

Zeitschrift: Mitteilungen der aargauischen Naturforschenden Gesellschaft
Herausgeber: Aargauische Naturforschende Gesellschaft
Band: 22 (1945)

Artikel: Limnologische Untersuchungen im Hallwilersee
Autor: Keller, Rudolf
Kapitel: 3: Der Kohlensäuregehalt und die Karbonathärte
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-172261>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 05.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

gebender Faktor hat nur der Herbstwert, also der Zustand am Ende der Sommerstagnation, volles Gewicht. Wenn der Quotient aus O_2H/E im Jahre 1919 noch 1,05 betrug, so war der See nach *A. Thienemann* bereits in das Umbildungsstadium getreten.

In den 23 Jahren, die seither verflossen sind, ist, wie der Quotient von 0,075 im Jahre 1942 zeigt, eine außerordentliche Verschlechterung eingetreten. Der Hallwilersee hat einen starken Eutrophierungsgrad erreicht, der durch den Verlauf der Sauerstoffkurven während des Jahres und durch den O_2H/E -Quotienten eindeutig als Auswirkung starker Nährstoffanreicherung erscheint.

3. Der Kohlensäuregehalt und die Karbonathärte

a) Die Kohlensäureverhältnisse

Die im Wasser gelöste freie Kohlensäure ist zum größten Teil (zirka 99 %) als Gas (CO_2) vorhanden. Als eigentliche Säure (H_2CO_3) ist also nur ein geringer Teil hydrolysiert und gelöst. Ein Großteil der im Wasser gelösten Kohlensäure kann infolgedessen nicht als Säure wirksam sein. Die geringe Dissoziation ($K = 3,0 \times 10^{-7}$) verleiht der Kohlensäure nur schwachen Säurecharakter. Die Bestimmung wird in der Wasserchemie mit Sodalösung gegen Phenolphthaläin als Indikator ausgeführt.

In dieser Arbeit wurden die Bestimmungen nach der vereinfachten Titration mit Sodalösung nach *Klut*¹⁰ angewandt.

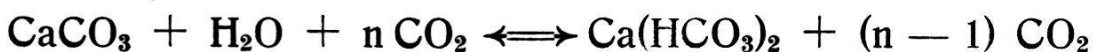
Die Kohlensäure entsteht bei der aeroben Atmung aller Organismen und kann als Beweis von Lebenstätigkeit gewertet werden. Auch das Leben in einem See verrät sich — unter diesem Gesichtspunkt betrachtet — durch die Kohlensäure, sie könnte als Indikator für Verunreinigung angesprochen werden. Nun spielt sie aber nicht nur als End-Abbauprodukt der organischen Stoffe in der Biozönose eine Rolle, sondern sie ist bekanntlich auch bei der gesamten Pflanzenwelt zugleich wichtigster Aufbaustoff. Im See assimilieren bei Sonnenlicht Chloro-

phyll- und Pigmentalgen ebenso alle höheren Pflanzen die Kohlensäure und spalten Sauerstoff ab. Diese doppelte Eigenschaft der Kohlensäure, zugleich Abbau- und Aufbaustoff zu sein, macht es unmöglich, sie als einwandfreien Maßstab für eine Verunreinigung anzunehmen. Doch kommt dieser Wechselwirkung, Produktion und Aufzehren der Kohlensäure, große praktische Bedeutung zu, indem die Konzentrationsschwankungen ihren Einfluß besonders auf die *Härteverhältnisse* des Seewassers ausüben.

Die im Wasser gelöste, jedoch nicht chemisch gebundene Kohlensäure zerfällt in zwei Fraktionen, nämlich in die sogenannte *zugehörige*, welche zum In-Lösungshalten der Erdalkali-Bikarbonate notwendig ist und in die über jenes Quantum hinausgehende wirklich *freie Kohlensäure*. Die Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure ist durch das im Wasser gelöste Bikarbonat als zugehörige Kohlensäure durch das Gleichgewicht bestimmt. Ist mehr vorhanden, so wird sie überschüssig und zeigt eine Lösungstendenz für weitere ungelöste Erdalkalimonokarbonate und andere Stoffe. Von welcher Menge an die freie Kohlensäure im Wasser überschüssig und damit aggressiv wird, läßt sich aus der Menge des darin gelösten Erdalkalibikarbonates nach dem Gesetz der Massenwirkung berechnen.

