

Zeitschrift: Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 160 (1980)

Teilband: Wissenschaftlicher Teil = Partie scientifique

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: 29.10.2025

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

Die 1815 gegründete Schweizerische Naturforschende Gesellschaft ist die älteste wissenschaftliche Dachgesellschaft der Schweiz. Ihr Ziel ist die Förderung und Entwicklung der exakten und Naturwissenschaften und deren Vertretung in der Öffentlichkeit. Den intensiven Gedankenaustausch zwischen Wissenschaftlern verschiedener Fachrichtungen fördert die SNG, indem sie Symposien durchführt oder unterstützt und publiziert. Das Jahrbuch, wissenschaftlicher Teil, ist die Fortsetzung der seit 1819 erschienenen Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Fondée en 1815, la Société helvétique des sciences naturelles est la plus ancienne organisation faîtière scientifique du pays. Elle a pour but l'encouragement et le développement des sciences exactes et naturelles, leur compréhension auprès du public et l'intensification des échanges entre scientifiques de diverses disciplines. Elle organise et soutient des symposia et en publie les actes. L'Annuaire, partie scientifique, remplace les Actes de la Société helvétique des sciences naturelles, publiés depuis 1819.

Das Bewegungsverhalten von Krebszellen

Peter Sträuli, Jahrespräsident

Winterthurer Naturforscher und Techniker vor 1850

Heinz Balmer

Die Relevanz von Lysimetern

Symposium der Schweizerischen Bodenkundlichen Gesellschaft
vom 17. Oktober 1980 in Winterthur

Elektrochemie und verwandte Probleme

Symposium der Schweizerischen Gesellschaft
für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
vom 17. Oktober 1980 in Winterthur



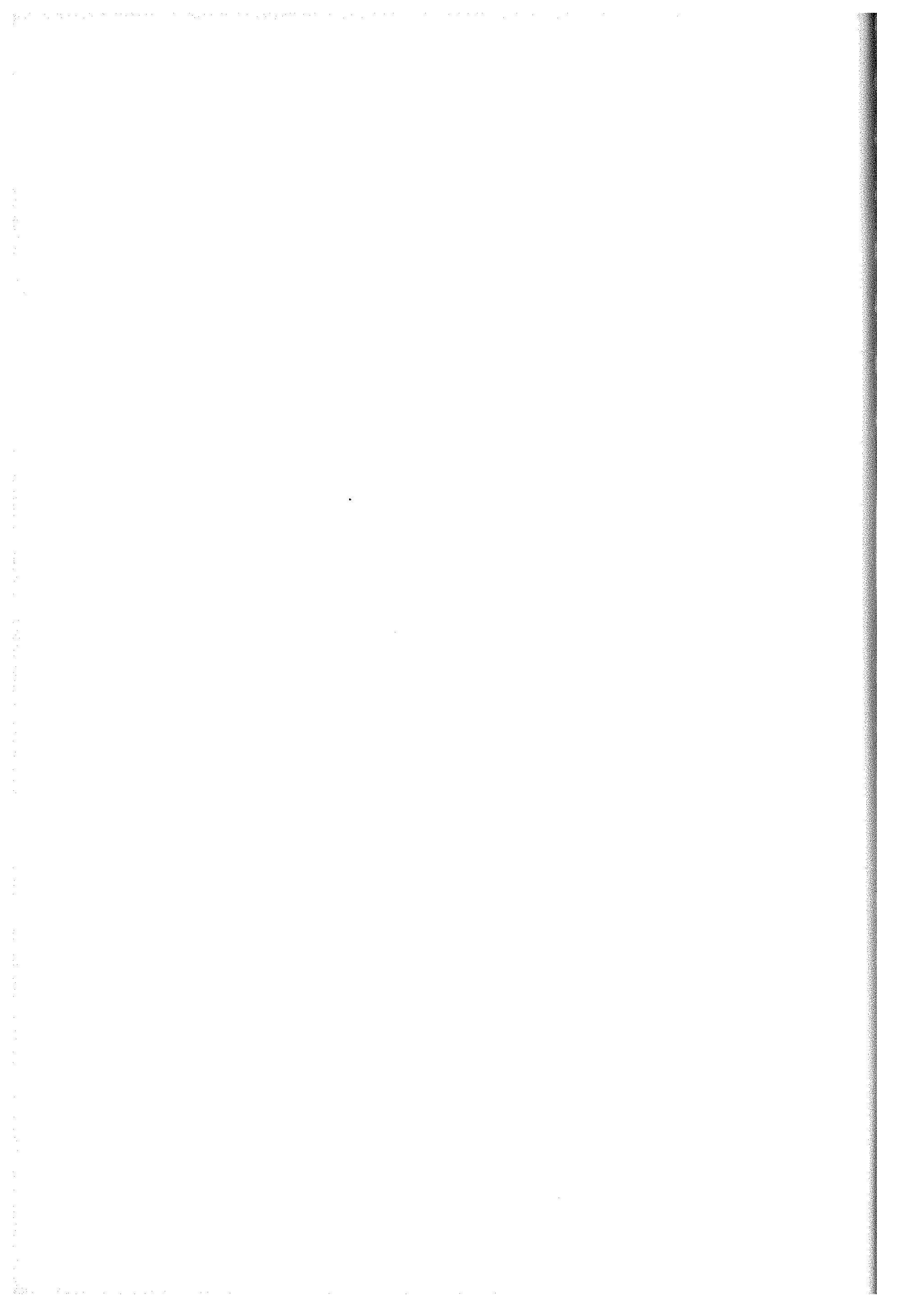
1980

Birkhäuser Verlag

Basel · Boston · Stuttgart

Die vorliegende Publikation ist urheberrechtlich geschützt.
Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten.
Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers
in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Mikrofilm oder andere Verfahren –
reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere Datenverarbeitungsanlagen,
verwendbare Sprache übertragen werden.

© 1982 Schweizerische Naturforschende Gesellschaft Bern
Printed in Switzerland by Birkhäuser AG, Graphisches Unternehmen, Basel
ISSN 0252/2969



Jahrbuch der SNG / Annuaire de la SHSN

1978

Gletscher und Klima / Glacier et climat

1981. 312 Seiten / pages. Broschur / broché

1979

Méthode et responsabilité / Methode und Verantwortung

1981. 112 pages / Seiten. Broché / Broschur

1980, Fasc. 1

Das Bewegungsverhalten von Krebszellen /

Winterthurer Naturforscher und Techniker vor 1850 /

Die Relevanz von Lysimetern /

Elektrochemie und verwandte Probleme

1981. ca. 180 Seiten / pages. Broschur / broché

1980, Fasc. 3

Wirbeltierzytogenetik / Cytogénétique des vertébrés

Cytogenetics of Vertebrates

1981. 86 Seiten / pages. Broschur / broché

~~SEG Schweiz 7: 160/1~~ SEG 1426a: 1980/1

DAS BEWEGUNGSVERHALTEN VON KREBSZELLEN

Peter Sträuli, Jahrespräsident

WINTERTHURER NATUR- FORSCHER UND TECHNIKER VOR 1850

Heinz Balmer

DIE RELEVANZ VON LYSIMETERN

Symposium der Schweizerischen Bodenkundlichen Gesellschaft
vom 17. Oktober 1980 in Winterthur

ELEKTROCHEMIE UND VERWANDTE PROBLEME

Symposium der Schweizerischen Gesellschaft
für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
vom 17. Oktober 1980 in Winterthur



Birkhäuser Verlag

Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden
Gesellschaft, wissenschaftlicher Teil
Annuaire de la Société Helvétique des Sciences
Naturelles, partie scientifique

1980/1

ETH-Bibliothek



EM000005952282

+SNG SHSN

Inhalt

Das Bewegungsverhalten von Krebszellen

Peter Sträuli	1
---------------------	---

Winterthurer Naturforscher und Techniker vor 1850

Heinz Balmer	19
--------------------	----

Die Relevanz von Lysimetern

Symposium der Schweizerischen Bodenkundlichen Gesellschaft vom 17. Oktober 1980 in Winterthur	43
--	----

Elektrochemie und verwandte Probleme

Symposium der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Elektro- chemie vom 17. Oktober 1980 in Winterthur	89
---	----

Nekrologe	133
------------------------	-----

Das Bewegungsverhalten von Krebszellen

Peter Sträuli

Nachträgliche Fassung des an der Jahresversammlung gehaltenen Vortrags.

Das Grundproblem: Die Ausbreitung des Krebses im Organismus

Zum Wesen der Krebszellen gehört in erster Linie die hochgradig gesteigerte und vom Organismus kaum mehr kontrollierte Teilungsaktivität. Damit ist aber die Bösartigkeit des Krebses noch nicht genügend erklärt. Entscheidend für das Schicksal des krebsbefallenen Körpers ist die Fähigkeit des Tumors, von seinem Entstehungsort aus zunächst in die umgebenden normalen Gewebe einzudringen (Penetration) und später unter Benutzung der Lymph- und Blutbahnen entfernte Organe zu besiedeln (Metastasierung). Die Ausbreitung im Körper, die das eigentliche Merkmal der Bösartigkeit des Krebses darstellt, beruht auf dem Zusammenwirken verschiedener Eigenschaften der Krebszellen, zu denen auch ein besonderes Bewegungsverhalten gehören kann. Seit langem ist den Pathologen bei der mikroskopischen Beurteilung von Gewebsproben aus der Randzone bösartiger Tumoren aufgefallen, dass sich einzelne Krebszellen gelegentlich an Stellen befinden, an die sie nur durch aktive Fortbewegung gelangt sein können. Für diese Annahme liefern die statischen histologischen Präparate allerdings nur Indizien, und als Beweis kann einzig die direkte Registrierung der wandernden Krebszellen mittels Mikrokinematographie im Zeitrafferverfahren gelten.

Die Abteilung für Krebsforschung am Institut für Pathologie der Universität Zürich beschäftigt sich mit der Ausbreitung des Krebses im tierischen und menschlichen Körper. Im Rahmen dieses Forschungsprogramms nimmt das Bewegungsverhalten von Krebszellen einen wichtigen Platz ein. Es

gehörte deshalb zu unseren Aufgaben, den Beweis für das Wandern dieser Zellen im Innern eines lebenden Gewebes anzutreten. Für dieses Projekt waren zwei wichtige Voraussetzungen zu erfüllen:

1) Geeignete Krebszellen mussten ausgewählt werden. Da eine technisch aufwendige Serie von Experimenten bevorstand, mussten die Zellen die zu untersuchende Eigenschaft, nämlich die Wanderungsfähigkeit, in ausgesprochenem Masse besitzen.

2) Ein vom Einfachen zum Komplizierten fortschreitender Arbeitsgang war zu entwerfen. Wir mussten die Krebszellen zuerst unter technisch leicht erfüllbaren Bedingungen kennenlernen, um uns dann über zunehmend komplexere (und damit auch naturnähere) experimentelle Stufen dem schwierigsten Teil, dem Bewegungsverhalten im lebenden Gewebe, zuzuwenden.

Bei der Auswahl der Krebszellen stellten wir eine Überlegung an, die sich nur teilweise als richtig erwies. Da die einzigen normalen Zellen, die im erwachsenen Organismus eine eindeutige Wanderungsfähigkeit entfalten, die weissen Blutkörperchen (Leukozyten) sind, nahmen wir an, dass dies auch für entartete Leukozyten, d.h. Blutkrebs- oder Leukämiezellen, zutreffen würde. Unter dieser Voraussetzung prüften wir verschiedene Arten von transplantablen Leukämien der Ratte. Dabei stiessen wir tatsächlich auf einen Blutkrebs, dessen Zellen sich durch eine besonders intensive Bewegungsaktivität auszeichneten, und diese Leukämie wurde denn auch unserem Projekt zugrunde gelegt. Daneben fanden wir aber eine andere Leukämie, deren Zellen sich fast gar nicht fortbewegten. Wir wissen heute von diesem zweiten Blutkrebs der Ratte, dass seine (verhältnismässig langsame) Ausbreitung in den Geweben und Organen in erster Linie durch den Schub und Druck der unablässigen Zellteilungen zustandekommt. Nach dieser uner-

warteten Feststellung filmten wir die Zellen von über 20 Leukämiepatienten und erfuhren auf diese Weise, dass es auch beim Blutkrebs des Menschen Fälle mit fortbewegungsaktiven und -inaktiven Zellen gibt. Die Unterschiede in den Ausbreitungstaktiken der Leukämien stehen in diesem Aufsatz nicht zur Diskussion. Vielmehr soll am Beispiel der von uns ausgewählten Rattenleukämie als einem Modellfall gezeigt werden,

welche Rolle das Bewegungsverhalten von Krebszellen spielen kann. Der Arbeitsgang, der unserer Fragestellung zugrundelag, ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

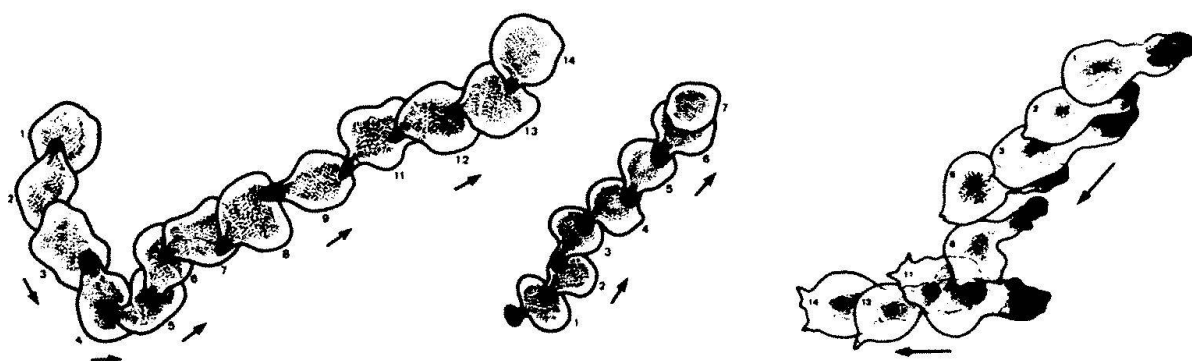
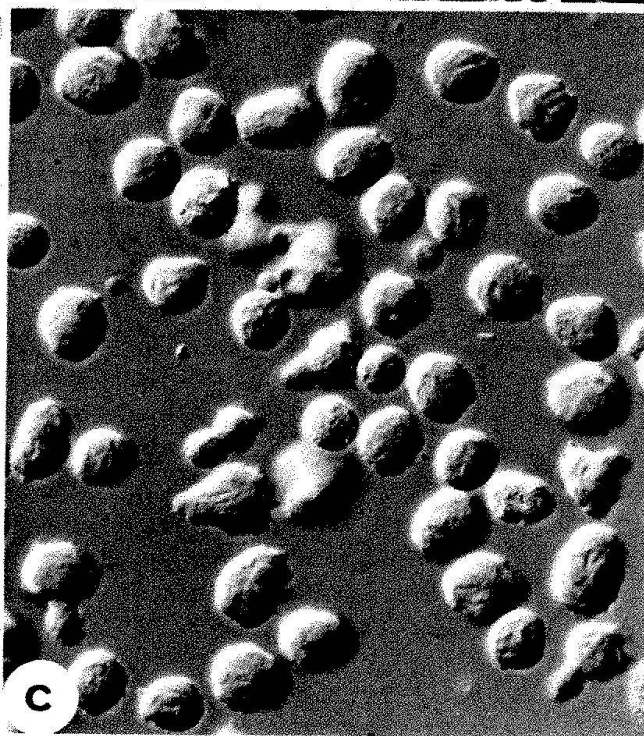
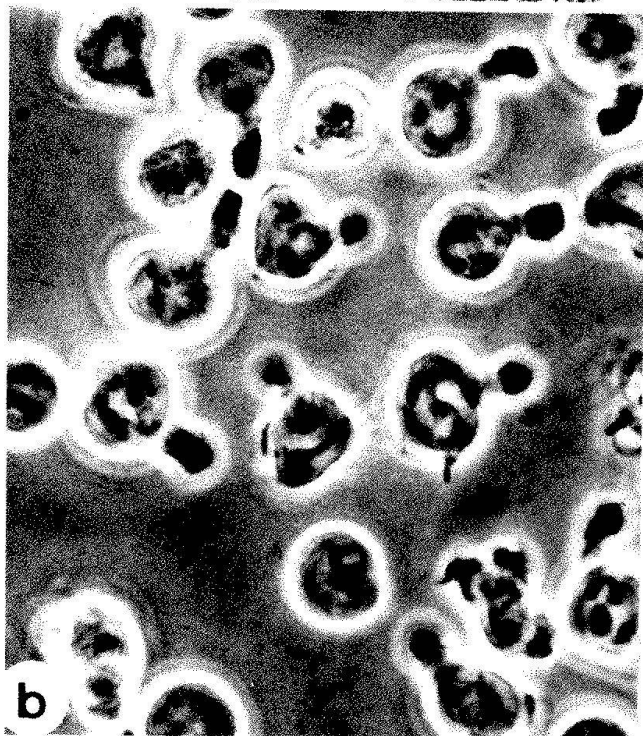
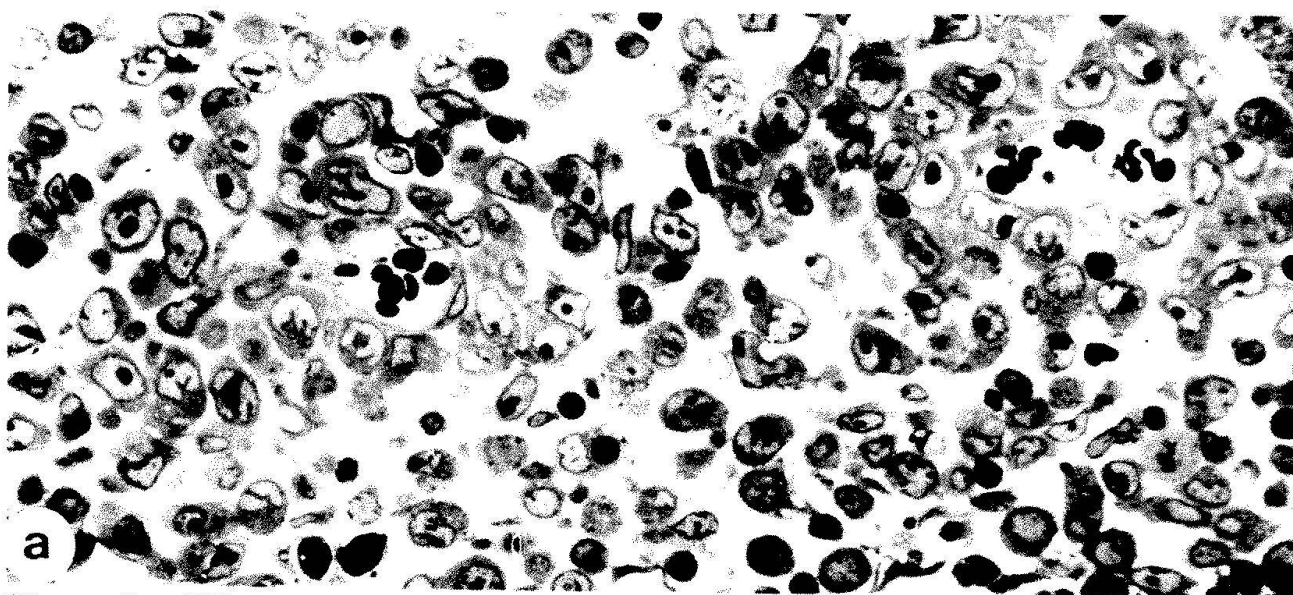
Die vier Phasen unserer Untersuchung sollen nun in Wort und Bild erläutert werden. Überall bestehen offene Fragen. Das unmittelbare Ziel, die Registrierung der Fortbewegung von Krebszellen in einem lebenden Gewebe, wurde jedoch erreicht.

Tab. 1

Experimentelle Anordnung	Untersuchungsmethoden	Angestrebte Informationen über Leukämiezellen
Leukämiezellen allein in Kulturkammern	Mikrokinematographie (Phasen- und Interferenzkontrast)	Art des Bewegungsverhaltens
	Raster-Elektronenmikroskopie	Zusammenhang zwischen Bewegungsverhalten und Zellgestalt
	Transmissions-Elektronenmikroskopie	Zusammenhang zwischen Bewegungsverhalten und innerer Zellorganisation
Leukämiezellen und abgeflachte Normalzellen in Kulturkammern	Mikrokinematographie (Phasen- und Interferenzkontrast)	Bewegungsverhalten und Zellgestalt bei Konfrontation mit normalen Zellen
	Raster-Elektronenmikroskopie	
	Reflexionskontrast-Mikroskopie und -Mikrokinematographie	Einfluss von Haftstrukturen (Adhäsionen) der normalen Zellen auf Bewegungsverhalten
Leukämiezellen und embryonale Organe in Kulturkammern	Raster-Elektronenmikroskopie (Vorgänge an der Oberfläche)	Verhalten an der Oberfläche und im Innern eines Organs aufgrund indirekter statisch-morphologischer Evidenz
	Schnitt-Histologie im licht- und elektronenmikroskopischen Bereich (Vorgänge in der Tiefe)	
Leukämiezellen und Mesenterium	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie	Verhalten an der Oberfläche und im Innern eines Organs aufgrund indirekter statisch-morphologischer Evidenz
a) in der Bauchhöhle		
b) in Kulturkammern	Mikrokinematographie	Bewegungsverhalten im Innern eines lebenden Gewebes

Abb. 1. Die Leukämie L-5222 der Ratte und ihr Bewegungsverhalten. a) Halbdünnschnitt von Leukämiezellen im lockeren Bindegewebe der Ratte. Von den normalen Strukturen sind nur zwei kleine Blutgefäße erkennbar. Die Leukämiezellen haben sich diffus im Gewebe verteilt und erscheinen im Schnitt teils rund, teils polarisiert. b, c) Filmaufnahmen lebender Leukämiezellen, b im Phasenkontrast, c im Interferenzkontrast. Im Gegensatz zum Schnitt sind hier die ganzen Zellen

abgebildet, und die beiden Hauptformen treten deutlich in Erscheinung. Die polarisierten Zellen sind lokomotorisch; der Schwanz zeigt immer nach hinten. d) Zeichnungen von kurzen Bewegungsphasen aus Zeitrafferfilmen. Die drei Leukämiezellen wanderten in den angegebenen Richtungen während 20–30 Minuten mit Geschwindigkeiten von 5–6 $\mu\text{m}/\text{Minute}$. Die Beibehaltung der polarisierten Form während der Fortbewegung geht aus derartigen Zeichnungen eindeutig hervor.



d

Das Bewegungsverhalten von Leukämiezellen

Die von uns verwendete transplantable Leukämie trägt die wissenschaftliche Bezeichnung L-5222 und wurde in dem Inzucht-Rattenstamm BD IX durch Injektion von Äthylnitrosoharnstoff erzeugt. In Tieren dieses Stammes – aber nicht in anderen Ratten – breitet sich die Leukämie nach anfänglicher Kolonisation von Knochenmark und Milz auf die meisten übrigen Organe aus. An manchen Stellen, z.B. im lockeren Bindegewebe, kommt es dabei zu einer diffusen Durchsetzung mit einzelnen Leukämiezellen, und bei Betrachtung eines histologischen Präparates (Abb. 1a) drängt sich die Annahme auf, dass im Leben ein grosser Teil dieser Zellen in Bewegung begriffen war. Um diese Annahme zu beweisen, begannen wir mit Untersuchungen ausserhalb des Körpers, «im Glase» (in vitro). Als Ausgangsmaterial dienten uns dabei Leukämiezellen, die sich in der Bauchhöhle von Wirtstieren vermehrt hatten.

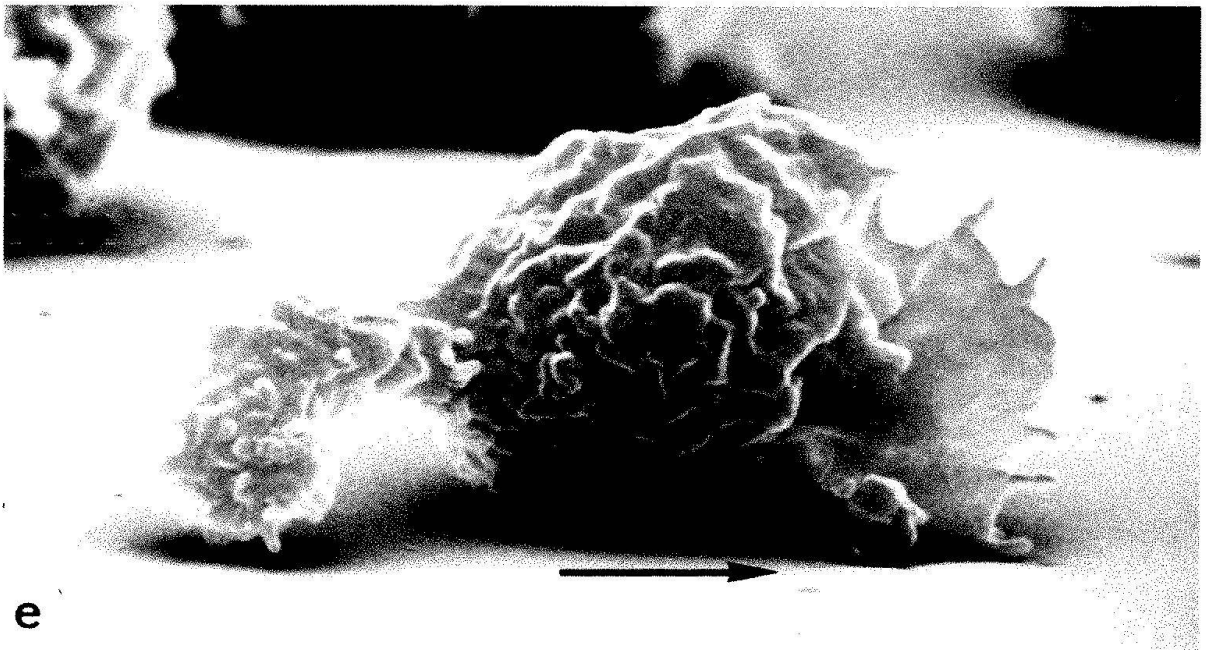
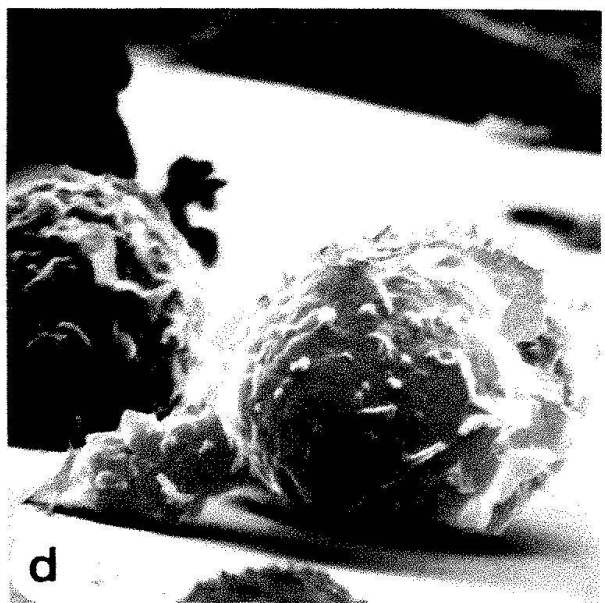
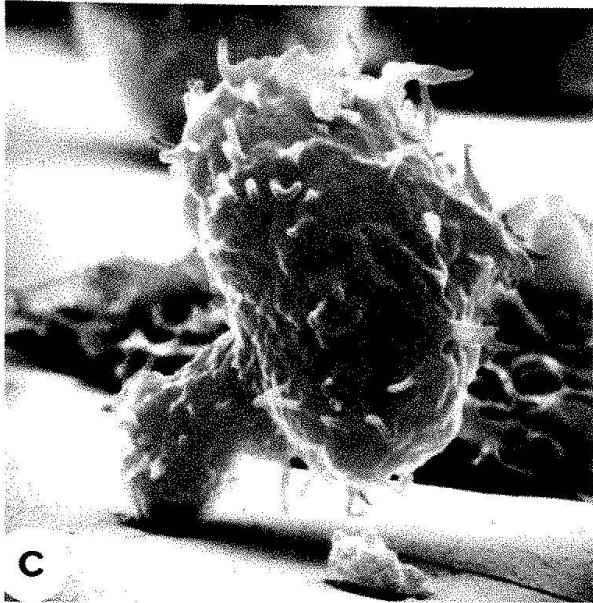
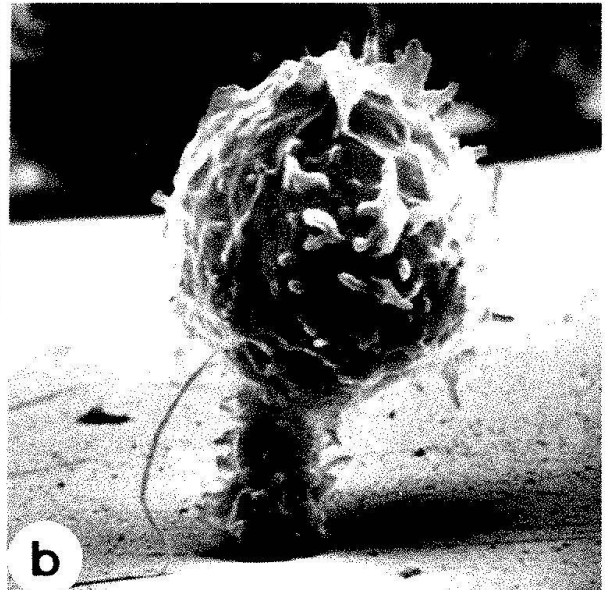
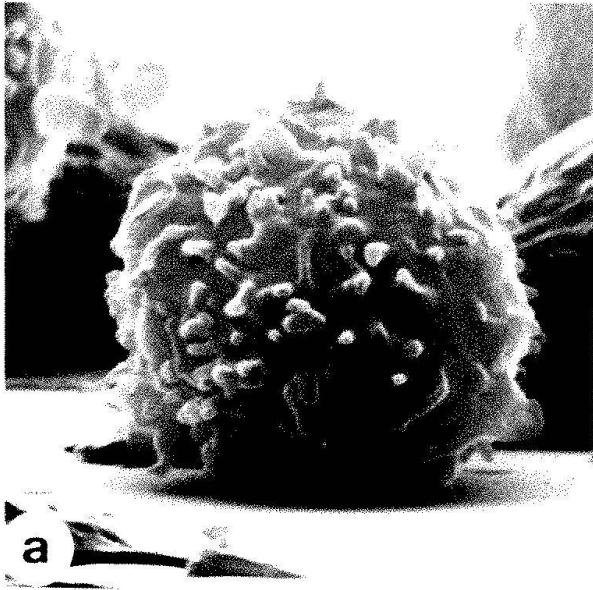
Leukämiezellen unter sich

In einer geeigneten Nährlösung können L-5222-Zellen in Zellkulturkammern während vieler Stunden in voller Aktivität erhalten werden. Geduldige direkte Beobachtung mittels Phasenkontrast- oder Interferenzkontrastoptik, vor allem aber Zeitraffer-Mikrokinematographie unter den gleichen Bedingungen liessen als auffälligsten Ausdruck dieser Aktivität das lebhaftes Herumwandern vieler Leukämiezellen erkennen. Es zeigte sich bald, dass alle in Fortbewegung (Lokomotion) befindlichen Zellen ausnahmslos an ihrem Hinterende einen auffälligen Fortsatz besaßen, während sich am Vorderende, viel weniger deutlich erkennbar, schleierartige Gebilde bewegten. Oft beobachteten wir Zellen mit der gleichen Gestalt, die mit ihrem Fortsatz auf der Unterlage oder an anderen Zellen hafteten; im letzteren Falle liessen sie sich gelegentlich während einiger Zeit mitschleppen, um dann ihre eigene Fortbewegung wieder aufzunehmen. Neben diesen ein Vorder- und Hinterende aufweisenden (polarisierten) Zellen enthielten die Kammern immer auch kugelige Zellen, die sich nie fortbewegten. Übergänge von der polarisierten in die kugelige Form und damit

von der Bewegung in die Ruhe und umgekehrt liessen sich mikrokinematographisch verfolgen, wobei auch das Verschwinden und Wiederauftreten des Schwanz- bzw. Fussfortsatzes registriert werden konnte. Die beiden vorherrschenden Gestalten der L-5222-Zellen, wie sie in unseren Filmen in Erscheinung treten, sind in Abb. 1b und c erkennbar.

Durch graphische Auswertung von Zeitrafferfilmen gewannen wir eine genauere Vorstellung von der Fortbewegung der L-5222-Zellen. Trotz ständiger leichter Schwankungen der Zellgestalt wird die Polarisierung streng aufrechterhalten, auch beim Richtungswechsel. Die Zeichnungen erlauben die ungefähre Bestimmung der Wandergeschwindigkeit (Abb. 1d). Häufig liegen die Werte bei 4–6 $\mu\text{m}/\text{Minute}$, was weit unterhalb der Grössenordnung der Leistung normaler Leukozyten (bis 30 $\mu\text{m}/\text{Minute}$) liegt. Als sehr aufschlussreich erwies sich die Kombination der Mikrokinematographie mit der Raster-Elektronenmikroskopie. An den in der Kulturkammer fixierten Zellen werden, gewissermassen als Momentaufnahmen, Einzelheiten der Form erkennbar, die auf die Bewegungsaktivität der Zellen im Augenblick der Fixation bezogen werden können. So lassen sich mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie am Vorderende der lokomotoriven Leukämiezellen segelartige Membranen in mannigfaltiger Anordnung unterscheiden. Aus der Durchsicht einer grossen Zahl von Rasterbildern konnten wir auch eine Vorstellung entwickeln über den Übergang des Ruhezustandes (Zelle ohne Fortsatz auf der Unterlage haftend) in die Lokomotion. Zuerst polarisiert sich die Zelle, indem sie gegen die Unterlage zu einen Fortsatz ausbildet, und auf diese Weise ihren Körper emporhebt. Die solide Befestigung des als Stiel oder Fuss dienenden Fortsatzes am Glas erlaubt es dann der Zelle, ihren

Abb. 2. Dynamische Morphologie von L-5222-Zellen. Die Reihenfolge der rasterelektronenmikroskopischen Bilder vermittelt einen Eindruck vom Übergang der Zellen aus der Ruhe (a) in die Fortbewegung (e). Während der Senkung des Zellkörpers (b–d) treten am Vorderende der Zellen membranartige Fortsätze auf. (Abb. 2b–e aus Felix et al., Dynamic Morphology of Leukemia Cells, 1978, mit Erlaubnis des Springer-Verlags.)



Körper so lange zu senken, bis er mit der Unterlage in Kontakt gelangt. Während dieser Beugung entstehen am zukünftigen Vorderende die membranartigen Fortsätze; ihnen fällt also anscheinend bei der bevorstehenden Fortbewegung eine bestimmte Rolle zu. Umgekehrt verliert der Fuss nach dem Start an funktioneller Bedeutung: seine Befestigung am Substrat löst sich, worauf er in unterschiedlicher Haltung, gelegentlich sogar nach oben geschlagen, von der Zelle als Schwanz mitgeführt wird. Einige Stadien dieses mutmasslichen Ablaufs sind in Abb. 2a-e zu sehen.

Ganz allgemein sind das Bewegungsverhalten von Zellen und die damit eng koordinierten Gestaltsänderungen an Organellen gebunden, die aus den für Antriebs- und Skelettfunktionen spezialisierten Proteinen bestehen. Mit der Analyse dieser Strukturen in den Leukämiezellen stehen wir noch am Anfang; die methodischen Schwierigkeiten sind hier viel grösser als bei den üblicherweise untersuchten Bindegewebs- und Epithelzellen. Immerhin konnten wir das Vorhandensein der einschlägigen Zellorganellen, nämlich der Mikrofilamente, 10-nm-Filamente und Mikrotubuli, grundsätzlich nachweisen (Abb. 3a-d). Bis zu den funktionellen Zusammenhängen sind wir jedoch noch nicht vorgedrungen. Zur Zeit wissen wir noch nicht einmal, in welchem Ausmass die genannten Organellen auch in den für die Bewegungsmechanik zweifellos bedeutsamen Membranen am Vorderende der lokomotiven Leukämiezellen vorkommen.

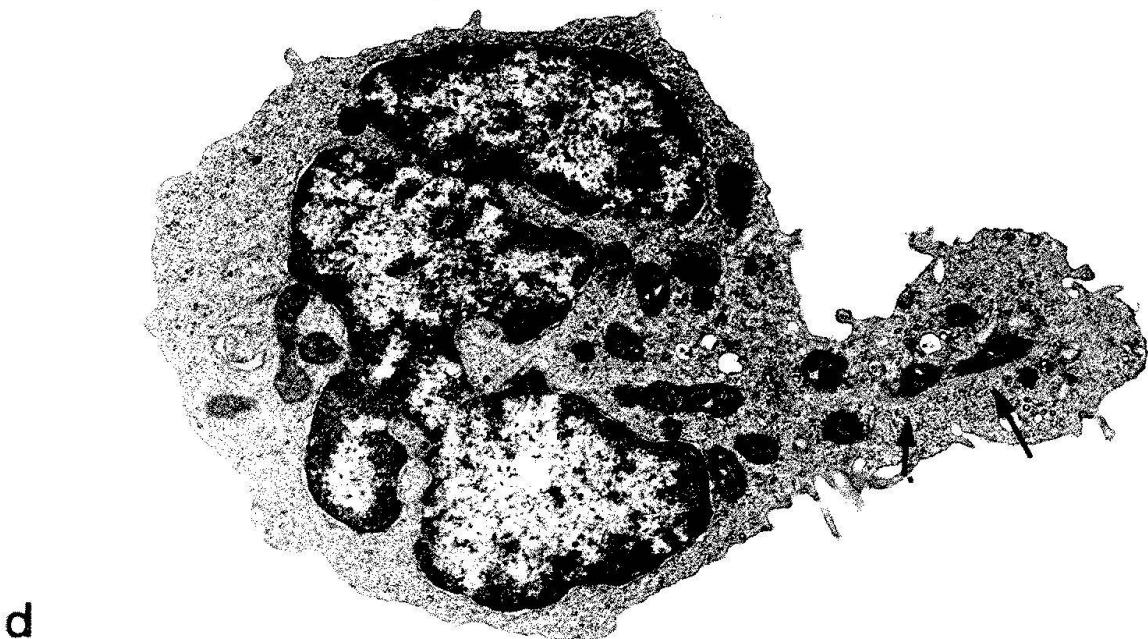
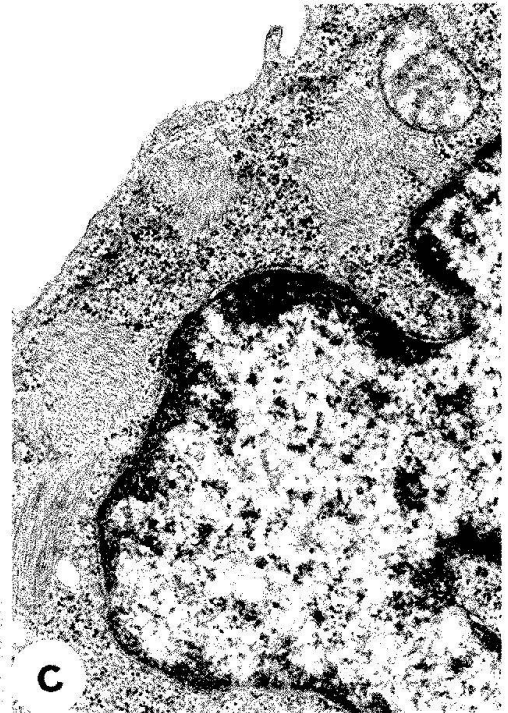
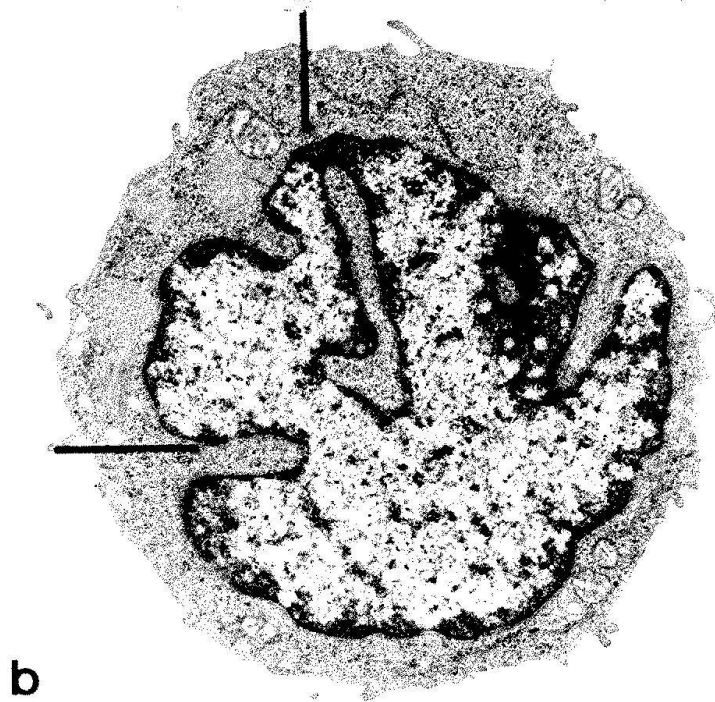
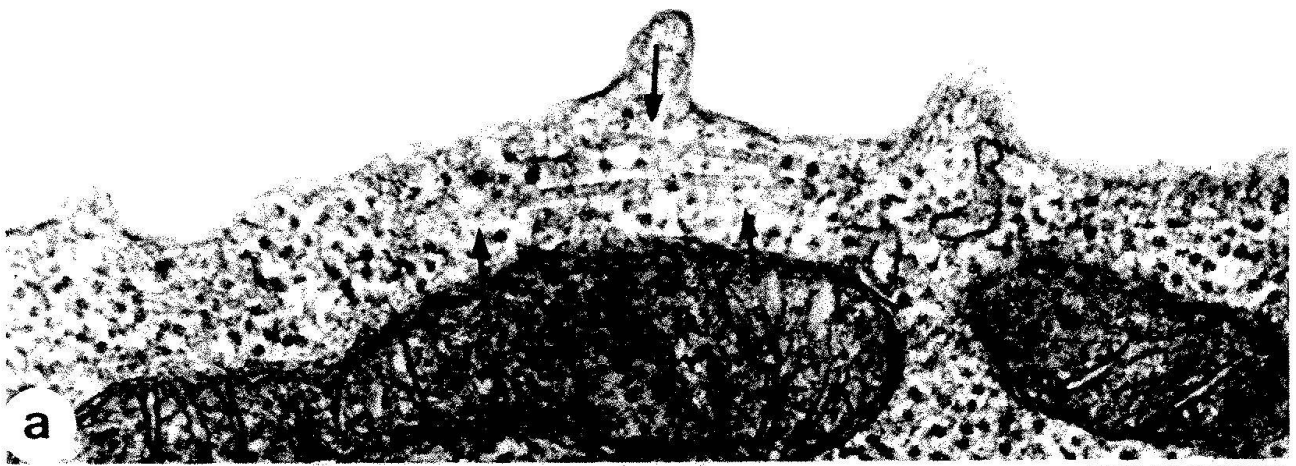
Es war naheliegend, die Kombination von Mikrokinematographie und Raster-Elektronenmikroskopie, von uns als dynamische Morphologie bezeichnet, auch auf menschliche Leukämiezellen anzuwenden. Die Beispiele der Abb. 4 zeigen die weitgehende morphologische Verwandtschaft von menschlichen Leukämien mit der Rattenleukämie L-5222. Wie weit sich diese Übereinstimmung über die dynamische Morphologie hinaus erstrecken würde, wissen wir nicht. Zwar würden sich weitere Teile unseres Arbeitsplanes für das Studium menschlicher Leukämien eignen, doch ist die Beschaffung einheitlicher Leukämiezellen vom Menschen naturgemäss sehr viel schwieriger als bei der Ratte.

Leukämiezellen begegnen normalen Zellen

Im bisherigen Arbeitsgang waren die Leukämiezellen unter sich – sie begegneten höchstens gelegentlich einem aus der Bauchhöhle mitübertragenen Leukozyten. Unsere nächste Fragestellung betraf nun das Verhalten der Leukämiezellen in Gegenwart von normalen Zellen. Bindegewebs- und Epithelzellen flachen sich unter den Bedingungen der Zellkultur ab. Wir machten von dieser Eigenart Gebrauch und brachten Leukämiezellen in Kulturkammern mit abgeflachten Bindegewebszellen (Fibroblasten) in Kontakt. Unsere Filme zeigten etwas sehr Auffälliges: die Leukämiezellen sammelten sich innerhalb der Konturen der Fibroblasten an und wanderten in diesem Bereich lebhaft umher. Sie veränderten dabei ihre durch den Phasenkontrast bedingten optischen Eigenschaften in einem Sinne, der eine Abflachung der Zellen nahelegte (Abb. 5a). Der sehr dünne Zelleib der Fibroblasten erlaubte keine Entscheidung über die Etage, in der sich die Leukämiezellen bewegten: ober- oder unterhalb der normalen Zellen. Die Raster-Elektronenmikroskopie lieferte dann aber Momentaufnahmen von Leukämiezellen in lokomotiver Gestalt, die ohne Zweifel gerade im Begriffe waren, unter den Rand von Fibroblasten zu schlüpfen (Abb. 5c, d). Den endgültigen Beweis für die Lokalisation der etwas abgeplatteten Leukämiezellen unterhalb der normalen Zellen erbrachten dann elektronenmikroskopische Aufnahmen senkrechter Schnitte (Abb. 5e).

Was den engen Raum zwischen Fibroblasten und Glasboden der Kulturkammern für die Leukämiezellen so anziehend macht, ist uns vorderhand unbekannt. Hingegen machte

Abb. 3. Einige Hinweise auf das Zytoskelett von L-5222-Zellen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten. *a)* Partie nahe der Zelloberfläche. Die grossen dunklen Körper sind Mitochondrien. Mikrofilamente bilden unmittelbar unter der Zellmembran ein feines Geflecht, das kaum zu erkennen ist. Hingegen sind Mikrotubuli (Pfeile) gut sichtbar. *b-d)* 10-nm-Filamente kommen in runden Zellen in auffälligen dicken Bündeln vor *b)*; stärkere Vergrösserung des bezeichneten Ausschnittes in *c)*. Im Gegensatz dazu treten diese Filamente in polarisierten Zellen ausschliesslich im Schwanz und nur als Einzelelemente oder kleine Bündel auf (*d*, Pfeile).



uns dieses Modell auf einen für die leukämische Infiltration allgemein bedeutsamen Umstand aufmerksam, nämlich auf die Überwindung von Hindernissen durch lokomotive Zellen.

Die abgeflachten Bindegewebszellen sind auf der Unterlage gut befestigt. Dies wird erkennbar bei Anwendung der Reflexionskontrast-Mikroskopie, eines optischen Verfahrens, welches die Abstände zwischen der Unterseite einer Zelle und dem Glas in Tönen zwischen Schwarz und Weiss darstellt. Wo die Distanz am geringsten und damit aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Adhäsion am stärksten ist, besteht ein schwarzes Muster. Etwas grössere Abstände, wie sie z. B. bei der Fortbewegung von Zellen vorherrschen müssen, sind in Grautönen ausgedrückt, während noch grössere Distanzen in Weiss erscheinen. Abgeflachte Fibroblasten besitzen im Reflexionskontrast eine charakteristische Zeichnung aus kürzeren und längeren schwarzen Streifen auf weissem Grund. Offenbar weist die Unterseite dieser Zellen zahlreiche Rippen auf, die der Anheftung am Substrat dienen. Die Anordnung dieser Rippen ist so dicht, dass es für die Leukämiezellen nicht möglich wäre, sich in den Zwischenräumen zu bewegen. Im Reflexionskontrast ist nun deutlich zu sehen, dass die lokomotiven Leukämiezellen von einer breiten Zone umgeben und begleitet werden, in der jegliche Adhäsionen des Fibroblasten fehlen (Abb. 5b). Dies bedeutet, dass die normale Zelle so stark hochgehoben ist, dass überhaupt keine Reflexionswirkung mehr zustandekommt, und steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Befunden im Vertikalschnitt. Ohne Zweifel sind also die Leukämiezellen imstande, die ihre Fortbewegung störenden Adhäsionsstellen der Fibroblasten buchstäblich aus dem Wege zu schaffen. Wie sie dies bewerkstelligen, wissen wir nicht. Theoretisch kommt ein Aufsprengen durch den Lokomotionsdruck oder eine enzymchemische Einwirkung in Frage. Eine nachhaltige Störung der normalen Zelloberfläche ist mit der Lösung der Adhäsion nicht verbunden, denn hinter den wandernden Leukämiezellen wird das Haftmuster rasch wiederhergestellt. Eine physikalische Einwirkung erscheint deshalb wahrscheinlicher, und damit taucht auch die Frage auf, ob bei der Wanderung von Krebszellen in der drei-

dimensionalen Struktur eines lebenden Gewebes etwas Ähnliches vorkommt.

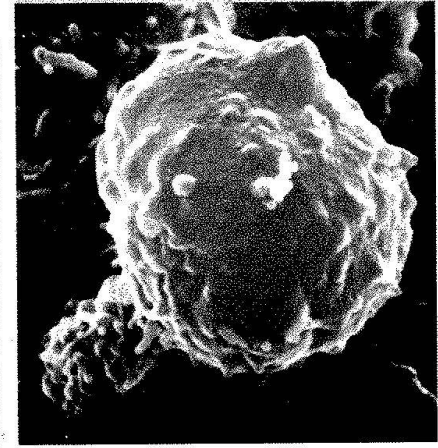
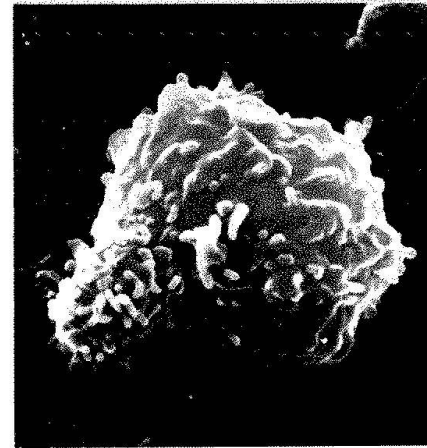
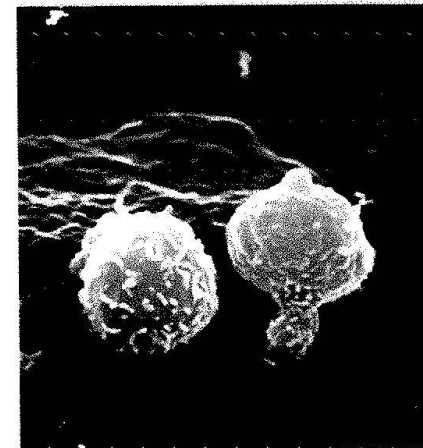
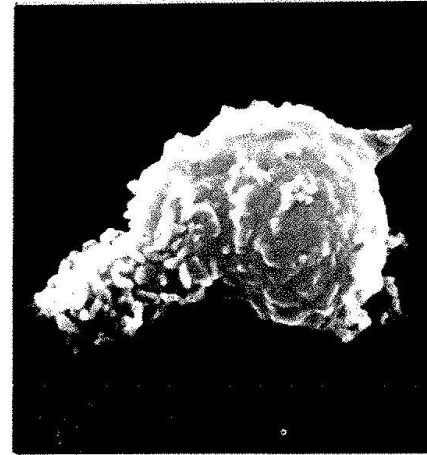
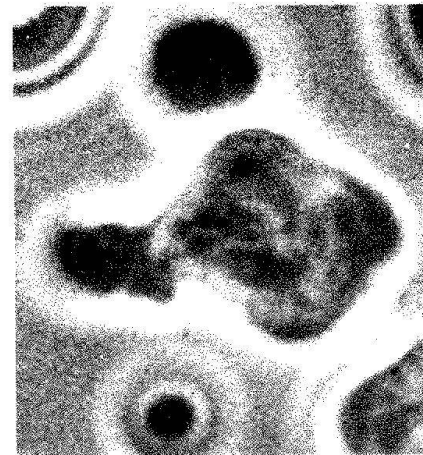
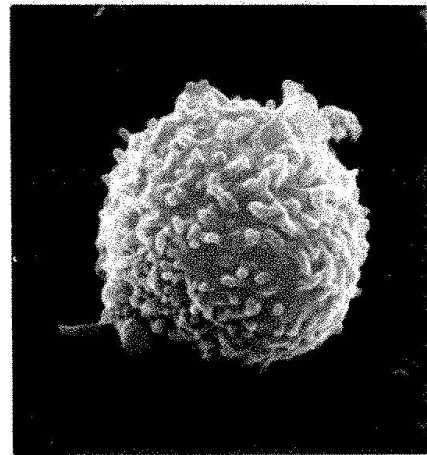
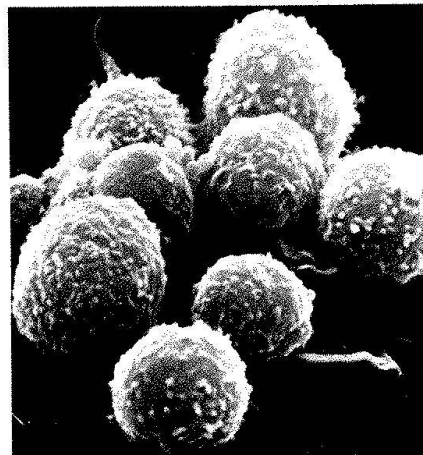
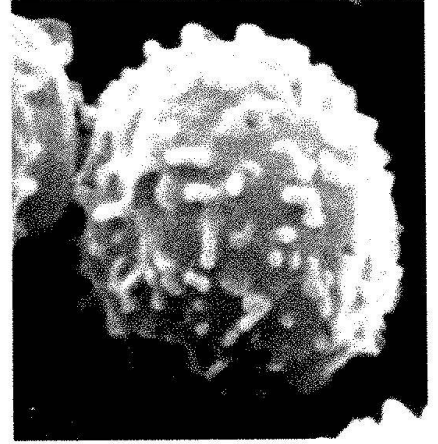
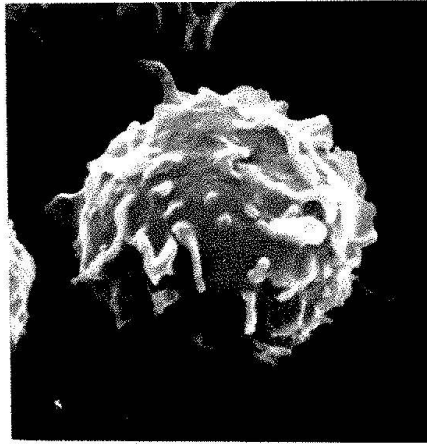
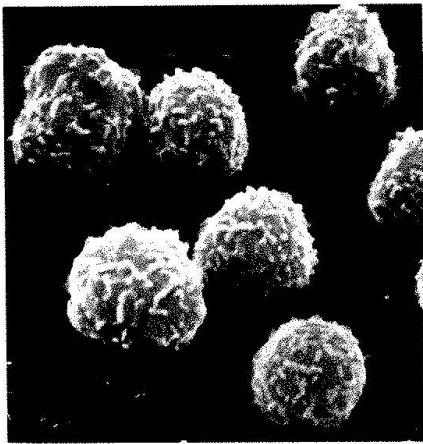
Leukämiezellen dringen ins Gewebe ein

Unser nächster Schritt galt dem Verhalten der Leukämiezellen in einer natürlichen Umgebung, nämlich in einem kultivierten Organ. Für diesen Zweck sind embryonale Organe am besten geeignet, und wir verwendeten deshalb kleine Gewebswürfel aus der Vorniere des Hühnerembryos. Dieses Material ist allerdings nicht durchsichtig und schliesst damit die Mikrokinematographie aus. Dafür hat es den Vorteil der kleinen Dimensionen: die Organfragmente können vollständig in Schnittserien zerlegt und auf diese Weise einer lückenlosen mikroskopischen Beurteilung unterworfen werden. Diese Auswertung ergibt zwar nur indirekte Hinweise auf die stattgefundenen Prozesse; aufgrund der vorangegangenen Untersuchungsschritte sind wir jedoch imstande, aus der Form der Leukämiezellen ihre Aktivität im Augenblick der Fixation abzuleiten und damit die statischen Befunde gedanklich zu beleben. Noch ausgesprochener trifft dies für die Vorgänge an der Oberfläche zu, da hier auch die Raster-Elektronenmikroskopie eingesetzt werden kann.

An den aus der Vorniere herausgeschnittenen Gewebswürfeln spielt sich unter Organkulturbedingungen zunächst eine Kapselbildung ab, an der sich alle an den Schnittflächen vorhandenen Zellen beteiligen. Wir räumten diesem Prozess 24 Stunden ein und hatten es nach dieser Frist mit Miniaturorganen zu tun, deren Inneres aus Vornierenkanälchen und einem lockeren Zwischengewe-

Abb. 4. Dynamische Morphologie menschlicher Leukämiezellen. Beispiele aus vier Populationen (von vier Patienten). Die Zellen der oberen beiden Reihen (akute und chronische lymphatische Leukämie) sind sämtlich kugelig und nichtlokomotiv. Die unteren beiden Reihen (akute lymphatische Leukämien) zeigen zur Hauptsache polarisierte lokomotive Zellen. In der zweituntersten Reihe ist die Übereinstimmung der Zellgestalt in der Phasenkontrast- und Rasterelektronenmikroskopie gut zu erkennen. Man beachte die Ähnlichkeit zwischen diesen menschlichen Leukämiezellen und den Zellen der L-5222-Rattenleukämie.

(Aus Haemmerli et al., *Dynamic morphology of human lymphoid leukemias*, in *Recent Results of Cancer Research* Vol. 64, 1978, mit Erlaubnis des Springer-Verlags.)



be bestand. Nun setzten wir die Leukämiezellen zu und führten in regelmässigen Abständen die geschilderten morphologischen Untersuchungen durch. Wir stellten fest, dass schon nach 2 Stunden das Eindringen der Leukämiezellen begonnen und nach 12 Stunden bis ins Zentrum der Gewebswürfel geführt hatte. Im Frühstadium waren an der Oberfläche sowohl im Schnitt wie im raster-elektronenmikroskopischen Bild runde und polarisierte Leukämiezellen zu sehen, und von den letzteren erweckten manche, mit nach obenweisendem Fortsatz und bereits ein wenig ins Gewebe eingesunkenem Körper, den Eindruck des Vorrückens in die Tiefe (Abb. 6a–d). In späteren Stadien waren die Gebiete zwischen den Kanälchen übersät mit Leukämiezellen. Dabei dienten offenbar die in der Vorniere vorhandenen gefässartigen Buchten als eine Art Ruheplätze, denn hier herrschten eindeutig die runden Zellformen vor. Im lockeren Bindegewebe dagegen waren die Leukämiezellen meistens mehr oder weniger langgezogen, was wir als Anpassung der lokomotiven Zellen an die Struktur der Umgebung deuten (Abb. 6e, f). Für ein Eindringen der Krebszellen in die Vornierenkanälchen ergaben sich keine Anhaltspunkte. Wir konnten jetzt trotz der beschränkten Aussagemöglichkeiten dieses Modells die Aussage machen, dass L-5222-Zellen in kurzer Zeit ein für sie zugängliches Gewebe (lockeres Bindegewebe, aber offenbar nicht Epithelgewebe) mit Hilfe ihrer Eigenbeweglichkeit infiltrieren können. Umso dringender erschien uns nun der direkte mikrokinematographische Nachweis der Lokomotion der Krebszellen im Innern eines lebenden Gewebes.

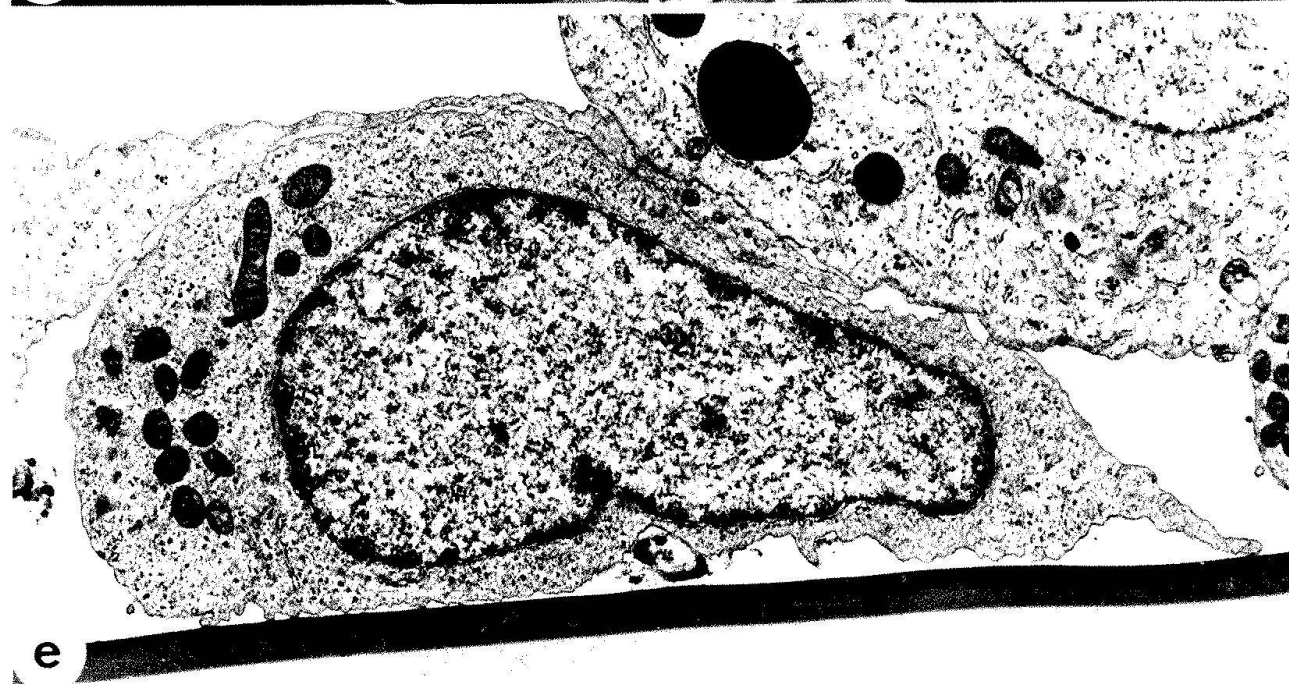
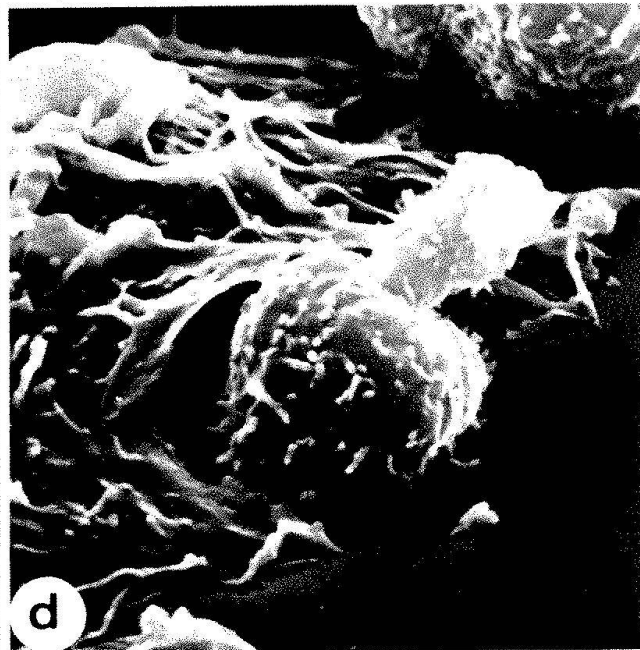
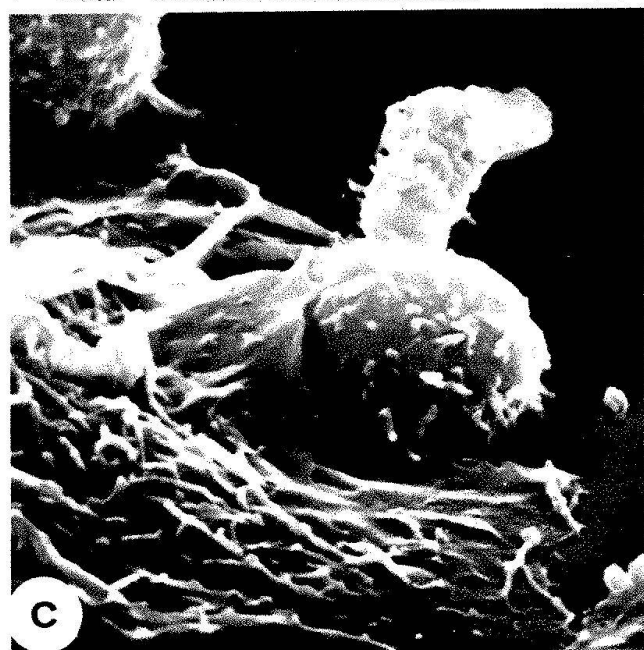
Leukämiezellen auf der Wanderung

Wir brauchten für diesen Teil unseres Arbeitsganges ein Organ bzw. einen Organteil mit einer die Mikrokinematographie erlaubenden Durchsichtigkeit. Es musste sich somit um eine dünne Gewebsplatte handeln, und als eine der wenigen Möglichkeiten bot sich das Mesenterium an. Dies ist eine Bauchfellfalte, an welcher der Darm in der Bauchhöhle beweglich aufgehängt ist. Bei der Ratte ist diese Gewebsplatte an ihren dünnen, durchsichtigen Stellen nur etwa 30 µm dick und dennoch von grosser Festig-

keit. Dies beruht auf dem Geflecht aus kollagenen und elastischen Fasern, aus dem das Mesenterium zur Hauptsache besteht. Das Innere enthält ferner kleine Blut- und Lymphgefässe sowie Bindegewebszellen. Auf beiden Seiten ist die Platte abgeschlossen durch eine lückenlose Lage flacher Zellen, das Mesothel. Der Bau des Mesenteriums ist in Abb. 8a dargestellt.

Seit langem wussten wir, dass in die Bauchhöhle der Ratte eingeführte L-5222-Zellen bevorzugt ins Mesenterium eindringen. Diese Tatsache mussten wir nun für das Filmen auswerten. Eine Möglichkeit bestand in der Untersuchung am lebenden Tier mit vor die Bauchwand gelagerten Darmschlingen samt Mesenterium. In Anbetracht der erforderlichen langen Filmzeiten verzichteten wir auf diese technisch komplizierte und vielen Störungen ausgesetzte Lösung. Umgekehrt war auch die Durchführung der ganzen Untersuchung *in vitro* denkbar, denn wir hatten festgestellt, dass sich das Mesenterium unter Organkulturbedingungen mindestens während einiger Stunden in gutem Zustand erhalten lässt. Allerdings können sich schon in dieser Zeitspanne Veränderungen am Mesothel abspielen, die möglicherweise den Ablauf der leukämischen Infiltration beeinflussen. Deshalb wählten wir eine experimentelle Anordnung in zwei Phasen. Einer grösseren Anzahl von Tieren wurden L-5222-Zellen in die Bauchhöhle implantiert, sodass das

Abb. 5. Konfrontation von L-5222-Zellen mit abgeflachten Fibroblasten. a, b) Leukämiezellen unter einem Fibroblasten, gleiche Situation aufgenommen in Phasenkontrast (a) und Reflexionskontrast (b). Durch die Fokussierung wurden in a die Zellen unter dem Fibroblasten scharf abgebildet, während diejenigen über dem Fibroblasten als helle Kreise erscheinen. In b sind die Leukämiezellen in dem für lokomotive Zellen typischen grauen Farbton dargestellt. Sie sind umgeben von einer Zone, in welcher das Adhäsionsmuster des Fibroblasten völlig aufgehoben ist. c, d) Zwei raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von polarisierten Leukämiezellen am Rande abgeflachter Fibroblasten. Wahrscheinlich entspricht diese Konstellation dem Beginn der Unterwanderung von Fibroblasten durch Leukämiezellen. e) Dieser Dünnschnitt zeigt eine mässig abgeplattete Leukämiezelle zwischen Unterlage (dunkelgraues Band) und hochgehobenen Fibroblasten. Die letzteren sind teils weitgehend (Zelle links), teils nur wenig abgeflacht (Zelle rechts) und überlappen sich in ausgedehnter Masse. Man beachte den stellenweise sehr geringen Abstand zwischen Oberseite der Leukämiezelle und Unterseite der Fibroblasten.



Eindringen dieser Zellen ins Mesenterium unter natürlichen Bedingungen ablaufen konnte. Daran schloss sich der in-vitro-Teil der Experimente an: in Abständen von höchstens 24 Stunden wurden Mesenterien entnommen und teilweise für die Mikrokinematographie, teilweise für die Elektronenmikroskopie verwendet. Wir filmten also am in Kultur überlebenden Mesenterium die Fortsetzung von Bewegungsvorgängen, die in der Ratte begonnen hatten. Früher oder später wurden auch die Mesenterien aus den Organkulturräumen für die Elektronenmikroskopie verarbeitet. Insgesamt erhielten wir so eine grosse Sammlung dynamischer und statischer Befunde über die Geschehnisse, die sich am Mesenterium vom Zeitpunkt der Tumortransplantation bis zum Tod der Wirtstiere etwa eine Woche später abspielten.

Abgesehen vom Bewegungsverhalten der Leukämiezellen interessierte uns vor allem der erste Schritt ihres Eindringens ins Mesenterium, die Überwindung des Mesothels. Wir beurteilten diese dichtgefügte Zellschicht als ernsthaftes Hindernis, was sich aber als falsch erwies. Aus bisher nicht abgeklärten Gründen ziehen sich nämlich an manchen Stellen des Mesenteriums die Mesothelzellen zusammen. Ihre vorher flache Gestalt wird halbkugelig, und zwischen diesen veränderten Zellen wird das normalerweise fugenlos bedeckte Innere des Mesenteriums zugänglich. Nur auf diesen von Mesothel entblösten Stellen fanden wir Leukämiezellen. Sie waren teils kugelig, teils polarisiert, und die Rasterbilder lieferten viele Beispiele für Zellen, die zwischen dem kontrahierten Mesothel den Weg ins Fasergeflecht des Mesenteriums angetreten hatten (Abb. 7a–c). In fixierten und gefärbten Präparaten des ganzen Mesenteriums so gut wie in Schnitten liessen sich die Leukämiezellen zwischen den Fasern gut erkennen (Abb. 7d, f).

Aus zahlreichen Filmsequenzen konnten wir einen Eindruck vom Bewegungsverhalten der Leukämiezellen gewinnen (Abb. 7e). Sie wanderten kreuz und quer durch das Flechtwerk, wobei sie sich ständig zwischen Fasern hindurchzwängen und dabei ihre polarisierte Grundgestalt der augenblicklichen Umgebung anpassen mussten. Manche Faserbündel liessen sich offensichtlich nicht umgehen;

die Folge waren häufige Richtungswechsel sowie die Ansammlung von Zellen in Nischen, aus denen sie – mindestens zeitweise – keinen Ausgang fanden.

