu seiner Darstellung wurde allgemein als göttlicher Gnadenakt angesehen - selbst wenn jemand im Besitz einer funktionierenden Vorschrift sein sollte, würde diese ohne göttliche Mitwirkung nutzlos sein.

Die Alchemisten waren seit den Anfängen ihrer Wissenschaft durch einen selbst aufgelegten Moralkodex verpflichtet, ihr Wissen geheim zu halten oder nur in verschlüsselter Form bekannt zu machen.

Trotz dieser Geheimniskrämerei herrschte im 17.Jh. weitgehend Einigkeit hinsichtlich der physikalischen Eigenschaft des Steins der Weisen. Er wurde beschrieben als roter, fester, schmelzbarer, doch feuerbeständiger, nicht verdampfbarer, kompakter Körper bzw. ein eben solches Pulver von sehr hoher Dichte. Eine kleine Portion dieses Körpers wurde auf eine größere Menge geschmolzenen unedlen Metalls oder siedendes Quecksilber geworfen, und der Schmelztiegel wurde verschlossen. Innerhalb weniger Minuten erfolgte die Umwandlung des Tiegelinhaltes in Gold. Weiterhin war der Stein der Weisen ein Symbol für die Läuterung der Seele. Der Stein der Weisen wurde schon in den Texten des alten Ägypten als transmutierendes Pulver erwähnt, das in der Lage war, sich in Gold zu verwandeln. Auf Griechisch bezeichnete man dieses Pulver als *xerion*, was zum arabischen *alikeir* und zum lateinischen *elixier* wurde.

Industrielle Phosphorproduktion in England nach deutschem Rezept

1677 reiste Daniel Kraft nach London, wo er die Royal Society mit seinen Kunststücken begeisterte. An dieser Demonstration war auch der Chemiker **Robert Boyle** anwesend, der von Krafts Vorstellung beeindruckt war. In seinem Labor beschäftigte er einen deutschen Gehilfen, Ambros Godfrey, dem es anlässlich eines Besuchs in Hamburg gelang, an das Rezept von Brandt heranzukommen. 1680 begann er im Labor von Boyle, selber Phosphor herzustellen. 1683 machte er sich in London sogar selbständig und begann mit der "industriellen" Herstellung von Phosphor, um den ständig steigenden Bedarf in ganz Europa zu decken. Seine Firma, Godfrey & Cooke, war bis 1915 der Hauptproduzent von Phosphor in Europa. Ihr Haupt-Konkurrent wurde ab 1844 die Firma Albright & Wilson, die bereits Phosphat als Rohstoff verwendete.

Ende des 18. Jahrhunderts gelang es dem französischen Chemiker Bertrand Pelletier, Phosphat aus Knochenasche zu isolieren und daraus elementares Phosphor herzustellen. Leider starb er jung durch eine im Labor erlittene Chlorgasvergiftung, doch seine gegenüber dem Urinverfahren viel effizientere Methode setzte sich in Frankreich rasch. Es gelang, die Produktionsmenge um ein Vielfaches zu steigern, da aus Knochenasche 50 Mal mehr Phosphor gewonnen werden konnte als aus Urin.

Die Entwicklung der Phosphorzündhölzer 1831 (vgl. Kap. 13) gab der Phosphorproduktion einen gewaltigen Schub, und entsprechend sank auch dessen Preis. Nachdem die Beschaffung von Knochen allmählich schwierig wurde, versuchte man es mit Guano und mineralischen Phosphaten. 1861 wurde ein Verfahren patentiert, das aus Phosphat direkt - ohne den Umweg über Phosphorsäure, durch **Reduktion mit Koks** (also analog dem Hochofen-Prozess zur Eisengewinnung) - Phosphor lieferte. Dies bedingte allerdings höhere Reaktionstemperaturen, und die konnten erst ab 1888 mit dem Einsatz von elektrischen Öfen sicher erzeugt werden.

Chronische Gesundheitsschäden von elementarem Phosphor

Zunächst glaubte man, das neu entdeckte Phosphor sei ein Allheilmittel und mischte es diversen Kräutertees und Elixieren bei. Auftretende gesundheitliche Beschwerden bei Arbeitern der im 19. Jahrhundert aufkommenden Phosphorindustrie (Phosphorherstellung und Streichholzfabriken) entlarvten Phosphor dann allmählich als gesundheitsschädigenden Stoff.

Da der Begriff "Arbeitshygiene" im 19. Jahrhundert noch ein Fremdwort war, gab es zunächst auch keine Veranlassung, sich vor Phosphordämpfen zu schützen oder die Arbeitsplätze zu belüften. Erst als gegen Ende des 19. Jahrhunderts in England ein Regierungsreport auf die Zusammenhänge zwischen Krankheitssymptomen und Phosphor hinwies, wurde eine Verbesserung der Arbeitssituation gefordert und ein Verbot erlassen, am Arbeitsplatz zu essen.

Eine chronische Phosphorvergiftung äussert sich in einer Vereiterung des Kiefers mit Zahnausfall ("Phosphorkiefer") und in spontanen Knochenbrüchen.

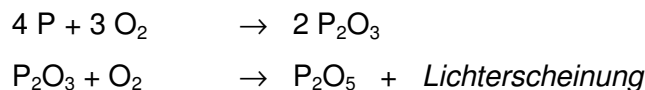
2. Eigenschaften und Verwendung von Phosphor

Phosphor (P) ist ein Nichtmetall. In der Natur kommt es nicht elementar, sondern nur in der stabilen Form von phosphathaltigen Mineralien (als Apatit, Phosphorit und Guano) vor.

Die relative Atommasse beträgt 30,97; es gibt nur **ein** stabiles Isotop (^{31}P). Die Halbwertszeiten der 7 instabilen P-Isotopen (d.h. der Zeit, bis die Hälfte der vorhandenen Phosphorkerne zerfallen ist) liegen zwischen 268 Millisekunden (^{28}P) und 25 Tagen (^{33}P).

Das Isotop ^{32}P ist ein β^- -Strahler mit einer Halbwertszeit von 14 Tagen. Da viele am Stoffwechsel beteiligten Verbindungen Phosphor enthalten, eignet es sich gut als radioaktiver Indikator (Tracer).

Weisser Phosphor ist eine wachsweiße, durchscheinende Masse, deren frische Oberfläche gelblich erscheint. Die kleinste Struktureinheit ist ein P_4 -Tetraeder; erst oberhalb $2000\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt die Hälfte dieser Bausteine in P_2 . Es existiert eine kubische (α -Phosphor, Dichte = $1,82\text{ g/cm}^3$) und eine hexagonale Modifikation (β -Phosphor, Dichte: = $1,88\text{ g/cm}^3$). Weisser Phosphor ist ein elektrischer Isolator. Nur der weisse Phosphor zeigt das charakteristische intensive Leuchten bei Kontakt mit Luft, welches durch die Umwandlung des zunächst oberflächlich gebildeten P_2O_3 in das stabile P_2O_5 ausgelöst wird:



Zum Schutz vor der Reaktion mit Luftsauerstoff wird weisser Phosphor in Wasser aufbewahrt. Flüssiger weißer Phosphor (Schmelzpunkt: $44,1\text{ }^\circ\text{C}$) raucht unter Wärmeentwicklung und Bildung von P_2O_5 .

Weisser Phosphor löst sich gut in Carbondisulfid CS_2 und Phosphortrichlorid, er ist praktisch unlöslich in Wasser. Chemisch ist er ausserordentlich reaktionsfähig und ein starkes Reduktionsmittel. Besonders heftig reagiert er mit Schwefel und Halogenen.

Weisser Phosphor ist sehr giftig. Bereits $0,05\text{ g}$ sind tödlich. Die chronische Aufnahme kleiner Mengen führt zu Knochennekrose.



*Weisser (gelblicher) Phosphor in einer Wasserflasche.
In der Schale davor: roter Phosphor*

Roter Phosphor ist ein dunkelrotes, amorphes Pulver, das sich nicht selbst entzündet und erst oberhalb 260 °C brennt. Er ist praktisch unlöslich und daher **nicht giftig**. Er wird in Kugelmøhlen aus weissem Phosphor durch Erhitzen unter Luftabschluss auf über 250 °C oder durch langsame Umwandlung an Licht bei Raumtemperatur hergestellt.

Roter Phosphor ist weniger reaktionsföhig als weisser; er reagiert mit Luftsauerstoff erst oberhalb von 300 °C, bildet jedoch mit starken Oxidationsmitteln wie z.B. Kaliumchlorat $KClO_3$ Mischungen, die bei geringer Energiezufuhr (z.B. durch Reibung) explodieren. Diese Reaktion ist die Grundlage unserer heutigen Streichhölzer (vgl. Kapitel 13).