In der Tabelle nach *J. Tillmans*¹¹, die durch *Gärtner*¹² für die Wasserpraxis erweitert wurde, finden sich die Werte für zugehörige Kohlensäure zu verschiedenen Härtegraden. In einem besonderen Abschnitt dieser Arbeit wird das Aggressivitätsproblem, wie es sich für Seewasser nach den heutigen Erkenntnissen stellt, beschrieben.

Die sogenannte Karbonathärte, d. h. die vorhandenen Carbonate, schwanken nach unseren Messungen im Hallwilersee zwischen 10 und 18 französischen Härtegraden. Die zugehörigen Mengen freier Kohlensäure müßten nach den Tabellen von *Tillmans* 2,4 und 11,5 mg/l betragen. Diesen Schwankungen liegt folgende chemische Reaktionsgleichung zu Grunde:



Sinkt der Gehalt an freier Kohlensäure infolge Assimilation des Phytoplanktons unter die erwähnten Werte, so ver-

mindert sich ebenfalls die Löslichkeit des Kalziumbikarbonates, was zur Folge hat, daß eine entsprechende Menge unlösliches Monokarbonat ausfallen muß. Diesen Vorgang bezeichnet man als «biogene Entkalkung».

Der Vorgang nach der linken Seite der Gleichung tritt aber ein, wenn die Assimilationstätigkeit entweder infolge Abklingens der Vegetationsperiode, oder in den tieferen Schichten Armut an Pflanzenleben, geringer wird. Die Kohlensäurekonzentration kann dann wieder soweit ansteigen, daß sie imstande ist, im Ausfallen und Absinken begriffenes Kalziumkarbonat und sogar schon abgelagerte Seekreide wieder in Lösung zu bringen. Die Karbonathärte steigt an, und wenn kein Monokarbonat mehr zur Rücklösung zur Verfügung steht, reichert sich die Kohlensäure weiter an. Das Seewasser wird aggressiv und kann z. B. Bauwerke angreifen.

Die Rolle des Magnesiumbikarbonates tritt als Härtebildner und damit als Kohlensäure bindender Faktor quantitativ sehr stark zurück, und nach den Arbeiten von *K. Rechenberg*¹³ zu schließen, stellt sich für das Magnesium kein analoges Bikarbonat-Kohlensäuregleichgewicht ein, wie dies hier beim Kalzium beschrieben worden ist.

In den verschiedenen Vegetationsphasen des Phytoplanktons können im Verlaufe eines Seejahres in verschiedenen Tiefen starke Schwankungen im Kohlensäuregehalt auftreten. Einmal tritt Kohlensäurekonsumtion bis zum völligen Aufzehren der freien Kohlensäure und damit Hand in Hand gehend biogene Entkalkung auf, dann wieder findet Kohlensäureproduktion bis zur Erreichung der Aggressivität statt.

Die Kohlensäurebestimmungen im Wasser des Hallwilersees wurden im Rahmen dieser Arbeit gleichzeitig mit den Sauerstoffmessungen ausgeführt und sind in der Tabelle 17 zusammengestellt und in Fig. 8 graphisch aufgezeichnet.

Bei Beginn der Sommerstagnation verschwand in den Tiefen 1—10 m infolge der Assimilationstätigkeit des sich entwickelnden Phytoplanktons die freie Kohlensäure, was sich auch im Absinken der Karbonathärte ausdrückte. Die an den drei verschiedenen Probenahmestellen durchgeführten Messungen stimmten in ihrem Kohlensäuregehalt nach der Tiefe über-

ein. In den Tiefen von 15—25 m dagegen stiegen während der Dauer der Stagnation die Kohlensäurewerte langsam an und erreichten Ende September ein Maximum. Im umgekehrten Sinn waren die Ergebnisse für die Tiefen von 25 m an abwärts bis zum Grund, wo bei Beginn der Sommerstagnation ein Maximum herrschte. Dieses machte einem Minimum im Juli/August Platz, um dann bis zum Oktober wieder rapid anzusteigen. Der Rückgang der Kohlensäure wird vermutlich durch die Rücklösung des während der Stagnation in den oberen Schichten biogen ausgefällten Kalkes und Absorption der oberen Schichten bei mechanischer Durchmischung, zu erklären sein, während das Ansteigen im Juli/August als eine Folge der Zersetzungs Vorgänge des Herbstplanktons gelten dürfte.

