

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

Artikel: Limnologische Untersuchungen im Hallwilersee
Autor: Keller, Rudolf
Kapitel: 7: Der Chemismus des Sees
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: 13.01.2026

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

gen in ganz bestimmt gerichtete Bewegungen gezwungen werden. Es ist unwahrscheinlich, daß der See infolge seiner mit der geographischen Lage verbundenen Empfindlichkeit gegenüber den Winden Eigenströmungen meßbarer Größe, die auf das Gesamtströmungsgeschehen einwirken, aufweist. Die oft von Fischern beobachteten lokalen Strömungen sind vermutlich Ausgleichsströmungen, die zufolge Bodenbeschaffenheit und Winddruck die mannigfältigsten Wege einschlagen können.

7. Der Chemismus des Sees

A. Allgemeines

Es besteht kein Zweifel, daß das Seewasser als Nährlösung und Lebensraum für die Art und Ausdehnung der Biozoenose bestimmend ist. Alle Organismen entziehen dem Wasser Nährstoffe und geben ihre Stoffwechselprodukte wieder ins Wasser ab. Mit Hilfe der exakten chemischen Analyse können Veränderungen im Lebensraum quantitativ ermittelt und als Ursache für Umstellungen in der Planktonwelt gedeutet werden. Es besteht somit eine Wechselbeziehung zwischen Lebewelt und Lebensraum. Die Herkunft der gelösten Stoffe im Seewasser ist mannigfach. Durch die Zuflüsse, aus der Atmosphäre, aus dem Boden oder aus dem Stoffwechsel der Organismen gelangen sie in den See. In den oberen, gut belichteten trophogenen Schichten führen die Lebensvorgänge zu einem Verbrauch an Nährstoffen, während in den lichtlosen Tiefen, den tropholytischen Schichten des Sees ein Gedeihen höherer, insbesondere assimilierender Pflanzen unmöglich ist. Hier finden der autolytische und der bakterielle Abbau der organischen Stoffe statt. Der Gehalt des Wassers an gelösten Nährstoffen erlaubt eine maßgebende Beurteilung eines Gewässers.

Vielfach herrscht ein arges Mißverhältnis zwischen der Zusammensetzung der Nährlösung und den Ansprüchen der Organismenwelt. Einzelne Ionen sind im Überfluß vorhanden, wie

z. B. Kalzium- und Bikarbonat-Ion, während andere, z. B. Phosphat und Nitrat in viel kleineren Mengen und damit als sogenannte Minimumstoffe im Sinne *Liebigs* auftreten können. Die Organismen haben aber vom Überfluß der einen Stoffe keinen Nutzen, wenn sie an andern Mangel leiden. Die Produktion ist also jeweils abhängig von demjenigen Nährstoff, der in der geringsten Menge vorhanden ist. Dieses «Gesetz» vom Minimum wurde von *Justus Liebig* formuliert, und weil es für die Mehrzahl der Lebensfunktionen und Umweltbedingungen Gültigkeit hat, zum «Gesetz der begrenzenden Faktoren» erweitert. Im Seewasser müssen wir die begrenzenden Faktoren unter den Ionen suchen, die als Minimumnährstoffe jeweils in der geringsten Menge vorhanden sind.

Die Organismen entziehen dem Wasser diese Minimumstoffe in der trophogenen Schicht oft bis zur analytischen Nachweisbarkeitsgrenze. Erneute Zufuhr kann durch Zuflüsse erfolgen oder bei der Durchmischung der Wassermassen der tropholytischen Schicht, wohin nach dem Abbau der sedimentierten organischen Substanz die regenerierten Nährstoffe geliefert worden sind. Zwischen dem Ausmaß der Zufuhr des begrenzenden Nährstoffes und dem Wachstum bzw. der Vermehrung der Organismen herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Die Erfassung der Zusammenhänge zwischen dem Chemismus des Lebensraumes, wie ihn der See darstellt, und dem Stoffwechsel seiner Lebensgemeinschaft, waren für uns ebenso wichtig, wie die Verteilung der am Auf- und Abbau beteiligten Stoffe quantitativ zu ermitteln. Diejenigen gelösten Stoffe, die nicht direkt an den biochemischen Vorgängen beteiligt sind, können über primäre Verunreinigung des Sees Aufschluß geben. Wenn auch die zeitliche Verfolgung eines Stoffes kein abschließendes Urteil über den Zustand des Gewässers erlaubt, so gibt sie doch im Rahmen des gesamten Chemismus ein Bild des Eutrophierungszustandes und muß deshalb als entscheidendes Glied in die Kette der Beurteilungsfaktoren eingefügt werden.

Zum Fassen von Wasserproben wurde die Seemitte, Birrwil—Seerose, Stelle 2, mit der größten Tiefe gewählt. Die Proben wurden viermal im Verlaufe des Jahres 1941/42 gefaßt. Die zehn Liter Wasser umfassenden Proben wurden sofort mit

Toluol überschichtet. Die Analysenmethoden werden bei der Detailbeschreibung der hier nur erwähnten Untersuchungen angeführt.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Stoffe und Werte:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1. Trockenrückstand | 10. Nitrat-Ion |
| 2. Glühverlust | 11. Nitrit-Ion |
| 3. Elektrische Leitfähigkeit | 12. Ammoniak NH_4 -Ion |
| 4. pH | 13. Aminosäuren |
| 5. Permanganatverbrauch | 14. Chlorid-Ion |
| 6. Härte | 15. Phosphat-Ion |
| 7. Kalium-Ion | 16. Sulfat-Ion |
| 8. Eisen-Ion | 17. Schwefelwasserstoff |
| 9. Mangan-Ion | 18. Kieselsäure |

Die Analysen wurden entweder vom Originalwasser oder vom eingeengten Seewasser, wobei 5 l Wasser auf 100 cm³ eingeengt wurden, ausgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der hier verwendeten Analysenmethoden findet sich in der *Helvetica Chimica Acta* Vol. XVIII fasc. I, II und IV 1934/35, welche von *H.F. Kuisel*³⁴ unter dem Titel «Neue Methoden in der Wasseranalyse» veröffentlicht wurden.

Die Analysen wurden im chemischen Laboratorium der Beratungsstelle für Abwasserreinigung und Trinkwasserversorgung, welches dem Hygiene-Institut der ETH angegliedert ist, unter Leitung von *H.F. Kuisel* durchgeführt. Bei diesen, sowie weiteren Arbeiten hat Laborant *Rolf Brunner* mitgewirkt.

Bei dieser Gelegenheit sei den beiden Herren für ihre wertvolle Mithilfe bestens gedankt.

B. Resultate und Diskussion der chemischen Seewasseranalysen

1. Trockenrückstand

Bestimmungsmethode: 300 cm³ durch D₁-Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur (Porengröße zirka 0,6 μ) filtriertes Seewasser werden auf dem Wasserbad eingedampft. Die Plattschale wird bei 105 °C eine Stunde im Trockenschrank ge-

lassen. Nach Abkühlen erfolgt das Wägen und Umrechnen des Resultates auf einen Liter.

Im Trockenrückstand sind alle im Wasser echt gelösten Substanzen enthalten. Die Filtration verhindert die Einbeziehung der beim Stoffwechsel inkarnierten anorganischen und organischen Stoffe bis hinunter zur Bakteriengröße. Der Großteil der mineralischen Stoffe ist aber mit dem biozoenotischen Stoffwechsel nicht unmittelbar im Zusammenhang, weshalb keine ausgesprochene Beeinflussung zu erwarten ist.