Violetter (Hittorf'scher) Phosphor ist violettstichig rot und kristallisiert in einem Schichtgitter zu glimmerartig spaltbaren Kristallen. Er ist nicht giftig und entsteht nur, wenn weisser Phosphor unter Luftabschluss auf über 450 °C erhitzt wird.

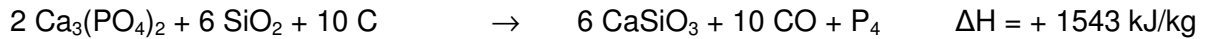
Schwarzer Phosphor ist grau, glänzt metallisch, ist schuppig wie Graphit und leitet Strom und Wärme gut. Die Struktur besteht aus Doppelschichten gewellter Sechseringe. Chemisch ähnelt er dem roten Phosphor. Er entsteht aus weissem Phosphor bei sehr hohen Drücken oder bei Normaldruck mit Katalysatoren und Impfkristallen.



Verbrennung von rotem Phosphor, wobei ein weisser Rauch von Phosphoroxid entsteht

Gewinnung

Seit Ende des 19. Jahrhunderts wird Phosphor nicht mehr aus Urin, sondern elektrothermisch aus Phosphaten im trockenen Aufschluss gewonnen. Dabei wird gemahlenes Rohphosphat mit Koks und Quarzsand gemischt und im Elektroofen bei rund 1400 °C zu Phosphor reduziert:



Der Stromverbrauch beträgt etwa 13 kWh/kg Phosphor.

Die heissen Ofengase werden entstaubt und stufenweise auf rund 50 °C abgekühlt. Weisser Phosphor tropft ab und wird unter Wasser gesammelt. Durch Erhitzen kann die Umformung in roten Phosphor erfolgen.

Die Weltproduktion an Phosphor liegt bei rund 1 Million Tonnen pro Jahr, davon etwa 1% roter Phosphor. Er wird mit einer 99,9% Reinheit (in Stangenform) gehandelt.

Verwendung

Nur der weisse und der rote Phosphor spielen wirtschaftlich eine Rolle. Etwa 85% des hergestellten Phosphors wird zu Phosphorsäuren und Phosphaten verarbeitet. Endprodukte sind Phosphorkupfer, Sicherheitszündhölzer (roter Phosphor), Spezialwaschmittel, militärische Brandstoffe sowie Material für Halbleiter.

Phosphorsäure wird u. a. als Rostumwandler (→ **Phosphatieren**) im Oberflächenschutz von Eisenmetallen verwendet. Sie bildet zusammen mit Eisen einen gasundurchlässigen Überzug aus Eisenphosphat auf Metallflächen und schützt so das darunter liegende Metall vor Rosten.

Natrium-Tripolyphosphat (engl. *sodium tri polyphosphate*, STPP) wurde lange Zeit als Calciumbinder in Waschmitteln verwendet, so dass hartes Wasser weich wurde. Erst die dadurch verursachte Gewässerüberdüngung führte dazu, dass in den 1970er-Jahren Phosphat in Waschmitteln verboten wurde.

Trichlorphosphat (PCl_3) sowie **die Organophosphate** Diethylethanphosphonat (DEEP), Tributylphosphat (TBP), Triethylphosphat (TEP), Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP) und andere Tris-Organophosphate dienen in der Kunststoffindustrie als Flammhemmer, welche gleichzeitig Weichmacher-Eigenschaften haben. Organophosphate werden aber auch als Herbizide, Pestizide und als berüchtigte **Nervenkampfstoffe** eingesetzt (vgl. dazu Kap. 11).

Im 1. Weltkrieg wurden ca. 9000 t Phosphor für Nebelgranaten (Rauchbomben) verwendet; im 2. Weltkrieg kamen **Phosphor-Brandbomben** grossräumig zum Einsatz.

3. Natürlicher Phosphor: Phosphate

Phosphate sind Teil der obersten Erdschicht, der so genannten **Erdrinde**. Der Anteil in der Erdrinde liegt zwischen 0,12 und 0,07 Gewichtsprozent. Phosphor steht damit an 14. Stelle der Elementhäufigkeit.

Wichtige *Phosphor*mineralien sind

Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,

Phosphorit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$,

Vivianit (Blaueisenerz) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,

Pyromorphit (Grün- bzw. Buntbleierz) $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$

Türkis $\text{CuAl}_6[(\text{OH})_2\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Andere Phosphatvorkommen sind

Guano-Lager (versteinerte Exkremente von Meeresvögeln)

Verunreinigung von Eisenerzen (Minette, Magnetit).

Die Hauptvorkommen liegen in Peru, Marokko/spanische Sahara, Australien, USA (Florida), China und Russland.



Apatit



Phosphorit



Pyromorphit (Grünbleierz)

4. Phosphat als Wachstumsfaktor und Pflanzendünger

Der Phosphatgehalt des Ackerbodens variiert ebenso wie die Verfügbarkeit der verschiedenen Phosphatverbindungen für die Pflanzen. Saure eisen- und aluminiumhaltige Böden der Tropen haben eine sehr hohe Phosphat-Adsorption. Dabei werden Düngephosphate in der Bodenmatrix zurückgehalten und sind für die Pflanzen nicht verfügbar.

Im ökologischen Landbau wird in erster Linie die Pflanzenverfügbarkeit der vorhandenen Phosphatverbindungen erhöht. Dies geschieht durch einen **biologischen Aufschluss im Boden** (Enzyme und Pflanzensäuren).

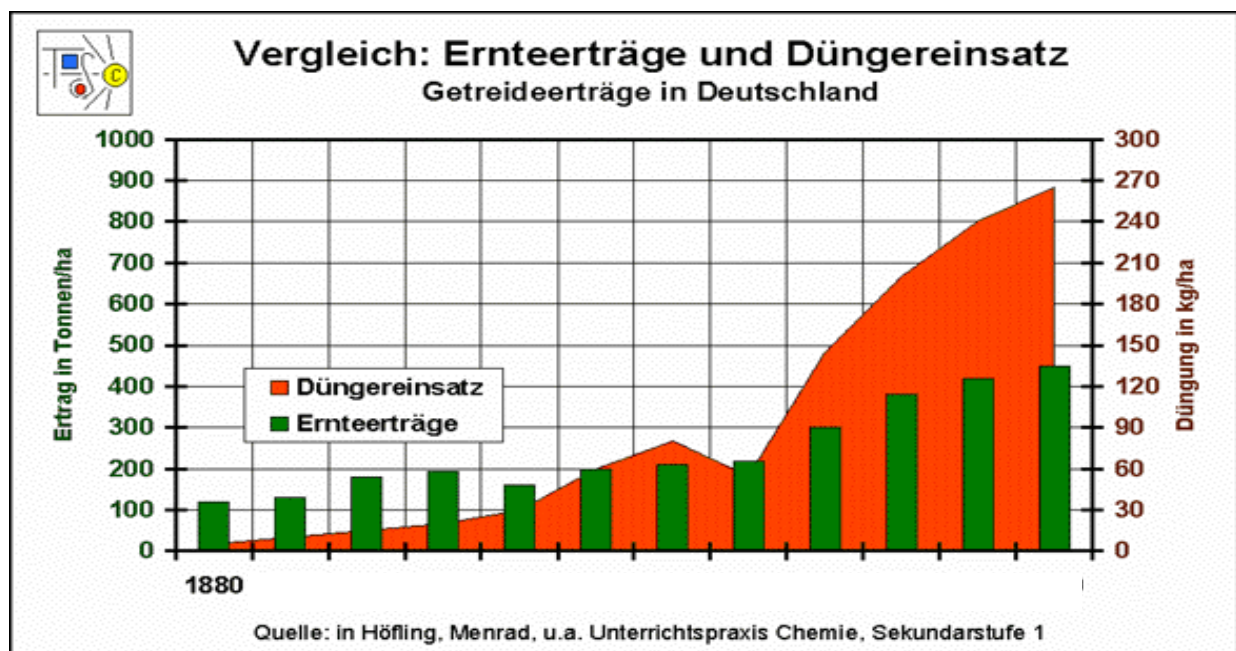
Der biologische Aufschluss ist am effizientesten in fruchtbaren Böden mit ausreichender organischer Substanz, da sie intensiv durchwurzelt sind. Ein dichteres Wurzelnetz erhöht die Aufnahmefähigkeit. Fruchtbare Böden mit viel organischer Substanz fördern zudem die Mykorrhizza, einen Pilz, der in Symbiose mit den Pflanzen lebt und eine hohe Aufschlusskraft für Phosphate hat.