Allgemein ist festzuhalten, daß die Kohlensäurekonzentration mit der Tiefe zunimmt, sie schwankt von Null in den Oberflächenzonen bis zum Maximalwert von 29 mg/l in 45 m Tiefe, wovon der Wert von ca. 18 mg/l als überschüssig gelten dürfte.

Im Verlaufe der Herbstteil- und -Vollzirkulation und Winterstagnation stieg infolge Durchmischung in den Tiefen von 1 bis 10 m die Kohlensäure rasch an, um in der beginnenden Sommerstagnationsperiode wieder auf Null auszuklingen, bedingt durch erhöhte Assimilationstätigkeit im Epilimnion.

In der Tiefe von 15 m konnte die rasche Abnahme der Kohlensäure, welche am Ende der Sommerstagnation zu einem Maximum angestiegen war (280 % der zugehörigen freien CO_2) auf eine Herbst-Winter-Vegetationsperiode des Phytoplanktons schließen lassen, welche von Mitte September bis anfangs Januar anhielt. Am ausgeglichensten waren die Werte bei 20 und 25 m, während in 30 m Tiefe die Kohlensäurekonzentration im Herbst, vermutlich bedingt durch den Planktonabbau stark anstieg, dann aber anfangs Januar bis Mitte März zurückging.

Ob Grund, das heißt in einer Tiefe von 35 bis 45 m, stieg die Kohlensäurekonzentration während der Herbstteil- und -Vollzirkulation — und ebenfalls während der Winterstagnation — mehr oder weniger an. Der Grund für dieses Verhalten war wahrscheinlich der stets fortgesetzte oxydative und auch anaerobe Abbau der absinkenden und abgesunkenen Orga-

nismenleichen. Auf diese Weise würden die maximalen Werte von 26 und 29 mg/l Kohlensäure im März in 40 und 45 m Tiefe ihre Erklärung finden. Die Kohlensäurekonzentration bewegte sich — wie bereits erwähnt — in den Tiefen von 30 bis 45 m fast durchwegs im Überschuß, d. h. aggressiven Gebiet.

Trotzdem die Tiefenzone ob Grund praktisch sauerstofffrei ist, haben wir eine Kohlensäureanreicherung, wofür neben den anaeroben Abbauvorgängen eventuell auch physikalische Vorgänge (Mischung, Diffusion) verantwortlich zu machen wären.

Bei der Beurteilung der Kohlensäureverhältnisse ist die Erscheinung der Enthärtung und Härtesteigerung des Seewassers in den verschiedenen Tiefen besonders augenfällig. Diese Verhältnisse sind in der Härtetabelle Nr. 18 dargestellt. Der chronische Kohlensäuremangel in den oberen Schichten und das Auftreten von großen Mengen an überschüssiger Kohlensäure in den Tiefen ist ein ebenso sicheres Zeichen für ausgeprägte Vegetationsperioden von Phytoplanktern, wie etwa die Sauerstoffzahlen. Es muß wiederholt werden, daß die Kohlensäure- und Sauerstoffzahlen untrennbar miteinander im Zusammenhang stehen und einen weitem Gradmesser für den eutrophen Zustand eines stehenden Gewässers darstellen.