Tabelle 22

| Tiefe | Trockenrückstand mg/l | | | | | | | | | | m |
|------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 11. 10. 41 | 164 | — | 127 | 199 | 205 | — | — | 210 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 182 | — | — | 182 | — | 189 | — | — | — | 205 |
| 20. 3. 42 | 190 | — | 180 | — | — | 185 | — | — | — | — | 235 |
| 24. 9. 42 | 140 | — | 135 | — | — | 195 | — | — | — | — | 205 |

Unsere Untersuchungsresultate zeigen allgemein Zunahme des Trockenrückstandes gegen den Grund, wo 205—235 mg/l gewogen wurden, während an der Oberfläche 140—190 mg/l festgestellt wurden.

Soweit Schlüsse zu ziehen berechtigt ist, kann eine gewisse Periodizität konstatiert werden, indem die maximalen Werte zu Beginn, geringere Werte am Ende der Sommerstagnation in allen Meßtiefen beobachtet werden.

Für den Zürichsee wurden nach der Publikation des *Hygiene-Institutes der ETH*³⁵ Schwankungen von 140—240 mg/l festgestellt. Der höchste Wert von 247 mg/l wurde im Mai 1931 gemessen. Allerdings sind die Werte über 200 mg/l selten.

2. Der Glühverlust

Bestimmung: Die Platinschale wird nach dem Wägen des Trockenrückstandes mit Hilfe des Pilzaufsatzen über der Heintzbrennerflamme während zirka fünf Minuten bis zur schwachen Rotglut erhitzt und nach dem Abkühlen 30 cm³ kohlensäuregesättigtes Wasser zugegeben und dieses auf dem Wasserbad wieder eingedampft. Diese Prozedur, die die Regenerierung der Karbonate bezieht, wird noch zweimal wiederholt, dann 20

Minuten bei 105°C und eine halbe Stunde bei 150° getrocknet. Abkühlen, Wägen und Berechnen wie beim Trockenrückstand.

Der Glühverlust eines Seewassers stellt in der Hauptsache die organischen Stoffe dar. Natürlich wird nicht nur der verbrannte organische Kohlenstoff angezeigt, sondern auch die Zersetzung und Verflüchtigung von anorganischen Verbindungen wie Nitrate und Chloride (Eisenchlorid) verursacht namhafte Verluste.

Tabelle 23

| Tiefe | Glühverlust mg/l | | | | | | | | | |
|------------|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 11. 10. 41 | 45 | — | 39 | 38 | 46 | — | — | 43 | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 42 | — | — | — | — | 46 | — | — | 41 |
| 20. 3. 42 | 51 | — | 45 | — | — | 44 | — | — | — | 74 |
| 24. 9. 42 | 15 | — | 40 | — | — | 45 | — | — | — | 50 |

Die ermittelten Glühverluste schwankten im großen und ganzen zwischen 40—50 mg/l, doch traten beträchtliche Extreme auf. Den Minimalwert von 15 mg/l konnten wir in 1 m Tiefe beobachten, während der Maximalwert von 74 mg/l in der Tiefe von 45 m direkt über dem Grund festgestellt wurde.

Bei Beginn der Sommerstagnation stellten wir in 1 m Tiefe 51 mg/l Glühverlust fest; dieser Wert verringerte sich auf 44 mg/l in 25 m Tiefe, um über Grund den maximal gemessenen Wert von 74 mg/l zu erreichen. Am Ende der Sommerstagnation, am 24. 9. 42 haben wir in 1 m Tiefe den minimalen Wert von 15 mg/l gemessen, der in 10 m schon 40 mg/l erreicht hatte und bis zum Grunde weiter anstieg bis 50 mg/l.

Zu besonderen Schlüssen geben diese Werte keinen Anlaß, denn es ist natürlich, daß nach der Herbst- und Frühlingsvollzirkulation die Wassermassen maximal durchmischt und für die Vegetation die optimalen Bedingungen geschaffen sind.

Die mittleren Werte von 40—50 mg/l Glühverlust allerdings sind es, die zu beachten sind, wenn Werte aus dem Zürichsee der Jahre 1929/33, die mit 8 und 10 mg/l angegeben sind, den unsrigen gegenübergestellt werden. Der organische Anteil der gelösten Stoffe muß demnach im Hallwilersee wesentlich höher sein als im Zürichsee.

3. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit kann nur Hinweise geben auf den Ionengehalt eines Gewässers und erlangt als Kontrollmethode bei Wasseruntersuchungen seine Bedeutung. Sie stellt eine gute und rasch auszuführende Ergänzung der Werte für Trockenrückstände für Seewasser dar.

Tabelle 24

Elektrische Leitfähigkeit $\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-6}$

| Tiefe | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | m |
|-----------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|
| 10. 1. 42 | — | 344 | — | — | 334 | — | 334 | — | — | — | 356 |
| 20. 3. 42 | 253 | — | 256 | — | — | 247 | — | — | — | — | 310 |
| 24. 9. 42 | 253 | — | 241 | — | — | 329 | — | — | — | — | 366 |

Allgemein nahm die Leitfähigkeit gegen den Grund hin zu, was bei der gleichzeitigen Zunahme des Trockenrückstandes leicht erklärlich ist.

4. Die Wasserstoffionenkonzentration (pH)

Bestimmung mit Hilfe des Komparators nach Hellige mit den zugehörigen Indikatoren wie Phenolphthalein, Phenolrot und Bromthymolblau.

Die Reaktion des Wassers wird, wie schon bei der Besprechung der Kohlensäureaggressivität erwähnt, durch die bei der Dissoziation von H_2CO_3 entstandenen H-Ionen und der von der Hydrolyse des Bikarbonates stammenden OH-Ionen bedingt. Aciditätsschwankungen in dem vorhandenen Karbonat-Kohlensäuregemisch sind der Pufferwirkung wegen gering. Saure und alkalische Verunreinigungen haben auf die Acidität geringen Einfluß. Der Pufferungsgrad entscheidet über das Ausmaß und den Bereich der in den Gewässern vorkommenden pH-Schwankungen. Da der Neutralpunkt innerhalb der Lebewelt eine scharfe Scheidung bewirkt, in dem Sinne, daß viele Arten entweder nur im alkalischen oder nur im sauren Bereich gedeihen, wird die Acidität zu einem maßgebenden Faktor für die Zusammensetzung der Biozönose.

Die mit der Assimilation verknüpften Vorgänge, CO_2 -Verbrauch, eventuell Bikarbonatverbrauch und Abspaltung von

OH-Ionen, und die entgegengesetzten Vorgänge der pflanzlichen und tierischen Atmung beeinflussen die Acidität, sodaß wir in deren Bestimmung einen Anhaltspunkt für biologische Vorgänge erhalten.

| Tiefe | Wasserstoffionenkonzentration (pH) | | | | | | | | | |
|-----------|------------------------------------|---|------|----|----|-----|----|----|----|--------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 20. 3. 42 | 7,75 | — | 7,75 | — | — | 7,6 | — | — | — | 7,1 mg |
| 24. 9. 42 | 8,2 | — | 8,2 | — | — | 7,4 | — | — | — | 7,35 |

Im Hallwilersee stellten wir im März zu Beginn der Sommerstagnation im Epilimnion einen pH-Wert von 7,75 und im oberen Hypolimnion in der Tiefe 25 m 7,6 und über dem Grunde noch 7,1 mg/l fest. Im Verlaufe der Sommerstagnation war in der trophogenen Zone infolge der intensiven Assimilationstätigkeit, die dem Wasser alle freie Kohlensäure und eventuell zusätzlich Bikarbonationen entzog, der pH auf 8,2 angestiegen. Im Hypolimnion in der Tiefe 25 m war er auf 7,4 gesunken und über dem Grunde auf 7,35 angestiegen.