Es gibt Pflanzen, die Phosphate besonders gut aufschließen können (z.B. Zwiebeln im Mischanbau mit Baumwolle, Palmen und Vanille in Agroforstsystemen). Organische Substanz (Mulch, Kompost) erhöht die Phosphatverfügbarkeit. Bei hohen pH-Werten und schlechter Phosphatverfügbarkeit kann eine Düngung mit Silikaten hilfreich sein.

Im ökologischen Landbau ist die Düngung mit Rohphosphaten erlaubt. Wenn kompostiert wird, kann der Kompost direkt mit den Rohphosphaten präpariert werden. Bei einigen Kulturen (z.B. Baumwolle) wird das Saatgut mit phosphataufschließenden Bakterien beimpft, um die Anfangsversorgung im Keimlingsstadium zu erhöhen.

Pflanzen mit **Phosphormangel** bleiben klein, kümmerlich und zeigen eine ähnlich starre Blätterhaltung wie bei Stickstoffmangel. Weitere typische Merkmale sind schwach ausgebildete Wurzeln, dünne Stengel, graugrüne bis schmutzig-grüne, teilweise rötliche Verfärbung, verzögerte und schwache Entwicklung, mangelnde Frucht- bzw. Kornausbildung.

Jungpflanzen haben einen erhöhten Phosphorbedarf. Generell wird heute aber viel zu viel gedüngt: die erzielten Ernteerträge lassen sich kaum noch steigern. Der überschüssige - von den Pflanzen nicht aufgenommene - Dünger gelangt ins Wasser und von dort in die Flüsse und Seen.



5. Phosphate in Gewässern

Neben der natürlichen (Phosphatmineralien) gibt es zwei zivilisationsbedingte Phosphatquellen, die für den Phosphatgehalt in Gewässern verantwortlich sind:

- **Landwirtschaft** (tierischer Urin, Düngemittel)
- **Haushalte** (menschlicher Urin, Waschmittel).

Der erste landwirtschaftliche Phosphatdünger war das **Thomasmehl**, ein Abfallprodukt aus der Hochofenindustrie. 1878 entwickelten Percy Gilchrist und Sidney Thomas das nach ihnen benannte **Thomasverfahren** zum Frischen von Roheisen: In kohlenstoffreiches flüssiges Roheisen wird Luft eingeblasen, wobei sich der Kohlenstoff und die andern Verunreinigungen zu Oxiden verbinden und als Gas (CO_2) oder Schlacke ausgeschieden werden.

Speziell am Thomasverfahren ist, dass das Gefäß zum Frischen, die Thomas-Birne, mit dem Phosphat bindenden Dolomit (einer Kalkart) ausgekleidet ist. Damit kann auch Roheisen aus stark phosphathaltigem Eisenerz zu Stahl verarbeitet werden. Als Nebenprodukt (Schlacke) entsteht das so genannte Thomasmehl, das neben andern Spurenelementen ca. 15% Phosphor enthält. Bald erkannte man, dass dieses Abfallprodukt der Hüttenindustrie ein ausgezeichnetes und kostengünstiger Dünger für die Landwirtschaft darstellt.

Phosphate sind nur wenig wasserlöslich. Aus Wiesland wird praktisch kein Phosphat ausgewaschen. Es gelangt in partikulärer Form, d.h. an Erdkrümel gebunden - durch Erosion oder ausgewaschene Gülle - in die Gewässer. Aus Kläranlagen hingegen kommt nur wenig Phosphat in die Gewässer, da heute die meisten mit Phosphatfällung ausgerüstet sind (vgl. Kap. 8).

Wo das Phosphat nicht entfernt wurde bzw. wird, kam es früher bzw. kommt es heute noch zur berüchtigten **Eutrophierung** der Gewässer (v.a. Seen und andere stehende oder langsam fließende Gewässer), d.h. einer Anreicherung mit dem Nährstoff Phosphor. Für viele Algen, vor allem Blaualgen (Cyanobakterien), ist Phosphat ein limitierender Wachstumsfaktor. Es kann zu einem Massenwachstum der Algen kommen („Algenblüte“): 1 g Phosphat kann etwa 100 g Algen stimulieren. Das Wasser wird dadurch so stark getrübt, dass nur in den oberen Schichten genug Licht für die Photosynthese vorhanden ist. Die Algen in den unteren Schichten sterben ab und werden auf dem Seegrund durch Bakterien zersetzt. Bei diesen Zersetzungsprozessen wird sehr viel Sauerstoff verbraucht. Während Bakterien und Pilze auch bei Sauerstoffmangel überleben können, ersticken Fische und andere Wassertiere.

Ist kein Sauerstoff mehr vorhanden, wechselt die Art des Abbauprozesses von aerob auf anaerob.



Algenblüte

Dabei setzen Bakterien giftige Nebenprodukte wie Schwefelwasserstoff (H_2S) oder Ammoniak (NH_3) frei, so dass Tiere, die nicht wegen des Sauerstoffmangels bereits erstickt sind, vergiftet werden. Durch das Zersetzen von Tierkadavern werden noch mehr schädliche Substanzen freigesetzt. Der See "kippt um".

Um dieses Umkippen zu verhindern, müssen die Einträge von Nährstoffen wie Phosphat oder auch Nitrat in die Gewässer also möglichst klein gehalten werden.

Einteilung nach Gewässergüte

In Gewässern unterscheidet man je nach der Konzentration an gelöstem Phosphor folgende Wachstumsstufen:

- **oligotroph** (Gesamt-P: bis 20 mg/m^3) Gewässer mit klarem Wasser; "nährstoffarm"
- **mesotroph** (Gesamt-P: $20 - 40 \text{ mg/m}^3$)
- **eutroph 1** (Gesamt-P: $40 - 200 \text{ mg/m}^3$) Gewässer mit weniger klarem Wasser (wegen des Phytoplanktons); "nährstoffreich"
- **eutroph 2** (Gesamt-P: $200 - 500 \text{ mg/m}^3$)
- **polytroph 1** (Gesamt-P: $500 - 1000 \text{ mg/m}^3$)
- **polytroph 2** (Gesamt-P: $1000 - 2000 \text{ mg/m}^3$)
- **hypertroph** (Gesamt-P: $> 2000 \text{ mg/m}^3$)

Der Sempachersee weist heute (2008) eine Gesamt-Phosphor-Konzentration von knapp unter 30 mg/m^3 auf. 1984 betrug die Konzentration noch 167 mg/m^3 .

Heutzutage fallen etwa 3 Gramm Phosphat pro Einwohner und Tag an. Zwei Drittel davon gehen auf Nahrungsmittel zurück, ein Drittel auf Waschmittel. Bis vor wenigen Jahren war der Grossteil fast ausschliesslich auf Waschmittel zurückzuführen, doch das Phosphat, das zur Enthärtung des Wassers beigefügt wurde, ist immer mehr durch umweltfreundlichere Mittel ersetzt worden, zum Beispiel durch Natrium-Aluminium-Silikate oder Natriumcitrat.

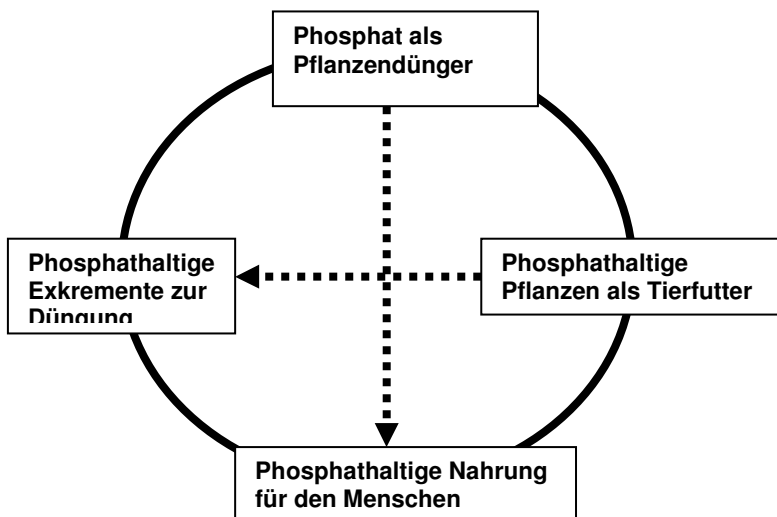
Der Phosphatgehalt beim Einlauf in die ARA liegt bei $6,0 \text{ mg/l}$; beim Auslauf ist er auf $0,6 \text{ mg/l}$, gesunken. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Grenzwert von 2 mg/l [EU-Richtlinie].

6. Der Weg des Phosphors in der Umwelt: lokale Kreisläufe

Da Phosphor im Unterschied zu den beiden andern Elementen, welche als wichtige Wachstumsfaktoren wirken - Kohlenstoff und Stickstoff - keine leicht flüchtigen Verbindungen bildet und somit kein globaler Ausgleich stattfinden kann, gibt es keinen globalen Phosphorkreislauf auf der Erde.