Der Vergleich der Härtezahlen mit den entsprechenden Werten für die Kohlensäure während der Sommerstagnation ermöglicht es, auf die biologischen Vorgänge im See und deren Einfluß auf den Chemismus einzugehen. Das *Epilimnion* verliert im Verlaufe der Sommerstagnation die gesamte Kohlensäure, ohne daß sich die gefundene Karbonathärte spontan stark verringerte. Die Wasserpflanzen haben aber nicht nur die Fähigkeit, freie Kohlensäure aufzunehmen, sondern Untersuchungen von *F. Ruttner*¹⁴ haben gezeigt, daß die echten Wasserpflanzen auch die HCO_3 -Ionen aufzunehmen und durch OH -Ionen zu ersetzen vermögen. Es wird also das Bikarbonat von der Pflanze aktiv gespalten und im Assimilationsprozeß verwertet. Das Ergebnis ist das Auftreten von Kalziumhydroxyd, welches die starke Kalkabscheidung, die eigentlich beim vollständigen Aufzehren der gesamten freien Kohlensäure auftreten müßte, verhindert. Die Härte verringert sich nur um 6 französische Härte-

grade (17 bis 11) vom Beginn der Sommerstagnation bis zu deren Ende.

Im oberen *Hypolimnion*, in 15 m Tiefe, fanden wir, daß im Verlauf der Sommerstagnation der Kohlensäuregehalt langsam zu-, die Härte aber abnahm. Dieser Zustand wird mit gleichzeitiger Produktion von Kohlensäure durch Zooplankton und Konsumtion des Phytoplanktons zu erklären sein. In den *Tiefen 20 bis 25 m* war der Zustand stabiler und die Berechnung zeigte, daß ein Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht herrschte. Das *mittlere und untere Hypolimnion* mit den Tiefen 35 bis 45 m wies konstante Härtezahlen auf. Während der Sommerstagnation war starke Abnahme der Aggressivität bis zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes im Herbst zu konstatieren.

Wir haben also auch für die Kohlensäure-Härteverhältnisse drei charakteristische Tiefenzonen unterscheiden können, welche bei der Sauerstoffschichtung ihren Ursprung im biologischen Seegeschehen hatten. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoff, Kohlensäure und Härte ist vermutlich streng gesetzmäßig, erscheint aber durch zeitlich auseinanderliegende Untersuchungen verzerrt.

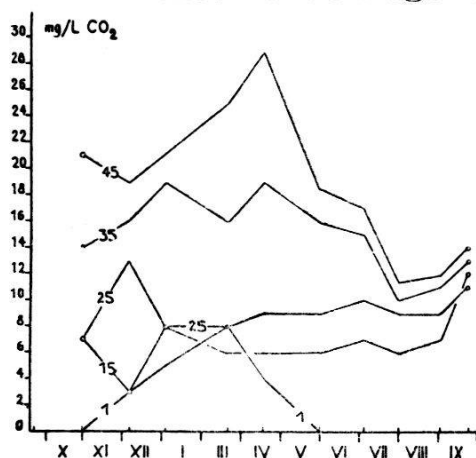


Fig. 8 Kohlensäurejahreskurven an der Stelle 2
in den Tiefen 1, 15, 25, 35 und 45 m vom 31. 10 41 bis 23. 9. 42

b) Die Härte (Tabelle Nr. 18)

Die Härte des Wassers wird bedingt durch die Anwesenheit von Kalk und Magnesiumsalzen. Man unterscheidet *Karbonathärte*, welche durch die Anwesenheit des Bikarbonats des Kalziums und Magnesiums bedingt ist, und *permanente oder bleibende Härte*, welche durch die Anwesenheit der übrigen Kalk-

Tabelle 17

Zeitlicher Verlauf der Kohlensäurewerte in mg/L an den 3 Probenahmestellen in allen Tiefen vom September 1941 bis September 1942.