Neben ihrer Bewegungsfähigkeit führten die L-5222-Zellen im Mesenterium auch ihre Teilungsfähigkeit vor. Die Kombination von Wandern und Teilen stellt für Krebszellen zweifellos das wirksamste Verfahren zur ausgedehnten Infiltration von Organen dar. Tatsächlich waren nach einer Woche grosse Abschnitte des Mesenteriums diffus von Leukämiezellen durchsetzt. Schädigungen des Fasergerüsts waren damit kaum verbunden, im Gegenteil: die Anwesenheit der Leukämiezellen regte offenbar die Bindegewebszellen zu vermehrter Faserbildung an. Am Schluss waren in manchen Sektoren des Mesenteriums die Maschen des verdichteten Flechtwerkes mit Zellen vollgestopft, und dieses Gedränge brachte die Lokomotion der Leukämiezellen nach und nach zum Erliegen.

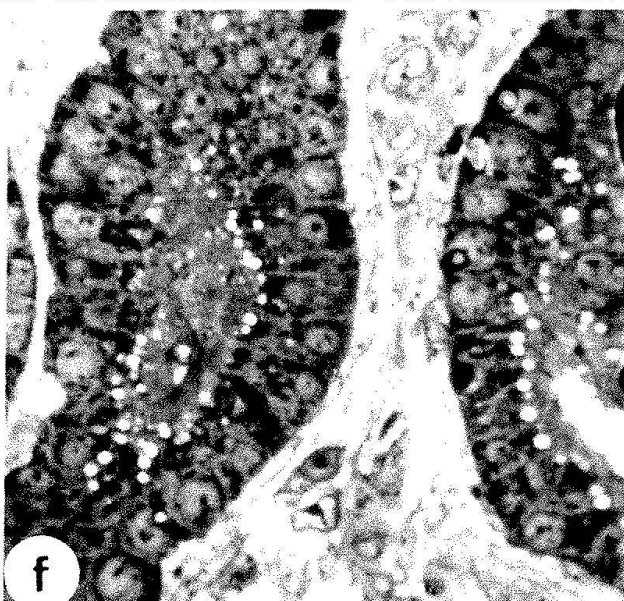
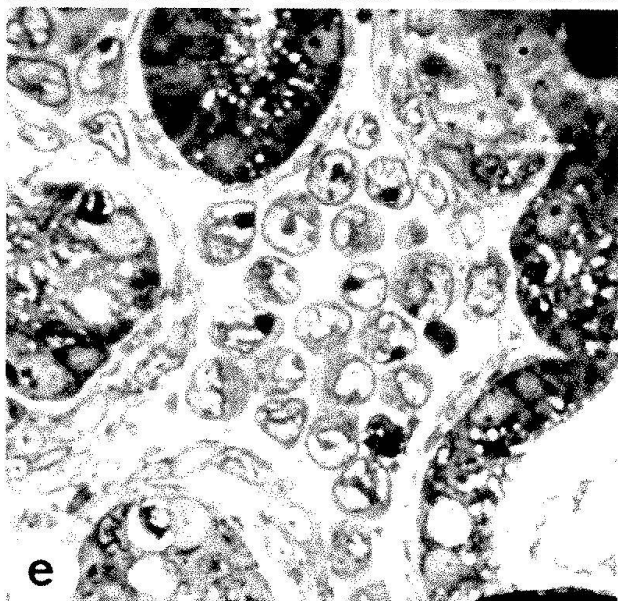
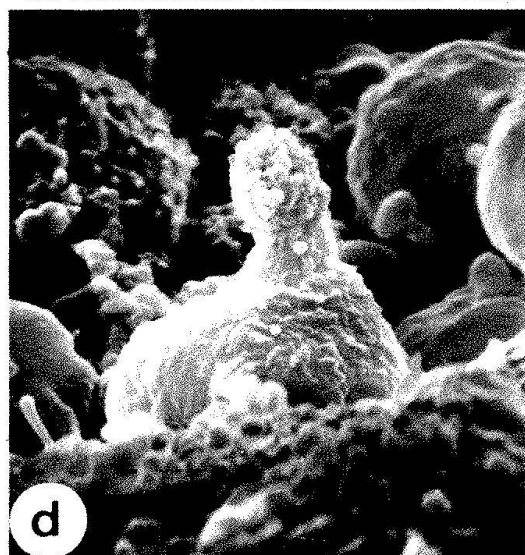
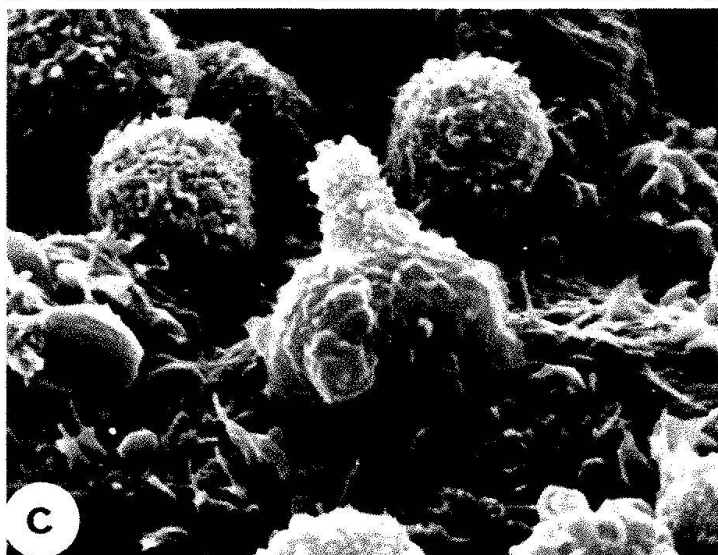
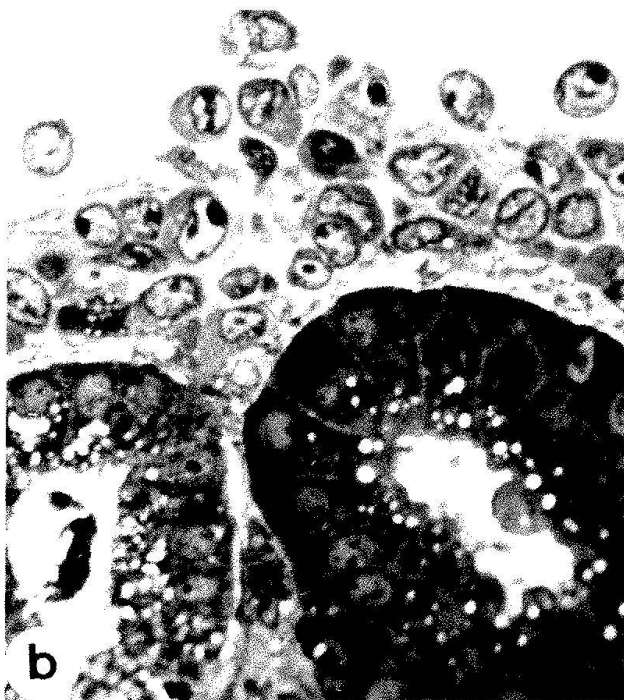
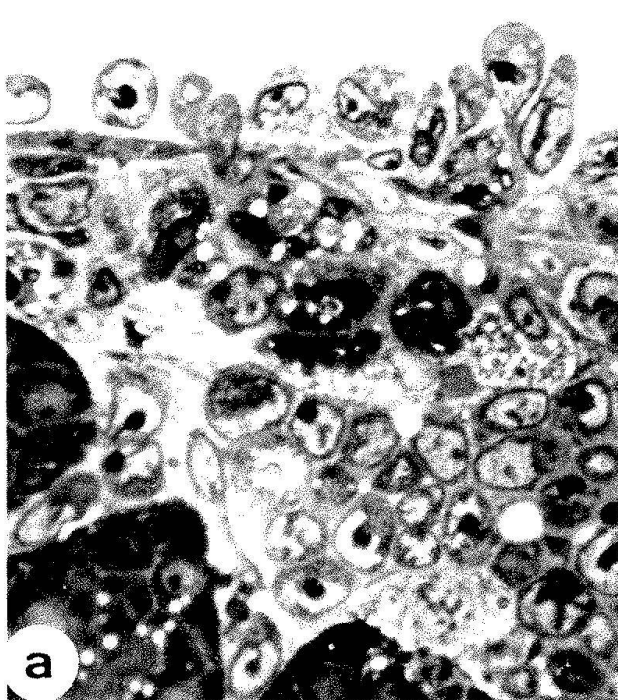
Wir hatten uns damit einen Überblick über die leukämische Infiltration des Mesenteriums verschafft (Abb. 8b) und im Rahmen dieser Arbeitsphase auch den Beweis für die Fortbewegung von Krebszellen im Innern eines lebenden Gewebes erbracht. An diesen Stand der Kenntnisse schliessen sich nun verschiedene Überlegungen und Fragen an.

Überlegungen und Fragen

Die Ergebnisse des geschilderten Arbeitsganges sind zunächst einmal in methodischer

Abb. 6. Konfrontation von L-5222-Zellen mit der kultivierten Vorniere des Hühnerembryos. *a, b)* Halbdünnschnitte von Randpartien der Organkulturen. In *a* sind an der Oberfläche des Vornierenfragments sowohl runde wie polarisierte Leukämiezellen erkennbar, ebenso dichtgelagerte Leukämiezellen mehr in der Tiefe. In *b* ist ein Einbruch von Leukämiezellen durch die Kapsel festgehalten. *c, d)* Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Leukämiezellen an der Oberfläche von Organkulturen. Neben kugeligen Leukämiezellen ist je eine polarisierte Zelle in der Konstellation des Eindringens in die Tiefe erfasst. *e, f)* Halbdünnschnitte von zentralen Partien der Organkulturen. In *e* liegen runde Leukämiezellen in einem Hohlraum, während sich in *f* Leukämiezellen durch längliche Gestalt einem Bindegewebsseptum zwischen zwei Vornierenkanälchen angepasst haben.

(Abb. a, e, f aus Pourreau et al., The role of cellular locomotion in leukemic infiltration, Virchows Archiv B 23, 1977, mit Erlaubnis des Springer-Verlags.)



Hinsicht aufschlussreich. Sie zeigen eine weitgehende Übereinstimmung des Bewegungsverhaltens von Zellen ausserhalb und innerhalb des Körpers. Die Aussage erscheint somit vertretbar, dass es ein Grundverhalten von Zellen gibt, das sich unter Kulturbedingungen prinzipiell ermitteln lässt, obwohl es gegenüber den Verhältnissen im Körper mehr oder weniger stark modifiziert ist.

Am Modellfall der L-5222-Leukämie stellten wir fest, dass die lokale Ausbreitung in erster Linie durch die Bewegungsaktivität der Zellen zustandekommt. Daraus ergibt sich als erstes die Frage nach dem Geltungsbereich dieses Resultates.

Wie kurz erwähnt, fanden wir bei einer zweiten Rattenleukämie keine Anhaltspunkte für eine ins Gewicht fallende Rolle der Zellokomotion. Mindestens bei der Ratte bestehen somit grosse Unterschiede in der Verhaltensweise leukämischer Zellpopulationen. Dabei muss betont werden, dass das Bewegungsverhalten dieser Leukämien eine stabile Eigenschaft ist, denn es blieb während einer 5jährigen Beobachtungszeit unverändert. Da sich beide Rattenleukämien in ihren Wirtstieren ausbreiten, müssen wir den Schluss ziehen, dass die Wanderungsfähigkeit der Zellen keine unerlässliche Voraussetzung der leukämischen Infiltration darstellt. Sie kann aber in manchen Fällen den beherrschenden Faktor der Ausbreitung bilden und bestimmt dann wahrscheinlich auch deren Geschwindigkeit und damit das Schicksal des Organismus.

An dieser Stelle drängt sich ein Blick auf die Verhältnisse beim Menschen auf. Über die Ausbreitungsweise menschlicher Leukämien ist bisher nur wenig bekannt. Das von uns festgestellte Vorkommen lokomotiver und nicht-lokomotiver Populationen bei den Leukämien des Menschen kann jedoch als Hinweis auf ähnliche Zustände wie bei der Ratte aufgefasst werden. Allerdings waren wir nie in der Lage, Zellen von menschlichen Leukämien in längeren Abständen zu filmen, da bei den Patienten nach den abklärenden Blutuntersuchungen immer rasch die Therapie eingeleitet wurde.

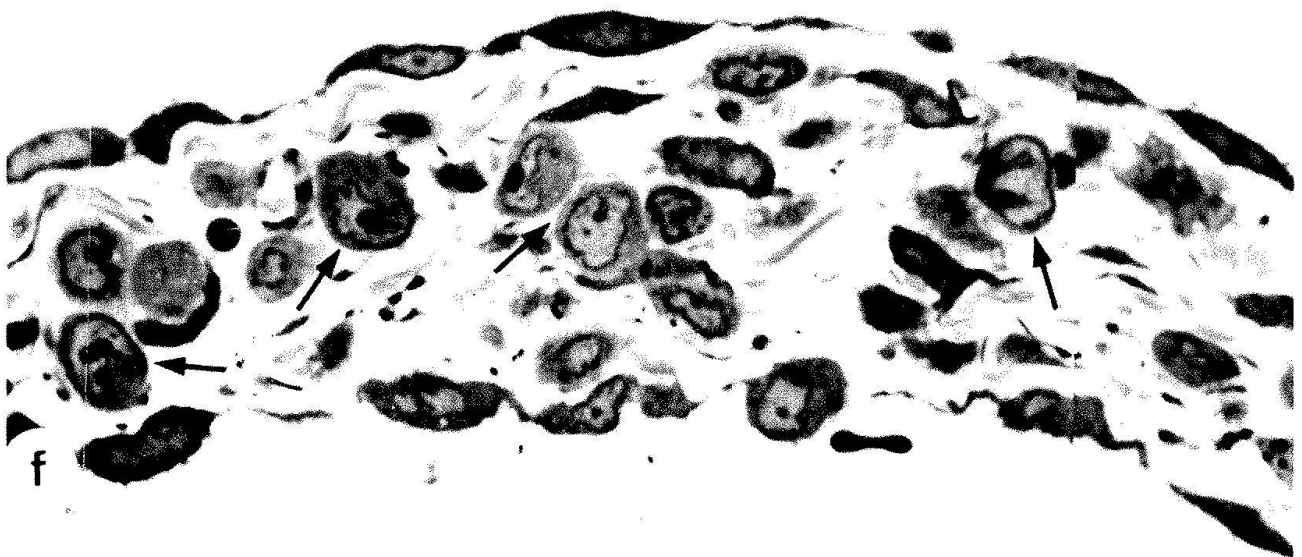
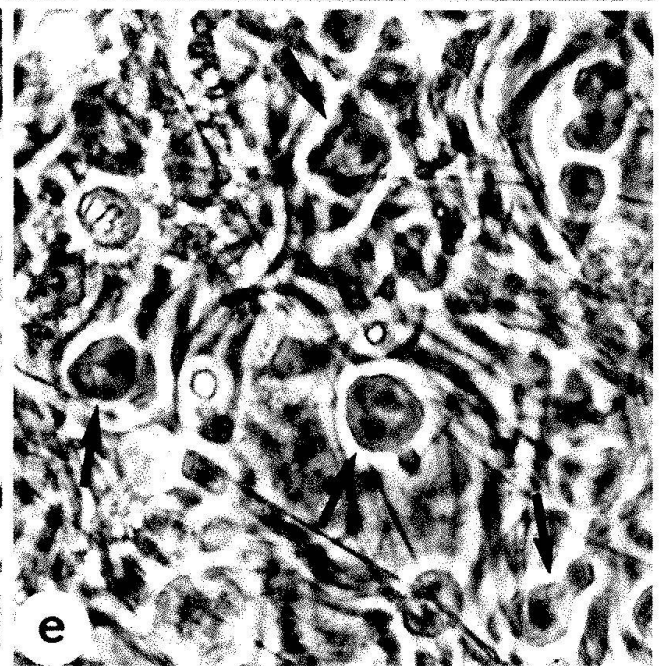
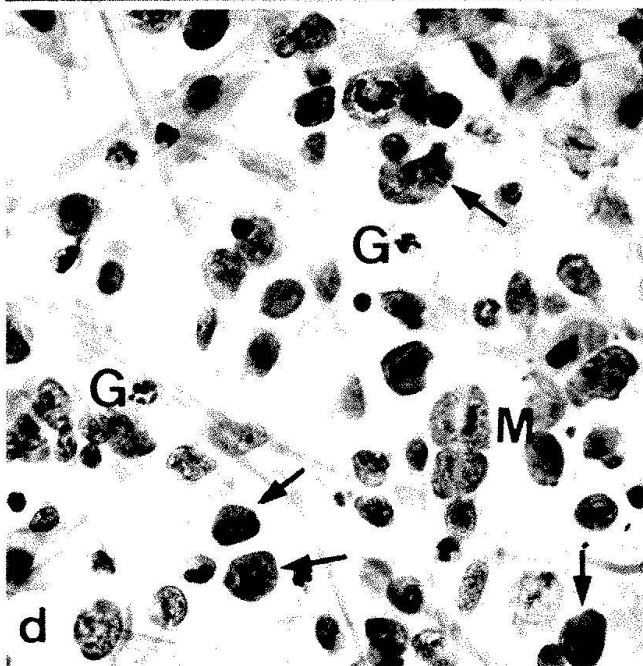
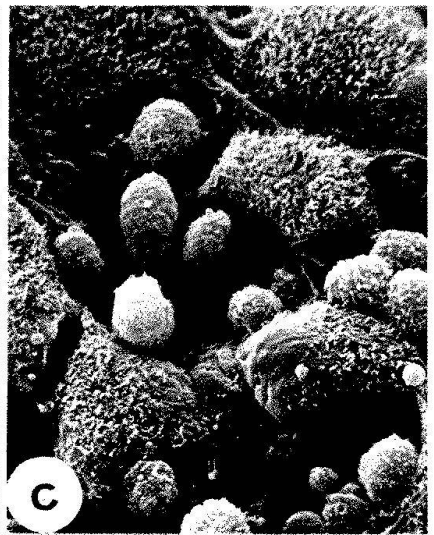
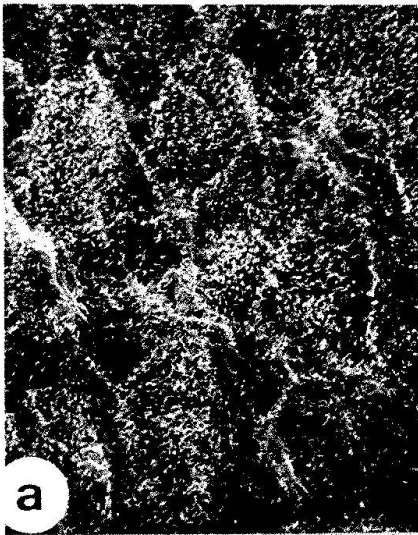
Welche Rolle spielt nun die Zellokomotion bei anderen Krebsarten? In erster Linie interessieren uns die vom Epithelgewebe abstammenden Karzinome, die ja viel häufiger

und deshalb klinisch auch bedeutsamer sind als die Leukämien. Unsere Untersuchungen sind noch nicht weit gediehen, lassen aber bereits erkennen, dass es auch bei den Karzinomen Fälle mit bewegungsaktiven und -inaktiven Zellen gibt. Wie Leukämiezellen besitzen auch wandernde Karzinomzellen an ihrem Vorderende auffällige membranartige Fortsätze. Im Ganzen scheint die Lokomotionsfähigkeit der bewegungsaktiven Karzinomzellen weniger intensiv zu sein als diejenige von Leukämiezellen. Die Karzinomzellen wandern langsam und nur über kurze Strecken, wobei sie sich nie weit von ihrem Ausgangspunkt entfernen. Dennoch kann das Bewegungsverhalten der Krebszellen auch bei den Karzinomen einen wichtigen Faktor der lokalen Ausbreitung bilden.

Die mikrokinematographische Registrierung des Bewegungsverhaltens und die parallele Ermittlung von Veränderungen der Gestalt mittels Raster-Elektronenmikroskopie bilden eine erste Grundlage für das Studium der Bewegungsmechanik von Krebszellen. Sowohl für Leukämie- wie für Karzinomzellen lassen sich erste grobe Vorstellungen gewinnen, wie durch die Übertragung einer im Zellinnern erzeugten Antriebskraft auf eine wechselnde Folge von Befestigungsstellen am Substrat eine Vorwärtsbewegung zustandekommen kann. Es ist nicht zu übersehen, dass beim Wandern auf Glas die membran-

Abb. 7. Konfrontation von L-5222-Zellen mit dem Mesenterium der Ratte. a) Normales Mesothel an der Oberfläche des Mesenteriums. b) 24 Stunden nach Injektion von Leukämiezellen in die Bauchhöhle sind zwischen den Mesothelzellen Spalten entstanden, in denen das Bindegewebe des Mesenteriums blossliegt. Eine Leukämiezelle hat sich auf dem Fasergeflecht festgesetzt. c) An den folgenden Tagen werden zwischen abgerundeten Mesothelzellen runde und polarisierte Leukämiezellen gefunden, die tiefer ins Innere vorgedrungen sind. d, e) Aufsicht auf das von Leukämiezellen infiltrierte Mesenterium. Im fixierten und gefärbten Präparat (d) sind neben den Leukämiezellen (Pfeile) zahlreiche Mastzellen (M) und weisse Blutkörperchen (Granulozyten. G) sichtbar. Die Phasenkontrastaufnahme aus einem Film (e) zeigt neben runden auch einige polarisierte Leukämiezellen (Pfeile), die sich in den Geflechtmaschen umherbewegten. f) Vertikaler Halbdünnschnitt durch ein Mesenterium ungefähr im gleichen Stadium der leukämischen Infiltration wie in Abb. e. Leukämiezellen (Pfeile) sind locker im Bindegewebe verteilt.

(Abb. a, b, c aus Sträuli et al., Different modes of mesenteric infiltration by two rat leukemias. Virchows Archiv B 35, 1981, mit Erlaubnis des Springer-Verlags.)



artigen Fortsätze am Vorderende der Zellen (die sogenannten Führungslamellen) von besonderer Bedeutung sind. Wie weit sie auch im Körperinnern vorkommen, ist noch unklar. Es ist anzunehmen, dass die Haftstellen der Zellen bei der Durchwanderung von Geweben in der Regel drei- und nicht zweidimensional angeordnet sind. Auf die Form und Funktion von Führungslamellen muss dies einen grossen Einfluss ausüben, wenn dadurch auch kaum grundsätzlich andere Mechanismen der Zellokomotion bedingt werden.

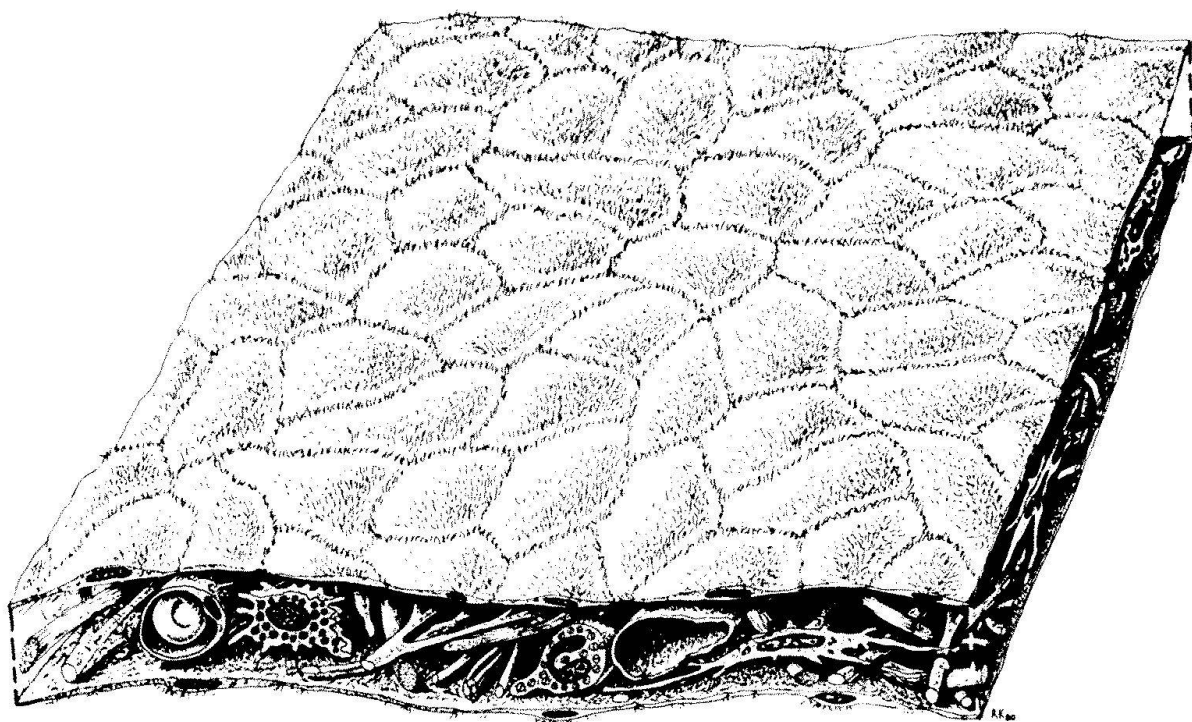
Im Hinblick auf die Fortbewegung von Krebszellen innerhalb von Geweben taucht eine weitere Frage auf, nämlich diejenige nach dem Bewegungsraum. Nirgends gibt es leere oder nur von Flüssigkeit erfüllte Abschnitte, und auch dort, wo unsere Filme und elektronenmikroskopischen Aufnahmen diesen Eindruck erwecken, befinden sich die wandernden Zellen in Wirklichkeit inmitten eines komplizierten Geflechtes aus Makromolekülen. Wenn wir die Leukämiezellen im Mesenterium zwischen den Bindegewebsfasern antreffen, bedeutet dies wohl, dass sie den groben Strukturen ausweichen können, nicht aber, dass sie überhaupt keinem Widerstand mehr begegnen. Wie bei der Wanderung der Leukämiezellen unter den abgeflachten Fibroblasten stehen wir damit wieder vor dem Problem des Spurens bzw. Bahnens: erfolgt es physikalisch, chemisch oder kombiniert? Da für die Wanderungen der Leukozyten die gleiche Situation besteht, liegt hier wahrscheinlich ein noch unbekanntes Organisationsprinzip der Gewebe oder mindestens der sogenannten extrazellulären Matrix verborgen.

Mit der Erwähnung der Leukozyten ist die oft gestellte Frage nach dem Unterschied zwischen Krebszellen und normalen Zellen angeschnitten. Aufgrund unserer Kenntnisse im Bereich der dynamischen Morphologie (einschliesslich der daraus ableitbaren Überlegungen zur Bewegungsmechanik) besteht kein grundsätzlicher Unterschied. Dies gilt auf jeden Fall für die Blutzellen, und auch bei der Gegenüberstellung von Karzinomzellen und normalen Epithelzellen zeichnet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Übereinstimmung ab. Ein Vergleich zwischen dem Bewegungsverhalten von Krebszellen und normalen Zellen wird je-

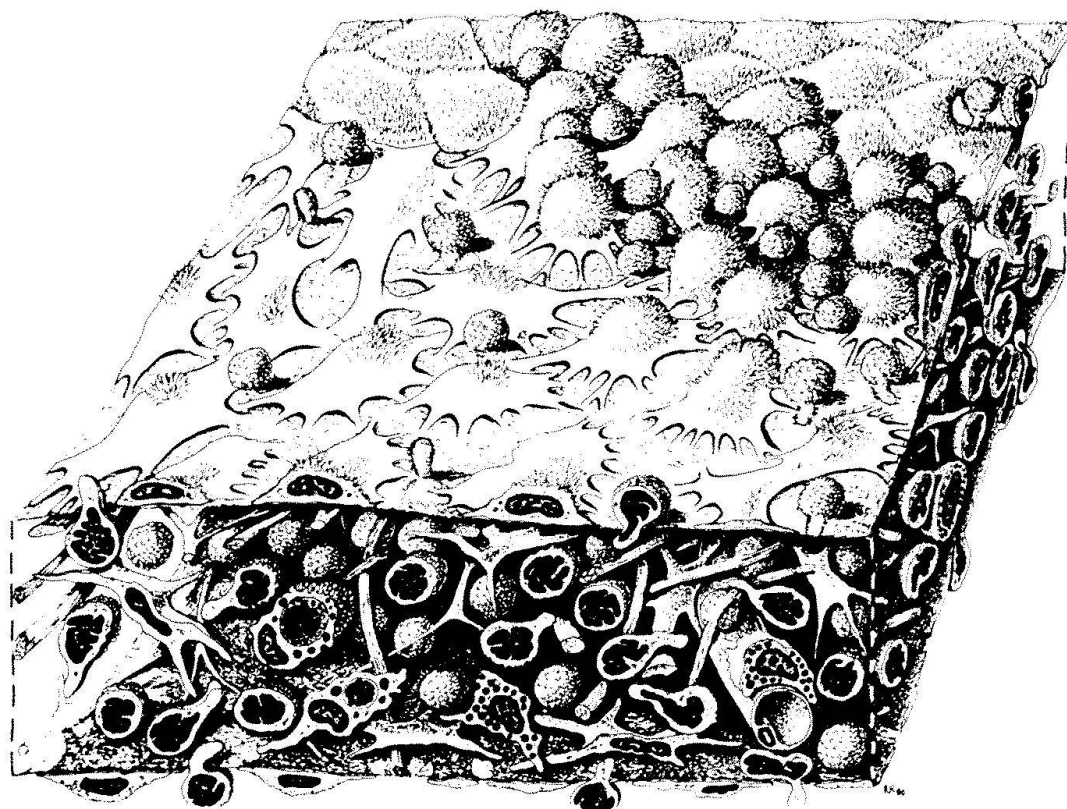
doch erst dann sinnvoll, wenn auch die Strukturen und Kräfte im Innern der Zellen berücksichtigt werden. Es würde uns jedoch nicht verwundern, wenn auch dieser Zugang, der gewissermassen einer dynamischen Molekularbiologie entspricht, grundsätzlich gleiche Verhältnisse bei neoplastischen und normalen Zellen aufdecken würde. Ein solches Ergebnis würde lediglich bedeuten, dass Krebszellen und normale Zellen die gleichen Mechanismen zur Fortbewegung besitzen. Es würde jedoch nichts aussagen über den unterschiedlichen Gebrauch, den die beiden Zelltypen im Organismus von diesen Mechanismen machen, nämlich normale Zellen in den meisten Fällen überhaupt keinen, Krebszellen dagegen einen sehr verschiedenartigen und unter Umständen äusserst intensiven. Die Unterschiede im Bewegungsverhalten von Krebszellen und normalen Zellen liegen also aller Wahrscheinlichkeit nach im Bereich der Regulationen. Damit wird auch das Fernziel der in diesem Aufsatz dargestellten Forschungsrichtung erkennbar.

Abb. 8. Vergleich des normalen und des von L-5222-Zellen infiltrierten Mesenteriums. Zeichnungen von Prof. R. V. Krstić, Institut für Histologie und Embryologie, Universität Lausanne. a) Ausschnitt aus dem normalen Mesenterium. Das lückenlose Mesothel bedeckt beidseits eine dünne Schicht faserreichen Bindegewebes. b) Ausschnitt aus einem mässig infiltrierten Mesenterium. Die Verdickung ist nicht nur durch die vielen Leukämiezellen, sondern auch durch Vermehrung des Bindegewebes und Zuwanderung von Entzündungszellen bedingt. An der Oberfläche sind von rechts hinten nach links vorne die Veränderungen des Mesothels angegeben. Leukämiezellen befinden sich an der Oberfläche zwischen kontrahierten Mesothelzellen und im Innern zwischen den Bindegewebsfasern. Die polarisierte Gestalt zeigt bei den lokomotiven Leukämiezellen die Bewegungsrichtung an. Auf diese Weise können an den beiden Schnittflächen Leukämiezellen erkannt werden, die von aussen nach innen und von innen nach aussen wandern.

(Aus Sträuli et al., Different modes of mesenteric infiltration by two rat leukemias, Virchows Archiv B 35, 1981, mit Erlaubnis des Springer-Verlags.)



a



b

Die dargestellten Untersuchungen der Abteilung für Krebsforschung wurden unterstützt von der Krebsliga des Kantons Zürich und von der Schweizerischen Krebsliga. Für den vorliegenden Aufsatz leisteten in fotografischer Hinsicht Beatrice Arnold und in sekretarischer Hinsicht Helen Windlin ausgezeichnete Arbeit; beiden spricht der Verfasser den herzlichsten Dank aus.

Literatur

Grundlage dieses Aufsatzes bilden die folgenden Veröffentlichungen der Abteilung für Krebsforschung:

- Felix, H., Sträuli, P. 1976: Different distribution pattern of 100-Å filaments in resting and locomotive leukaemia cells. *Nature* 261, 604-606.
- Felix, H., Sträuli, P. 1978: Intermediate-sized filaments in leukemia cells. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 28, 59-75.
- Felix, H., Haemmerli, G., Sträuli, P. 1978: Dynamic Morphology of Leukemia Cells. A Comparative Study by Scanning Electron Microscopy and Microcinematography. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Haemmerli, G., Felix, H. 1976: Motility of acute human leukemia cells: A study by time-lapse cinematography and scanning electron microscopy. *Blood Cells* 2, 415-430.
- Haemmerli, G., Felix, H. 1977: Motility and cytoplasmic filamentous structures of L5222 and BNML leukemia cells. *Leukemia Research* 1, Nos. 2/3, 209-218.
- Haemmerli, G., Felix, H., Sträuli, P. 1976: Motility of L5222 rat leukemia cells. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 20, 143-154.
- Haemmerli, G., Felix, H., Sträuli, P. 1977: Motility of L5222 rat leukemia cells in the flattened state. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 24, 165-178.
- Haemmerli, G., Felix, H., Sträuli, P. 1978: Dynamic morphology of human lymphoid leukemias. In: *Recent Results in Cancer Research*, Vol. 64, edited by G. Mathé, M. Seligmann, and M. Tubiana, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Haemmerli, G., Felix, H., Sträuli, P. 1979: Dynamic morphology applied to human and animal leukemia cells. *Israel Journal of Medical Sciences* 15, No 8, 653-659.
- Haemmerli, G., Sträuli, P. 1978: Motility of L5222 leukemia cells within the mesentery. A study by time lapse cinematography. *Virchows Arch B Cell Pathology* 29, 167-177.
- Haemmerli, G., Sträuli, P. 1978: Patterns of motility in human leukemias: A study by time-lapse cinematography. *Leukemia Research* 2, No 1, 71-95.
- Haemmerli, G., Sträuli, P. 1980: Have leukemia cells an inherent type of motility? *Leukemia Research* 4, No 4, 197-200.
- Lewandowska, K., Doroszewski, J., Haemmerli, G., Sträuli, P. 1979: An attempt to analyze locomotion of leukemia cells by computer image processing. *Computers in Biology and Medicine* 9, 331-344.
- Pourreau-Schneider, N., Felix, H., Haemmerli, G., Sträuli, P. 1977: The role of cellular locomotion in leukemic infiltration. An organ culture study on penetration of L5222 rat leukemia cells into the chick embryo mesonephros. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 23, 257-264.
- Sträuli, P., Haemmerli, G., Tschennett, C., Krstić, R.V. 1981: Different modes of mesenteric infiltration displayed by two rat leukemias. A study by scanning and transmission electron microscopy and by microcinematography. *Virchows Archiv B Cell Pathology* 35, 93-108.

Anschrift des Autors:

Prof. Peter Sträuli
Abteilung für Krebsforschung
Institut für Pathologie
Universität Zürich
Birchstrasse 95
CH-8050 Zürich

Winterthurer Naturforscher und Techniker vor 1850

Heinz Balmer

Zusammenfassung

Die Winterthurer Naturforscher stehen in einem eigentümlichen Geflecht von Beziehungen. Mehr als anderswo sind sie mit dem Gewerbe, der Industrie und dem Handel verbunden. Neben dem Handwerk hat auch die Kunst hier eine Heimstatt, und es ist auffallend, wie oft die Malerei oder die Musik sich mit dem Leben der Naturforscher und Techniker in Winterthur vereinigt hat. Einige kennzeichnende Erscheinungen, die hier gedeihen konnten, werden vorgestellt. Vor dem Lebenswerk Jakob Melchior Zieglers bricht die Darstellung ab.

Chronisten

Die ersten Nachrichten über Naturbegebenheiten des Schweizerlandes geben uns die Chronisten. *Johannes von Winterthur* wurde um 1300 in Winterthur geboren und hier geschult. Als Franziskaner lebte er in Basel, Schaffhausen und Lindau. Sein *Chronicon* stellt die Zeit von 1198 bis 1348 dar. Seuchen, Überschwemmungen, gute und schlechte Weinjahre, Hungersnöte sind verzeichnet (Feller 1962, S. 110–113). 1342 lief das Gerücht, das Meer habe abgenommen, während die Flüsse über die Ufer träten. Die Gelehrten zu Paris erklärten, ein roter Stern ziehe das Meerwasser empor und lasse den Regen fallen; nur alle 500 Jahre regiere er (Freuler, S. 274).

Der Winterthurer Reformationschronist war *Laurenz Bosshard* (um 1490–1532). Auch bei ihm schalten sich Himmelserscheinungen ein (Feller 1962, S. 168–170).

Eine Selbstbiographie gibt der Zürcher Pfarrer *Josua Maler* (1529–1599), der 1582–1598 Pfarrer in Winterthur war (Maler 1886). Studiert hatte er in Lausanne, Paris und Oxford. Englisch lernte er nicht; man könne es ausserhalb der Insel nicht brauchen. Er spricht vom Alltag. Ergreifend ist seine ergebene

Einstellung zum Sterben. Er betrachtet es als ein «Abscheiden us disem Jamertal». 1585 regierte der Sterbent in Winterthur. Seine Söhne wurden 1586 «von Gott mit dem Prästen der Pestilenz väterlich heimbgesucht»; sie blieben am Leben. Am Sankt Otmarstag (16. November) fiel eine Kälte ein. Es erfroren Reben und Bäume. Auf der Kanzel «erfrurind mir übel beed Händ». Die Frostbeulen plagten ihn jahrelang, bis Pfarrer Wolfgang Müsli (Musculus) von Höchstetten bei Bern ihm das Rezept angab, die Hände täglich mit einem Tröpflein Wein zu reiben.

Das Enkeltöchterchen Küngolt litt an Rachitis («ihm wurden bedi Schenkele krumm»). Doch lernte das Kind gehen und erwies sich als hellen Geistes, «ein rechts Witzbütele». Auch die Pocken («Kindsblattern») wurden überstanden. Dem zu einer späteren Zeit erkrankten, schon acht Tage blinden Knaben Abraham schickte der grosse Bruder Balthasar ein Kaninchen. Damit er es sehen konnte, musste ihm die Mutter mit Frauenmilch die Augen aufwirken. «Sind ihm fürter die Augen nit mehr zubachen. Es verleich auch Gott so viel Besserung, dass ich ihn widerumb am Osterzinstag der Schul zugeführt. G.G.G.» Diese G bedeuten: Gott geb Gnad.

Am 12. November 1595 erlitt Maler beim Holzspalten einen leichten Schlaganfall. Die linke Hand und der linke Schenkel waren gelähmt. Doch erholte er sich und starb erst im Juni 1599 an einem zweiten Hirnschlag. In diesen ersten Winterthurer Aufzeichnungen wird die Natur nicht erforscht. Als Prüfung von oben begleitet sie das Menschenleben.

Handwerker

Von früh an war Winterthur eine Stadt des Handwerks, eine Stadt der Bäcker, Metzger,

Gerber, Schuster, Sattler, Gürtler, Seckler, Kürschner, Weber, Schnurweber, Hutmacher, Schneider, Knopfmacher und Posamentier, Färber, Bleicher, Schmiede, Zinngiesser, Spengler, Küfer, Tischler, Zimmerleute, Maurer, Hafner, Seiler (Rozycki 1946).

Laurenz Liechti gründete eine Uhrmacherwerkstatt und brachte sie zur Blüte. Er baute die Turmuhren vieler Dorfkirchen. Sein schönstes Werk, eine Kunstuhr mit komplizierten astronomischen Angaben, errichtete er 1529 für den Käfigturm der Vaterstadt. Sie zeigte alle Perioden des Mondes, der Erde und der Sonne. Werk und Zifferblatt sind im Heimatmuseum aufbewahrt. Er zeichnete mit L*L. Laurenz starb 1545. Zwei Söhne pflegten den Beruf weiter, besonders Erhard. Bei seinen Zimmeruhren sind Geh- und Schlagwerk zwischen Stützpfeilern offensichtlich. Alle Teile wurden aus Eisen geschmiedet und gefeilt. Erhard Liechti starb Ende 1591 (Schenk 1957).

Die Schule

Ruf gewann Winterthur auch als eine Stadt der Schulen. Erhalten haben sich Schulpläne von 1479 an. Sie wurden anfangs in Jahrhunderten, von 1775 an in Jahrzehnten neu gefasst. Vor der Reformation standen Latein, Chorgesang, Lesen und Schreiben in der Mitte. Ein Bewerber, der im Orgelschlagen in allen Klängen bewandert war, wurde bevorzugt. Nach dem Plan von 1571 sollten die Knaben «auch im rächnen» unterwiesen werden. Seit 1635 nahm sich ein «unterer schulmeister» der Kleinen an. 1664 unterschied man vier Klassen. Der Präzeptor bereitete die Grundlage. Dann konnte der Zögling zum Provisor, zum Konrektor und zum Rektor weiterücken (Winkler 1947). Johann Georg Sulzer mahnte 1745 als junger Hauslehrer, die Ordnung von 1664 sei nicht mehr zeitgemäss. Die neue Fassung liess bis 1775 auf sich warten. Sie war nicht mehr rein auf Theologen zugeschnitten. Muttersprache, Rechenkunst, vaterländische und allgemeine Geschichte, Geographie und Physik traten neben Religion und alte Sprachen. Ein Mann wie Jakob Ziegler zum Steinberg gab 1799 unentgeltlich Unterricht in Naturlehre und Experimentalphysik. Johannes Hanhart,

Biograph Conrad Gessners, und Johann Conrad Troll, Verfasser der achtbändigen Geschichte Winterthurs, verfochten zwar den Bildungswert der alten Sprachen. Aber sie sahen auch, dass die gewandelte Zeit Anpassung erforderte. Der künftige Handelsmann und Gewerbetreibende brauchte Deutsch und Französisch und verlangte den eigenen Ausbildungsweg.

Handel

Winterthur war von Kyburg an Habsburg gelangt und 1467 an Zürich verpfändet worden, und dabei blieb es. Die herrschende Nachbarstadt wachte mit Eifersucht, dass es nicht zuviel an sich zog. Die Fuhrhalterei Steiner handelte mit Getreide und Salz. *Melchior Steiner* (1630–1690) wurde zum Grossunternehmer. Schon 1655 schloss er in Innsbruck einen Vertrag, dass ausser ihm niemand Tiroler Salz kaufen dürfe. Das tirolische oder hallische Salz (von Hall bei Innsbruck) war das beste, schwerer als das burgundische und das bayerische Salz. Melchior wurde reich. Als Zürich Einspruch erhob, leitete Steiner den Salzhandel von Basel aus weiter. Er belieferte auch Bayern. Die Zürcher luden ihn ein, sich in ihrer Stadt niederzulassen; er hatte ihr 18% Gewinnbeteiligung zu entrichten. Unter der Belastung brach das Geschäft 1676 zusammen. Auch zwei in Winterthur beteiligte Brüder waren betroffen. In Bichwil im Toggenburg gründete Melchior eine Gold- und Silberdrahtfabrik, die gedieh. Die Zürcher Regierung verfolgte ihn mit Forderungen. In Stunden leidenschaftlicher Aufregung wies er sie in Schmähschriften ab. Ein zweiter Gegner kam hinzu. Das Toggenburg unterstand dem Abt von St.Gallen; Steiner aber war ein überzeugter Protestant, der die Leute auf seine Seite zog. Einer Verhaftung entrann er 1680 und suchte bei Zürich Zuflucht. Doch hier stellte man ihn vor Gericht. Reumütig bat er: «Von desswegen hab ich unangesehen vorhargegangener, auss verirrtem Gemüet und ellendem Zustand meiner zu Trümmern gefallner Sachen hargeflossner Fehleren und Verdriesslichkeiten, gleichwol meinen Muth nicht sinken lassen: Sondern als ein verlohner aber wider gefundener meine letzte Zuflucht zu Euer Gnaden und

Weisheit väterlich Gnaden, oberkeitliche Hulden und berüemten Erbärmden genommen.» Der alte Theologieprofessor Hans Heinrich Ott war von der Bibelkenntnis des Häftlings beeindruckt und sprach ihm zu. Daher bekannte Melchior Steiner: «Was dannach meine scharfe Schreiben betrifft: so ist mir hertzlich und schmerzlich leid, dass solche harte wort auss meiner Feder geflossen: Ich bekenne dass ich darmit gröblich verfehlt und alle ungnad verdienet. Bitte aber umb unsers gemeinen Heilands und Erlösers Jesu Christi willen umb gnädige verzeihung.» Auch die Frau reichte eine Bittschrift ein. Ihr Mann sei von überallher «geplagt worden: also dass unser Ehstand vast eine immerwährende forcht und flucht gewessen» (Biedermann 1889). Steiner wurde auf freien Fuss gesetzt. Seine Söhne Hans Georg und Melchior hatten inzwischen die Gold- und Silberdrahtfabrik in Winterthur aufgenommen. Von Geldforderungen verfolgt, erhob der Vater in erneuter Gemütsbedrängnis Ansprüche, wurde aber vom Rat der Stadt Winterthur abgewiesen. Den Söhnen wollte «das herz zerbrechen». Sie wollten den von Anschlägen «erarmeten und ermatteten Vatter und der nicht weis was er thut, erquickern». Dieser aber brannte wieder wie ein verzehrendes Feuer. Er nannte seine Söhne Lügner und Räuber. Sein eigenes Lebenswerk war zerbrochen. Nach ruhelosem Umherziehen wurde er im Spital von Zürich versorgt. Der Zwang, unter Ausgeheverbot mit Kranken und Gebrechlichen leben zu müssen, bedrückte ihn. Er trieb einen kleinen Garnhandel. Rührend verbunden fühlte er sich mit seiner Frau und mit seiner Tochter Rahel. Der Sehnsucht nach Befreiung setzte ein plötzlicher Tod ein gnädiges Ende. An Steiner lässt sich eine innermenschliche Tragödie belegen. Aus seinen Seelenzeugnissen wird ein Naturgeschehen offenbar.

Was keine Herrschaft hindern konnte, war das Fortleben des Unternehmungsgeistes bei seinen Nachfahren. Hans Georg brachte die Drahtfabrik empor. Ihre Waren gingen bis Moskau und Indien. Beliebt war die Mittelfeigattung, die durch beigemischtes Kupfer verbilligt und dennoch hübsch war. Zürich verlangte zuerst von diesem und dann von jedem Erzeugnis des Hauses eine Umsatzsteuer. Hans Georg stellte sich daher auf den

Vertrieb von Wolltüchern um und verlegte die Gold- und Silbergespunst-Fabrik nach Wien. Ein Urenkel des alten Melchior errichtete dort eine Säbel- und Klingenfabrik, Kupferhämmer, eine Blaufarbanstalt und leitete die Quecksilberausfuhr. Da er kinderlos war, zog er einen Neffen aus Winterthur heran. Auch dieser hatte Erfolg und starb 1837 als Melchior Freiherr von Steiner (Weisz 1938).

Kunst

Der Kunst bot Winterthur früh eine Heimstatt. *Felix Meyer* (1653–1713), Schüler von Johann Franz Ermels in Nürnberg, wurde ein Altmeister der Landschaftsmalerei der Alpen; sein Sohn Heinrich war der Lehrer Ludwig Aberlis (1723–1786).

Die Stadt Bern verdankte sowohl das Erwachen der Musik als auch die Belebung der Malerei zwei Männern aus Winterthur (Feller 1955, S. 193 und 709). Der bernische Rat berief 1661 den 23jährigen Musiker *Johann Ulrich Sultzberger*. Er schulte die Zinkenisten, Posaunisten und Trompeter für die Kirche, den Turmdienst und die Abendkonzerte auf der Plattform neben dem Münster, unterrichtete die angehenden Pfarrer im Singen und führte den Gesang als Fach in die Landschulordnung von 1675 ein. Sein Psalmenbuch blieb bis 1850 gültig. Der Maler *Ludwig Aberli* kam 1740 nach Bern. Er wählte zur Darstellung den Alltag, die Landschaft, den See, verbreitete seine Werke im Stich und brach dieser Richtung Bahn.

Aus alter Handwerkerfamilie Winterthurs stammte *Johann Ulrich Schellenberg* (1709–1795). Er lernte bei Johann Jacob Haid in Augsburg den Kupferstich, beim Basler Johann Rudolf Huber, der damals in Bern weilte, das Porträt, heiratete 1737 dessen Tochter und begleitete den Schwiegervater nach Basel. Dort wurde das einzige Kind geboren und nach dem Grossvater Johann Rudolf getauft. Ulrich fand seine Berufung, als Emanuel Büchel, der für die Basler Landschaftskunde Daniel Bruckners zeichnete, ihm die genaue Wiedergabe von Natursichten beibrachte. Der alte Huber starb 1748. Schellenberg zog mit Frau und Kind nach Winterthur und eröffnete eine Zeichenschule. Seine grössten Zöglinge wurden An-

ton Graff (1736–1813) und der Sohn Johann Rudolf Schellenberg (1740–1806). Da der Chronist und Ratsherr Johann Jakob Goldschmid, von Beruf Gerbermeister, am Irchel und anderswo Vögel schoss und sie malen liess, ging aus der Zeichenschule ein Album mit rund hundert Vogelaquarellen hervor, das die Stadtbibliothek Winterthur aufbewahrt. Die Blätter zeigen Meisen und Finken, Spechte, Tauben, Elstern und Krähen, Wachteln, Schnepfen, Wildenten in frischen Farben (Quensel 1953). Die Hersteller waren der Meister und die Schüler Graff, Schellenberg Sohn und David Sulzer (1716–1792). Um die Jahrhundertmitte erschienen erdkundliche Werke, vor allem David Herrlingers Topographie der Eydgnößschaft. Vater Schellenberg trug die besten Landschaften bei. Auf Wunsch des Hannoveraner Apothekers Johann Gerhard Reinhard Andrae (des Ahnherrn bedeutender Schweizer) unternahmen Vater und Sohn Schellenberg 1769 eine Gotthardwanderung und zeichneten Ansichten; der Vater radierte zehn Blätter und verband sie zu einer Monographie über die Alpenstrasse. Mit seinen Landschaften erreichte der Alternde die Höhe seines Könnens.

Mit *Anton Graff* gab Winterthur der deutschen Aufklärung den besten Porträtisten. Die Köpfe vieler sind uns nach seinen Bildern gegenwärtig. Graff war der Sohn eines Zinngiessers. Pfarrer Johann Jacob Wirz überredete den widerstrebenden Vater, den Knaben zu Schellenberg in die dreijährige Lehre zu geben (Waser 1924). Durch Schellenbergs Vermittlung ging er 1756 nach Augsburg zu Haid und auf dessen Rat zum Hofmaler Leonhard Schneider in Ansbach. 1759 liess sich Graff als Bildnismaler in Augsburg nieder. Der Winterthurer Landsmann Johann Georg Sulzer lud ihn nach Berlin ein, und 1766 trat er die Professur an der Kunstakademie in Dresden an. Dort malte er Gellert, in Berlin Sulzer, Moses Mendelssohn und 1771 Lessing. Eben hatte er Sulzers Tochter Guste (Auguste, 1753–1812) geheiratet; es wurde eine glückliche Ehe. Reich floss der Briefwechsel Graffs mit Sulzer und Daniel Chodowiecki in Berlin, mit Salomon Gessner in Zürich. Graff unterwies in Dresden manchen Winterthurer Schüler. Heinrich Rieter (1751–1818) liess sich hierauf bei Aberli in Bern nieder. «Seine

zwei Wasserfälle, der Giessbach und Reichenbach, und die Ansicht der Jungfrau gehören zu den besten Bildern aus dem Berner Oberland», urteilt Bernhard Studer (1863, S.511). Johann Jakob Biedermann (1763–1830) zog ebenfalls zur Ausbildung nach Dresden. In Bern schloss er sich Aberli und Rieter an. Seine Ansichten aus dem Oberland, die der Hauptorte der Schweiz, des Rheinfalls und seine Tierbilder wurden geschätzt. Später wirkte er als Zeichenlehrer in Basel, Konstanz und Zürich (Studer 1863, S.511). Ein dritter Winterthurer Schüler Graffs war der Landschaftler und Radierer Emanuel Steiner (1778–1831). Bei einem Besuch in Zürich entwarf Graff 1781 die Bildnisse Salomon Gessners und Johann Jakob Bodmers. Gessners Sohn Konrad, der spätere Pferde- und Schlachtenmaler, erhielt 1784 in Dresden die Grundlagen (Leemann 1938). Graff blieb auch im Alter fleissig. In reiner Herzensgüte leuchteten die Augensterne durch die Brille. Noch 1812 entstand ein schönes Bild seiner Gattin. Wie einst Huber hat Graff ein Register über alle abgelieferten Porträts geführt; es waren 1655 Gemälde und 322 Silberstiftzeichnungen.

Johann Rudolf Schellenberg übertraf seinen Vater an Grösse des Lebenswerkes. Er wurde «der vielseitigste, geistreichste und sicher auch produktivste Buchillustrator, den die Schweiz damals kannte» (Bolliger 1967, S.113). Nach der Lehrzeit beim Vater traf ihn eine schwere Kopfverletzung. Er blieb monatelang bewusstlos. Dies beraubte ihn der Wanderzeit. Doch war der Ruf seines ausserordentlich naturgetreuen Zeichnens zu Johannes Gessner gedrungen, der als Zürcher Stadtarzt die Naturwissenschaften und besonders die Botanik pflegte. Er nahm Schellenberg einige Zeit zu sich und leitete ihn an. Dabei erwachte die Liebe zur Abbildung der Pflanzen und der kleinen Tiere.

Zürich erlebte eine Blüte der Insektenforschung. Ulysses Aldrovandi und Marcello Malpighi in Bologna, Francesco Redi in Florenz, Jan Swammerdam in Amsterdam hatten im 17. Jahrhundert Insekten beobachtet; Maria Sibylla Merian stellte die Verwandlung der Raupen in Bildern vor. Neue Anregung ging von Réaumurs sechsbändigen «Mémoires pour servir à l'histoire des insectes» und von den unglaublich schönen Tafeln der «Insectenbelustigungen» von

August Johann Rösel von Rosenhof aus. Der Winterthurer Stadtarzt Johann Heinrich Sulzer (1735–1814) und der Zürcher Buchhändler Johann Caspar Füssli (1743–1786) waren eifrige Entomologen. Schellenberg wurde ihr Illustrator. Er sammelte, zeichnete und aquarellierte Tausende kleiner Tiere. Auf seinen Originalblättern erscheinen die Schmetterlinge, Schnecken, Spinnen wie lebendig. Sulzers «Kennzeichen der Insekten» (Zürich 1761) war das erste entomologische Werk in der Schweiz, und seine «Abgekürzte Geschichte der Insekten» (2 Bände, Winterthur 1776) enthielt 32 schöne Tafeln mit 365 Arten. Schellenberg schuf für diese Bücher die Kupfertafeln, ebenso später zu Füsslis «Magazin für Liebhaber der Entomologie» und «Archiv der Insektengeschichte», ferner zu Johann Friedrich Wilhelm Herbsts Naturgeschichte der Krabben und Krebse (Zürich 1782), zu Johann Jakob Römers «Genera insectorum» (Winterthur 1789) und schliesslich zu Clairvilles «Entomologie helvétique». Daneben gab er noch eigene Werke heraus, 1800 eine Schrift über das Geschlecht der Land- und Wasserwanzen, 1802 «Entomologische Beiträge» über eigene Neuentdeckungen. Zur Abhandlung über die Gattungen der Fliegen von 1803 stammt der Text von Clairville.

Schellenberg lieferte aber auch Tafeln zum «Magazin für die Botanik» und zu den «Annalen der Botanik» von Johann Jakob Römer und Paul Usteri, zu Karl Ludwig Willdenows «Historia amaranthorum» und zu Clairvilles «Collection choisie de plantes et arbustes». Die einheimischen Obst- und Getreidearten malte er auf etwa 200 Blätter. Auch stellte er Blumen und Früchte zusammen und liess Insekten daran herumkriechen. Solche Aquarelle wurden gern bestellt und trugen zu Schellenbergs Unterhalt bei. Eine andere Einnahmequelle war der Zeichenunterricht. Schellenberg war mit Maria Magdalena Hegner verheiratet und hatte sechs Kinder.

Die Insekten- und Blumenmalerei war nur ein Teil des ganzen Schaffens. Schellenberg konnte nicht anders als immer zeichnen. Er hat die Menschen Winterthurs abgezeichnet und karikiert, auch Füsslis Geschichte der Schweizerkünstler, Basedows Elementarwerk, Lavaters Physiognomische Fragmente beliefert. Hirnschläge, die sich vom Frühling

1806 an einstellten, führten in wenigen Wochen zum Tode. Clairville klagte: «L'histoire naturelle perd en lui un peintre qui sera difficile à remplacer» (Wolf 1862).

Zu Schellenbergs Schülern gehörte *Johann Jakob Sulzer* (1781–1828). Als Frühgeburt hatte man ihn in einer mit Baumwolle gefüllten Schachtel aufbewahrt; zeitlebens blieb er klein und zart. Der Vater floss dem Knaben die Liebe zur Naturkunde ein. Durch Privatunterricht wurde ausserdem der Grund zur Mathematik gelegt. Da sich die Anlage zum Zeichnen enthüllte, dachten die wohlhabenden Eltern daran, ihn Maler werden zu lassen. Als Schellenberg vorübergehend nach Bern übersiedelte, erhielt Sulzer bei Clairville Unterricht in Botanik, Entomologie und Vogelkunde. Dann zog er 1800 ebenfalls nach Bern. Während Schellenberg nach Winterthur zurückkehrte, blieb Sulzer bei den Malern Sigmund Freudenberger und Valentin Sonnenschein. 1804 kehrte er heim. Aus der dreifältigen Neigung zur Mathematik, zur Naturgeschichte und zum Zeichnen fand er den Weg zum Ingenieurberuf. Er übernahm Vermessungen und vollendete zierliche Pläne, leitete die Korrektionsarbeiten an der Töss, erteilte Privatunterricht in Freihandzeichnen und Geometrie. Er hatte Zustrom, so dass der Stadtrat ihm, obschon er bei sich daheim lehrte, 1807 den Titel «Lehrer der Mathematik an den hiesigen Schulen» erteilte. 1809 wurden ihm auch wirklich zwei wöchentliche Geometriestunden übergeben. Später wurde er zudem zum Zeichnungslehrer an den Knaben- und auch noch an den Mädchenschulen gewählt, und wieder später erhielt er gleichfalls die Fächer Physik und Naturkunde. Er war ein geschickter Bastler. Sein kleiner Dampfswagen bewegte sich behend im Zimmer umher. Auch ein Stossheber (bélier hydraulique) funktionierte. In der Freizeit stellte er die astronomische Uhr des Laurenz Liechti am Käfigturm wieder her. Nachdem sie von 1529 an gegen 250 Jahre hindurch gegangen war, hatte sie gestockt und war fast 50 Jahre stillgestanden. Sulzer setzte sie wieder in Gang. Am südlichen Kirchturm hatte der Seckelmeister und Kirchenpfleger Joachim Hässli 1637 eine Sonnenuhr eingerichtet. Sie zeigte nicht mehr richtig, bis Sulzer ihr 1824 nach Berechnungen seine bessernde Hand lieh. 1826 wurde der selbstlose, verdiente

Mann in den Stadtrat berufen und darin zum Kirchenpfleger bestimmt (Troll 1836).

Joseph Philippe de Clairville

Der erste namhafte Naturforscher Winterthurs war Franzose. Er hatte in Montpellier Medizin und Naturwissenschaften studiert. Als junger Arzt vermählte er sich mit einer wesentlich älteren, durch Gaben des Geistes und des Herzens ausgezeichneten Engländerin, Isabel Carr. Er wurde dadurch wirtschaftlich unabhängig. Das Ehepaar, das kinderlos blieb, liess sich in Nyon und dann in Bex nieder. Dort wohnten die Botaniker Abraham Thomas (1740–1824) und Jean Charles Schleicher (1768–1834), mit denen Clairville verkehrte. Das Ehepaar wohnte

beim Salzfaktor und späteren Salinendirektor Franz Samuel Wild. Es legte eine Sammlung der Walliser Pflanzen und Schmetterlinge an (Ziegler 1914, S. 41). Johann Sebastian von Clais traf 1780 zur Neuordnung der Salzwerke in Bex ein. Er hatte sich als Ausländer in Winterthur angesiedelt und lobte den Ort. Am 31. Juli 1782 erteilte der Rat von Winterthur Clairville die Niederlassungserlaubnis. Die Zugezogenen wohnten zunächst zur Miete in einem Landhaus und erwarben 1788 das schöne Landhaus zum Bühl. Es liegt erhöht südlich der Stadt. Ringsum gestaltete Clairville einen botanischen Garten. Er pflanzte fremde Bäume, Sträucher und Stauden und baute Gewächshäuser. 1791 begann er mit Veröffentlichungen. Zunächst erschienen bis 1794 vier Hefte «Plantes et arbustes d'agrément» mit 20 handkolorierten Tafeln Johann Rudolf



Abb. 1. Joseph Philippe de Clairville (gest. 1830), ein Fremdling, der in Winterthur Gastrecht fand und es als Botaniker und Entomologe vergalt (Bleistiftzeichnung von Johann Rudolf Schellenberg).

Schellenbergs. Die gleichzeitige deutsche Ausgabe hiess «Garten der Flora». 1794 erschien als erste entomologische Schrift eine französische Übersetzung des Archivs der Insektengeschichte des frühverstorbenen Johann Caspar Füssli, den Clairville noch gekannt hatte. Die Darstellung hatte er mit Anmerkungen ergänzt.

Clairville war gastfreundlich. Der bekannteste damalige Insektenforscher, Johann Christian Fabricius, Professor in Kiel, weilte 1794 mit seiner Frau einige Wochen bei Clairville. Fabricius lernte Schellenberg und die naturwissenschaftlich tätigen Ärzte Johann Heinrich Sulzer (den Entomologen) und Johann Heinrich Ziegler (Freund des Herrn von Clais) kennen. Clairville war auch mit Johann Jakob Römer in Zürich verbunden, ebenso mit dem Bündner Pfarrer und Botaniker Luzius Pol und dem Bündner Juristen und Naturforscher Carl Ulysses von Salis-Marschlins. Seine Berner Korrespondenten waren die beiden naturwissenschaftlich tätigen Pfarrer Jakob Samuel Wyttenbach und Samuel Studer. Befreundet war er mit dem Genfer Arzt, Ornithologen und Zoologieprofessor Louis Jurine (1751–1819).

Nach Reisen über die Alpen und ins Waadtland gab Clairville 1796–1798 in drei Heften ein zweites botanisches Werk heraus. Es sind 125 Seiten Text, links französisch, rechts deutsch, und 27 kolorierte Tafeln Schellenbergs. Clairville beschreibt eine Auswahl der schönsten und merkwürdigsten Gewächse aus seinem Garten, um Liebhaber mit ihrer Behandlung vertraut zu machen. Der Titel lautet: «Collection choisie de plantes et arbustes, avec un abrégé de leur culture. Auswahl von Pflanzen und Sträuchern, mit einer Anleitung zu ihrer Wartung». Um dieselbe Zeit arbeitete Clairville auch an einem Katalog schweizerischer Insekten und an einer Taschenflora der Schweiz; er plante eine Zeitschrift und eine pflanzengeographische Karte; ferner beschäftigten ihn die Fische der Schweizer Seen. Fertig wurde die «Entomologie helvétique»; Luzius Pol übersetzte sie als «Helvetische Entomologie». Es ist Clairvilles insektenkundliches Hauptwerk. Wieder steht der Text doppelsprachig. Band 1 mit 149 Seiten und 16 Tafeln erschien 1798, Band 2 mit 291 Seiten und 32 Tafeln 1806. Gezeichnet hatte alle Tafeln Johann Rudolf Schellenberg; stechen aber

konnte er jene des zweiten Bandes nicht mehr. Diese Arbeit wurde von seinem Sohn Johann Ulrich Schellenberg dem Jüngeren und von Franz Hegi übernommen. Das Werk befasst sich nur mit einer Abteilung der Insekten, Band 1 mit den Rüsselkäfern, Band 2 mit den Laufkäfern und Wasserkäfern. Die Einteilung weist neue Wege und achtet besonders auf den Bau der Fühlhörner (Studer 1863). In beiden Bänden «stellt Clairville mehrere neue Gattungen auf, die auch in der heutigen Systematik beibehalten sind» (Geilinger 1932a, S. 282).

Zwischen dem Erscheinen der zwei Teile war viel geschehen. Die Franzosen eroberten die Schweiz, besetzten am 5. Mai 1798 Winterthur, überschritten im Frühling 1799 den Rhein und drangen ein Jahr darauf auch von Strassburg her vor. Clairville hatte sich nach Tuttlingen geflüchtet, dann nach Nürnberg und Erlangen, wo er mit den Professoren Johann Christian Daniel von Schreber und Eugen Johann Christoph Esper verkehrte. Nach Moreaus Übergang bei Strassburg wich Clairville nordwärts bis Meiningen aus. Dort begann er mit der französischen Übersetzung der «Naturgeschichte der Stubenvögel», die der sachsen-meiningische Forstrat Johann Matthäus Bechstein soeben in zweiter Ausgabe vorgelegt hatte. Clairville und besonders seine Frau waren Vogelliebhaber und hatten Erfahrung in der Haltung von Stubenvögeln, so dass die französische Fassung um Abschnitte vermehrt werden konnte.

Als die Kriegseignisse vorüber waren, zog Clairville südwärts bis nach Immendingen, wo der Botaniker und Entomologe Friedrich Roth von Schreckenstein ihn beherbergte. Dort verfasste Clairville den Text zu den 42 Fliegentafeln, die Schellenberg inzwischen angefertigt hatte. Das Buch erschien 1803 mit dem Titel «Genres des Mouches diptères. Gattungen der Fliegen» und enthält wieder den französischen und deutschen Text.

Im Sommer 1804 kehrte Clairville mit seiner Frau auf den «Bühl» zurück. 1805 liess er eine erweiterte Neuausgabe von Rousseaus Briefen über die Botanik erscheinen; diese allgemeinverständliche Einführung nannte er «Le Botaniste sans maître». Die entomologische Arbeit schloss er mit dem zweiten Band über die Käfer 1806 vorläufig ab.

Die folgenden Jahre waren der Ausarbeitung des botanischen Hauptwerkes gewidmet. Es war eine schweizerische Taschenflora in französischer Sprache, «Manuel d'herborisation en Suisse et en Valais» (Genève et Paris 1811). Dem Vorwort von 27 Seiten folgten 382 Seiten mit der Kennzeichnung fast aller damals bekannten Schweizer Pflanzen. Der Beginn der Arbeit reichte weit zurück. Das System von Linné war befolgt, jedoch den Verwandtschaftsbeziehungen der Pflanzen angepasst worden. Der wesentliche Teil des kritischen Vorwortes, das dies erläutert, wurde von Johannes Hanhart ins Deutsche übersetzt und erschien 1816 in den «Annalen der Physik» mit dem Titel: «Bemerkungen über Linnés System der Botanik und Grundlinien eines neuen Systems nach dessen eigenen Grundsätzen».

Während Clairville seine Arbeit abschloss, war er mit der Durchsicht des Herbars der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich beschäftigt und legte dazu einen Katalog an. In der Folgezeit ordnete er auf der Bürgerbibliothek in Winterthur das Herbar, das der in Rolle verstorbene Arzt Heinrich Kronauer seiner Vaterstadt vermacht hatte. Auch wurde Stoff für ein Buch über die Laufkäfer Europas gesammelt.

Am 15. August 1815 starb mit über 85 Jahren Clairvilles Frau. Der vereinsamte alte Gelehrte besuchte 1816 die zweite Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Bern. Den Winter darauf verbrachte er in Genf und zog 1817 nach England. Im Frühling 1818 weilte er wieder in Genf, denn er schrieb von dort aus an Johann Heinrich Troll (1756–1824), der als Maler, Kupferstecher und Botaniker in Winterthur lebte.

In weit vorgerückten Jahren hat sich Clairville wieder verheiratet, offenbar mit einer Verwandten seiner ersten Frau, mit der Engländerin Emely Normand. Von 1820 an wohnte er, abgesehen von einer Reise nach England, wieder in seinem Hause. 1825 gab er in Genf noch seine Übersetzung der «Histoire naturelle des oiseaux de chambre» von Bechstein in Druck, ein Buch von 736 Seiten. Es war Clairville ein heiteres Alter beschieden. Er las viel und bezog Bücher und Zeitschriften aus der Bibliothek. Auf dem Weg nach St. Gallen besuchte der Genfer Botaniker Augustin-Pyramus de Candolle

den alten Clairville. «Il était retiré dans une jolie campagne, avec une jeune et jolie Anglaise, laquelle, malgré son grand âge, l'avait épousé, ce dont il semble très-fier et très-heureux», berichtet de Candolle in seinen Erinnerungen (Candolle 1862, S. 358). Noch in der gleichen Woche, am 31. Juli 1830, starb Clairville unerwartet. Im Kirchenbuch steht der Eintrag: «alt 88 Jahr»; dagegen sagte Ziegler-Pellis 1846 in seiner Eröffnungsrede als Jahrespräsident der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft: «im 82. Lebensjahr». Danach wäre Clairville nicht 1742, sondern 1748 geboren worden, was zutreffen könnte. Ziegler-Pellis fügt bei: «Den Umgang mit diesem gelehrten Manne und seiner ersten, aus einer der ersten Familien stammenden, hochachtungswürdigen Gattin, der ich den ersten Unterricht in der plastischen Darstellung der Vögel zu verdanken hatte, lernte ich erst recht schätzen, als es zu spät war.» (Ziegler-Pellis 1847, S. 8.)

Seine naturwissenschaftlichen Bücher vermachte Clairville der Winterthurer Bürgerbibliothek, der heutigen Stadtbibliothek. Sein Herbar gelangte ebenfalls dorthin. Es wurde 1901 dem Botanischen Institut der Universität Zürich abgetreten. Das Landgut erbte die Witwe. Sie wohnte dort, auch nach ihrer Wiederverheiratung mit Ralph Carr, bis zu ihrem Wegzug 1843. Der Käufer, Friedrich Imhoof-Hotze, liess das baufällige Haus niederreißen, schonte aber den Clairvilleschen Garten.

Clairville war ein lebenswürdiger, aber verhaltener Forscher, der als Flüchtling seine Herkunft verbarg und seine Schriften ohne Namen veröffentlichte. Nur im «Botaniste sans maître» steht «M. de C.», in der «Histoire naturelle des oiseaux de chambre»: «Traduite en français, avec des additions, notes et observations, par l'Auteur de l'Entomologie helvétique». Der Ursprungsort dieses Ehrenmitgliedes der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft ist unbekannt. Bernhard Studer wusste 1863 fast nichts über sein Leben. Es ist ein Verdienst Gottlieb Geilingers, aus handschriftlichen Akten, mancherlei Quellen und nicht zuletzt aus Briefen, die die Bibliotheken in Winterthur, Zürich, Bern, Chur und Erlangen enthalten, das geheimnisumwittelte Dasein aufgehellte zu haben (Geilinger 1932a).