Der natürliche Weg des Phosphors - in Form von Phosphaten - führt von den höher gelegenen Lagerstätten in tiefer liegende Ablagerungen auf dem Seeboden bzw. auf dem Meeresgrund. Für den vom Menschen beeinflussten Einsatz von Phosphaten als Pflanzendünger können hingegen zwei **lokale Phosphorkreisläufe** identifiziert werden: ein Kreislauf auf dem Land und ein Phosphorkreislauf im Wasser. Diese beiden lokalen Phosphorkreisläufe sind lose miteinander verbunden.

Phosphorkreislauf auf dem Land

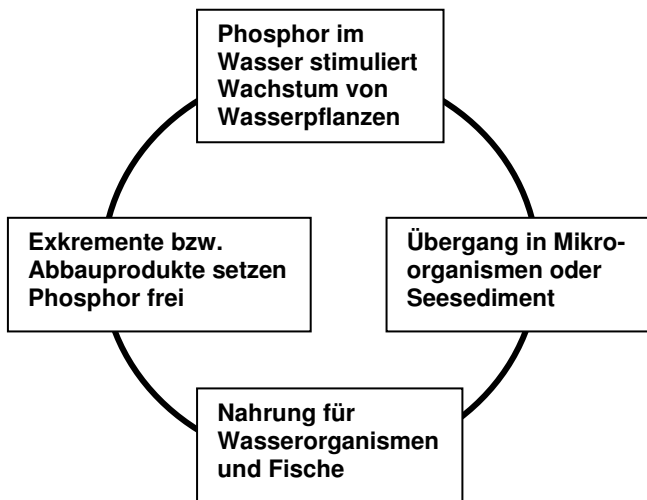


Phosphat wird als Pflanzendünger ausgebracht und als Wachstumsfaktor von den Pflanzen aufgenommen. Es gelangt entweder direkt (in Form von Obst und Gemüse) oder indirekt (auf dem Umweg über Tiere und deren Produkte - Milch, Fleisch -) in den Menschen. Die menschlichen Exkremente werden wieder als Dünger ausgebracht, womit der Kreislauf sich schließt.

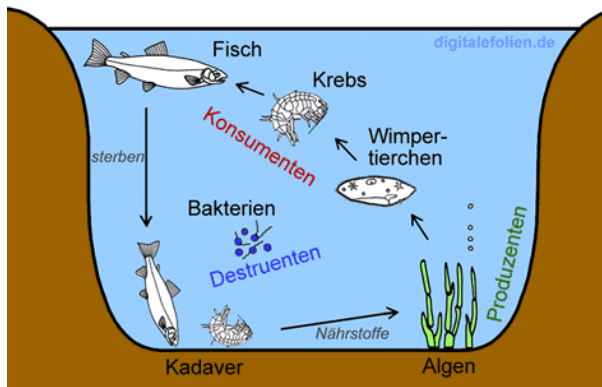
	Rind	Schwein
Trockensubstanzgehalt (TS)	6-8%	2-3%
Gesamtstickstoff (Nitrat, Ammoniak)	7.5%	2.8%
Phosphat	2-4%	4-6%
Kaliumoxid	4%	6%
Magnesiumoxid	1%	3%
Calciumoxid	4%	10%

Zusammensetzung von Gülle

Phosphorkreislauf im Wasser



Ökologischer Kreislauf in einem Gewässer



- Gelöster Phosphor im Wasser stimuliert das Wachstum von Wasserpflanzen. Diese nehmen Phosphor in ihre Biomasse auf.
- Nach dem Absterben sinken sie auf den Seegrund ab und der Phosphor geht teilweise wieder in Lösung, oder er wird im Sediment eingelagert und wirkt dort wie ein praktisch unerschöpfliches Phosphorreservoir.
- Zwischen der Konzentration des im Wasser gelösten Phosphors und dem Gehalt an Phosphor im Sediment besteht nämlich ein Gleichgewicht: das Verhältnis gelöster Phosphor zu eingelagertem Phosphor bleibt immer konstant.
- Sinkt die Phosphorkonzentration im Wasser, so wird automatisch aus dem Sediment wieder Phosphor durch Rücklösung nachgeliefert, bis das Gleichgewicht wieder stimmt.
- Ein Teil des Phosphors wird beim Abbau der Biomasse von den Bakterien aufgenommen. Diese dienen dann größeren Wasserorganismen als Nahrung, und diese wiederum werden von den Fischen gefressen.
- Der aufgenommene Phosphor wird von den Fischen als Exkremente ausgeschieden; tote Fische sinken ebenfalls auf den Seegrund und werden wiederum von Mikroorganismen abgebaut.

Verbindung zwischen Wasser- und Landkreislauf

Phosphor aus dem Boden, das von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann, wird durch den Regen ausgewaschen und gelangt ins Wasser. Fische, die vom Menschen, Landtieren oder Vögeln verspeist werden, sorgen dafür, dass Phosphor - wenn auch in geringen Mengen - aus dem Wasser- in den Landkreislauf übergeht.

7. Phosphatelimination aus dem Abwasser

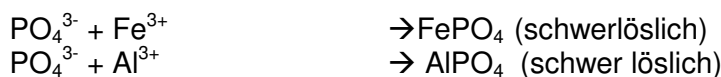
Phosphat ist in stehenden Gewässern der begrenzende Faktor beim Algenwachstum. Da es nicht abgebaut, sondern nur in die Pflanzensubstanz aufgenommen oder als Sediment auf dem Seegrund abgelagert wird, muss das Phosphat des Abwassers in der Kläranlage vor dem Einleiten in den See so weit als möglich ausgefällt werden. Dies geschieht **chemisch** durch Veränderung des pH-Wertes und Zugabe von Metallionen, die mit Phosphat reagieren:

- im sauren Bereich zu Eisen- oder Aluminium-Phosphat;
- im alkalischen Bereich mit Calciumionen zu Calciumphosphat;),

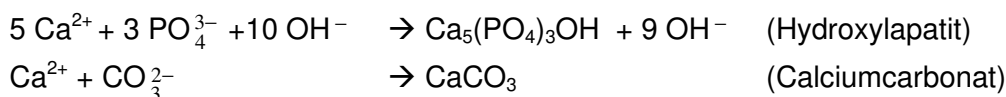
Biologisch kann Phosphat durch Polyphosphat speichernde Bakterien gebunden werden.

Chemische Phosphatelimination

In der so genannten **3. Reinigungsstufe** der Kläranlage wird Phosphat chemisch ausgefällt. Dabei werden rund 90% entfernt. Die Fällung mit Metallsalzen beruht im wesentlichen auf einer Reaktion von gelöstem PO_4^{3-} mit dreiwertigen Metallionen, die schwer lösliche Phosphatverbindungen bilden. Als Fällungsmittel werden meist Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} und Ca^{2+} , gelöst in Salzsäure, also im **sauren Bereich**, verwendet.



Im **alkalischen Bereich** kann Phosphat durch Calciumionen ausgefällt werden. Calcium wird meist in Form von Kalkmilch $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ eingebracht. Als Fällungsprodukte treten Hydroxylapatit und Calciumcarbonat auf (beide schwer löslich).



Die chemische Phosphatelimination durch Fällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen ist wegen der Kosten der Fällungsmittel teuer, führt zur Aufsalzung des gereinigten Wassers und zu einer Metall- und Salzbelastung des anfallenden Klärschlammes.

Biologische Phosphatelimination

Bestimmte Bakterien können Phosphate als Polyphosphat speichern. Polyphosphate sind Salze der Polyphosphorsäure, die lange Ketten aus Phosphatresten bilden, und deren negative Ladungen innerhalb der Zellen durch Kationen abgesättigt sind.

In der Zelltrockenmasse des Klärschlammes beträgt der Phosphorgehalt ca. 3%. Bei einer dichten Mikroorganismen-Population wird daher in kurzer Zeit viel Phosphor als Biomasse fixiert.

Das optimale Verhältnis **C : N : P** für ein **aerobes Wachstum** beträgt etwa **100 : 14 : 3**. Im kommunalen Abwasser ist das Verhältnis jedoch etwa 100 : 20 : 5.

Phosphor und Stickstoff sind also überproportional vertreten. Dadurch, dass der Belebtschlamm einem Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen unterworfen ist, lassen sich Bakterien anreichern, die Phosphate in höheren Konzentrationen als Polyphosphate speichern können.