Datum (Stelle 1, 2 u. 3) der Probenahme		26. 10. 31. 10. 31. 10.	30. 11. 6. 12. 6. 12.	30. 12. 3. 1. 3. 1.	21. 3. 20. 3. 21. 3.	17. 4. 17. 4. 17. 4.	30. 5. 30. 5. 30. 5.	4. 7. 4. 7. 4. 7.	31. 7. 31. 7. 31. 7.	29. 8. 1. 9. 29. 8.	23. 9. 23. 9. 23. 9.
Tiefe	Stelle	1941		1942							
1 m	1	0	1,5	4,0	4,0	5,0	0	0	0	0	0
	2	0	3,0	5,0	8,0	4,0	0	0	0	0	0
	3	0	3,0	3,0	5,0	6,0	0	0	0	0	0
5 m	1	0	1,5	4,0	5,0	4,0	0	0	0	0	0
	2	0	3,0	5,0	6,0	3,0	0	0	0	0	0
	3	0	3,0	5,0	5,0	5,0	0	0	0	0	0
10 m	1	0	2,5	4,0	5,0	4,0	0	0	7,0	0	0
	2	0	3,0	7,0	6,0	5,0	0	0	0	0	0
	3	0	3,0	5,0	5,0	6,0	0	0	0	0	0
15 m	1	1,0	4,0	6,0	5,0	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	10,0
	2	7,0	3,0	8,0	6,0	6,0	6,3	7,0	6,0	7,0	12,0
	3	11,0	3,0	5,0	4,0	8,0	5,0	0,5	9,0	6,0	9,0
20 m	1	4,0	5,0	12,0	5,0	5,0	6,5	8,0	8,0	8,0	10,0
	2	8,0	10,0	8,0	8,0	7,0	7,0	7,5	6,5	8,0	10,0
	3	11,0	13,0	5,0	7,0	9,0	6,0	8,0	9,5	8,0	10,0
25 m	1	8,0	10,5	15,0	5,0	9,0	7,5	8,0	9,0	9,0	11,0
	2	7,0	13,0	8,0	8,0	9,0	9,0	10,0	9,0	9,0	11,0
	3	10,0	14,0	7,0	10,0	10,0	9,0	11,0	10,5	8,0	11,0
30 m	1	12,0	15,5	15,0	15,0	12,0	9,0	11,0	10,0	10,0	12,0
	2	10,0	15,0	13,0	13,0	14,0	13,0	13,0	10,0	11,0	12,0
	3	12,0	19,0	16,0	13,0	15,0	16,0	13,0	11,0	10,0	12,0
35 m	1	18,0	20,0	16,0	15,0	20,0	16,0	12,5	11,0	11,0	13,0
	2	14,0	16,0	19,0	16,0	19,0	16,0	15,0	10,0	11,0	13,0
32 m	3	18,0	20,0	17,0	18,0	20,0	19,0	—	11,0	11,0	13,0
40 m	1	22,0	19,0	17,0	18,0	27,0	19,0	17,5	11,0	12,0	14,0
	2	17,0	18,0	20,0	18,0	26,0	17,0	16,0	11,0	12,0	14,0
45 m	2	21,0	19,0	21,0	25,0	29,0	18,5	17,0	11,5	12,0	14,0

und Magnesiumsalze (CaSO_4 , MgCl_2 u. a.) bedingt ist. Die *Gesamthärte* stellt die Summe der Karbonathärte und permanenten Härte dar. Man gibt die Härte in Graden an und versteht unter einem französischen Härtegrad die Menge von 1 Teil CaCO_3 in 100 000 Wasser oder 10 mg CaCO_3 in 1 Liter Wasser.

Die Bestimmung der Karbonathärte wurde mit $\frac{1}{10}$ n Salzsäure und Methylorange als Indikator ausgeführt, während die Gesamthärte mit $\frac{1}{10}$ n Kaliumpalmitat und Phenolphthalëin als Indikator bestimmt wurde.

Es ist bekannt, daß ein größeres stehendes Gewässer weniger Härtegrade aufweist als seine Zuflüsse. Für den Hallwilersee mit dem Seeabfluß des Baldeggersees als Hauptzufluß herrschen besondere Verhältnisse. Die weniger bedeutungsvollen Bäche, die teilweise benutzten Quell- und Grundwasser führen dem See verhältnismäßig wenig Härte zu. Einzelne Quellwasser sind hart, das Brauchwasser von Birrwil weist z. B. 30 bis 32 französische Härtegrade auf. Die mittlere Härte des Seewassers beträgt dagegen höchstens 18 französische Härtegrade.