Aufklärungszeit

Im 18. Jahrhundert wusste mancher die Feder zu führen. Der Winterthurer Ratsherr *Johannes Hanhart* (1701–1771) schrieb Tagebücher (Denzler 1942). Er berichtet nicht nur über Persönlichkeiten, sondern auch über die Natur, die Witterung, den landwirtschaftlichen Ertrag und die Weinernte. Mehr geben die beiden Chronisten *Johann Jakob Goldschmid* (1715–1769) und *Jakob Meyer* (1731–1792). Goldschmid bewegte sich mit klarem Blick in öffentlichen Ämtern. Wir wissen, dass er Vögel in Schellenbergs Malschule brachte. Seine «Chronik von Winterthur» bot die Geschichte der Stadt; wertvoll blieben auch seine Abschriften von Urkunden. Unter der Überschrift «Naturgeschichte» hielt er von jedem Monat fest, ob er kalt oder warm, nass oder trocken gewesen sei. Auch Krankheiten sind verzeichnet. Ende 1745 und Anfang 1746 wütete vor allem unter den Kindern «eine ganz unbekannte Krankheit, das purpur- oder Scharlachfieber, welches ville hinraffte». – Meyer war Pfarrer in Pfungen. Er erkundete die Witterung gründlicher. Von 1770 bis 1781 beobachtete er täglich ein- oder zweimal, las das Thermometer und das Barometer ab, vermerkte die Niederschläge und Windrichtungen und fügte die Getreidepreise des Winterthurer Kornmarktes bei (Geilfus 1881).

Johann Georg Sulzer (1720–1779), Philosoph, Ästhetiker und Naturwissenschaftler, Professor in Berlin, wurde einer der berühmtesten Zürcher. Er war das jüngste von 25 Kindern aus den zwei Ehen seines Vaters, des Winterthurer Ratsherrn und Seckelmeisters Heinrich Sulzer. Die Mutter, Elisabeth Sulzer-Künzli, starb am gleichen Tag wie ihr Mann am Fleckfieber. Der Knabe, damals 14 Jahre alt, liebte in der Schule nur die allgemeine Erdbeschreibung. Der Vormund liess ihn privat unterweisen und brachte ihn 1736 nach Zürich zum Prediger Christoph Gessner in Pension. Dessen Sohn Johannes (1709–1790), der junge Arzt, gewann Einfluss auf ihn. Er war Naturforscher, hatte sich als Student in Leiden, Paris und Basel mit Albrecht Haller befreundet, besass schon eine reiche Bibliothek und gründliche Kenntnisse in Physik, Naturgeschichte, Mathematik und Philosophie. Sulzer fing an, diese Fächer ernsthaft zu treiben, wobei ihn Gessner an-

leitete. Sulzer sammelte für ihn Pflanzen und las die Schriften des Zürcher Naturforschers Johann Jakob Scheuchzer. Zudem genoss er Unterricht bei Bodmer und Breitinger. Nach dem theologischen Examen wurde Sulzer 1740 Hauslehrer und 1741 Vikar in Mäschwanden. Eine frühe Abhandlung betraf die Kometen. Die «Beschreibung der Merkwürdigkeiten, so in einer Anno 1742 gemachten Reis durch einiche Ort des Schweizerlands beobachtet wurden» (Zürich 1743) war von Scheuchzer angeregt. Wanderungen gaben ihm auch Aufsätze ein, die später als «Moralische Betrachtungen über die Werke der Natur» (Berlin 1745) erschienen. Sulzer nahm Ende 1743 das Angebot an, die zwei Söhne eines Kaufmanns in Magdeburg zu erziehen. In der Fremde übersetzte er Scheuchzers «Itinera Alpina», die Alpenreisen, ins Deutsche («Dr. Scheuchzers Naturgeschichten mit Anmerkungen», 2 Bände, Zürich 1746). Den Schluss bildet eine eigene «Untersuchung von dem Ursprung der Bergen». Er lässt die Erdrinde einstürzen und durch die Sintflut ausformen. Aufschlussreich ist seine Tabelle von 34 Höhen über Meer (Zürich, Bern, Brig, Lausanne, Furka, Gemmi, Leukerbad usw.). Die Angaben sind bis zu 180 m daneben. Für den höchsten Berg hält er wie Scheuchzer den Gotthard (Studer 1863, S. 296).

Sulzer hatte als Schüler in Winterthur kein Glück gehabt und es in Zürich um so besser getroffen. Daraus floss sein «Versuch einiger vernünftigen Gedanken von der Auferziehung und Unterweisung der Kindern» (Zürich 1745). – Der junge Lehrer lernte in Magdeburg den Berliner Hofprediger August Heinrich Wilhelm Sack kennen, der ihn hierauf aus Berlin aufmunterte, sich um die erledigte Mathematiklehrerstelle am Joachimsthalschen Gymnasium zu bewerben. Als Sulzer Anfang 1745 hinreiste, war der Platz schon vergeben. Doch besuchte er Leonhard Euler, den Basler Landsmann und grossen Mathematiker der Akademie. Als 1747 jene Stelle wieder frei wurde, verwendeten sich Euler und Sack für Sulzer, und so wurde Berlin sein Wirkungsort. Dort wurde er 1750 Mitglied der Akademie. Im gleichen Jahre heiratete er eine Nichte seines Magdeburger Kaufmanns, Katharina Wilhelmine von Keusenhoff. Aus seinem Gymnasialunterricht ging ein «Kurzer Entwurf der Geo-

graphie, Astronomie und Chronologie» hervor, ein Lehrbuch, das man 1782 nach seinem Tode herausgab. Privat hatte er Prinzen (so den nachmaligen König Friedrich Wilhelm II.) in Geometrie zu unterweisen. 1761 starb Sulzers Frau. Dies griff ihn so an, dass er am Gymnasium zurücktrat und 1762 eine Reise in die Heimat unternahm. Im Winter 1762/63 arbeitete er in Winterthur das vielleicht berühmteste hier entstandene Werk aus: die «Allgemeine Theorie der Schönen Künste» (2 Bände, Leipzig 1771 und 1774). Es ist ein Nachschlagewerk nach Stichwörtern, worin untersucht wird, was im Kunstschaffen gefällt und worauf dieses Gefallen psychologisch beruht. Die Darlegung hat Kant und Schiller angeregt. Goethe schrieb darüber eine Besprechung. 1763 ging der Siebenjährige Krieg zu Ende. Sulzer kehrte nach Berlin zurück und wurde Professor der Philosophie. Nach dem Ausbruch einer Tuberkulose suchte er Genesung auf einer Fahrt nach Nizza; davon berichtet sein «Tagebuch einer von Berlin nach den mittäglichen Ländern von Europa in den Jahren 1775 und 1776 gethanen Reise und Rückreise». In Genf sah er die Naturforscher Bonnet, de Saussure und Louis Bertrand, in Bern Haller und Zimmermann, in Lausanne Tissot und De Luc, in Mailand Alessandro Volta, der ihm Versuche mit seinem Elektrophor zeigte, in Zürich Johannes Gessner. Leider brachte die Reise nur Linderung, und Sulzer erlag seiner Krankheit im Februar 1779.

Bei den Vorarbeiten zu seinem Hauptwerk hatte er auch den Ursprung angenehmer und unangenehmer Geschmacksempfindungen untersucht. Dabei entdeckte er einen Umstand, den er 1752 dem Physiologen Haller mitteilte. Ein Stücklein Blei oder Silber, das mit der Zunge berührt wird, erregt keinen Geschmack. Wenn man aber beide Metalle vereinigt, so dass sie sich berühren, empfindet man sie ähnlich sauer wie Eisenvitriol. Dass damit der kennzeichnende Geschmack des galvanischen Stromes bemerkt worden war, erwies sich erst nach den Entdeckungen Galvanis und Voltas. – In den Memoiren der Berliner Akademie veröffentlichte Sulzer physikalische Abhandlungen über den Luftwiderstand, den eine Gewehrkugel erfährt (1755), über den Widerstand der Flüssigkeiten (1761), über die Höhenmessung mit dem

Barometer (1753), über ein neues tragbares Barometer und eine neue Herstellungsart zuverlässiger Thermometer (1758). Wie aus einem Brief an Haller hervorgeht, beschäftigte er sich 1758 mit der Anfertigung grosser Brennspiegel. Gedanken machte er sich auch über die Veränderungen der Erdoberfläche (1769) und über ein Instrument zur Aufzeichnung von Klavierstücken (1771).

Der Historiker Johannes von Müller schrieb bei Sulzers Tode: «Unter starken schwarzen Augenbrauen glänzten zwei grosse schwarze Augen herfür, die sich fest auf jeden Gegenstand hefteten ... Aber wann er den Freund anblickte, strömte die innigste Liebe aus seinem Blick herfür, die das Herz nie verfehlte; dabei erheiterte sich sein Gesicht, und Fröhlichkeit schwebte über seine rothen Wangen. Er schien vorzüglich für die Naturforschung bestimmt, bei welcher er seinen Beobachtungsgeist geschärft hatte. Allein seine Umstände leiteten ihn, alle Wissenschaften kennen zu lernen. Alle rührten seinen Geist; er betrachtete die Verbindung derselben, und den Einfluss, den die eine auf die andere hätte, und der ganze Umfang des Wissbaren öffnete sich vor ihm. Auf diese Weise lernte er die menschliche Seele in allen ihren Fähigkeiten kennen.» Die Kunstwerke der Menschen betrachtete er mit derselben Genauigkeit, «wie er die Werke der Natur zu betrachten gewohnt war, und eroberte der Philosophie eine neue Provinz – die Philosophie des Schönen und der schönen Künste» (Wolf 1860).

Die Aufklärungszeit brachte zwei geachtete Mathematikerinnen hervor, die Marquise du Châtelet (1706–1749) und die Mailänderin Maria Gaetana Agnesi (1718–1799), Professorin in Bologna. Aber auch die Schweiz hatte ihre Mathematikerin: *Barbara Reinhardt* von Winterthur (1730–1796). Ihr Fachlehrer war der Stadtarzt Johann Heinrich Hegner (1715–1782), der Vater des Schriftstellers Ulrich Hegner. Er hatte in Deutschland studiert und sich unter Christian Wolff in Leipzig für Mathematik begeistert. Ein Briefwechsel verband ihn mit Sulzer in Berlin und mit dem Mathematiker Christoph Jetzler in Schaffhausen. Jetzler (1734–1791), ursprünglich Kürschner, dann Student bei Euler und Sulzer, wurde daheim Stadtbaumeister, gab jedoch die Stelle auf und studierte weiter; dann diente er als Forstmei-

ster, Gymnasiallehrer für Mathematik und Physik und Erbauer eines Waisenhauses der Vaterstadt. Barbara Reinhart, eine Tochter des Ratsherrn Salomon Reinhart-Steiner, war eine kränkliche Jungfer mit viel Kopfweh und Herzklopfen, die oftmals in Baden das Wasser oder in Herisau die Schotten zur Kur brauchte. Aus Baden schrieb sie einmal an ihren Lehrer Hegner: «Ich habe die Lächer der Fenster mit Papier verschoppt, um von der Luft nicht so geblasen zu werden. Erwarte immer wärmere Witterung, die meinem Körper behaget, die ihn vermögend

macht meine schöne Wohnung durch spaziergänge zu verwechseln ... Aber kein Barometer hängt um mich, der mir besse Witterung sagen könnte: sagen Sie mir die Höhe des Ihrigen.» (Wolf 1885, S.310.) Unter Kopfweh las sie damals im Bett Montesquieu.

Wie gelangte sie zur Mathematik? Nach einem Sturz vom Pferde wurde das Mädchen von Dr. Hegner ärztlich behandelt. Da er Anlagen zur Mathematik wahrnahm, unterrichtete er die Kranke jeden Samstagvormittag. Sie schritt rasch voran, und da sie des

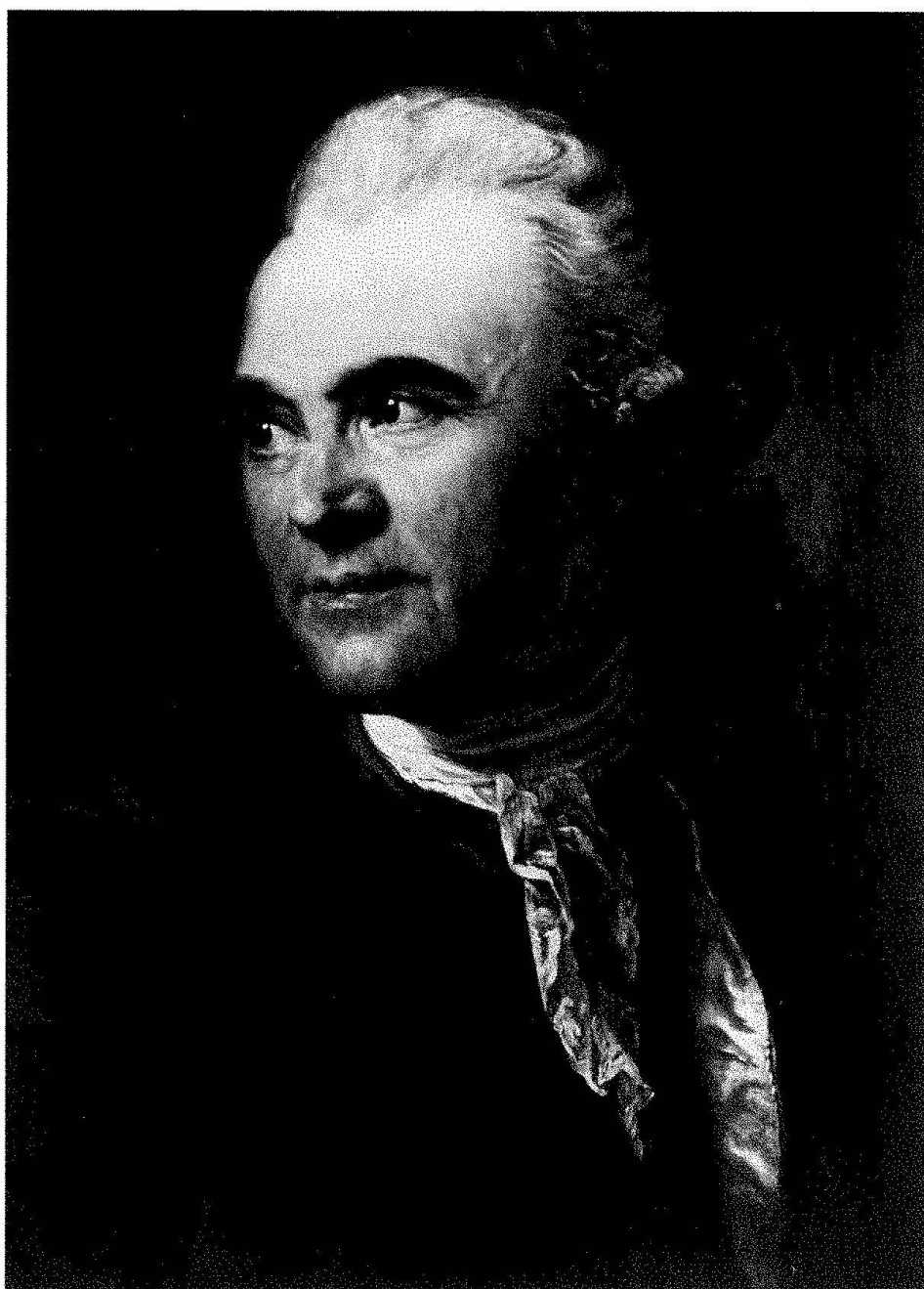


Abb. 2. Johann Georg Sulzer (1720–1779), ein Winterthurer, der in Berlin lehrte und als Naturforscher zur Philosophie gelangte (Gemälde von Anton Graff, 1771).

Lateins und des Französischen mächtig war, las sie bald die grossen Autoren. Späterhin widmete sie den Vormittag diesen Studien und den Nachmittag kunstvollen weiblichen Handarbeiten. Sie durchdachte die Institutiones der Agnesi, Scarellas Physica generalis, Eulers Mechanik, Newtons Prinzipien, Cramers Abhandlungen über Kurven, Musschenbroeks Elemente, Lalandes Astronomie und schrieb Erläuterungen nieder. O Mathesin! Welche Reizungen spendete ihr diese «Gesellschafterin» ihres Lebens; wie bedurfte ihre Seele dieser «Speise», und wie waren die mathematischen Werke ihre «besten Gefährten»? Sie begann, auf eigenen Wegen Problemata zu lösen: die Feststellung der «Courbe de poursuite», der kürzesten Route, auf der ein Schiff ein anderes gleichmässig fahrendes Schiff von der Seite her verfolgen müsste, oder der Curva tautochrone, durch die ein Körper, in welchem Punkt er auch aufgelegt werden mag, in gleicher Zeit zum tiefsten Punkte fiele. Barbara Reinharts Berechnung der Courbe de poursuite war gegenüber der Auflösung von Maupertuis, dem Präsidenten der Berliner Akademie, erweitert und verbessert. Als ihre Bestimmungswiese brieflich nach Basel gelangte, konnten sich die Herren Bernoulli über den Geist und die Einsicht dieses Frauenzimmers nicht genug verwundern (Wolf 1885, S.311). Gottlieb Emanuel von Haller schrieb am 19. August 1761 aus Zürich an seinen Vater Albrecht: «Ich bin vor einigen Tagen in Winterthur gewesen und habe dort die fürwahr sehr berühmte Jungfer Reinhart gesehen, die der Mathematik sehr kundig, aber von schwankender Gesundheit ist. Sie ist mir von Daniel Bernoulli genannt worden, der selber gesagt hat, sie sei fast allen Mathematikern (ausser Clairaut, Euler und wenigen andern) vorzuziehen» – illam omnibus fere (Clairautio, Eulero paucisque aliis exceptis) mathematicis praeferendam esse. Daniels Neffe Johann III Bernoulli (Astronom und Mathematiker, der 1767 Direktor der Berliner Sternwarte wurde) schrieb: «Winterthur a même produit une savante qu'on peut mettre à côté d'une Marquise du Châtelet, d'une Agnesi, etc.: Mlle. Reinhard.» Jetzler sagte in einem Brief an Hegner: «Die ganze Schweiz kan auf sie stolz sein.» (Zitate: Wolf 1858, S.345–347.)

Dr. Hegner antwortete darauf: «Mein Sohn

hat mehr als 3 Jahre lang ihren Unterricht in der mathesi und physic genossen.» Sie habe den grössten Teil des 'sGravesande und Musschenbroek mit ihm gelesen. Ein anderer Schüler war Heinrich Bosshard (1748–1815). Dieser Bauer von Rümikon hatte besondere Geistesgaben, aber noch nicht den geringsten Begriff vom Rechnen, als er mit 34 Jahren zu ihr kam. Sie erlaubte ihm, jede Woche mehrmals zu kommen, und unterrichtete ihn nach Christian Wolffs Anfangsgründen der Mathematik. Bald konnte Bosshard selber Privatunterricht in der Geometrie erteilen, und mit 36 Jahren wurde er vom Fürsten von Anhalt-Dessau berufen. Er half der dortigen Landwirtschaft auf und hob die Bewirtschaftung der Wiesen. Seine Selbstbiographie erzählt, dass er die Ermahnungen seiner Lehrerin in seinem ganzen Leben nicht vergessen werde. So hatte Barbara Reinhart, obschon sie nichts drucken liess, doch eine Ausstrahlung. Ulrich Hegner bezeugt, sie sei «von stillem anmassungslosen Geiste und Charakter» gewesen (Wolf 1885, S.309). Ihre Schwester Elsbeth (1732–1797) heiratete den Arzt Hans Heinrich Sulzer zum Rebstock (1736–1827) und wurde durch ihre Tochter Anna Hegner-Sulzer die Grossmutter des Ingenieurobersten Salomon Hegner (Geilfus: Genealogische Notizen; Wolf 1885 und 1858). Dieser Grossneffe Barbaras, kantonaler Inspektor des Strassen- und Wasserbaus, beendigte nach dem Tode Hans Conrad Eschers 1823 die Linthkorrektur. Noch im Alter erinnerte er sich an seine Grosstante, die ihm ihre mathematische Bibliothek hinterliess: «Ich sehe sie noch deutlich vor mir, in ihrem Lehnstuhle sitzend, einen der Bände von Newtons Werken aufgeschlagen. Als sie ihr Ende herannahen fühlte, liess sie ihr Bett nach dem gestirnten Himmel zuwenden» (Wolf 1858, S.350). Sie starb in einer Januarnacht in Freude ob den Herrlichkeiten (Wolf 1885, S.311).

Johann Sebastian Clais

Die Clais stammten aus Südfrankreich und flüchteten sich 1682, als Hugenotten verfolgt, nach Hausen im Wiesental. Dort wurde Johann Sebastian 1742 als Sohn des gleichnamigen Bäckers und Adlerwirts geboren. Da das Gewerbe nicht blühte, zog der Vater als

Schulmeister nach Badenweiler. Die ländliche Einfachheit umgab den Knaben. Er erlernte das Handwerk des Schwarzwaldes, die Uhrmacherei. Auf der Walz gelangte er zum Uhrmacher Hans Conrad Pfenninger in Zürich (1725–1795). England weitete seinen Kreis. Dort kannte er einen Uhrmacher deutscher Herkunft, Benjamin Huntsman (1704–1776). Dieser hatte 1740 in Handsworth bei Sheffield durch Schmelzversuche den Gußstahl erfunden und Englands überlegene Stahlherstellung begründet. Ebenso kam Clais in Berührung mit James Watt (1736–1819), dem 1769 das Patent auf die erste brauchbare Dampfmaschine für grosse Leistungen erteilt worden war. Die Gesellschaft zur Beförderung der Künste und des Handels (Arts and commerce promoted Society) verlieh Clais für seine Zeigerwaage eine Silbermedaille mit der Inschrift: «To Mr. John Clais Sebastian for his ingenious index balance 1771». Die Stadt London schenkte ihm das Bürgerrecht.

Sein badischer Landesherr, Markgraf Karl Friedrich (1728–1811), herrschte vom Schloss in Karlsruhe aus und förderte als guter absoluter Fürst die Landwirtschaft, das Gewerbe, die Schulen und Sammlungen. Clais wurde im Oktober 1772 zum Hofmechanikus ernannt. Seiner Aufsicht unterstanden die fürstliche Modellkammer, die Uhren des Hofes, die Kirchenuhren und Feuerspritzen des Landes. Der bekannte Physiklehrer des Karlsruher Gymnasiums, Johann Lorenz Böckmann, legte mit Unterstützung des Markgrafen ein Kabinett physikalischer Gerätschaften an. Clais wurde nach England geschickt, um die Einkäufe zu besorgen. Der zu vielem brauchbare Mann musste auch die Eisenwerke des Landes besuchen. Er plante eine Stahlfabrik in Rastatt, die aber nicht zustande kam.

Der Markgraf und die Markgräfin Carolina bemühten sich um den Anbau einer Pflanze aus dem Mittelmeergebiet. Es war die Färberröte, der Krapp. Reibt man ihren kriechenden Wurzelstock, so färben die Finger sich rot. Der Farbstoff, das Alizarin, liess sich durch Säure aus den Wurzeln gewinnen und zur Baumwollfärberei verwenden. Die künstliche Alizarinherstellung machte später den Krapp überflüssig. Damals trug er eine ganze Industrie. Es brauchte Felder und Wurzelmagazine, Dörröfen, Stampfen und Mühlen

zur Wurzelverarbeitung. Clais war der technische Berater. Baden lieferte die Farbe auch in die Schweiz, besonders nach Winterthur. Hier entschied sich sein Schicksal; er verliess Baden.

1778 gründete er mit dem Kaufmann Hans Jakob Sulzer zum Tiger und dem Arzt Johann Heinrich Ziegler zum Steinberg auf dem weiten Gelände der untern Neuwiese in Winterthur die erste chemische Fabrik der Schweiz. Sie hiess Laboratorium und erzeugte vor allem Schwefelsäure. Clais heiratete im Februar 1783 Sulzers 18jährige Tochter Maria Ursula. Dadurch blieb Winterthur die Stätte, zu der er immer zurückkehrte.

Seit Clais hier wohnte, wurde er oft als Fachmann berufen. Johannes Gessner und Salomon Schinz baten ihn namens der Physikalischen Gesellschaft von Zürich, ihr Instrumentenmuseum zu prüfen und zu verbessern. Bern gewann ihn 1779 mit einem Vertrag für vier Jahre als Direktor der Eisenerzgruben bei Biberstein im Aargau. Gleich darauf fiel es den Berner Ratsherren ein, ihn auch nach Bex im Rhonetal zu schicken, wo er das Salzwerk neu ausrüsten sollte. Im Sommer 1781 richtete er zu Bévieux drei neue Salzpflanzen im Siedehaus ein und baute das Gradierwerk um. Bern deckte seinen Salzbedarf auch mit Lieferungen aus Bayern. Die Regierung in München räumte Vorteile ein unter der Bedingung, dass die Berner den Direktor Clais in ihre Dienste entlasse. Noch im Juli 1782 weilte er in Aarau; im August besichtigte er in bayrischen Diensten die Salzwerke Reichenhall und Traunstein. Dort ging es darum, aus unreiner Sole ein sauberes Salz zu erzielen. In der Schrift «Beiträge zur Salzkunde» (Winterthur 1784) begründete Clais einen neuen Kunstgriff. Die genaue Bestimmung der allmählichen Schwerezunahme verdampfender Kochsalzlösungen ergab, dass die Menge des gelösten Salzes, wenn die Sole sich dem Sättigungsgrad nähert, nicht gleichmässig, sondern beschleunigt wächst. Da ausserdem eine heisse Sole viel mehr Salz aufgelöst in sich zu fassen vermag als eine solche von niedrigerer Temperatur, trennte Clais den Siedevorgang in zwei Stufen. Beim ersten Schritt wird die Sole vorbereitend gereinigt und verdichtet, beim zweiten das Salz ausgefällt. Zwei besondere Pfannen stehen bereit. In der «Störpfanne» kann die

Sole geraume Zeit über stärkstem Feuer gehalten werden, ohne dass ein Korn Salz sich absetzt. Gips und kohlenaurer Kalk sind die stärksten Verunreinigungen. Da ihr Sättigungspunkt früher erreicht ist, schlagen sie sich als Pfannenstein nieder. Organische Unreinigkeiten schwimmen aufwärts, legen sich wie eine Haut auf die Sole und würden die Verdunstung hemmen, lassen sich aber ruhig abschöpfen. Ist die Sole gar, das heisst zur Abgabe der Salzkristalle bereit, so wird sie in die zweite Pfanne abgelassen. In dieser «Körnpfanne» wird bei gelindem Feuer die Verdunstung fortgesetzt und das Salz gewonnen. – Damit diese Umgestaltung des Salzsiedewesens gelang, musste Clais die grossen, flachen Pfannenböden richtig abmessen, die Feuerherde zweckmässig anbringen, die Wärme gut nützen und den Dampfzug geeignet formen. In Reichenhall erforderte das schwachhaltige Salzwasser eine vorausgehende Hebung und Träufelung über Grადierwerke, damit es an der freien Luft verdunstete und salzreicher wurde. Auch die Quellsfassungen und Herleitungen mussten betreut sein. Binnen zehn Jahren war Clais der erfahrenste Salzkocher oder Halurge. Im Oktober 1792 befuhr der junge Bergfachmann Alexander von Humboldt jene Täler westlich und südlich von Salzburg mit dem Steinsalz von Traunstein, Reichenhall, Hallein und Berchtesgaden. Von Wien aus schrieb er am 2. November seinem Freund Johann Karl Freiesleben, er habe «einen überaus lehrreichen Aufenthalt in Reichenhall gehabt. Auf der dortigen Saline war ich zwölf Tage ganz allein mit dem Salinendirector von Claiss. Diesen Mann halte ich jetzt unter allen theoretischen und praktischen Halurgen offenbar für den ersten. Er besitzt grosse physikalische und mathematische Kenntnisse, war sieben Jahre in England, arbeitete viel mit Franklin, war lange in Frankreich, besitzt ein Steinsalzwerk in Savoyen, Schwefelsäurefabriken in Winterthur, und hat die Direction aller bairischen Salinen. Ich habe vom Morgen bis in die Nacht nur immer gefragt, und ich weiss keinen Menschen, von dem ich durch Umgang so viel gelernt. Dieser Mann schrieb mir von freien Stücken, dass er meine Abhandlung für das beste halte, was über Salinen geschrieben sei. Ich sehe das Ding nun selbst wichtiger an, und die Auflage wird bis auf

den Herbst verschoben. Ich habe viel neue Materialien von Claiss dazu erhalten.» (Bruhns 1872, S. 148f.; Beck 1959, S. 51.) Humboldts «Versuch über einige chemische und physikalische Grundsätze der Salzwerk-kunde» erschien in dem von Alexander Wilhelm Köhler und Christian August Siegfried Hoffmann herausgegebenen Bergmännischen Journal 1792, Seiten 1–45 und 97–141. Die Erwähnung im Brief, Clais besitze ein Steinsalzwerk in Savoyen, beruht auf einer Verwechslung mit der durch Clais neu eingerichteten staatlichen Saline bei Bex. Dass er neben der Stellung als Beamter auch freier Unternehmer war, stimmt wegen der Fabrik in Winterthur.

Das Vertrauen des bayrischen Kurfürsten Karl Theodor (1724–1799) erlaubte es Clais, auch in der Verwaltung Missbräuche abzustellen. Der Kurfürst selber blieb als Pfälzer den Bayern fremd. Obschon er gute Leute heranzog – so den Grafen Rumford –, blieb man misstrauisch. Eines Tages im September 1783 streikten die Arbeiter von Reichenhall. Clais mischte sich mitten unter sie und lachte sie aus. Sein Mut renkte nach vier Stunden die Auflehnung ein; doch litt er innerlich noch lange darunter. Sein Fürsprecher wurde der Erfolg. Durch die Umbauten in Reichenhall sparte man Holz und erreichte trotzdem einen hohen jährlichen Mehrertrag. Zudem war das Salz weisser, reiner und marktfähiger geworden.

Die kurfürstliche Kasse konnte die Umbaukosten nicht bestreiten. Clais steckte in zwei Raten eine hohe Summe vor, bar und in augsburgischen Wechslern. Als Rückzahlung wurde ihm auf zwanzig Jahre ein Rabatt auf jährlich 2000 in die Schweiz eingeführte Salzässer gewährt. Er musste 8 statt 13 Gulden dafür zahlen, erhielt also zwanzig Raten von 10000 Gulden. Dafür musste er aber die Schuld in Augsburg verzinsen und tilgen, Zoll und Frachtkosten decken und vor allem Käufer finden.

1785 übernahm Clais auch den Umbau der Saline Traunstein. Wieder schoss er das Bargeld vor, wohl mit Hilfe befreundeter Winterthurer Familien. Er versprach, für den Absatz des Salzes in der Schweiz tätig zu sein und jährlich wenigstens zwei- bis dreimal die Werke Traunstein und Reichenhall zu besuchen. Für seine Dienste sollte er von jedem Zentner trockenen Salzes, das nach der neu-

en Sudart gewonnen war, einen Kreuzer erhalten. Diese Verträge zwangen Clais zum Salzhandel.

Nachdem Frankreich 1798 die Schweiz erobert hatte, drängte Napoleon dem niedergeworfenen Land französisches Salz auf. Im Jahre darauf starb Kurfürst Karl Theodor und wurde durch Maximilian Josef I. ersetzt. Clais aber wurde von Frankreich als Salzfachmann beansprucht. Er sollte den Ertrag der Salinen Lothringens heben. 1803–1806 baute er dort die Salzwerke Dieuze, Moyenvic und Château-Salins um, die nahe beisammen nordöstlich von Nancy liegen. Er beging den Fehler, für die Hebung der Sole an Ketten hängende Scheibchen anzuwenden, die durch senkrechte Röhren liefen. Dieuze, das bedeutendste Werk, wurde wie Traunstein, jedoch in grösserem Maßstab gestaltet. Die bisherigen leitenden Angestellten fühlten sich zurückgesetzt und rchten sich. Sie zerrissen die Ketten der Hebezeuge, liessen Wasser durch Lcher in die Feuerherde rinnen, entfernten den niedergeschlagenen Gips nicht und versäumten die Reinigung der Rauchabzge. Clais durchschaute das Spiel. Als das zweite neue Hauptgebäude in Dieuze siedefertig eingerichtet war, zog er sich im Juni 1806 in die Schweiz zurück. Im gleichen Monat wurde er in Bayern seiner Verpflichtungen und Vorrechte enthoben. Er konnte es sich gefallen lassen, da er die Schulden getilgt hatte und wohlhabend geworden war. Sein Schwager Johann Heinrich Ziegler rückte im bayrischen Salzhandel an seine Stelle; jenem fiel nach und nach ungewöhnlicher Reichtum zu, und er stieg über die Leiter der Ehren zum Freiherrn Sulzer von Wart empor.

Aus Lothringen wurde Clais weiterhin bei Schwierigkeiten brieflich um Rat gefragt, und er versagte ihn nie. Sonst endigte seine Tätigkeit als Salzfachmann, die ihn ein Vierteljahrhundert umgetrieben hatte (Ziegler 1915).

Winterthur erhielt von ihm volkswirtschaftliche Anregungen. Hier verbrachte er die Pausen, die er seinen Pflichten in Bayern und Frankreich abgewann. Vor dem Obertor an der Südseite der Römerstrasse baute er um 1790 ein anmutiges Landhaus, das er mit Bäumen umpflanzte. Nicht nur zur chemischen Fabrik, auch zur Spinnerei im Hard gab er den Anstoss. Es war die erste mecha-

nische Spinnerei ausserhalb Englands. Sie wurde später Eigentum seines Sohnes. In Birmenstall bei Elgg und in Kpfnach bei Horgen richtete Clais den Abbau der Braunkohlenlager ein. Das Werk zu Birmenstall wurde durch eine von Clais gebildete Gesellschaft betrieben, jenes zu Kpfnach in staatlichem Auftrag.

Zürich und Bern beschenkten den nützlichen Sachverständigen mit ihrem Landrecht; doch besass er kein örtliches Bürgerrecht. Am 13. Dezember 1793 bat er den Rat von Winterthur um die Einbürgerung: «Entsprechen Sie meiner Bitte! Dadurch beglücken Sie einen Mann, der für die Seinigen einen sichern, ruhigen, freudigen Wohnort, ein gesegnetes freies Vaterland sucht und mit allen seinen Gesinnungen für Winterthur lebt.» Der Rat bedachte sich lange. Er verlangte eine bedeutende Summe, forderte die reformierte Erziehung der Kinder und verbot wegen der damaligen Anstellung beim Kurfürsten von Bayern die Teilnahme an den städtischen Ehrenstellen. Clais ging auf alle Bedingungen ein (Clais 1866). So wurde ihm am 1. April 1794 zugesagt. Ausser ihm nahm Winterthur im ganzen Jahrhundert keinen Bürger auf. Samuel Gottlob Auberlen aus Fellbach bei Cannstatt, seit 1791 Musikmeister der Stadt, vertonte zur Feier der Einbürgerung eine Kantate (Fehr 1929).

Der 52jhrige war für die Stadt eine gute Erwerbung. Der Unternehmungsgeist verliess noch den 65jhrigen nicht, und er hat auch sonst viel getan. Clairville war nicht der einzige, der seinetwegen nach Winterthur kam. Aus München brachte er 1801 den Musiker und Komponisten Joseph Hildenbrand mit (1774–1844). Hildenbrand wurde Leiter der Musikaufführungen und Musiklehrer, der Singmeister der Knaben- und Mädchenschule, 1809 der erste Organist der Stadtkirche seit der Reformation. Die Familie Clais hat die Musik gepflegt. Johann Sebastian hinterliess zwei Töchter und einen Sohn. Der Sohn, Carl Sebastian, trat als Basnger auf. Mit dem Enkel, Johann Heinrich Karl (1824–1906), erlosch der Name.

Die eine Tochter heiratete Jakob Ernst zum Grundstein. Er war Amtsrichter und Oberstleutnant, aber auch Geiger und Kapellmeister. Die Kinder dieses Paares wurden die musikalischen Wunderkinder Winterthurs.

Jacques (1812–1831) liess sich mit elf Jahren als Pianist hören, starb aber als Handelslehrling in Liverpool. Marie (1814–1890) wurde von 1824 an eine gefeierte Pianistin. Sie heiratete Jean Ziegler zum Steinberg und blieb ihrer Berufung treu. Alfred (1817–1910) spielte zehnjährig mit dem Vater öffentlich ein Violinduett von Viotti. Er wurde Kaufmann, Stadtrat, Mitbegründer und Konservator des Kunstvereins.

Die andere Tochter war die Frau jenes Ingenieurs Salomon Hegner (1789–1869), den wir als Grossneffen der Barbara Reinhart kennengelernt haben. Ihr Sohn Edmund, ein Schüler des Musikmeisters und Komponi-

sten Ernst Methfessel, spielte gut Geige. Salomon Hegners Haus zum Schanzengarten, ursprünglich ein Besitz der Steiner, gelangte 1853 an Jakob Melchior Rieter, der es seinem Musikverlag und Konzerten öffnete.

Der alte Clais beschenkte die Bibliothek. Er erfand ein Pulver, das, unter das Futter gemischt, anscheinend die Milchleistung der Kühe verbesserte. Sein letzter Plan war eine Fabrik, die die Verbrennungswärme der Braunkohle von Birmenstall ausnützen sollte, um Gußstahl und Steingutwaren herzustellen. Da starb er im September 1809 an einer Grippe. Er hinterliess alles wohlgeordnet. Seine Gattin folgte ihm 1813 nach. Der



Abb. 3. Johann Sebastian Clais (1742–1809), erfindungsreicher Techniker und Salzfachmann, dem Winterthur zur Heimat wurde.

Enkel Karl entwarf einen Lebensabriss. Eine genauere Biographie verfasste alt Regierungsrat Gottlieb Ziegler. Johann Sebastian Clais war eine liebenswerte, bedeutende Persönlichkeit von vielseitiger Kraft.

Jakob Ziegler-Pellis

Jakob Ziegler wurde im Juli 1775 als einziger Sohn des Arztes *Johann Heinrich Ziegler* zum Steinberg in Winterthur geboren. Die Mutter war eine Verena Biedermann aus der goldenen Traube.

Der Vater (1738–1818), eine hervorragende Gestalt, zeigte als Knabe eine Vorliebe für orientalische Sprachen und schien zum Pfarrer bestimmt. Leiden hatte durch den Bibelforscher und Arabisten Albert Schultens Ruf für orientalische Sprachen erlangt. Den Lehrstuhl verwaltete jetzt der Sohn Jean-Jacques Schultens (1716–1778). Zu ihm zog Johann Heinrich. Nebenher aber hörte er Physik bei Petrus van Musschenbroek und Chemie bei Hieronymus David Gaubius, dem Nachfolger Boerhaaves. Heimgekehrt, wurde Ziegler Pfarrer in Zürich. Nach dem Tod seines älteren Bruders, der Arzt gewesen war, entschloss er sich, diesen Beruf zu ergreifen. 1762 und 1763 reiste er zusammen mit dem Schaffhauser Arzt und Naturaliensammler Johann Georg Stokar von Neunforn (1736–1809) durch Frankreich und England und lernte Forscher kennen. Zwischen 1764 und 1766 übersetzte er wissenschaftliche Werke des englischen Arztes und Chemikers William Lewis ins Deutsche (*Historie des Goldes; Historie der Farben*). Insbesondere untersuchte er den Papinschen Topf. Wenn man in diesem fest geschlossenen Gefäss Wasser erhitzt, kann man über den Siedepunkt hinausgehen. Knochen trennen sich in Gallerte und Kalk. Mit einer Abhandlung «*Specimen physico-chemicum de digestore Papini, ejus structura, effectu et usu*» promovierte er 1769 in Basel zum Arzt. Er setzte die Versuche noch fort, und sein Sohn vertrieb in den Hungerjahren 1816 und 1817 grosse Papinsche Vorrichtungen eigener Erfindung, damit aus Knochen ein Nahrungsmittel zubereitet werden konnte (Ziegler-Pellis 1847).

Mit Clais und Stadtrichter Sulzer zusammen erbaute Vater Ziegler jene Fabrik chemi-

scher Erzeugnisse, die dann der Sohn Jakob weiterführte. Um bei Holzmangel genügend Brennstoff in der Fabrik zu haben, suchte er nach Kohle und entdeckte das Lager in Birmenstall bei Elgg. Um 1800 verband er sich mit Clais zur Anlegung der mechanischen Baumwollspinnerei im Hard bei Wülflingen. Noch mit 75 Jahren gab er eine Anleitung zu Arbeiten in Karton heraus, worin er geschickt war (Winterthur 1813). «Seine Sammlung physikalischer Apparate war zur Zeit vielleicht die beste in der Ostschweiz», meint Bernhard Studer (1863). Auch besass er Mineralien, Konchylien und eine Vogelsammlung. Franklins Blitzableiter wurde in Winterthur eingeführt, weil Dr. Johann Heinrich Ziegler 1782 einen Vortrag über Wesen und Nutzen dieser Erfindung hielt. Von 1785 an versah er im Rat das Amt des Seckelmeisters. Er hatte ausser dem Sohn Jakob zwei Töchter. Die ältere, Anna Magdalena, Gattin des Bezirksrichters Johann Heinrich Sulzer zum goldenen Trauben, lebte 1770–1809 und war als Sopranistin «die erste Sängerin von überragender Stimmkraft und Musikalität, die auf Winterthurs Boden erblühte» (Fehr 1928, S. 191).

Der Vater förderte Jakobs Neigung zu den Naturwissenschaften. 1799 gab der junge Mann selber Unterricht in Naturlehre und Physik. Mit 23 Jahren hatte er am 12. März 1798 die 18jährige Elisabeth Hegner geheiratet, eine Tochter des Schultheissen Salomon Hegner zum Egli und Schwester des Ingenieurs Salomon Hegner-von Clais. Sie wurde die Mutter des Arztes Jakob Ziegler-Sulzer (1798–1882).

Jakob Ziegler-Hegner hatte ausserordentliche Körperkräfte. Als ein einquartierter Franzose herrisch Koteletts verlangte, hob er ihn vom Stuhl auf, trug ihn zur Treppe hinaus und setzte ihn mit den Worten nieder: «Voilà vos côtelettes, Monsieur!» Beruflich war Ziegler, der bei Henri Struve in Lausanne Chemie studiert hatte, in den Unternehmungen seines Vaters tätig. Früh wurde ihm die junge Gattin entrissen. 1801 heiratete er Ludowika Steiner zur Harfe. Aus dieser Ehe gingen acht Kinder hervor: Louise Frei-Ziegler, Jean Ziegler-Ernst, Caroline Hanhart-Ziegler, Marie Steiner-Ziegler, Bertha Steiner-Ziegler, Elise Sutter-Ziegler, Heinrich Ziegler-Hirzel und Mathilde Goldschmid-Ziegler. Der patriarchalische Jakob

hatte im ganzen 9 Kinder, 27 Enkel und 60 Urenkel. Die zweite Gattin starb 1836; die dritte, Fanny Pellis von Lausanne (1796–1862), mit der er sich 1839 verband, hat er ebenfalls überlebt. Die Ehe Ziegler-Steiner dauerte 35, die Ehe Ziegler-Pellis 23 Jahre. Der Name Ziegler-Pellis hat sich wegen seiner Ungewöhnlichkeit besonders eingeprägt. Nach dem Tode des Vaters 1818 übernahm Ziegler das Stammhaus zum Steinberg mit Werkstätten, die industriellen Betriebe und naturwissenschaftlichen Sammlungen. Er war 43 Jahre alt. Nun brach sein Unternehmungsgeist hervor.

Das Laboratorium veränderte er durchgreifend. 1781 waren 7½ Zentner Schwefelsäure in der Woche das Haupterzeugnis. 1832 waren es 250 Zentner. Auch Salzsäure und Salpetersäure, Soda und Chlorkalk, Kupfervitriol, Eisenvitriol und Zinnsalz wurden hergestellt. Glaubersalz war wegen des Bedarfs bei der Glasgewinnung einige Zeit die Hauptsache, denn 1830 kam das Glasma-chen hinzu. In der Glashütte mit dem selbstgebaute Schmelzofen wurden Glaswaren geblasen. Die Abhitze des Ofens diente bei der Herstellung von Salzsäure und Soda oder zur Anreicherung der Schwefelsäure. Später wurde neben Glasgefässen und Mineralwasserflaschen auch Fensterglas verfertigt. Die Glasschmelzhäfen und andere Hilfsmittel erzeugte Ziegler in einem Betrieb in Schaffhausen. Bei seinen Unternehmungen arbeitete eine für die andere. Unter dem Sohn Jean Ziegler-Ernst, dem der Vater das Laboratorium 1836 abtrat, erlebte es samt dem Fensterglas noch eine Blütezeit. 1854 wurde das Geschäft eingestellt.

Die mechanische Baumwollspinnerei im Hard gründete sich auf 30 Aktien. 1840 gelangten alle in den Besitz des Sohnes von Johann Sebastian Clais, des Obersten Carl Clais. Ziegler widmete dem Betrieb jahrelang seine Teilnahme. Besonders sorgte er für die Weiterverarbeitung der gesponnenen Garne. Im benachbarten Neftenbach bestand eine Bleicherei. Ziegler übernahm sie und machte daraus eine Chlorbleiche für Garne und Tücher. Sowohl die Spinnerei als auch das Laboratorium lieferten die Rohstoffe. Der neue Tröckneturm brannte 1822 nieder. Ein starker Wind wehte brennende Tuchfetzen bis auf den Krähen. Der Turm wurde sofort wieder aufgebaut. Ziegler woll-

te die gebleichten Garne auch färben. Aus der bekannten Türkischrotfärberei der Stadt Rouen liess er Fachleute kommen. Gleichzeitig verlieh Indigoblau den violetten Schmuck. Die «Rotfarb» in Neftenbach brachte Erfolg. Unter der Leitung Hanharts aus Diessenhofen wurden neben Garnen auch Tücher gefärbt. Gute und schlechte Zeiten wechselten ab. Doch Ziegler fand die richtigen Gesellschafter, 1843 Adolf Rieter, 1844 Heinrich Ziegler-Hirzel. Dieser Sohn übernahm die technische Leitung. 1849 und 1853 traten bereits zwei Enkel ein, die ältesten Söhne des Sohnes aus erster Ehe: Theodor Ziegler-Bühler und Jakob Ziegler-Biedermann. Die Weltausstellungen in London und Paris zeichneten die türkischroten Tücher aus. Die farbigen Gewebe wurden in Richterswil durch Zeugdruck weiter veredelt; auch daran war Jakob Ziegler seit 1853 beteiligt.

Er stand in Beziehung zum französischen Grossunternehmer Bonjour, der eine Spinnerei, Merinoweberei und Wachstuchfabrik besass. Als er ihn in Paris besuchte, traf er den Mineralogen Alexandre Brongniart (1770–1847) und zwei Professoren vom Conservatoire des Arts et Métiers, Leblanc (Sohn des Soda-Erfinders Nicolas Leblanc) und den Chemiker Nicolas Clément-Desormes (1779–1842). Er blieb mit diesen Männern in Verbindung und liess seinen Sohn Jean in Paris ausbilden. Das 18. Jahrhundert hatte die Herstellung künstlicher Mineralwasser erfunden. Bonjour und Ziegler verbanden sich 1824 zur Gründung eines solchen Ateliers in Paris. Ziegler lieferte die Glaswaren. Das Geschäft nahm zu, als beim Choleraausbruch von 1832 die Pariser Ärzte das Mineralwassertrinken als Vorbeugungsmittel verschrieben. Damals wurden bis zu 2000 Flaschen im Tag abgefüllt. Während der Pariser Betrieb später aufgegeben wurde, stellte Ziegler in seinem Hause zum Steinberg bis in sein hohes Alter Selterswasser zum Verkaufe her.

1828 begann seine Tätigkeit als Ziegelbrenner. Der Entschluss reifte bei einem Besuch in Schaffhausen. Dort wurde für die städtische Ziegelhütte am rechten Rheinufer ein Pächter gesucht. Ziegler griff zu und baute nebenan ein Gebäude auf eigene Rechnung. Darin brannte er aus Ton chemische Gefässe, Leitungsröhren und Kochgeschirr. Seine

unter Druck gepressten Röhren mit Innenglasur waren weithin neu. Um die Wasserkraft des Rheins zu nutzen, kaufte er 1831 am gegenüberliegenden Ufer ein grosses Landstück, den sogenannten Steinbruch der Gemeinde Flurlingen. Er baute einen Zulaufkanal und verlängerte ihn, indem er den in das Rheinbett vorspringenden Felskopf, den «Rheinfels» gegenüber Schaffhausen, 1833 mit einem kleinen Tunnel durchbohrte. Endlich stand die Wasserkraft zu Gebote. Eine Kraftübertragung über den Rhein war jedoch damals nicht möglich. Daher wurde am linken Ufer ein weites Gebäude für 50

mechanische Webstühle errichtet. Hier wurden die Garne der Spinnerei im Hard zu Tuch gewirkt und dann nach Neftenbach zur Färberei geliefert. Die Kette von Spinnen, Weben, Bleichen, Färben und Bedrucken war geschlossen. Doch erwiesen sich andere Webereien als stärker, und bereits 1838 verkaufte Ziegler die Webstühle nach Ennenda bei Glarus. Dafür richtete er eine Ölmühle ein, deren hydraulische Pressen er in seiner mechanischen Werkstätte in Winterthur selber herstellte. Eine Mehlmühle und eine Säge für Kunden, eine Furniersäge, die Anfertigung von Bleistiften und eine Pulver-



Abb. 4. Jakob Ziegler-Pellis (1775-1863), ein origineller Winterthurer, vielseitiger chemischer Fabrikant, Freund der Technik, Natur und Musik (1845).

mühle wurden betrieben. 1839 verlegte Ziegler auch die Anstalt für Kochgeschirr und Töpferwaren auf das linke Ufer. Diese neue Geschirrfabrik wurde 1843 durch einen Brand vernichtet, aber hierauf noch grösser aufgebaut. Am rechten Ufer wurden Röhren, Falzziegel, architektonische Verzierungen, Vasen, Büsten und Bildwerke gebrannt. 1849 konnte Ziegler die bisher gepachtete städtische Ziegelhütte erwerben. Sein Gedanke eines Rheinsteges wurde 1859–1860 verwirklicht. Ziegler leitete die Anlagen bis zu seinem Tode. Sein Sohn Jean (Johannes Ziegler-Ernst) führte sie unter der Bezeichnung «Ziegler'sche Thonwaarenfabrik» weiter.

Jakob Ziegler liess seine Unternehmungen nicht aus den Augen. Der alte Herr blieb rüstig. Morgens vor sechs Uhr pflegte er durch ein paar wuchtige Hammerschläge auf den Amboss der Werkstatt am Steinberg seine Knechte zu mahnen, dass es Zeit sei, mit der Tagesarbeit zu beginnen. Wenige Stunden später sass er im Wagen, sei es auf glühheisser Staubstrasse oder im Winterfrost, und bezog in Schaffhausen für einige Tage sein einfaches Fabrikzimmer, wo er auch seine bescheidenen Mahlzeiten einnahm. Wieder in Winterthur, besuchte er Tag für Tag die Betriebe in der Rotfarb und im Hard. Die übrige Zeit nahm die chemische Fabrik in Anspruch.

Von seinem Vater hatte Ziegler die Liebhaberei für die Vogelkunde empfangen. Er vermehrte die Sammlung hergerichteter Vögel. Beim Ausstopfen klebte er die Federn auf eine Hochreliefform aus Papiermasse. Schwimmvögel, auf eine bemalte Glasplatte gesetzt, schienen im Wasser zu sein. 1820 begann er, das Haus zum Steinberg um ein drittes Stockwerk zu erhöhen, worin er 1823 das Vogelkabinett aufstellte. Auch die mineralogische und physikalische Sammlung fanden dort Unterkunft. Das eigene Museum war unentgeltlich zugänglich. Aus Neuenburg besuchten es die Naturforscher Louis Agassiz und Isidore Challande (1814–1884), der selber in Neuenburg ein alpines Museum ausgestopfter Tiere schuf. Ziegler kaufte solche Tiere auch von auswärts. Viele wurden von Konservator Widmer in Zürich für ihn zubereitet. Beim Tode Zieglers wurde die Sammlung dem Städtischen Museum Winterthur geschenkt. Dass er imstande war, mit wissenschaftlicher Genauigkeit zu zeichnen

und zu kolorieren, wird bezeugt durch Blätter mit Muscheln, Pflanzen und Blumen, namentlich durch eines über die «Eier der Singvögel».

Zur Eröffnung des Gewerbevereins hielt er 1833 eine Rede über die Zollverhältnisse. Er leitete diese Körperschaft 28 Jahre. Als Mitglied des Schulrates der Stadt setzte er sich für die Gründung einer Gewerbeschule ein und entwarf ihren Lehrplan. Sie wurde 1835 errichtet. Auch das neue Schulhaus der Stadt half er planen; es wurde 1842 eingeweiht (Ziegler-Ziegler 1888).

Durch das ganze Leben begleitete ihn die Musik. Mit 18 Jahren trat er dem Musikkollegium bei und gehörte ihm 69 Jahre an. 1782–1783 war das neue Rathaus mit dem Musiksaal entstanden. Ziegler wurde 1799 zum Direktor ernannt, der die Konzerte zu planen hatte. 1825 wurde er Präsident des Musikkollegiums und behielt dieses Amt 37 Jahre bis 1862. Mit herrlichem Bass-Bariton sang er 1827 in Mozarts Don Giovanni die Hauptrolle. Im Orchester strich er taktfest und wuchtig den Kontrabass. Seine herkulische Gestalt am Kontrabass war stadtkundig. Kein Fremder hätte ihm abends sein langes Tagewerk angesehen. Er spielte auch in Schaffhausen. Am Musikfest in Luzern sprach ihm der als Gastdirigent anwesende Komponist Louis Spohr die besondere Anerkennung aus. Daheim begleitete sich Ziegler mit der Gitarre.

Der Kirchenrat richtete 1808 eine Klage über den mangelhaften Kirchengesang an das Musikkollegium. Dieses empfahl dem Gemeinderat die Anschaffung einer Orgel. Seit der Reformation gab es im Kanton Zürich keine Kirchenorgel mehr. Doch der Gemeinderat ging darauf ein und ersuchte um Vorschläge. Musikdirektor Ziegler und Musikmeister Hildenbrand erhielten Auftrag, sich umzusehen. Eben vernahm man, dass jenseits des Bodensees nördlich von Meersburg die Stiftskirchenorgel des aufgehobenen Klosters Salem käuflich sei. Sofort reisten Ziegler und Hildenbrand über Konstanz hin. Wegen einer anderen Bewerbung wurde unverzüglich eine bindende Zusage verlangt. Obschon er nicht dazu ermächtigt war, unterzeichnete Ziegler, als er den Klang der Orgel hörte, den Vertrag. Daheim stellte sich das Kollegium hinter Ziegler und bat die Bürgerschaft um freiwillige Beiträge. Der

alte Vater des Käufers, dieser selbst, der Naturforscher Clairville und andere spendeten namhafte Summen. Was fehlte, wurde aus der Stadtkasse ergänzt. Ziegler leitete die Verpackung der 4000 Pfeifen und den Transport. 25 zweispännige Wagen brachten die Last nach Uhltingen am Bodensee; zwei Schiffe trugen die Ladung nach Konstanz. Dort holten zwölf vierspännige Wagen die Orgel ab. Anfang Februar 1809 kam sie in Winterthur an. Orgelbauer Gottfried Maucher aus Deutschland baute das ehrwürdige Werk in der Stadtkirche auf.

Das Schweizerische Musikfest von 1830 wurde in Winterthur gefeiert. Als Zentralpräsident begrüßte Jakob Ziegler die Gäste. Am Abend nach dem ersten Konzerttag empfing er sie in seinem Naturalienkabinett.

Die Söhne und Töchter Zieglers spielten alle ein Instrument. Der älteste Sohn, Dr. Jakob Ziegler-Sulzer, wirkte in der Freizeit als Kapellmeister, Tenorsänger und Cellist; auch leitete er 1837–1842 den Umbau der Orgel. Dabei wurde sie an die für den Schall günstigste Stelle versetzt. Von den Kindern aus zweiter Ehe traten Louise als Harfenistin und Sopranistin, Jean als Bassist und Bertha als Sopranistin öffentlich auf.

Als die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft sich 1846 zu ihrer 31. Jahresversammlung erstmals in Winterthur versammelte, hielt der grosse alte Mann als Jahrespräsident die Eröffnungsrede.

Jakob Ziegler war ein Kopf der eigenen Entscheidung. Dies hatte Gutes bewirkt. Im Alter konnte er allzu eigenwillig sein. Das Leben hatte ihn hart geschmiedet. Seine zweite Frau war in Schwermut versunken und hatte sich das Leben genommen. So wurde er herb. Aber wenn er etwa die Mönche des Klosters Rheinau besuchte und den Hut zum ehrfürchtigen Gruss aus dem Wagen schwenkte, erschien er ganz anders. Ein Wesenszug war seine Unerschrockenheit. Als in bitterkaltem Winter ein Haus brannte und die vom Spritzenstrahl begossenen Leitern derart übereist waren, dass niemand sie zu betreten wagte, stieg er voran. Und als beim Umbruch 1848 die badischen Truppen von den Preussen niedergeworfen wurden und der Anführer Weisshaar in der Finsternis nach Schaffhausen floh, wo die Herberge ihn nicht aufnahm, versteckte ihn Ziegler in seinem Zimmer.

Sein Ende war so ungewöhnlich wie sein Leben. Die Pulvermühle, die er 1853 in Schaffhausen errichtet hatte, flog 1857 in die Luft. Ein Angestellter wurde getötet, der Weiterbetrieb untersagt. Doch Ziegler wollte nun die Pulverherstellung verbessern. Versuche in der Werkstatt beim Steinberg fielen ermutigend aus, so dass er 1862 auf die Errichtung einer neuen Mühle hoffte. Da trafen ihn zwei Schicksalsschläge. Im Frühling starb seine dritte Frau. Im Sommer liess ein Arbeiter wie sonst im Kochherd der Küche ein wenig Versuchspulver trocknen. Diesmal riss eine Explosion den Herd in Stücke, und eine verletzte Magd starb nach wenigen Stunden. Jakob Ziegler wurde vom Schwurgericht wegen fahrlässiger Tötung zu Gefängnis verurteilt. Dies zerbrach ihn. Bevor das Urteil vollstreckt werden konnte, verschied er im Januar 1863 im 88. Altersjahr.

Sein Nachlass erwies sich als bedeutend. Am Leichengeleite nahmen viele teil, die seiner Gaben gedachten.

Literatur

Diese Zusammenstellung reicht über 1850 hinaus. Sie berücksichtigt auch Jakob Melchior Ziegler, die neuere Industrie, die Winterthurer im Ausland, Persönlichkeiten und Gründungen des späteren 19. Jahrhunderts, Robert Keller und andere Lehrer, Museumsleute und Ärzte.

Barth, H. 1903: Johannes Randegger. Ein Lebensbild, nach Aufzeichnungen und Mitteilungen bearbeitet. 239. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.

Beck, H. 1959: Alexander von Humboldt, Band 1. Wiesbaden.

Biedermann, Ch. 1889: Zur Familiengeschichte der Steiner im 17. Jahrhundert. 227. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur auf das Jahr 1890.

Biedermann, Ch. 1891: Joh. Jakob Hettlinger von Winterthur. 228. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.

Bolliger, R. 1967: Johann Rudolf Schellenberg, 1740–1806. Winterthurer Jahrbuch 1967, 113–126.

Bruhns, K. 1872: Alexander von Humboldt, Band 1, Leipzig.

Bühler, P. 1980: Erinnerungen aus den letzten Jahren 1918–1924 der «Kartographie Winterthur AG». Maschinenschrift. Naturwissenschaftliche Sammlungen der Stadt Winterthur. Zur Temporärausstellung 2.10.1980–1.3.1981.

Candolle, A.-P. de 1862: Mémoires et souvenirs. Genève et Paris.

- Clairmont, P. 1936: Privatdozent Professor Dr. Emil Looser, 13. Januar 1877 bis 14. Januar 1936. Jahresbericht der Universität Zürich 1936, 64-65.
- Clais, K. von 1866: Biographie des Joh. Sebastian von Clais. Winterthur.
- Dejung, E., Ruoff, M. 1937: Spinnerei, Weberei und mechanische Werkstätte Hard bei Wülflingen 1800-1924. 270. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Denzler, A. 1942: Aus den Aufzeichnungen von Johannes Hanhart von Winterthur, 1701-1771. Zürcher Taschenbuch auf das Jahr 1943, 79-92.
- Denzler, O. 1970: Rieter 1795-1970. 175 Jahre Maschinenfabrik Rieter A.G., Winterthur, Schweiz.
- Engeli, A. 1924: Friedrich Imhoof-Blumer, 1838-1920. 258. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Ermatinger, E. 1943 und 1945: Richte des Lebens. Geschichte einer Jugend. - Jahre des Wirkens. Der Richte des Lebens zweiter Teil. Frauenfeld und Leipzig.
- Fehr, M. 1929: Das Musikkollegium Winterthur 1629-1837. Winterthur.
- Feller, R. 1955: Geschichte Berns. Band 3, Bern.
- Feller, R., Bonjour, E. 1962: Geschichtsschreibung der Schweiz. Band 1, Basel und Stuttgart.
- Freuler, B. 1866: Die Chronik des Minderbruders Johannes von Winterthur. Winterthur.
- Ganz, W., Kilchenmann, H.S., Martinaglia, L. 1949: 75 Jahre Technischer Verein Winterthur, 1874-1949. Winterthur.
- Ganz, W. 1950: Die Familie Hirzel-Rieter «Zur Demut», 1814-1861. Geschichte und Briefe. Winterthur.
- Geilfus, G. 1881: Kulturgeschichtliches von Winterthur aus dem 18. Jahrhundert. 219. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur auf das Jahr 1882.
- Geilfus, G. 1884a: Das Leben des Geographen Dr. Jakob Melchior Ziegler. Nach handschriftlichen Quellen. Winterthur.
- Geilfus, G. 1884b: Dr. J.M. Ziegler von Winterthur. 222. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Geilfus, G.: Genealogische Notizen betr. Anna Barbara Reinhart und Familie Hegner. Handschrift in der Stadtbibliothek Winterthur, MS Fol. 541/7.
- Geilinger, G. 1932a: Joseph Philippe de Clairville, Botaniker und Entomolog, 1742-1830. Mitteilungen der Naturf. Ges. Winterthur, Heft 19, Jg. 1931 und 1932, 255-291.
- Geilinger, G. 1932b: Dr. phil. Heinrich Fischli, 1857-1932. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 19, Jg. 1931 und 1932, 293-298.
- Geilinger, G. 1935: Fünfzig Jahre Naturwissenschaftliche Gesellschaft Winterthur, 1884-1934. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 20, Jg. 1933 und 1934, 1-27.
- Geilinger, G. 1939: Robert Keller, a. Rektor Dr. phil. et Dr. phil. h.c., 1854-1939. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 22, Jg. 1937 und 1938, 47-66.
- Hegner 1910: Dr. med. Reinhard Hegner. In: Mitteilungen der Naturwiss. Ges. in Winterthur, Heft 8, Jg. 1909 und 1910, 5-13.
- Herold, O., Böhli, A. 1929: Geschichte der Sektion Winterthur S.A.C. während den ersten 50 Jahren ihres Bestehens. Winterthur.
- Hess, E. 1924: Professor Dr. phil. Julius Weber, 1864-1924. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 15, Jg. 1923 und 1924, 69-80.
- Hess, E. 1956: Gottlieb Geilinger, Dr. phil. a. Rektor, 1881-1955. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 28, Jg. 1954 und 1955, 65-74.
- Hess, E. 1970: Dr. med. Hedwig Huber, 1891-1966. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 33, Jg. 1967 bis 1969, 49-50.
- Hotz, R. 1883: J.M. Ziegler. Verhandlungen der SNG 1883, 134-145.
- Hunziker, R. 1940: Rektor Dr. Robert Keller, 1854-1939. In: 37. und 38. Jahresbericht der Alt-Vitodurania vom 1. Oktober 1938 bis 30. September 1940, 23-30.
- Imhof, E. 1964: Ein Besuch Carl Ritters bei Jakob Melchior Ziegler in Winterthur. Geographica Helvetica, Jg. 19, 1964, Nr. 3, 186-192.
- Jaeggli 1942: Hundert Jahre Jakob Jaeggli & Cie, Oberwinterthur, 1842-1942. Winterthur.
- Jung, E. 1972: Zum Hinschied von Dr. med. Otto Roth. Der Landbote, Winterthur, 7. Februar 1972. Vgl. auch: Dr. med. Otto Roth zum 80. Geburtstag. Der Landbote, 5. März 1964. Ferner: Otto Roth, 1884-1972. Verhandlungen der SNG 1972, Wissenschaftlicher Teil, 327-329.
- Keller, R. 1899: Vorwort. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 1, Jg. 1897 und 1898, 3-7. Ferner: Bericht über die Jahre 1897 und 1898. Im gleichen Heft, 158-161.
- Keller, R. 1913: Nationalrat Dr. Eduard Sulzer-Ziegler, 1854-1913. Verhandlungen der SNG 1913, 1. Teil, Nekrologe, 57-65.
- Klein, R. 1937: Nationalrat Dr. ing. h.c. Carl Sulzer-Schmid. 4. Februar 1865 bis 30. Oktober 1934. Zürcher Taschenbuch auf das Jahr 1938, 1-16.
- Krebs, F. 1900: Die klimatischen Verhältnisse von Winterthur und Umgebung. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 2, Jg. 1899, 160-198.
- Leemann-van Elck, P. 1937: Salomon Gessners Freundschaft mit Anton Graff. Zürcher Taschenbuch auf das Jahr 1938, 186-211.
- Lichti, C.J. 1922: Winterthurer Jugenderinnerungen. Winterthur.
- Locher, A. 1901: Gottlieb Ziegler. Ein schweizerischer Staatsmann. Geboren 9. August 1828, gestorben 22. Juni 1898. Winterthur.
- Locher 1963: Prof. Dr. Louis Locher-Ernst, 1906-1962. Verhandlungen der SNG, Wissenschaftlicher Teil, 228-229.
- Maler, J. 1886: Josua Maler. Selbstbiographie eines Zürcherischen Pfarrers aus der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts (Schluss). Zürcher Taschenbuch auf das Jahr 1886, 125-203.
- Müller, A. 1899: Emil Müller. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 1, Jg. 1897 und 1898, 136-141.
- Osswald, A. 1922: Dr. med. Robert Nadler, 1876-1921. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 14, Jg. 1921 und 1922, 135-148.
- Peyer, H.C. 1960: Aus den Anfängen des schweizerischen Indiennehandels. Briefe Salomon Volkarts an Johann Heinrich Fierz 1845-1846. Zürcher Taschenbuch auf das Jahr 1961, 107-119.
- Quensel, P. 1953: Johann Ulrich Schellenberg, 1709-1795. Leben und Werk. Diss. Bern 1948 (gleichzeitig als Nr. 55/56 der Schweizer Heimatbücher).

- Roth, O. 1936: Emil Looser†. Neue Zürcher Zeitung, 30. Januar 1936, Morgenausgabe Nr. 166.
- Roth, O. 1945: Dr. Hans Baer, 19. Februar 1879–13. November 1944. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 24, Jg. 1942, 1943 und 1944, 129–131.
- Rozycki, M. 1946: Die Handwerker und ihre Vereinigungen im alten Winterthur (bis 1798). 279. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Saager, A. 1930: Der Winterthurer Naturphilosoph Johann Heinrich Ziegler. Winterthur.
- Schaeppi, H. 1970: Heinrich Spörri, 1883–1967. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 33, Jg. 1967 bis 1969, 51–53.
- Schaeppi, H. 1973: Prof. Dr. Eugen Hess. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 34, Jg. 1970 bis 1972, 73–76.
- Schaeppi, H. 1979: Dr. Fritz Ochsner. Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 36, Jg. 1976–1978, 91–93.
- Schaeppi, H. 1980a: Ein bekannter Winterthurer Botaniker. Die wissenschaftliche Tätigkeit von Robert Keller (1854–1939). Kulturelle Beilage zum «Landboten», 18. Oktober 1980.
- Schaeppi, H. 1980b: Vom Raritätenkabinett zum Museum. Die Naturwissenschaftliche Sammlung der Stadt Winterthur. Kulturelle Beilage zum «Landboten», 18. Oktober 1980.
- Schardt, H. 1924: Prof. Dr. Julius Weber, 1864–1924. Verhandlungen der SNG 1924, 2. Teil, Nekrologe, 53–57.
- Schenk, A. 1957: Die Liechti-Uhren im Heimatmuseum. Winterthurer Jahrbuch 1957, 98–104.
- Schenkel, H. 1927: Professor Dr. phil. Emil Seiler (1869–1926). Mitteilungen der Naturwiss. Ges. Winterthur, Heft 16, Jg. 1925 und 1926, 133–139.
- Schinz, H. 1928: Albert Thellung (1881–1928). Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jg. 73, 1928, 558–580.
- Steiner, M. G. 1851: Einiges über das Medicinalwesen der Stadt Winterthur, Diss. Zürich 1851.
- Stucki, L. 1968: Das heimliche Imperium. Wie die Schweiz reich wurde. Bern, München, Wien.
- Studer, B. 1863: Geschichte der Physischen Geographie der Schweiz bis 1815. Bern und Zürich.
- Sulzer 1934: 100 Jahre Gebrüder Sulzer, 1834–1934, Winterthur.
- Technikum 1949: 75 Jahre Technikum Winterthur 1874–1949. Winterthur.
- Thellung, A. E. A. 1972/73: Who's Who in Switzerland 1972–1973, Genf, S. 694.
- Tobler, Th. 1937: Prof. Dr. Emil Looser†. Schweizerische Medizinische Wochenschrift, Jg. 67, 1937, 147–148.
- Troll, J. C. 1836: Johann Jacob Sulzer von Winterthur, Ingenieur, Lehrer der Geometrie und Naturkunde, Mitglied des Stadtraths und Kirchenpfleger. Neujahrsblatt (der Bürgerbibliothek) auf das Jahr 1836.
- Vodoz, J. 1921: Conrad Hirzel-Gysi (1834–1897). Winterthur.
- Waser, O. 1926: Anton Graff, 1736–1813. Frauenfeld und Leipzig.
- Weber, J. 1905: Über die Gebilde des Eiszeitalters in den Umgebungen von Winterthur. Eröffnungsvortrag. Verhandlungen der SNG in Winterthur 1904, 1–15.
- Wegmann, E. 1957: Geschichte der Familie Haggenschacher von Winterthur. 288. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Weisz, L. 1938: Studien zur Handels- und Industriegeschichte der Schweiz. Band 1. Zürich.
- Welti, J. J. 1894: Erinnerungen an Dr. Georg Geilfus. Winterthur. (Gekürzt auch in: J. J. Welti, Reden und Aufsätze. Hrsg. von R. Hunziker, Winterthur 1909, 180–216.)
- Winkler, H. 1947: Schulgeschichte der Stadt Winterthur bis zum Jahre 1922. 280. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur.
- Wolf, R. 1858–1862: Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz, 4 Bände. Zürich. Darin: Barbara Reinhart von Winterthur, 1730–1796. Band 1 (1858), 341–350. – Joh. Georg Sulzer von Winterthur, 1720–1779. Band 3 (1860), 291–316. – Johann Rudolf Schellenberg von Winterthur, 1740–1806. Band 4 (1862), 227–244.
- Wolf, R. 1879: Geschichte der Vermessungen in der Schweiz. Zürich.
- Wolf, R. 1885: Notizen zur schweizerischen Kulturgeschichte, Nr. 370 (Briefe von Anna Barbara Reinhart an ihren Arzt Dr. Hans Heinrich Hegner). Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jg. 30, 1885, 305–320.
- Ziegler, A., Keller, R. 1912: Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Gymnasiums und der Industrieschule Winterthur. Erster Teil von Alfred Ziegler. Zweiter und dritter Teil von Robert Keller. Winterthur.
- Ziegler, A., Dejung, E. 1933: Geschichte der Stadt Winterthur in gedrängter Darstellung. Winterthur.
- Ziegler, G. 1914: Johann Sebastian Claiss (1742–1809). Neujahrs-Blatt der Hülfs-gesellschaft von Winterthur, herausgegeben zum Besten der hiesigen Waisenanstalt 1915.
- Ziegler, J. M. 1847: Carl Emanuel Steiner, Med. Dr., alt Oberamtmann. Verhandlungen der SNG 1846, 307–320.
- Ziegler, J. M. 1855: Ulrich Hegner's Jugendjahre. Neujahrs-Blatt von der Bürgerbibliothek zu Winterthur.
- Ziegler-Pellis, J. 1847: Eröffnungsrede des Präsidenten. Verhandlungen der SNG 1846, 1–19.
- Ziegler-Ziegler, Ed. 1888: Jakob Ziegler-Pellis. Eine Skizze seines Lebens, für die Familie bestimmt. Winterthur.
- Zwingli, E. 1906: Dr. ing. Heinrich Sulzer-Steiner, 1837–1906. Verhandlungen der SNG 1906, Nekrologe, S. CXXX–CXXXIV.