Für den Bodensee haben *J. Elster* und *W. Einsele*³⁶ folgendes zu melden: «Kurz vor der Vollzirkulation bewegte sich der pH-Wert auf dem ganzen Vertikalprofil zwischen 8,0 und 8,1. Im Verlaufe des Sommers stieg er in 0 bis 5 m bis auf 8,4 an, in 15 m und 20 m waren die Änderungen gering. In den Schichten unterhalb 30 m lagen die Werte im Sommer unerheblich niedriger als die Werte des ganzen Vertikalprofils nach der Vollzirkulation. In 20 bis 30 m wurden mehrfach pH-Minima gefunden.»

5. Permanganatverbrauch

Bestimmung nach der Methode von *Kubel-Tiemann*:³⁷

Der Gehalt des Wassers an organischer Substanz wird indirekt durch die Oxydierbarkeit mit Kaliumpermanganat ermittelt. Vorausgesetzt, daß die Analysen unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, können die Resultate wertvolle Anhaltspunkte über den Zustand des untersuchten Wassers liefern, andernfalls läßt die Oxydierbarkeit der verschiedenenartigen, vielfach unbekannten Stoffe keinen eindeutigen Schluß zu. Auch anorganische Stoffe, z. B. Ferroverbindungen und Schwefelwasserstoff, werden oxydiert.

Tabelle 26

Permanganatverbrauch mg/l

| Tiefe | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | m |
|------------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|----|----|------|
| 11. 10. 41 | 11,7 | — | 10,4 | 9,2 | 8,2 | — | — | 7,6 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 10,7 | — | — | 10,1 | — | 10,7 | — | — | — | 10,7 |
| 20. 3. 42 | 9,8 | — | 9,5 | — | — | 9,6 | — | — | — | — | 10,1 |
| 24. 9. 42 | 10,7 | — | 11,7 | — | — | 11,0 | — | — | — | — | 12,3 |

Zu Beginn der Sommerstagnation fanden wir im Epilimnion Werte von 9,5—9,8 mg/l, ebenfalls im oberen Hypolimnion, während über dem Grunde mit 10,1 mg/l ein leichter Anstieg konstatiert wurde. Die Werte können füglich als ausgeglichen taxiert werden. Am Ende der Sommerstagnation war der Permanganatverbrauch um 1—2 mg/l höher. Im Epilimnion stellten wir 10,7 und 11,7 mg/l in der Tiefe 25 m, und über dem Grunde den maximalen Wert von 12,3 mg/l fest. Eine frühere Messung vom 11. 10. 41 lieferte höhere Werte im Epilimnion (11,7, 10,4 und 9,2 mg/l) und niedrigere (8,2 und 7,6 mg/l) im Hypolimnion.

Vollständig ausgeglichen waren die Resultate der Analysen vom 10. Januar 1941 mit 10,1—10,7 mg/l. Wir halten fest, daß während der Sommerstagnation beträchtliche Mengen organischer Stoffe ins Wasser gelangen, die den Nährgehalt erhöhen und einer erhöhten Produktion rufen.

Aus dem Gutachten von *A. Brutschy* und *A. Güntert*⁸ über den Rückgang des Fischbestandes im Hallwilersee, entnehmen wir Werte für die ermittelte organische Substanz aus den Jahren 1917 und 1918. Die Werte für organische Substanz wurden früher durch Multiplikation des Permanganatverbrauches mit 5 errechnet. Diese Werte sind vorsichtig zu deuten, da der Permanganatverbrauch je nach Versuchsbedingungen variiert.

Wir haben die Werte für organische Substanz des erwähnten Gutachtens durch 5 dividiert und erhalten so den Permanganatverbrauch in mg/l. Die Werte für den Permanganatverbrauch, welche die Oxydierbarkeit des Wassers darstellen, bewegen sich mit einigen Ausnahmen zwischen 5,5 und 10 mg/l. Auffällig ist, daß im März 1919 in allen Tiefen 7,9 mg/l gemessen wurden. Im Gegensatz dazu trat im August des selben Jahres eine deutliche Schichtung auf. In 0 m Tiefe wurden 5,5 mg/l, in

20 m 10 mg/l und in der Tiefe 44 m 8,5 mg/l Permanganatverbrauch gemessen. Im August des Vorjahres (1918) wurde ebenfalls in 20 m Tiefe ein bemerkenswertes Maximum von 14 mg/l Permanganat gefunden, welches auf die Anwesenheit von *Oscillatoria rubescens* zurückgeführt wird. Die heutigen Verhältnisse sind im Vergleich zu diesem Gutachten insofern verschieden, als in den Jahren 1918/19 im Verlaufe der Sommerstagnation hauptsächlich ein großer Wert in 20 m Tiefe ausgebildet wurde, der Durchschnittswert aber eher geringer war als derjenige zu Beginn der Sommerstagnation. Unsere Messungen zeigten aber, daß im Verlaufe der Sommerstagnation die Oxydierbarkeit des Wassers um zirka 5 % anstieg und sich im Herbst um zirka 25 % höher stellte als vor 23 Jahren. Wenn die Werte des Gutachtens *Brutschy* und *Güntert* überhaupt mit unseren eigenen Werten verglichen werden dürfen, so haben wir in der «Oxydierbarkeit» ein brauchbares Mittel, um die seitherige Anreicherung des Sees mit organischen Stoffen zum Ausdruck zu bringen.

6. Härte

a) Die Karbonathärte wurde mit $1/10$ n HCL gegen Methylorange titriert.

Die Unterschiede und Schwankungen der Karbonathärte wurden eingehend im Kapitel «Kohlensäure und Karbonathärte» beschrieben.

b) Die Gesamthärte wurde nach der Methode von Blacher mit $1/10$ n Palmitat bestimmt. Die Werte der Gesamthärte weichen nie mehr als $1/2$ französisches Härtegrad von den Werten für die Karbonathärte ab, worüber ebenfalls im Kapitel «Kohlensäure und Karbonathärte» eingehend berichtet wird.

Tabelle 27

Gesamthärte in frz. H°

| Tiefe | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | m |
|------------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|----|-------|---|
| 11. 10. 41 | 13,5 | — | 13,75 | 17,25 | 17,25 | — | — | 18,0 | — | — | |
| 10. 1. 42 | — | 16,0 | — | — | 16,0 | — | 16,0 | — | — | 17,75 | |
| 20. 3. 42 | 16,75 | — | 16,0 | — | — | 16,5 | — | — | — | 19,80 | |
| 24. 9. 42 | 11,0 | — | 10,5 | — | — | 16,5 | — | — | — | 18,50 | |

Der Vergleich dieser Werte mit Tabelle 18 für die Karbonathärte zeigt deutlich, daß die beiden Härten nach der Tiefe und nach der Seezeit konform verlaufen.

c) Die Bedeutung der Härte.

Die Karbonathärte bedingt die kohlensäurebindende Substanz und ermöglicht damit dem Phytoplankton die Assimilation der Kohlensäure.

Die zur permanenten Härte gehörenden Sulfate dagegen sind in ihrer Bedeutung für das Seegeschehen noch nicht erforscht. Über ihr mengenmäßiges Auftreten wird später berichtet. Die Rolle des Kalziumions, welches 90 % der Härte ausmacht, also von 40—75 mg/l schwankt, ist ebenfalls in seiner biologischen Bedeutung noch nicht bekannt.

Die neben der Härtebestimmung durchgeführte Kalziumbestimmung wurde aus diesem Grunde hier nicht angeführt, sie dient lediglich als Kontrolle.