8. Phosphor im Sempachersee



Kennzahlen

Einzugsgebiet (ohne See)	61.9 km ²
Landwirtschaftlich genutzte Fläche	46.2 km ²
Seeoberfläche	14.4 km ²
Höhe über Meer des Einzugsgebietes	505 - 816 m ü.M.
Seevolumen	0.639 km ³
maximale Tiefe	87 m
mittlere Tiefe	44 m
maximale Seelänge	7.5 km
maximale Seebreite	2.4 km
Uferlänge (Seeumfang)	19.8 km
mittlerer Abfluss (1976-1999)	1.28 m ³ /s
mittlere Wasseraufenthaltszeit	16 Jahre
kritische Phosphorzufuhr (gelöster Phosphor)	4.4 t/a
kritische Phosphorzufuhr (Gesamtphosphor)	8 t/a
effektive Phosphorzufuhr 1992-1997	11.7 t/a

Phosphatfällung ARA Sempach-Neuenkirch: Reduktion um 94 %
(jährlicher Eintrag aus der ARA S-N in den See: ca. 300 kg)

Der Sempachersee liegt in einer seit Urzeiten landwirtschaftlich genutzten Kulturlandschaft. Lange Zeit vermochte der natürliche Phosphorkreislauf das durch die menschliche Nutzung eingetragene Phosphat im Seewasser im Gleichgewicht zu halten. Bis in die frühen 1960er-Jahre blieb der Sempachersee mit 20 - 30 mg/m³ gelöstem Phosphat mesotroph.

Intensive Landwirtschaft führt zu überdüngten Feldern

Erst als die intensive Viehzucht (Rinder, Schweine) im Einzugsgebiet aufkam und die dabei erzeugte Gülle und der zusätzlich eingebrachte Kunstdünger dem Kulturboden regelmässig doppelt so viel Phosphor zuführten, wie die Pflanzen aufnehmen können, kam es zur Abschwemmung von an Bodenpartikel gebundenem Phosphat aus nicht bepflanzten Böden, aber auch zu Kurzschlüssen von Gülle, welche aus drainierten Böden abgeleitet wurde, und das ungenutzte Phosphat gelangte über die Zuflüsse in den See. Ende der 1970er und Anfang der 1980er Jahre erreichte die Phosphor-Konzentration im See zeitweise Werte von über 160 mg/m³.

Hohe Phosphatkonzentration im Wasser lässt Algen spriessen

Phosphat stellt bei Pflanzen den minimalen Wachstumsfaktor dar. Bei den hohen Phosphorkonzentration explodierte das Algenwachstum im See förmlich. Absterbende Algen wurden am Seegrund durch Mikroorganismen zersetzt. Da diese jedoch für ihre Tätigkeit Sauerstoff benötigen, wurde nun der im Wasser gelöste Sauerstoff zur limitierenden Komponente: einerseits fehlte dieser für die Wasserorganismen (Krebse, Fische), andererseits stellte sich am Seegrund ein sauerstofffreier (anoxischer) Abbau der abgestorbenen Algen und Lebewesen ein, was zusätzlich giftige Abbauprodukte erzeugte.

Die Katastrophe

Bereits zu Beginn der 1980er-Jahre war man auf den alarmierenden Anstieg der Phosphatkonzentration und den drastischen Rückgang der Sauerstoffkonzentration im Seewasser aufmerksam geworden.

1983 schlossen sich die Gemeinden im hydraulischen Einzugsgebiet des Sees zum **Gemeindeverband Sempachersee (GVS)** zusammen. Man beschloss als Sofortmassnahme eine Seebelüftung zu installieren. Den Wasserorganismen im See sollte eine sofortige Überlebenschance geboten werden durch das Einbringen von Sauerstoff in das Tiefenwasser. Im Juli 1984 ging die Seebelüftung in Betrieb. Bis zu 3 t reiner Sauerstoff wurde täglich über Tellerbelüfter in feinen Blasen auf dem Seegrund in das Seewasser gepumpt. Das reichte allerdings nicht mehr, um das drohende Umkippen des Sees abzuwenden: Im August 1984 färbte sich die Seeoberfläche blutrot von wuchernden Burgunderalgen; ein grosses Fischsterben war die Folge.

Sanierungskonzept

Es war bald klar, dass die weitere Zufuhr von Phosphor so rasch als möglich reduziert werden musste, um eine nachhaltige Gesundung des Sees zu erreichen. Zusätzlich zu den Sofortmassnahmen wollte man dies erreichen durch **Düngeverbotszonen** in unmittelbarer Seenähe und Dünge-Einschränkungen im ganzen Einzugsgebiet. Um weitere Anreize für die Landwirte zu schaffen, richtet der Gemeindeverband zudem seit 1993 zusammen mit dem Kanton Beiträge für **besonders seegerechtes Verhalten** (Reduktion der Düngung und Massnahmen, die das Abschwemmen von den Feldern verhindern) aus; seit 1999 beteiligt sich auch der Bund im so genannten **"Phosphorprojekt"** an den Entschädigungszahlungen für die betroffenen Landwirte im Einzugsgebiet.

Erste Erfolge

Der See reagierte relativ rasch: der weitere Anstieg der Phosphorkonzentration im See konnte gestoppt, ja allmählich in einen Rückgang umgewandelt werden, und die Sauerstoffkonzentration im Seewasser begann zu steigen. 1997 war die Phosphatkonzentration so weit abgesunken, dass man vom Eintrag von reinem Sauerstoff auf Luft umsteigen konnte.

Obwohl Vergleiche von Jahr zu Jahr schwierig sind - der Phosphoreintrag ist stark abhängig von der Menge und der Intensität der jährlichen Niederschläge - darf doch gesagt werden, dass die Phosphorkonzentration im See langsam, aber stetig abnahm. Normiert man die Niederschläge über die Jahre, kann seit Beginn der 1990er Jahre ein durchschnittlicher Rückgang von rund 3% pro Jahr festgestellt werden.

Stand heute

Immer noch werden jährlich durchschnittlich mehr als 10 Tonnen Phosphor in den See eingetragen. Fast 90% stammen aus der Landwirtschaft, nur ca. 3% aus der Kläranlage Sempach-Neuenkirch; knapp 10% gelangen aus der Atmosphäre durch den Regen in den See. Verkräften kann der See jährlich höchstens 8 Tonnen.

2003 wurde eine mittlere Phosphorkonzentration von unter 40 mg/m³ gemessen, was Hoffnung aufkommen lässt, dass bei gleich bleibendem Fortschritt in einigen Jahren die für das ökologische Gleichgewicht maximale Phosphorkonzentration im See von 30 mg/m³ erreicht werden kann. 2004 unterschritt der Phosphorgehalt erstmals die Grenze von 30 mg/m³. Ohne künstliche Belüftung würde aber am Seegrund durch die Reduktion von Sediment-Phosphat zu löslichem Phosphor nach wenigen Monaten wieder ein bedeutend höherer Gehalt gemessen.

Die stark überdüngten Böden einerseits, die in den letzten Jahrzehnten im Seesediment abgelagerten Phosphate andererseits werden aber noch auf Jahrzehnte hinaus weiteren Phosphor frei setzen, so dass die Sanierungsmassnahmen bis zu einer nachhaltigen Gesundung des Sees selbst bei einem sofortigen vollständigen Düngeverzicht noch lange notwendig bleiben.

Neue Aufgabenteilung

2003 wurden die Verantwortlichkeiten für die Seesanieung neu geregelt.

Der **Gemeindeverband Sempachersee** konzentriert sich auf die **see-internen Massnahmen**, also den Betrieb der Kompressorenstation, die weiterhin Luft an den Seegrund leitet und von dort mittels Membranbelüftern in feinen Bläschen sich im Wasser lösen lässt.

Der **Kanton** kümmert sich um **die see-externen Massnahmen**, also die Düngereduktion und alle Massnahmen, welche die weitere Auswaschung und Abschwemmung von bereits überdüngten Feldern verhindern sollen.

Gemeinsam betreiben Kanton und Gemeindeverband ein flächendeckendes Monitoring der Phosphatkonzentration in den Zuflüssen. An fast allen Zuflüssen sind Probenehmer installiert, von denen alle 10 Tage eine Misch-Wasserprobe abgeholt und untersucht wird.

9. Phosphor im menschlichen Körper

Phosphat ist keinesfalls ein Gift – im Gegenteil: er ist nicht nur für die Flora und Fauna, sondern auch für den Menschen ein essentieller Nährstoff und spielt in Form von Phosphat im Stoffwechsel aller Organismen eine wichtige Rolle. Zusammen mit Kalzium wird es dort als Hydroxyapatit eingebaut. Der menschliche Körper enthält ca. 3.5 kg Calciumphosphat (als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). 80% davon sind im Skelett (Knochen). Phosphat wird deshalb zusammen mit Calcium für die Knochenbildung benötigt.