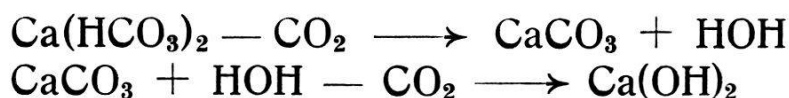
Während der Sommerstagnation des Sees ist eine ständige Abnahme der Härte, bedingt durch die biogene Entkalkung festzustellen.

Die biogene Entkalkung schreitet vom Mai an in den Tiefen 1 bis 10 m stark vorwärts und kann in 10 m Tiefe am Ende der Sommerstagnation die Karbonathärte auf 10 französische Härtegrade herabmindern. Sobald dann aber durch den Abbau des Planktons während der Herbstteil- und -Vollzirkulation der Kohlensäuregehalt ansteigt, steigt auch die Härte wieder an und erreicht im Winter und Frühling wieder ihr Maximum von 18 französischen Härtegraden. Die Schwankungen finden aber nur in den Oberflächenschichten statt, während die Tiefen 20 bis 25 m ziemlich gleichförmige Härtejahreskurven zeigen. Im allgemeinen ist eine Zunahme der Härte nach der Tiefe zu beobachten, vermutlich verursacht durch die Rücklösung von ausgefällter und im Absinken begriffener «Seekreide» durch die dort bestehende erhöhte Kohlensäurekonzentration.

Die *Gesamthärte* erreicht im Hallwilerseewasser kaum mehr als einen französischen Härtegrad höheren Wert als die Karbonathärte. Erstaunlicherweise sinkt aber die Gesamthärte sehr oft unter den Karbonathärtewert. Für diese relativ seltene Erscheinung können folgende Erklärungen angeführt werden:

1. Nach *F. Ruttner*¹⁴ kann durch stark assimilierende Pflanzen (auch Plankton) das Kalziumbikarbonat nicht nur in Mono-

karbonat, sondern sogar in Kalziumhydroxyd übergeführt werden:



2. Es steht fest, daß ein Teil der Abwasser, die in den See hineinfließen, erhebliche Mengen Alkalisalze mitführen, die sich als Bikarbonate und Hydroxyde zusammen mit Salzen und organischen Abfallstoffen ihres größeren spezifischen Gewichtes wegen in den Schichten über dem Seegrund verteilen müssen. Die Hydroxyde werden vollständig in Bikarbonate übergeführt. In diesem Zusammenhang könnte von einer Entkalkung oder vielleicht besser Enthärtung in chemischem Sinne gesprochen werden.

**Die Karbonathärte in den verschiedenen Tiefen vom Oktober 1942 bis
September 1942 an Stelle 2**

Tabelle 18

Daten Tiefen	31. 10.	6. 12.	3. 1.	20. 3.	17. 4.	30. 5.	4. 7.	31. 7.	1. 9.	23. 9.
1 m	13,0	17,0	16,0	17,0	16,0	15,0	15,0	14,0	12,5	11,0
5 m	14,0	17,0	15,5	16,0	17,0	14,0	15,0	13,0	13,0	11,0
10 m	13,5	16,0	15,5	15,0	18,0	14,0	16,0	13,5	14,0	10,0
15 m	16,0	16,0	15,0	16,0	16,0	16,5	17,0	17,0	16,0	13,0
20 m	15,5	17,0	15,5	16,0	17,0	16,0	17,0	17,0	17,0	17,0
25 m	16,5	18,0	16,5	16,0	16,0	17,0	18,0	17,0	17,0	17,0
30 m	17,0	19,0	16,0	17,0	17,0	18,0	18,5	17,5	17,5	17,0
35 m	18,0	19,0	16,0	18,0	17,0	17,5	18,0	18,0	17,5	17,0
40 m	17,5	19,0	—	18,0	16,5	18,5	18,0	18,0	17,5	18,0
45 m	18,5	19,0	—	20,0	17,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0

*c) Diskussion der Kohlensäure- und Härteverhältnisse im
Hallwilersee anhand der Literatur*