Dem Magnesiumion kommt als Bestandteil des Chlorophylls im Seegeschehen eine erhebliche Bedeutung zu. Im Anschluß an die oben erwähnten Ca-Bestimmungen führen wir diejenigen des Magnesiums durch, über welche wir generell folgendes berichten:

Tabelle 28

| Tiefe | Magnesium mg/l | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|----|-----|-----|------|----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 10. 1. 42 | — | 6,38 | — | — | 4,2 | — | 4,26 | — | — | 6,48 |
| 20. 3. 42 | 8,57 | — | 3,65 | — | — | 8,3 | — | — | — | 6,88 |

Unsere Resultate zeigen, daß Magnesium in Mengen von 3,65—8,57 mg/l im Seewasser vorhanden war. Der Magnesiumschwund der Probe vom 20. 3. 42 in der Sprungschicht ist wahrscheinlich biologisch bedingt. Merkwürdigerweise finden wir auch an der Oberfläche, 1—5 m Tiefe, maximale Werte oder doch Werte wie sie auch über dem Grund gefunden werden. Zu dem gelösten und biogen gebundenen Magnesium im Seewasser kommen ständig Zuschüsse durch den Detritus der Landpflanzen, durch die Abfallstoffe der Pflanzenfresser.

Die Magnesiumbefunde im *Zürichsee*³⁵ schwanken zwischen einem Minimum von 3,5 mg/l Magnesium im Obersee

(24. 10. 30) an der Oberfläche und einem Maximum von 10,7 mg/l (24. 7. 31) ob Grund.

7. Kalium

Bestimmung: Das Kaliumion wird mit Natriumkobaltihexanitrit als Komplexsalz gefällt und der Niederschlag mit Kaliumpermanganat titriert. Dazu werden 20 cm³ eingeengtes Seewasser gebraucht.

Tabelle 29

| Tiefe | Kalium mg/l | | | | | | | | | | m |
|------------|-------------|------|------|------|------|-----|------|------|----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 11. 10. 41 | 3,65 | — | — | 4,22 | 3,94 | — | — | 3,54 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 2,96 | — | — | 2,5 | — | 2,66 | — | — | — | 2,55 |
| 20. 3. 42 | 3,19 | — | 3,54 | — | — | 3,0 | — | — | — | — | 4,2 |

Das Kalium gilt als Aufbaustoff für das Protoplasma und sollte für die Produktion begrenzenden Charakter haben. Unsere Untersuchungen lieferten uns Kaliumwerte von 2,55 bis 4,22 mg/l. Die Schwankungen zwischen Frühlings- und Herbstwerten als biologisch gesetzmäßiges Verhalten zu deuten, wäre zu gewagt. Eine eindeutige Beziehung zwischen den Kaliumwerten und den biologischen Vorgängen ist nicht feststellbar.

Kuisel³⁴ fand im Zürichsee in den Jahren 1930—1932 Kaliumwerte von 0,7 bis 2,7 mg/l. Der Mittelwert würde sich um 1,0 mg/l bewegen. Die Umsetzungen an Kaliumion sind auch im Zürichsee gering, sodaß die Funktionen dieses wichtigen Aufbaustoffes zurzeit nicht klar liegen. Offenbar genügen sehr geringe Mengen dieses Stoffes, um der gestellten Aufgabe zu genügen.

8. Eisen

Bestimmung: Das Eisenion wird als Ferrirhodanat im Essigesterauszug gegen Standardlösung kolorimetriert.

Analysensubstanz: 5 cm³ eingeengtes Seewasser.

Das Eisen ist ein lebensnotwendiger Aufbaustoff und muß infolgedessen als Stoffwechsellement vorhanden sein. Es hat auch besondere Bedeutung für eine gewisse Organismengruppe, welche in sauerstoffarmen Tiefen lebt.

Das Eisen ist bei Sauerstofffreiheit des Wassers als Ferrobikarbonat gelöst und geht in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff unter CO_2 -Abgabe in dreiwertiges Ferrihydroxyd über, das ausfällt, aber im sauerstoffärmeren Wasser wieder reduziert und bei Anwesenheit von Kohlensäure in Ferrobikarbonat übergeführt wird.

Die Höhe der vorhandenen Kohlensäure reguliert die Konzentration der Schwermetallionen, wobei festzuhalten ist, daß der Kalkgehalt, der Kohlensäuregehalt und die Assimilationsintensität dabei die ausschlaggebende Rolle spielt.

Ist in kalkreichem und sauerstofffreiem Wasser Schwefelwasserstoff vorhanden, was meistens der Fall ist, so wird das Ferroion als Sulfid ausgefällt und gelangt, solange die Acidität nicht unter den Neutralpunkt sinkt, nicht mehr in Lösung. Eine Verarmung an Eisen müßte die Folge davon sein. Diese Verhältnisse hat *W. Ohle*³⁸ in Versuchen mit kalkreichem und kalkfreiem Wasser und Schlamm durchgeführt und weist auf das hohe Adsorptionsvermögen des Ferrihydroxydes im Stadium der Fällung für Phosphat, Nitrat und Ammoniak hin. Unsere Bestimmungen lieferten die in nachstehender Tabelle aufgeführten Werte:

Tabelle 30

| Tiefe | Eisen mg/l | | | | | | | | | |
|-----------|------------|-------|------|----|--------|------|--------|----|----|-------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 10. 1. 42 | — | 0,002 | — | — | 0,0035 | — | 0,0035 | — | — | 0,003 |
| 20. 3. 42 | 0,002 | — | 0,02 | — | — | 0,03 | — | — | — | 0,04 |

Es bliebe weitern Untersuchungen vorbehalten, abzuklären, ob dieses Element nicht als Minimumstoff auftreten könnte.

Zu *Beginn* der Sommerstagnation fanden wir in 1 m Tiefe den geringsten Wert von 0,002 mg/l und in der Tiefe 45 m den höchsten Wert von 0,04 mg/l, während wir am *Ende* der Sommerstagnation ungefähr zehnmal geringere Werte vorfanden, wiederum das Minimum an der Oberfläche, dann aber ziemlich ausgeglichene Werte bis zum Grunde.

9. Mangan

Bestimmung: Mit Perjodat und Tetramethyldiaminodiphenylmethan nach *J. Tillmans* und *Mildner*³⁹.

Das Mangan wird mit Perjodat in Braunstein übergeführt, welches in essigsaurer Lösung mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan einen blauen Farbstoff liefert, der kolorimetriert wird.

Das Mangan gleicht in bezug auf Vorkommen und chemische Eigenschaften dem besprochenen Eisen. Wie dieses, steht es in engster Beziehung mit Kohlensäure- und Sauerstoffhaushalt. Hinsichtlich Ausfällung als Sulfid in sauerstofffreiem, alkalischem Wasser stellt es sich in Gegensatz zum Eisen, indem wiederum *W. Ohle's* Lösungsversuche zeigten, daß der Mangangehalt konstant bleibt und kein Mangansulfid ausgefällt wird. Ein Aciditätsumschwung würde aber die Umkehrung der Verhältnisse zur Folge haben, wenn nicht Humuskolloide das Mangan auch bei einem pH wenig unter 7 in Lösung halten würden. *W. Ohle* verallgemeinert, indem er aussagt, daß der Quotient $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}}$ unter anaeroben Verhältnissen in kalkreichem Wasser < 1 und in kalkarmen Gewässern > 1 sein müßte.

Bei fortschreitender Eutrophierung würde der Eisengehalt des Sees ständig abnehmen, und der Schlamm würde nach Ausscheiden des Eisens aus dem Stoffkreislauf nicht mehr schwarz, sondern bräunlich werden.

Die durchgeföhrten Analysen zeigten Werte von 0 bis 1,0 mg/l.

Tabelle 31

| Tiefe | Mangan mg/l | | | | | | | | | |
|------------|-------------|---|----|----|----|------|-----|-----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 11. 10. 41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | 0,1 | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0 | — | — | 0 | — | 0,2 | — | — | 0,04 |
| 20. 3. 42 | 0 | — | 0 | — | — | Spur | — | — | — | 1,0 |

Allgemein kann nur eine Zunahme gegen den Grund des Sees hin konstatiert werden. An der Oberfläche konnte durchgehend kein Mangan gefunden werden, während wir z. B. zu Beginn der Sommerstagnation in der Tiefe 45 m den Wert 1,0 mg/l gemessen haben.