Alter	Tagesbedarf [mg]
0 - 12 Monate	250
1 - 4 Jahre	800
4 - 10 Jahre	1000 - 1200
10 - 15 Jahre	1400
Jugendliche	1500 - 1600
Erwachsene	1200 - 1400
Schwangere	1600
Stillende	1700

Im **Energiestoffwechsel** wird Phosphor für die Synthese der Phosphate im Molekül **Adenosin-triphosphat (ATP)** benötigt. ATP ist die "Währung" der Energie im Körper, also die Form, in der Energie nach dem Stoffwechsel von den Zellen verbraucht werden kann. Weiterhin ist es als Phosphat Bestandteil der DNA und RNA, also der **Gene** in den Chromosomen. Phospholipide sind zudem ein wichtiger Bestandteil der **Zellmembranen**.

Phosphormangel

Phosphormangel kommt heute bei ausgewogener Ernährung kaum noch vor. Bei Kindern wirkt er sich durch verzögertes Wachstum, schlechte Knochen- und Zahnbildung und Rachitis aus. Die Symptome ähneln einem Kalzium- und Vitamin-D-Mangel. Phosphormangel kann in jedem Alter zu einem Gewichtsverlust führen und Müdigkeit hervorrufen. Auch anormaler Appetit (starkes Verlangen nach phosphorhaltigen Substanzen, die keine Lebensmittel sind, zum Beispiel Kreide, Ton, Kalk) gehört zu den Symptomen.

Ein Mangel an Phosphor kann lange Zeit verborgen bleiben, da Phosphor aus den Knochen mobilisiert, also abgebaut wird. Dies zeigten auch Beobachtungen aus den Kriegs- und Nachkriegsjahren. Nach längerer verminderter Zufuhr von Phosphat trat die so genannte 'Hunger-Knochenerweichung' (Rachitis) auf. Bei Einnahme von zu viel Kalzium und zu wenig Phosphor kann es zur Bildung von Nierensteinen kommen.

Phosphorüberdosierung

Übermässig hoher Phosphatanteil in der Nahrung kann zu einer gestörten Aufnahme anderer Mineralstoffe und Spurenelemente führen. Besonders häufig ist hierbei ein Kalziummangel. Er wird gelegentlich auch verantwortlich gemacht für die Hyperaktivität bei Kindern. Allerdings dürfte nur etwa bei der Hälfte dieser Fälle eine Phosphat-Überempfindlichkeit der ausschlaggebende Faktor sein.

10. Phosphor in Lebensmitteln

Pflanzliche Nahrungsmittel		Tierische Nahrungsmittel	
Bierhefe	1800	Käse	500 - 840
Weizenkeime	1100	Ölsardinen	430
Kakaopulver	650	Innereien	250 - 400
Sesamsamen	605	Kaviar	300
Nüsse	335 - 675	Fische	190 - 250
Bohnen	430	Wild	220 - 250
Linsen	410	Fleisch	150 - 215
Haferflocken	390	Geflügel	165 - 215
Erbsen	380	Hühnerei	205
Reis	325	Speisequark	165
Vollkornbrot	230 - 265	Speisequark	165
Gemüse, Salate	50 - 80	Vollmilch	90
Kartoffel	50	Joghurt	90
Obst, Beeren	10 - 45		
Cola-Getränke	14 - 22		

*Phosphatgehalt in
Nahrungsmitteln (mg/100g)*

Phosphorverbindungen werden häufig Schmelzkäse, Cola-Getränken und Wurstwaren als Hilfsstoffe zugesetzt. Weiter sind Phosphate unter den Stabilisatoren, Emulgatoren, Triebmittel und Farbverstärker vertreten in Form von verschiedenen Salzen der Orthophosphorsäure (E 338 – 341) und als Di-, Tri- und Polyphosphate (E 450, 450 a, 450 c).

Dabei kumuliert das Phosphat, welches aus den natürlichen Quellen der Nahrung stammt, mit diesen meist reichlich zugesetzten Phosphorsalzen. Der Anteil der Phosphate in den Lebensmitteln hat deshalb in Deutschland im Laufe der letzten 30 Jahre um das 3fache zugenommen. Zu einem Phosphormangel kommt es kaum, da Phosphate in allen proteinreichen Lebensmitteln wie Milch und Milchprodukten, Fleisch und Fisch reichlich enthalten sind. Kritisch ist eher eine zu hohe Zufuhr, da hierdurch die Calciumaufnahme verschlechtert wird. Zugeführt wird normalerweise mehr als doppelt soviel Phosphor wie benötigt. Zudem wird künstlich zugefügtes Phosphat meistens besser resorbiert als z.B. solches aus Vollkorngetreideprodukten.



Phosphorreiche Nahrungsmittel

11. Organophosphate als Insektizide, Herbizide und Nervenkampfstoffe

Die Geschichte der Nervenkampfstoffe beginnt in den 1920er-Jahren, als man zufällig die Wirkung von phosphorhaltigen organischen Substanzen auf die Reblaus, einen gefürchteten Schädling der Reben, beobachtete. Nachdem die chemische Struktur erkannt worden war, wurde vor allem in Deutschland, an der Verbesserung solcher Pestizide (vom englischen *pest* = Ungeziefer) gearbeitet. Die IG Farben entwickelte die Produkte **Parathion** und **Malathion**.

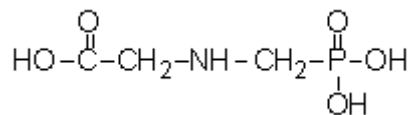
Auf Grund von einzelnen Vergiftungserscheinungen in den Forschungslabors erkannte man, dass diese Stoffe auch für den Menschen extrem giftig sind. Das Nazi-Regime wollte sich diese Tatsache nutzbar machen und begann mit der industriellen Herstellung solcher in Forschungslabors zusätzlich optimierter Organophosphate. Man gedachte, sie bei Gelegenheit an der Front einzusetzen. Ende des 2. Weltkrieges besass Deutschland genügend Nervengifte, um die ganze Weltbevölkerung umzubringen.

Die chemische Grundstruktur (und deshalb auch die Wirkung) von Herbiziden, Pestiziden und chemischen Kampfstoffen ist ähnlich. Sie wirken sowohl auf Insekten, Pflanzen als auch im Menschen durch Blockierung der Übertragung von Nervensignalen. Im menschlichen Körper blockieren sie die Signalübertragung zwischen dem Nerv und dem kontrahierten Muskel und verhindern so, dass der Muskel sich wieder löst. Alle Muskeln (sogar der Herzmuskel) verkrampfen sich schliesslich derart, dass der Vergiftete erstickt bzw. an Herzlähmung stirbt.

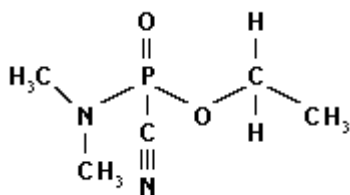
Nervengifte wie **Tabun**, **Sarin** oder **Soman** wurden lange Zeit von vielen Ländern (inkl. USA, UdSSR, Frankreich, Grossbritannien) als chemische Kampfstoffe hergestellt und zum Teil bereits in Geschosse abgefüllt und gelagert. Einige wenige Länder (z. B. Irak) haben sie sogar eingesetzt. Nach Einsetzen der Ost-West-Entspannung müssen sie nun mühsam, oft unter Lebensgefahr für die Bedienungsmannschaften, entsorgt werden.

Glyphosphat = N-(phosphonomethyl)glycine

Wirkstoff des Herbizids **Roundup** (*Monsanto*)

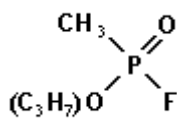


Nervengift Tabun (Sdp 256°C)



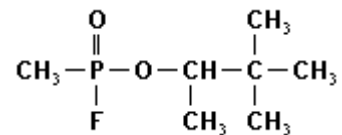
LC₅₀ 20 mg/l min (Haut)

Nervengift Sarin (Sdp 158°C)



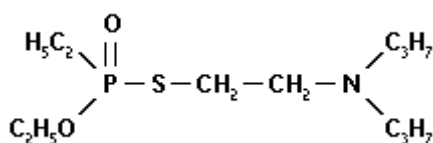
LD₅₀: 0.05 mg/kg (Augen)
LD₅₀: 25 mg/kg (Haut)
LC₅₀: 0.1mg/l min (Atmung)

Nervengift Soman



LC₅₀: 0.04 mg/l min Atmung
LD₅₀ 15 mg/kg (Haut)

Nervengift VX-Kampfstoff



LC₅₀: 0.01 mg/l min (Atmung)
LD₅₀: 0.004 mg/kg (offene Wunden)
LD₅₀: 0.025 mg/kg (Haut)

Bedeutung der Abkürzungen

LD₅₀: Bei Versuchen mit Ratten starben bei der angegebenen, auf die Haut, die Augen oder die Wunde aufgetragenen Menge 50% der Versuchstiere.