Adresse des Autors:

Dr. Heinz Balmer
Grünegg
CH-3510 Konolfingen

Die Relevanz von Lysimetern

Symposium der Schweizerischen Bodenkundlichen Gesellschaft vom 17. Oktober 1980 in Winterthur

<i>P. Germann (ETH Zürich)</i> Einleitung	44
<i>B. Primault (Institut suisse de météorologie, Zurich)</i> Le développement d'un lysimètre à pesées	47
<i>O.J. Furrer und W. Stauffer (Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern)</i> Die neue Lysimeteranlage der Forschungsanstalt Liebefeld-Bern	53
<i>F. Jäggli (Eidg. Landw. Forschungsanstalt Reckenholz, Zürich)</i> Die Wägelysimeter der Forschungsanstalt Zürich-Reckenholz	58
<i>P. Ott, H. Vogtmann und F. Rihs (Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Oberwil)</i> Über die Winterauswaschung von Nitrat bei unterschiedlichen Düngungsarten in Kleinlysimetern	62
<i>H. Blum (Institut für Pflanzenbau der ETH, Zürich)</i> Kurz- und langfristige Variationen der Sickerrate, der Gewichtsänderung und der Evapotranspiration von vier identischen wägbaren Lysimetern	67
<i>F. Calame (Station fédérale de recherches agronomiques de Changins, Nyon)</i> Les mesures d'évaporation et transpiration potentielle à Changins/Nyon de 1973 à 1979	72
<i>B. Schädler (Landeshydrologie, Bern)</i> Der Wasserhaushalt eines Wägelysimeters als Index für ein kleines Einzugsgebiet	75
<i>P. Schudel (Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern)</i> Messung und Berechnung der Wassergehaltsänderung in drei Wägelysimetern	80
<i>F. Richard (ETH Zürich)</i> Schlusswort	87

Einleitung

Peter Germann

Im natürlichen Kreislauf des Wassers und der Energie wird dem Grenzbereich zwischen Atmosphäre und Boden eine besondere Aufmerksamkeit zuteil. Die sich gegenseitig bedingenden Flüsse von Wasser und Energie werden in der Nähe der Bodenoberfläche deutlich verändert: Durch die Speicherwirkung des Bodens werden sie verlangsamt und ihre Intensitätsspitzen verringert. Diese ausgleichende Bodeneigenschaft ist zudem eine wesentliche Voraussetzung für das Gedeihen der höheren Pflanzen, die die Grenze zwischen dem Boden und der Atmosphäre räumlich und zeitlich verwischen, einerseits durch die Wurzeln bei der Wasseraufnahme und andererseits durch die oberirdischen Pflanzenteile bei der Aufnahme von Energie und der Abgabe von Wasser für die Verdunstung.

Daher ist es verständlich, dass sich Meteorologen, Hydrologen und Ökologen gleichermaßen mit den Vorgängen in dieser Grenzzone zwischen der Atmosphäre und der Li-

thosphäre befassen. Mögen die Ansichten und die Ansätze zur Erfassung des Wasser- und Energiehaushaltes unterschiedlich gewichtet werden, so kann doch ein gemeinsames Bemühen in der Suche nach geeigneten Methoden festgestellt werden, wofür die Entwicklung von Lysimetern ein typisches Beispiel darstellt. Ursprünglich wurden die mit Boden gefüllten Gefässe, die das Sammeln von Drainagewasser erlaubten, in der landwirtschaftlichen Forschung eingesetzt, um die Auswaschung von Düngern und den Wasserhaushalt verschiedener Pflanzenarten zu studieren (siehe zum Beispiel Geering 1943). Zur Untersuchung der Wassersickerung unterhalb des Wurzelraumes wurden mancherorts monolithische Lysimeter in den Boden eingebaut, wie sie zum Beispiel von Friedrich und Franzen (1960) entwickelt wurden. Mit diesen vergleichsweise einfachen Geräten können etwa jährliche Wasserbilanzen berechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass der Bodenwassergehalt

Tab. I. Institutionen, die mit Lysimetern arbeiten.

-
- | | |
|------|---|
| (1) | Abteilung für Meteorologie und Lufthygiene des Gesundheitsamtes Basel-Stadt, Hirschgässlein 21, 4000 Basel 10
(PD Dr. W. Schüepp) |
| (2) | Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, 3097 Liebefeld-Bern
(Dr. O. Furrer und dipl. Ing. agr. P. Schudel) |
| (3) | Eidg. Forschungsanstalt für Landwirtschaftlichen Pflanzenbau, Reckenholz, 8046 Zürich
(Dr. Jäggli) |
| (4) | Forschungsinstitut für biologischen Landbau, 4104 Oberwil, BL
(Dr. Vogtmann) |
| (5) | Institut für Pflanzenbau, ETH-Zentrum, 8092 Zürich
(Prof. Dr. J. Nösberger und Dr. H. Blum) |
| (6) | Institut für Waldbau, ETH-Zentrum, 8092 Zürich
(Dr. J.F. Matter) |
| (7) | Schweiz. Meteorologische Anstalt, Krähbühlstrasse 58, 8044 Zürich
(Dr. P. Primault) |
| (8) | Station fédérale de recherches agronomiques de Changins, 1260 Nyon
(Dr. Ryser und Dr. Calame) |
| (9) | Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich
(Dr. H. Lang) |
| (10) | Wasser- und Energiewirtschaftsamt des Kantons Bern, Rathausplatz 1, 3011 Bern
(Dr. G. della Valle) |
-

im Gefäss während des Winters immer wieder gleich hohe Werte erreicht. Untersuchungen über den Verdunstungsvorgang benötigen jedoch tägliche oder gar stündliche Wasserbilanzen, was zum Beispiel durch ent-

sprechend häufige Wägung des Lysimetergefässes erreicht werden kann, wie dies von Primault (1970) beschrieben wurde. Wie den folgenden Beiträgen zum Thema «Die Relevanz von Lysimetern» zu entnehmen ist,

Tab. 2. Auswertung der Frage 1): Zu welchem Zweck wird die Lysimeteranlage betrieben? a) Studium des Wasserhaushaltes, b) Verlagerung von Stoffen im Boden, c) Studium des Pflanzenwachstums, d) andere.

Zweck	Nummer der Institution gemäss Tabelle 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
zu a) Tiefensickerung/Ausfluss Wassergehaltsänderungen (Wägung, Neutronensonde)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
zu b) Verlagerungen von Stoffen	×	×	×	×	×		×		×	*)
zu c) Pflanzenwachstum		×	×		×	×		×	×	**)
zu d) Energiehaushalt	×		×						×	

Bemerkungen:

*) Die Evapotranspiration fällt, sofern die Niederschläge gemessen werden, ohnehin an.
Es stellt sich nur die Frage nach der zeitlichen Auflösung.

**) (2): N, P, K, Ca, Mg, Na, Schwermetalle (8): N, P, K, Mg
(3): NO_3^- , NH_4^+ -N, Ca, Mg, K (9): N, P, K
(4): N, P, K (10): NO_3^- -N, (S), P, Mn

Tab. 3. Auswertung der Frage 2): Wie ist die Lysimeteranlage aufgebaut? a) Form und Dimension des Bodenkörpers, b) Geschüttet oder natürliche Lagerung (monolithisch), c) Standort: Freiland oder Raum, d) Gemessene Grössen und Frequenz der Messung während der Vegetationszeit, e) Anzahl des gleichen Typs.

Zweck	Nummer der Institution gemäss Tabelle 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a) Form: Oberfläche (m^2)	3.07	0.45 1.15	3.14	0.125	3.14	78.00	3.14	1.0*) 1.2*) 4.0*) 4.0	3.14	3.75
Volumen (m^3)	7.80	0.42 1.95	6.28	0.073	7.80	180.00	6.30	1.2*) 1.2*) 5.0*) 3.0	6.80	7.50
b) Lagerung k = künstlich m = monolithisch	k	k m	k	k	k	k	k	k	k	k
c) Standort F = Freiland/R = Raum	F	F	F	R	F	F	F	F	F	F
d) Messgrössen/Frequenz k = kontinuierlich, Zahl: d^{-1}										
Niederschlag	144	0.03 1.00	(k)		96	(k)	1	(k)	120	k
Sickerwasser	144	0.03 1.00	k	(?)	96	(k)	1	0.1 1.0	120	0.06
Gewicht	144	0.03 1.00	48		36		1	0.1 1.0	24	
Wassergehaltsprofil		— 0.15	48						0.25	
Temperatur des Bodens			48		96					
Saugspannung des Bodenwassers		1 ^m)								
e) Anzahl des Typs	1	23 3	12	60	4	3	1 + 2	40 16 32 4	1	6

*) = quadratisch, alle anderen sind kreisrund; m) = bezieht sich auf die Monolithen; Angaben in Klammern: ungewiss

verwenden verschiedene Institute ähnlich gebaute Lysimeter als Instrumente zur Behandlung spezifischer Wasserhaushaltsprobleme. Die Übertragung der mit Lysimetern gefundenen Zusammenhänge zwischen den Niederschlägen, der Sickerung und der Verdunstung auf eine grössere Fläche wird als Problem wohl erkannt, Untersuchungen hierüber sind aber selten (siehe zum Beispiel Germann 1981). Die Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz (BGS) als Fachgesellschaft der SNG hat 1977 zur Förderung des Gedankenaustausches eine Arbeitsgruppe Lysimeter gegründet.

Durch eine Erhebung konnten jene Institute der Schweiz erfasst werden, die sich längerfristig mit dem Bau und dem Betrieb von Lysimeteranlagen befassen. In der Tabelle 1 sind sie aufgeführt. Über die Zielsetzung der Untersuchungen und den Aufbau der Anlagen geben die Tabellen 2 und 3 Auskunft. Das Symposium über die Relevanz von Lysimetern hatte zum Zweck, im Rahmen der Jahrestagung der SNG den Informationsaustausch unter den Fachleuten zu fördern und das gesammelte Wissen einer breiteren Öffentlichkeit vorzustellen. Durch die Veröffentlichung der Vorträge im Jahrbuch der SNG kann dieser Zweck längerfristig und umfassender erreicht werden, wofür allen Beteiligten im Namen der Arbeitsgruppe Lysimeter der BGS zu danken ist.

Literatur

- Friedrich, W. und Franzen, H. 1960: Ein neuer Versickerungsmesser (Lysimeter). Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 4, 5, 105–111.
- Geering, J. 1943: Lysimeter-Versuche der Eidg. Landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon. Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz 1943, 107–182.
- Germann, P. 1981: Untersuchungen über den Bodenwasserhaushalt im Einzugsgebiet Rietholzbach. Mitteilungen der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, ETH Zürich, Nr. 51.
- Primault, B. 1970: Large-scale electronic weighing lysimeter for agricultural meteorology. Serving Science and Industry (Philips), 1, 16, 10–11.

Anschrift des Autors:

Dr. Peter Germann
Versuchsanstalt für Wasserbau,
Hydrologie und Glaziologie
ETH Zentrum
CH-8092 Zürich

z. Zt. Department of Environmental Sciences
Clark Hall
University of Virginia
Charlottesville, VA 22903

Le développement d'un lysimètre à pesées

Bernard Primault

Résumé

Après avoir défini les grandeurs les plus usitées (évapotranspiration potentielle et réelle) et présenté les instruments qui servent à les mesurer, l'auteur fait l'historique du développement des lysimètres. Il en décrit brièvement les types les plus importants et souligne pour chacun d'eux les qualités et les défauts. Il termine par l'énumération des erreurs commises lors de la construction du prototype de l'ISM et met l'accent sur les précautions à prendre dès la planification de tels instruments.

Zusammenfassung

Zuerst werden die verwendeten Grössen, wie potentielle und reelle Evapotranspiration, definiert. Hernach wird auf den Unterschied der verwendeten Instrumente hingewiesen. Anschliessend wird die historische Entwicklung der Lysimeter dargestellt und werden die wichtigsten Typen beschrieben. Für jeden Typ werden die Vor- und Nachteile angegeben. Schliesslich werden die Fehler, die beim Bau des Prototyps der SMA begangen wurden, sowie die Vorsichtsmassnahmen, die bei der Planung solcher Instrumente zu treffen sind, aufgezeigt.

Introduction

Dans bien des domaines de l'activité humaine, il est indispensable de connaître les quantités d'eau qu'un sol et la strate végétale qu'il supporte rétrocèdent à l'atmosphère. Ces pertes sont un des éléments importants du calcul du bilan hydrique.

Pourtant, il s'agit là d'une des grandeurs météorologiques les plus difficiles à saisir soit par le calcul, soit par la mesure elle-même.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est indispensable de définir certaines grandeurs et certains mots afin que chacun parle le même langage ou qu'au moins chacun comprenne les orateurs d'une manière univoque.

Définitions

Evapotranspiration

Comme le vocable lui-même le laisse supposer il s'agit de deux phénomènes distincts, mais concomitants. L'un concerne le sol seul (évaporation) c'est-à-dire les pertes d'eau des cavités du terrain vers l'atmosphère. L'autre (transpiration) concerne ce que les plantes dégagent dans l'air ambiant par leurs stomates, leurs lenticelles ou leur épiderme. Ainsi, les deux quantités s'ajoutent. Elles sont commandées par les mêmes conditions ambiantes, à savoir l'état de l'atmosphère (température, humidité, rayonnement et vent).

ETP

On parle d'évapotranspiration *potentielle* si la culture est alimentée en eau de façon optimum et cela en permanence. Il ne s'agit donc ni d'un sol saturé qui empêcherait le système racinaire de respirer, ni d'un sol desséché mettant la plante sous contrainte de sec, mais d'un sol maintenu au voisinage de sa capacité au champ.

ETR

Lorsqu'un sol se dessèche, la couverture végétale est soumise à des contraintes. Il y a déséquilibre entre les besoins des parties aériennes de la plante et les quantités d'eau que peut lui fournir son système racinaire. En conséquence, la plante réagit en dimi-

nuant la transpiration par la fermeture progressive de ses stomates. On a alors l'évapotranspiration *réelle*.

ETR peut être égal à ETP (après une pluie récente), mais est généralement inférieur à cette valeur.

Evapotranspiromètre (Burgos, 1950)

Pour mesurer ETP, on utilise des appareils où le niveau de la nappe phréatique est maintenu constant afin d'alimenter les plantes en eau de façon optimum et cela quelles que soient les conditions atmosphériques. Ce sont des évapotranspiromètres.

Lysimètre (Uehara and Matsuda, 1968)

Pour mesurer ETR, il est indispensable que le sol puisse se dessécher progressivement au gré de l'utilisation de l'eau par les plantes d'une part, du drainage naturel vers le bas ou percolation d'autre part.

Dans ces appareils, on ne rencontre donc jamais de nappe phréatique. Il faut qu'ils soient suffisamment profonds pour permettre un drainage qui se rapproche des conditions rencontrées dans la nature. L'eau résultant de ce drainage doit pouvoir s'écouler librement. En outre, il faut, par les dimensions de l'instrument, éviter une trop grande importance des effets d'oasis (Randeffekten). La différence fondamentale existant entre ces deux appareils est donc leur profondeur et surtout la conception du fond de l'appareil. Dans ce qui suit, nous ne parlerons plus que des lysimètres, c'est-à-dire d'appareils destinés à la mesure de l'évapotranspiration réelle (ETR).

Les différents types

La nécessité de la mesure de ETR a été reconnue depuis longtemps. Aussi n'est-il pas étonnant de trouver dans la littérature de très nombreuses propositions pour la construction d'appareils permettant cette mesure.

Pesées individuelles (Fig. 1) (Klockow, 1958)

Les plus anciens de ces instruments sont probablement ceux proposés par Popov. Il s'agissait de petites cuves de 30 cm de diamè-

tre et de 50 cm de profondeur, au fond non étanche et placées dans des tubes de fonte. Sous ces cuves, un entonnoir rassemblait l'eau de percolation et la déversait dans un récipient.

La mesure s'effectuait par l'extraction journalière de la cuve, sa pesée sur une balance portative et la mesure de l'eau de percolation recueillie au fond du tube.

De tels instruments ont pour défaut principal d'être trop peu profonds pour permettre un drainage «naturel» et un développement harmonieux du système racinaire de la couche végétale. Leur surface est en outre trop petite pour éviter les effets d'oasis. C'est la raison pour laquelle, au cours des années, on a augmenté et la surface et la profondeur de tels instruments. Pour la pesée journalière, il faut alors disposer d'engins de levage (chèvre et palans) et de balances de plus en plus grandes. Ceci a conduit à des installations très importantes.

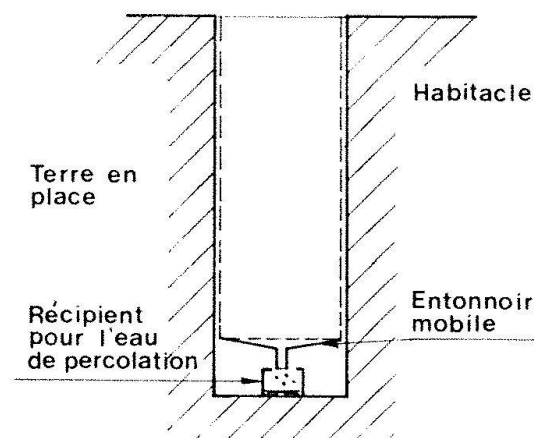
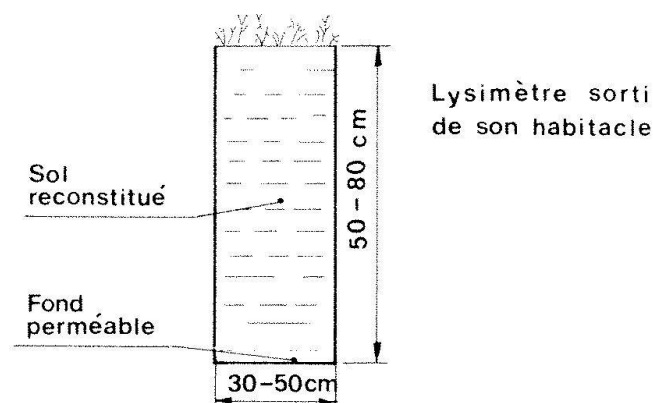


Fig. 1. Schéma d'un lysimètre de Popov.

Pesée continue (Fig.2) (Pruitt and Angus, 1960)

La pesée individuelle permettait d'avoir une idée globale de ETR pour les intervalles de temps séparant les pesées. On a cependant rapidement voulu connaître l'évolution de ce paramètre au cours de la journée et surtout suivre le travail des plantes en fonction des variations des conditions météorologiques. Ceci impliquait non plus des pesées sporadiques, mais un enregistrement continu de cette grandeur.

Pour ce faire, on a placé les cuves sur des balances de type classique à contrepoids ou romaines. Elles étaient utilisées sporadiquement au début. On les a ensuite couplées à des enregistreurs.

Quel que soit le type de balance utilisé (portatif ou fixe), il existe toujours une relation entre le poids total et la précision. Ainsi, plus les cuves s'agrandissaient et partant leur poids augmentait et plus la précision de la pesée diminuait. Comme l'unité de mesure des précipitations est le dixième de millimètre (100 gr m^{-2}), la précision indispensable

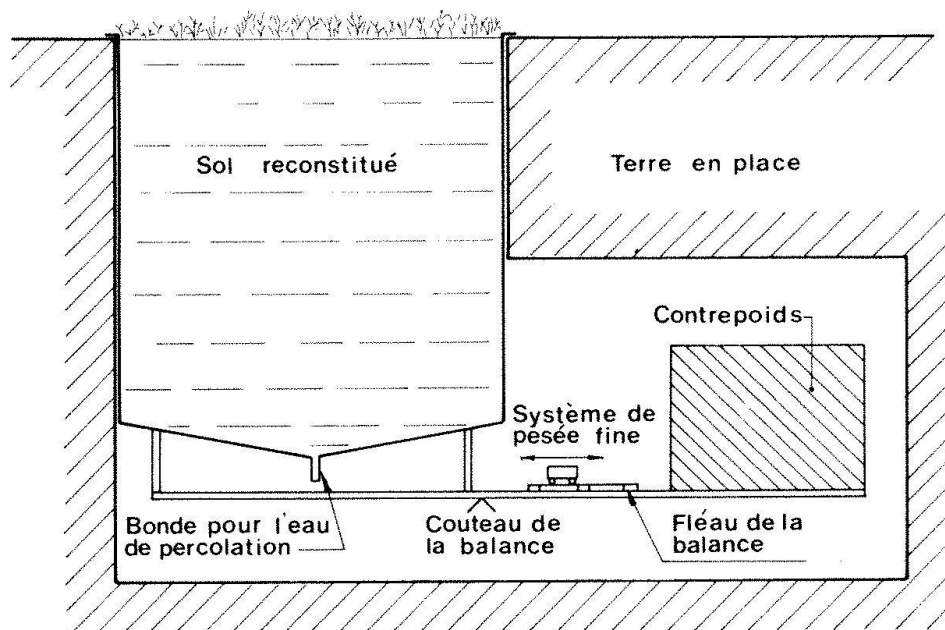


Fig. 2. Lysimètre à pesée classique.

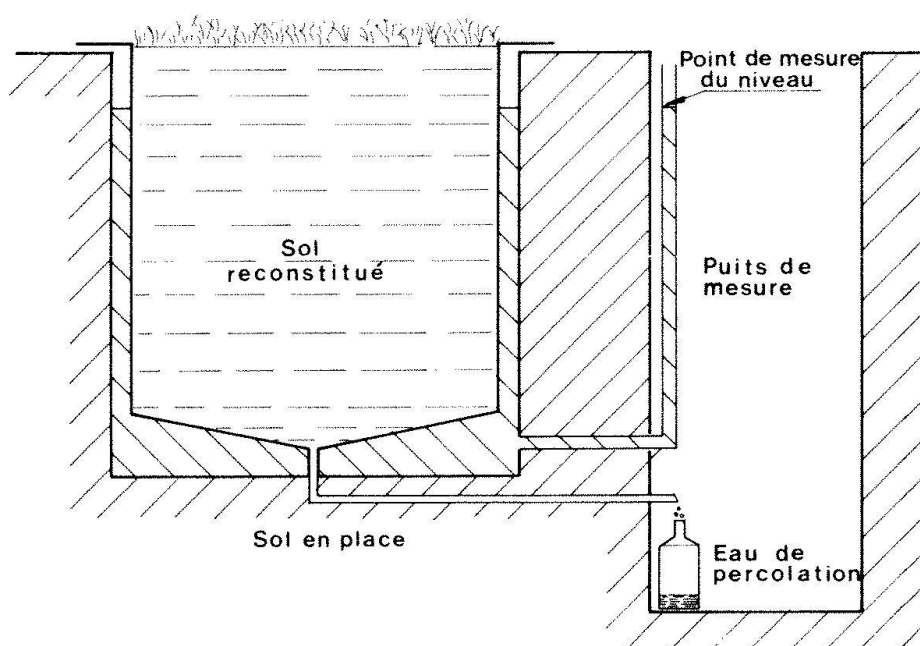


Fig. 3. Lysimètre flottant.

pour un lysimètre cylindrique ayant 1 m de diamètre d'ouverture doit être de ± 80 gr. Une précision de $\pm 1:1000$ limite donc la profondeur à environ 78 cm, ce qui exclut pratiquement le drainage naturel exigé par la définition.

Lysimètre flottant (Fig. 3) (Salati et al., 1966)

Pour parer à cet inconvénient, on a cherché une solution totalement différente. On a placé les cuves contenant le sol et sa couverture végétale dans des bacs contenant un liquide lourd. Il s'agissait en effet d'utiliser le principe d'Archimède pour contrebalancer le poids de la cuve, de son contenu et de sa couverture. En mesurant très exactement le niveau du liquide on pouvait calculer le poids total et, par sa variation, obtenir le résultat escompté, c'est-à-dire la valeur ETR. Cette idée, si attrayante soit-elle, se heurte à une difficulté majeure: les fluctuations de la température. En effet, tant la cuve et son contenu que le liquide de mesure lui-même sont soumis au cours de l'année, voire au cours d'une seule journée, à des fluctuations de température. Par conséquent, le volume de la cuve aussi bien que la densité du liquide de mesure varient. Afin d'obtenir la précision voulue dans la mesure finale, il est indispensable de corriger les valeurs du niveau supérieur du liquide par des calculs basés sur la température. Mais comme ni la cuve, ni le liquide de mesure n'ont une

température uniforme, il est indispensable, pour atteindre la précision voulue d'effectuer des mesures de température en plusieurs endroits ce qui nécessite l'engagement de systèmes compliqués.

«Bouillottes de caoutchouc» (Fig. 4) (Holmes, 1965)

Pour diminuer le volume du liquide utilisé et se libérer des contraintes résultant des variations du volume de la cuve, on a imaginé de placer la cuve sur une sorte de bouillotte de caoutchouc remplie d'un liquide quelconque. Le liquide étant incompressible, le poids de la cuve se traduit par une pression à l'intérieur de la bouillotte. Il suffit alors de mesurer très exactement cette pression pour obtenir le poids total de la cuve, du bloc de sol qu'elle contient et de la couche végétale qui le surmonte.

Si ce système permet de tourner la difficulté des variations de volume de la cuve, il est entaché des mêmes sources d'erreur en ce qui concerne le liquide de mesure. Celui-ci se dilate ou se contracte sous l'effet des variations de la température et sa densité, partant la pression mesurée, varie. Comme tout le liquide de mesure se trouve sous la cuve, c'est-à-dire dans un endroit où les variations de température sont faibles et surtout lentes, on peut se contenter d'un ou au plus deux points de mesure de la température pour effectuer les corrections nécessaires.

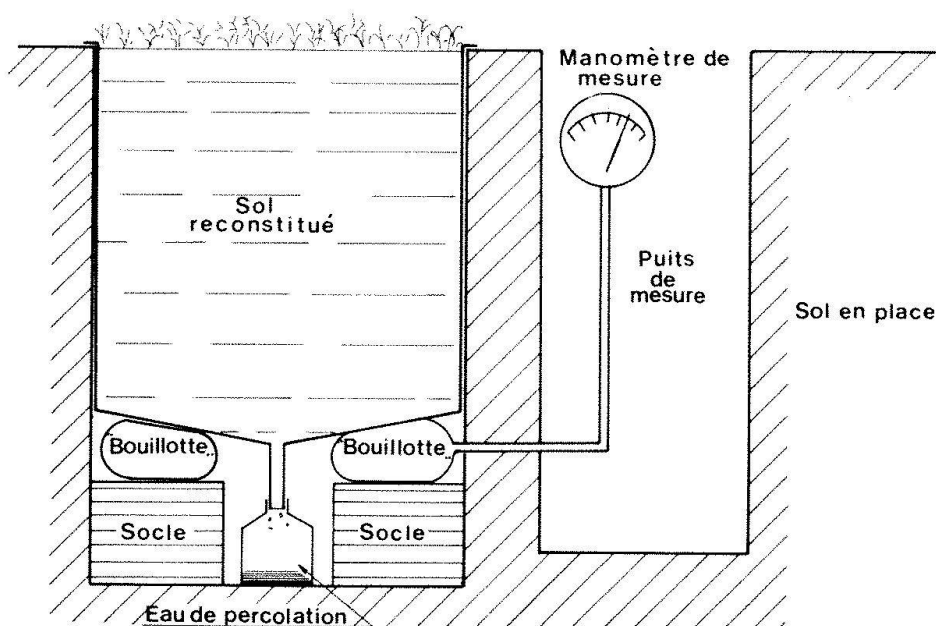


Fig. 4. Lysimètre à «bouillotte de caoutchouc».

Pesée électronique (Fig. 5) (Hand, 1968)

Grâce au développement de l'électronique, il est aujourd'hui possible de fabriquer des pesons dans lesquels les effets de variations de température sont compensés directement.

En utilisant cette méthode, on obtient les mêmes avantages qu'avec les bouillottes (pas d'influence de la variation du volume de la cuve) sans en avoir les inconvénients.

Ce système a en outre l'avantage de permettre d'augmenter sensiblement le poids total à mesurer, car sa précision est supérieure de plusieurs décimales à celle des balances classiques.

Le prototype ISM (Primault, 1970)

Système choisi

De ce qui précède, on peut immédiatement tirer la conclusion que le système choisi pour notre prototype a été la pesée électronique. En effet, nous désirions au départ posséder une cuve de 2 mètres de diamètre au moins afin de limiter les effets d'oasis dans une culture basse: la prairie. En outre, pour permettre un drainage pouvant être taxé de «naturel», nous partions d'une profondeur de 2 mètres au minimum. Ce sont ces valeurs minimales qui ont été réalisées, ce qui donne

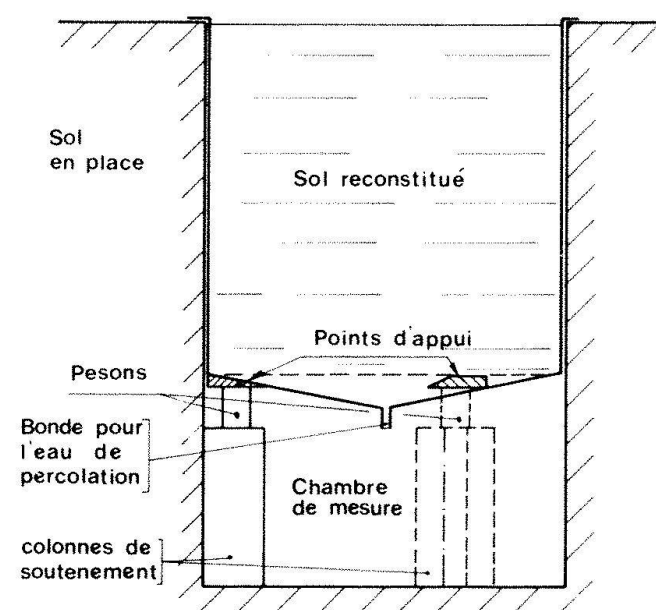


Fig. 5. Lysimètre à pesons électroniques.

un bloc de terre de 9000 kg au moins (à l'état sec).

Conception générale

Pour diminuer le poids à peser, c'est à dire la terre, l'eau et l'herbe plus la cuve devant contenir le tout, il fallait choisir pour cette dernière un matériau léger. Nous avons adopté un plastique renforcé de fibre de verre. Ce renforcement a été placé dans le sens circulaire pour que, sous l'effet des pressions intérieures, le diamètre ne se modifie pas. Nous avons en effet pensé qu'il était plus important d'avoir un diamètre constant qu'une profondeur constante.

La cuve ainsi réalisée devait être placée dans un puits comportant au-dessous une chambre de mesure suffisamment haute pour qu'on puisse s'y tenir debout. Un chemin d'accès à cette chambre devait être réalisé pour permettre d'une part l'évacuation de l'eau de percolation, d'autre part des visites fréquentes, voire l'apport de matériel volumineux (vérins hydrauliques par exemple).

Pour éviter que l'eau de pluie et de fonte de la neige ne pénètre dans le puits ou dans la chambre de mesures, on a équipé la cuve d'une margelle de 10 cm de large. Celle-ci est inclinée vers l'extérieur avec un fruit de 3%. La cuve repose sur trois pesons formant un triangle équilatéral. Ces pesons sont placés sur des colonnes de béton armé coulées le long de la paroi de la chambre de mesure. Entre le peson lui-même et la colonne de béton, on trouve un système à rouleaux horizontaux perpendiculaires qui permet aux pesons de se déplacer latéralement de plus de 1 cm dans toutes les directions. Enfin, et pour garantir une horizontalité parfaite et une hauteur égale aux trois colonnes, le béton y est surmonté d'une plaque d'acier de blindage. Une précision de hauteur de ± 0.01 mm a été obtenue par le meulage sur place de la surface supérieure de cette plaque.

La mesure elle-même se fait à l'extérieur de la chambre. Les trois pesons sont connectés en série ainsi que les fils assurant la compensation thermique. Des mesures subséquentes ont montré que les trois pesons avaient toujours la même température (dans les limites de la précision instrumentale).

Défauts du prototype

La raison d'être d'un prototype est d'acquiescer une certaine expérience avec un concept nouveau et d'éviter aux utilisateurs potentiels de renouveler des erreurs faites. Aussi terminerons-nous cet exposé par des avertissements découlant de l'usage de notre appareil durant plusieurs années.

Le *centrage* de la cuve a une importance capitale. Aussi celle-ci ne devrait pas reposer uniquement et directement sur les pesons de mesure. Elle devrait être placée dans un cadre mobile permettant d'une part le libre jeu des poids mais assurant, d'autre part, un mouvement vertical sans faille. Dans notre cas, nous avons assuré le centrage par des balles de caoutchouc mousse placées entre la paroi du puits et la cuve. Ce système s'est cependant avéré insuffisant; l'élasticité des balles étant trop grande.

La cuve ne devrait *pas dépasser le bord* du puits de mesure de plus de 2 cm pour éviter une poussée latérale de la partie supérieure en cas de vent. Dans notre cas, elle est de 10 cm pour des raisons techniques.

Le *chemin d'accès* à la chambre de mesure située sous la cuve ne devrait pas être construit en ligne droite et devrait posséder une porte étanche. En effet, en cas de vent soufflant en rafales, il se produit des surpressions dans la chambre, surpressions qui faussent la mesure en soulevant la cuve. Dans notre cas, la porte n'est pas étanche, le couloir d'accès, de section très grande, est orienté vers le sud-sud-ouest. Par conséquent, lorsque le vent souffle en rafales, on peut mesurer des fluctuations du «poids de la cuve» de plus de 2 kg, soient des variations fictives de l'évapotranspiration réelle de près de 1 mm.

Il faut apporter une grande attention au *diamètre du puits* de mesure. Dans notre cas, le dit puits a un diamètre de 7 cm supérieur à celui de la cuve. En cas de précipitations et de températures voisines de zéro degré, de l'eau de condensation et de précipitations gèle dans cet intervalle. Cette glace peut empêcher tout mouvement vertical de la cuve elle-même, celle-ci étant collée à la

paroi du puits. Comme cet effet débute généralement d'un seul côté du puits, la cuve prend une position oblique ce qui surcharge un ou deux pesons par rapport aux autres. Il s'ensuit non seulement une erreur de mesure mais la possibilité de dommages sur les pesons eux-mêmes.

Enfin, il faut assurer *l'évacuation de l'eau* de percolation, même par températures très basses. Le bloc de sol contenu par la cuve ne gèle généralement pas, même si les températures extérieures – et, partant, celles de la chambre de mesure et du couloir d'accès – sont très basses durant une assez longue période.

Références

- Burgos, J.J. 1950: El Evapotranspirometro de Thornthwaite. Revista de la facultad de agronomia de la Plata, 1950, Tomo 27, 1-13.
- Hand, D.W. 1968: An Electrically-Weighed Lysimeter for Measuring Evaporation Rates. Agricultural Meteorology, 1968, Vol. 5, No. 4, 269-282.
- Holmes, R.M. 1963: Note on Hot Water Bottle Lysimeter. Canadian Journal of Soil Science, 1963, Vol. 43, 186-188.
- Klockow, W. 1958: Erfahrungen mit einer einfachen Anlage zur Bestimmung der Verdunstung. Annalen der Meteorologie, 1958, Band 8, Heft 5/6, 171-178.
- Primault, B. 1970: A Large-Scale Electronic Weighing Lysimeter for Agricultural Meteorology. Philips Serving Science and Industry, 1970, Vol. 16, No. 1, 10-11.
- Pruitt, W.O. and Angus, D.E. 1960: Large Weighing Lysimeter for Measuring Evapotranspiration. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1960, Vol. 3, No. 2, 13-18.
- Salati, E. et al. 1966: Instalação de um lisímetro de flutuação. Boletim Técnico, Brazil, 1966, No. 3, 1-4.
- Uehara, M. and Matsuda, M. 1968: Determination of Evapotranspiration; I. A Sensitive Recording Lysimeter. Technical Bulletin of the Faculty of Agronomy, Kagawa University, 1968, Vol. 20, No. 1, 57-60.

Adresse de l'auteur:

Dr. Ing. Bernard Primault
Institut suisse de météorologie
Krähbühlstrasse 58
CH-8044 Zürich

Die neue Lysimeteranlage der Forschungsanstalt Liebefeld-Bern

Otto Josef Furrer und Werner Stauffer

Zusammenfassung

Die neue Lysimeteranlage der Eidg. Forschungsanstalt Liebefeld wird vorgestellt.

Die Anlage umfasst 64 Gefässe aus glasfaserverstärktem Polyester, die in die ausgesparten kreisrunden Löcher in der Betondecke der kellerartigen Anlage eingehängt sind. Die Gefässe fassen $1,5 \text{ m}^3$ bei einer Oberfläche von 1 m^2 ($\varnothing 1,13 \text{ m}$, $h = 1,5 \text{ m}$).

Für die Abflussmessung wird ein abgewandeltes Regenmessgerät nach Joss-Tognini verwendet. Die Abflussdaten werden zentral auf einer Zähleinheit registriert.

Für die Entnahme von Wasserproben wurde eine Einrichtung geschaffen, die es erlaubt, abflussproportionale Mengen zu entnehmen.

Résumé

Dans ce travail on présente la nouvelle installation de cases Lysimétriques de la Station fédérale de Liebefeld.

L'installation compte 64 cases en polyester renforcé par de la fibre de verre; ces cases sont suspendues dans des ouvertures circulaires aménagées dans le plafond en béton de la construction en sous-sol.

Les cases ont une capacité de $1,5 \text{ m}^3$ et une surface de 1 m^2 ($\varnothing 1,13 \text{ m}$, $h = 1,5 \text{ m}$).

Pour les mesures de percolation on utilise un pluviomètre selon Joss-Tognini, transformé à cet effet. Les données de percolation sont enregistrées par un multi-compteur central.

Pour la prise des échantillons de percolat, on a créé une installation qui permet de prélever des quantités proportionnelles à la percolation totale.

Einleitung

In den Aufgabenkreis der Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthy-

giene (FAC), CH-3097 Liebefeld-Bern, fallen Forschungsarbeiten über den Einfluss der landwirtschaftlichen Aktivitäten auf die Gewässerbelastung durch Nährstoffauswaschung. Die Untersuchungen werden auf verschiedenen Ebenen durchgeführt: an Bodensäulen im Labormaßstab, in einer kleinen Lysimeteranlage (23 Gefässe, $F = 0,45 \text{ m}^2$, $V = 0,4 \text{ m}^3$), an Wägelysimetern (3 Monolithen, $F = 1 \text{ m}^2$, $V = 1,5 \text{ m}^3$), an Feldlysimetern (6 Einheiten, $F = 3,8 \text{ m}^2$, $V = 5,7 \text{ m}^3$), an Düngungsversuchen mit Installationen zur kontinuierlichen Entnahme von Bodenwasserproben, an Drainagen, in Bacheinzugsgebieten und im Grundwasser.

Zweck der Anlage

Im Gegensatz zu den praxisnahen Untersuchungen in Einzugsgebieten lassen sich in Lysimetern systematische Untersuchungen unter genau definierten Bedingungen durchführen. Sie sind ein unentbehrliches Mittel zur Abklärung grundlegender Probleme hinsichtlich Nährstoffauswaschung. Im Zusammenhang mit dem Neubauprojekt für die Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft ergab sich die Möglichkeit, die Lücke zwischen der kleinen Lysimeteranlage und den Feldversuchen zu schliessen. Auf der neuen Anlage soll vor allem die Nitratauswaschung studiert werden, wobei nebenher auch Untersuchungen über die Auswaschung von P, K, Na, Ca und Mg laufen. Die Versuchsfragen betreffen Düngung, Düngungszeitpunkt, Düngerart, Düngerdosierung, Hofdüngeraufbereitung, Fruchtfolge, Gründüngung, Bodenbearbeitung, Simulation unterschiedlicher Lagerkapazität für Gülle und Klärschlamm. Gleichzeitig soll der Einfluss unterschiedlicher Bodenarten, Wasserspeicherkapazität und variablen Grundwasserstandes geprüft werden.

Baubeschrieb

Die ganze Anlage ist kellerartig angelegt, die Oberfläche der Lysimeter liegt auf dem Niveau des umgebenden Bodens. Boden, Decke, alle 4 Seitenwände und eine Mittelwand sind aus armiertem Beton. In der Betondecke sind zum Einhängen der Lysimetergefäße 64 kreisrunde Löcher ausgespart, die je durch ein 50 cm langes senkrecht stehendes Zementrohr mit einem Innendurchmesser von 125 cm umgeben sind. Diese Zementrohre dienen als Halterung und Auflage für die eingehängten Lysimetergefäße.

Abbildung 1 zeigt den Grundriss der Anlage, die rund 30 m lang und 9 m breit ist. Der Zugang erfolgt über eine aussen angebaute Treppe durch eine breite Türe. Durch Weglassen von 4 Lysimetergefäßen wurde ein Vorraum von rund 4 m $\times$ 5 m freigehalten, der als Arbeitsbereich mit entsprechender Beleuchtung, Telefon-, Strom- und Wasseranschlüssen und einem Wassertrog ausgerüstet ist.

Abbildung 2 zeigt den Querschnitt durch die Anlage. Dadurch, dass die Gefäße oben eingehängt sind, entsteht unten viel freier Raum und eine gute Zugänglichkeit. Die Mittelwand gestattet eine wesentlich leichtere Deckenkonstruktion, obwohl pro Gefäß mit einem Gewicht von rund 3 Tonnen zu rechnen ist. Über der wasserdicht abgedeckten Betondecke ist ein Kultursubstrat aus Lecca und torfreichem Humus mit automatischer Bewässerung aufgebaut. Als Deckpflanze wurde Sedum verwendet, wodurch eine zu starke Erwärmung der Umgebung der Lysimeter verhindert wird. Zur Erleichterung des Zuganges zu den Lysimetern sind zwei 50 cm breite Plattenwege angelegt. Die Planung der Anlage erfolgte durch das Architekturbüro B. de Montmollin, Biel.

Gefäße

Die Lysimetergefäße sind aus glasfaserverstärktem Polyester hergestellt. Sie haben eine Wandstärke von 10 mm. Der Innendurchmesser beträgt 113 cm, was eine Oberfläche

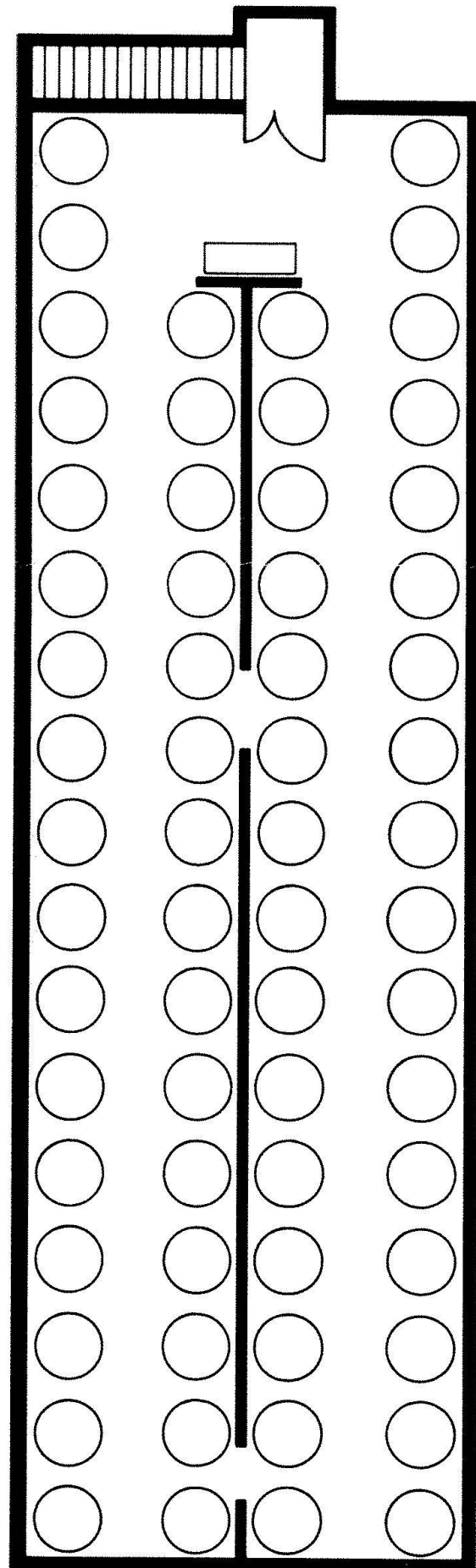


Abb. 1. Grundriss der neuen Lysimeteranlage Liebefeld.

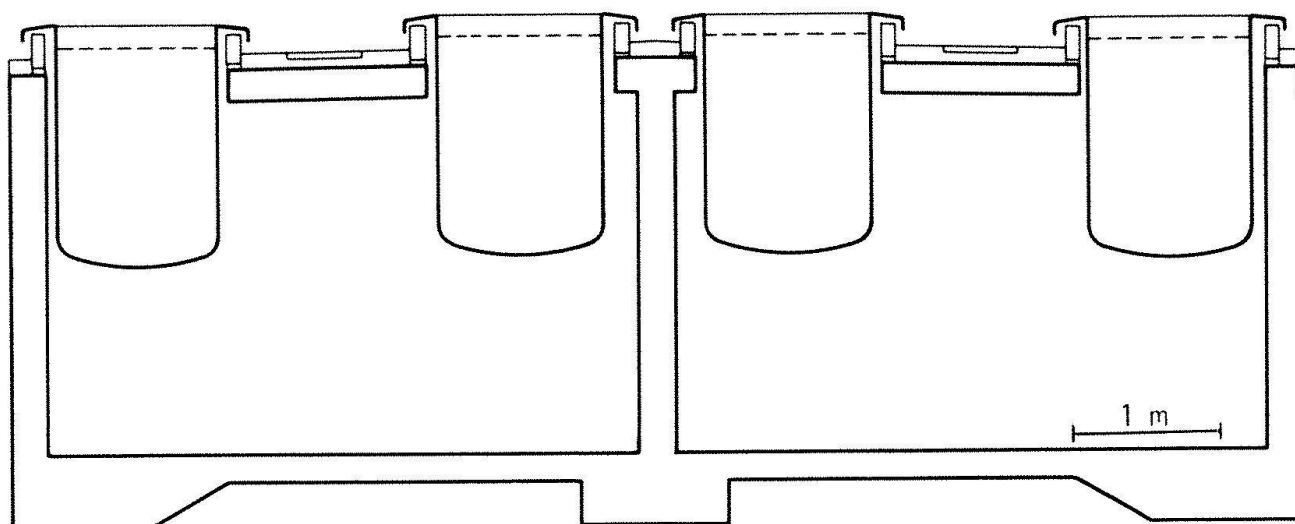


Abb. 2. Querschnitt durch die Lysimeteranlage Liebefeld.

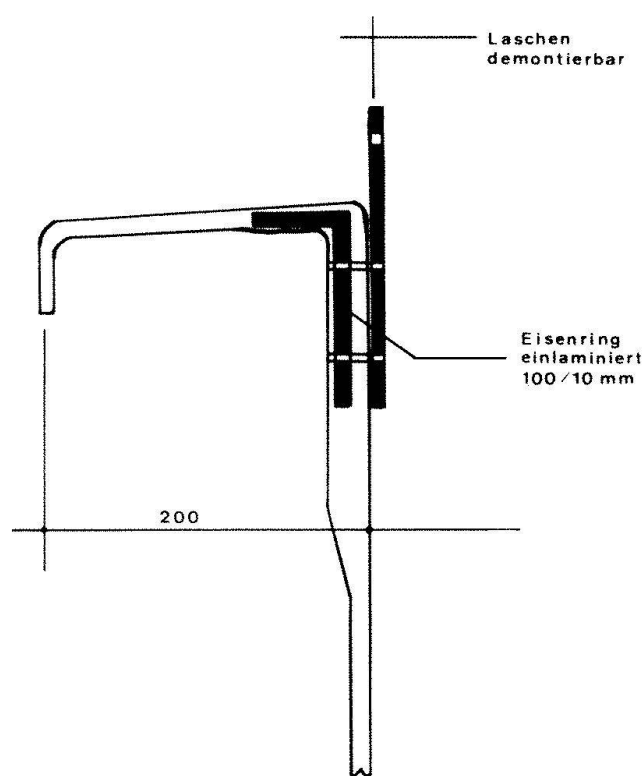


Abb. 3. Konstruktion des oberen Randes der Lysimetergefäße. Masse in mm. Werkstoff: glasfaserverstärkter Polyester mit Randverstärkung durch einen Stahlring. Zum Wegheben der Lysimetergefäße können 3 Stahllaschen angeschraubt werden.

von 1 m² ergibt. Die Höhe des Gefäßes beträgt 150 cm. In Abb. 3 wird die Konstruktion der Aufhängung gezeigt. Ein 10 mm starker, 100 mm breiter Stahlring ist am oberen Rand des Gefäßes in die Wand einlaminiert. Er gibt dem Gefäß eine solide Sta-

bilität. Am Stahlring sind sechs Nocken angebracht, die auf dem oberen Rand der Zementröhre aufliegen und das Gewicht des Lysimeters tragen.

An den Stahlring können drei Laschen angeschraubt werden, an denen ein Stahlseil befestigt werden kann, um die gefüllten Lysimeter mit einem Kran herauszuheben. Dies erleichtert das Leeren der Gefäße sehr stark. Um ein Eindringen von Wasser in den Kellerraum zu verhindern, weisen die Gefäße am oberen Rand zudem einen breiten, nach aussen abfallenden Kragen auf. In der Mitte des Gefäßbodens ist eine Öffnung mit Schraubengewinde vorhanden, in die ein Kunststoffnippel mit Abdecksieb eingeschraubt werden kann. An diesen wird ein Schlauch zum Ableiten des Sickerwassers befestigt. Die Konstruktion der Gefäße erfolgte durch die Firma Eschmann AG, Thun.

Abflussmessung

Da es für unsere Versuche sehr wichtig ist, dass unveränderte, nicht kontaminierte Sickerwasserproben erhalten werden, musste ein Abflussmessgerät geschaffen werden, das aus korrosionsfreiem Material, staubdicht und restlos ausfließend hergestellt ist. Die Firma H. Gertsch & Co. AG, Zürich entwickelte nach diesem Pflichtenheft ein modifiziertes Abflussmengenmessgerät zu Lysimetern LY 100, geeignet zur Messung von instationär auftretenden Flüssigkeitsmengen. Es ist eine Abwandlung des seit Jahren be-

währten Niederschlagsmessers nach dem System Joss-Tognini (MZA Locarno-Monti).

Funktionsprinzip (Abb.4): Eine auf Schneiden gelagerte Wippe (1) ist mit einer Trennwand (2) in zwei Kammern aufgeteilt. Ein Gegengewicht (3) drückt die Wippe an den einen Anschlag (4). Die rechte Kammer ist dabei entleert, durch die Düse (5) eintretendes Wasser wird durch die Trennwand in die linke Kammer geleitet. Die Wippengeometrie und das Gegengewicht sind so ausgebildet, dass bei einer bestimmten Füllmenge

die Wippe vom Anschlag abgehoben wird. Damit ist ein instabiler Vorgang eingeleitet, da auch bei gestoppter Wasserzufuhr der Schwerpunkt der Flüssigkeit sich mit der Verdrehung von der Drehachse entfernt. Die Wippe kippt deshalb schlagartig und die gefüllte Kammer wird entleert. Durch Verstellen des Gegengewichtes (3) lässt sich die Flüssigkeitsmenge pro Füllung verstellen. Für die Lysimeter mit 1 m² Fläche wurde eine Füllmenge von 100 ml gewählt, was einer Wassermenge von 0,1 mm Niederschlag entspricht.

Die Impulse werden in einer zentralen Zähl-einheit registriert. Später soll ein direkter Anschluss an den Computer erfolgen.

Messfehler werden verursacht durch die Trägheit der Wippe, durch Oberflächeneffekte und durch Verschmutzungen, die beim Leeren nicht aus der Wippe ausfliessen. Der durch die Trägheit verursachte Fehler besteht darin, dass von Beginn des Kippens bis zum Durchgang der Trennwand unter der Düse weiterhin Wasser in die volle Kammer fliesst. Durch Verwendung von hochfestem, dünnem Wippenblech (rostfreier Stahl) kann das Gegengewicht möglichst klein gehalten werden. Dies und die reibungsarme Lagerung mit Schneiden und Teflon-Lagerstellen bringt eine möglichst hohe Eigenfrequenz der Wippe und damit eine Minimierung dieses Fehlers. Da dieser Fehler mit zunehmender Durchflussmenge grösser wird, ist die Düse als Durchflussbegrenzung ausgebildet. Oberflächeneffekte können durch geeignete Formgebung der Wippe klein gehalten werden. Damit sich möglichst wenig Wasser in den Randzonen der Wippenschale befindet, sollen alle Flächen der Schale, die von Wasser benetzt werden, grosse Neigungswinkel aufweisen. Damit rasches und vollständiges Ausfliessen des Wassers und damit auch von Schmutzpartikeln, garantiert ist, müssen auch während der Entleerung die Neigungswinkel aller benetzten Flächen möglichst gross sein. Diese Forderungen werden mit einer Wippe, bei der die Begrenzungswände zueinander senkrecht stehen, optimal erfüllt. Beim Aufbau wurde vor allem Wert auf Robustheit und Korrosionsfreiheit gelegt. Dies konnte durch die ausschliessliche Verwendung von rostfreiem Stahl, Teflon und anodisch eloxiertem Anticorodal-Aluminium erreicht werden.

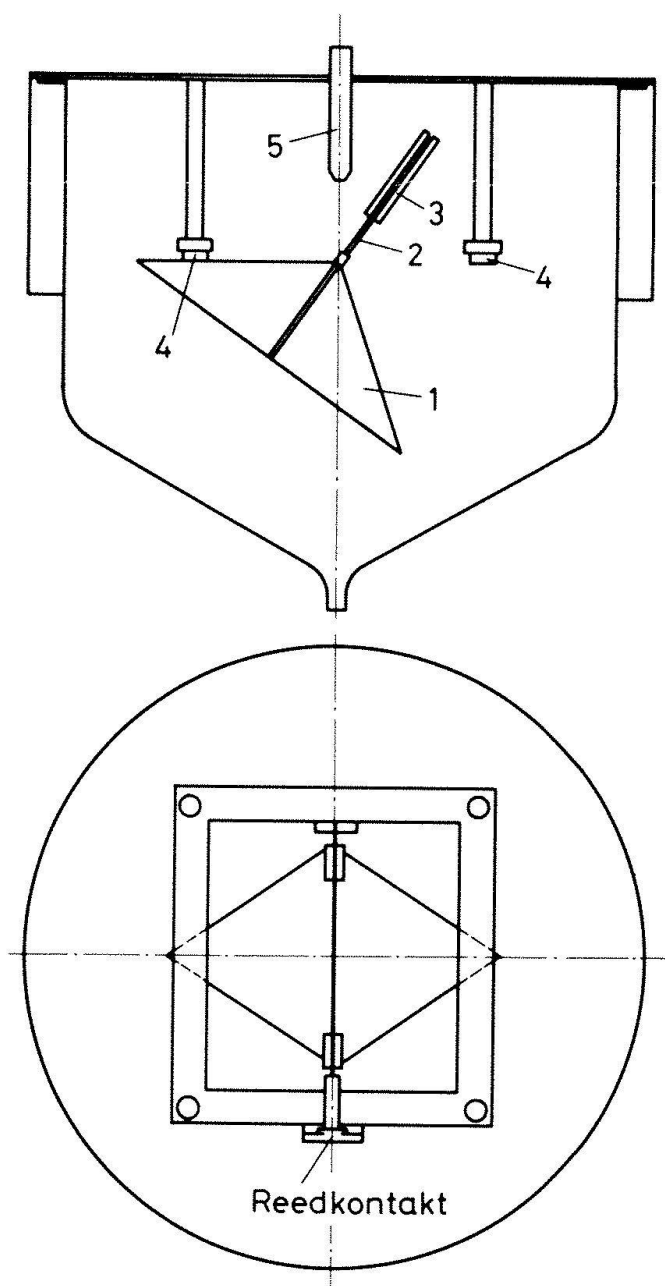


Abb. 4. Abflussmengenmessgerät LY 100 mit Wippe. Vertikal- und Horizontalschnitt.

Datenausgang: Beim Durchgang durch die Mittelstellung wird ein Kontakt durch den an der Wippentrennwand befestigten Magnet geschlossen. Diese berührungslose, verschmutzungsunempfindliche Abtastung und die Verwendung eines Reedkontaktes (Kontakte Platin, eingeschmolzen in Schutzgas

gefüllter Glasampulle) ergeben einen störungsfreien Betrieb für bis zu $50 \cdot 10^6$ Wippenkippen.

Probenahme

Bei der vorliegenden Lysimetergrösse können monatliche Abflussmengen von über 100 Liter auftreten. Für die chemischen Analysen reicht eine Probemenge von 100 ml. Es wurde daher eine Einrichtung geschaffen, die eine abflussproportionale Entnahme einer kleinen Probe erlaubt (vgl. Abb. 5). Bei jeder Entleerung der Wippe werden von den 100 ml Wasser 5 ml in das Probenahme-Gefäss abgeleitet. Auch hier wurde darauf geachtet, dass kein Staub eintreten kann und dass die Entleerung vollständig ist. Um Algenbildung zu verhindern, wird jeder Lichtzutritt verhindert. Es ist vorgesehen, im Frühling 1981 mit der Versuchstätigkeit zu beginnen.

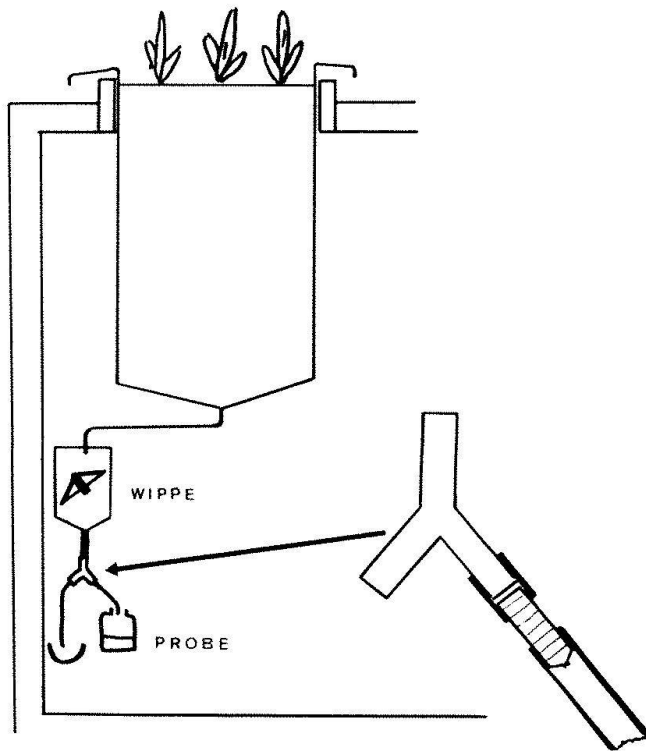


Abb. 5. Lysimetergefäss mit Abflussmengenmessgerät und Probenahmeeinrichtung.

Adresse der Autoren:

Dr. Otto Josef Furrer und Werner Stauffer
Eidg. Forschungsanstalt für
Agrikulturchemie und Umwelthygiene
Schwarzenburgstrasse 155
CH-3097 Liebefeld-Bern

Die Wägelysimeter der Forschungsanstalt Zürich-Reckenholz

Fritz Jäggli

Zusammenfassung

Traditionell wurden bereits bisher an der Forschungsanstalt Zürich-Reckenholz Lysimeteruntersuchungen durchgeführt. Die neu erstellte Anlage mit 12 Gefässen unterscheidet sich in den folgenden Punkten gegenüber herkömmlichen Anlagen:

Gefässgrösse: 2 m Tiefe, 2 m Durchmesser

Messgerätesausstattung: Alle Gefässe sind wägbar. Auflösung 1 kg bei einem Gesamtgewicht von 10 t. – Bestimmung der Bodentemperatur, – Bestimmung der Bodenfeuchte, – Bestimmung der Sickerwassermenge, – Bestimmung der Absorption an kurzweiliger Strahlung; – Messdatenregistrierung: Magnetband

Die verschiedenen Meßsysteme werden charakterisiert und auch bereits damit gemachte Erfahrungen mitgeteilt. Im weiteren wird das Versuchsprogramm und die einzelnen Untersuchungsprobleme kurz vorgestellt.

Einleitung

Untersuchungen über Menge und Mineralstoffgehalt des Sickerwassers haben an unserer Anstalt eine alte Tradition. So wurde die erste Lysimeteranlage 1922 an der damaligen Eidg. Versuchsanstalt in Zürich-Oerlikon erbaut. Nach der Verlegung von Oerlikon ins Reckenholz wurde auch am neuen Standort eine Kleinlysimeteranlage aufgebaut, die 1971 in Betrieb genommen werden konnte. Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits publiziert. Parallel zum Betrieb dieser Anlage wurde noch eine wägbare Anlage mit Grossgefässen von 2 m Durchmesser und 2 m Tiefe geplant und dann in den Jahren 1977/78 gebaut. Diese Anlage umfasst insgesamt 12 Gefässe, davon sind 6 gefüllt mit einer Braunerde aus Schotter (Abb.1) und die andern sechs mit einer Kalkbraunerde aus Moräne. Das Bodenmaterial wurde getrennt nach Muttergestein,

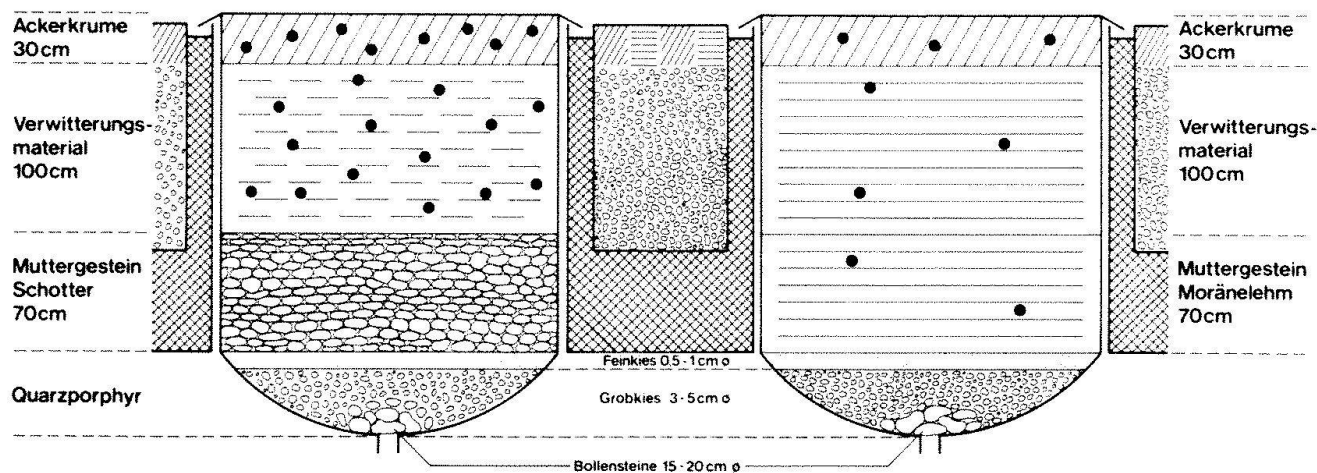


Abb. 1. Aufbau der Lysimeter.

Bodenverwitterungsmaterial und Ackerkrume im Feld abgetragen und dementsprechend in den Lysimetergefäßen wieder eingefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Ackerkrumenmaterial erst nach der natürlichen Setzung des Verwitterungsmaterials eingefüllt wurde, damit eine unnatürliche Erhöhung der Ackerkrume verhindert werden konnte.

Ausstattung der Anlage

Ausgehend von der ziemlich umfassenden Versuchsfrage, möglichst vollständig die ein-

zelnen ökologischen Faktoren in Bezug auf die Ertragsbildung landwirtschaftlicher Kulturen erfassen zu können, ergab sich eine gegenüber bisherigen Anlagen wesentlich grössere Messgerätesausstattung. Gegenwärtig erfasst werden die folgenden Grössen (Abb. 2): 1. Bodentemperatur in 30, 50 und 80 cm Tiefe, 2. Bodenfeuchte in 30, 50 und 80 cm Tiefe, 3. Sickerwassermenge, 4. Absorption der kurzwelligen Strahlung, 5. Gewichtsveränderung. Die verwendeten Meßsysteme und ihre bisher damit gemachten Erfahrungen lassen sich folgendermassen charakterisieren: Die Bodentemperatur wird

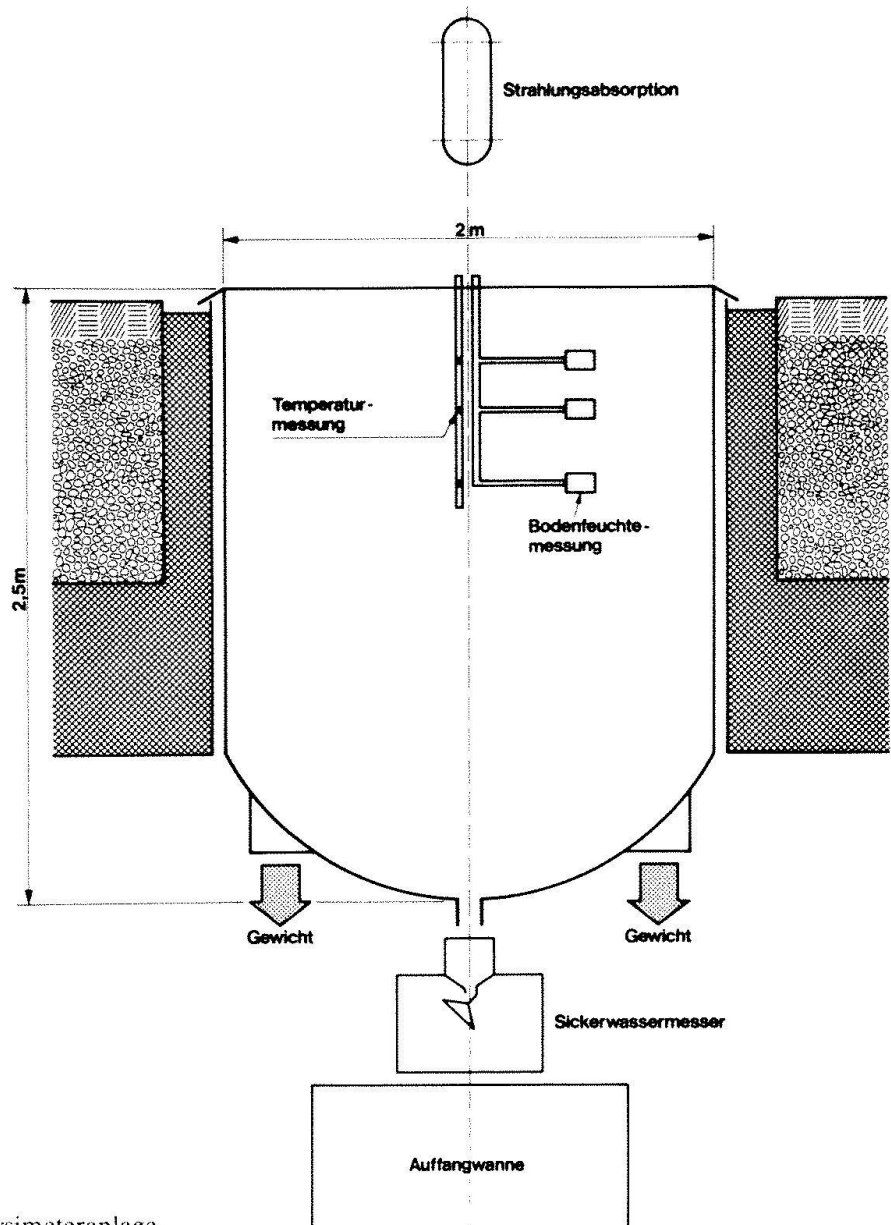


Abb. 2. Messgeräteausstattung der Lysimeteranlage.

mit Thermistoren gemessen. Dabei sind die Messelemente in Messingzylinder eingegossen die einem Kunststoffrohr eingelassen, dann einen Meßstab mit 3 Meßstellen in 30, 50 und 80 cm Tiefe bilden. Dieser Schutz war notwendig, weil sich gezeigt hat, dass die durch feinste Haarrisse eindringende Bodenfeuchte die Temperaturmessung verunmöglicht.

Die Bodenfeuchte wird mit selbstgebauten Feuchtigkeitsmesszellen bestimmt. Die Messung beruht im wesentlichen auf der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eines Quarzsand-Tongemisches in einem Kunststoffring, in das zwei Elektroden aus rostfreiem Stahl eingelassen sind. Diese Messkörper lassen sich in Abhängigkeit von der Bodensaugspannung eichen. Für genaue Absolutmessungen ist die Kenntnis der Bodentemperatur unbedingt nötig, weil naturgemäss die elektrische Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist.

Relativ problemlos lässt sich die Sickerwassermenge mit Hilfe eines umgebauten Regenmessers bestimmen, indem die Anzahl Wippenleerungen (Inhalt 100 ml) gezählt werden. Jeweils um Mitternacht wird das Zählwerk wieder auf Null zurückgestellt. Das Sickerwasser wird in eine Kunststoffwanne entleert, aus der monatlich Proben zur chemischen Untersuchung entnommen werden.

Die absorbierte kurzwellige Strahlung wird mit handelsüblichen Albedometern gemessen. Das bisher grösste festgestellte Problem ist die Bildung von Kondenswasser in den Messkugeln, die zum Ausfall dieser Messeinheiten führen können. Ebenfalls muss im Winter darauf geachtet werden, dass nach Schneefall der auf dem Messgerät aufliegende Schnee entfernt wird.

Bei der Auswahl des Systems zur Gewichtsbestimmung liessen wir uns von dem Gedanken leiten, dass es im wesentlichen möglich sein muss, sowohl die Nullpunktkontrolle wie auch die Eichung und die Reparatur der Gewichtsmesszellen jederzeit und einfach durchzuführen. Dies ergab dann ein System, bei dem die Lysimetergefässe auf einem Waagegestänge stehen, durch das der grösste Teil des Gesamtgewichtes durch ein Gegengewicht austariert wird und die entscheidenden Gewichtsveränderungen in einem Messbereich zwischen 0 und 1600 kg durch eine

elektromechanische Messdose auf das Kilogramm genau bestimmt werden. (Abb. 3). Alle Werte dieser beschriebenen Messfühler werden stündlich abgefragt und auf einem Magnetband aufgezeichnet. Die Kapazität eines Magnetbandes genügt für die Messdaten einer Periode von ungefähr 2½ Wochen.