10. Nitrat

Bestimmung des Nitrations mit Phenoldisulfosäure in Anlehnung an die Methode von *Grandval* und *Lajoux*.

Dazu wurden 75 cm³ Originalseewasser durch D₁-Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur filtriert und in die Analyse genommen.

Das Nitrat im Seewasser entsteht bei Gegenwart von Sauerstoff durch nitrifizierende Bakterien aus dem bei Verwesung von pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen und Harnstoff entstandenen Ammoniak. Im Boden werden erhebliche Mengen von elementarem Stickstoff durch die Tätigkeit der Stickstoffassimilierenden Bakterien gebunden und dem pflanzlichen Stoffwechsel nutzbar gemacht. Der Stickstoff ist bekanntlich der wichtigste Baustein zum Aufbau von Protoplasma. Im Seewasser ist der gelöste anorganisch gebundene Stickstoff hauptsächlich als Nitrat vorhanden, weil sämtliche andern Stickstoffformen in dieses übergeführt werden. Das Nitrat ist begrenzender Faktor, der hauptsächlich die Produktion des Phytoplanktons regulieren wird. Das Nitrat ist in streng oligotrophen Gewässern von der Oberfläche bis zum Grunde ungefähr gleichmäßig verteilt vorhanden, kann aber in eutrophen Gewässern während der Sommerstagnation, wie *L. Minder*⁴⁰ im Zürichsee nachwies, im Epilimnion vollständig verbraucht werden. Minder weist auf die enge Beziehung von Kohlensäure- und Nitratgehalt und auf entgegengesetzten Verlauf der O₂-Kurve hin. Zunehmender Planktongehalt bewirkt Ansteigen der Sauerstoffwerte, in der Regel aber Abnahme der Kohlensäure- und Nitratwerte.

Die Produktion wird soweit getrieben, daß sowohl Kohlensäure als auch Nitrat aufgezehrt werden. Die Nachlieferung von Nitrat geschieht, des langsamem Abbaues der Pflanzenkörper wegen, erst wieder bei einsetzender Herbstteilzirkulation und Wintervollzirkulation. Eine spontane Anreicherung an Nitrat wird kaum eintreten.

«Im extrem eutrophen See, so schreibt *F. Ruttner*⁴¹, sind die Verhältnisse im Epilimnion ähnlich wie im oligotrophen Typus. Die Produktionsintensität des Phytoplanktons beeinflußt den Gehalt an Nitrat-Stickstoff. An der unteren Grenze der O₂-haltigen Zone im Hypolimnion muß auch der Nitratgehalt Null werden. Mit steigenden Tiefen nimmt dann der Ammoniakgehalt zu.»

Diese Ausführungen stellen sich in Gegensatz zu den Fest-

stellungen von *F. Gessner*⁴². Dieser berichtet, daß Nitrat im eutrophen See das ganze Jahr in geringen Mengen vorhanden ist und nur unter bestimmten Bedingungen oder zu bestimmten Zeiten ins Minimum gerät, wie z. B. bei der Produktion der Kieselalgen. Allgemein ist eine Vermehrung des Nitrates gegen die Tiefe festzustellen. Trotzdem die nitrifizierenden Bakterien gegen Sauerstoffmangel sehr empfindlich sind, läßt dies keinen Schluß zu, daß der eutrophe See nitratarm sein muß. Das Gegen- teil ist der Fall. Zum Vergleiche lassen wir unsere Befunde folgen:

Tabelle 32

| Tiefe | Nitrate mg/l | | | | | | | | | | m |
|------------|--------------|-----|------|-----|------|-----|-----|----|----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 11. 10. 41 | 0 | — | 0 | 0,2 | 0,4 | — | — | 0 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0,4 | — | — | 0,76 | — | 0,2 | — | — | — | 0,08 |
| 20. 3. 42 | 1 | — | 1,4 | — | — | 0,6 | — | — | — | — | 0,8 |
| 24. 9. 42 | 0,9 | — | 0,32 | — | — | 0,8 | — | — | — | — | 0,48 |

Unsere Untersuchungen zeigten Nitratwerte von 0 bis 1,4 mg/l. Am eindeutigsten zeigten die Werte von Beginn und Ende der Sommerstagnation 1942 die durchgehende Verbreitung des Nitrations von der Oberfläche bis zur Tiefe. Zu Beginn der Sommerstagnation fanden wir im Epilimnion Werte von 1 bis 1,4 mg/l Nitrat, während das Hypolimnion 0,6 bis 0,8 mg/l aufwies. Am Ende der Sommerstagnation wurden in 1 m Tiefe 0,9 mg/l und am Grunde 0,48 mg/l Nitrat gemessen. Die allgemeine Abnahme gegen die Tiefe ist ebenso augenfällig, wie die Verminderung des Nitratgehaltes im Epilimnion im Verlaufe der Sommerstagnation. Während dieser Periode war dieser wichtige Aufbaustoff des Phytoplanktons in den verfolgten Tiefen im Jahre 1942 nicht ins Minimum getreten, trotzdem die 30-m-Tiefe im Juli nur Bruchteile von mg/l Sauerstoff enthält. Die Resultate der Analysen vom 11. 10. 41 zeigten uns aber, daß das Epilimnion und das untere Hypolimnion frei von Nitraten waren. Die alsdann eintretenden Wasserverschiebungen während der Herbstvollzirkulation bewirkten, daß wieder Nitrat sowohl im Epilimnion als auch im Hypolimnion vorhanden war. Aus unsr wenigen Messungen, sowie aus den angeführten Berichten von *F. Ruttner* und *F. Gessner* ergibt sich also keine eindeutige Charakterisierung des Nitrathaushaltes.

11. Nitrit

Bestimmung nach Bujwid⁴³.

Das Auftreten von Nitrit an der Sauerstoffgrenze oder in jener Tiefe, in der das Ende des stärksten Sauerstoffschwundes liegt, wird von *H. Müller*⁴⁴ mit der Tätigkeit der denitrifizierenden und nitrifizierenden Bakterien erklärt. Unsere Analysen ergeben Spuren von Nitrit im Epilimnion und im unteren Hypolimnion.

Tabelle 33

| Tiefe | | Nitrit mg/l | | | | | | | | | |
|------------|------|-------------|------|----|------|----|----|-----|----|----|------|
| | | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| 11. 10. 41 | Spur | — | 0 | 0 | 0 | 0 | — | 0,3 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0 | — | — | 0 | — | 0 | — | — | — | Spur |
| 20. 3. 42 | 0 | — | 0 | — | — | 0 | — | — | — | — | 0 |
| 24. 9. 42 | Spur | — | Spur | — | Spur | 0 | — | — | — | — | Spur |

Zu Beginn der Sommerstagnation wurde kein Nitrit festgestellt, erst am Ende und zu Beginn der Teilzirkulation, auch zur Zeit der Winterstagnation am 10. 11. 42 fanden wir nur über dem Grund Spuren von Nitrit.

Im *Bodensee* liegen die Verhältnisse ähnlich. Das Nitrit wurde erst im Verlaufe der Sommerstagnation ausschließlich im Epilimnion und oberen Hypolimnion, oberhalb 30 m Tiefe, festgestellt. Es traten Konzentrationen von 0,5 bis 3,5 mg/l auf. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird nicht gegeben.

Im *Zürichsee* wurden keine Nitrite gefunden.

Es ist noch nicht abgeklärt, ob das Nitrit aus dem Nitrat oder Ammoniak reduziert respektive oxydiert wird; vermutlich ist beides möglich.

12. Ammoniak

Bestimmung: Das freie und gebundene Ammoniak wird mit einem Puffergemisch im Vacuum bei mäßig erhöhter Temperatur ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt.

In die Analyse wurden 5 cm³ eingeengtes Seewasser genommen.