Die Menge ist bezogen auf das Körpergewicht.

LC₅₀ Bei Versuchen mit Ratten starben bei dieser Konzentration des Nervengiftes in der Atemluft 50% der Versuchstiere innert 1 Minute.

12. Eine spezielle Phosphorquelle: Coca Cola



Coca Cola besteht zu 99 Prozent aus Wasser und Zucker, dazu neben anderem aus Koka- und Cola-Extrakt, aber auch aus Orthophosphorsäure.

1886 mixte sich der amerikanischer Apotheker John Pemberton auf der Suche nach einem Kopfwehnmittel ein Gebräu aus Wasser, Zucker, Kola -Nüssen, Coca-Strauchblättern und einigen bis heute offiziell geheim gehaltenen (natürlichen) Aromastoffen, das bald als Erfrischungsgetränk seinen Siegeszug um die Welt antrat. 1891 verkaufte er das Rezept für 2300 Dollars an den Geschäftsmann Asa Griggs Candler, der die Coca Cola Company gründete.

Es gibt zwar immer wieder Gerüchte über gesundheitsgefährdende Wirkungen von Coke. Vor allem der niedrige pH-Wert (ca. 2.5) gibt immer wieder Anlass zu Bedenken: Cola-Getränke könnten Fleisch zersetzen; ähnlich aggressiv würden Magenwände angegriffen. Verfärbte und gequollene Fleischstücke, die in Cola-Getränken gelagert worden waren, werden als Beweis vorgebracht. Dass ähnliche Effekte auch in Mineralwasser (pH-Wert ca. 3.5) beobachtbar sind, weil Fleisch im sauren Milieu grundsätzlich aufgelöst wird, und dass die Magensäure noch viel saurer ist (pH ca. 1.5), wird dabei übersehen.

Auch dass Cola-Getränke als Säuerungsmittel Phosphorsäure enthalten, gibt vielen zu denken; sogar die ätzende Wirkung von 0,1molarer (= ca. 1%iger) Phosphorsäure, welche zum Phosphatieren von Eisen verwendet wird (Rostschutz), wird zur Begründung der Gefährlichkeit von Coca Cola angeführt.

Die süssen Fakten

Coca-Cola besteht zu 99% aus **Wasser** und **Zucker**. Der rasch resorbierbare Zuckeranteil von 12% (d.h. 120 g/l) ist es auch, der den Cola-Trinker munter macht. Der **Coffeingehalt** dürfte sich erst bei einem exzessiveren Cola-Konsum bemerkbar machen. Kaffee enthält nämlich drei- bis viermal soviel Coffein. Weitere Inhaltstoffe: Koka- und Cola-Extrakt im Verhältnis 3 : 1, nicht deklarationspflichtige natürliche Aromastoffe, brauner Karamelzucker (Zuckercouleur E 150), Kohlensäure, Orthophosphorsäure zur geschmacklichen Abrundung. Die Orthophosphorsäure (E 338) als Säuerungsmittel für Cola-Getränke geriet, wie die Phosphate generell, vor etlichen Jahren in Verdacht, bei Kindern das hyperkinetische Syndrom ("Zappelphilipp") hervorzurufen. Wissenschaftlich bestätigt werden konnte diese Theorie bis heute nicht.

Phosphorsäure und Phosphate findet man im übrigen natürlicherweise in vielen Lebensmitteln: Eier, Nüssen, Käse, Milch. Wenn Kinder von Cola-Getränken hyperaktiv werden, dürfte das eher am Coffein-Gehalt liegen. Die Behandlung eines "Zappelphilipp" dürfte kaum auf eine phosphatarme Diät beschränkt bleiben können. Zuwenig Phosphat könnte im Gegenteil zu Knochenbildungsstörungen führen, während überschüssiges Phosphat normalerweise hormongesteuert mit dem Urin ausgeschieden wird.

Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes in Coca Cola

Geräte und Material:

Als Bürette dient eine 50 ml Kunststoffspritze, die direkt an einen handelsüblichen Venen-Katheter (inkl. Dreiweghahn) angeschlossen wird. Diese chemikalienbeständige Kunststoff-Kombination ermöglicht durch sehr kleine Tropfenbildung (ca. 70 Tropfen/ml) eine exakte Eichung des Tropfenzählers. Durch die Fixierung der Kanüle mittels passendem Vakuumschlauchstück direkt im Rohr des Tropfenzählers ist eine ausgesprochen bequeme Bedienung der Bürette möglich.

Durchführung:

Ca. 150 ml Cola-Getränk (kein Cola light, da dieses zusätzlich Citronensäure enthält) werden in einem Becherglas mit einem kleinen Labor-Magnetrührer solange gerührt, bis kein entweichendes Kohlendioxid mehr beobachtbar ist. Von dieser Probe werden mittels Pipette genau 100 ml entnommen und mit 0,1 molarer Natronlauge (4,0 g NaOH-Plätzchen pro Liter Wasser) titriert. Der pH-Wert der Lösung wird gegen den Verbrauch an Natronlauge kontinuierlich registriert

Der Verbrauch an NaOH bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Phosphorsäure (ca. pH 4,1 - 4,5) schwankt um 4,9 ml (je nach Restgehalt an Kohlendioxid).

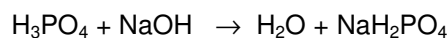
Der zweite Äquivalenzpunkt ist durch diverse Pufferungen weit verschoben und zur Berechnung nicht geeignet.

Der dritte Umschlag liegt theoretisch gar bei pH 12 und ist unter den Versuchsbedingungen nicht mehr beobachtbar.

In Cola light ist wegen der Citronensäure schon die Lage des 1. Äquivalenzpunktes nicht mehr exakt feststellbar.

Berechnung:

1 Mol Natronlaugeverbrauch bis zum 1. Äquivalenzpunkt entspricht 1 Mol Orthophosphorsäure in der Probe:



4,9 ml NaOH (c= 0,1 Mol/l) sind 0,49 mMol NaOH.

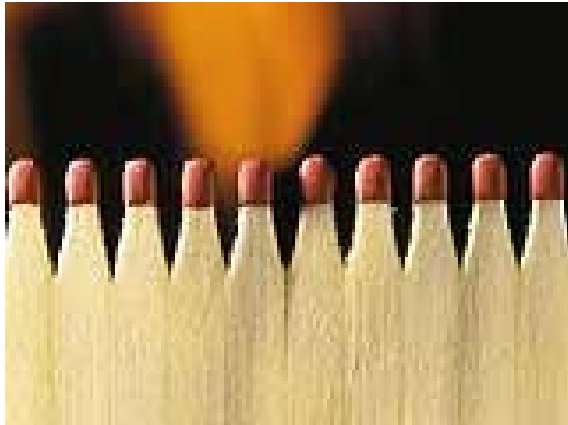
Damit sind in 100 ml Cola-Getränk auch 0,49 mMol Orthophosphorsäure H_3PO_4 mit der Molmasse 98 g/Mol.

0,49 mMol entsprechen somit $98 \text{ g} \times 0,00049 = 0,048 \text{ g}$ (in 100 ml Cola-Getränk) oder

0.48 g in 1 Liter Coca Cola.

Somit ergibt sich ein überraschend niedriger Gehalt an Phosphorsäure von < 0,05 Massen-%.

13. Eine spezielle Phosphoranwendung: Streichhölzer



Streichhölzer sind heute - selbst für Nichtraucher - nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Feuer zu entfachen war früher eine mühselige Angelegenheit, vor allem, wenn keine Sonne schien, wo man durch Fokussierung eines Sonnenstrahls Feuer anzünden konnte. Durch Reibung oder Funkenschlag gelang dies jeweils erst mit grossem Aufwand.

Die Geschichte des Streichholzes

Bei der Entwicklung des Streichholzes lassen sich zwei getrennte Linien verfolgen: Die erste beruht direkt auf der Entdeckung der Lumineszenz von Phosphor durch Hennig Brandt (1669). In kleine mit Wasser gefüllte Fläschchen wurde weisser Phosphor eingefüllt und dann ein Hölzchen hineingesteckt. Zog man das mit Phosphor benetzte Stäbchen aus der Flasche, entzündete es sich von selbst an der Luft.

Eine zweite Linie, bei dem die Flamme ebenfalls auf chemischem Weg, aber ohne Phosphor erzeugt wurde, brachte **Kaliumchlorat** ins Spiel. Dabei handelt es sich um eine ziemlich heftig reagierende Substanz, die unter Feuererscheinung zu Kaliumchlorid zerfällt und Sauerstoff abgibt.