Versuchsprogramm

Das Schwergewicht der Untersuchungen mit Hilfe dieser Anlage liegt naturgemäss im Bereich des Bodenwasserhaushaltes. Die dabei zur Bearbeitung vorgesehenen Versuchsfragen können folgendermassen umschrieben werden:

- Bilanzierung des Bodenwasserhaushaltes.
- Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit und der Grösse der Wasserbewegung im ungesättigten und gesättigten Boden.

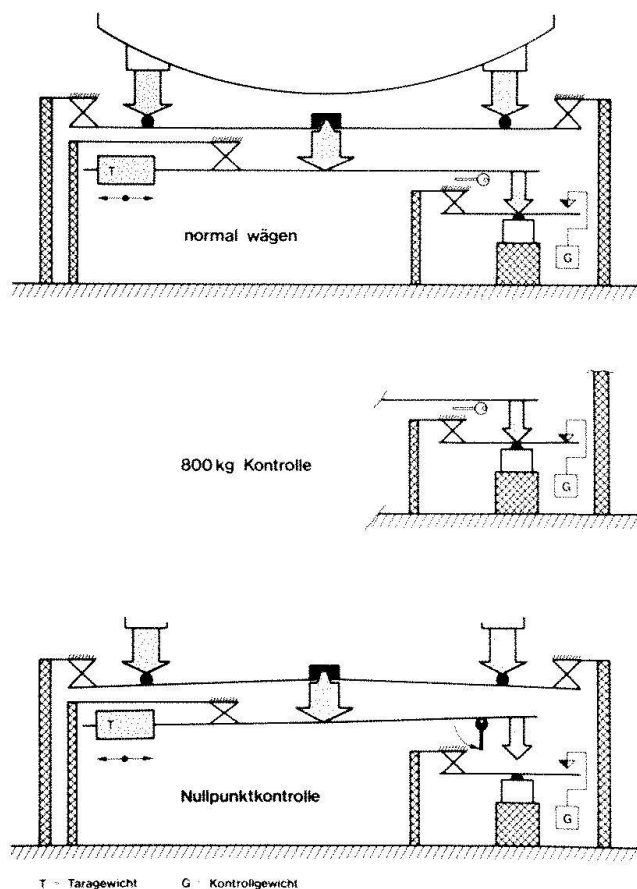


Abb. 3. Schema der Lysimeterwägung.

c) Charakterisierung der Evapotranspiration und des Wasserbedarfes der einzelnen Feldkulturen.

d) Einfluss des Wasserhaushaltes verschiedener Böden auf den Pflanzenertrag.

e) Bestimmung der Mineralstoffverluste durch das Sickerwasser bei verschiedenen Kulturen und Anbautechniken.

Bessere Kenntnisse des Einflusses der Bodenwärme sind vor allem im Hinblick auf die Erwärmung im Frühjahr zum Vegetationsbeginn hin von Interesse. Absolutes Neuland betreten wir im Hinblick auf die Untersuchungen über den Einfluss der Strahlung.

Alle diese Fragen sollen im Laufe der nachfolgenden Fruchtfolgepläne studiert werden. Bei der Aufstellung des Planes wurde davon ausgegangen, dass von den je 6 Gefässen der beiden Böden immer drei mit einer Getreideart und drei mit einer Hackfrucht belegt sind und dass auch über das Winterhalbjahr der Vergleich zwischen begrünter und offener Ackerfläche möglich ist.

Fruchtfolge A:

1980 Sommerweizen
Gründüngung

80/81 Körnermais

1982 Sommerweizen
Gründüngung

1983 Kartoffeln

83/84 Winterweizen
Gründüngung

1985 Zuckerrüben

1986 Sommerweizen
86/87 Wintergerste

Herbst 1987 Ansaat
1989/90

Fruchtfolge B:
Kartoffeln

Winterweizen
Gründüngung
Zuckerrüben

Sommerweizen
Gründüngung
Körnermais

Sommerweizen
Gründüngung

Kartoffeln
Winterweizen

Grünland bis Herbst

Adresse des Autors:

Dr. Fritz Jäggli
Eidg. Landw. Forschungsanstalt Reckenholz
Postfach
CH-8046 Zürich

Über die Winteraushwaschung von Nitrat bei unterschiedlichen Düngungsarten in Kleinlysometern

Pierre Ott, Hardi Vogtmann, Freddy Rihs

Zusammenfassung

Es werden erste Ergebnisse aus einer Kleinlysometeranlage (Blechzylinder, Durchmesser 37,5 cm, Höhe: 60 cm) vorgestellt. Die Lysimeter wurden nach einer Herbstdüngung mit Markstammkohl bepflanzt. Die Nitrataushwaschung während des Winters war bei mineralischer NPK-Düngung ungefähr doppelt so hoch wie bei organischer Düngung (Stapelmist, kompostierter Stallmist). Die Düngung mit Stapelmist führte zu höheren Erträgen als bei mineralischer NPK- oder Kompostdüngung.

Résumé

Il s'agit de la présentation des premiers résultats de cases lysimétriques de petit gabarit (diamètre: 37,5 cm, hauteur: 60 cm). Des choux fourragers ont été mis en place après une fumure d'automne dont le lessivage en nitrate a été étudié pendant la période hivernale. La fumure minérale NPK a engendré un lessivage des nitrates double par rapport à celui des fumures organiques (fumier, fumier composté). La fumure au fumier a donné les meilleurs rendements.

Einleitung und Problemstellung

Nitrate und daraus in vivo gebildete Nitrite haben wiederholt zur akuten Toxizität beim Säugling geführt. Die Bildung von Methämoglobin, welche den Austausch von Sauerstoff im Blut hemmt, war die Ursache für diese Erscheinung, die unter dem Begriff «blue babies» bekannt ist. Heute, mit der ausgeglichenen Ernährung, sind solche Fälle leicht vermeidbar und auch selten geworden. In neuester Zeit haben Nitrate bzw. Nitrite in der Nahrung wieder an Aktualität gewon-

nen, weil sie in Verbindung mit sekundären Aminen in Form von Nitrosaminen bei der Bildung von Magen- und auch Speiseröhrenkrebs beteiligt sind. In welchem Ausmass dies stattfindet, ist noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt worden, immerhin ist die Gefahr doch genügend gross, um eine Warnung der neu ins Leben gerufenen Nitratkommission zu rechtfertigen. Von dieser Kommission werden Anregungen gegeben, um Massnahmen einzusetzen bzw. neu zu entwickeln, die eine möglichst geringe Nitrataufnahme bei normaler Ernährung garantieren.

Die Aufnahme von Nitraten geschieht primär durch den Konsum von Gemüse (Trempe 1980). Die Konzentration von Nitraten in Blattgemüsen wird neben Faktoren wie Temperatur, Lichtintensität, Sorte, auch ganz wesentlich durch die Düngung beeinflusst. Verschiedene Untersuchungen (Schudel et al. 1979; Eichenberger et al. 1980) haben gezeigt, dass die Düngung mit kompostiertem Stallmist die Nitratakkumulation in der Pflanze verhindern kann. Die zweite wichtige Quelle von Nitrat in der menschlichen Ernährung dürfte das Trinkwasser darstellen. Eine Anreicherung von Nitrat im Trinkwasser dürfte ebenfalls ganz wesentlich durch landwirtschaftliche Massnahmen, insbesondere die Düngung, beeinflusst werden. Um der Frage nachzugehen, ob eventuell kompostierter Stallmist neben einer geringeren Nitratakkumulation in der Pflanze auch zu geringeren Nitrataushwaschungen führen könnte, wurde ein Lysimeterversuch angelegt. Zwar ist die Nährstoffauswaschung schon von verschiedenen Autoren (Pfaff 1963; Maschaupt 1941; Hendrick et al. 1938) untersucht worden, wobei die Düngungsvarianten aus unterschiedlichen mineralischen N-Formen bestanden. Zu einem geringeren Teil sind auch organische Dünger einbezogen worden, aber nie als einzige Stickstoff-

quelle. Im vorliegenden Versuch wurden daher unterschiedlich aufbereitete Hofdünger ohne Ergänzung mit löslichem Stickstoff eingesetzt. Hierbei handelte es sich um frischen und kompostierten Stallmist im Vergleich zu einer mineralischen Düngung (NPK).

Versuchsanordnung

Versuchsanlage

Die Lysimeter bestehen aus Blechzylindern mit einem Durchmesser von 37,5 cm und einer Höhe von 60 cm, die senkrecht auf einer schräg stehenden verzinkten Wanne stehen. Darin sammelt sich das Sickerwasser und wird über einen Plastischlauch in einer Flasche gesammelt. Diese Lysimeter entsprechen im Prinzip denjenigen, die schon früher

in der Literatur beschrieben worden sind (Voemel 1965).

Die Lysimeteranlage wurde 1978 von der EAWAG (Herr von Hirschheydt) übernommen. Bei der Inbetriebnahme wurden die Lysimeter zuerst mit gewaschenem Kies auf 15 cm Höhe gefüllt, anschliessend mit einem neutralen bzw. einem sauren Boden, dessen Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist, gefüllt (Bodenschicht = 45 cm). Nach dem Absetzen des Bodens wurde italienisches Raygras angesät (25.5.78), damit eine Durchwurzelung und Strukturierung des eingefüllten Bodens stattfinden konnte. Diese Anfangsperiode betrug 18 Monate. Die Lysimeter wurden während dieser Zeit oberirdisch in einem offenen Plastictunnel aufbewahrt.

Im Sommer 1979 wurde die gesamte Anlage an den neuen Standort des Forschungsinstitutes für biologischen Landbau verlegt, ohne den Boden in den Gefässen zu stören. Am neuen Standort wurden die Gefässe eingegraben, der Raygrasbestand umgebrochen und Markstammkohl eingesät. Seit November 1979 liefert die Anlage regelmässige und zuverlässige Daten.

Düngung

Die erste Düngung (20.5.1978) betrug 6 g N/Gefäss, 8 g P/Gefäss und 24 g K/Gefäss (Tabelle 2). Die mineralische N-Düngung erfolgte in vier Gaben: 50% der gesamten N-Düngung beim Einsäen, der Rest in drei gleich grossen Gaben jeweils nach den drei ersten Schnitten. Die relativ hohe P- und K-

Tab. 1. Boden-Charakteristika

	Boden N Aushub BKW Liebefeld	Boden S
Ton	14.6%	16.3%
Schluff	19.0%	16.3%
Sand	63.3%	64.5%
Org. Sub.	3.1%	2.9%
pH	7.1	4.8
p-Test	8.0	2.0
K-Test	4.4	1.1
Mg	41.6 ppm	26.8 ppm
Ca	2750 ppm	804 ppm
Bodenart	Schwach humoser sandiger Lehm	Schwach humoser sandiger Lehm

Tab. 2. Düngung (g/Lysimeter)

		Vorversuch - Italienisches Ray-Gras					Versuch - Markstammkohl					
		Menge	N	P	K	Datum		Menge	N	P	K	Datum
Mineralisch	Ammon-Salpeter	11.6	3	-	-	20/05/78	1979 - Umzug	7.7	2	-	-	20/09/79
		3.8	1	-	-	13/07/78						
		3.8	1	-	-	08/08/78						
		3.8	1	-	-	27/11/78						
	Superphos. Kalisalz	100		8	-	20/05/78		11.25	-	0.9	-	20/09/79
		48	-	-	24	20/05/78		5.18	-	-	2.6	20/09/79
Organisch	Mist	1640	6	7	24	20/05/78	April 1979, Oktober	560	2	0.8	2.6	20/09/79
	+ Superphos. Kalisalz	12	-	1	-	20/05/78		-		-		
	Kompost	1260	6	11	17	20/05/78		500	2	1.2	2.8	20/09/79
	+ Superphos. Kalisalz	-	-	-	-	-		-		-		
		14	-	-	7	20/05/78		-			-	

Düngung ist mit den niedrigen Gehalten dieser Nährstoffe im Boden zu erklären. Es wurden folgende mineralische Dünger eingesetzt: Ammonsalpeter (N), Superphosphat (P) und Kalisalz (K). Stapelmist und Mistkompost (Kompostdauer 10 Monate) stammen aus Kuhmist mit einem normalen Strohanteil (Einstreumenge = 2,5 kg Stroh pro GVE und Tag). Die Düngung erfolgte gesamthaft N-äquivalent. Bei beiden organischen Düngern wurde Superphosphat und Kalisalz zugegeben, um ein ähnliches P- und K-Niveau wie bei der mineralischen Düngung zu erreichen.

Die zweite Düngung (20.9.1979) vor Markstammkohl betrug 2 g N, 0,9 g P und 2,6 g K pro Gefäß. Es wurden ähnliche Düngemittel wie bei der ersten Düngung eingesetzt. Eine mineralische Ergänzungsdüngung für P und K bei den Varianten mit organischer Düngung hat sich aufgrund der Versuchsfrage erübrigt.

Erhebungen

Die Untersuchung beschränkte sich auf die Stickstoffauswaschung bzw. Stickstoffbilanz. In den organischen Düngemitteln sowie im Pflanzenmaterial wurde der Gesamtstickstoff, im Sickerwasser wurde Nitrat bestimmt. Nach Angaben aus der Literatur (Hendrick et al. 1938; Low et al. 1970) sind andere Formen der N-Auswaschung unbedeutend.

Das Sickerwasser wurde zweimal pro Woche aus der Anlage entfernt, mit 1 ml H_2SO_4 , 10 N pro Liter stabilisiert (pH-Wert um 1) und im Kühlschrank bis zur Durchführung der Nitratanalyse (jeweils Ende eines Monats) gelagert. Der Gesamtstickstoff wurde

nach Kjeldhal bestimmt (Bradstreet 1965). Der Nitratgehalt wurde colorimetrisch nach der Salicylat-Methode erfasst (Liebefeld 1964).

Jede Variante (Düngungsart und Bodentyp) wurde in dreifacher Wiederholung geführt. Alle Daten wurden dementsprechend statistisch behandelt (Linder 1964).

Ergebnisse und Diskussion

Die angefallenen Mengen an Sickerwasser sind in Tabelle 3 zusammengestellt worden. Die durchschnittlichen Werte, in mm umgerechnet, liegen unterhalb der jeweiligen Niederschlagsmenge (Evaporation, Wasserverbrauch durch die Pflanze). Die abgeschätzte Retentionszeit liegt bei 2–7 Tagen, je nach Intensität der Niederschläge. Da die zwei Bodentypen in ihrer Textur sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich auch nicht in ihren Perkolationseigenschaften und/oder der Retentionszeit. Die Menge des Sickersaftes wurde auch nicht durch die Art der Düngung beeinflusst, zumindest nicht während des Winters, wo die Bodensättigung erreicht war.

Die Nitratgehalte des Sickerwassers sowie die umgerechnete Menge von ausgewaschenem Nitrat sind in Tabelle 4 zusammengestellt worden. Da die Menge an Sickerwasser bei unterschiedlichen Boden- und Düngungsarten nicht unterschiedlich waren, ergibt sich bei den Nitratkonzentrationen und der ausgewaschenen Nitratmenge dasselbe Bild. Die beobachtete hohe Nitratauswaschung im Herbst entspricht weitgehend Literaturangaben (Voemel 1965), da es sich hierbei um eine Verlängerung der Nitrifika-

Tab. 3. Sickerwasser und Niederschläge

	Wassermenge (l/Monat)						Wasser-Menge (mm/Monat)	Niederschlags-Menge (mm/Monat)
	N Boden	S Boden	Mist Kompost	Mist	NPK	$\bar{x}$		
November	4.6	4.6	4.6	4.6	4.7	4.6	41.7	61.5
Dezember	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	21.7	47.4
Januar	5.9	6.2	6.2	6.2	5.8	6.0	54.3	63.8
Februar	8.2	8.0	8.1	7.8	8.3	8.0	72.5	77.8
März	1.7	1.8	1.7	1.7	1.9	1.8	16.3	22.4
April	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	20.0	56.1
Winter	24.9	25.3	25.3	24.9	25.4	25.2	228.3	312.31

Tab. 4. Nitratauswaschung (November 1979 bis April 1980)

	Konzentrationen (ppm)			Mist	NPK	$\bar{x}$	Absolute Werte (g/Monat)					$\bar{x}$
	N Boden	S Boden	Mist Kom-post				N Boden	S Boden	Mist Kom-post	Mist	NPK	
November	1424	1696	1240 (a)	1186 (a)	2250 (b)	1558	6.7	7.9	5.5	5.7	10.7	7.3
Dezember	734	685	480 (a)	469 (a)	1181 (b)	710	1.8	1.6	1.6 (a)	1.2 (a)	2.8 (b)	1.7
Januar	215 (x)	401 (y)	197 (a)	244 (a)	483 (b)	308	1.2 (x)	2.5 (y)	1.2 (a)	1.5 (a)	2.8 (b)	1.9
Februar	67 (x)	112 (y)	65 (A)	82 (A)	121 (B)	89	0.5 (x)	0.9 (y)	0.5 (A)	0.6 (A)	1.0 (B)	0.7
März	54	72	41 (A)	67 (AB)	81 (B)	63	0.1	0.1	>0.1 (A)	0.1 (B)	0.2 (B)	0.1
April	44	46	30	46	59	45	1.0	1.1	0.6	1.1	1.5	1.1
Winter (I)	423	502	342	349	696	462	11.4	14.2	9.2 (a)	10.2 (a)	19.0 (b)	12.8

(I) Konzentration: $\bar{x}$ (I) Absolute Werte: x

Unterschiede zwischen Ziffern mit denselben Buchstaben sind nicht signifikant für:

(a), (b) und (x), (y): $P \leq 0.01$ (A), (B): $P \leq 0.05$

tionsaktivität bei gleichzeitig geringer Nitrataufnahme durch die Pflanze handelt.

Offensichtlich spielt der Bodentyp eine untergeordnete Rolle, da statistisch gesicherte Unterschiede zwischen den Bodenarten nur im Januar und im Februar auftraten, als die Niederschläge am höchsten waren (grösser als 55 mm pro Monat). Zu diesen Zeitpunkten war die Nitratauswaschung bei dem sauren Boden wesentlich grösser als beim neutralen. Dies dürfte hauptsächlich auf den pH-Wert des Bodens zurückzuführen sein, da keine Interaktion zwischen Bodentyp und Düngungsart festgestellt werden konnte.

Die Nitratkonzentration im Sickerwasser ist bei Mineraldüngung während der gesamten Winterperiode doppelt so hoch wie bei den beiden Varianten mit Hofdüngern ($p \leq 0.01$). Während der aktiven Nitrifikationsperiode (November-Dezember) ist die Nitratauswa-

schung bei Mineraldüngung sogar 2,5 mal grösser als bei den Hofdüngern. Diese Ergebnisse weisen deutlich auf die positive Wirkung hin, die Hofdünger als langsam fließende N-Quelle haben, da sie zu einer wesentlich geringeren Nitratauswaschung führen.

Die Ergebnisse bezüglich Ertrag, Trockensubstanzgehalt, Trockensubstanzertrag und Stickstoffgehalt sind in Tabelle 5 angegeben. Die aufgetretenen Unterschiede sind allerdings nicht statistisch signifikant, weil die Anzahl von untersuchten Pflanzen pro Lysimeter sehr klein ist und weil grosse Variationen innerhalb einer Variante aufgetreten sind. Hierbei handelt es sich in ersten Linie um zwei sehr geringe Werte bei der Kompostvariante, die aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht erklärt werden können.

Der grösste Ertrag an Frischmaterial, Trok-

Tab. 5. Pflanzenertrag (Markstammkohl)

	Frischertrag (g/Gefäss)	Trockensubstanz (T.S.%)	T.S. Ertrag (g/Gefäss)	N i.d. Pflanze %	N-Ertrag (mg/Gefäss)
Kompost	74.4	15.9	12.0	2.4	245 (a)
Mist	109.2	15.8	17.3	2.1	355 (b)
NPK	68.0	16.1	11.1	2.4	253 (a)
N Boden	88.9	16.0	14.4	2.2	292
S Boden	78.8	15.8	12.5	2.3	277
$\bar{x}$	83.8	15.9	13.5	2.3	284

(a), (b): Zahlen mit unterschiedlichen Buchstaben sind statistisch unterschiedlich

KGD (0.05) = 78

kensubstanz sowie Rohprotein wurde bei der Variante mit Stapelmist erzielt. Bei Kompost- und NPK-Düngung sind die Ergebnisse annähernd gleich, wobei hier die beiden unerklärlichen Mindererträge bei der Kompostvariante einbezogen sind. Es ist anzunehmen, dass die Kompostvariante höchstwahrscheinlich besser als die Variante mit Mineraldüngung abgeschnitten hätte, bei etwas ausgeglicheneren Erträgen. Diese Resultate stimmen mit Erfahrungen bei Topfversuchen überein, wobei insbesondere zwei Wirkungen zu beobachten sind:

- Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Bodens durch die organische Masse,
- Nährstoffeffekt.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist anzunehmen, dass sich der Kompost mehr in Richtung Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Bodens und die NPK-Düngung stärker in Richtung Nährstoffeffekt ausgewirkt haben. Dabei dürfte eine Kompensation dieser beiden Effekte im Vergleich von Kompost zu mineralischer Düngung vorhanden sein, was sich in den annähernd gleich grossen Erträgen ausdrückt. Beim Mist hingegen dürften beide Wirkungen zur Geltung gekommen sein und haben daher zu einer höheren Umsetzungsaktivität im Boden geführt, was sich im verbesserten Ertragsniveau ausgedrückt hat.

Schlussfolgerungen

Diese ersten Ergebnisse mit einer Kleinlysimeteranlage nach einer 18-monatigen Vorperiode zeigen, dass bei einer Herbstdüngung zu Markstammkohl (eventuell auch zu Gründüngungen) eine hohe Nitratauswaschung während des Winters bei Mineraldüngung stattfinden kann, wogegen diese bei Anwendung von Hofdüngern wesentlich geringer ist. Die Auswaschung wird durch die Kompostierung des Stallmistes im Vergleich zu Stapelmist nicht reduziert.

Die Beobachtungen der Herbstdüngung (1979) wurden mit einer anschliessenden Maiskultur ohne weitere Düngung (1980) weiterverfolgt. Nach einer Gründüngung im Herbst 1980 ist eine zweite Maiskultur für 1981 geplant, wobei in diesem Fall aber noch die Düngung im Frühjahr erfolgt. Die Er-

gebnisse dieser Untersuchungen in Kleinlysimetern werden mit einem parallel laufenden Feldversuch mit ähnlichen Düngungsvarianten und eingebauten Sauglysimetern verglichen.

Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Schweiz. Stiftung zur Förderung des biologischen Landbaus durchgeführt.

Literatur

- Bradstreet, R.B., (1965): The Kjeldhal methods for organic nitrogen, Academic Press, New York and London.
- Eichenberger, M., Ott, P., Leu, D., Schudel, P., und Vogtmann, H. (1981): Über den Einfluss von Kompost- und NPK-Düngung auf Ertrag und Nitratgehalt von Spinat, Schnittmangold, Kopf- und Nüsslisalat. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 31-43.
- Hendrick, J., Welsh, H.D., (1938): Further results from the Craibstone Drain Gauges. Trans. Highland Agr. Soc. 50, 184-202.
- Linder, A., (1964): Statistische Methoden, Basel.
- Low, A.J., and Armitage, E.R., (1970): The composition of the leachate through cropped and uncropped soils in lysimeter compared with that of the rain. Plant and soil 33, 393-411.
- Maschaupt, J.G., (1941): Lysimeter investigations at Groningen and elsewhere. Part II. The chemical composition of the drainage water. Versl. Landb. Onderz.'s Gravenhage.
- Methodenbuch für Bodenuntersuchungen der Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebfeld, 1975.
- Pfaff, C., (1963): Das Verhalten des Stickstoffs - der Phosphorsäure und Alkalien - im Boden nach langjährigen Lysimeterversuchen. Mitt. z. Acker- und Pflanzenbau 117, 77-99, 100-113, 117-128.
- Schudel, P., Eichenberger, M., Augstburger, F., Kläy, R., und Vogtmann, H., (1979): Über den Einfluss von Kompost- und NPK-Düngung auf Ertrag, Vitamin C- und Nitratgehalt von Spinat und Schnittmangold. Schweizerische Landwirtschaftliche Forschung, Band 18, Heft 4, 337-350.
- Trempe, E., (1980): Die Belastung der Schweizerischen Bevölkerung mit Nitraten in der Nahrung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 71, 182-194.
- Voemel, A., (1965): Der Versuch einer Nährstoffbilanz am Beispiel verschiedener Lysimeterböden. I. Mitteilung: Wassersickerung und Nährstoffhaushalt. Z. Acker- und Pflanzenbau, Bd.123, Heft 2, 155-188.

Adresse der Autoren:

Dipl. Ing. Agr. Pierre Ott
 Prof. Dr. Hardy Vogtmann
 Freddy Rihs
 Forschungsinstitut für biologischen Landbau
 Bernhardsberg
 CH-4104 Oberwil

Kurz- und langfristige Variationen der Sickerrate, der Gewichtsänderung und der Evapotranspiration von vier identischen wägbaren Lysimetern

Herbert Blum

Zusammenfassung

Anhand der täglichen Wasserbilanzmessungen an vier identischen Lysimetern während den Vegetationsperioden 1979 und 1980 wurden Standardabweichungen für die Sickerrate, Gewichtsveränderung und Evapotranspiration berechnet. Die Resultate zeigen, dass die Messwerte kurzfristig (Tageswerte) mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet sind (Sickerrate: 0,3–1 mm/d, Gewichtsänderung: 1–2 mm/d, Evapotranspiration: 1–1,5 mm/d). Diese Werte sind von der Grösse der Sickerrate abhängig. Langfristig (Vegetationsperiode) gleichen sich die täglichen Unterschiede zum grössten Teil aus. Es bleiben aber kleine konstante Unterschiede bestehen, die Unsicherheiten in der langfristigen Bilanz für die Sickermenge und die Evapotranspiration von 8 bis 10% ergeben.

Einleitung

Wägbare Lysimeter erlauben auf einfache Weise Wasserhaushaltsfragen des bewachsenen Bodens fortlaufend zu untersuchen. Die Sickerrate und die Änderung des Wassergehalts im untersuchten Bodenkörper können direkt gemessen werden. Bei bekannter Niederschlagsmenge lässt sich daraus die Evapotranspiration berechnen.

Die Beschaffungskosten für Lysimeter sind allerdings hoch, vor allem bei solchen mit einigen m³ Inhalt. Dies hat zur Folge, dass oft nur ein einziges Lysimeter pro Verfahren zur Verfügung steht. In diesen Fällen stellt sich die Frage der Reproduzierbarkeit von Lysimetermessungen.

Aus den Messungen der Vegetationsperioden 1979 und 1980 sollen die Standardabweichungen der Sickerrate, der Gewichtsveränderung und der Evapotranspiration der

vier Lysimeter berechnet werden. Diese statistischen Werte werden für lange (während einer Vegetationsperiode) und kurze (während eines Tages) Auswerteperioden verglichen.

Beschreibung der Lysimeter-Anlage

Auf der Versuchsstation des Instituts für Pflanzenbau der ETHZ in Eschikon-Lindau stehen seit 1976 vier identische wägbare Lysimeter im Einsatz. Die zylinderförmigen Lysimetergefässe haben einen Durchmesser von 2 m und eine Tiefe von 2,3 m. Am tiefsten Punkt jedes Gefässes befindet sich eine Öffnung für den Austritt des Sickerwassers. Die Gefässe sind in den Boden eingelassen, so dass ihr oberer Rand auf der Höhe der umgebenden Bodenfläche liegt. Die Gefässe wurden mit Erde aus unserem Versuchsgelände unter Wahrung der Schichtung des Bodenprofils eingefüllt. Das Erdreich besteht aus skelettreichem Moränelehm, (Bodenform Bc2), der in 1,1 m Tiefe eine wasserundurchlässige Schicht enthält, die natürlich im Lysimeter unerwünscht ist. Nach Beratung durch die Professur für Bodenphysik der ETHZ (Prof. Dr. F. Richard) wurde deshalb zuerst eine ca. 1 m dicke Schicht von gewaschenen Steinen ($\varnothing$ 30–50 mm) eingefüllt. Darauf legten wir eine Filtermatte, auf die 0,2 m gewaschener Sand geschüttet wurde. Anschliessend wurde der 1,1 m tiefe Erdkörper in Schichten von 10–20 cm Dicke eingefüllt und sorgfältig gestampft, so dass annähernd die Dichte des natürlich gelagerten Bodens erreicht wurde. Die Lysimeter wurden mit der Rasenmischung Royal Extensio (Firma Schweizer, Thun) bepflanzt und regelmässig geschnitten. Um vegetationsbedingte Randeffekte zu vermeiden, wurde auch die unmittelbare Umgebung mit derselben Rasenmischung

bepflanzt. Im Umkreis von 50 m der Lysimeter ist nur eine Weidenutzung, die einen niedrigen Graswuchs fördert, gestattet.

Jedes Lysimeter steht auf einer elektronischen Waage der Firma Philips. Die Auflösung der Waagen beträgt 0,2 kp. Die Gewichte der vier Lysimeter werden der Reihe nach in 10 min. Intervallen auf Papierstreifen gedruckt. Das Sickerwasser wird mit Lysimeterwippen (Typ LY 100-10) der Firma Gertsch, Zürich, gemessen. Die Auflösung dieser Wippen beträgt 0,1 kp. Ein Regenmesser (System Joss-Tognini) mit einer Auflösung von 0,1 mm steht in 1,5 m Höhe bei den Lysimetern. Die Sickerrate und die Regenmenge werden in 15 min. Intervallen gemessen und registriert.

Resultate und Diskussion

Ein Beispiel für den Anstieg und anschließenden Abfall der stündlichen Sickerrate nach starkem Niederschlag ist in Fig. 1 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den vier Lysimetern sind beträchtlich. So variiert der Beginn des Anstiegs bis zu 3 Stunden. Die maximale Sickerrate wird mit bis zu 5 Stunden Zeitdifferenz erreicht. Die Höhe des Maximums ist bis um den Faktor 2 verschieden. Auch die täglichen Sickerraten sind unterschiedlich, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. Dabei sind nicht nur die Unterschiede in den Sickerraten interessant, sondern ebenso die Tatsache, dass sich die Kurven mehrfach überschneiden und ihre Reihenfolge in den beiden Maxima nicht dieselbe ist. Dies lässt vermuten, dass sich die kurzfristig auftretenden

Unterschiede im Laufe der Zeit etwas ausgleichen.

Langfristige Variationen

Es sollen nun vorerst die langfristigen Unterschiede in den Sickerraten, den Gewichtsänderungen und den daraus berechneten Evapotranspirationen für Ausschnitte der Jahre 1979 und 1980 untersucht werden.

Tabelle 1 enthält die Wasserbilanzwerte der vier Lysimeter für die beiden Messperioden. Die drei Messgrößen zeigen in beiden Jahren beträchtliche Unterschiede zwischen den vier Lysimetern. In der Fig. 3a bis 3f sind die Verläufe der aufsummierten (kumulierte) Abweichungen der Messgrößen vom Mittelwert der vier täglichen Werte dargestellt. In den meisten Fällen verlaufen die Kurven angenähert linear, woraus sich langfristig konstante tägliche Unterschiede ergeben. Mit einer linearen Ausgleichsrechnung sind diese langfristigen Unterschiede berechnet worden. In Tabelle 2 sind die Koeffizienten dieser Regressionsrechnungen dargestellt. Die maximalen langfristigen Abweichungen b vom Mittelwert erreichen bei der Sickerrate 0,14 mm/d, bei der Gewichtsänderung 0,04 mm/d und bei der Evapotranspiration 0,15 mm/d. Diese kleinen Abweichungen ergeben im Laufe der Vegetationsperiode beträchtliche Unterschiede (vgl. Tabelle 1). Es ist zudem zu beachten, dass die Regressionsgeraden z.T. Achsenabschnitte von beachtlicher Grösse aufweisen. Tabelle 2 enthält auch die Standardabweichungen s für die Regressionskoeffizienten a und b für die

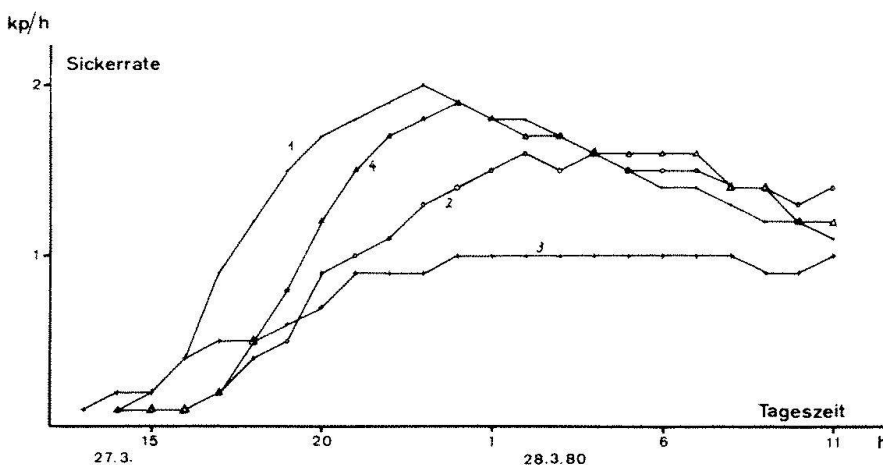
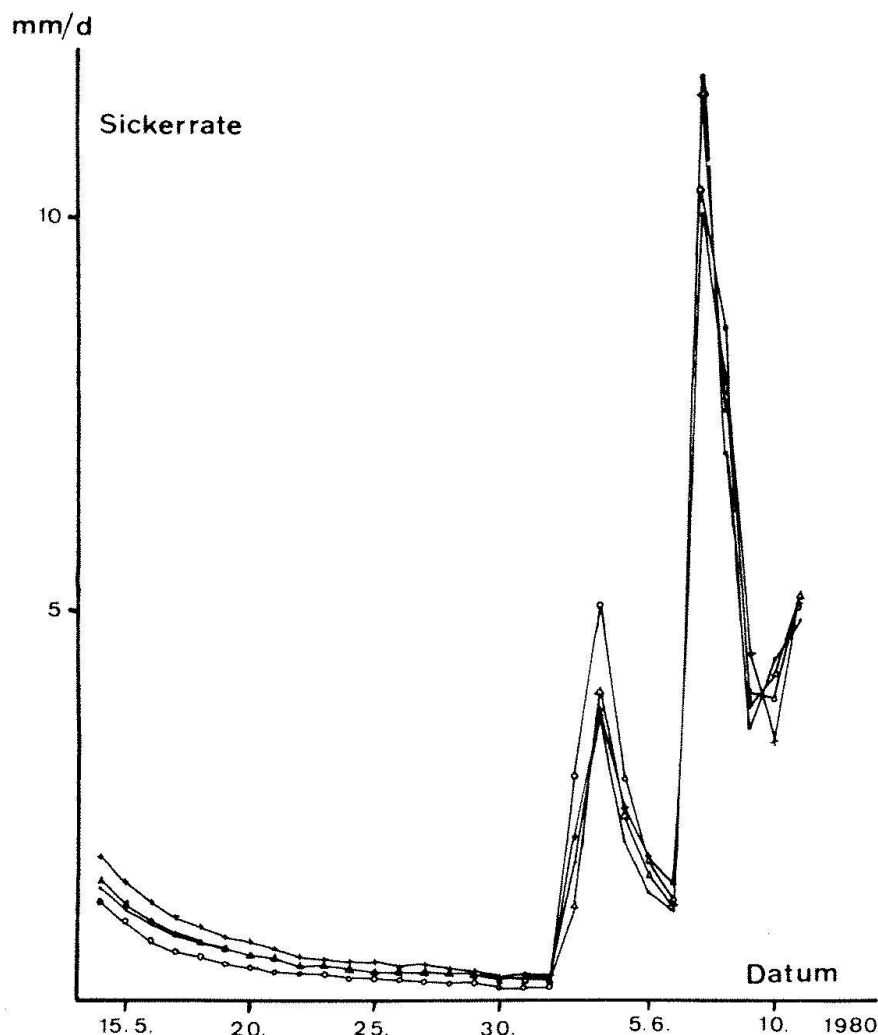


Fig. 1. Stündliche Sickerrate der vier Lysimeter: Typischer Verlauf nach starkem Niederschlag, 3,1 m² Lysimeterfläche

Fig. 2. Verläufe der täglichen Sickerraten für einen Ausschnitt aus der Messperiode 1980



ganze Messperiode 1979/80. Daraus ergeben sich für die langfristigen Abweichungen vom Mittelwert die folgenden Werte (95% Trefferwahrscheinlichkeit): Für die Sickerrate 0,17 mm/d, für die Gewichtsänderung 0,05 mm/d und für die Evapotranspiration 0,2 mm/d. Diese Werte sind als Unsicherheiten zu berücksichtigen bei der Wasserbilanzbestimmung über längere Zeitspannen. Diese langfristigen Abweichungen können nicht das Resultat von Messfehlern der Instrumente sein. Ein Vorversuch mit einem Lysimeter konstanten Gewichts hat ergeben,

dass im Laufe einer Vegetationsperiode ein Wägefehler entsprechend 1 mm Niederschlag zu erwarten ist. Auch die Fehler der Lysimeterwippen liegen weit unter den berechneten Abweichungen.

Die Verläufe der Kurven in Fig. 3a bis 3f sind nicht alle linear. Ausserdem zeigt ein Vergleich der Fig. 3a und b, dass sich die Lysimeter 2 und 3 im Laufe der beiden Jahre stark verändert haben. Diese Abweichungen sind vermutlich durch Veränderungen im Bodenkörper der Lysimeter bedingt.

Tab. I. Wasserbilanz (mm) der vier Lysimeter für die Messperioden 1979 und 1980

Lysimeter Nr.	1.3.-30.10.79				1.3.-28.8.80			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Sickermenge	419.9	395.2	406.6	429.8	436.3	409.4	448.9	439.8
Gewichtsänderung	-10.8	-11.8	-21.2	-15.6	-51.1	-46.5	-35.1	-44.0
Evapotranspiration	466.3	491.6	489.8	460.6	366.6	389.3	337.9	355.7
Niederschlag	874.9				733.0			

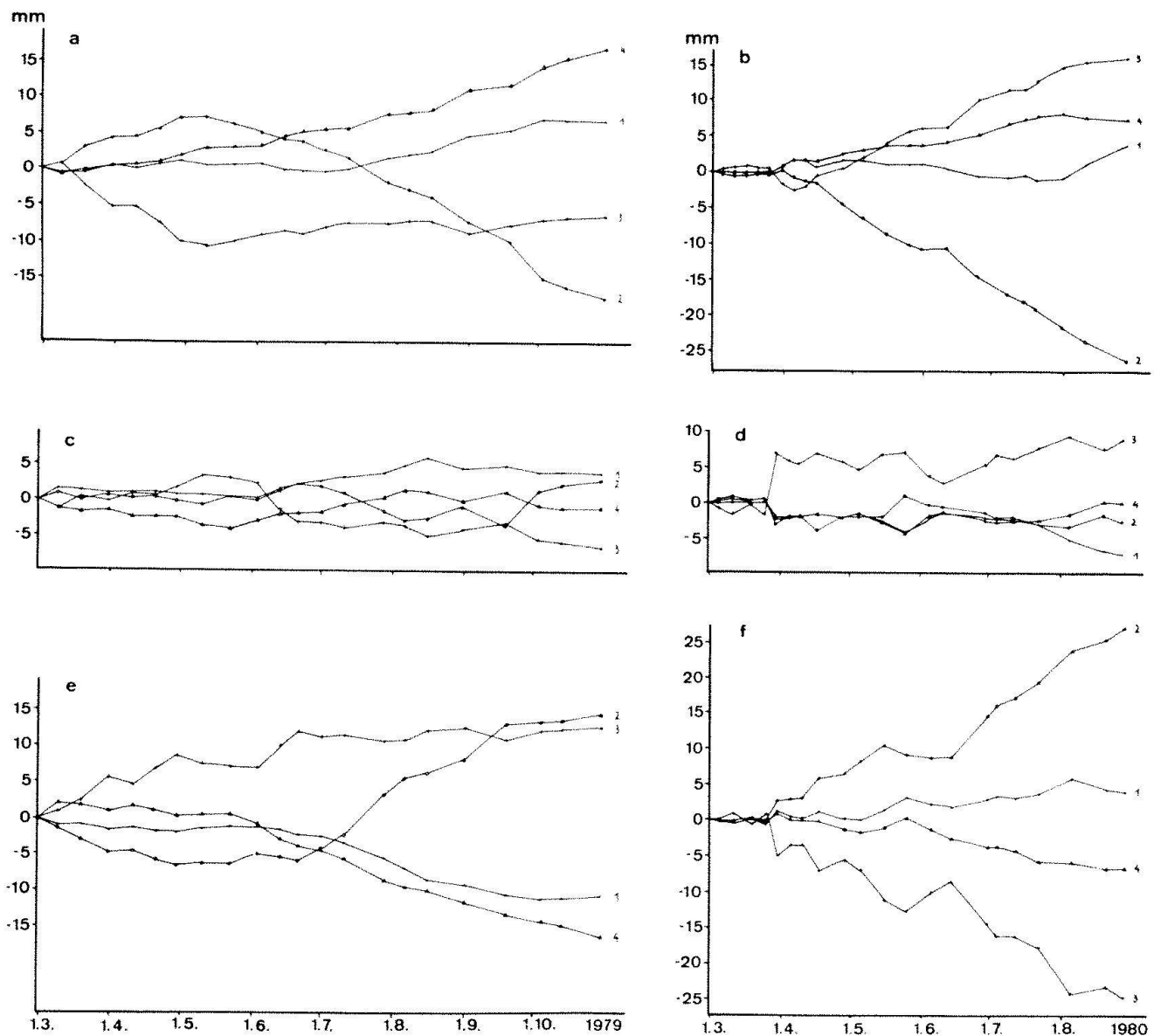


Fig. 3a-f. Verläufe der kumulierten Abweichungen der Messgrößen vom jeweiligen Mittelwert aus den täglichen Werten der vier Lysimeter. Linke Hälfte, Messperiode 1979; rechte Hälfte, Messperiode 1980. a und b: Sickerrate; c und d: Gewichtsänderung; e und f: Evapotranspiration. Die Nummern am rechten Rand bezeichnen die vier Lysimeter.

Tab. 2. Koeffizienten der Regressionsanalyse $F(T) = A + B \cdot T$, für die vier Lysimeter. T: Zeit in Tagen, R: Korrelationskoeffizient, S: Standardabweichung des entsprechenden Koeffizienten über beide Jahre

		1979				1980				S
Lysimeter Nr.		1	2	3	4	1	2	3	4	
Sicker- rate	A mm	-1.77	9.58	-5.27	-2.53	.61	3.13	-3.26	-.47	4.63
	B mm/d	.033	-.091	-.014	.073	-.004	-.144	.102	.046	0.083
	R	0.86	-0.86	-0.40	0.98	-0.17	-0.98	0.96	0.96	
Gewichts- Änderung	A mm	0.50	0.66	1.14	-2.31	0.34	-0.34	1.21	-1.20	1.22
	B mm/d	.020	-.001	-.031	.012	-.029	-.009	.041	-.002	0.024
	R	0.80	-0.03	0.76	0.59	-0.80	-0.32	0.71	-0.11	
Evapo- transpi- ration	A mm	1.27	-10.24	4.13	4.84	-0.95	-2.79	2.06	1.68	4.82
	B mm/d	-.053	.092	.046	-.085	.033	.153	-.143	-.043	0.10
	R	-0.92	0.86	0.85	-0.98	0.93	0.98	-0.97	-0.92	

Kurzfristige Variationen

Für die Beurteilung der Unterschiede der Wasserbilanzgrössen über Zeitspannen von einigen Tagen können die bisher berechneten Abweichungen vernachlässigt werden. Für sehr kurze Messperioden sind die Standardabweichungen der Messwerte einzelner Tage entscheidend.

Für die Berechnung der Standardabweichungen werden die Differenz zwischen den täglichen Werten und den Mittelwerten aus den vier täglichen Werten benützt. Nun sind jedoch diese Differenzen grösser, wenn die täglichen Sickerraten, infolge vorangegangener starker Niederschläge, gross sind. Standardabweichungen wurden deshalb für kleine und grosse Sickerraten getrennt berechnet. Als Grenzwert für die Einteilung in die beiden Klassen wählten wir eine Sickerrate von 3,5 mm/d. Dieser Wert wurde in der Regel am dritten Tag nach den starken Niederschlägen, die ein vorübergehendes Ansteigen der Sickerrate zur Folge hatten,

Tab. 3. Standardabweichungen für Tageswerte der Sickerrate, der Gewichtsänderung und der Evapotranspiration für die Fälle hoher bzw. niedriger Sickerrate (Messperioden 1979/1980)

Klasse d. Sickerrate		1979		1980	
		≤ 3.5 mm/d	> 3.5 mm/d	≤ 3.5 mm/d	> 3.5 mm/d
Sickerrate	mm/d	0.17	0.59	0.17	0.66
Gewichtsänderung	mm/d	0.55	1.12	0.53	0.78
Evapotranspiration	mm/d	0.52	0.75	0.50	0.64
Anzahl Tage		198	34	118	38

erreicht. Die Tage, an denen eine der vier Sickerraten über 3,5 mm anstieg, ergaben zusammen die Fälle hoher Sickerraten. Tabelle 3 enthält die berechneten Standardabweichungen. Die entsprechenden Werte für die beiden Vegetationsperioden stimmen gut überein, was ihre Zuverlässigkeit unterstreicht. Die Unterschiede zwischen den Werten bei niedriger bzw. hoher Sickerrate sind beträchtlich.

Die hier vorgestellten kurz- und langfristigen Abweichungen dürften für die meisten ähnlichen Lysimeteranlagen obere Grenzen darstellen, weil Unterschiede in der Bodenstruktur (Spalten, Risse, Hohlräume, – und dadurch bedingt, Unterschiede in den Wasserhaushaltsgrössen) durch das in unseren Lysimetern verwendete Erdmaterial sicher begünstigt werden.

Die beiden Messperioden zeigten beträchtliche Unterschiede in der Verteilung von Niederschlag und Strahlung. Während 1979 ein ausgeglichenes Jahr war, traten 1980 viel grössere Extreme auf, insbesondere beim Niederschlag. Trotz der Witterungsunterschiede der beiden Jahre sind die Standardabweichungen der Lysimeterwerte vergleichbar.

Adresse des Autors:

Dr. Herbert Blum
Institut für Pflanzenbau
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich

Les mesures d'évaporation et transpiration potentielle à Changins/Nyon de 1973 à 1979

François Calame

Zusammenfassung

Die Beziehung $j = \text{Evapotranspiration/Evaporation}$ wurde, ausgehend von Messungen, welche in Changins (Nyon, Schweiz) mittels zweier Evapotranspirometer und einer Evaporationswaage von Wild durchgeführt wurden, berechnet. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich wie die Werte von Primault für die Region Zürich.

Résumé

Le rapport, $j = \text{Evapotranspiration/Evaporation}$, a été calculé à partir de mesures réalisées à Changins (Nyon, Suisse) à l'aide de deux évapotranspiromètres et d'une balance d'évaporation de Wild. Les valeurs sont très proches de celles que Primault a trouvées pour la région zurichoise.

Historique

Déjà en 1796, Maurice (cité par Risler) faisait à Genève des mesures de l'évaporation du sol avec des vases de tôle remplis de terre et pesés chaque jour avec une balance romaine. En 1868 et 1869, Risler (1879) entreprenait des travaux sur le même sujet en utilisant un terrain drainé sur une colline près de Calèves, située à moins d'un kilomètre de la Station fédérale de recherches agronomiques de Changins (Nyon). En 1870 et 1871, ce dernier chercheur se remettait à l'ouvrage à Calèves toujours, en expérimentant avec des pots de 27 litres. Le but de ces travaux était de calculer d'une part, l'eau évapotranspirée par rapport aux précipitations et d'autre part, l'eau évapotranspirée par kg de matière végétale sèche produite. Bien que ces deux concepts aient mal vieilli, il n'en reste pas moins que de ces travaux,

notamment ceux de Risler, nous pouvons tirer quelques valeurs de l'évapotranspiration. Ainsi, Risler a mesuré une évaporation moyenne de 3 mm/j durant une longue période de mesure avec des pointes de 7 mm/j, ce qui correspond aux mesures que nous avons effectuées plus de 100 ans après.

Motivation

En irrigation, il est courant de se référer à l'évapotranspiration potentielle, car il est admis que l'arrosage tend à mettre les plantes en situation de confort optimum. Etant donné que cette détermination reste complexe, bien des praticiens préfèrent se référer à l'évaporation d'une surface d'eau libre en appliquant des coefficients adéquats pour aboutir à l'évapotranspiration potentielle. L'expérience a montré que ces coefficients peuvent varier d'une région à l'autre. Comme Primault (1962, 1971 et 1972) s'est penché sur ce problème à Zurich, nous avons voulu contrôler si ses résultats pouvaient s'appliquer à la région lémanique.

Matériel et méthodes

Nous avons installé près de la station météorologique de Changins quatre évapotranspiromètres cylindriques de 4 m² de section. Pour des raisons économiques, nous avons choisi de les construire en toile plastifiée (bâche de camion) à double paroi, scellés sur le bord extérieur. Entre les deux parois, nous avons glissé un câble électrique à deux fils que nous avons dénudés alternativement tous les 10 cm. Ce simple dispositif était destiné à détecter, par mesure de résistance électrique, les fuites d'eau. De 1973 à 1979, ces installations n'ont subi aucune altération. Le fond de ces cuves enterrées a été rempli

de 30 cm de gravier et garni de drains. La partie supérieure a été remplie de 40 cm de terre. Sur les conseils de Primault, nous avons maintenu une nappe d'eau constante à 40 cm en dessous de la surface du sol alimentée en permanence par un réservoir gradué. Au cours de ces années de mesures, nous avons toujours cultivé du gazon sur une unité. Sur les trois autres unités, nous y avons planté des pommes de terre, du maïs, des betteraves ou maintenu le sol nu.

Problèmes pratiques

Au cours des campagnes de mesures, nous nous sommes rendus compte, bien que la nappe d'eau ait été près de la surface, que le sol se desséchait; ceci avait pour conséquence que parfois des précipitations de 10-15 mm n'étaient pas suivies d'un drainage. A l'opposé, lorsque le sol était saturé d'eau, il fallait attendre quelques jours avant que les plantes prélèvent l'eau de la nappe. Durant la sécheresse de l'été 1976, le gazon n'a pas supporté ce mode de culture et a été victime d'une forte attaque de rouille. Etant donné les difficultés rencontrées, nous n'avons pris en considération, pour nos mesures, que des périodes de plus de 5 jours sans drainage et sans précipitations.

Résultats des mesures

Au cours des ces sept années de mesures, pour des périodes de cinq jours ou plus, nous avons enregistré des valeurs très variables, surtout durant les mois chauds de l'été (tableau 1).

Etant donné que ces mesures n'ont un intérêt pratique que si elles sont mises en relation avec des paramètres météorologiques, nous avons, par conséquent, calculé les rapports $j = \text{ETP gazon} / \text{Evaporation Wild}$ (tableau 2). (L'évaporation Wild étant celle

mesurée sous abri adéquat adopté pour le réseau météorologique automatique suisse.) Afin de mieux ajuster les valeurs décennales, nous avons recherché la courbe qui satisfait le mieux cette distribution de valeur. C'est l'équation:

$$j = \sin(x/70) / (0,277 + 0,666 \cdot \sin(x/70))$$

coefficient de détermination $r^2 = 0,96$

$x = \text{jour à partir du 1er avril avec 1er avril} = 1$

1, jusqu'au 30 septembre = 178

qui nous a donné le meilleur ajustement.

Au tableau 3 figurent les valeurs moyennes mensuelles ajustées pour Changins et celles données par Primault pour Zurich.

En considérant ces valeurs et en tenant compte des variations que nous avons mesurées, nous pouvons nous baser sur les valeurs de Primault pour un grand nombre de régions suisses. Toutefois, il faut se souvenir que ces coefficients peuvent beaucoup varier; nous avons mesuré, par exemple, des valeurs allant de 0,6 à 1,35 pour la première décade de juillet.

Tab. 1. Valeurs extrêmes de l'ETP mesurées à Changins durant des périodes de 5 jours ou plus de 1973 à 1979

Mois	ETP (mm/j)	
	Min	Max
Avril	1,7	1,8
Mai	1,6	3,6
Juin	2,4	5,2
Juillet	3,4	5,6
Août	2,6	5,9
Septembre	1,6	3,1

Tab. 2. Valeurs moyennes du coefficient j pour les différentes décades des campagnes de mesures

	j		
	1 ^{er}	2 ^e	3 ^e
Avril	—	0,52	0,71
Mai	0,85	0,86	0,91
Juin	1,03	1,10	1,10
Juillet	0,92	1,21	0,95
Août	1,18	0,94	(?)
Septembre	0,98	0,93	0,88

Tab. 3. Comparaison des valeurs de j pour Changins et Zurich

	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre
Changins (j)	0,51	0,89	1,02	1,04	1,04	0,93
Zurich (j)	0,75	0,94	1,07	1,12	1,03	0,80

Rapport (K) entre l'évapotranspiration potentielle (ETP) et la consommation maximum d'eau (ETM) d'autres cultures

Durant la période expérimentale, nous n'avons par réussi à rassembler suffisamment de données pour définir avec assez de précision les consommations d'eau de la betterave, du maïs, de la pomme de terre et du sol nu. Malgré cela, nous nous permettons de donner des valeurs extrêmes (tableau 4) selon que le sol est nu et sec (au semis) ou entièrement recouvert par une végétation en pleine croissance. Toutefois, nous pouvons remarquer que ces valeurs correspondent à ce qui figure dans la littérature spécialisée (FAO, 1975).

Tab. 4. Valeurs des coefficients culturaux K mesurés à Changins

	K = ETM/ETP	Remarques
Maïs	0-1,20	0: sol nu sec
Pommes de terre (mi-précoces)	0-1,40	0: sol nu sec de la plantation à la levée
Sol nu	0-1,00	0: sol nu sec 1: sol nu mouillé

Références

- FAO, 1975: Les besoins en eau des cultures. Bulletin de l'irrigation et du drainage, No 24.
- Primault, B., 1962: Du calcul de l'évapotranspiration. Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie 12 (1), 1962.
- Primault, B., 1971: Du rapport entre l'évapotranspiration potentielle et l'évaporation mesurée. Rapport de travail No 9 de l'Institut Suisse de Météorologie, 1971.
- Primault, B., 1972: Etude mésoclimatique du Canton de Vaud. Cahier de l'aménagement régional No 14. Office cantonal vaudois de l'urbanisme, 1972.
- Risler, E., 1879: Recherches sur l'évaporation du sol et des plantes. Imprimerie Ramboz et Schuchardt, 1879. (Tiré des archives des sciences de la bibliothèque universelle).
- WMO (World Meteorological Organization), 1966: Measurement and estimation evaporation and evapotranspiration. Technical Notes No 83. WMO No. 201. TP. 105.

Adresse de l'auteur:

François Calame, ing. agr.
Station fédérale de recherches agronomiques de
Changins
CH-1260 Nyon

Der Wasserhaushalt eines Wägelysimeters als Index für ein kleines Einzugsgebiet

Bruno Schädler

Zusammenfassung

Die im hydrologischen Einzugsgebiet Rietholzbach erhobenen Wasserbilanzwerte werden mit denjenigen eines Wägelysimeters, das im Zentrum des Einzugsgebietes liegt, verglichen. Abgesehen von den Wintermonaten mit dem bekannten Problem der Niederschlagsbestimmung, repräsentieren die Messungen mit dem Lysimeter den Wasserhaushalt im Einzugsgebiet sowohl für längere als auch für kürzere Zeitperioden ziemlich gut.

Résumé

Les bilans hydriques relevés dans le bassin hydrologique du Rietholzbach sont comparés avec ceux d'un lysimètre à pesée situé au centre du bassin. Sauf les mois d'hiver, avec les problèmes bien connus de mesure des précipitations, le lysimètre représente assez bien le bilan hydrique du bassin entier non seulement pour les périodes de longue durée (plusieurs mois) mais aussi de courte durée (1 jour).

Einleitung

Viele hydrologische Fragestellungen werden im Rahmen von gesamten Einzugsgebieten untersucht und zu lösen versucht: Dabei interessieren vor allem Verdunstung, Infiltration und Abfluss, seltener auch Bodenfeuchte.

Untersuchungen in einem ganzen Einzugsgebiet sind in der Regel sehr schwierig und aufwendig in ihrer praktischen Durchführung. Viele Einzugsgebiete sind wegen ihrer geologischen Beschaffenheit ungeeignet, da der Wasserhaushalt von unkontrollierbaren Wasserzu- und -abflüssen beeinflusst wird.

Wegen der räumlichen Ausdehnung treten Ungenauigkeiten auf in der Bestimmung der Gebietsniederschläge. Die Änderung des Wasservorrates im Boden und im Untergrund ist auf einem grösseren Gebiet praktisch unmöglich exakt zu erfassen. Daher wurde immer wieder die Frage aufgeworfen, ob es möglich ist, einen für ein gesamtes Einzugsgebiet repräsentativen Standort zu finden, auf dem die Erfassung des gesamten Wasserhaushaltes im Detail realisierbar ist. Neben kleinen Versuchsflächen könnte insbesondere ein Lysimeter mit Wägeeinrichtung als ein «Kleinsteinzugsgebiet» diesem Zweck dienen.

Das hydrologische Forschungsgebiet Rietholzbach

Im Rahmen des hydrologischen Forschungsprojektes HYDREX (hydrologisches Experimental- und Forschungsgebiet Rietholzbach, Lang 1978) der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie ETH Zürich wurde deshalb im Zentrum des Einzugsgebietes des Rietholzbaches an einem südlichen Hangfuss auf relativ ebener Lage eine Lysimeteranlage eingerichtet. Der Standort wurde unter Würdigung verschiedenster Kriterien als repräsentativ für das gesamte Einzugsgebiet betrachtet: Das Einzugsgebiet des Rietholzbaches (Fläche 3.18 km²) liegt im unteren westlichen Toggenburg zwischen 680 und 950 m ü.M., 20% der Fläche sind bewaldet, das übrige Gebiet landwirtschaftlich (Graswirtschaft) genutzt. Das Tal verläuft West-Ost, die Nord- und Südhänge sind ziemlich symmetrisch verteilt. Die Bodenverteilung im Einzugsgebiet ist sehr komplex (Kuhn 1980; Germann 1981). Das Lysimeter wurde im Herbst 1975 eingefüllt mit an Ort und Stelle schichtweise abgetragenem Boden. Es handelt sich dabei um mässig

tiefgründige, kolluviale, ziemlich gleyige Braunerde (Kuhn 1980).

Das Lysimeter hat einen Durchmesser von 2 m und eine Tiefe von 2.5 m. Die Gewichtsregistrierung (Prinzip der Anlage nach Primault 1970) erfolgt im Abstand von einer Stunde. Das Sickerwasser wird über eine Wippe gemessen, der Niederschlag mit einem bodeneben installierten Regenmesser. Im Lysimeter ist ein Zuleitungsrohr für eine Neutronensonde zur Erfassung des Bodenwassergehaltes eingerichtet.

Mit dieser Ausrüstung lassen sich die einzelnen Wasserhaushaltsgrößen mit einer hohen zeitlichen Auflösung sehr präzise (1/10 mm Auflösung) erfassen.

Das Einzugsgebiet des Rietholzbaches ist mit einem dichten Regenmessernetz bestückt. Eine Abflussmeßstation der Landeshydrologie misst den Abfluss aus dem Gebiet mit hoher Genauigkeit. Der Bodenwasserhaushalt wurde zeitweise mit einem Netz von

Neutronensondenmessrohren erfasst (Germann 1981). Die Gebietsverdunstung wurde während zweier Sommer mit der Energiebilanzmethode bestimmt (Schädler 1980).

Alle diese intensiven Messungen erlauben, die Repräsentativität der Lysimetermessungen für das ganze Einzugsgebiet zu überprüfen.

Der Wasserhaushalt des Lysimeters im Vergleich zum Einzugsgebiet

Der Wasserhaushalt vom Lysimeter und vom Einzugsgebiet lässt sich nur über längere Zeiträume vergleichen, da die Menge des im Einzugsgebiet gespeicherten Wassers in der Regel unbekannt ist. In der Annahme, dass im Herbst jedes Jahres die Rücklagen an gespeichertem Wasser minimal und nicht sehr verschieden sind, wird das hydrologische Jahr vom 1. Oktober bis 30. September definiert.

Für das Einzugsgebiet Rietholzbach liegen insgesamt Daten für fünf hydrologische Jahre vor, für das Lysimeter vier Jahre. Abb. 1 gibt eine Übersicht über die vorliegenden Verdunstungswerte, die wie folgt berechnet wurden:

$$V_L = N_L - A - \Delta G$$

$$V_G = N_G - Q - \Delta S$$

V_L	Verdunstung Lysimeter
V_G	Gebietsverdunstung
N_L	Niederschlag Lysimeter
N_G	Gebietsniederschlag
A	Abfluss Lysimeter
Q	Abfluss Einzugsgebiet
ΔG	Gewichtsänderung des Lysimeters
ΔS	Speicheränderung im Einzugsgebiet

Als Niederschlagswerte wurden die Messungen von 2 bis 9 Regenmessern für den Gebietsniederschlag (N_G), für den Lysimeterniederschlag (N_L) ein unmittelbar neben dem Lysimeter installierter gleichartiger Regenmesser benützt. Damit ist Gewähr geboten, dass sich die Wasserhaushaltswerte vergleichen lassen, obwohl für die exakte Bestimmung der Lysimeterverdunstung der mit weniger Fehlern behaftete bodeneben installierte Regenmesser verwendet werden müsste.

Während der Wintermonate ist bei Schneeniederschlag die Niederschlagsmessung mit

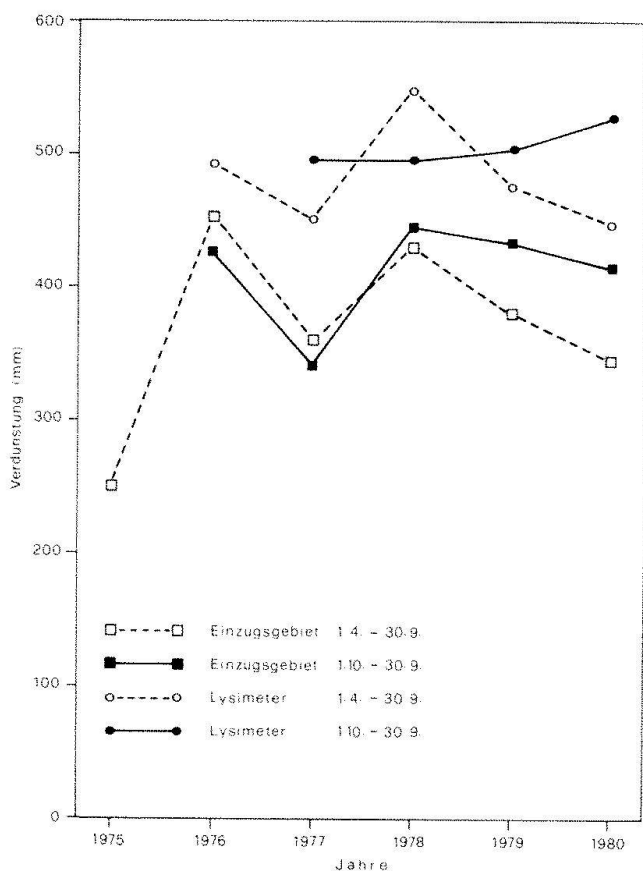


Abb. 1. Verdunstungswerte berechnet aus dem Wasserhaushalt für das Lysimeter und für das Einzugsgebiet. Niederschlag gemessen mit Regenmesser auf Standardhöhe. Zeitperioden: hydrologische Jahre (1.10.-30.9.) und Sommerhalbjahre (1.4.-30.9.) 1975-1980.

grossen Fehlern behaftet. Auch die Messungen mit dem Lysimeter sind sehr problematisch, da einerseits wegen der zusätzlichen Erwärmung von unten der Schnee rasch schmilzt, andererseits zeitweise Treibschnee auf das Lysimeter geweht wird. Damit ist die Niederschlagsmenge im Winter überproportional grösser als auf dem Einzugsgebiet. Dieser Fehler kommt in Abbildung 1 zum Ausdruck, wo die Verdunstungswerte für das ganze Jahr zum Teil niedriger liegen als für das Sommerhalbjahr, weil im Winter oft negative Verdunstung resultiert. Es werden noch eingehende Untersuchungen notwendig sein, um die Winterniederschläge korrigieren zu können. Auch die Messungen der Schneedecke müssen für die Bestimmung des Gebietsniederschlags im Winter berücksichtigt werden.

Aus diesen Gründen wird im Folgenden nur noch das Sommerhalbjahr (1. April bis 30. September) als Datengrundlage verwendet.

Zur Abschätzung der Speicheränderung während dieser Zeit sind die Speicherwerte für das Lysimeter jeweils am 1. April und am 1. Oktober in Tabelle 1 eingetragen. Es darf angenommen werden, dass diese Speicher-

Tab. 1. Relativer Wassergehalt im Lysimeter in mm Wasser

Jahr	1. April	1. Oktober
1976	494	469
1977	505	466
1978	501	484
1979	537	474
1980	517	478
Mittelwert	511	474
Streuung	17	7

werte die Verhältnisse im Einzugsgebiet recht gut repräsentieren (Germann et al. 1978). Da ein Vergleich mit dem Lysimeter angestrebt wird, wurde allerdings für das Gebiet eine Speicheränderung von $\Delta S = 0$ eingesetzt.

Im Sommerhalbjahr übertrifft der Abfluss aus dem Gebiet denjenigen vom Lysimeter regelmässig um etwa 55 mm. Bei ungefähr gleicher Niederschlagsmenge ergibt sich damit für das Lysimeter eine im Mittel um denselben Betrag höhere Verdunstung (Abb. 1). Die erste Vegetationsperiode des Lysimeters (1976) fällt dabei aus dem Rahmen der anderen vier Sommer. Werden nur die Verdunstungswerte für diese vier Jahre miteinander verglichen, so resultiert eine sehr gute lineare Korrelation ($r = 0.97$).

Aufgrund dieser allerdings sehr kurzen Messreihe kann in bezug auf das Messgebiet Rietholzbach geschlossen werden, dass die Lysimetermessung ein guter Index für den Wasserhaushalt während der Vegetationsperiode ist.

Für kürzere Zeiträume wird ein direkter Vergleich zwischen Lysimeter und Einzugsgebiet immer schwieriger, weil die unbekannte Speicheränderung ΔS im Einzugsgebiet eine immer wichtigere Stellung einnimmt.

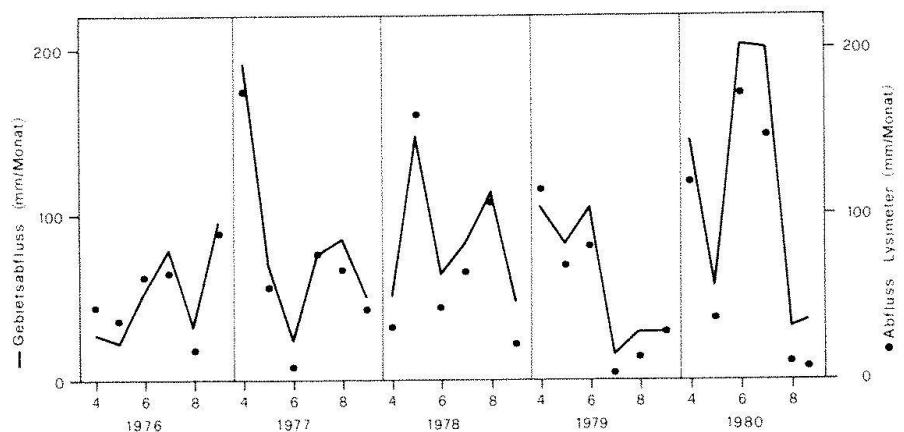
Für Monatswerte werden deshalb nur noch der Abfluss vom Lysimeter und vom Rietholzbach verglichen (Abb. 2). Eine lineare Korrelation aller Monatswerte der Monate April–September 1977–1980 ergibt folgenden Zusammenhang

$$Q = 1.01 \times A + 14.8 \quad r = 0.97$$

Q Abfluss Rietholzbach in mm

A Abfluss Lysimeter in mm

Abb. 2. Gebietsabfluss im Vergleich mit dem Abfluss des Lysimeters für die Sommermonate (April–September) 1976–1980.



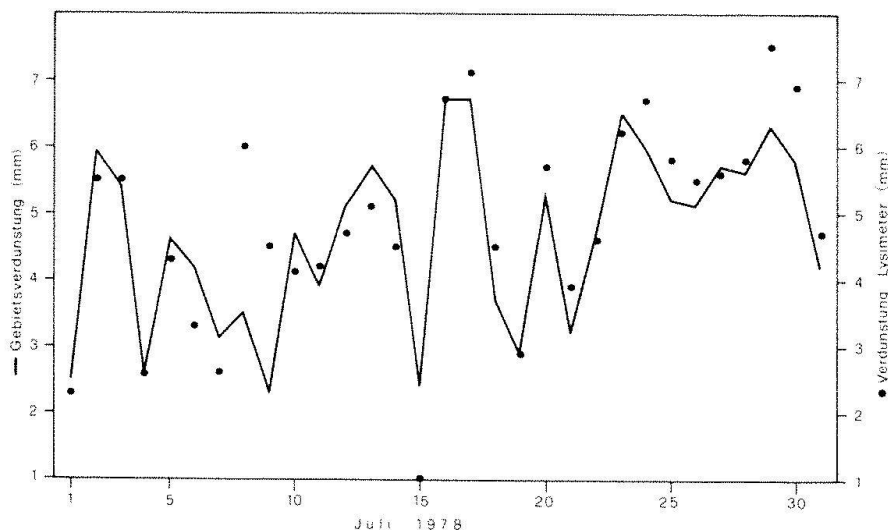


Abb. 3. Gebietsverdunstung mit der Energiebilanzmethode berechnet (Schädler 1980) im Vergleich mit der Lysimeterverdunstung für die Tage des Monats Juli 1978.

Für längere Zeiträume ist der Abfluss des Lysimeters im Vergleich zum Einzugsgebiet nicht mehr repräsentativ, da die unterschiedlichen lateralen und vertikalen Fließgeschwindigkeiten in den verschiedenen Schichten des Bodens nach jedem Niederschlagsereignis die Abflussmengen zu stark beeinflussen.

Die Verdunstung geschieht jedoch vom Lysimeter und vom Einzugsgebiet nahezu gleichzeitig. Sie kann für das Einzugsgebiet für kurze Zeiträume (Tage) nicht mit Hilfe der Wasserbilanz bestimmt werden. Im Forschungsgebiet Rietholzbach wurde die Gebietsverdunstung daher mit Hilfe von Energiebilanzmethoden für Intervalle bis hinunter zu einem Tag bestimmt (Schädler 1980). In Abbildung 3 sind die aus der Energiebilanz bestimmten Tageswerte des Monats Juli 1978 der Gebietsverdunstung mit den Daten vom Lysimeter verglichen. Obwohl an einigen Tagen die Übereinstimmung relativ schlecht ist (oft Fehler der Niederschlagsmessung), korrelieren die beiden Messreihen befriedigend miteinander ($r=0.84$). Die Summe über diesen Monat Juli 1978 liegt beim Lysimeter um 5% über dem Wert der Gebietsverdunstung.