Der Ammoniak ist als Stoffwechsel- und Zerfallprodukt der biozoenotischen Fauna und Flora als Indikator der sekun-

dären Verunreinigung und somit Eutrophierung bedeutungsvoll. Direkt oder auch auf dem Umwege wird Ammoniak inkarniert und hat somit auch Aufbaufunktionen.

Es ist zu erwarten, daß in Zeiten vermehrten Absterbens des Planktons, besonders in den Tiefen über dem Grunde, Ammoniak angereichert wird. In Vegetationsperioden wird der Stoffwechselammoniak dem zum Aufbau nötigen Ammoniak die Waage halten können, sodaß ein Gleichgewicht bestehen würde.

Tabelle 34

Ammoniak mg/l

| Tiefe | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | m |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|----|----|-----|
| 11. 10. 41 | 0,04 | — | 0,1 | 0,14 | 0,12 | — | — | 0,5 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | Spur | — | — | Spur | — | 0,05 | — | — | — | 0,7 |
| 20. 3. 42 | 0 | 0 | 0 | — | — | 0 | — | — | — | — | 3,0 |
| 24. 9. 42 | 0,02 | — | 0,02 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 3,2 |

Unsere Analysen zeigten Werte von 0 bis 3,2 mg/l Ammoniak. Zu Beginn der Sommerstagnation 1942 fanden wir allein über dem Grunde eine Konzentration von 3,0 mg/l Ammoniak. Am Ende der Sommerstagnation wurden im Epilimnion 0,02 mg/l, im Hypolimnion (25 m Tiefe) 0,04 mg/l und in der Tiefe 45 m 3,2 mg/l Ammoniak festgestellt. Die Analysen, die im Oktober des Vorjahres gemacht wurden, zeigen noch größere Ammoniakwerte. Im Epilimnion fanden wir 0,04 und 0,1 mg/l, im Hypolimnion 0,12, 1,4 und 0,5 mg/l; leider fehlt uns eine Analyse der Tiefe über dem Grunde. Zur Zeit der Wintervollzirkulation wurden im Epilimnion nur Spuren und im Hypolimnion 0,05 und 0,7 mg/l Ammoniak gefunden. Im Verlaufe der Sommerstagnation und noch während der Teilzirkulation fand sich in allen Schichten und besonders über dem Grunde Ammoniak.

Für den *Bodensee* (Obersee) melden *Elster* und *Einsele*³⁶ Konzentrationen von 0,015 bis 0,02 mg NH₄—N im Liter, und zwar für das ganze Vertikalprofil. Eine Schichtung konnte nie festgestellt werden. Für den Untersee (Bodensee) wurden je nach Beeinflussung der Probenahmestelle durch den Seerhein bis 0,085 mg/l, ausnahmsweise über dem Grunde 0,5 mg/l N (NH₄) nachgewiesen. Die Konzentrationsunterschiede zwischen Epilimnion und Hypolimnion sind nie groß.

Wesentlich andere Werte sind im mäßig eutrophen Schlein-

see von *W. Einsele* und *H. Vetter*⁴⁵ festgestellt worden. Während der Sommerstagnation blieb die Ammoniakkonzentration dauernd unter 0,1 mg/l N—NH₄. Im Frühjahr, während den Zirkulationen wurden auf dem ganzen Vertikalprofil 0,3 mg/l festgestellt. Im Gegensatz dazu stehen die Konzentrationen in den sedimentnahen Schichten des Hypolimnions. Die Konzentration des Ammoniaks nimmt mit dem Fortschreiten der Stagnation rapid zu. Gegen Ende der Sommerstagnation erreicht sie ihren maximalen Wert mit 4,3 mg/l N—NH₄.

Im Zürichsee wurden in 10 m Tiefe 0,2 mg/l als Maximalwert gemessen. Der Mittelwert wurde mit 0,06 mg/l angegeben. Diese Vergleiche zeigen, daß mit fortschreitender Eutrophierung die Ammoniakkonzentration im Hypolimnion zunimmt und mit dem fortschreitenden Sauerstoffmangel parallel verläuft. Die Regeneration der Nährstoffe für Pflanze und Tier verschiebt sich nach der reduktiven Seite.

13. Folinwert, Aminosäuren und ähnliche Stoffe

Die Bestimmung erfolgt mit dem Folin-Ciocalteu-Reagens. Eine Lösung von Phosphormolybdänwolframsäure wird von den im Seewasser vorhandenen Stoffen wie Aminosäuren, Harnsäuren usw. zu Molybdänblau reduziert. Dieses wird im Kolorimeter gegen ein Gemisch dieser Stoffe von bekanntem Gehalt verglichen.

Das Hygiene-Institut der ETH hatte in seinem Bericht über den Zürichsee vom Jahre 1936 die aminosäureähnlichen Stoffe bestimmt, die nach der Methode von *Folin* und *Ciocalteu* titriert werden. Diese wurden als Ersatz für den bisher üblichen «albuminoiden» Ammoniak als Beurteilungsfaktor aufgenommen. Der Folinwert Stickstoff wird als der eigentliche biologische Stickstoff hingestellt und gibt ein gutes Bild über den Eiweißaufbau und -Abbau im Seewasser.

Unsere Analysen zeigten Folinwerte von 0 bis 0,4 mg/l. Allgemein wurde am Ende der Sommerstagnation eine Vermehrung des Folinstickstoffes festgestellt. Die Schichtung war nicht besonders ausgeprägt, sodaß aus unseren Resultaten nur mit Vorsicht Schlüsse gezogen werden dürfen.

Tabelle 35 Folin-Wert (Aminosäuren und ähnliche Stoffe) mg/l

| Tiefe | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | m |
|------------|------|-----|------|------|------|------|------|------|----|----|------|
| 11. 10. 41 | 0 | — | Spur | 0,04 | 0,16 | — | — | 0,16 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0,2 | — | — | 0,24 | — | 0,24 | — | — | — | 0,08 |
| 20. 3. 42 | 0,12 | — | 0,12 | — | — | 0,12 | — | — | — | — | 0,28 |
| 24. 9. 42 | 0,2 | — | 0,3 | — | — | 0,3 | — | — | — | — | 0,40 |

Zu Beginn der Sommerstagnation fanden wir in allen verfolgten Tiefen bis zu 25 m 0,12 mg/l und über dem Grund 0,28 mg/l Folin-Stickstoff.

Am Ende der Sommerstagnation fanden wir in denselben Tiefen etwas erhöhte Werte. In 1 m Tiefe 0,2 mg/l, in 10 und 25 m 0,3 mg/l und über dem Grunde 0,4 mg/l.

Eine frühere Messung vom Oktober 1941 zeigte Spuren an der Oberfläche und Werte von 0,16 mg/l im Hypolimnion. Eine andere Messung vom Januar 1942 zeigte im Epilimnion und Hypolimnion, mit Ausnahme der Tiefe über dem Grunde, ähnliche Werte, wie unsere letzten Messungen am Ende der Sommerstagnation 1942 gezeigt hatten. Dieser Wert von 0,08 mg/l konnte ohne weiteres nicht gedeutet werden. Die Steigerung des Folinwertes muß mit dem vermehrten Abbau von organischer Substanz erklärt werden, der mit der intensivierten Produktion der Biozönose parallel verlief. Parallel und mit ähnlicher Gleichmäßigkeit wie die Folinwerte verliefen auch die Phosphatwerte während der Sommerstagnation. Im Gegensatz dazu stellten sich die Nitratwerte, die reziproken Verlauf nahmen.

Im *Zürichsee* wurden im Gegensatz zu unseren Resultaten große Schwankungen des Folinwertes gemessen. Der Minimalbefund wurde im Oktober 1931 mit 0,04 mg/l ob Grund und der Maximalwert am 17. 7. 31, in der Tiefe 20 m, mit 2,8 mg/l angegeben. Der Mittelwert von 0,25 mg/l würde ungefähr unserem Mittelwert entsprechen.