Im Jahre 1805 erfand der Franzose Jean-Louis-Chancel Zündhölzer, die mit einer Mischung aus Gummi arabicum, Kaliumchlorat, Schwefel und Zucker überzogen waren. Zusätzlich brauchte man ein Döschen mit Schwefelsäure, welche dann die Reaktion des Kaliumchlorats auslöste. Diese Erfindung ging als **Tunkfeuerzeug** in die Geschichte ein; in Berlin wurden sie **Stippfeuerzeuge** genannt.

Am 20. November 1832 liess sich der Engländer Samuel Jones unter der Nummer 6335 die Erfindung von **Reibzündhölzern** patentieren. An einem dünnen Hölzchen war ein Kopf mit einer Mischung aus **Knallquecksilber und Schwefel** angebracht, zog man dieses Hölzchen durch ein zusammengefaltetes Stück Schmirgelpapier entzündete es sich durch die jähe Reibung.

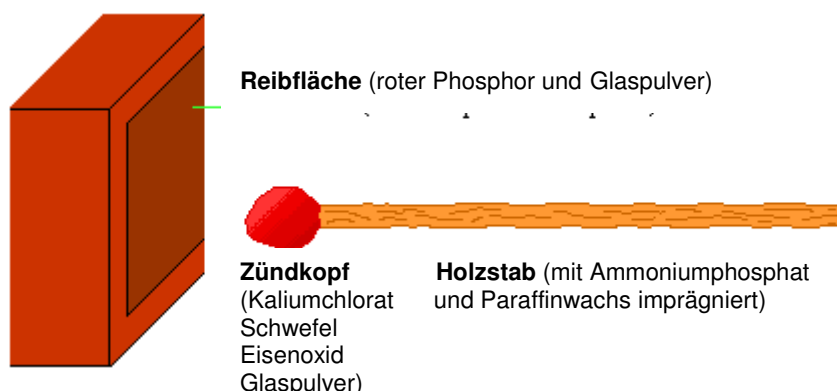
Nach einer anderen Quelle soll der Ludwigsburger Chemiestudent Jacob Friedrich Kammerer der Erfinder dieser Zündhölzer gewesen sein. Dies konnte aber nie eindeutig bewiesen werden. Alfred Dunhill erwähnt in seinem Buch: "Die edle Kunst des Rauchens", dass im Jahre 1827 ein Drogist namens John Walker in Stockton-on-Tee, das Streichholz einführte. Der Preis soll einen Schilling pro hundert Stück betragen haben. Er soll aber nicht daran gedacht haben, sich diese Erfindung zu patentieren und der oben genannte Samuel Jones kam gross ins Geschäft, indem er Walkers Erfindung kurzerhand übernahm und sie unter dem Namen "Lucifers" verkaufte.

Als weiterer Entwicklungsschritt versuchte man, die Wirkung von Phosphor und Kaliumchlorat zu kombinieren. Daraus entstanden die **Phosphorzündhölzer**. Diese enthielten 30% Kaliumchlorat, 20% weissen Phosphor, 15% Schwefel, 10% Kalk und 25% Klebstoff. Der Phosphorgehalt wurde im Laufe der Zeit sukzessive bis auf 5% gesenkt, als man erkannte, dass Phosphor lediglich als Katalysator wirkt, um die Aktivierungsenergie zur Reaktion von Kaliumchlorat zu senken. In der Tat zersetzt sich Kaliumchlorat bei Anwesenheit von Phosphor bei der kleinsten Reibung explosionsartig unter Flammenbildung. Bekannt sind diese Phosphorzündhölzer aus Westernfilmen, wo die Helden ihre Streichhölzer lässig durch leichte Reibung am Stiefelschaft entzünden.

Die geringe Aktivierungsenergie hatte aber auch Nachteile. Immer wieder kam es zu Unfällen, weil schon die Reibung der Zündholzköpfe in der Schachtel genügte, um diese zu entzünden. Auch war das Nachglühen des weissen Phosphors ein Problem: das Streichholz liess sich kaum richtig auslöschten.

Man suchte deshalb eine sicherere Variante. In Stockholm erfand schliesslich 1841 Professor Gustav Erik Pasch die so genannten **Sicherheitszündhölzer**, wie wir sie heute noch verwenden. Da man erkannte, dass der rote Phosphor die gleichen katalytischen Eigenschaften aufweist wie der weisse, wählte man fortan den wesentlich sichereren roten Phosphor, und der Phosphor wurde nicht mehr im Zündholzkopf, sondern in der Reibfläche der Schachtel untergebracht. Er kommt somit mit dem Kaliumchlorat erst dann in Berührung, wenn der Zündholzkopf daran gerieben wird. - Diese schwedischen Sicherheitszündhölzer vermochten sich zunächst nicht durchzusetzen, da sie teurer waren und die Qualität des roten Phosphors, den der erste Hersteller - die Firma J. Bagge in Stockholm - verwendete, sehr unterschiedlich war. Erst als die Firma Albright & Wilson in London, welche bereits die alten Phosphorzündhölzer hergestellt hatte, nach weiteren Entwicklungsarbeiten dieses technische Problem in den Griff bekam, begannen sich die neuen Sicherheitszündhölzer durchzusetzen. Der hohe Preis war zunächst noch ein Hindernis.

Es brauchte einen Aufsehen erregenden Unglücksfall, bis die Behörden einschritten. Als im Juni 1867 die mit dem Kronprinzen von Italien verlobte 19jährige englische Erzherzogin Mathilda, während sie aus dem Fenster des Buckinghampalastes schaute, auf ein am Boden liegendes Phosphorzündholz trat und an den bei der Verbrennung ihres Kleides erlittenen Brandverletzungen starb, wurden diese gefährlichen Zündhölzer verboten.



Sicherheitszündhölzer benötigen zum Entzünden eine besondere phosphorhaltige Reibfläche die meistens an der Seite der Schachtel angebracht ist. Als **Schwedenhölzer** wurden sie bald sehr bekannt. Der **Zündkopf** der heutigen Sicherheitszündhölzer bestehen zu etwa 60% aus Kaliumchlorat, 7% Schwefel, 4% Kaliumchromat, 25% Glasmehl.

Schliesslich gibt es noch 4% Bindemittel und Farbstoffe. Die **Reibfläche** enthält roten Phosphor und Glaskörner, um die Reibung zu verbessern.

Versuch: Phosphorsäure aus der Streichholzschachtel

Sicherheitshinweis:

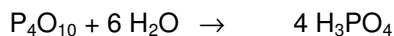
Vorsicht! Bei diesem Versuch entsteht ätzendes Phosphor(V)-oxid als Rauch. Nicht einatmen oder mit Schleimhäuten in Kontakt bringen!

Die **Reibflächen der Zündholzschachteln** enthalten ein Gemisch von rotem Phosphor, Glaspulver und Bindemitteln.

Die **Zündmasse des Zündholzes** besteht aus einem Gemisch von 50-60% Kaliumchlorat (Oxidationsmittel), 4-7% Schwefel (Brennstoff), 1-4% Mangandioxid (Katalysator), 20% Glasmehl (Erhöhung der Reibungsempfindlichkeit) und Füllstoffe. Die Reibungswärme führt zur Zündung des Streichholzkopfes, was vor allem auf die Reaktion des roten Phosphors mit dem Kaliumchlorat zurückzuführen ist. Roter Phosphor kann folglich durch Reibung oder direktes Entzünden verbrannt werden. Er reagiert dabei mit dem Luftsauerstoff zu seinem Oxid, dem Phosphor(V)-oxid:



Löst man Phosphor(V)oxid in Wasser, reagiert es wie viele Nichtmetalloxide zu einer Säure, in diesem Fall zur Phosphorsäure, die allerdings sehr schwach konzentriert ist:



Geräte Porzellanschale (d = 2 cm), Becherglas (100 ml, weite Form), Skalpell.

Chemikalien Streichholzschachteln, destilliertes Wasser, Universalindikatorpapier.

Durchführung

Die Schicht der Reibflächen von mehreren Streichholzschachteln wird abgekratzt. Man kann auch mit Hilfe eines Skalpells die dünne Reibfläche entfernen, so dass nur wenig Pappe mit dem Reibflächenmaterial abgetragen wird. Diese Substanz wird in eine Porzellanschale gegeben. Anschliessend entzündet man sie und deckt sofort mit einem umgedrehten Becherglas ab. Evtl. muss öfters neu entzündet werden. Es entsteht ein "weisser Rauch", dessen Feststoffe sich am Becherglas absetzen. Nach Beendigung der Reaktion spült man mit wenig Wasser den weissen Feststoff von der Gefäßwand und untersucht die Lösung mit Indikatorpapier. Die saure Farbreaktion zeigt an, dass bei der Verbrennung Phosphorsäure entstanden ist.