Die biogene Entkalkung, die durch die Härte- und Kohlensäureuntersuchungen festgestellt wird, gilt heute als Faktor in der Charakterisierung eines Sees ebenso gut wie die Schichtung des Sauerstoffes und der temperierten Wassermassen. *L. Minder*¹⁵ legt in seinem Vortrag, gehalten an der Gründungsversammlung der internationalen Vereinigung für theoretische und

angewandte Limnologie im Jahre 1922 die Verhältnisse für den Zürichsee klar und beweist mit Hilfe der Kalkbestimmungen von *W. Weith*¹⁶ 1879 im Zürichsee, daß die Härteschwankungen wie sie seine eigenen Versuche zeigen, eine Erscheinung neueren Datums sind. *W. Weith* fand das ganze Jahr hindurch gleichmäßige Jahreskalkgehalte von 117,5 bis 124,5 mg/l.

Die Schlammuntersuchungen von *F. Nipkow*¹⁷ 1919 liefern 23 Jahresschichten. In diesen Ablagerungen sind die sedimentierten Überreste der verschiedenen Algeninvasionen nachweisbar vorhanden. So muß die im Jahre 1896 von *Schröter* gemeldete Invasion der Kieselalge *Tabellaria fenestrata* Kütz. als erste derartige Massenentwicklung einer planktonischen Kieselalge gelten. In den hellen unteren Schichten, die vollständig mineralisiert sind, finden sich keine Tabellariaskette, sodaß *F. Nipkow* wörtlich folgendes schreibt: «Es fällt demnach der Beginn der Bildung der Faulschlammdecke mit der ersten Algeninvasion zusammen.»

Mit diesen verschiedenen Feststellungen, daß *Weith* 1879 das ganze Jahr hindurch im Zürichsee die gleichen Härtezahlen feststellte, daß *Nipkow* die von *Schröter* gemeldete Algeninvasion im Jahre 1896 als erste Ablagerung mit Planktonskeletten und Faulschlamm im Schlammprofil festhielt, und daß *Minder* in seinen Untersuchungen vom Jahre 1920 fortschreitende Abnahme der Karbonathärte im Verlaufe der Sommerstagnation konstatierte, ist bewiesen, daß die biogene Entkalkung ihre Ursache in einer im Laufe der Zeit eingetretenen Umbildung der Biozönose liegt.

Die Intensität der Entkalkung hängt von der Quantität des Planktons und der see-eigenen Härte ab und kann als Gradmesser für den eutrophen Zustand des Sees gelten.

Als weiteren Beweis, daß die Entkalkung biogenen Ursprungs ist, nennt *L. Minder*¹⁸ die Feststellung, daß die Kohlensäure und der Sauerstoff bei Sommerstagnation in ihren Bestimmungswerten mit zunehmender Tiefe reziprokes Verhalten zeigen, was auch aus der Assimilationsgleichung entnommen werden kann. Um ein Bild von der Größe der biogenen Entkalkung des Hallwilersees zu erhalten, sollen zwei große Voralpenseen in Vergleich gezogen werden. Untersuchungsergebnisse im Boden-

see von *M. Auerbach*¹⁹ und Mitarbeitern sagen, daß der Kohlensäuregehalt während den Sommermonaten von 4 auf 5 mg/l im Epilimnion auf 1,5 mg/l herabsinkt. Die Karbonathärte, die im Mittel 11,5 französische Härtegrade beträgt, nimmt im Epilimnion ab Juni langsam ab und wird im Mittel um zirka 2,5 Härtegrade vermindert, was ein Absinken um zirka 20 % bedeutet. Für den Zürichsee berichtet *L. Minder*²⁰, daß im Epilimnion bei Beginn der Sommerstagnation der Kohlensäuregehalt bald auf den Wert 0 sinkt. Die Entkalkung geht im allgemeinen bis auf 9,5 Härtegrade d. h. die Kalkabnahme im Wasser beträgt alsdann $12,5 - 9,5 = 3$ Härtegrade oder 30 mg/l Kalziumkarbonat, demzufolge würde die Härte um 24 % gesenkt.