Schlussfolgerung

Aufgrund der fünfjährigen Messreihe mit dem wägbaren Lysimeter im Einzugsgebiet Rietholzbach können noch keine endgültigen und sicher keine allgemeingültigen Aus-

sagen darüber gemacht werden, ob der Wasserhaushalt eines kleineren Einzugsgebietes von einem Lysimeter repräsentiert werden kann. In Gebieten mit regelmässigen Schneefällen im Winter treten infolge der Unsicherheiten in der Niederschlagsmessung grosse Probleme auf.

Für die schneefreie Zeit deuten die vorliegenden Resultate darauf hin, dass das Lysimeter sowohl für längere als auch für kürzere Zeiträume (½ Jahr bis Tage) ein Index für das Gebiet darstellen kann.

Somit kann mit Hilfe von Abflussmessungen am Lysimeter und im Einzugsgebiet auch ein Hinweis über kurzfristige Änderungen der Wasserspeicherung gewonnen werden.

Es wird in jedem Fall notwendig sein, über eine gewisse Zeit (5–10 Jahre) für jedes Gebiet Parallelmessungen im Gebiet und mit dem Lysimeter durchzuführen, um so die für die jeweilige Situation gültigen Zusammenhänge aufstellen zu können. Aufgrund dieser Zusammenhänge können dann mit Hilfe der Lysimetermessungen Hinweise auf kurzfristige Prozesse im Einzugsgebiet gewonnen werden.

Literatur

Germann, P., Lang, H., Schädler, B. 1978: Flächenmässige Interpretation von Lysimeterdaten mit Hilfe von Bodenfeuchtemessungen. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Band 26, 61–66.

- Germann, P. 1981: Untersuchungen über den Bodenwasserhaushalt im Einzugsgebiet Rietholzbach. Mitteilung der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, Nr. 51, ETH Zürich (135 Seiten).
- Kuhn, H. 1980: Bodenkartierung HYDREX. Interner, unveröffentlichter Bericht der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, ETH Zürich (64 Seiten, 3 Karten).
- Lang, H. 1978: Untersuchungen über den Wasserhaushalt und über Abflussprozesse im hydrologischen Forschungsgebiet Rietholzbach. Tagungsbericht Wasserhaushaltssysteme naturnaher kleiner Einzugsgebiete, Grafenau, Schriftenreihe des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 108-117.
- Primault, B. 1970: A large-scale electronic weighing lysimeter for agricultural meteorology. Philips:

Serving Science and Industry, Band 16, Heft 1, 10-11.

- Schädler, B. 1980: Die Variabilität der Evapotranspiration im Einzugsgebiet Rietholzbach bestimmt mit Energiebilanzmethoden. Mitteilungen der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, Nr. 46, ETH Zürich, (115 Seiten).

Adresse des Autors:

Dr. Bruno Schädler
Landeshydrologie
Postfach 2742
CH-3001 Bern

Messung und Berechnung der Wassergehaltsänderung in drei Wägelysimetern

Paul Schudel

Zusammenfassung

In drei wägbaren Lössmonolithen wurde die Wassergehaltsänderung mit der Neutronen-sonde gemessen und mit der Änderung der Gewichte verglichen. Die mittlere Abweichung der Neutronensondenmessungen von den Gewichtsmessungen betrug 1.53% von der jeweils vorhandenen Wassermenge. In Volumenprozenten ausgedrückt, ergibt dies eine Standardabweichung von rund 0.6v%.

Die im Feld mit einer Energiebilanzmethode (Bowen) bestimmte Verdunstung wurde mit der aufgrund halb-empirischer Formeln (Penman, Rijtema) berechneten potentiellen Evapotranspiration verglichen.

Ein Wasserbilanzmodell zur Berechnung der Tiefensickerung wird vorgestellt. Zwei einfache Wasserleitfähigkeitsfunktionen werden auf ihre Eignung zum Einbau in das Modell getestet. Die Tiefensickerung kann mit dem Modell mit befriedigender Genauigkeit berechnet werden.

Résumé

Dans trois monolithes de loess pesables, on a déterminé les variations de la teneur en eau au moyen de la sonde à neutrons, puis comparé les résultats avec les modifications de poids des monolithes. L'écart moyen entre les mesures effectuées avec la sonde à neutrons et les déterminations de poids comportait 1,53% de la quantité d'eau respectivement présente. Exprimée en volume %, cette valeur représente une variation standard d'environ 0,6% vol.

L'évaporation mesurée au champ au moyen d'une méthode de bilan énergétique (Bowen) a été comparée à l'évapotranspiration potentielle calculée à partir de formules semi-empiriques (Penman, Rijtema).

On propose un modèle de bilan d'eau pour

le calcul des quantités d'eau percolant en profondeur. Deux fonctions simples de conductibilité pour l'eau sont testées quant à leur possibilité d'incorporation dans le modèle. La percolation en profondeur peut être calculée à l'aide du modèle avec une exactitude satisfaisante.

Einleitung

Wägelysimeter eignen sich für die Untersuchung des Wasserhaushalts eines Bodens unter kontrollierbaren Verhältnissen. Wenn auch die Randbedingungen (Abfluss, Verdunstung) oft nicht direkt mit Feldverhältnissen vergleichbar sind, so sind die Lysimeter trotzdem wertvolle Messinstrumente zur Untersuchung der Gesetzmässigkeiten des Wassertransports im Boden.

Evapotranspiration und Tiefensickerung lassen sich im Gelände nur genau erfassen, wenn die Wassergehaltsänderung in der ungesättigten Bodenzone bekannt ist. Der vorliegende Bericht befasst sich deshalb mit der Messung der Wassergehaltsänderung mittels Neutronen-sonde, sowie mit der Berechnung der Wassergehaltsänderung zur indirekten Berechnung der Tiefensickerung.

Messanlagen

Wägelysimeteranlage

Die Anlage besteht aus drei Lössmonolithen (Oberfläche 1 m², Tiefe 1,7 m). Der ungestörte, mit Polyester eingefasste Boden ist eine schwach pseudovergleyte Parabraunerde. Die drei Wägelysimeter sind unterschiedlich behandelt:

1. unbepflanzt ungedüngt
2. Gras ungedüngt
3. Gras gedüngt (N, P, K: 250, 50, 300 kg/ha jährlich)

Die Grasdecke besteht aus einer Mischung von Englisch Raygras und Rotschwingel. Zur Erfassung der Wasserbilanz wurden täglich die Gewichte, Abflüsse und der Niederschlag in Lysimeterhöhe gemessen. Die Wassergehaltsverteilung wurde wöchentlich mit der Neutronen-sonde (Typ Wallingford) gemessen. Die Messungen erfolgten in 10 Tiefen (15 cm-Abständen, Messdauer 64 Sekunden je Tiefe).

Feldbestimmung der Evapotranspiration mit Hilfe einer Energiebilanzmethode

Da insbesondere die Evapotranspiration von nicht bodenebenen Lysimetern nur bedingt mit Verdunstungsverhältnissen im Feld vergleichbar ist, wurde sie zusätzlich über einer nahegelegenen, landwirtschaftlich genutzten Klee-graswiese bestimmt. Im Vordergrund stand die Berechnung der Verdunstung mit Hilfe der Wärmehaushaltsmethode, die als die zuverlässigste unter den Bestimmungsmethoden der Evapotranspiration gilt (Item 1974; v. Hoyningen-Huene und Branden 1978; Schädler 1980).

Die Nettostrahlung wurde mit einem Strahlungsbilanzmesser (Swissteco S-1), der Bodenwärmefluss mit Wärmeflussplatten (Typ Thornthwaite Associates Nr. 610) gemessen. Die Feuchtigkeits- bzw. Temperaturgradienten in 60/260 cm über Boden wurden mit Haarhygrometern und mit in den Gehäusen der Hygrometer installierten Temperaturfüh- lern (Thermistoren) gemessen. Die Mess- geräte wurden an das automatische Messnetz der Meteorologischen Zentralanstalt ange- schlossen. Die Ablesungen erfolgten in 10-Minuten-Intervallen.

Messung der Wassergehaltsänderung mit Hilfe der Neutronen-sonde

Eichung der Neutronen-sonde

Die relative Zählrate (CR %) der Neutronen-sonde wird mit dem entsprechenden gravi- metrisch bestimmten Wassergehalt (v %) korreliert:

$$v \% = a \cdot CR \% + b \quad (1)$$

Zur Bestimmung des Wassergehalts in den Wägelysimetern wurden die für diesen Bo-

den von Flühler et al. (1973) bestimmten Korrelationsparameter übernommen:

Tiefe cm	a	b
0-20	0.86	1.73
20-170	0.89	-1.86

Wassergehaltsprofil und gesamtes Wasservolumen in den Wägelysimetern

Abbildung 1 zeigt einige ausgewählte Was- sergehaltsprofile des Jahres 1979 im mit Gras gedüngten Boden. Im Winter ist der Boden meist nahezu gesättigt (Beisp. 14.3.79). Durch den Einfluss der Evapotranspiration wird er im Wurzelraum während der Vegeta- tionsperiode langsam ausgetrocknet. Der Wurzelraum erstreckt sich bis in eine Tiefe von ca. 120 cm. Weiter unten ändert sich der Wassergehalt während des ganzen Jahres nur wenig.

Aus der Summe der Wassergehalte der ein- zelnen Tiefen θ_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) ergibt sich die gesamte, mit der Neutronen-sonde bestimmte Wassermenge W_N (kg) im Lysimeter:

$$W_N = \sum_{i=0}^{170} \theta_i \Delta z \quad (2)$$

In Abbildung 2 werden die Neutronen-sondenmessungen mit den Gewichtsverläufen

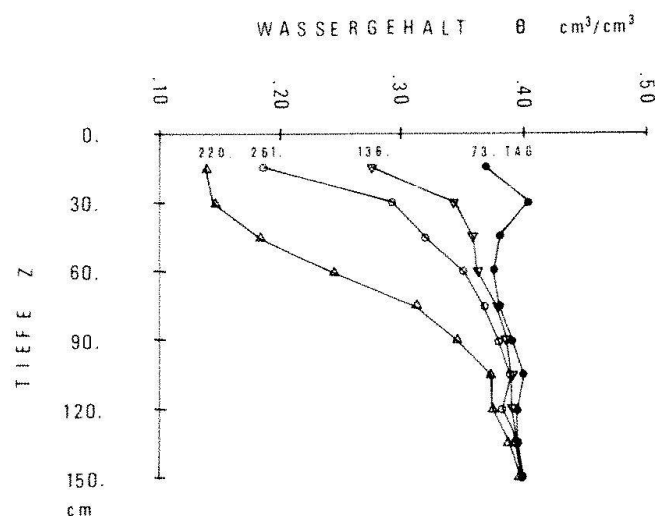


Abb. 1. Wassergehaltsprofile 1978 im mit Gras bepflanzten, gedüngten Lysimeter.

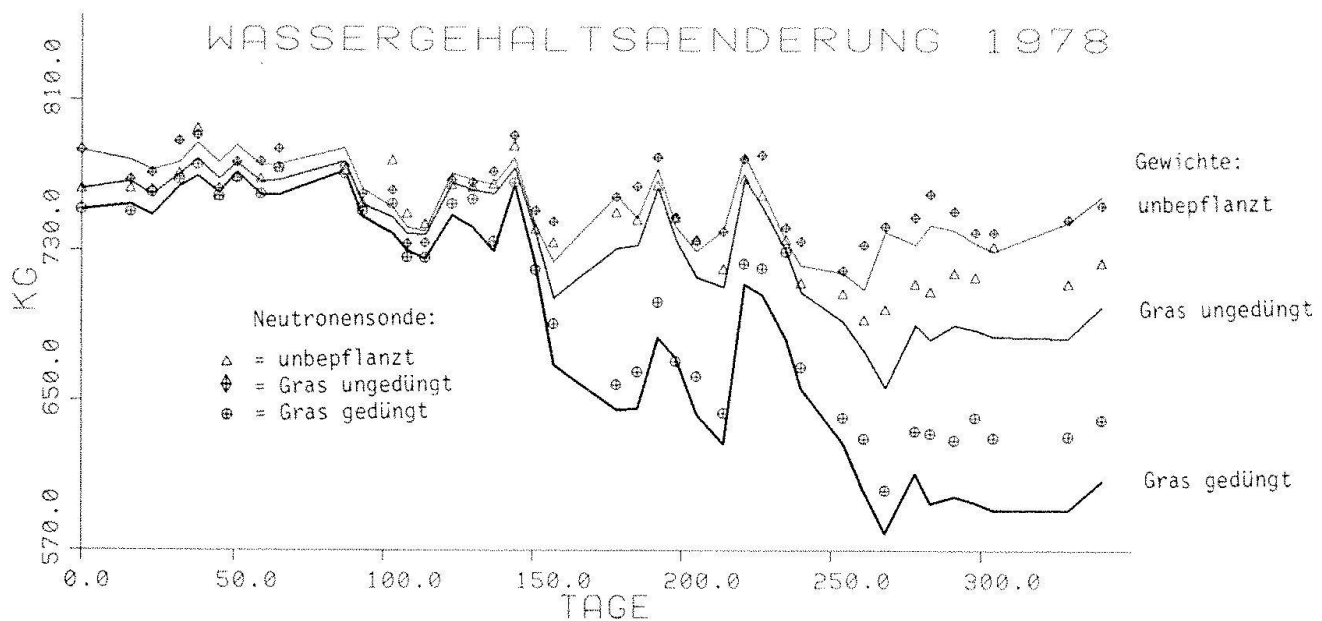


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Gewichte im Vergleich mit Neutronensondenmessungen.

der Lysimeter verglichen. Am Jahresanfang wurden die Gewichte W_G (kg) der ersten Wassergehaltsmessung gleichgesetzt. Die Wassergehalte werden im trockenen Boden (Spätsommer) mit der Neutronensonde deutlich überschätzt. Diese Überschätzung ist eine Folge der Wassergehaltsmessungen nahe der Oberfläche. Möglicherweise ist die Beziehung zwischen relativer Zählrate der Neutronensonde und dem gravimetrisch bestimmten Wassergehalt in den obersten 20 cm Boden nicht linear.

Streuung der Wassergehaltsmessung an einem Messpunkt

Die Genauigkeit der Neutronensondenmessungen wurde anhand der Gewichtsänderung überprüft:

$$\Delta x = \Delta W_N - \Delta W_G \quad (3)$$

und die prozentuale Abweichung auf die mittlere Wassermenge $\bar{W}_N$ im Zeitintervall Δt bezogen:

$$\% = \Delta x \cdot 100 / \bar{W}_N \quad (4)$$

In Abbildung 3 ist die Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichungen dargestellt. Die Verteilung ist nahezu normal. Größere Abweichungen treten jedoch etwas häufiger auf, als dies aus der Streuung der Werte um 0 bis $\pm 1.5\%$ zu erwarten wäre. Gründe dazu sind oben bereits erwähnt.

Berechnung der Evapotranspiration

Wärmehaushaltsmethode

Statt die Verdunstung mit Wägelysimetern oder mit freien Wasserflächen etc. zu messen, kann sie auch aus der der Verdunstung zur Verfügung stehenden Energie (latenter Wärmestrom) abgeleitet werden. Die Wärmehaushaltsgleichung kann auf folgende quantitativ wichtige Wärmeströme reduziert werden:

$$H + \lambda E = -(S_N + B) \quad (5)$$

H fühlbarer Wärmestrom ($W \cdot m^{-2}$)
 λE latenter Wärmestrom ($W \cdot m^{-2}$)
 S_N Nettostrahlung ($W \cdot m^{-2}$)
 B Bodenwärmefluss ($W \cdot m^{-2}$)

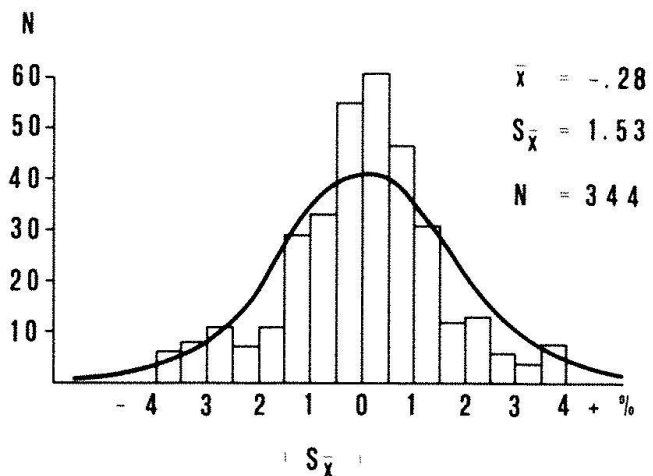


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichung der mit der Neutronensonde gemessenen Wassergehaltsänderung von der Gewichtsänderung.

Der Anteil des fühlbaren Wärmestromes kann indirekt aus dem Bowenverhältnis ermittelt werden (Bowen, 1926):

$$\frac{H}{\lambda E} = - \frac{c_p}{\lambda} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta q} \quad (6)$$

c_p spezifische Wärme ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
 T Lufttemperatur ($^\circ\text{C}$)
 λ Verdunstungswärme von Wasser ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 q spezifische Feuchte ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; kg Wasser pro kg feuchte Luft)

Aus (5) und (6) erhält man die Verdunstung E ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$\lambda E = - \frac{S_N + B}{1 + \frac{c_p}{\lambda} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta q}} \quad (7)$$

Empirische Verdunstungsformeln

Da die Bestimmung der Verdunstung aus der Energiebilanz ein relativ aufwendiges Verfahren ist, wäre es vorteilhaft, wenn sie aus täglichen Mittelwerten ohnehin registrierter Wetterdaten mit nicht allzugroßem Fehler geschätzt werden könnte. Deshalb wurde die potentielle Evapotranspiration ET_{pot} (mm) mit Hilfe der Formel von Penman (1956) bzw. der korrigierten Form von Rijtema (1968) berechnet:

$$ET_{\text{pot}} = \frac{s}{s + \gamma} S_N / \lambda + \frac{\gamma}{s + \gamma} E_a \quad (8)$$

s Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve ($\text{mbar} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
 γ Psychrometerkonstante ($\text{mbar} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
 S_N / λ Nettostrahlung in Verdunstungsäquivalenten (mm)

Dabei ist der empirisch bestimmte aerodynamische Term E_a bei:

- Penman $E_a = 0.263 \cdot (0.5 + 0.54 u) \cdot (e_s - e_a)$
 abhängig vom Wind u (m/s) in 2 m Höhe und dem Sättigungsdefizit $e_s - e_a$ (mbar),

- Rijtema $E_a = f(z_0 d) \cdot u^{0.75} \cdot (e_s - e_a)$
 korrigiert durch einen Rauigkeitsparameter $f(z_0 d)$ ($\text{mbar} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$).

Rijtema hat zur Berechnung der aktuellen Evapotranspiration einen «Diffusionswiderstand» eingeführt, der die Verdunstungsreduktion bei unvollständiger Bodenbedeckung, tiefer Strahlungsintensität sowie ungenügender Wasserversorgung schätzt. Für die

untersuchte Zeitperiode (Mai–August 1980) war weder die Wasserversorgung ungenügend, noch der Boden über mehrere Tage unvollständig bedeckt. Die Strahlungsintensität war nur an Regentagen tief. Auf eine Korrektur mit Hilfe des Diffusionswiderstandes wurde deshalb verzichtet.

Resultate der Verdunstungsberechnung

In Abbildung 4 sind die Summenkurven der berechneten Evapotranspiration und der Verdunstung des mit Gras bepflanzten, gedüngten Wägelysimeters aufgetragen.

Die Wägelysimeter sind nicht bodeneben installiert und somit ihre Verdunstungswerte infolge eines «Oaseneffektes» gegenüber Feldbedingungen erhöht. Dieser Oaseneffekt wirkt sich, ausreichende Wasserversorgung vorausgesetzt, an wolkenlosen Sommertagen besonders stark aus. Die nach Rijtema be-

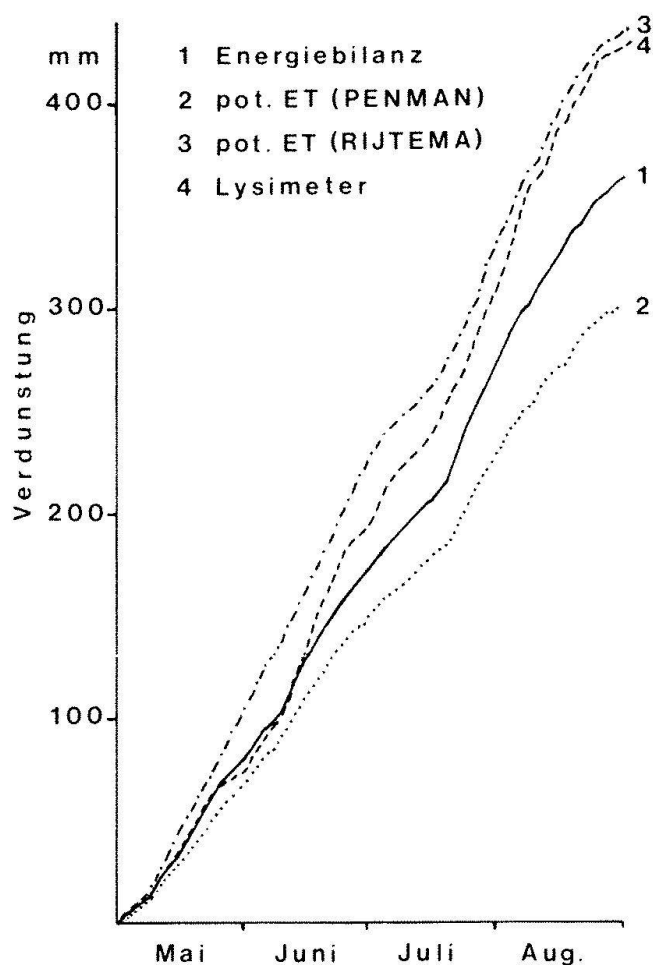


Abb. 4. Summenkurven der aktuellen bzw. potentiellen Verdunstung eines Grasbestandes in Liebefeld, sowie des mit Gras bepflanzten, gedüngten Lysimeters, 1980.

rechnete maximale Evapotranspiration stimmt ab Mitte Juni mit derjenigen des Lysimeters recht gut überein. Wird die Nettostrahlung in Verdunstungsäquivalenten ausgedrückt, so entsprechen beide etwa der Verdunstungsmenge, die aufgrund der Nettostrahlung möglich wäre. Dagegen zeigten die Energiebilanzmessungen, dass im Mittel während der Messperiode nur rund 80% der Nettostrahlung für die Verdunstung zur Verfügung stand. Mit der Penman-Formel wird die potentielle Verdunstung eher unterschätzt.

Berechnung des Abflusses aufgrund eines einfachen Wasserbilanzmodelles

In manchen Fällen bringen vereinfachte Methoden der Wasserleitfähigkeitsbestimmung eine Reduktion des Messaufwandes, ohne die Genauigkeit der Berechnung der Tiefsickerung wesentlich zu beeinträchtigen. Libardi et al. (1980) haben vereinfachte Methoden beschrieben, die sich gut zum Einbau in ein einfaches Wasserbilanzmodell eignen.

Einfache Methoden zur Berechnung der Wasserleitfähigkeit

Vereinfachend kann angenommen werden, dass das quantitativ wichtige Sickerwasser aus dem Wurzelraum dem durch Gravitation transportierten Wasser entspricht. Der hydraulische Gradient ist unter diesen Umständen eins (d.h. $dH/dz = -1$). Die Wasserleitfähigkeit K ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$) entspricht dann dem «Drainagefluss».

Zwei Methoden der vereinfachten K-Wertbestimmung werden im nachfolgenden Wasserbilanzmodell verwendet:

a) Abgeleitete Drainagegleichung von Richards et al. (1956):

Unter Desorptionsverhältnissen sei die Abnahme des mittleren Wassergehaltes nach Sättigung eine Funktion der Zeit t :

$$\theta^* = a t^b \quad (9)$$

θ^* mittlerer Wassergehalt im Wurzelraum ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

a Bodenparameter ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$, Wassergehalt, wenn $t = 1$)

b Bodenparameter ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

durch Ableiten und Umformen erhält man für die Tiefe z (cm):

$$K = -z a^{1/b} b \theta^{*(b-1/b)} \quad (10)$$

b) Exponentialfunktion nach Nielsen et al. (1973):

Die Wasserleitfähigkeit sei eine Exponentialfunktion des jeweiligen Wassergehaltes im Wurzelraum:

$$K = K_o^* \exp(\beta^*(\theta^* - \theta_o^*)) \quad (11)$$

K_o^* mittlere maximale kapillare Wasserleitfähigkeit ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$)

θ_o^* mittlerer Wassergehalt bei Sättigung ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

Die konstanten Parameter a , b und β können nach der von Libardi et al. beschriebenen Methode mit der Neutronensonde bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde das unbepflanzte Lysimeter abgedeckt und folgende Werte ermittelt:

$$a = 0.401 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$$

$$b = -0.0105 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$$

$$K_o^* = 1.19 \text{ cm d}^{-1}, \beta^* = 178.6$$

Wasserbilanzmodell zur Berechnung des Abflusses

Clothier et al. (1977) entwickelten ein einfaches Modell zur Berechnung des Sickerwasserabflusses eines Wägelysimeters. Die oben beschriebenen einfachen K-Funktionen wurden in das Modell integriert.

Abbildung 5 zeigt die schematische Darstellung des Modells. Im Winter ist der Boden oft nahezu gesättigt. Wird der Boden infolge eines starken Niederschlags übersättigt, so wird angenommen, dass das überschüssige Wasser A_E (mm) durch das Makroporensystem direkt abfließt. Während der übrigen Zeit wird die Tiefsickerung aus dem mittleren Wassergehalt θ^* des vorangehenden Tages berechnet. Es wird zudem angenommen, der Abfluss sei eine der Gravitation gehorchende Tiefsickerung, oder er sei null, d.h. kapillar aufsteigendes Wasser wird, da es bei tiefliegendem Grundwasserspiegel quantitativ kaum ins Gewicht fällt, vernachlässigt.

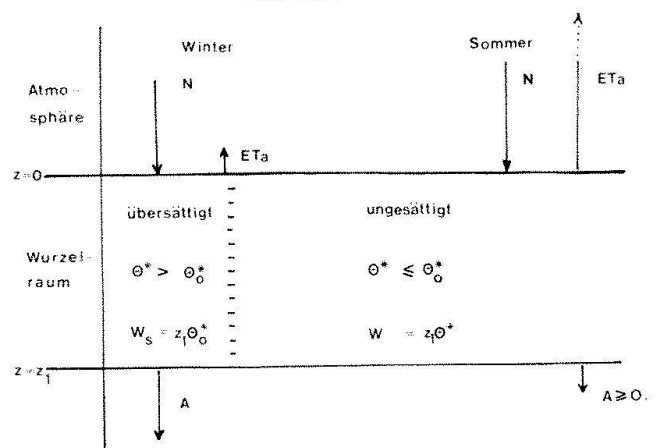
Die Wassermenge W (mm) im Wurzelraum wird für jeden Tag neu berechnet. Sie ergibt sich aus dem Nettoinput des Vortages (Niederschlag N (mm) minus Evapotranspiration ET (mm)) minus den Drainageabfluss A_D

(mm). Der tägliche Abfluss wird somit auf die Summe von Drainagefluss und zeitweilig zusätzlichem Fluss in den Makroporen reduziert.

Zur Überprüfung der K-Funktionen wurde das Modell mit der aus der Wasserbilanz des Wägelysimeters bestimmten Evapotranspiration und dem auf Lysimeterhöhe gemessenen Niederschlag gerechnet. Der mittlere jährliche Niederschlagsfehler betrug rund 4%, d.h. die Jahressumme des Niederschlags wurde nur um ca. 4% unterschätzt.

In Abbildung 6 und 7 sind die gemessenen bzw. berechneten Abflusssummenkurven des mit Gras bepflanzten gedüngten Lysimeters dargestellt. Die aufgrund der Exponentialfunktion berechnete Abflusssumme stimmt mit der gemessenen gut überein, wenn auch kurzfristig gewisse Verschiebungen auftreten (Abb. 6). Mit der abgeleiteten Drainagefunktion wird der Abfluss etwas unterschätzt (Abb. 7). Da der Abfluss im Winter in erster Linie vom Niederschlag abhängt und im Sommer meist klein ist, reagiert das Modell nicht sehr empfindlich auf Fehler in der Verdunstungsberechnung. Zur Abschätzung der Sensitivität des Modells auf ungenau bestimmte Verdunstung, wurde die gemessene Evapotranspiration um 20% erhöht bzw. gesenkt. Aus beiden Abbildungen ist ersichtlich, dass eine um 20% zu tief berechnete Verdunstungssumme nur zu einer um ca. 10% erhöhten Abflusssumme führen würde. Fehler in der Verdunstungsberechnung wirken sich erst nach Jahresfrist vollständig aus. Der Abfluss kann mit diesem Modell jeweils nur für ein Jahr relativ genau berechnet werden. Der Wassergehalt des Bodens muss am Ende einer Vegetationsperiode solange

Wasserbilanzmodell zur Berechnung des Abflusses (vereinfacht)



$$dH/dz = -1.$$

$$A = K = f(\theta^*_{t-1})$$

$$A_D = -z a^{1/b} b \theta^*_{t-1} (b-1)/b$$

$$\text{oder } A_D = K_0 \exp(\beta(\theta^*_{t-1} - \theta^*_0))$$

$$W_t = W_{t-1} + N_t - ETa_t - A_D$$

$$W_t > W_s \quad A_E = 0.$$

$$A_t = A_D + A_E$$

Abb. 5. Schematische Darstellung des Wasserbilanzmodells mit den wichtigsten Gleichungen (Wasserleitfähigkeitsfunktionen ($A_D =$) und Wasserbilanzgleichung ($W_t =$)).

N Niederschlag (mm)

ETa aktuelle Evapotranspiration (mm)

θ^* mittlerer Wassergehalt im Wurzelraum ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

θ^*_0 mittlerer Wassergehalt bei Sättigung

W Wassermenge im Wurzelraum (mm)

W_s Wassermenge bei gesättigtem Boden

A Abfluss (mm)

A_D drainierbarer Abfluss

A_E Abfluss in Makroporen (in ungesättigtem Boden: $A_E = 0$)

übrige Symbole siehe Text

KUMULATIVER ABFLUSS 1979 IN 120 CM TIEFE

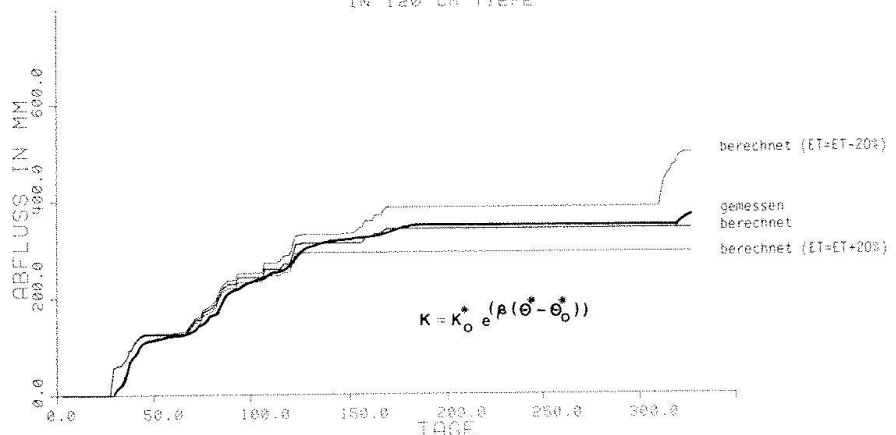


Abb. 6. Summenkurven des mit dem Wasserbilanzmodell berechneten und des gemessenen Abflusses aus dem grasbedeckten, gedüngten Lysimeter; sowie Fehlergrenzen bei einer hypothetisch angenommenen Abweichung der Evapotranspiration um $\pm 20\%$ (feinste Linien).

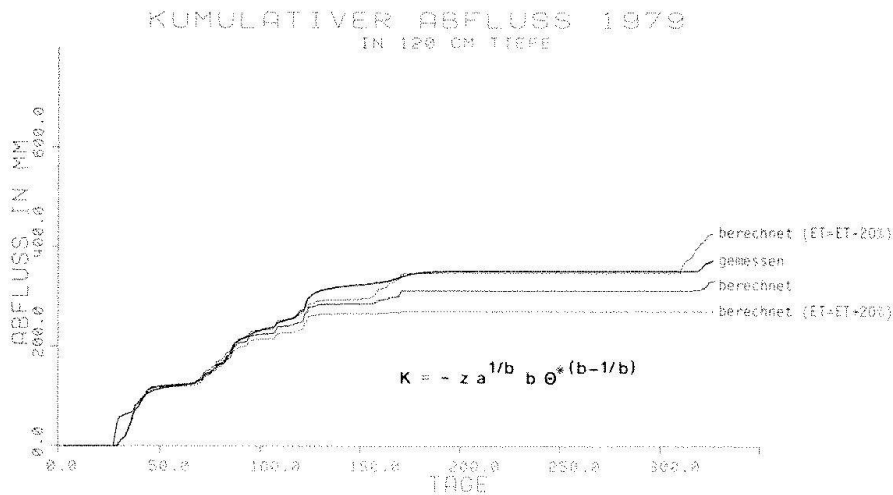


Abb. 7. Summenkurven des Abflusses wie Abbildung 6 mit einer aus der Drainagegleichung abgeleiteten Wasserleitfähigkeitsfunktion.

gemessen werden, bis die Niederschläge im Herbst oder Winter den Boden wieder aufgesättigt haben. Das Modell beginnt jährlich mit dem ersten Niederschlag, der den Boden kurzfristig übersättigt, von neuem.

Das vorliegende Wasserbilanzmodell kann durch Einführen eines separaten Pools für Niederschläge in Form von Schnee noch verbessert werden. Zieht man die grossen Unsicherheiten der herkömmlichen Methoden in der Wasserleitfähigkeitsbestimmung in Betracht (vgl. Flühler et al. 1976; Borer 1980), so wird die Tiefensickerung mit diesem Modell mit geringerem Aufwand ebenso gut geschätzt. Mit etwas grösserem Aufwand dürfte eine Kombination aus Wasserbilanz und Darcy-Gesetz noch zu einer zuverlässigeren Bestimmung der Tiefensickerung führen (vgl. Schudel 1980).

Literatur

- Borer, F. 1980: Zum Wasserhaushalt eines dominierenden Baums in einem Waldbestand. Diss. Nr. 6529, ETH Zürich.
- Bowen, I.S. 1926: The ratio of heat losses by Conduction and by evaporation from any water surface. *Physical Review*, 1926, Volume 27, 779-787.
- Clothier, B.E., Scotter, D.R., Kerr, J.P. 1977: Drainage flux in permeable soil underlain by a coarse-textured layer. *Soil Science Society of American Journal*, 1977, Volume 41, 671-676.
- Flühler, H., Attinger, W., Eppelsheimer, H., Leuenberger, J. 1973: Die Neutronenprobe «Wallingford» Mod. 225. Interner Bericht der Professur für Bodenphysik, ETH Zürich.
- Flühler, H., Germann, P., Richard, F., Leuenberger, J. 1976: Bestimmung von hydraulischen Parametern für die Wasserhaushaltsuntersuchungen in natürlich gelagerten Böden. Ein Vergleich von Feld- und Laboratoriumsmethoden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1976, Heft 3, 329-342.
- v. Hoyningen-Huene, J., Branden, H. 1978: Bestimmung der aktuellen Evapotranspiration landwirtschaftlicher Kulturen mit Hilfe mikrometeorologischer Ansätze. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 1978, Band 26, 5-20.
- Item, H. 1974: Ein Modell für den Wasserhaushalt eines Laubwaldes. *Mitteilungen der schweizerischen Anstalt für das forstliche Versuchswesen*, 1974, Band 50, Heft 3, 136-331.
- Libardi, P.L., Reichhardt, K., Nielsen, D.R., Biggar, J.W. 1980: Simple field methods for estimating soil hydraulic conductivity. *Soil Science Society of American Journal*, 1980, Volume 44, 3-7.
- Nielsen, D.R., Biggar, J.W., Ehr, K.T. 1973: Spatial variability of field-measured soil-water properties. *Hilgardia* 1973, Volume 42, No. 7, 215-259.
- Penman, H.L. 1956: Evaporation. An introductory survey. *Netherland Journal of Agricultural Science*, 1956, Volume 4, 9-29.
- Richards, L.A., Gardner, W.R., Ogata, G. 1956: Physical processes determining water loss from soil. *Soil Science Soc. of American Proceedings*, 1956, Volume 20, 310-314.
- Rijtema, P.E. 1968: On the relation between transpiration soil physical properties and crop production as a basis for water supply plans. *Institut for Land and Water Management Research, Wageningen. Technical Bulletin* 58.
- Schädler, B. 1980: Die Variabilität der Evapotranspiration im Einzugsgebiet Rietholzbach bestimmt mit Energiebilanzmethoden. Diss. Nr. 6595, ETH Zürich.
- Schudel, P. 1980: Untersuchungen der Wasserhaushaltskomponenten an drei wägbaren Lössmonolithen. *Bulletin der Bodenkundlichen Gesellschaft der Schweiz*, 1980, Heft 4, 19-27.

Adresse des Autors:

Dipl. Ing. Agr. P. Schudel
Eidg. Forschungsanstalt für Agrikultur-
chemie und Umwelthygiene
Schwarzenburgstrasse 155
CH-3097 Liebfeld-Bern

Schlusswort

Felix Richard

Meine sehr verehrten Damen und Herren,

Lysimeter sind für die Bodenforschung Messsysteme, die die poröse Sickermatrix gegenüber der Umwelt bis zu 80% durch einen undurchlässigen Rand trennen. Somit verlaufen Perkulations- und Gewächsversuche immer unter Versuchsbedingungen.

Nun ist die mit Pflanzen bewachsene äusserste Erdkruste ein inhomogenes und anisotropes offenes Sickersystem, das Boden genannt wird. Zahlreiche physikalische, chemische, biologische und daraus kombinierte Zustände und Vorgänge stehen in Wechselwirkung mit den in diesem System wurzelnden Pflanzen.

Nach Schroeder ist ein Boden ein nicht scharf abgrenzbarer Naturkörper. Er ist das Produkt der gegenseitigen und zeitabhängigen Überlagerung von Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre.

Je nach Fachdisziplinen wird der Boden nach recht verschiedenen Gesichtspunkten und in der Regel mit spezifischer Fragestellung untersucht.

So stellen zum Beispiel Hydrologen, Wasserbauingenieure, Hydromechaniker, Pflanzenbauer, Waldbauer, Kulturingenieure, Biologen, Ökologen ganz verschiedene Anforderungen zur besseren Kenntnis der Bodeneigenschaften.

Somit ist auch die Schwierigkeit angedeutet, der man begegnet, wenn Fachleute verschiedener Herkunft, wie es heute in diesem Symposium der Fall ist, zusammen über Böden in Lysimetern diskutieren. Je nach dem Forschungsziel werden sogar andere Begriffe, Massstäbe und Methoden angewendet.

Es ist ein Vorteil der Schweizerischen Bodenkundlichen Gesellschaft und ihrer Arbeitsgruppen, Fachleute zahlreicher Berufe, die sich mit Böden befassen, periodisch zu gemeinsamen Gesprächen einzuladen. Eine solche Gelegenheit haben wir heute.

Die Lysimetertechnik ist eine bekannte Methode, um in einem System Boden-Pflanze spezielle Auskünfte über Wasserhaushalt, Wasserbilanzen, Nährstofftransporte, Auswaschungen, Transpiration, Verdunstung zu erhalten.

Es ist nicht gleich, ob die Böden im Lysimeter geschüttet oder als ungestörte Probe eingesetzt wurden, spielt doch bei der Auswertung der Grad der Veränderung des porösen Sickersystems Boden im Vergleich zur Struktur des natürlich gelagerten Bodens eine zentrale Rolle. Der Einfluss des undurchlässigen Randes des Lysimeters ändert insbesondere den lateralen Fluss, es entsteht ein neues Sickersystem.

Die Transportprobleme im Innern des teilgesättigten Bodens spielen bei den meisten Untersuchungen über Transpiration, Evaporation, Pflanzenwachstum, Durchlüftung, Stoffverlagerung und Tiefensickerung sowohl physikalisch wie ökologisch eine entscheidende Rolle. Zur besseren Kenntnis der Vorgänge in einem Lysimeter gilt in Zukunft, die Wasser- und Stoffperkolation als Tiefenfunktion zu betrachten, d.h. Prozesse schichtweise zu untersuchen.

Die heutige gemeinsame Arbeit hat mitgeholfen, das theoretische, technische und methodische Verständnis für die Untersuchung ökologisch wirksamer Bodeneigenschaften zu vertiefen. Wir haben gesehen, dass bei einer grossen Zahl von Forschungsvorhaben die Eigenschaften und das Verhalten von Boden und Pflanzen möglichst naturnah erfasst werden sollten. Das heisst, es sind Methoden zu wählen bzw. zu entwickeln, mit denen man die im Boden ablaufenden Prozesse so erfassen kann, wie sie in Wirklichkeit auf die Pflanzen einwirken. Dazu kann das Lysimeter, richtig angewendet, wertvolle Dienste leisten.

Es ist erfreulich, dass die Arbeitsgruppe ihre Tätigkeit fortsetzt. Allen Beteiligten danken wir für das Mitmachen.

Elektrochemie und verwandte Probleme

Symposium der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Elektrochemie
vom 17. Oktober 1980 in Winterthur

<i>E. Schmidt (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Bern)</i> Prinzipien der Elektroanalyse	90
<i>J. Buffle (Département de chimie minérale, analytique et appliquée, Genève)</i> Possibilités offertes par l'électrochimie dans ses applications analytiques	93
<i>S. Dogan, W. Haerdi et G. Nembrini (Département de chimie minérale, analytique et appliquée, Genève)</i> Détermination simultanée de l'étain et d'autres éléments traces dans les milieux biologiques et dans les sédiments par polarographie inverse alternative	103
<i>H. Siegenthaler und J. Reust (Institut für anorganische Chemie, Bern)</i> Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen	106
<i>K. Kaempf, H. Kobler, P. Rach und G. C. Barker</i> Fortschritte in der Entwicklung mikroprozessorgesteuerter Polarographen	110
<i>J. Frank (Metrohm AG, Herisau)</i> Einsatzbereich der elektrochemischen Detektion in der HPLC	111
<i>R. Knutti (Institut für Toxikologie der ETH Zürich)</i> Matrixeffekte und Matrixmodifikation in der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie bei der Ultrapurenelementanalyse in biologischen Proben	116
<i>F. B. West, J. M. Ottaway, W. B. Rowston (Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow)</i> The Effect of Tantalum Coated Tubes in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry. A Short Communication	118
<i>B. Lüssi-Schlatter und H. Brandenberger (Chemische Abteilung, GMI der Universität, Zürich)</i> Bestimmung von Arsen und Antimon (als Arsin bzw. Stibin) mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektion (GC-PID)	122
<i>K. Grob jun. (Kantonales Labor, Zürich)</i> Kapillar-Gaschromatographie von Triglyceriden	128

Prinzipien der Elektroanalyse

Eberhard Schmidt

Die jüngste Entwicklung der Instrumentalanalytik ist u. a. gekennzeichnet durch eine Wiederbelebung des Interesses an dynamischen, d. h. auf Faraday'schen Ladungsumsätzen an strombelasteten Elektroden beruhenden Methoden der Elektroanalyse.

Verfahren dieses Typs sind in Form der konventionellen Gleichspannungspolarographie seit langem etabliert, haben jedoch, vor allem in den sechziger Jahren, beträchtliche Bedeutungseinbußen erlitten, da sie in der klassischen Konfiguration Tropfelektrode/DC-Polarisation modernen nicht-elektrochemischen Instrumentalmethoden in entscheidenden Punkten unterlegen sind. Die wesentlichen Schwächen sind

– *Begrenzte Empfindlichkeit*: Der extrem hohe Ladestrom am wachsenden Tropfen bedingt zusammen mit einem ineffizienten (da weitgehend diffusiven) Transportregime des Analyten ein ungünstiges Signal/Untergrund-Verhältnis, welches das zugängliche Konzentrationsgebiet auf $\lesssim 10^{-5}$ M beschränkt.

– *Mangelnde Signalökonomie*: Im semi-infiniten Transportraum ist nur ein verschwindender Bruchteil der vorhandenen Depolarisationsmenge direkt am Elektrodenumsatz beteiligt, da die Ausdehnung der Diffusionsschicht innerhalb der üblichen Versuchszeiten nur wenige μm erreicht. Die Folge ist ein höchst unvorteilhaftes Antwortverhalten auf Stoffmengensignale, indem Molzahländerungen nur stark abgeschwächt in Konzentrationsänderungen umgesetzt, und Fluss-Signale nur stark gedämpft wiedergegeben werden. Nicht-statische Analysenprobleme wie die Registrierung des Outputs schwacher Quellen oder die absolutcoulometrische Ermittlung von Spurenbestandteilen sind daher kaum zu lösen.

– *Ungenügende Trennschärfe in Vielstoffsystemen*: Der Raumbedarf der polarographi-

schen Stufe liegt bei $\lesssim 0.1$ V, was immerhin ~ 3 – 10% der Breite des nutzbaren Potentialfensters (1–3 V) entspricht. Die direkte Trennung von Homologen organischer Redoxsysteme oder von Nachbarn in der Spannungsreihe der Metalle bereitet daher erfahrungsgemäss fast unüberwindliche Schwierigkeiten.

Zur Behebung dieser Defekte existieren nunmehr eine Reihe einfacher, aber wirksamer Strategien, die die Leistung auch der klassischen Methoden merklich verbessern und darüber hinaus neue, attraktive Einsatzmöglichkeiten eröffnen. Die ihnen zugrunde liegenden Prinzipien, nämlich

1. die Anwendung *spezieller Signalformen und Polarisationsroutinen* zur Verbesserung der S/U-Relation,
2. der Einsatz von *Elektrodensystemen konstanter Oberfläche mit konvektivem Transport* zur Reduktion des Ladestroms und Hebung der Transporteffizienz,
3. die *Beschränkung des Transportraums* zur Entdämpfung der Konzentrationsantwort, und
4. die *Kombination mit nicht-elektrochemischen Trennverfahren* zur Erhöhung des Auflösungsvermögens,

werden im folgenden kurz skizziert.

Ad 1. Ladestrom und (diffusionskontrollierte) Faraday'sche Elektrodenreaktion zeigen ein grundverschiedenes Antwortverhalten, indem das zugehörige Ersatzschaltbild im ersten Fall einem RC-Glied, im zweiten einer Übertragungsleitung entspricht. Daher liegt der Gedanke nahe, das System durch ein periodisches (Spannungs-)Signal zu erregen und mittels phasenabhängiger Auswertung der (Strom-)Antwort beide Komponenten zu trennen. In der Praxis wird der langsamen Rampe der üblichen DC-Polarographie ein Störsignal kleiner Amplitude überlagert

und die zugehörige Stromantwort ausgesiebt [1]. Neben der Sinus- [2] und der Square wave-Polarographie [3] hat sich insbesondere das *Differentialpulsverfahren* [4] durchgesetzt, bei welchem ein Pulszug überlagert und die Differenz der Stromwerte unmittelbar vor Pulsstart und Pulsende als Funktion des Gleichspannungsanteils gemessen wird. Die resultierende (Differenz-)Strom-Spannungs-Beziehung ist weitgehend frei von Ladestromanteilen (was auch für Tropfelektroden-systeme gilt, sofern für Synchronisation mit dem Tropfenabriss gesorgt wird), und besitzt infolge der ableitungsartigen Behandlung des Stroms ein ausgezeichnetes Auflösungsvermögen längs der Potentialachse. Der Empfindlichkeitsgewinn gegenüber der konventionellen DC-Polarographie beträgt 1–2 Grössenordnungen ($\gtrsim 10^{-7}$ M). Dass die zugehörige Theorie [5] keine expliziten Lösungen des iEt-Zusammenhangs liefert, kann die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigen, da durch Eichzusätze eine zuverlässige Kalibration erreicht werden kann. Das Verfahren ist in moderne kommerzielle Polarographen als Standardmethode implementiert.

Ad 2. Am einfachsten lassen sich wachstumsbedingte Ladeströme natürlich durch Verwendung von Elektroden mit konstanter Oberfläche beseitigen. Als Elektrodenmaterialien sind neben diversen Festmetallen vor allem Kohlenstoff (z. B. als Glassy carbon [6] oder Kohlepaste [7]) und Quecksilber in Gebrauch, wobei sich letzteres als *Hängetropfen* [8] oder *Dünnschicht* (auf Glassy carbon) [9] in eine flächenkonstante Konfiguration bringen lässt. Hängetropfen und (mit Vorbehalt) auch Hg-Film teilen mit der Hg-Tropfelektrode die Vorzüge der problemlosen Flächenerneuerung und hohen Wasserstoffüberspannung; Kohlenstoff erweitert das nutzbare Potentialgebiet in anodischer Richtung, was z. B. eine grosse Anzahl organischer Oxidationsvorgänge der analytischen Auswertung erschliesst.

Die Benutzung derartiger Elektroden-systeme ist praktisch untrennbar verknüpft mit einem *konvektiven*, d. h. auf erzwungener Elektrolytströmung beruhenden *Transportregime*, da reine Diffusionsmechanismen unter üblichen Bedingungen keine genügend hohen Depolarisatorflüsse aufrecht erhalten und

darüber hinaus (in linearen Transporträumen) keinen echten Stationärzustand erreichen. Als wohldefinierte und auch recht gut untersuchte Konvektionssysteme sind ausser der bekannten *Rotierenden Scheibenelektrode* [10] die *Wandstrahl*-(Wall jet-) [11] und die *Rohr*-(Tubular)Elektroden [12] zu nennen. Die Konvektionsintensität ist in weiten Grenzen durch Wahl von Drehzahl bzw. Volumengeschwindigkeit variabel und führt zu Stromdichten, die bis zu 2 Grössenordnungen über derjenigen eines intermittierenden Diffusionsregimes [13] liegen können.

Als Beispiel einer leistungsstarken Kombination von flächenkonstanter Elektrode, wirksamer hydrodynamischer Transportkinetik und zweckmässiger Polarisationsprozedur sei die *Anodic Stripping Voltammetrie* eines Spurenmetalls angeführt [14], bei der das zu bestimmende Metallion zunächst mit hoher konvektiver Flussintensität auf einer Hängetropf- oder Filmelektrode kathodisch abgeschieden und anschliessend durch ein anodisches Rampensignal wieder abgelöst wird; der beobachtete Stromfluss dient der Konzentrationsermittlung. Verwendet man als Elektrode einen rotierenden Hg-Film und als Stripping-Prozedur das Differentialpuls-Verfahren [15], so erreicht man in günstigen Fällen (Cd) das ppt-Gebiet ($\sim 10^{-11}$ M), was derzeit die Höchstgrenze der Empfindlichkeit elektroanalytischer Verfahren darstellen dürfte.

Ad 3. Durchfluss-Strömungen nach Art der Rohrelektrode leiten zugleich zu *volumenbegrenzten Systemen* über, da sich durch entsprechende Wahl der geometrischen Abmessungen das im Kontakt mit der Elektrodenoberfläche stehende Elektrolytvolumen fast beliebig verringern lässt ($\ll \mu\text{l}/\text{cm}^2$). Das System reagiert unter diesen Umständen praktisch ungedämpft auf Konzentrationsänderungen des zufließenden Analyten, was z. B. ideale Voraussetzungen für kontinuierliche Konzentrationsbestimmung in strömenden Systemen abgibt.

Bei hinreichender Kontaktzeit mit der Elektrode (Kontaktzeit $\gg$ Relaxationszeit der Querdiffusion) wird der Inhalt an elektroaktiver Substanz sogar quantitativ, d. h. bis zum Verschwinden der Konzentrationsgradienten im abströmenden Elektrolyten, gemäss der wirksamen Elektrodenreaktion um-

gesetzt («Coulometrischer» Betrieb). In Verbindung mit einem geeigneten Flow-Injection-Dosierer ermöglicht dies die *coulometrische Absolutbestimmung* der aktiven Spezies. Die erforderlichen hohen Flächen/Volumen-Verhältnisse erreicht man z. B. in Füllbett-Reaktoren (Beispiel: Pt-Schrot in einer Pt-Rohrelektrode; Erfassung von Nanomol-Mengen bei Flussgeschwindigkeiten im ml/sec-Bereich [16]) oder neuerdings auch mit Füllungen aus Wabenglaskohle (Reticulated Vitreous Carbon) [17], wobei hier sogar die Möglichkeit einer Hg-Befilmung und damit einer Stripping-Voltammetrie besteht [18]. Eine von Siegenthaler vorgeschlagene Konstruktion auf der Basis einer radial durchströmten Dünnschichtzelle [19] liefert präzise coulometrische Absolutwerte von Picomol-Mengen bei Durchflussraten um 1 µl/sec. Auch hier dürfte man bis zu einer Grenze des elektroanalytisch Realisierbaren vorgehen sein.

Ad 4. Die ohne Zweifel aussichtsreichste Nutzenanwendung von Durchflusselektroden ist diejenige zum Nachweis elektroaktiver Eluate im Effluentenstrom eines Flüssigchromatographen. Auf konstantem Potential gehalten, reagiert die Elektrode auf die Passage einer umsatzfähigen Spezies mit einem Stromsignal, das sich wie der Output anderer chromatographischer Detektoren als Retentionszeitindikator benutzen lässt. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist recht weit fortgeschritten [20]; kommerzielle Systeme arbeiten nach dem Wall jet- [21] oder Dünnschichtprinzip [22], wobei allerdings bei den erforderlichen Flussraten auf coulometrische Betriebsweise vorerst verzichtet wird.

Die Bedeutung der Kombination HPLC/Durchflussszelle geht sicherlich über die einer einfachen «elektrochemischen Detektion» hinaus; vielmehr liegt hier ein echtes *Verbundsystem* vor, welches die Empfindlichkeit und Flexibilität der Elektroanalyse mit dem Trennvermögen der Chromatographie vereinigt. Es wäre im Prinzip sogar möglich, das Eluat nach (oder während) der Elektrolyse der Küvette eines Spektralphotometers zuzuleiten und die elektrochemische Kennzeichnung des Reaktionsprodukts durch eine spektroskopische zu ergänzen; geeignete Reaktoren, z. B. Elektrolyseküvetten («optisch transparente Dünnschichtzellen») mit Mini-

grid-Elektroden sind in der Literatur beschrieben. Das Anwendungspotential eines solchen Chromatographie/Elektrolyse/Spektroskopie-Verbunds wäre beachtlich.

Literatur

- (1) H. Schmidt u. M. v. Stackelberg: Neuartige polarographische Methoden. Verlag Chemie (Weinheim) 1962.
R. Neeb, Fortschr. d. Chemischen Forschung 4, 335 (1963)
- (2) B. Breyer u. F. Gutmann, Trans. Farad. Soc. 42, 645 (1946)
- (3) G. C. Barker u. J. L. Jenkins, Analyst 77, 685 (1952)
- (4) G. C. Barker u. W. A. Gardner, Z. analyt. Chem. 173, 79 (1960)
- (5) R. L. Birke, Anal. Chem. 50, 1489 (1978)
- (6) H. E. Zittel u. F. J. Miller, Anal. Chem. 37, 200 (1965)
- (7) C. Olson u. R. N. Adams, Anal. Chim. Acta 22, 582 (1960)
- (8) W. Kemula u. Z. Kublik, Advan. Anal. Chem. Instr. 2, 123 (1963)
- (9) T. M. Florence, J. Electroanal. Chem. 27, 273 (1970)
- (10) V. G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall (Englewood Cliffs, N.Y.) 1962
Z. Galus: Fundamentals of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood Ltd. (Chichester) 1976
- (11) J. Yamada u. H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 44, 189 (1973)
- (12) W. J. Blaedel, C. L. Olson u. L. R. Sharma, Anal. Chem. 35, 2100 (1963)
W. J. Blaedel u. L. N. Klatt, Anal. Chem. 38, 879 (1966)
- (13) R. Guidelli u. D. Cozzi, J. Electroanal. Chem. 14, 245 (1967)
- (14) E. Bardrecht, Electroanalytical Chemistry Bd. 2, S. 53ff. (ed. A. Bard). Marcel Dekker Inc. (New York) 1967
- (15) P. Valenta, L. Mart u. H. Rützel, J. Electroanal. Chem. 82, 327 (1977)
- (16) D. C. Johnson u. J. Larochelle, Talanta 20, 959 (1973)
- (17) A. N. Strohl u. D. J. Curran, Anal. Chem. 51, 353, 1045, 1050 (1979)
- (18) W. J. Blaedel u. J. Wang, Anal. Chem. 51, 1724 (1979)
- (19) H. F. Siegenthaler u. E. Schmidt, Chimia 31, 262 (1977)
vgl. auch H. F. Siegenthaler u. J. B. Reust, Kurzvortrag anlässlich dieses Symposiums
- (20) vgl. J. Frank, Kurzvortrag anlässlich dieses Symposiums
- (21) P. Gilgen u. P. Rach, Chimie 32, 345 (1978)
- (22) R. E. Shoup u. P. T. Kissinger, Chem. Instr. 7, 171 (1976)
- (23) T. C. Pinkerton, K. Hajizadeh, E. Deutsch, W. R. Heineman, Anal. Chem. 52, 1542 (1980)

Adresse des Autors:

Prof. Dr. Eberhard Schmidt
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
Freiestrasse 3
CH-3000 Bern

Possibilités offertes par l'électrochimie dans ses applications analytiques

Jacques Buffle

Il est bien connu que les méthodes électrochimiques sont applicables à l'analyse de très nombreux composés, organiques ou minéraux, dans des domaines aussi divers que la chimie pharmaceutique, agricole, métallurgique, l'analyse des eaux, les analyses médicales, etc. ... Plutôt que de faire une liste détaillée de ces applications, il peut être intéressant de comparer les possibilités offertes par l'électrochimie par rapport à d'autres méthodes d'analyses. Dans ce but, on peut considérer le cas de l'analyse des eaux, ce milieu se prêtant particulièrement bien à des applications très diverses de l'électroanalyse. Au moment de la résolution d'un problème particulier, trois des principaux critères de choix d'une méthode analytique sont:

- a) la sélectivité et les possibilités d'analyse simultanée des composés différents,
- b) la sensibilité et
- c) la possibilité de déterminer les propriétés et la réactivité du composé recherché dans le milieu étudié.

Sélectivité et analyse simultanée de plusieurs composés

La figure 1 présente deux exemples d'analyses voltammétriques sur électrode de mercure, qui montrent que l'analyse simultanée est possible par les méthodes voltammétriques aussi bien pour les composés organiques que minéraux et ceci même lorsque les concentrations à déterminer sont très faibles.

La figure 2 présente un mélange de 8 éléments, à la concentration de 10^{-6} M, analysés par 4 techniques voltammétriques différentes. Nous ne reviendrons pas ici sur le principe de ces différentes techniques qui ont été décrites précédemment (voir aussi Tableau I). L'examen de cette figure permet de faire les constatations suivantes:

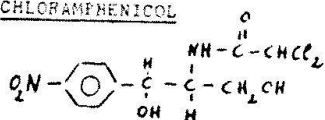
– pour être dosables simultanément sur un même polarogramme, les potentiels de pics (ou de demi-vague) doivent être éloignés d'au moins 100 mV (voir les pics de Pb, Cd et Tl par exemple). Par ailleurs, le domaine de polarisation (ou fenêtre de potentiel utilisable pour effectuer l'oxydo-réduction de composés dissous) des plus importantes électrodes utilisables en chimie analytique (Hg, Carbone vitreux, Pt) est de 1 à 2 V. Compte tenu du fait que, dans un mélange, les pics ne sont pas répartis de manière équidistante sur l'axe des potentiels, il en résulte qu'il est difficile de doser plus d'une dizaine d'éléments simultanément. En pratique, ce nombre se limite souvent à 5 ou 6;

– les différentes courbes de la figure 2 montrent également que la sélectivité des méthodes voltammétriques est grandement accrue si l'on utilise conjointement différentes techniques: alors que la polarographie ordinaire n'est pas assez sensible pour l'analyse du mélange de la figure 2, la polarographie à impulsions différentielles permet de doser sans ambiguïté le cadmium mais non les autres éléments dont les pics se recouvrent. Le recours à la polarographie alternative permet d'éliminer les interférences du bismuth, du nickel et du chrome et de doser Cu et Zn. L'utilisation de la polarographie inverse, avec un potentiel d'électrolyse tel que la réduction de Tl^+ soit très faible, permet l'analyse du plomb.

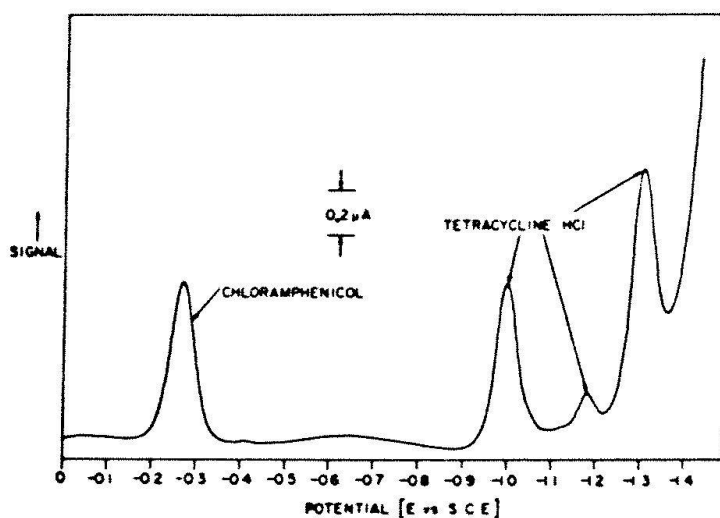
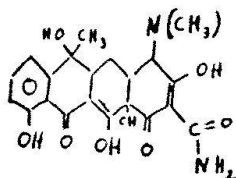
Le nombre des paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour influencer la sélectivité et la sensibilité des méthodes électrochimiques est extrêmement élevé. Par ailleurs, les potentiels d'oxydo-réduction peuvent encore être modifiés en introduisant, dans la solution, des agents complexants qui permettent de modifier la position relative des pics les uns par rapport aux autres.

Quoiqu'il en soit les différentes techniques voltammétriques ne doivent pas être consi-

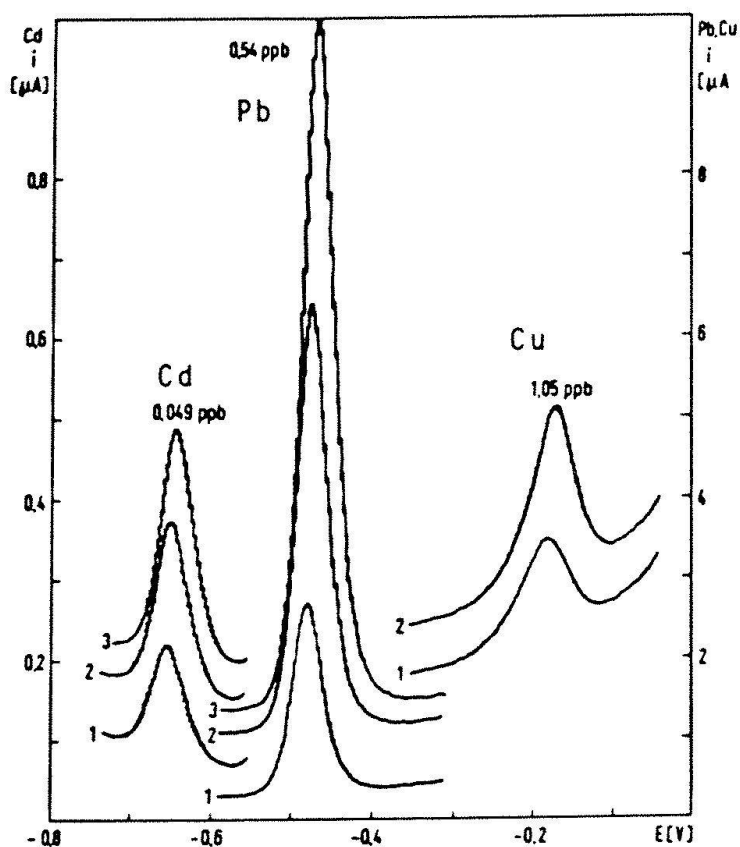
CHLORAMPHENICOL



TETRACYCLINE



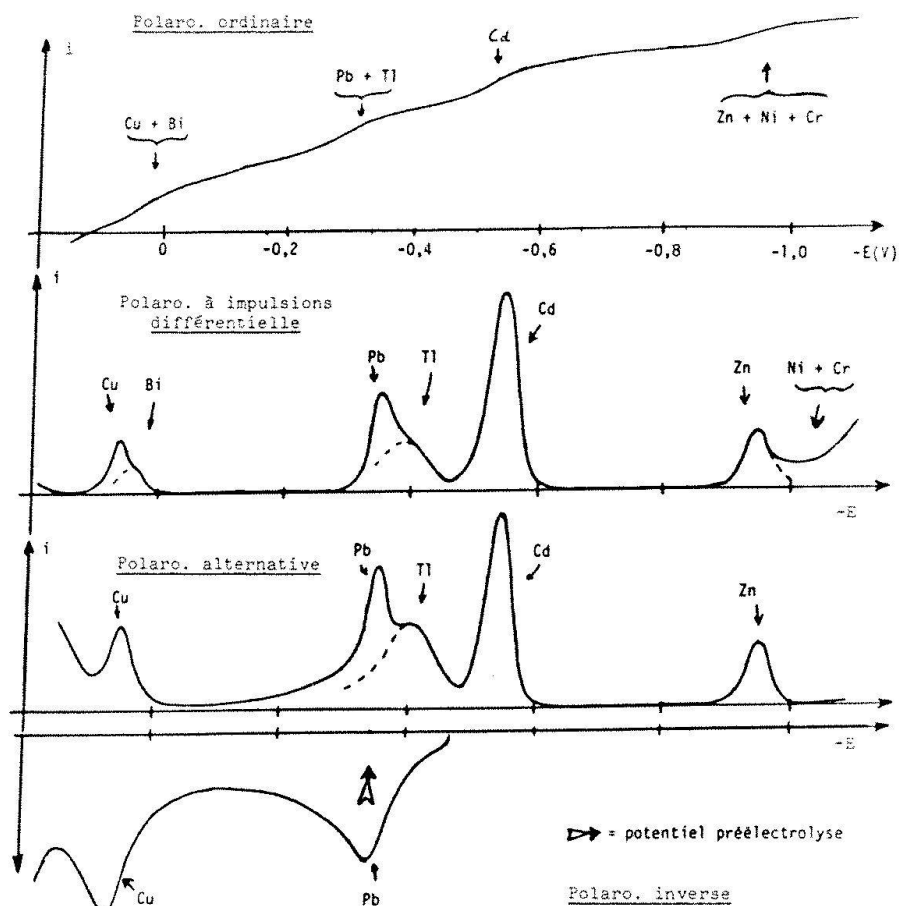
- a) Analyse d'un mélange d'antibiotiques (ref. 13)
(tampon acetate 0.1M, pH = 4)
polarographie à impulsions différentielle



- b) Analyse des métaux lourds dans l'eau potable de Jülich (ref. 12)
(DPASV : électrolyse 13 mn pour Cd et Pb
6 mn pour Cu)

Fig. 1. Exemples d'analyse de mélanges de composés: a) organiques, b) minéraux, par les méthodes polarographiques.
a) Chloramphénicol: 2.4 ppm; Tétracycline: 4.2 ppm; b) Cd(II): 0.049 ppb; Pb(II): 0.54 ppb; Cu: 1.05 ppb.

Fig. 2 Exemple d'utilisation conjointe de différentes techniques polarographiques pour l'analyse simultanée de 8 éléments minéraux. Concentration de chaque élément: 10^{-6} M.



dérées comme compétitives. Elles sont au contraire complémentaires, le passage de l'une à l'autre s'effectuant en général très simplement avec les appareils multifonctionnels actuels.

Sensibilité

Le Tableau 1 donne les caractéristiques de quelques-unes des techniques polarographiques les plus utiles en chimie analytique, leur limite de sensibilité, et le domaine de concentration dans lequel on observe une relation linéaire entre le courant mesuré et la concentration de l'élément analysé.

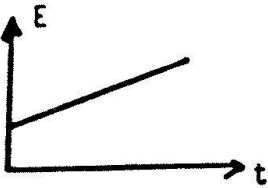
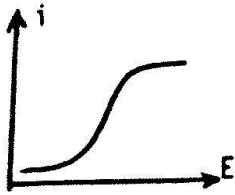
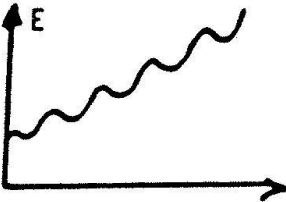
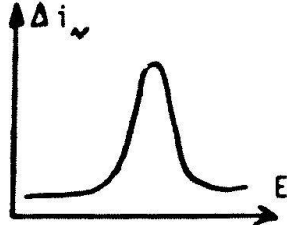
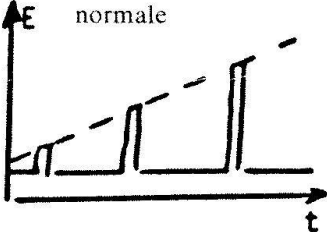
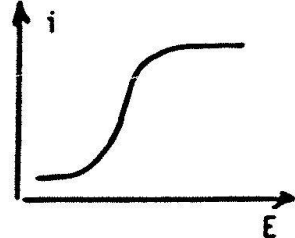
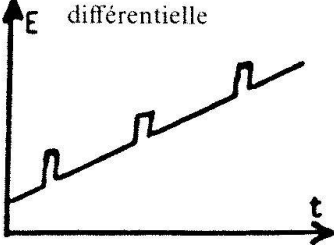
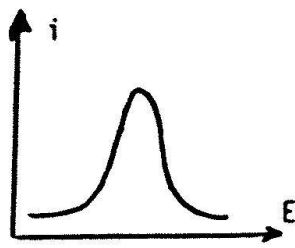
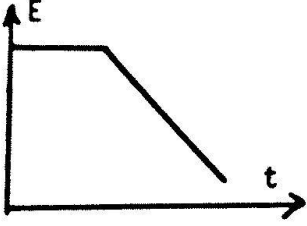
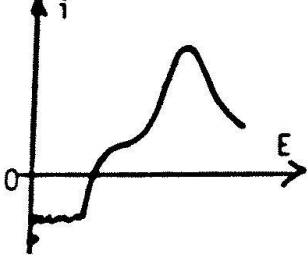
Dans certains cas particuliers, la combinaison de techniques comme la polarographie inverse et la polarographie à impulsions différentielles, ou l'utilisation de techniques particulières (électrode disque-anneau (1) polarographie inverse à deux électrodes indicatrices (2), «potentiometric stripping analysis» (3)) permet d'abaisser la limite de sensibilité à des valeurs aussi faibles que 10^{-10} M.

Il faut cependant noter qu'au-dessous de 10^{-8} M, les erreurs dues aux contaminations par l'air, les réactifs et la cellule de mesure deviennent les véritables facteurs limitant l'application pratique de ces méthodes.