Die Folinwerte im *Hallwilersee*, als Ausdruck für den Gehalt an organischer Substanz, sind nicht zu unterschätzen.

14. Die Chloride

Bestimmung: Das Chlorion wird im konzentrierten Seewasser als Chlorsilber mit eingestellter Silbernitratlösung ge-

fällt und der Endpunkt der Titration mit Arsenatlösung festgestellt.

Das Chlorion fehlt bei der großen Verbreitung der Chloride kaum irgendwo. Der Chloridgehalt wird im Bericht über die «Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees 1929—1933» als Maßstab für die allgemeine Verunreinigung durch Abwasser aufgefaßt. Die Steigerung des Chloridgehaltes im Laufe der Zeit läßt auf eine Zunahme der Abwassermenge schließen. Minimal- und Maximalwert werden mit 0,7 bzw. 4,5 mg/l angegeben.

Tabelle 36

| Tiefe | Chlorid mg/l | | | | | | | | | m |
|------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | |
| 11. 10. 41 | 8,0 | — | 7,5 | 7,0 | 7,0 | — | — | 6,5 | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 8,0 | — | — | 7,5 | — | 7,0 | — | — | 7,0 |
| 20. 3. 42 | 7,0 | — | 6,5 | — | — | 7,0 | — | — | — | 6,5 |

Unsere Analysen zeigten mit Werten von 6,5 bis 8 mg/l eine auffallende Konstanz. Allgemein waren die Werte in der Tiefe etwas geringer.

Für den *Bodensee* fanden *H. J. Elster* und *W. Einsele*³⁶ in ihren Untersuchungen in den Jahren 1932—1936 Chloridgehalte nach nephelometrischer Schätzung von 0,8 mg/l. Diese Vergleichswerte des Bodensees und des Zürichsees veranschaulichen besonders eindringlich den hohen Chloridgehalt des Hallwilersees, der in unserem Falle mit Recht als Verunreinigungsindikator gewertet werden kann.

15. Phosphat

Bestimmung des Phosphations nach der «Molybdänblau»-Methode. Das Phosphation gibt mit Molybdänsäure und einem Reduktionsmittel unter Einhaltung bestimmter Bedingungen eine blau gefärbte Komplexverbindung, welche kolorimetriert wird.

Es wurde in die Analyse genommen: 10 cm³ eingeengtes = 500 cm³ Originalwasser.

Der Phosphor ist wie der Stickstoff ein lebensnotwendiger Aufbaustoff des Protoplasmas und befindet sich in jedem Gewässer, wenn auch nur in geringsten, kaum meßbaren Quantitäten.

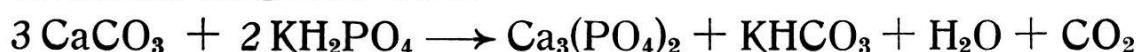
Selbst die geringsten Mengen können dem Plankton die Fortpflanzung sichern.

Die Herkunft des Phosphors als Phosphat ist weniger vielseitig als beim Stickstoff.

Außer durch die Vermittlung phosphathaltiger Gesteine kann Phosphat nur direkt oder indirekt von Organismen, entweder als Exkrement oder Abbauprodukt entstehen und in Lösung gehen. *F. Geßner*⁴⁶ berichtet, daß im oligotrophen Gewässer, wie Vättern-, Boden- und Hallstättersee, das Phosphation nur in geringen Spuren (weniger als 1 mg/m³) enthalten ist. Eine Zunahme wird erst über dem Grunde festgestellt.

Im eutrophen See fehlt das Phosphat während des größten Teiles des Jahres und steigt nur im Frühling für kurze Zeit an. Allgemein gilt nach *F. Geßner*, daß im eutrophen Seetyp im Epilimnion während der Hauptvegetationsperiode das Phosphat vollständig verschwunden ist. Diesen Feststellungen zufolge, mit Einbeziehung der Beobachtung am Nitrathaushalt, wird erklärt, daß das Phosphat in erster Linie die Produktion der Organismen begrenzt.

F. Geßner findet einen weiteren Grund für die Phosphorverarmung im Epilimnion; seine Untersuchungen auf der Donau zeigten, daß hinter Großstädten der Phosphatgehalt nicht, wie vermutet wird, ansteigt. Er nimmt an, daß das regenerierte Phosphat durch CaCO₃ als Trikalziumphosphat nach folgender Gleichung ausgefällt wird:



Es wird durch diese Erkenntnis darauf hingewiesen, daß durch die biogene Entkalkung im Epilimnion Phosphat ausgefällt werden kann.

Nach *W. Ohle*³⁸ und *Einsele*⁴⁷ können Phosphate durch Ferrihydroxyde adsorbiert oder als Ferriphosphat ausgefällt werden.

Für *L. Minder*⁴⁰ ist der hohe Phosphatgehalt des Zürichsees von 0,02 bis 0,7 mg/l an der Oberfläche hygienisch bedeutungsvoll. Der Phosphatreichtum wird nach Minder durch die Abwasser bedingt, denn reine Wasser enthalten praktisch keine Phosphate.

Tabelle 37

| Tiefe | Phosphate mg/l | | | | | | | | | | m |
|------------|----------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 11. 10. 41 | — | — | 0,2 | 0,6 | 0,8 | — | — | 0,7 | — | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0,6 | — | — | 0,6 | — | 0,6 | — | — | — | 0,7 |
| 20. 3. 42 | 0,2 | — | 0,19 | — | — | 0,6 | — | — | — | — | 0,8 |
| 24. 9. 42 | 0,25 | — | 0,25 | — | — | 0,5 | — | — | — | — | 1,0 |

Nun zeigten unsere Analysen Phosphatwerte von 0,2 bis 1,0 mg/l PO_4 . Zur Zeit der Wintervollzirkulation fanden wir eine gleichmäßige Verteilung von 0,6 mg/l, außer über Grund, wo 0,7 mg/l gefunden wurden.

Zu Beginn der Sommerstagnation war der Phosphatgehalt im Epilimnion auf 0,19 bis 0,2 mg gesunken und im Hypolimnion auf 0,6 bis 0,8 mg/l angestiegen.

Am Ende der Sommerstagnation war mit 0,25 mg/l im Epilimnion der Gehalt etwas angestiegen, ebenfalls über dem Grund, wo das Maximum von 1,0 mg/l festgestellt wurde.

Diese Resultate lassen eine gewisse Schichtung des Phosphates erkennen. Wohl war im Epilimnion, wahrscheinlich durch Konsumtion, der Gehalt gesunken, doch wurde die Organismenmenge durch diesen Nährstoff in ihrer Entwicklung nicht begrenzt.

Die Untersuchungen im *Bodensee*, wo praktisch niemals Phosphat nachgewiesen wurde, scheinen *L. Minders* Ansichten, daß Phosphat als Eutrophierungsindikator aufgefaßt werden soll, voll und ganz zu rechtfertigen.

Der Phosphatgehalt des Hallwilersees ist als reichliche Düngung aufzufassen und demzufolge als Produktionsfaktor nicht zu unterschätzen.

16. Sulfat

Bestimmung: Das Sulfation wird als Benzidinsulfat gefällt. Der auf Glasfiltertiegeln gesammelte Niederschlag wird mit 0,02 n Kalilauge titriert.

Der Verbrauch der Pflanze an Sulfat dürfte im Verhältnis zur vorhandenen Menge klein sein. Eine biogene Schichtung ist demzufolge nicht zu erwarten. In anderer Weise ist der Sulfatgehalt eines Sees bedeutungsvoll. Es wurde nämlich festgestellt, daß im allgemeinen nur jene eutrophen Seen im Hypolimnion

beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff enthalten, die reich an Sulfaten sind. Die im Eiweiß enthaltene Menge Schwefel wäre zu gering, um bei der Fäulnis eine Anreicherung an Schwefelwasserstoff zu verursachen, besonders dann, wenn keine Abnahme an Sulfaten in der Produktionsschicht festzustellen ist.