Aus der Tabelle Nr. 18, die die Härteverhältnisse während des Untersuchungsjahres 1941/42 im *Hallwilersee* veranschaulicht, ist zu entnehmen, daß bei völliger Kohlensäurefreiheit des Epilimnions während den Stagnationsmonaten die Härteverminderung im September ihren Höhepunkt erreicht. Die Härte von 18 französischen Härtegraden im Dezember wird im Epilimnion im September auf 10 Härtegrade herabgesetzt, was eine Verminderung um 44 % bedeutet. Die biogene Entkalkung hat in unserem kleinen See ein bedeutendes Ausmaß angenommen. Die aufschießende Planktonentwicklung wird im Hallwilersee jährlich 5000 bis 6000 Tonnen Kalk zur Ausfällung bringen, wie aus folgender Überschlagsrechnung hervorgeht:

Mittlere Härte im Epilimnion am 6. 12. 41 16,5 franz. Härtegrade
Mittlere Härte im Epilimnion am 23. 9. 42 11,0 franz. Härtegrade

Differenz: 5,5 franz. Härtegrade

5,5 französische Härtegrade entsprechen 55 mg CaCO_3 pro Liter, was bei einem Inhalt des Epilimnions von $100 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ 5500 Tonnen CaCO_3 ergibt.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß während der Zeit in der die Sommerstagnation ihrem Ende entgegengeht und die Entkalkung den Höhepunkt erreicht, der Kohlensäuregehalt im oberen Hypolimnion und Metalimnion d. h. in den Tiefen von 15 bis 20 m ständig ansteigt, um in 15 m Tiefe den maximalen Wert von 280 % der zugehörigen Kohlensäure zu erreichen. Dieser Zustand steht mit dem Sauerstoffminimum in der glei-

chen Tiefe in engem Zusammenhang und deutet auf maximalen Abbau von Phytoplankton hin, da auch sehr zahlreiche Zooplankter kaum imstande wären, eine solche Kohlensäureübersättigung zu erzeugen.

Eine ähnliche Beobachtung beschreibt *L. Minder*²¹ und sagt wörtlich: «Ist die Sprungschicht ausgebildet, so bereitet sich frühzeitig schon im Metalimnion eine Kohlensäureanhäufung vor. — Ganz besonders hohe Kohlensäurewerte im Metalimnion, d. h. in 15 bis 20 m Tiefe, hatten wir im Jahre 1924, und zwar Juli und Oktober. Wir hatten dann aber in diesen Tiefen auch bedeutende Zooplanktonmengen, wenn auch nicht verschwiegen bleibe, daß ähnliche oder sogar noch höhere Zooplanktonmengen anderer Jahre nicht die entsprechenden Kohlensäurewerte hervorbrachten.» An anderer Stelle gibt *Minder* die Erklärung für diese Kohlensäureanhäufung und schreibt sie der Tag- und Nachtwanderung des Zooplanktons zu, indem sich die Tag für Tag erfolgenden Kohlensäurezuschüsse in gewissen Tiefen summierten.

4. Die Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure-Aggressivität unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Wasser des Hallwiler-Sees

a) *J. Tillmans* und *Heublein*²² haben zur Ermittlung der überschüssigen d. h. kalkaggressiven Kohlensäure das chemische Gleichgewicht zwischen der Konzentration der gebundenen CO_2 in Form von kohlensaurem Kalzium und der freien zugehörigen CO_2 , welche nach dem Verfahren von *Klut*¹⁰ mittels Soda und Phenolphthaläin ermittelt wurde, gewählt und graphisch dargestellt. Die Ordinate trägt die freie CO_2 in mg/l und die Abszisse die gebundene CO_2 . Die Kurve stellt also die Menge zugehöriger CO_2 dar, die jedesmal nötig ist, um die entsprechende Menge Kalziumbikarbonat in Lösung zu halten.

*F. Auerbach*²³ hat darauf hingewiesen, daß die zugehörige CO_2 auf Grund des Versuchsmaterials von *J. Tillmans* und *Heub-*