La nature du composé étudié influence la sensibilité de la méthode par le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydo-réduction et par son coefficient de diffusion. Ces paramètres varient peu d'un ion métallique à l'autre et l'ordre de grandeur de la sensibilité d'une méthode varie donc peu avec la nature de l'élément.

Dans le cas de l'analyse des eaux, on peut montrer que, compte tenu des limites de sensibilité indiquées dans le Tableau 1 et des concentrations usuelles ou tolérables des métaux traces dans les eaux (4), les éléments de transition de la 1re série sont, en principe, mesurables par polarographie à impulsion différentielle par réduction directe, alors que les métaux b (Zn, Cd, Pb, Hg, Tl) ainsi que Cu sont dosables par polarographie inverse. Du point de vue de la sensibilité, les méthodes polarographiques sont donc applicables

Tab. 1. Caractéristiques de quelques-unes des méthodes électroanalytiques les plus courantes

Méthode	$E = f(t)$ imposé	$i = f(E)$ mesuré	Concentration M/l
Polaro. ordinaire			$10^{-5} - 10^{-2}$
Polaro. alternative			$10^{-6} - 10^{-2}$
Polaro. à impulsions			$10^{-7} - 10^{-3}$ (gouttes tombantes)
			$10^{-8} - 10^{-3}$ (gouttes tombantes) $10^{-10} - 10^{-3}$ (goutte pendue)
Polaro. inverse (goutte pendue)			$10^{-8} - 10^{-4}$

à un assez grand nombre d'éléments. Cependant, en pratique, on ne choisira les méthodes électrochimiques que si elles offrent un avantage par rapport à d'autres techniques. Le tableau 2 (5) compare les ordres de grandeur des sensibilités des méthodes polarographiques et des méthodes d'analyse par activation aux neutrons (NAA) et par absorption atomique (AA), pour l'analyse des éléments traces dans les eaux. Une telle comparaison est difficilement rigoureuse car

les conditions d'analyse ne sont pas les mêmes: en particulier une préconcentration est nécessaire par NAA et parfois utile par AA, alors qu'elle n'est jamais effectuée en polarographie. Compte tenu du fait que les manipulations pratiques sont souvent plus simples par AA, le Tableau 2 montre cependant que les méthodes voltammétriques sont réellement utiles, voire indispensables en analyse des eaux, pour les métaux b. Si l'on inclut dans une telle comparaison les électrodes à

Tab. 2. Comparaison des limites de sensibilité de trois méthodes différentes, utilisées dans leurs conditions optimum, pour l'analyse des eaux. (5)

(1) Après préconcentration d'un litre d'eau sur 0.1 g de résine. Flux d'activation: 10^{13} n/s.cm²

(2) Aucune préconcentration

* Absorption atomique sans flamme. Volume d'échantillon: 50 μ l

** Après préconcentration d'un litre d'échantillon.

Domaine de concentrations (μ g/l)	NAA(1)	Méthodes polarographiques (2)	Spectrométries d'absorption et émission atomique
$< 10^{-5}$	V, Mn, In, Hf, Au, Sm, Eu	-	-
$10^{-5} - 10^{-3}$	Al, Sc, As, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Hg, La, Gd	-	Hg**
$10^{-3} - 10^{-1}$	Mg, Cr, Co, Cu, Ge, Se, Cd, Te, Ce, U	Zn, Cd, In, Hg, Pb, Tl, Bi	Zn*, Ag*, Cd*
$10^{-1} - 10$	Ni, Zn	Mn, Cu, Ag, Sn,	Be*, Na*, Mg*, Al*, K*, Ca*, Cr*, Mn*, Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Ga*, As*, Se*, Sr*, Mo*, Sn*, Sb*, Te*, Au*, Tl*, Pb*, Yb*
10-1000	Ca	V, Cr, Fe, Co, Ni, As, Sb, Te	Li*, Si*, Sc, Ti*, V*, Ge, Rb, Tc*, Ru, Rh*, Pd, In*, Cs, Ba*, Ir, Pt, Bi*, Eu, Dy, Ho, Er, Tm

membrane, on peut constater que l'utilisation des méthodes électrochimiques pour la mesure des concentrations totales dans les eaux naturelles, peu ou non polluées, est véritablement avantageuse dans les cas suivants:

méthodes voltammétriques: Cu(II), Pb(II),

Tl(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), S(-II)

électrodes à membrane voltammétrique: O₂

électrodes à membrane potentiométrique: H⁺, F⁻, (Cl⁻)

Ainsi donc, lorsque seuls les critères de sensibilité et de simplicité sont envisagés, les applications des méthodes électrochimiques à l'analyse des eaux peuvent sembler restreintes. Cependant les principes de base des méthodes électroanalytiques leur confèrent deux avantages importants par rapport à beaucoup d'autres techniques:

- elles sont sensibles aux réactions chimiques subies en solution par les composés qui s'oxydent ou se réduisent à l'électrode. Elles

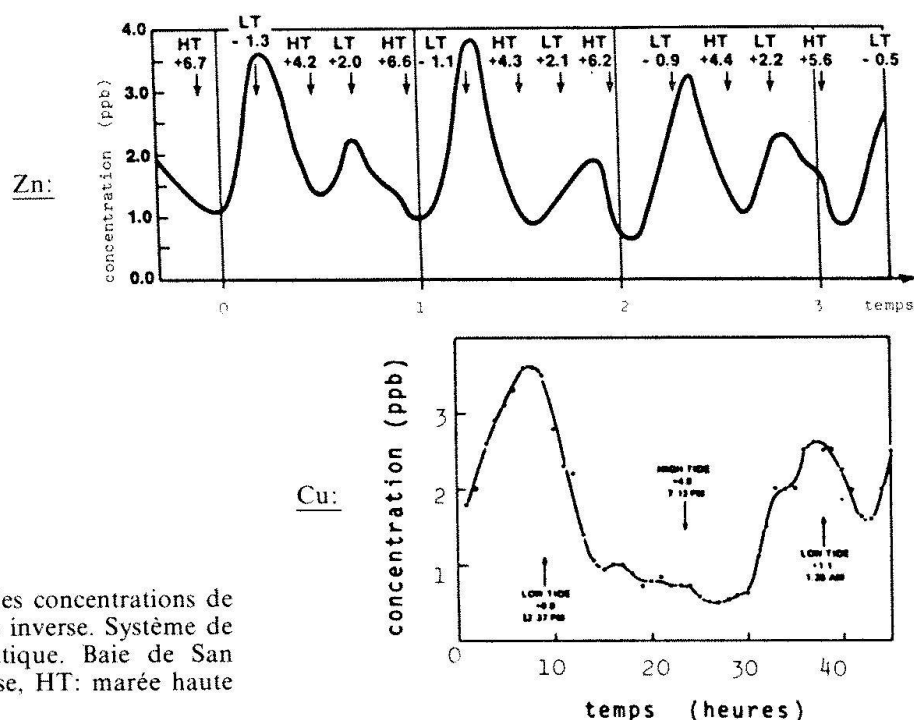


Fig. 3. Exemple d'enregistrement des concentrations de Cu(II) et Zn(II) par polarographie inverse. Système de prélèvement et d'analyse automatique. Baie de San Diego (Californie) LT: marée basse, HT: marée haute (ref. 6).

permettent donc de déterminer la nature et les propriétés des différentes formes chimiques d'un même élément dans son milieu (spéciation);

- elles peuvent être facilement adaptées pour effectuer des mesures en continu. Ceci est vrai non seulement pour les électrodes à membranes (O_2 , pH) pour lesquelles ces applications sont bien connues, mais également pour le dosage d'éléments en très faibles concentrations par polarographie inverse. La commande du système de prélèvement et du polarographe par un ordinateur on-line permet dans de tels cas de suivre automatiquement l'évolution d'une eau à intervalles rapprochés, pendant de longues périodes (fig. 3, (6)).

Mesure de spéciation et de réactivité des composés

Il est maintenant bien connu que la connaissance de la concentration totale des éléments dans un milieu n'est pas suffisante pour définir la qualité de ce milieu: encore faut-il connaître sous quelles formes se trouvent ces éléments et quelles sont leur réactivité. Les différentes toxicité des différentes formes du mercure sont bien connues. On sait également que la toxicité du cuivre pour le phytoplancton dépend essentiellement de la concentration de l'ion hydraté où encore, que seules certaines formes d'hydrolyse de Fe(III) sont actives dans le processus d'élimination de matières en suspension minérale par coagulation avec les hydroxydes de fer.

La figure 4 schématise les différentes formes sous lesquelles un même élément peut se trouver combiné, dans les eaux naturelles: l'ion libre, les complexes (souvent labiles) avec des composés organiques ou minéraux de faible poids moléculaire et les complexes (parfois inertes) avec les macromolécules forment le groupe des composés dissous, alors que le métal incorporé dans les organismes vivants ou adsorbé sur les particules en suspension constitue le groupe des composés particuliers.

Analyse des fractions «particulaires» et «dissoutes»

Pour la plupart des méthodes, la mesure de la concentration totale du métal dans cha-

cune de ces fractions nécessite au préalable d'effectuer leur séparation, par exemple par filtration. Cette procédure présente deux inconvénients importants:

- quelque soit la méthode de séparation choisie, la frontière entre les deux fractions est définie de manière arbitraire (par exemple par la porosité du filtre choisi) et n'est pas toujours en relation évidente avec des différences de propriétés physiques ou chimiques des composés dans les deux fractions;
- toute manipulation du milieu, même une simple filtration, peut perturber certains équilibres et fausser l'interprétation des résultats.

C'est l'un des avantages des méthodes électrochimiques de permettre d'effectuer des analyses in situ, sans modification du milieu. On peut ainsi analyser la fraction «dissoute» en présence des particules en suspension qui ne réagissent pas à l'électrode. En réalité, dans de telles conditions, les méthodes électrochimiques sont sensibles à toutes les formes électrochimiquement réactives, quelque soit leur taille. Même si cette fraction «électrochimiquement mesurable» ne correspond pas totalement à la fraction biologiquement réactive (par exemple: assimilable par les organismes), ou chimiquement réactive (par exemple: adsorbable sur les particules en suspension), elle s'en rapproche certainement davantage que des fractions définies sur la base de critères de tailles de particules. A titre d'exemples d'analyse de certaines formes chimiques particulières, sans modification du milieu, on peut citer les cas bien connus du dosage direct du CO_2 dans le sang par l'électrode au CO_2 , ou de la détermination des profils de O_2 , pH, voire de F^- , en fonction de la profondeur, dans les lacs ou les océans, au moyen des électrodes correspondantes. L'avantage des méthodes électrochimiques est également mis en évidence dans le cas des mesures de S(-II), Fe(II) et Mn(II) dans les couches profondes (hypolimnion), parfois anoxiques, de certains lacs (7). Compte tenu de la rapide oxydation de S(-II) et surtout de Fe(II) en présence d'oxygène toute manipulation du milieu, même simple, provoque généralement une contamination par l'air qui peut fausser considérablement l'interprétation des résultats. L'utilisation des méthodes voltamétriques évite ce problème en permettant d'effectuer ces analyses

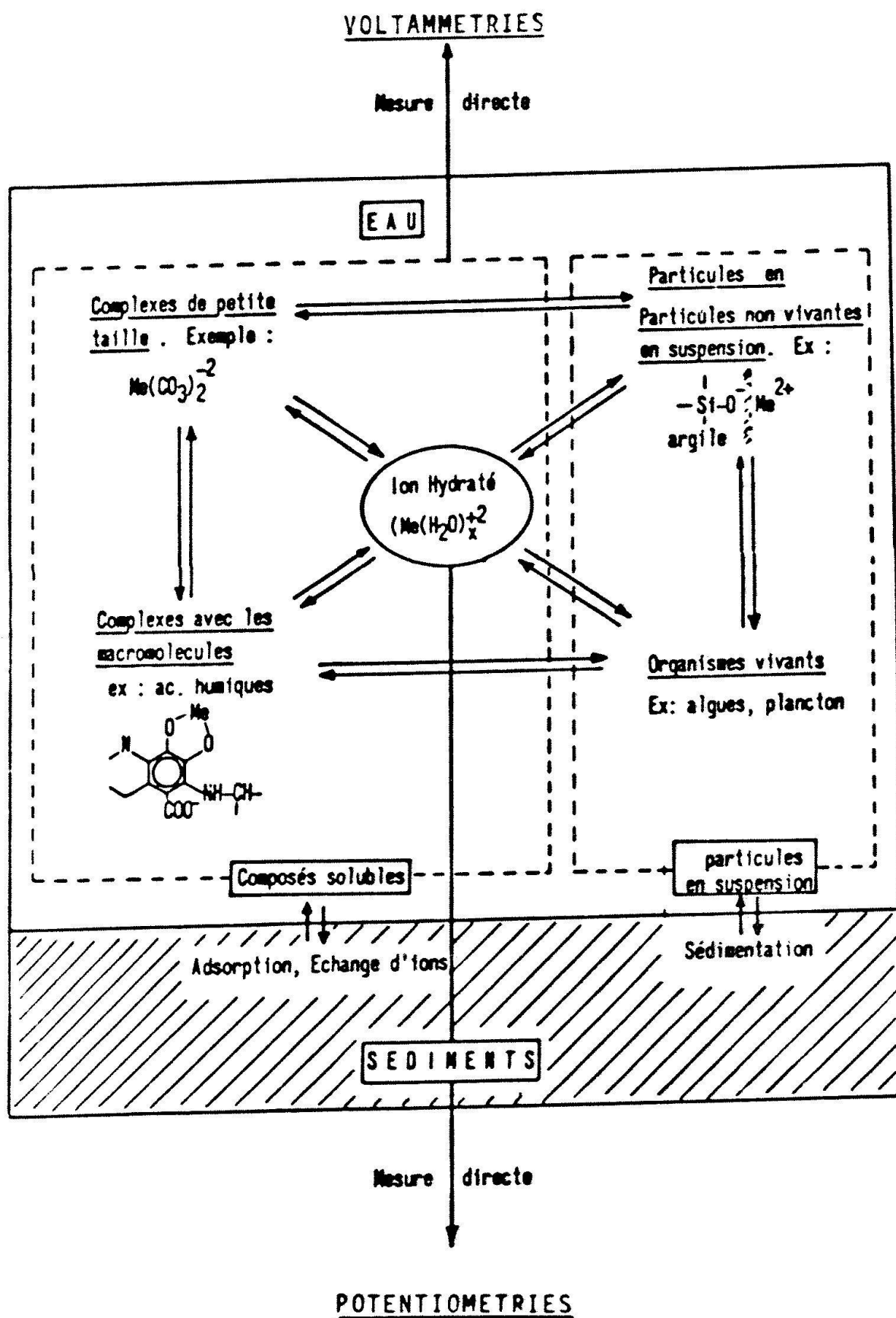


Fig. 4. Description schématique des différentes réactions auxquelles un ion métallique peut prendre part, dans une eau et des différentes formes sous lesquelles il peut se trouver (4).

(fig.5) sans qu'aucune modification du milieu ne soit nécessaire et en réduisant les risques de contamination par l'air au minimum grâce à l'utilisation d'une cellule polarographique reliée directement au système de prélèvement.

Réactivité moléculaire

Le comportement d'un élément dans un milieu donné dépend non seulement de la concentration de ses formes «réactives» mais également de la nature et de l'importance de cette réactivité. L'étude de la morphologie des courbes courant-potentiel permet de tirer des informations sur la nature des réactions

chimiques auxquelles l'élément participe ainsi que de déterminer certains des paramètres thermodynamiques et cinétiques qui caractérisent ces réactions (4, 8).

La figure 6, par exemple, montre l'évolution, en polarographie ordinaire, des courbes $i=f(E)$ de réduction d'un complexe du plomb lorsque ce complexe est, soit très facilement dissociable ($k_d \rightarrow \infty$), soit totalement inerte ($k_d \rightarrow 0$) et donc non réactif. De telles courbes permettent de déterminer la constante d'équilibre K et la constante cinétique k_d de dissociation du complexe à partir des modifications de potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, et de courant limite, i_l .

On a vu cependant que, dans les eaux natu-

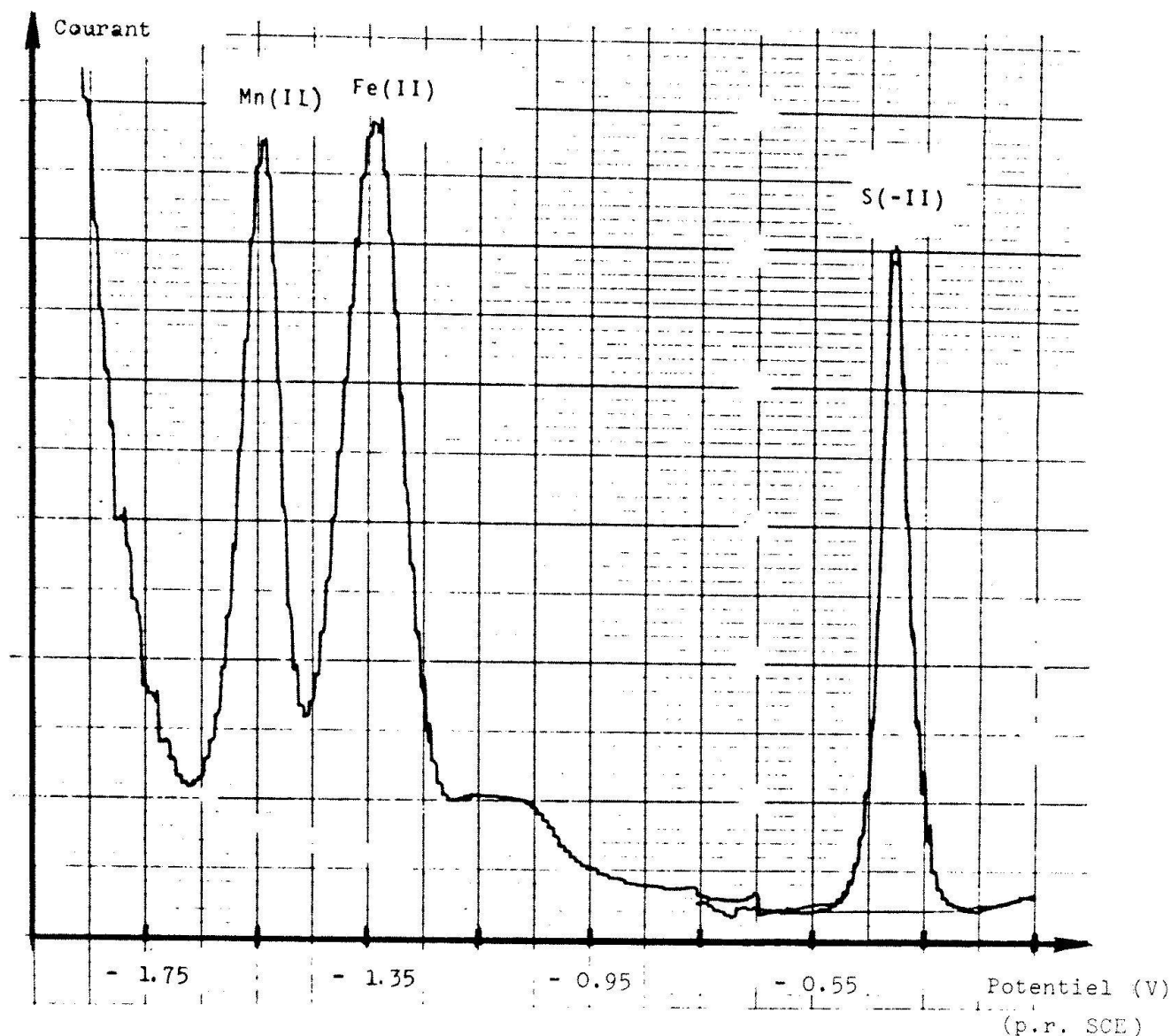


Fig. 5. Exemple de polarogramme obtenu lors du dosage de S(-II), Fe(II) et Mn(II) dans les eaux hypolimniques anoxyques, par polarographie à impulsions différentielle. Lac de Bret (VD): été 1980. Mn(II): $4 \cdot 10^{-5}$ M, Fe(II): $5 \cdot 10^{-5}$ M, S(-II): $3 \cdot 10^{-5}$ M.

relles, les concentrations totales des éléments réactifs sont loin d'être suffisamment élevées pour pouvoir utiliser la polarographie ordinaire. Il est donc nécessaire de développer des techniques permettant de mesurer les paramètres de réactivité à des concentrations très faibles. L'une des méthodes utilisables est appelée «Stripping polarography» (fig. 7, (9)).

Elle consiste à effectuer une série de polarographies inverses, à des potentiels de préélectrolyse qui varient progressivement (fig. 7a) du pied de la vague polarographique jusqu'à son plateau. En traçant les courants de pics ainsi obtenus (fig. 7b) en fonction du potentiel de préélectrolyse on peut construire une courbe (fig. 7c) de même type que celle obtenue en polarographie ordinaire, mais à des concentrations beaucoup plus faibles. L'évolution du potentiel de demi-vague en fonc-

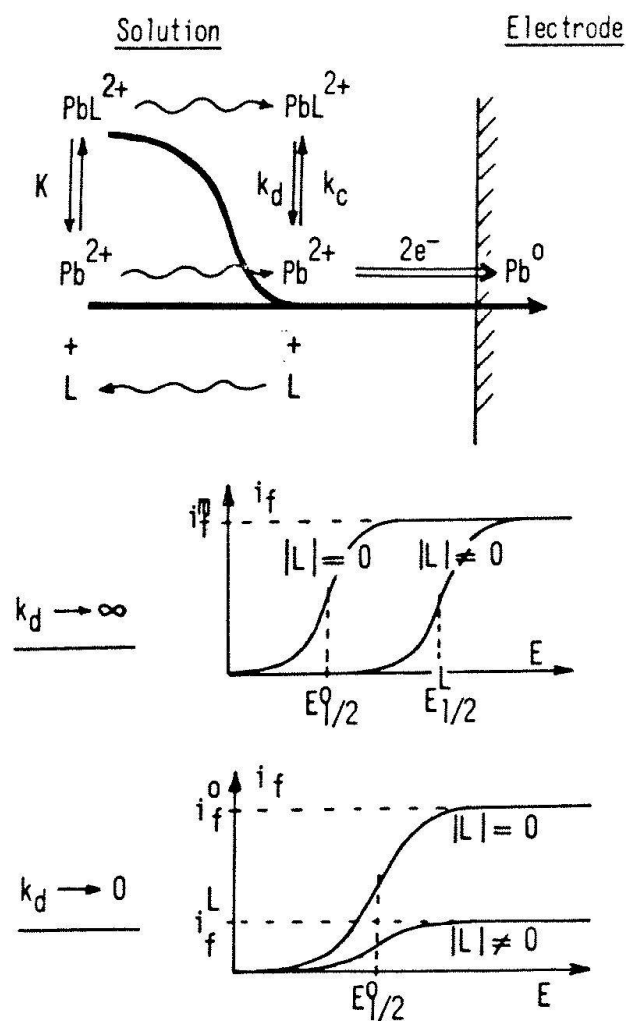


Fig. 6. Représentation schématique de l'évolution des courbes de polarographie ordinaire lors de la réduction d'un ion métallique en présence d'un ligand, L, formant un complexe labile ($k_d \rightarrow \infty$) ou inerte ($k_d \rightarrow 0$).

tion du pouvoir complexant du milieu (fig. 7d) permet de déterminer les constantes de complexes correspondantes. La figure 7 montre le cas de la détermination des constantes du $Pb(II)$ avec CO_3^{2-} à une concentration de $Pb(II)$ 10^{-9} M. Compte tenu du

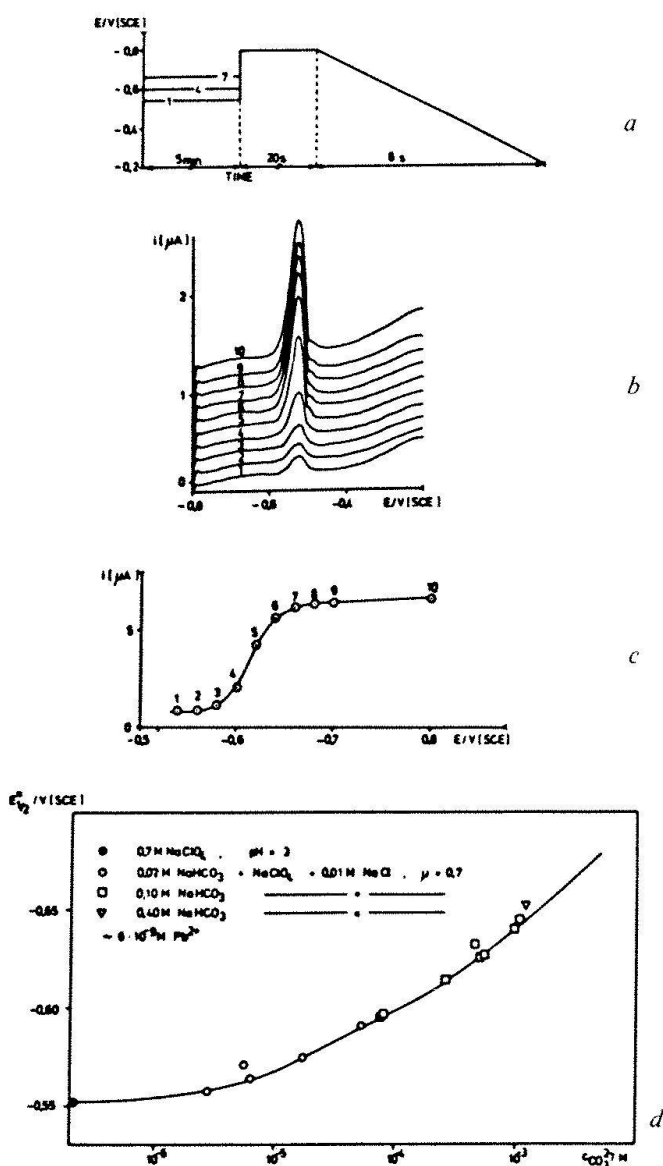


Fig. 7. Principe de la méthode de «Stripping polarography» pour l'étude de la spéciation des métaux traces dans les eaux. $Pb(II) = 6.10^{-9}$ M, $NaHCO_3$ 0.1 M, $NaClO_4$ 0.59 M, $NaCl$ 0.01 M, pH = 7 (9)

a) courbes potentiel-temps imposées à l'électrode
 b) courbes courant-potential obtenues
 c) polarogramme «reconstruit», en traçant les courants de pics, obtenus en b), en fonction du potentiel d'électrolyse imposé dans chaque cas
 d) Evolution du potentiel de demi-vague de polarogramme «reconstruit», en fonction de la teneur en CO_3^{2-} de la solution. $\bullet$: $NaClO_4$ 0.7 M, pH = 3; $\circ$: $NaHCO_3$ 0.02 M + $NaCl$ 0.01 M + $NaClO_4$ 0.63 M; $\square$: $NaHCO_3$ 0.1 M + $NaCl$ 0.01 M + $NaClO_4$ 0.59 M; $\triangle$: $NaHCO_3$ 0.4 M + $NaCl$ 0.01 M + $NaClO_4$ 0.29 M.

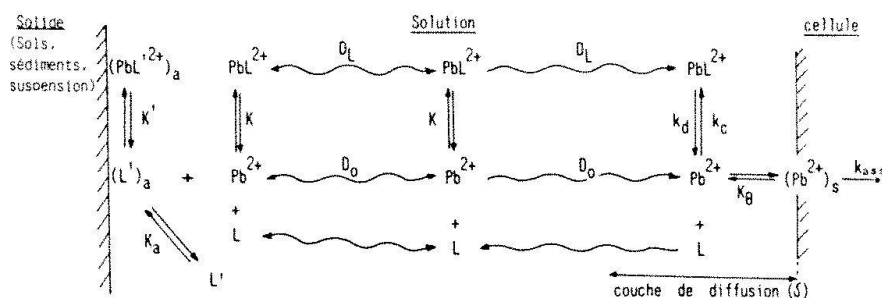


Fig. 8. Représentations schématiques des réactions auxquelles un ion métallique peut participer dans une eau, et des paramètres thermodynamiques et cinétiques qui influencent son comportement.

grand nombre de polarographies inverses à effectuer lorsqu'on utilise cette technique, on tend de plus en plus à effectuer ce genre d'études au moyen de systèmes automatiques commandés par des calculateurs on-line.

Il convient d'ajouter que la technique exposée ci-dessus n'est que l'une des méthodes de spéciation utilisable, et que, comme on l'a déjà mentionné au paragraphe I, il convient, ici aussi, de combiner le maximum de techniques polarographiques pour pouvoir interpréter les résultats avec un maximum de confiance (10).

Conclusion

La figure 8 représente quelques-unes des plus importantes réactions auxquelles un ion métallique peut participer dans un milieu naturel: complexation et diffusion en solution, adsorption sur les particules non vivantes et assimilation par les organismes vivants. Ce dernier processus engendre, vers la cellule, un flux continu d'ion métallique qui est contrôlé non seulement par les paramètres k_{ass} et K_{θ} , propres à l'organisme, mais aussi par la réactivité générale de l'ion dans son milieu. On a vu que les méthodes électrochimiques sont également sensibles à cette réactivité. Elles permettent donc d'obtenir des paramètres (en particulier D , K , k_d) qui sont directement utiles pour mieux comprendre les facteurs qui influencent l'assimilation des oligo-éléments par les organismes et donc leur croissance (11).

Il est certain que, dans les milieux naturels, la complexité des réactions qui se produisent à la surface des électrodes est souvent beaucoup plus grande que ne le laissent paraître les idées générales exposées ci-dessus (ex. 11) et qu'un travail important reste

donc à accomplir pour pouvoir utiliser de manière simple les techniques électrochimiques à des fins de spéciation. Il n'en reste pas moins que, compte tenu des grandes possibilités offertes par ces méthodes, elles sont certainement appelées à connaître un grand développement dans ce domaine.

Références

- (1) D. Laser, M. Ariel: *J. Electroanal. Chem.* **49**, 123 (1974).
- (2) A. Zirino, M.L. Healy: *Environ. Sci. Technol.* **6**(3), 243 (1972).
- (3) D. Jagner: *Anal. Chem.* **105**, 33-41 (1979).
- (4) J. Buffle: *Tribune du CEBEDEAU* 165-176 (Mai 1979).
- (5) J.P. Blanc, J. Buffle, S. Dogan, W. Haerdi: Poster au «8e Symposium sur la Chimie Analytique des Polluants», Genève (Avril 1978).
- (6) A. Zirino, S.H. Lieberman, C. Clavell: *Environmental Science and Technology* **12**(1), 73-79 (1978).
- (7) M. Davison: *Limnol. Oceanogr.* **22**, 746-752 (1977).
- (8) J. Buffle, F.L. Greter, G. Nembrini, J. Paul, W. Haerdi: *Z. Anal. Chem.* **282**, 339-350 (1976).
- (9) H.W. Nurnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Rasper, L. Sipos: *Z. Anal. Chem.* **282**, 357-367 (1976).
- (10) M. Whitfield, D.R. Turner: *ACS Symposium Series No 93*, E.A. Jenne Ed. American Chem. Soc. (1979).
- (11) F.L. Greter, J. Buffle, W. Haerdi: *J. Electroanal. Chem.* **101**, 211-29 (1979).
- (12) J. Buffle, F.L. Greter: *J. Electroanal. Chem.* **101**, 231-251 (1979).
- (13) P. Valenta, L. Mart, H.W. Nurnberg, M. Stoeppeler: *Vom Wasser* **48**, 89-110 (1977).
- (14) Princeton Applied Research Corp. Publication T-295A-10M-3/72-SP.

Adresse de l'auteur:

Dr. Jacques Buffle
Département de chimie minérale, analytique et appliquée
30, quai Ernest-Ansermet
CH-1211 Genève

Détermination simultanée de l'étain et d'autres éléments traces dans les milieux biologiques et dans les sédiments par polarographie inverse alternative

Selim Dogan, Werner Haerdi et Giorgio Nembrini

Introduction

Une technique pour la détermination simultanée de l'étain, du plomb et du cuivre dans les milieux biologiques (tissus végétaux et animaux) et dans les sédiments a été étudiée par polarographie inverse alternative en utilisant un électrolyte servant de support non aqueux (HCl 1 M dans le méthanol) (1, 2). La technique de minéralisation consiste en une digestion des échantillons au moyen d'un hydroxyde d'amine quarternaire (Lumatom®). La méthode permet de minimiser considérablement les difficultés rencontrées par rapport à une minéralisation par voie humide et convient bien à des analyses de routine avec un temps de digestion relativement rapide (3, 4).

Appareillage et conditions polarographiques

- Metrohm E 506 Polarecord utilisé pour effectuer les polarogrammes avec les accessoires Metrohm.
- Les conditions polarographiques sont les suivantes: Mode: ACT₁ (tast alternating current); amplitude: 10 mV; fréquence: 75 Hz; vitesse de balayage: 5 mV/sec; angle de phase: 0°; potentiel de pré-électrolyse: -0,8 V.
- Température: 20 °C
- Surface de la goutte de mercure: 2,2 mm²
- Electrode de référence: Ag/AgCl/KCl saturé//KNO₃ 0,1 M
- Contre électrode: fil de platine
- Temps de pré-électrolyse: 1 min. avec agitation plus 15 sec. sans agitation.

Réactifs

- Lumatom®: agent de digestion contenant un hydroxyde d'amine quaternaire dans

de l'alcool iso-propylique (fournisseur: H. Kürner, D-6451 Neuberg).

- Electrolyte support: HCl 1 M dans du méthanol (suprapur Merck) plus 2,5% (w/v) de Lumatom®.

Toutes les déterminations sont effectuées dans ce milieu.

Préparation des échantillons

Dans un petit tube en verre, 20-200 mg d'échantillons avec 1 ml de Lumatom® sont chauffés à 50 °C pendant 3 h ou plus. Ensuite, 0,1 ml de la solution ainsi obtenue (si nécessaire après dilution avec HCl 1 M dans le méthanol) est introduite, pour analyse, dans la cellule polarographique contenant 4 ml d'électrolyte support (désoxygénation avec N₂ pendant 3-4 min.). Les solutions standards sont préparées avec HCl 1 M dans le méthanol.

Résultats et discussion

Sur la figure 1, les polarogrammes typiques obtenus par polarographie inverse alternative sont représentés pour différentes concentrations de chaque ion.

Nous avons observé que:

- a) les pics de redissolution anodique sont aux mêmes potentiels en présence et en absence de Lumatom®, soit: -0,56 V pour Sn, -0,47 V pour Pb et -0,34 V pour Cu.
- b) La présence de Lumatom® augmente la sensibilité du courant anodique pour l'étain et pour le cuivre (3). Pour 2,5% de Lumatom® le courant est environ 3 fois plus élevé. Par contre, dans le cas du plomb, on n'obtient qu'une très faible augmentation du courant en fonction du pourcentage de Lumatom®.

c) En fonction du temps de pré-électrolyse, le courant anodique pour les 3 ions, passe par un maximum aux environs de 3 min. Par la suite, une diminution du courant due aux phénomènes d'adsorption d'un composant actif du Lumatom® sur la goutte de mercure est observée.

d) On obtient une bonne linéarité pour les concentrations que nous avons étudiées, soit, entre 1 et 100 ppb. La limite de sensibilité est de 1 ppb avec 1 min. de pré-électrolyse.

Applications

Nous avons appliqué la méthode à la détermination de Pb et Cu dans les sédiments et dans les tissus biologiques (végétaux, animaux) et de Sn dans les jus de fruits en boîte (4). Toutes les déterminations sont réalisées avec la méthode d'ajouts standards.

Des analyses effectuées sur différents échantillons du Bureau National des Standards de Washington (NBS; feuilles d'arbres fruitiers SRM 1571, foie de bœuf SRM 1577 et sédiments de rivières SRM 1645) nous ont donné des résultats qui sont en très bon accord avec ceux certifiés.

Remarque: Bien que la cellulose et les composants inorganiques des sédiments (dans le cas des plantes et des sédiments) ne soient pas solubilisés avec les Lumatom®, les résultats obtenus pour les échantillons NBS montrent que les ions en question passent dans la solution finale après la digestion.

Conclusion

L'utilisation du Lumatom® dans les techniques polarographiques constitue une approche très originale pour les analyses de routine. Avec le Lumatom® l'avantage consiste en ce que la digestion ne nécessite aucun autre réactif, ce qui élimine toute erreur de contamination, et ceci pour un temps de digestion relativement court.

D'autre part on peut, sans compliquer la méthode et en présence de molécules organiques, analyser par polarographie l'étain, le plomb et le cuivre dans les échantillons «environnementaux» qui sont des milieux assez complexes.

Références

- (1) L. Metzger, G.G. Willems and R. Neeb: Untersuchungen zur electrochemischen Simultanbestimmung von Blei und Zinn. III - Inversvoltammetrische Simultanbestimmung von Blei und Zinn in salzsaurer methanolischer Grundlösung ohne Lösungswechsel. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 293, 16-17 (1978).
- (2) L. Metzger, G.G. Willems and R. Neeb: Untersuchungen zur electrochemischen Simultanbestimmung von Blei und Zinn. II - Polarographische Bestimmung des Bleis neben Zinn bei tieferen Temperaturen. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 292, 20-22 (1978).

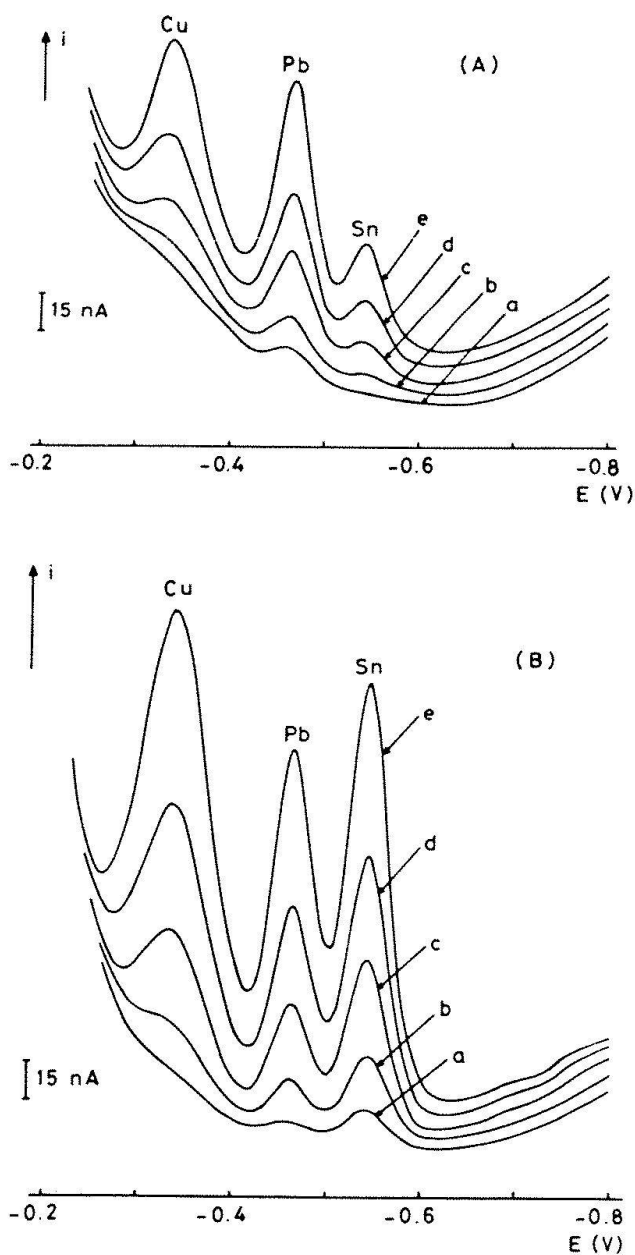


Fig. 1. Polarogrammes typiques obtenus par polarographie inverse alternative. Temps de pré-électrolyse: 1 min. Concentration de Sn, Pb et Cu: a) blanc, b) 2 ppb, c) 4 ppb, d) 10 ppb, e) 20 ppb. (A) en absence de Lumatom®; (B) en présence de 2,5% (poids/volume) de Lumatom®.

- (3) G. Nembrini, S. Dogan and W. Haerdi: Simultaneous determination of tin, lead and copper in biological samples by AC polarography. *Anal. Lett.*, *13* (A11), 947-957 (1980).
- (4) S. Dogan, G. Nembrini and W. Haerdi: A novel approach for determination of tin, lead and copper in biological samples and sediments by alternating current anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, *130*, 385-390 (1981).

Adresse des auteurs:

Selim Dogan
Werner Haerdi
Giorgio Nembrini
Département de Chimie minérale, analytique
et appliquée
30, quai Ernest-Ansermet
CH-1211 Genève 4

Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen*

Hans Siegenthaler und Jürg Reust

Bei der inversvoltammetrischen Bestimmung reduzierbarer Metallionen Me^{z+} in semiinfiniten Elektrolytphase erfasst der primäre Anreicherungsschritt auch in Gegenwart konvektiver Transportkomponenten (gerührte Elektrolytphase, rotierende Elektrode) lediglich einen kleinen Teil der gesamthaft im Probevolumen vorhandenen Metallionen, dessen exakte Kenntnis auf theoretischer Grundlage die Festlegung eines wohldefinierten Transportmodells mit bekanntem konvektivem Diffusionsverhalten voraussetzt und in der Regel für einen gegebenen Konzentrationsbereich nur über einen experimentellen Eichprozess zugänglich ist. Damit bedingen die gängigen inversvoltammetrischen Verfahren ungeachtet der Polarisationsdynamik der nachfolgenden Faraday'schen Metallaufösung in jedem Fall eine Eichkombination mit Standardlösungen vergleichbarer und exakt bekannter Konzentration in Form geeigneter Standard-Additionstechniken.

Demgegenüber erfordert eine eichunabhängige *inversvoltammetrische Absolutbestimmung* den vollständigen elektrochemischen Umsatz der gesamten im Probevolumen vorhandenen und von der konvektiven Diffusionskinetik des Transportmodells unabhängigen Menge an Me^{z+} . Dies gelingt in coulometrischen Durchflusszellen, bei denen das vom Elektrolyten durchströmte Elektrodenkompartiment in Diffusionsrichtung auf die Grössenordnung elektrochemischer Diffusionsschichten beschränkt wird. Dadurch kann der Zeitbedarf für den diffusiven Stofftransport auf den Bereich von Bruchteilen von Sekunden gesenkt, und damit in einem ausreichend langsam durchflossenen System die vollständige Auselektrolyse der elektroaktiven Komponente aus dem strömenden Elektrolyten (in der Folge als coulometrische Zellfunktion bezeichnet) erzielt werden. Bei der experimentellen Verwirklichung solcher

Zellen erweisen sich neben der Verwendung durchströmter poröser Elektrodenmatrices *Dünnschicht-Durchflusszellen* mit einem einzigen, geometrisch wohldefinierten durchflossenen Elektrodenkompartiment als besonders attraktiv, da ihre einfache Zell- und Elektrodengeometrie in vielen Fällen die theoretisch fundierte Festlegung der coulometrischen Zellfunktion ermöglicht und eine reproduzierbare Erneuerung der Elektrodenoberfläche erlaubt. An dieser Stelle soll eine experimentelle Anwendung solcher Zellen zur inversvoltammetrischen Absolutbestimmung reversibel reduzierbarer Metallionen dargelegt werden, die auf folgendem Prinzip beruht.

Funktionsprinzip und Eigenschaften der Methode

Die Funktionsweise ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Eine Dünnschicht DS (Abb. 1a) der begrenzten Dicke $\delta \lesssim 10^{-2}$ cm wird mit konstanter Volumendurchflussrate $J = dV/dt$ von einer in der Folge als Trägerelektrolyt bezeichneten Leitelektrolytphase KX durchströmt. In die Wand der Dünnschicht sind in Strömungsrichtung hintereinander zwei potentialkontrollierte Filmelektroden D und F der mit δ vergleichbaren Filmdicke δ' eingebaut, an denen durch richtige Wahl von J und δ ein coulometrisches Transportregime aufrechterhalten werde.

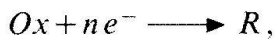
In einer ersten *Sammelphase* $t_0 \leq t < t_s$ (Abb. 1b) wird bei (bezüglich des zu bestimmenden Metallsystems) sehr negativem Potential $E_c \rightarrow -\infty$ der beiden Elektroden mit Hilfe einer Dosiervorrichtung DV ein endliches Volumen V_s der Probelösung unbekannter Konzentration $C_{Me^{z+}}$ in das Durchflusssystem eindosiert und durch den Träger-

* Kurzfassung

elektrolyten in die Dünnschicht transferiert, wo die Metallionen am *Detektor* D auf Grund der coulometrischen Zellfunktion gemäss



vollständig zum Metall reduziert und in die Filmphase überführt werden. Ein allfällig im Probenraum vorhandener Redoxreaktant *Ox* wird am Detektor zur löslichen Spezies *R* reduziert,



die nach kurzer Zeit aus der Dünnschicht eluiert ist, wogegen die gesamte dosierte Menge

$$\Delta N_{Me^{z+}} = V_s \cdot C_{Me^{z+}}$$

der Metallionen als Legierungsphase

$$\Delta N_{Me} = \Delta N_{Me^{z+}}$$

vollständig im Detektorfilm verbleibt (Abb. 1c).

In der anschliessenden *Auflösephase* $t_s \leq t \leq t_e$ (Abb. 1d) wird die abgeschiedene Metallmenge ΔN_{Me} durch lineare anodische Polarisation des Detektors entsprechend



auf Grund der geringen Filmdicke δ' quantitativ aus der Filmphase in die Elektrolyt-Dünnschicht aufgelöst und coulometrisch ermittelt. Dies geschieht in den hier dargestellten Messungen bei ausgeschalteter Durchflussrate *J* durch direkte Bestimmung der am Detektor umgesetzten Ladung (Abb. 1d)

$$\Delta Q_D = \int_{t_s}^{t_e} i_D(t) \cdot dt,$$

wobei die *Fängerelektrode* F als elektrochemische Abschirmung allfälliger aus der Aussenlösung rückdiffundierender reduzierbarer Spezies fungiert. Aus dem Stromintegral ΔQ_D kann sodann die unbekannte Konzentration $C_{Me^{z+}}$ bei bekannter Ladungsstöchiometrie *z* und gegebenem Probevolumen V_s gemäss

$$C_{Me^{z+}} = \frac{\Delta Q_D}{z F V_s}$$

eichfrei ermittelt werden.

Die als *Voraussetzung* für das Verfahren neben der definierten Ladungsstöchiometrie des Metallumsatzes geforderten coulometrischen Transportbedingungen sind bei einfacher Transportraum- und Elektrodengeometrie, z. B. in zylindrischen Transporträumen oder in longitudinal oder radial durchströmten Dünnschichten mit planparallelen Wän-

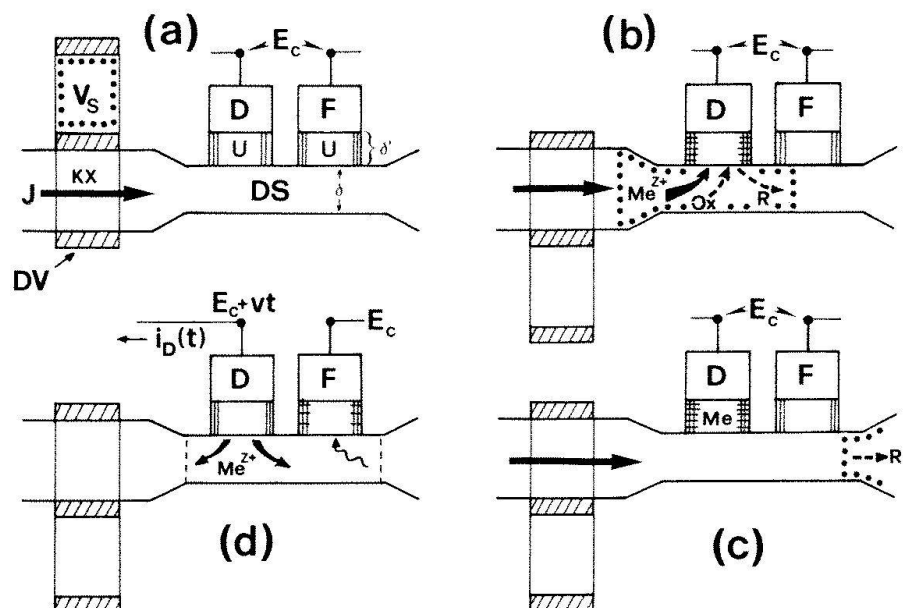


Abb. 1. Funktionsprinzip der coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle zur Metallbestimmung. Erklärungen im Text.

den, theoretisch eruiert. So wurden die in der Folge gezeigten experimentellen Messungen in einer radialsymmetrischen Dünnschicht mit zentraler Eintrittsöffnung und ringförmigen, konzentrischen Elektroden vorgenommen, deren konvektiv-diffusives Transportverhalten unter bestimmten Voraussetzungen einer rechnerischen Ermittlung sehr genau zugänglich ist und die Festlegung der coulometrischen Zellfunktion in guter Übereinstimmung mit experimentellen Tests zulässt.

Als Hauptvorteil der beschriebenen Messtechnik ist einmal die *Eichfreiheit* zu erwähnen. Daneben fällt jedoch auch der Umstand ins Gewicht, dass der coulometrische Bestimmungsschritt durch reduzierbare lösliche Komponenten wie z.B. Sauerstoff nicht beeinflusst wird, sofern deren eluierbare Reduktionsprodukte nicht während der Sammelphase einen Teil der Metallionen durch starke Komplexbildung oder Ausfällung maskieren. Damit gestattet das Verfahren nicht nur die Eindosierung nichtentlüfteter Probelösungen, sondern beispielsweise auch die Analyse von Proben, deren direkte inversvoltammetrische Bestimmung in semiinfiniten Zellen während der anodischen Metallauflösung durch adsorptive Ladungsumsätze löslicher Fremdkomponenten verfälscht wird. Andererseits stellt das den Dünnschichtmethoden inhärente hohe Flächen-Volumen-Verhältnis des Elektrodenkompartements hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Wand- und Elektrodenmaterialien zur Verhinderung probenfremder Kontamination des Systems.

Zur Abschätzung der unteren *Nachweisgrenze* kann von der Überlegung ausgegangen werden, dass pro cm^2 Detektoroberfläche eine abgeschiedene Metallmenge der Größenordnung $\Delta N_{\text{Me}} \approx 10^{-12}$ Mol (entsprechend ca. 0,1% einer Monoschicht) signalmässig noch ausreichend genau erfasst werden kann. Durch Dosierung genügend grosser Probenvolumina sollte es demnach möglich sein, die Nachweisgrenze des Verfahrens in den Bereich subnanomolarer Konzentrationen zu legen, sofern die Stabilität derart gering konzentrierter Probelösungen während des Transports zwischen Dosierstelle und Detektor durch Wahl geeigneter Ionenmedia innerhalb der dosierten Probe aufrechterhalten, und der Grundstrom mittels optimaler Detektor-

substrate möglichst klein gehalten werden kann.

Testbestimmungen von Pb^{2+} und Tl^+

Zur experimentellen Prüfung der Messtechnik wurden Testbestimmungen von Pb^{2+} - und Tl^+ -Standardlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 10 ppb und 10 ppm durchgeführt. Dazu wurden konzentrierte Stammlösungen mit 10^{-2} M HClO_4 oder HCl auf die entsprechende Endkonzentration verdünnt. Nichtentlüftete Probenvolumina in der Größenordnung $V_s \approx 100 \mu\text{l}$ wurden sodann in einer coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle der vorgängig erwähnten radialen Transportraumgeometrie eindosiert und an einem amalgamierten Ag-Detektor aus elektrolysiert. Als Trägerelektrolyt gelangte eine entlüftete Lösung von 10^{-2} M $\text{NaClO}_4 + 10^{-2}$ M HClO_4 in suprapur-Qualität zur Anwendung, die mit Durchflussraten der Größenordnung $J \approx 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$ durch die Zelle gepumpt wurde. Vor und nach jeder Meßserie wurde als Blindbestimmung ein analoges Volumen des metallfreien für die Probelösungen verwendeten Leitelektrolyten unentlüftet eindosiert und das bei anodischer Polarisation gemessene Stromsignal zur Grundstromextrapolation bei der coulometrischen Probenauswertung verwendet. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Testbestimmungen von Pb^{2+} und Tl^+

Trägerelektrolyt: 10^{-2} M $\text{NaClO}_4 + 10^{-2}$ M HClO_4			
Probe ($V_s = 103 \mu\text{l}$)	$C_{\text{Me}^{2+}}$ (ppb)		
Me^{2+}	Ionenmedium	Vorgabe*	Bestimmung**
Pb^{2+}	10^{-2} M HClO_4	10000	10245
		1000	990
		200	198
		100	98.1
		50	49.3
Pb^{2+}	10^{-2} M HCl	10	9.71
Tl^+	10^{-2} M HClO_4	164	162
		82	79.7
		41	40.3
$\text{Pb}^{2+}/\text{Tl}^+$	10^{-2} M HClO_4	50/41	48.8/40.8

* Fehler = max. $\pm 2\%$.

** Mittelwerte aus max. 4 Bestimmungen (Streuung $< 5\%$)

Die Messergebnisse zeigen für die perchlorathaltigen Proben im Konzentrationsbereich zwischen 10 ppm und ca. 50 ppb eine sehr gute Übereinstimmung mit den vorgegebenen Konzentrationswerten. Unterhalb dieses Bereichs treten sowohl bei Pb^{2+} wie bei Tl^+ grössere Schwankungen in den Resultaten auf. Wechselt man jedoch bei den bleihaltigen Proben auf HCl als Ionenmedium, so kann die Konzentrationsermittlung bei gleichbleibenden Dosiervolumina leicht auf den Bereich weniger ppb erweitert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Konzentration hochverdünnter Proben unterhalb ca. 40 ppb in bestimmten Elektrolytmedien vermutlich durch Wandreaktionen der Metallkomponente (z.B. Adsorption und/oder Komplexbildung) innerhalb der Dosierstrecke verändert werden kann, die jedoch durch Wahl geeigneter (evtl. leicht komplexierender) Ionenmedien unterdrückt werden können. Analoge Versuche beim Tl^+ stehen noch aus.

Aus den tabellierten Resultaten für die Bestimmung binärer Pb^{2+} -/ Tl^+ -Mischproben geht hervor, dass die coulometrische Durchfluss-Dünnschichttechnik ebenfalls die simultane Absolutbestimmung multipler Metallsysteme gestattet. Eine ausreichende Präzision der hier beschriebenen Methode setzt allerdings eine genügende Separation der betreffenden Formalpotentiale in der Größenordnung von ca. 100 mV voraus und impliziert zudem bei gegebenem Filmsubstrat in Analogie zu den semiinfiniten Techniken eine Überprüfung der zu bestimmenden Mischsysteme auf die allfällige Bildung stabiler intermetallischer Phasen. Als besonders leistungsfähig dürften sich hier Varianten mit mehreren Detektoren unterschiedlicher potentialkontrollierter Systemselektivität erweisen.

Schlussfolgerungen

Die diskutierte Messmethode gestattet in ihrer gegenwärtigen experimentellen Ausführung die eichfreie Bestimmung von Pb^{2+} und Tl^+ innerhalb eines Konzentrationsbereichs zwischen einer (je nach Ionenmedium der Probelösung) variierenden unteren Grenze von ca. 2–50 ppb und einer Grenzkonzentration oberhalb 10 ppm, deren Größenordnung u.a. durch die beschränkte Legierungsfähigkeit der Detektor-Filmphase bestimmt wird. Innerhalb dieser Grenzen empfiehlt sich die Methode beispielsweise zur präzisen Analyse oder Einstellung von Eichstandardlösungen. Daneben lassen jedoch erste Versuche mit der direkten Eindosierung von Trinkwasserproben den Schluss zu, dass die Methode auch zur Pb^{2+} - und Tl^+ -Bestimmung in natürlichen Proben beigezogen werden kann. Entsprechende systematische Untersuchungen, in Kombination mit einer Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit durch Dosierung grösserer Volumina geeignet stabilisierter Probelösungen sowie der Verwendung anderer Detektorsubstrate, sind im Gange und umfassen auch den Einbezug zusätzlicher metallischer Systeme.

Adresse der Autoren:

Hans Siegenthaler und Jürg Reust
Institut für anorganische Chemie
Freiestrasse 3
CH-3000 Bern

Fortschritte in der Entwicklung mikroprozessorgesteuerter Polarographen

Karl Kaempff, Hans Kobler, Peter Rach und Geoffrey C. Barker

Die steigende Bedeutung der Polarographie als spurenanalytische Bestimmungsmethode für toxische Schwermetalle beruht auf der in der praktischen Bewährung ausgewiesenen grossen Genauigkeit und Richtigkeit dieser klassischen Spurenmethode. Ein weiterer Grund für die Renaissance und Vitalität der Polarographie bilden die weit vorgeschobenen Bestimmungsgrenzen, die Möglichkeit der Multielementanalyse und das sehr günstige Leistung/Preis-Verhältnis.

Quecksilberkapillarelektroden bilden das zentrale Element der polarographischen Apparatur. Ihre Konstruktion wurde durch moderne Erkenntnisse entscheidend verbessert. Für analytische Zwecke unterscheidet man heute die tropfende, die statische und die stationäre Quecksilberelektrode. Jede der erwähnten Elektroden hat ihre speziellen Vorzüge und kann nicht vollständig durch eine andere Art ersetzt werden.

Spannungsquelle und Stromverstärker werden bei neuesten polarographischen Messgeräten weiterhin aus analogen Schaltkreisen aufgebaut. Sie haben aber den gestiegenen Ansprüchen an Signal/Noise-Verhältnis und dynamischen Messbereichen zu entsprechen. Die digitale elektronische Technik, eingesetzt für die Acquisition, Speicherung, Verarbeitung und Auswertung der Daten, lässt keine neuen oder gar revolutionären Ergebnisse bei den bekannten polarographischen Techniken erwarten. Die neue Technologie

kann aber zur Automatisierung und Vereinfachung der Polarographie beitragen, sei es in der Routineanalytik oder bei elektroanalytischen Studien. Es wird so die dynamische und präzise Kontrolle der vielfältigen Einzelvorgänge in polarographischen Messprogrammen möglich, die dem Ausdruck von Daten in graphischer oder numerischer Form vorausgehen. Neben den Vorteilen der Automation sind aber auch ein Gewinn im Signal-zu-Störsignal-Verhältnis sowie Einfachheit in der Bedienung und der Handhabung des Gerätes zu erwarten.

Durch gesteigerte Ansprüche an die Qualität der Analogelektronik mit sorgfältiger Verknüpfung und sinnvollem Einsatz der digitalen Technik und der richtig gewählten, perfekt funktionierenden Elektrode kann nicht nur die Mechanisierung und Automatisierung der Polarographie, sondern auch ein echter Gewinn in der Messqualität resultieren.

Adresse der Autoren:

Karl Kaempff
Hans Kobler
Peter Rach
Metrohm AG
Oberdorfstrasse 68
CH-9100 Herisau

Geoffrey C. Barker
University of Bristol

Einsatzbereich der elektrochemischen Detektion in der HPLC

Jörg Frank

In der HPLC werden heute für empfindliche Messungen vor allem UV-, Fluoreszenz- oder elektrochemische Detektoren (ELCD) angewendet (1). Es handelt sich dabei um selektive Detektionsverfahren (2), welche auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften der in der mobilen Phase gelösten Komponenten ansprechen. Innerhalb der verschiedenen elektrochemischen Verfahren hat sich besonders die amperometrische Detektion als sehr empfindliche Nachweismethode bewährt (3).

Sie wird heute vor allem dazu benützt, leicht oxidierbare organische Verbindungen im ng- und pg-Bereich zu detektieren. Das sind oft auch die Verbindungen, welche durch UV-Detektoren nicht im unteren ng-Bereich und fluorimetrisch nur über Derivatisierungen bestimmbar sind.

Das Funktionsprinzip des amperometrischen Reaktionsdetektors ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die mobile Phase, welche eine gewisse elektrische Leitfähigkeit (ca. 1 bis 10 mS/cm) aufweisen muss, strömt an einer Arbeitselektrode mit konstantem Elektrodenpotential vorbei. Dieses wird gegenüber einer Bezugs-elektrode (RE) konstant gehalten. Der durch die Oxidation einer Substanz fließende Strom wird über eine Hilfelektro-

de (AE) abgeleitet, verstärkt und als Stromstärke in Funktion der Zeit in einem Chromatogramm aufgezeichnet.

Das Signal ist von verschiedenen Parametern abhängig: der Polarisationsspannung (U), der Temperatur (T) und der Fließgeschwindigkeit (F_c) der mobilen Phase sowie dem Reaktionsmilieu, das durch die Zusammensetzung des Eluenten bestimmt wird.

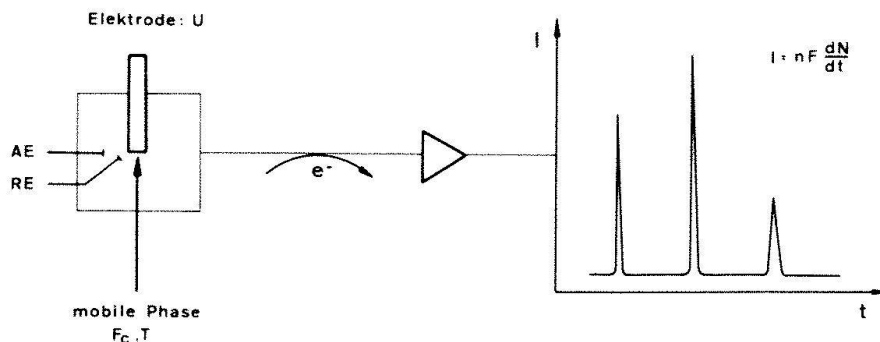
Als Sensormaterial in der Arbeitselektrode wird heute vor allem glasartiger Kohlenstoff (Glassy Carbon) verwendet, der gute elektrochemische Eigenschaften (Potentialbereich in der ELCD ca. -800 mV bis +1200 mV) und chemische Beständigkeit aufweist (4).

Das Detektorsignal ist der transportierten Stoffmenge pro Zeiteinheit in einem grossen Konzentrationsbereich proportional (Abb. 2). Die Nachweisgrenzen liegen bei günstigen Bedingungen (Trennleistung, mobile Phase), wie sie z. B. bei der Bestimmung der Catecholamine gegeben sind, bei Einspritzmengen von wenigen pg Substanz.

Die Selektivität der amperometrischen Detektion ist einerseits dadurch gegeben, dass von den elektroaktiven Substanzen nur leicht oxidierbare Verbindungen nachgewiesen werden (Tab. 1), also z. B. alle Verbindungen, die mindestens eine aromatische Hydroxyl-

ELCD / HPLC

Abb. 1. Funktionsprinzip der amperometrischen (elektrochemischen) Detektion: leicht oxidierbare oder reduzierbare Verbindungen werden an einer Arbeitselektrode (Elektrode) bei konstanter Polarisationsspannung (U) umgesetzt. Messgrösse ist der faradaysche Strom.



oder Aminogruppe aufweisen. Andererseits kann die Selektivität innerhalb dieser Stoffklassen durch geeignete Wahl der Polarisierungsspannung für bestimmte Verbindungen vergrößert werden. Je niedriger die Spannung gewählt werden kann, umso selektiver ist die Detektion (Abb.3).

Der Einsatzbereich der ELCD ist durch die in Tab.1 aufgeführten Verbindungstypen vorgezeichnet. Die Methode konzentriert sich einmal auf die Bestimmung von pflanzlichen und tierischen Inhaltsstoffen und Stoffwechselprodukten, die oft aromatische Hydroxylgruppen enthalten. Entsprechende

Beispiele sind: Tyrosin- und Tryptophan-Metaboliten, Flavone, Hydroxicumarine, Methoxyphenole sowie Östrogene. Die HPLC mit elektrochemischer Detektion von Adrenalin, Dopamin, Homovanillinsäure, Serotonin u.a. aus Serum, Gewebe und Urin ist ausführlich beschrieben worden (5), vgl. auch Abb.4 und 5.

Auch leicht oxidierbare Pharmazeutika wie Morphin, Acetaminophen (Abb.6), Penicillin (Abb.7), β -Cetotetrin, 8-Hydroxycarteolol, Isoproterenol, Metotrexat u.a. sind erfolgreich detektiert worden (5).

Ein weiteres Einsatzgebiet besteht in der

Tab.1. Anwendung der amperometrischen Detektion. Summarische Übersicht über die wichtigsten Verbindungstypen, die mit Bestimmungsgrenzen im pg-Bereich oxidativ detektiert werden können.

Oxidative ELCD

bis +1200 mV

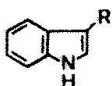
Aromatische Hydroxiverbindungen



Aromatische Amine



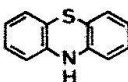
Indole



Mercaptane

-SH

Phenothiazine



u.a.

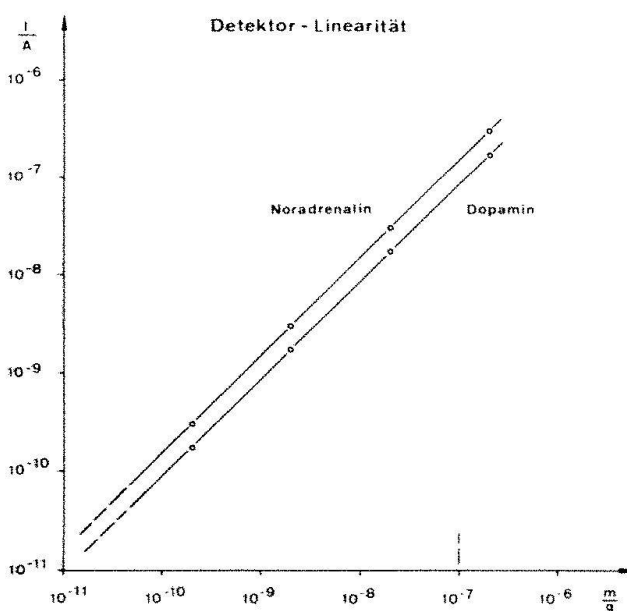


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Probenmengen und Detektorsignal. Die Probemenge sollte 100 ng nicht übersteigen. Stationäre Phase: RP-18, 5 μ m, wässriger Eluent pH 3,2, $U_{pol} = +800$ mV, $F_c = 1$ ml/min.

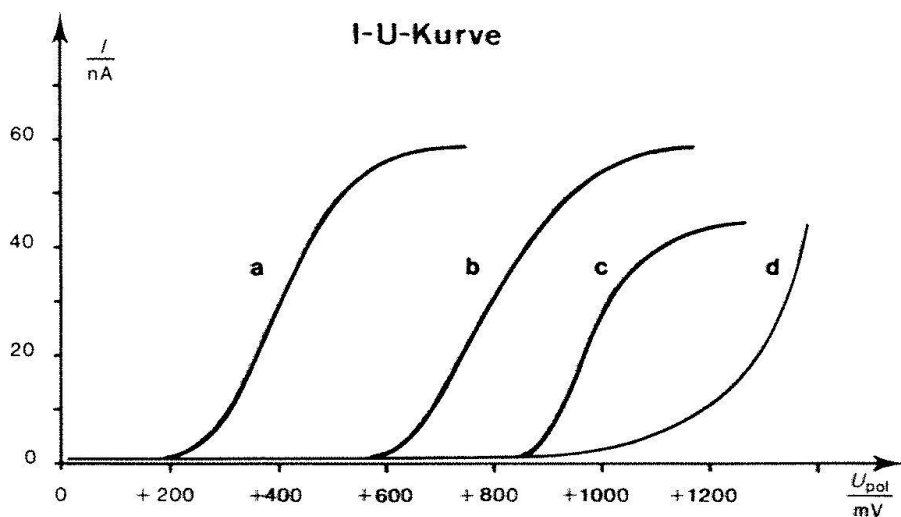
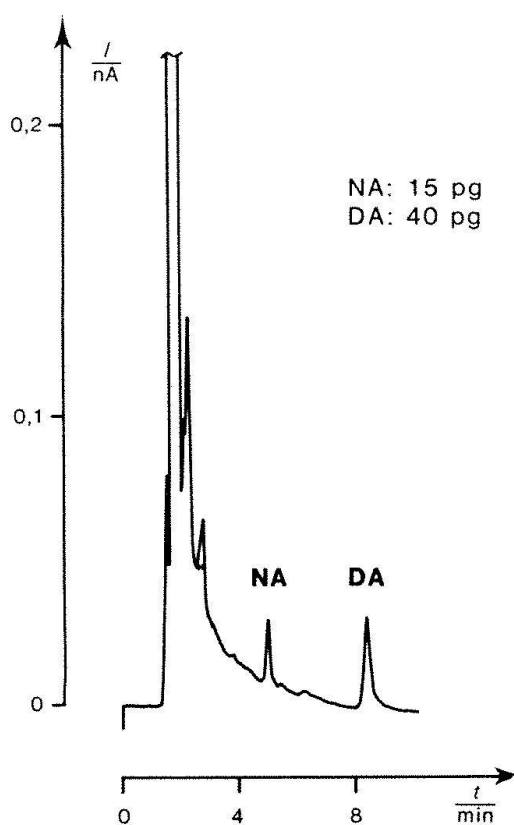


Abb. 3. Hydrodynamische Stromspannungskurven: a: Ascorbinsäure, b: Noradrenalin, c: Tryptophan, d: Grundstrom (Wasser, pH 3,2). Stationäre Phase: RP-18, 5 μ m, $F_c = 1$ ml/min.

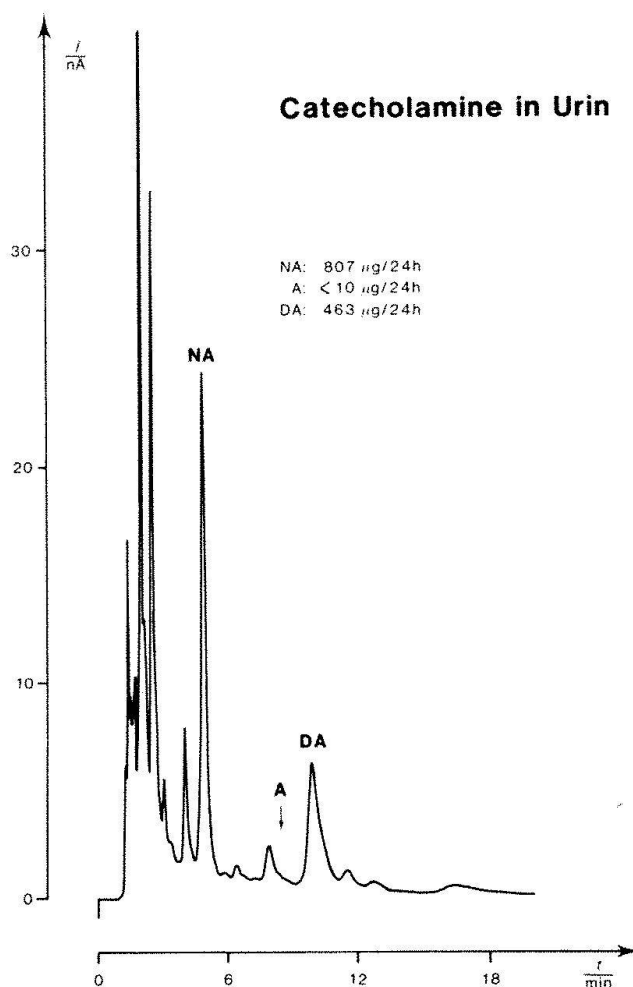
Catecholamine in Gewebe



+ 800 mV, Acetat-Citrat-Puffer, pH 5,2

Abb. 4. Catecholaminbestimmung aus Gewebe: L-Noradrenalin (NA) und Dopamin (DA), Probenaufbereitung über Alox. Säule: 150 mm $\times$ 4,6 mm ID, Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, 5 μ m (Kationenaustauscher), Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, pH 5,2 ($\rho(\text{K}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}$, $\rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$, Detektion/ $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$.