Der größte Teil des Schwefelwasserstoffes, der im unteren Hypolimnion gemessen wird, stammt vermutlich von der durch Bakterien verursachten Sulfatreduktion her.

Tabelle 38

| Tiefe | Sulfat mg/l | | | | | | | | | | m |
|-----------|-------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 10. 1. 42 | — | 5,3 | — | — | 6,9 | — | 7,3 | — | — | — | 6,7 |
| 20. 3. 42 | 7,8 | — | 6,9 | — | 5,3 | 6,8 | — | — | — | — | 5,0 |
| 24. 9. 42 | 7,2 | — | 6,9 | — | — | 6,2 | — | — | — | — | 4,2 |

Unsere Analysen zeigten Werte von 4,2 bis 7,8 mg/l. Das Epilimnion und das obere Hypolimnion sind ziemlich ausgeglichen, einen starken Abfall um zirka 1 mg/l zeigte die Tiefe 45 m (über Grund). Diese Erscheinung könnte gut mit der oben erwähnten Sulfatreduktion erklärt werden, insofern uns die Schwefelwasserstoffanalysen das Recht dazu geben.

17. Schwefelwasserstoff

Bestimmung: Für die Überprüfung an Ort und Stelle wurde das kolorimetrische Verfahren von *W. Winkler*⁴⁸ mit Kaliumantimonyltartrat angewendet.

Die Proben mit starkem Schwefelwasserstoffgehalt wurden mit der Methode von *Dupasquier-Frescenius*⁴⁹ analysiert und mit $1/100$ n Jodlösung titriert.

Der Schwefelwasserstoff kann nicht als Nährstoff im eigentlichen Sinne aufgefaßt werden. Er entsteht entweder beim reduktiven Abbau der toten Substanz durch anaerobe Bakterien im sauerstofffreien Wasser, oder durch Sulfatreduktion, wie schon beschrieben wurde. Ebenfalls von Bakterien wird Schwefelwasserstoff zu Sulfat oxydiert und der Biozönose nutzbar gemacht. In sauerstoffhaltigem Wasser ist Schwefelwasserstoff, der leichten Oxydierbarkeit wegen, nicht beständig. In den bodennahen Schichten unterliegt das Eisenion bei günstigen Bedingungen der Ausfällung als Eisensulfid. *W. Einsele*⁴⁷ findet,

daß die FeS-Bildung um so eher erfolgt, je höher der pH ist. Bei einem pH nahe oder unterhalb 7 kann bei auch noch so großem Schwefelwasserstoffgehalt kein Eisensulfid ausgefällt werden.

Leider erfolgten unsere Schwefelwasserstoffbestimmungen nur sporadisch, sodaß wir keine Zusammenhänge herstellen können.

Tabelle 39

| Tiefe | Schwefelwasserstoff mg/l | | | | | | | | | | m |
|-----------|--------------------------|---|----|----|----|----|------|------|-----|-----|---|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | |
| 70. 3. 42 | 0 | — | 0 | 0 | 0 | 0 | Spur | Spur | 1,2 | 3,0 | |
| 24. 9. 42 | 0 | — | 0 | — | — | 0 | — | — | — | 1,7 | |

Wir erwähnen lediglich, daß wir zu Beginn der Sommerstagnation noch Spuren bis in die Tiefe von 30 m feststellten, während über dem Grund die erhebliche Konzentration von 3 mg/l Schwefelwasserstoff beobachtet werden konnte. Am Ende der Sommerstagnation fanden wir lediglich über dem Grund den Wert von 1,7 mg/l Schwefelwasserstoff.

Im *Bodensee* wurde Schwefelwasserstoff nicht gefunden. Dagegen tritt er im *Zürichsee* zeitweilig auf, insbesondere nach der Sommerstagnation. Im mäßig eutrophen *Schleinsee* wurden von *W. Einsele* und *H. Vetter*⁴⁵ gegen Ende der Sommerstagnation maximal 0,9 mg/l Schwefelwasserstoff in 10 m Tiefe festgestellt. Im Jahre 1918 wurden von *A. Güntert* und *A. Brutschy*⁸ im *Hallwilersee* am Ende der Sommerstagnation in den bodennahen Schichten 0,3 bis 0,77 mg/l Schwefelwasserstoff gefunden. Die Bestimmungsmethode war im Prinzip dieselbe. Im weitern wird auf eine Analyse vom 14. 9. 18 hingewiesen, die 2,045 mg/l Schwefelwasserstoff feststellte. Wenn damals auf die Gefährlichkeit dieses Fischgiftes hingewiesen wurde, so müssen wir es heute umso eindringlicher tun, da sich der Schwefelwasserstoffgehalt um ein Vielfaches vergrößert hat.

18. Die Kieselsäure

Bestimmung: Kolorimetrisch nach Methode von *Urbach*⁵⁰.

Die Kieselsäure ist der Baustoff für das Gerüst und die Schalen der Diatomeen und Heliozoen. Damit wäre entsprechend den Vegetationsperioden der erwähnten Organismen eine ausgesprochene Schichtung zu vermuten.

Tabelle 40

| Tiefe | Kieselsäure mg/l | | | | | | | | | |
|------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 m |
| 11. 10. 41 | 2,4 | — | 1,6 | 5,0 | 4,8 | — | — | 7,0 | — | — |
| 10. 1. 42 | — | 0,5 | — | — | 0,4 | — | 0,6 | — | — | 1,2 |
| 20. 3. 42 | 2,2 | — | 2,2 | — | — | 2,4 | — | — | — | 12,0 |
| 24. 9. 42 | 0,2 | — | 0,5 | — | — | 0,8 | — | — | — | 1,4 |

Unsere Messungen zeigten ganz verschiedene Resultate. Es waren Übergänge von 0,2 auf 12,0 mg/l Kieselsäure vorhanden. Allgemein wurde festgestellt, daß zu Beginn der Sommerstagnation bis in die Tiefe von 25 m ausgeglichene Werte von 2,2 bis 2,4 mg pro Liter vorhanden waren, während die Tiefe 45 m 12 mg/l Kieselsäure enthielt.

Unseren Messungen vom 10. 1. 42 zufolge hätte um diese Zeit abermals eine Kieselalgenproduktion einsetzen müssen.

Am Ende der Sommerstagnation zeigten die gleichen Tiefen 0,2 bis 0,8 resp. 1,4 mg/l Kieselsäure.

Für den *Bodensee* (Obersee) werden zu Beginn der Sommerstagnation im Mittel zirka 1,5 mg/l Kieselsäure gemeldet. Die Abnahme während der Sommerstagnation betrug in den Tiefen 0 bis 5 m 1,2 mg/l, in 10 m Tiefe 0,5 mg/l und in 15 m Tiefe 0,2 mg/l.

*L. Minder*⁴⁰ stellte in seinen Messungen, die er innerhalb 30 Jahren ausführte, rund 2 bis 5 mg/l SiO₂ fest. Den niedrigsten Kieselsäurewert von 1,9 mg/l fand er vier Jahre nach der Invasion der *Tabellaria fenestrata*.

Im *Hallwilersee* ist der Gehalt an Silikat um zirka 50 % höher als im oben erwähnten Boden- und Zürichsee.

8. Schlammuntersuchungen

I. Allgemeines

Das Wasser ist der Lebensraum der Biozoenose. Neben dieses vom Leben beherrschte «Element» stellt sich das scheinbar durch wesenlosen Tod charakterisierte Sediment. Seitdem es *F. Nipkow*¹⁷ durch Hebung seiner Schlammprofile gelungen