Catecholamine in Urin

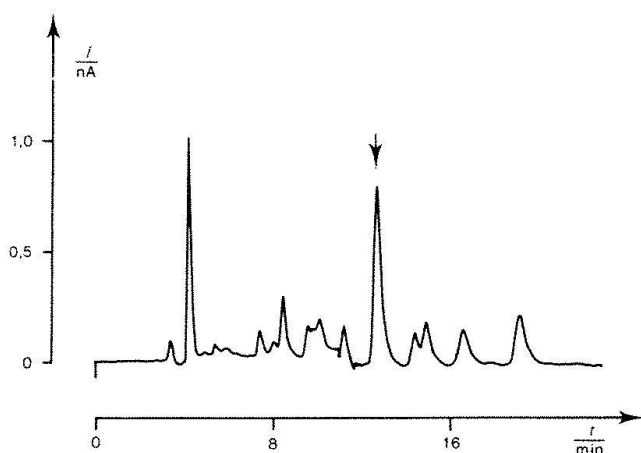


+ 800 mV, Acetat-Citrat-Puffer, pH 4,2

Abb. 5. Catecholaminbestimmung aus Urin: L-Noradrenalin (NA), Adrenalin (A) und Dopamin (DA), Probenaufbereitung über Alox. Stationäre Phase: Nucleosil 10 SA, 10 μ m (Kationenaustauscher), Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, pH 4,2 ($\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}$, $\rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 10 \text{ g/l}$), $F_c = 2 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 50 \text{ nA}$.

Acetaminophen in Serum

(200 ng/ml)



+ 800 mV, MeOH-H₂O (140:18)

Abb. 6. Bestimmung von Acetaminophen aus Serum: $\rho = 200 \text{ ng/ml}$ Serum.

Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μ m, Eluent: Methanol-Wasser (140:18) mit Ammoniumacetat und Essigsäure, pH = 5,2 ($\phi(\text{MeOH}) = 0,855$ $\rho(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5,2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 7 \text{ g/l}$), $F_c = 0,8 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$.

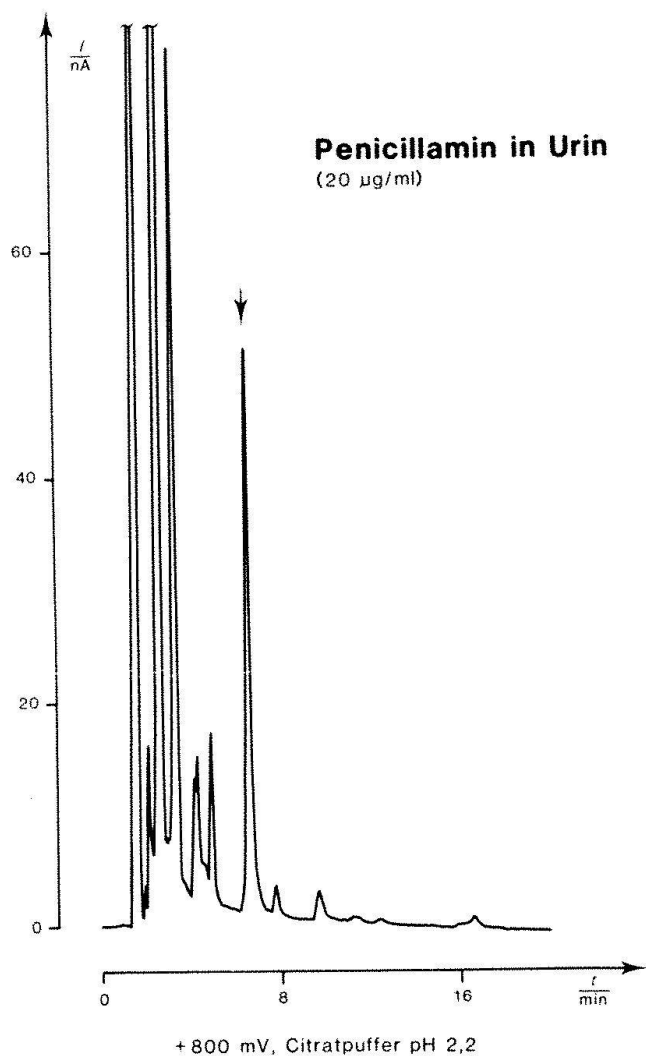


Abb. 7. Bestimmung von Penicillamin aus Urin durch Oxidation an einer Goldelektrode: (Penicillamin) = 20 µg/ml Urin.

Säule: 150 mm × 4,6 mm ID, Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, 5 µm (Kationenaustauscher), Eluent: Wasser mit Ammoniumcitrat und Phosphorsäure, pH = 2,2 ($\rho(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,5 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$.

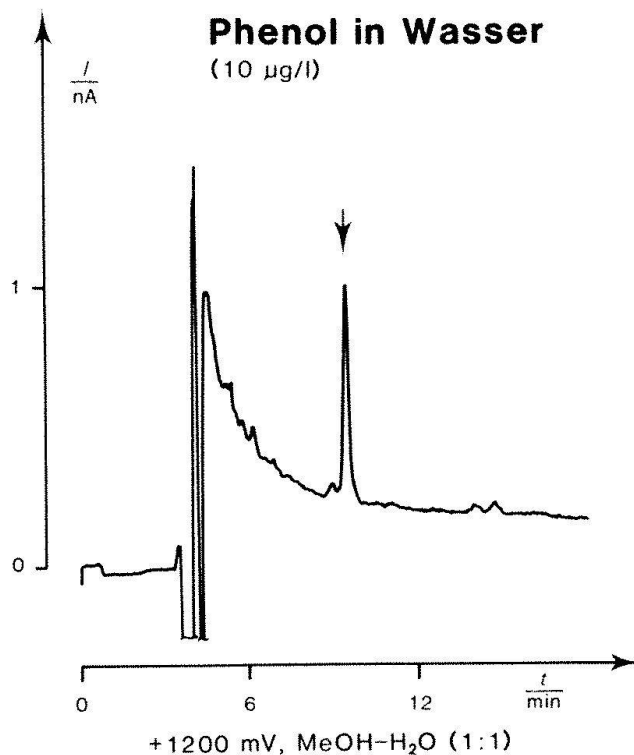


Abb. 8. Bestimmung von Phenol aus Abwasser: = 10 µg/l.

Stationäre Phase: Nucleosil 5 C₁₈, 5 µm, Eluent: Methanol-Wasser (1:1) mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure ($\phi(\text{MeOH}) = 0,5$, $\rho(\text{KNO}_3) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 1200 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$.

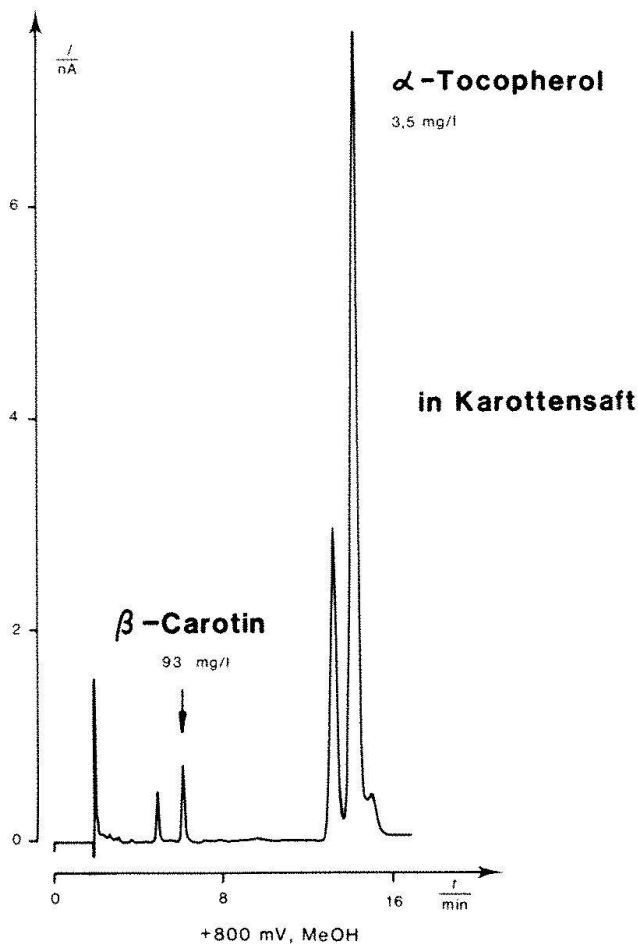


Abb. 9. Bestimmung von α-Tocopherol und β-Carotin aus Karottensaft. Stationäre Phase: Nucleosil 5 C₁₈, 5 µm, Eluent: Methanol mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\rho(\text{LiClO}_4) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$.

Rückstandsanalytik und Umweltüberwachung zur Bestimmung von Phenol, halogenierten Phenolen und Anilinen. Abb. 8 zeigt die einfache und empfindliche Detektion von Phenol in Abwässern.

In der Lebensmittelanalytik können Vitamine (Tocopherole, Vitamin A, Carotine, Ascorbinsäure) sowie Antioxidantien mit einfacher Probenvorbereitung bestimmt werden, vgl. Abb. 9 und 10.

Experimentelles

Allgemeines

Die elektrochemische Detektion wird nur dann die erwarteten Resultate zeigen, wenn das verwendete HPLC-System bestimmte Voraussetzungen erfüllt und eine der Spurenanalytik und den Eigenschaften der ELCD angepasste Arbeitsmethodik befolgt wird. Dazu gehören: a) ein einwandfrei funktionierendes HPLC-System (Pumpe, Injektor), frei von Verunreinigungen (Korrosion) und Totvolumina, b) konstante Fliess-

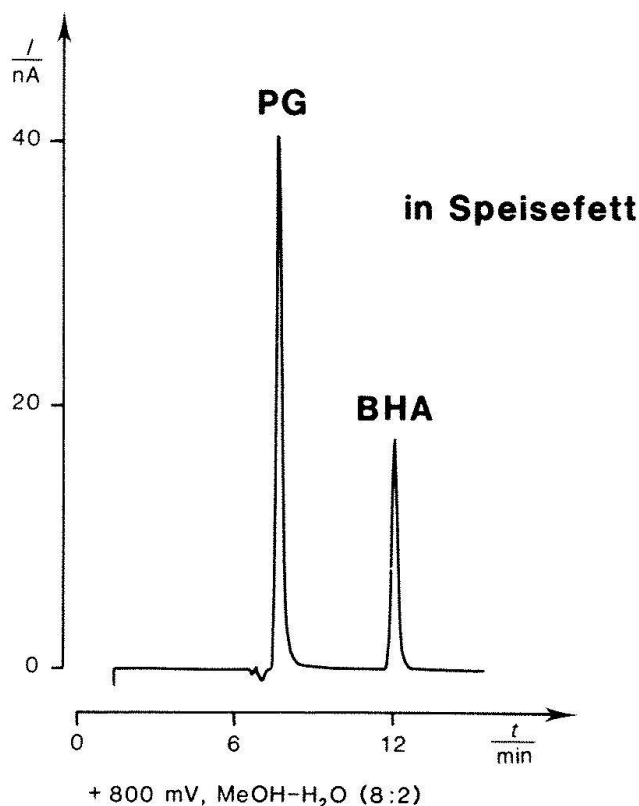


Abb. 10. Bestimmung von Propylgallat und Butylhydroxianisol in Speisefett. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μ m, Eluent: Methanol-Wasser (8:2) mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\rho(\text{LiClO}_4) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 5 \text{ g/l}$) $F_c = 0.5 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$.

geschwindigkeit der mobilen Phase in der Detektorzelle (minimale Pumpenpulsationen werden auch mit Einkolbenpumpen moderner Bauart mit entsprechendem Dämpfungssystem erreicht), c) methodengerechte, sorgfältige Arbeitsweise.

Geräte und Reagenzien

HPLC-Apparatur: Einkolbenpumpe Altex Mod. 110 (BECKMAN INSTRUMENTS), automatisches Probenaufgabesystem ASI 45 (KONTRON AG) mit Schleifeninjektor Rheodyne (20 μ l Schleife), Dämpfungssystem gemäss Ventura et al. (6) (Bauteile von ARBOR AG, Windisch), Stahlsäulen (KNAUER) 250 mm $\times$ 4,6 mm ID (wenn keine andere Angabe).

Elektrochemischer Detektor: METROHM-ELCD-System: 656 Electrochemical Detector und 641 VA-Detector zusammen mit einem Linienschreiber 586 Labograph. Folgende METROHM-Elektroden wurden verwendet: Arbeitselektroden: Glassy-Carbon-Elektrode und Au-Elektrode (Sensordurchmesser je 3 mm), Hilfselektrode: Glassy-Carbon-Elektrode, Bezugslektrode: Silber-Silberchlorid-System mit Kaliumchlorid (3 mol/l). Säulen- und Detektortemperatur 20 °C.

Reagenzien: Zur Herstellung der Eluenten wurden Lösungsmittel der Qualität puriss. (FLUKA) oder p.A. (MERCK), sowie deionisiertes Wasser (weniger als 5 $\mu\text{S/cm}$) verwendet.

Die Eluenten wurden mikrofiltriert und am Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten oder durch Einleiten von Helium entgast.

Literatur

- (1) H. F. Walton, Anal. Chem. 52, 15R (1980).
- (2) L. S. Ettre, J. Chromatogr. Sci. 16, 396 (1978).
- (3) R. J. Rucki, Talanta 27, 147 (1980).
- (4) W. E. van der Linden und J. W. Dieker, Anal. Chim. Acta 119, 1 (1980).
- (5) J. Frank, Chimia 35, 24 (1981).
- (6) D. A. Ventura und J. G. Nikelly, Anal. Chem. 50, 1017 (1978).

Adresse des Autors:

Jörg Frank
Metrohm AG
CH-9100 Herisau

Matrixeffekte und Matrixmodifikation in der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie bei der Ultrapurenelementanalyse in biologischen Proben

Rudolf Knutti

Mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie können etwa 30 Elemente in biologischen Proben noch im tiefen ppb-Bereich quantitativ bestimmt werden. Dank der hohen Selektivität der Atomabsorption genügt im allgemeinen eine minimale Probenvorbereitung, was neben Arbeitersparnis auch eine stark verringerte Kontaminationsgefahr bedeutet. Die grössten messtechnischen Probleme werden durch Matrixeffekte verursacht. Diese können aber durch geeignete Wahl der Veraschungs- und Atomisierungsbedingungen und vor allem durch die Anwendung chemischer Matrixmodifikationsmethoden beherrscht werden.

Urin stellt eine der unangenehmsten Probenmatrices für die Graphitrohr-AAS dar. Verschiedene störende Substanzen können bei Spontan-Urinproben in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden sein und die Gesamtkonzentration aller gelösten Substanzen kann um etwa eine Zehnerpotenz schwanken. Abb. 1a zeigt neben den Peaks für eine wässrige Standardlösung mit 50 ppb Blei die Blei-Absorptionssignale von 5 verschiedenen, unverdünnten Urinproben, die durch Zusatz von Blei alle auf eine Konzentration von 50 ppb gebracht worden sind. Keine der 5 Urinproben zeigt ein auswertbares Absorptionssignal für Blei. In Abb. 1b sind die simultan aufgezeichneten unspezifischen Störsignale wiedergegeben, die mit Ausnahme der Urinprobe Nr. 3 und der wässrigen Standardlösung etwa dreimal so hoch sind wie das erwartete Signal für die Bleiabsorption. Der Vergleich der element-spezifischen und der unspezifischen Absorptionssignale zeigt aber, dass die Ursache für das Verschwinden des Meßsignales nicht eine ungenügende instrumentelle Kompensation des unspezifischen Störsignales sein kann. Die Urinmatrix bewirkt offenbar, dass unter den für eine wässrige Standardlösung optimalen Messbedingungen keine Bleiab-

sorption zustande kommt. Da bekannt ist, dass in stark Natriumchlorid haltigen Analysenproben die Blei-Absorption unterdrückt wird, lag es nahe, auch im Falle der Urinproben, diese Spur zu verfolgen. Durch Zugabe von Ammoniumphosphat zu den unverdünnten Urinproben kann der Störeffekt weitgehend behoben werden. Der Zusatz von Ammoniumphosphat hat zwei Effekte. Einerseits wird das in der Probe enthaltene Blei thermisch stabilisiert und andererseits

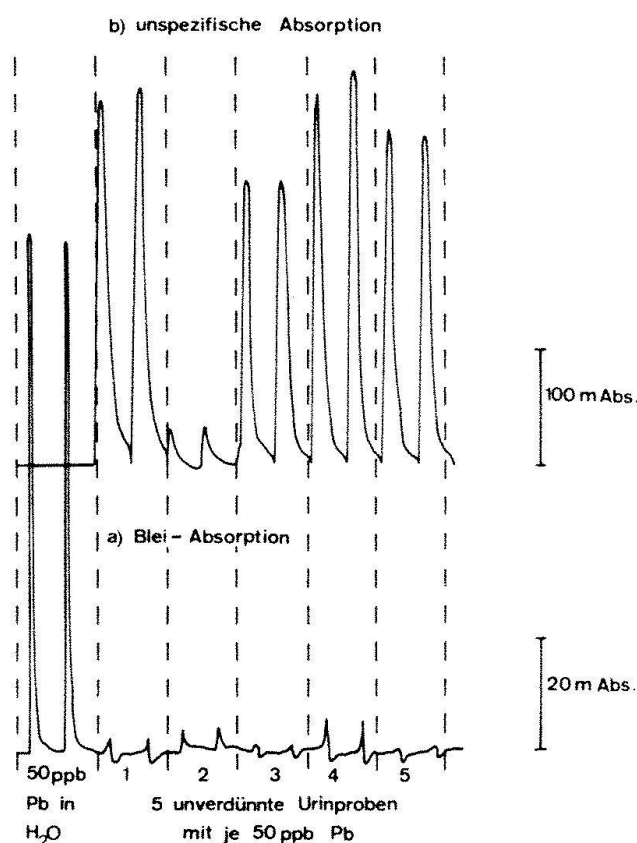


Abb. 1. Absorptionssignale einer wässrigen Standardlösung mit 50 ppb Pb und 5 verschiedener unverdünnter Urinproben Nr. 1-5, alle mit 50 ppb Blei. a) Elementspezifisches Meßsignal, b) sogenannt unspezifisches Störsignal, das durch die im Atomabsorptionsspektrometer eingebaute Deuterium-Untergrundkompensation eliminiert wird.

können die störenden Chloridionen während der Veraschung als leicht flüchtige Ammoniumchloridmolekeln aus der Matraix abgeraucht werden. Wegen der sehr unterschiedlichen Salzkonzentration von Spontanurinproben ist eine individuelle Dosierung des Ammoniumphosphatzusatzes notwendig. Als leicht zugängliche Hilfsgrößen für die Do-

sierung der Matrixmodifikationslösung eignen sich dabei

- die Gesamtkonzentration von Natrium und Kalium,
- die Chloridkonzentration,
- der als Bezugsgrösse bei der Analyse von Spontan-Urinproben häufig bestimmte Kreatiningehalt,
- sowie das unspezifische Störsignal der unveränderten Urinprobe.

Dass die individuell dosierte Zugabe von Ammoniumphosphat eine Methode ist, die sich im automatisierten analytischen Routinebetrieb gut einsetzen lässt, belegt Abb.2. Zur Messung gelangten nochmals die 5 gleichen Urinproben, diesmal jedoch mit dem ursprünglichen Bleigehalt. Den unverdünnten Urinproben wurde eine 5%-ige $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung in Mengen proportional zum $(\text{Na} + \text{K})$ -Gehalt zugesetzt. Zur Eichung wurde wie in der Graphitrohr-AAS üblich die Standardadditionsmethode verwendet. Während die Empfindlichkeit zwischen den 5 Proben bezogen auf die Peakhöhe noch um 30% variiert, ist sie gemessen an der Peakfläche mit einem Variationskoeffizienten von 8% recht konstant.

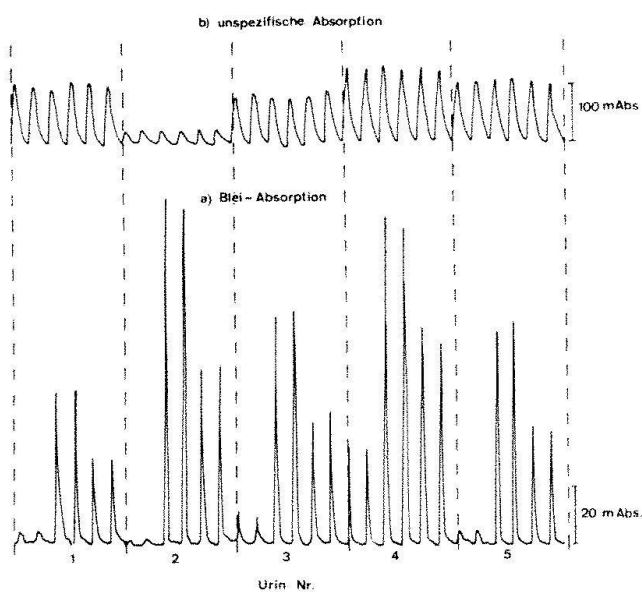


Abb. 2. Optimierte Bestimmung von Blei in den Urinproben 1-5 mittels Standardadditionseichung. Probenvorbereitung: Zugabe von 50 μl Standardlösung mit 0, 1000 und 500 ppb Pb und 0.6 $\cdot$ [mMol/L Na + K] μl 5% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NO}_3$ zu 500 μl unverdünntem Urin. Die Urinproben enthalten folgende Konzentrationen: Nr.1 13 ppb, Nr.2 7 ppb, Nr.3 20 ppb, Nr.4 45 ppb, Nr.5 9 ppb Blei.

Adresse des Autors:

Rudolf Knutti
Institut für Toxikologie der ETH
und Universität Zürich
CH-8603 Schwerzenbach

The Effect of Tantalum Coated Tubes in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry: A Short Communication

Fanny B. West, John M. Ottaway and William B. Rowston

Matrix effects have hampered significantly the determination of trace metals by CFAAS in biological and environmental samples. As a result many authors have examined ways to minimise the effects of interferents present in the matrix, most of which involve the use of matrix modification.

More recently, there has been a growing interest in the development of a pretreatment process of the carbon tube. Already, since the inception of the technique, pyrolytically coated furnaces have been advocated. These, however, have had a major disadvantage in that the coating is progressively removed from the surface during use. Several workers have altered the characteristic of the graphite tubes by pretreatment with carbide forming salts, such as lanthanum, zirconium, molybdenum. A coating of tantalum carbide for graphite atomisers has also been proposed by several authors in an attempt to increase the sensitivity of many elements forming low volatility carbides. We have recently investigated the use of tantalum coated tubes as a means of alleviating matrix interferences.

The lining of the furnace with a suitable carbide forming element can improve the detection limits and reduce the interference effects of some matrix components. The coating prevents physical contact between the carbon of the furnace and subsequent samples, precluding further carbide formation by elements in the sample. Tantalum carbide was chosen because of its reputed outstanding characteristics. It has a high melting point ($3400^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ in the presence of graphite) and low chemical reactivity (of all the refractory carbides, tantalum carbide is the most stable toward acids). As a result these tubes have exhibited increased sensitivity, greater lifetimes, improved reproducibility of the response, and a reduction in chloride interferences. Here is a brief look at the

lifetimes and reproducibility of these tubes. These tubes have been found to have much longer life times. Zatka (1) has claimed that the tubes survived 350–400 firings with continued high precision on replicate analysis even at high temperatures of 2700°C . My tubes also averaged a lifetime of about 300 firings. One colleague has had tubes lasting over 1000 injections compared with around 500 for the pyrolytically coated tubes. Work done with Philips tantalum coated tubes have also survived a great many firings even at high temperatures.

The reproducibility of replicate atomisation signals was also looked at. For this, the tubes considered were a) new uncoated and coated tubes, and b) old uncoated and coated tubes (having had more than 150 firings). The results are shown on the following table (table 1). This table shows that reproducibility

Tab. 1. Reproducibility of the Lead Response with a Coated and Uncoated Furnace

Determination Number	Peak height in number of Chart Divisions			
	Uncoated tube		Ta-coated tube	
	Old	New	Old	New
1	51	28	66	38
2	55	29.5	64	38
3	56	29.5	67	37
4	53	29	67	37
5	54	29.5	66	38
6	50	29	65	38
7	49	32	66	39
8	55	27	66	38
9	57	31	65	39
10	58	31	67	39
11	55	30	67	39
12	51	31	66	38
13	54	30	66	40
14	58	34.5	65	38
15	60	31	65	40
$\bar{x}$	54.4	30.13	65.87	38.4
Std. deviation	3.18	1.77	0.92	0.91
RSD	9.9%	5.9%	1.4%	2.4%

ty of the lead signal is the same in both a new and old uncoated furnace. The reproducibility in the treated furnace is better than in the untreated furnace and the results are somewhat better in an older furnace. It was observed throughout the work that

newly coated tubes needed a few firings before the signal became stable and the firing could be reproducible.

Interferences: The interference of chloride and other anions on the determination of lead is a widespread analytical problem and

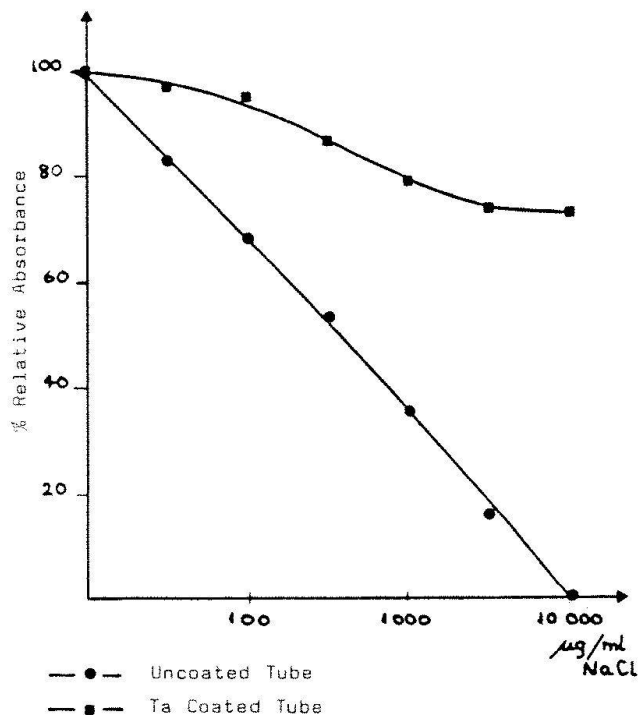


Fig. 1. Effect of NaCl on 0.5 µg/ml Pb as PbCl₂ in 0.1M HCl.

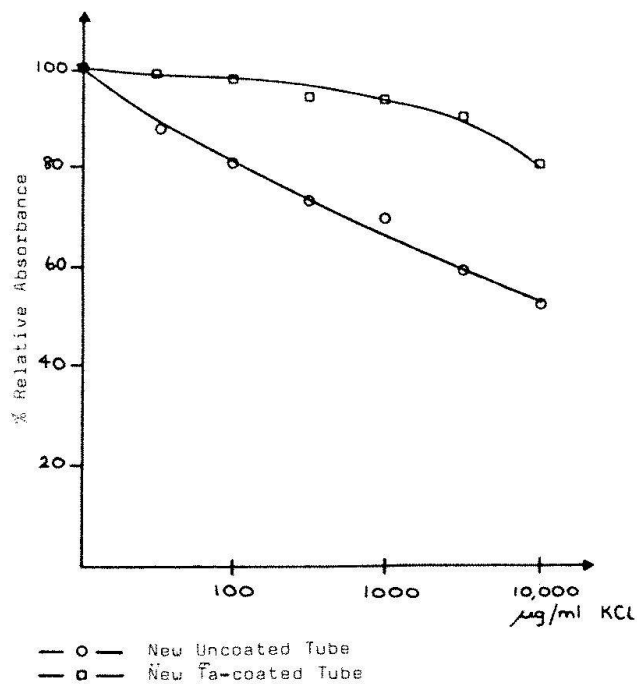


Fig. 3. Effect of KCl on 0.5 µg/ml Pb as PbCl₂ in 0.1M HCl.

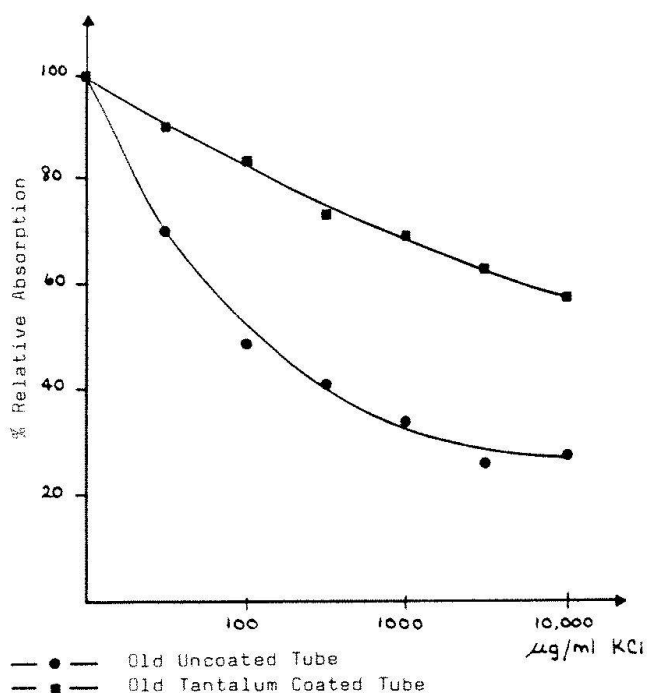


Fig. 2. Effect of KCl on 0.5 µg/ml Pb as PbCl₂ in 0.1M HCl.

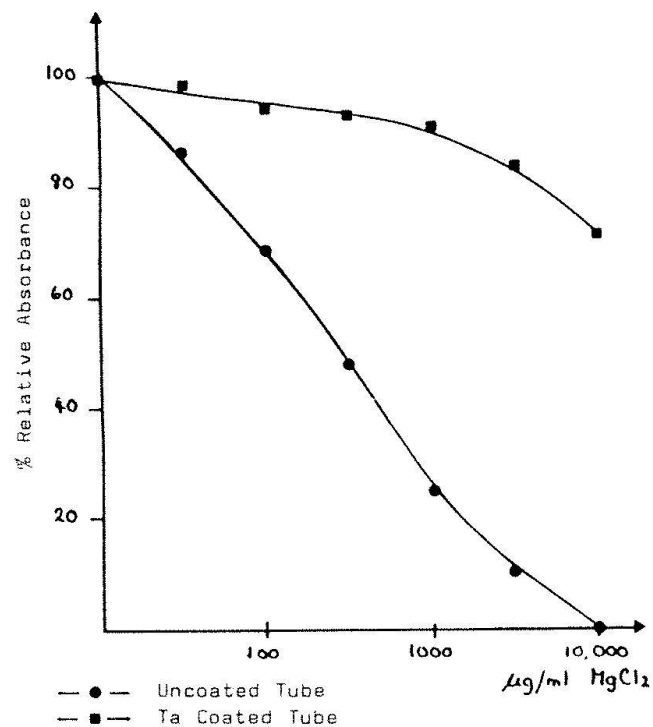


Fig. 4. Effect of MgCl₂ on 0.5 µg/ml Pb as PbCl₂ in 0.1M HCl.

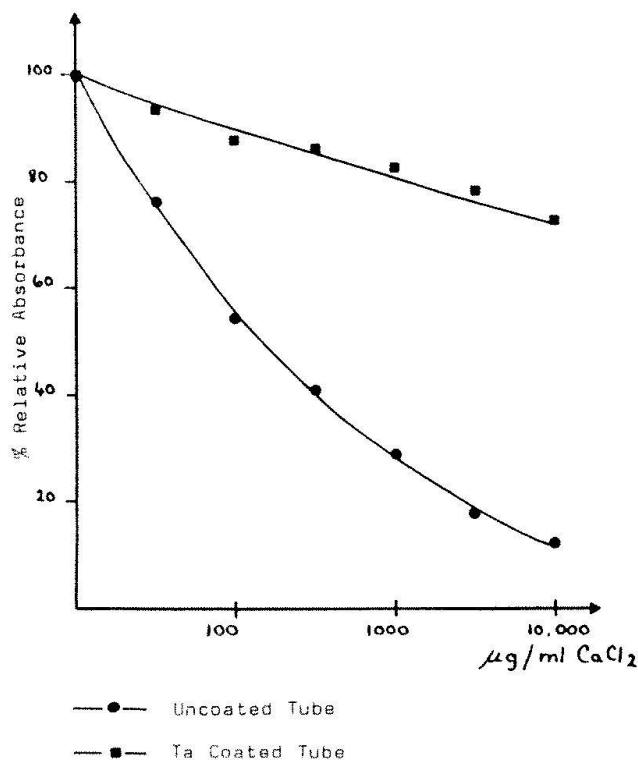


Fig. 5. Effect of CaCl_2 on $0.5 \mu\text{g/ml Pb}$ as PbCl_2 in 0.1M HCl .

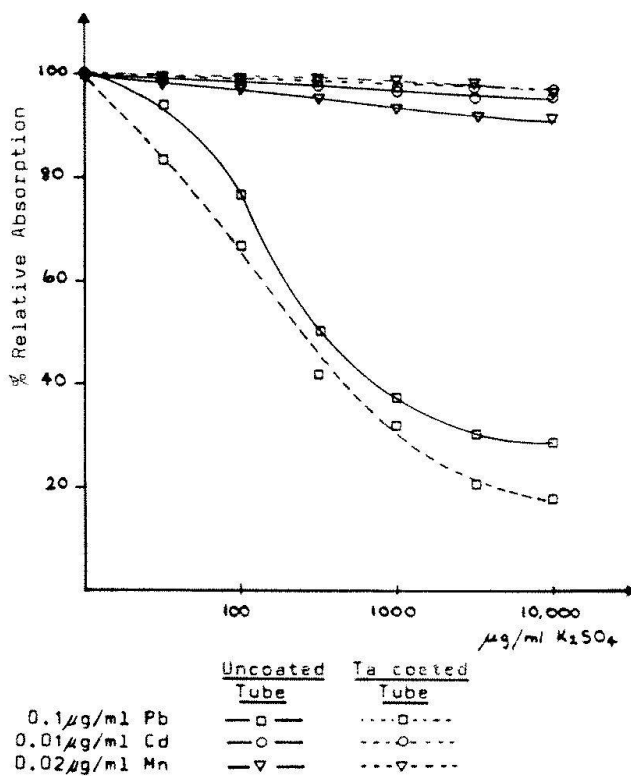


Fig. 6. Effect of K_2SO_4 on the Absorption Signal of Lead, Cadmium, Manganese.

has been the subject of many papers. The suppression of the Pb signal by NaCl has been attributed mainly to the large background molecular absorption signal of sodium which cannot be compensated for by the background correction system actually in use. The suppressive effect of MgCl_2 has been attributed to a chemical effect (vapour phase interference).

We studied the effect of increasing the concentration of chlorides in the sample matrix on the lead absorption peak. On Figures 1 and 2 we see the effect of various amounts of sodium and potassium chloride on the determination of lead in the 2 types of tube. A severe depression of the absorption signal for lead can be seen in a normal uncoated tube while in a tantalum coated tube the interference effect is reduced if not completely eliminated. These determinations were done using tubes having had more than 50 firings. The analysis with KCl as the interferent was repeated but this time using 2 new graphite tubes and the results can be seen in the Figure 3. The absorption signal for Pb is now increased in both tubes, although in the tantalum coated tube, the

improvement is more pronounced. The effect of Mg and CaCl_2 is shown in Figures 4 and 5. Once again the improvement in the absorption signal for lead is more pronounced when the determination is done using a Ta-coated tube.

These are the results of a systematic study of the problem. When it comes to real sample matrix, the interference problems are often more complex. One of the difficult determination is that of lead in sea water, particularly due to the presence of large amounts of salts in the matrix. As a result the lead must first be preconcentrated and separated from the interfering components. M.C. Halliday et al. (2) has combined the used of a matrix modifier and a tantalum tube in the direct determination of lead in polluted sea water. Both NaCl and MgCl_2 suppressed strongly the signal in pyrolytically coated tube. The addition of ammonium nitrate (15%) was found to relieve completely the suppressive effect of MgCl_2 , even enhancing the signal at certain concentrations. In Ta-coated tubes the interference effects of MgCl_2 was minimal at normal sea water concentrations, even in the absence of ammonium nitrate.

Other anions, also reported problematic in the literature were also investigated. We looked at the effect of nitrates, phosphates and sulphates in both types of tubes. The results are less promising than with chlorides. We found that there was a small decrease in sensitivity of the signal in the Ta-coated tubes in the presence of nitrates. The interferences were minimal when lead was determined in the presence of Na_2HPO_4 in either the coated or uncoated tubes.

The most pronounced effect on the lead absorption signal in a Ta-coated tube came from sulphate as the interferent anion as can be seen in Figure 6. We see here that the problem is particular to lead, the depressive effect of potassium sulphate being minimal on the other elements, namely cadmium and manganese.

As we have seen briefly, tantalum coated tubes are not the ultimate answers to the analyst's problems. But they do possess advantages which makes them useful especially in matrices where chloride is a predominant interferent. It is also significant that the life time of the tubes is increased 5 fold when using these tubes.

References

- (1) V.J. Zatka, Anal. Chem., 50, 538 (1978).
- (2) M.C. Halliday, C. Houghton, J.M. Ottaway, Anal. Chim. Acta, 119, 67 (1980).

Address of the authors:

Fanny B. West
John M. Ottaway
William B. Rowston
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
Glasgow (Scotland)
Great Britain

William B. Rowston
Glasgow College of Technology
Glasgow (Scotland)
Great Britain

Bestimmung von Arsen und Antimon (als Arsin bzw. Stibin) mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektion (GC-PID)

Barbara Lüssi-Schlatter und Hans Brandenberger

Vor einigen Jahren entwickelten wir einen massenspektrometrischen Spurennachweis für Antimon, Arsen, Germanium und Zinn. Gaschromatographische Trennung und anschliessende massenspezifische Detektion erlaubte in steigendem Masse Anwendungen auf dem Gebiete der klinischen Chemie und Toxikologie. Die genannten Elemente, die wir auf der Tab. 1 sehen, können zwar ebenfalls mit Atomabsorption bestimmt werden, allerdings mit nicht allzu grosser Empfindlichkeit.

Die Elemente werden in ihre entsprechenden Hydride übergeführt und dann gaschromatographisch analysiert. Wir benutzen ein sehr einfaches Reduktionssystem, das auf Abbildung 1 dargestellt ist (2). Das Reaktionsgefäss ist ein Serumfläschchen von 6–20 ml Inhalt. Die Proben werden als Ionen in Salzsäure vorgegeben, d.h. organisches Material muss vorerst aufgeschlossen werden. Die Serumfläschchen werden mit Gummi-septa verschlossen. Die Reduktion wird durch Zugabe einer Natriumborhydridlösung

Tab. 1. Mit Atomabsorption bestimmte Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/ml}$.

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0		
H															He		
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
S .017 D .0015 670.8										S 8.4 D 2.8 248.3							
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
S .003 D .0003 589.0										S 7.8 D .24 297.3	S 1.8 D .20						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
S .010 D .003 766.5					S .055 D .005 357.9	S .024 D .003 279.5	S .062 D .005 248.3	S .066 D .007 240.7	S .066 D .008 232.0	S .040 D .003 324.8	S .009 D .002 213.9	S 1.1 D .10 294.4	S 1.8 D .25 261.2	S .78 D .11 193.7	S .48 D .11 98.0		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
S .042 D .003 780.0					S .033 D .004 313.3		S .72 D .16 349.9	S .15 D .006 343.5	S .092 D .02 244.8	S .036 D .003 328.1	S .011 D .0006 228.8	S .38 D .05 303.9		S .29 D .07 217.6	S .26 D .12 144.3		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
S .11 D .017 852.1					S .042 D .012 290.9	S .77 D .36 208.9	S .12 D .12 266.0	S .13 D .01 242.8	S 2.2 D .20 253.7	S .28 D .02 276.8	S .11 D .02 217.0	S .22 D .06 223.1					
Fr	Ra	Ac															

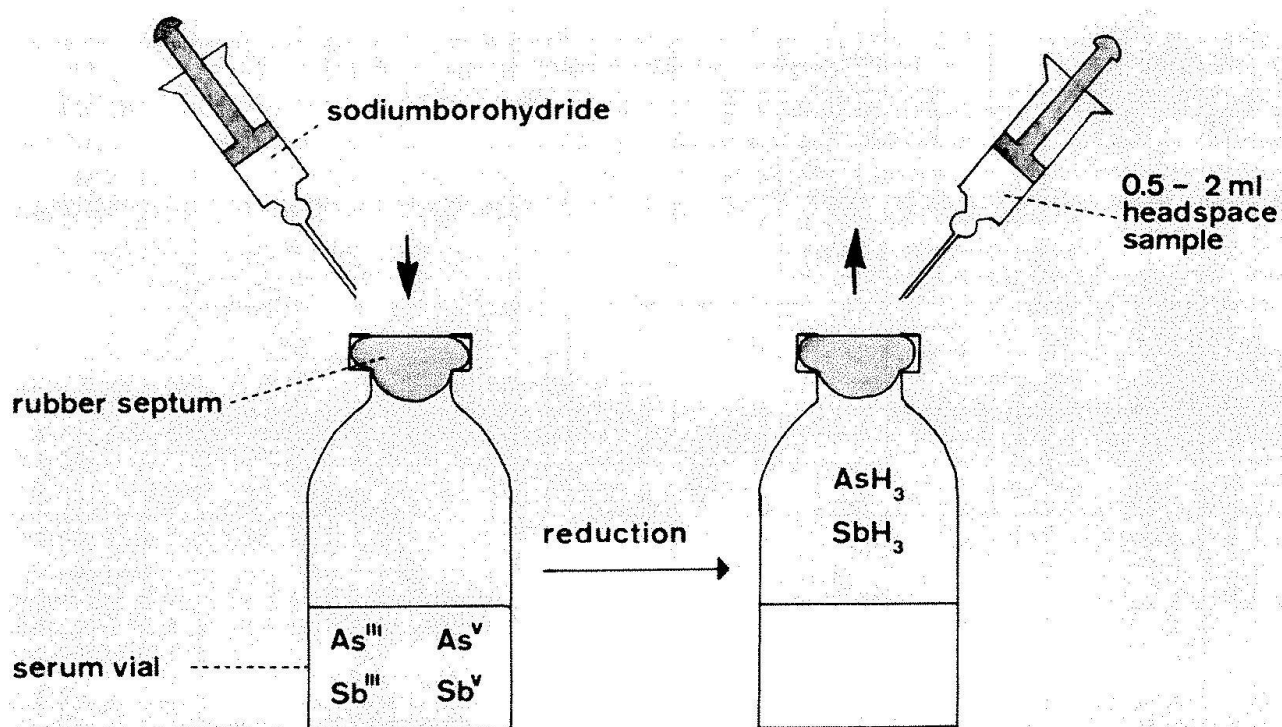


Abb. 1. Reduktionssystem mit Natriumborhydrid.

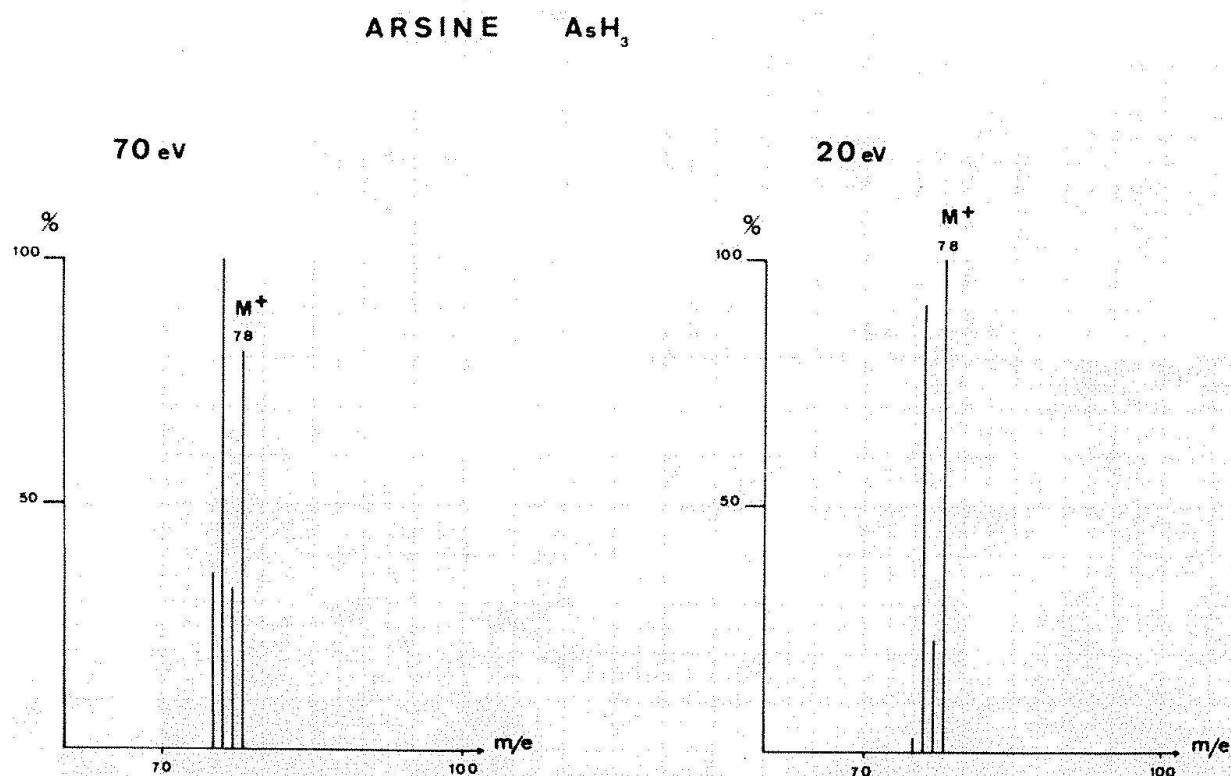


Abb. 2. Massenspektren von Arsin bei 70 und 20 eV.

sung durch das Septum ausgelöst. Nach ca. einer halben Stunde kann mit einer Plastikspritze 1–2 ml Gasraum auf die Trennkolonne gegeben werden. Für die Trennung von Arsin und Stibin wählten wir Tenax GC, ein poröses, polymeres 2,6-Diphenyl-phenylenoxid. Der Nachweis von Arsen allein kann auf Chromosorb 103 erfolgen.

Bei der Kolonnenwahl suchten wir folgendes zu verwirklichen:

- einerseits eine möglichst geringe Adsorption an das Füllmaterial,
- weiter eine Trennung bei niederen Temperaturen, um die Abgabe von Fremdstoffen aus der Kolonne gering zu halten und
- schliesslich gleiche Bedingungen für Arsin

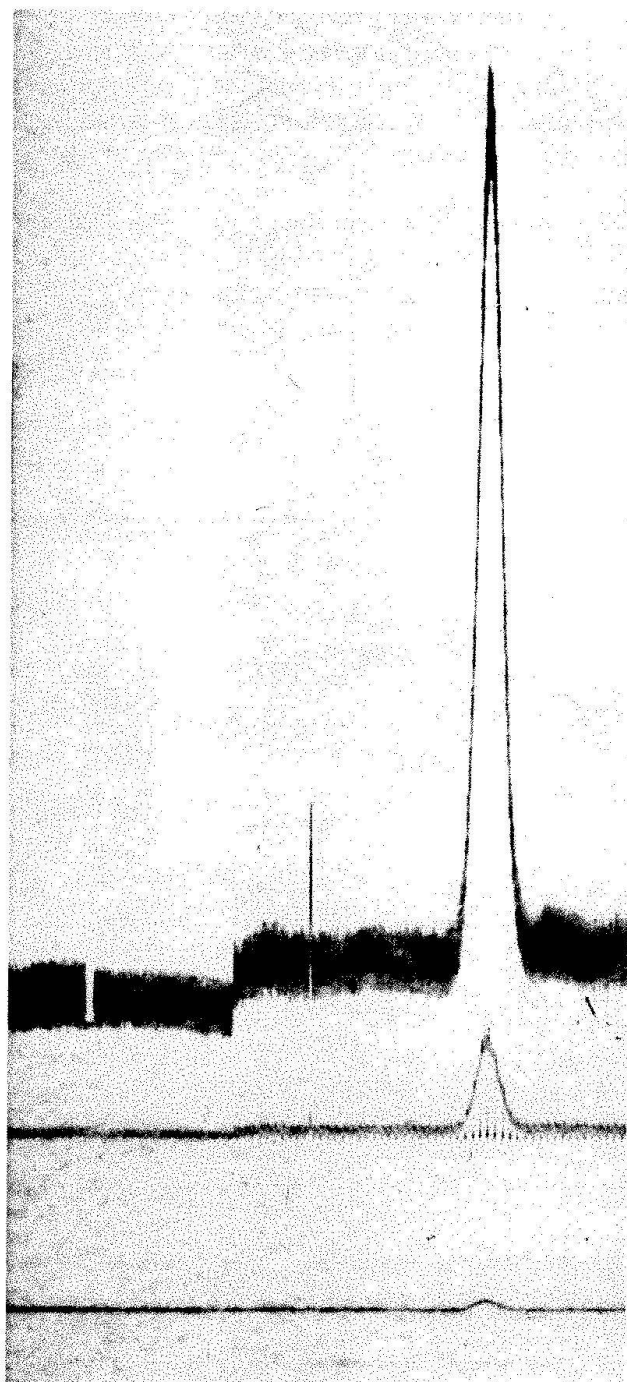


Abb. 3. Nachweis von 50 ng Arsin massenspezifisch erfasst bei den Massen 76 und 78.

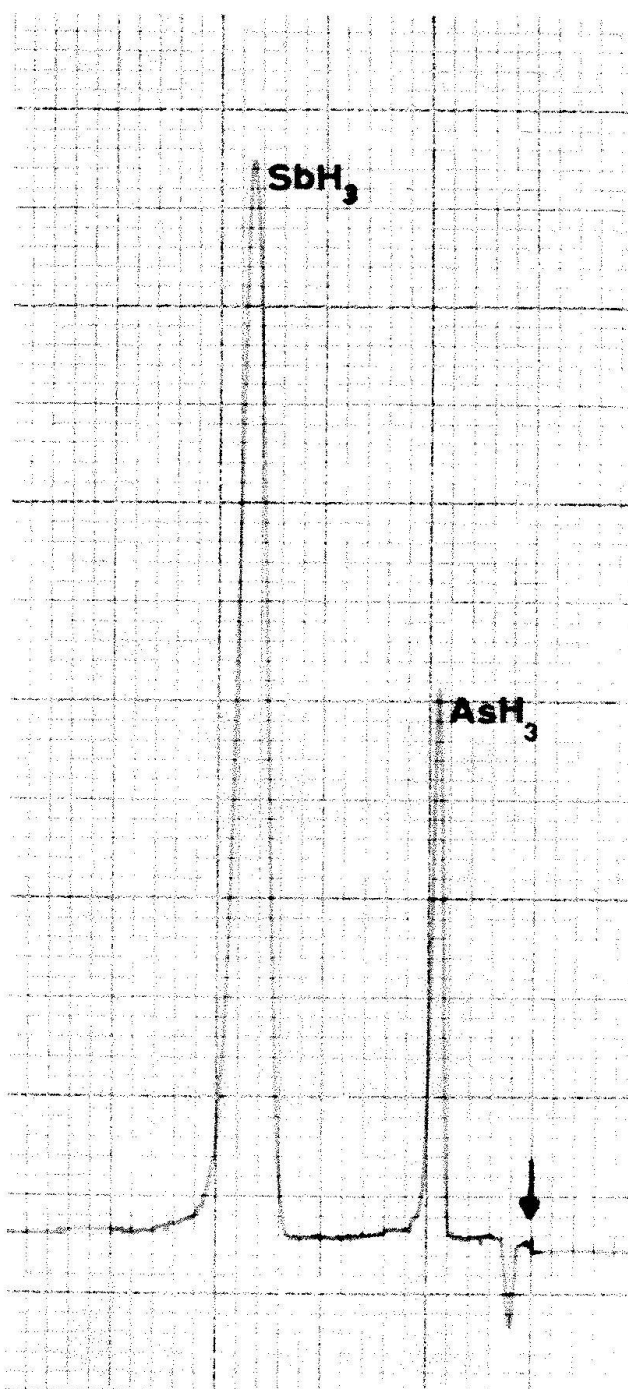


Abb. 4. 1 μ g Arsin und 1 μ g Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80°C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

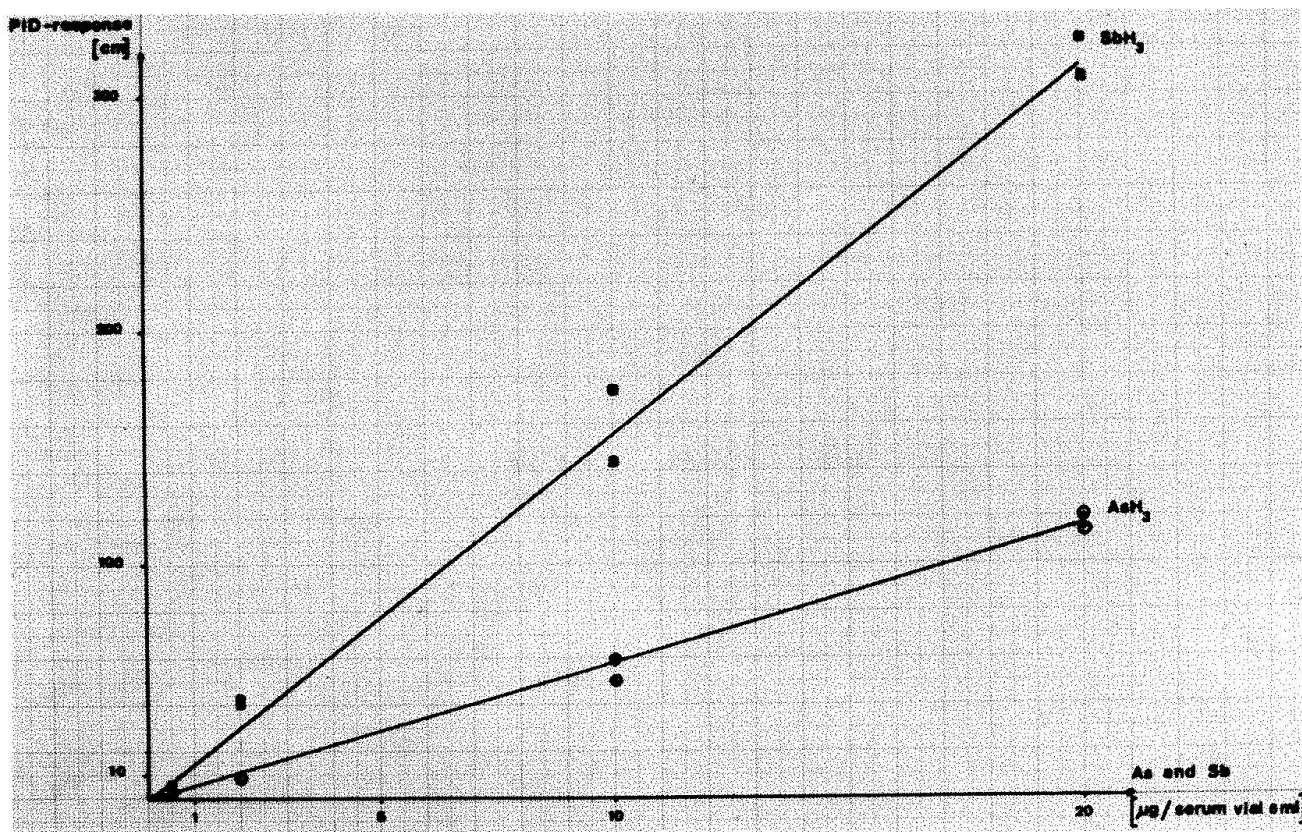


Abb. 5. Lineare Abhängigkeit der Detektorantwort von der Arsin- bzw. Stibin-Konzentration.

und Stibin, damit sie sich gegenseitig als interner Standard dienen können

Die zweite Abbildung zeigt Massenspektren von Arsin, aufgenommen bei 70 und 20 eV. Das Molekularion mit der Masse 78 ist bei 20 eV das intensivste Ion; die anderen Bruchstücke entstehen durch den Verlust von je einem Wasserstoffatom. Ein Molekül wie dieses ist sehr geeignet für massenspezifische Detektion, können doch alle entstehenden Ionen registriert werden. Die Spezifität ist die gleiche wie bei einem Massenspektrum, die Empfindlichkeit ist jedoch 100–1000mal grösser.

Auf der dritten Abbildung sehen wir 50 ng Arsin getrennt auf Chromosorb 103 und massenspezifisch erfasst bei den Massen 76 und 78. Die Nachweisgrenzen der mit massenspezifischer Detektion bestimmten Hydride betragen:

- 50 pg Arsin,
- 50 pg German,
- 2.5 ng Stibin,
- 2.5 ng Stannan.

In der Folge wurde auch von anderen Autoren nach weniger aufwendigen Gaschromatographie-Detektoren gesucht:

- Wir konnten mit Flammenionisationsdetektion nur 2 µg Arsen erfassen.
- Covello und Mitarbeiter bestimmten 2–5 µg Arsin mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (1).
- Der Einsatz eines Stickstoffdetektors durch Vycudilik brachte eine Nachweisgrenze von 50 ng Arsen (4).
- Da ein Photoionisationsdetektor für geeignete Verbindungen 10–50mal empfindlicher sein kann als ein Flammenionisationsdetektor, setzten wir ihn ein zur Erfassung von Arsin und Stibin.

Der Photoionisationsdetektor (PID) erfasst organische und einige anorganische Species vom pg- bis zum µg-Bereich. Die UV-Lichtquelle bestimmter Energie liefert Photonen, die in der Ionisationskammer von den anfallenden Substanzen absorbiert werden. Die Teilchen, die ein kleineres Ionisationspotential als die UV-Lichtquellenenergie aufweisen, werden ionisiert und als Ionen durch eine Elektrode beschleunigt. Der durch den Ionenfluss entstehende Strom wird vom Elektrometer gemessen und ist proportional zur Ionenkonzentration.

Zur Zeit sind fünf verschiedene UV-Lampen

von 9.5–11.7 eV im Handel. Uns steht aber erst die gebräuchlichste Lampe mit einer Energie von 10.2 eV zur Verfügung. Die Ionisationspotentiale von Arsin bzw. Stibin betragen 9.89 eV bzw. 9.51 eV (3), d.h. diese Verbindungen können mit einem Photoionisationsdetektor, dessen UV-Lampenenergie 10.2 eV beträgt, angezeigt werden. German und Stannan weisen höhere Ionisationspotentiale auf (11.34 eV bzw. 10.75 eV) (3). Für deren Bestimmung ist eine Lampe mit 11.7 eV Energie erforderlich. Diese Versuche werden wir in einem späteren Zeitpunkt durchführen.

Die vierte Abbildung zeigt ein Chromatogramm von 1 μg Arsin und 1 μg Stibin. Die Energie der UV-Lampe des Photoionisationsdetektors beträgt 10.2 eV. Der negative Ausschlag rührt vom Sauerstoff her, der den Untergrundstrom herabsetzt. Das Verhältnis der Peakhöhen war unter gleichen experimentellen Bedingungen konstant von 20 ng bis 4 μg .

Die fünfte Abbildung zeigt die lineare Abhängigkeit der Detektorantwort von der Arsin- bzw. der Stibin-Konzentration.

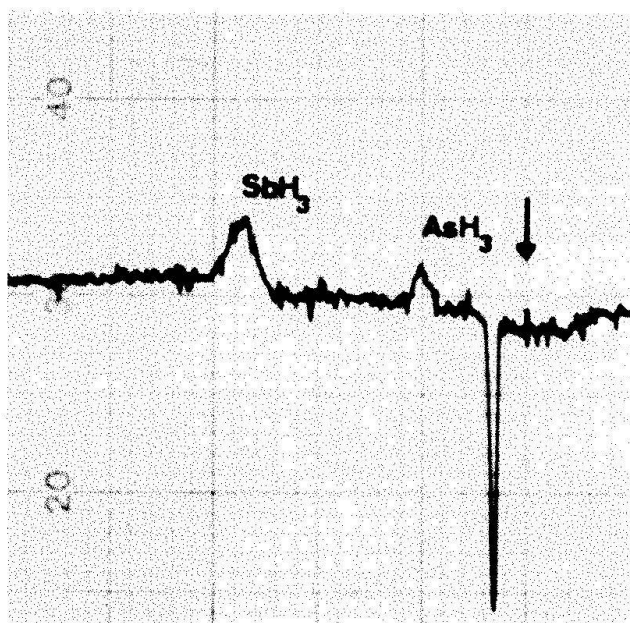


Abb. 6. Nachweisgrenzen von Arsin und Stibin. 20 ng Arsin und 20 ng Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80 °C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

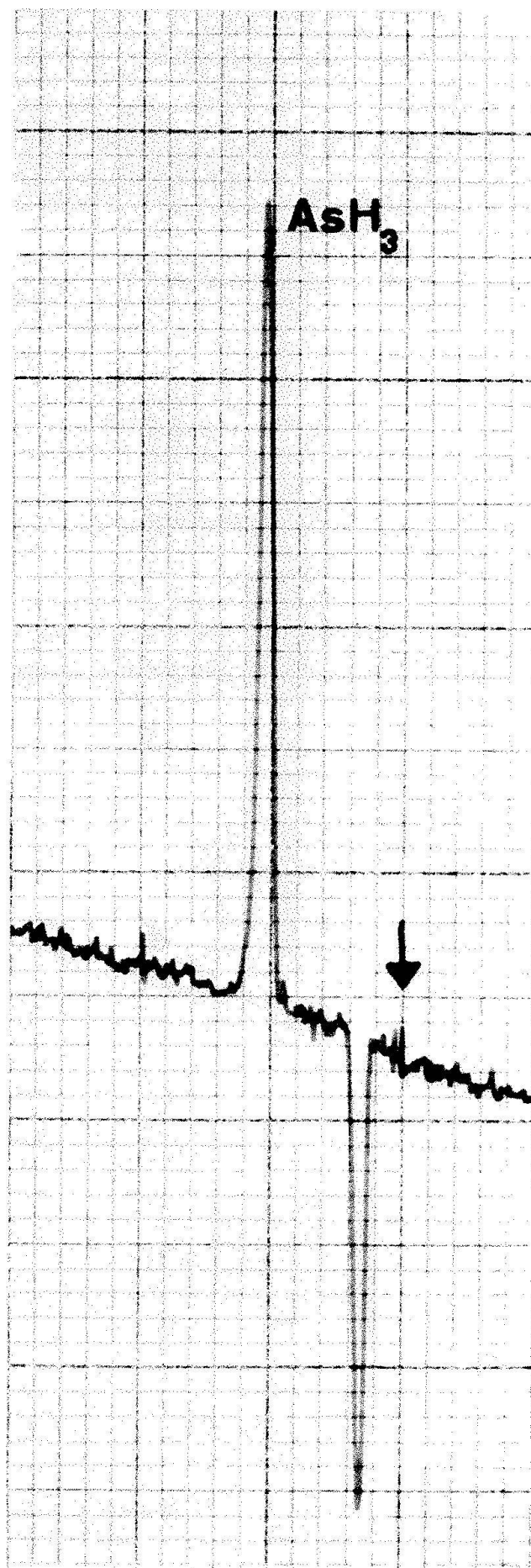


Abb. 7. Arsengehalt «Levico stark» (2 $\mu\text{g}/\text{ml}$), ermittelt durch Gaschromatographie mit anschliessender Photoionisationsdetektion.

Die Nachweisgrenzen von Arsin und Stibin sind auf der 6. Abbildung ersichtlich. 20 ng Arsin und 20 ng Stibin lassen sich noch nachweisen. Sogar 10 ng Stibin sind unter den vorliegenden Bedingungen noch sichtbar. Ein eigens für den Photoionisationsdetektor gebautes Elektrometer steigert diese Nachweisgrenze ungefähr um den Faktor 4.

Bei akuten Arsenvergiftungen sind Werte von mehr als 200 µg Arsen/l Urin zu erwarten. Solche Mengen können mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektoren direkt erfasst werden. Blut, dessen Arsenwerte bei akuten Vergiftungen oberhalb 70 µg/l liegen, und andere organische Materialien müssen vor der Reduktion zu den Hydriden aufgeschlossen werden. In den meisten Fällen wird dann eine massenspektrometrische Bestimmung unumgänglich sein.

Zur Veranschaulichung bestimmten wir den Arsengehalt einer arsenhaltigen Mineralquelle aus Levico Italien und fanden 2 mg Arsen/l (Abb. 7).

Literatur

- (1) Covello, M., Ciampa, G. and Giamillo, E.: Possibilità di rivelare l'arsenico nell'analisi tossicologica mediante cromatografia gas-solido. *Farmaco Ed. Prat.* 22, 218 (1967).
- (2) Lüssi-Schlatter, B. and Brandenberger, H.: Trace Detection of some Inorganic Hydrides such as Arsine, Germanium Hydride, Stibine and Tin Hydride by Gas Chromatography with Mass Specific Detection (GC-MD). *Advances in Mass Spectrometry in Biochemistry and Medicine Vol. II*, 231-248 (1976).
- (3) Meyer, John P., *Physikalische Chemie*, Basel: persönliche Mitteilung der Ionisationspotentiale von AsH_3 , SbH_3 , GeH_4 und SnH_4 , 1980.
- (4) Vycudilik, W.: Die Anwendung des Stickstoffdetektors zur Arsenbestimmung in biologischem Material. *Archives of Toxicology* 36, 177 (1976).

Adresse der Autoren:

Dr. Barbara Lüssi-Schlatter
Prof. Dr. Hans Brandenberger
Gerichtskemische
Abteilung der Universität
Zürichbergstrasse 8
CH-8028 Zürich

Kapillar-Gaschromatographie von Triglyceriden

Konrad Grob

Kapillar-Gaschromatographie von Triglyceriden erschliesst eine Reihe von interessanten Möglichkeiten für die Lebensmittelanalytik (1, 2). So erlaubt sie eine rasche und, verglichen mit hergebrachten Methoden, auch genauere Butterbestimmung in Fetten (z. B. Butteranteil in Margarinen, Schokoladen oder Fettanteilen aus z. B. Gebäck). Dabei ist die selektive Bestimmung von Butterfett (Fig. 1) neben Kokosfett, das sich in der Molekulargewichtsverteilung der Triglyceride nicht stark von Butter unterscheidet, eine Voraussetzung. Sie gelingt nur mit Kapillar-GC indem z. B. die Triglyceride 4-14-18 (Butter) und 12-12-12 (Kokosfett) innerhalb der Gruppe 36 (36 C-Atome in den Seitenketten) getrennt werden können. Andere Anwendungen ergeben sich für den Nachweis fraktionierter Butter, von Umesterungen, Hitzebehandlungen (Friturefette) und Identitätsbestimmungen für Kakaobutter. Das weltweite Interesse an der Triglyceridanalytik lässt aber vermuten, dass der Bereich von deren Anwendung sich rasch ausweiten könnte.

Kapillar-GC von Triglyceriden ist aber auch aus technischer Sicht ein höchst interessantes Thema, das geradezu dazu einlädt, über neuere Entwicklungserfolge, aber auch deutlicher sichtbar gewordene Begrenzungen der Technik zu berichten. Triglyceride sind die höchstmolekularen Substanzen, deren Kapillar-GC systematisch untersucht worden ist. Gewisse Triglyceride haben Molekulargewichte von über 1000 Dalton, und von Flüchtigkeit (bzw. Gasen) derartiger Substanzen zu sprechen fällt schwer. Die Gaschromatographie derartiger Verbindungen erfolgt bei 300 bis 380 °C, in einem Bereich also, der für die Kapillar-GC erst in den letzten 2 bis 3 Jahren erschlossen worden ist – obwohl für gepackte Säulen Hübner bereits 1961 eine Triglyceridanalyse beschrieben hat (3). Die Triglyceride ergaben eine

Gelegenheit, die hergebrachten Methoden und apparativen Techniken mit einer sehr kritischen Probe zu überprüfen.

Injektionstechniken für Triglyceride

Ein Vergleich der Resultate von Verdampfungsinjektionen (split und splitlos) und kalter on-column Einspritzung wurde kürzlich veröffentlicht (4). Probenaufgabe mittels Verdampfung im Einspritzblock ergab hohe Standardabweichungen und (für die Einspritzung mit Stromteilung) auch starke Verfälschung der Probenzusammensetzung im Probenanteil, welcher die Kapillare erreichte. Solche Resultate sind allerdings nicht überraschend, denn von einer wirklichen Verdampfung der Probe im Einspritzblock kann nicht die Rede sein. Da wird eine Methode zur Probenaufgabe verwendet, deren Begründer niemals an Triglyceride gedacht haben. Auch in einem Verdampfer von 400 °C bleiben die Triglyceride weitgehend flüssig. Das Lösungsmittel (Verdünnung ca. 1:1000 pro Substanz) gewinnt dabei eine grosse Bedeutung, da es als Treibmittel wirkt, um die Probe sprayartig in kleine Tröpfchen zu zerlegen. Bei der Stromteilung wird nicht ein Gas, sondern ein Nebel geteilt. Obwohl bei andern Proben eine Teilung von Nebeln bei entsprechend gewählten Techniken durchaus brauchbare Resultate lieferte (5), ist diese Methode für Triglyceride kaum brauchbar. Umso überraschender waren unter diesen Gesichtspunkten die relativ guten Resultate der splitlosen Einspritzungen. Da der Triglyceridnebel im Injektor relativ lange verweilt (ca. 10 Sekunden im Mittel) wären grössere Verluste durch Kondensation von Tröpfchen an die Oberflächen im Probengeber nicht erstaunlich gewesen. Die beobachteten Verluste waren aber durch die unvollständige Elution aus der Spritzennadel

vollständig erklärbar (jene Verluste erreichten ca. 15% der Probe, abhängig von der angewandten Technik zur Spritzenadelhandhabung während der Einspritzung (6, 7)). Offensichtlich gelingt es, die Triglyceridtröpfchen genügend klein zu halten, um den Nebel zu stabilisieren.

Eine interessante Alternative stellt die bereits über 10jährige «moving needle»-Einspritztechnik dar (1), welche den Vorteil bietet, alle Spritzenadelprobleme zu umgehen. Die Triglyceride müssen allerdings bei mindestens 400 °C von einer Glasoberfläche verdampfen, was kaum ohne Zersetzung möglich ist.

Die Einspritzmethode der Wahl stellt jedoch eindeutig die kalte Injektion direkt in die

Kapillare dar, die bald 4jährige «cold on-column»-Injektion (8, 9, 10), was alle Probleme im Zusammenhang mit der Probenverdampfung umgeht. Die Probenzusammensetzung erfährt keine Veränderung, und die Standardabweichung der Resultate bewegt sich im Bereich von 1–3%. Damit ist aber auch erstmals eine Einspritztechnik der Kapillar-GC eindeutig den Techniken für gepackte Säulen überlegen.

Chromatographie

Die einzigen Kapillarkolonnen, die bis heute ein routinemässiges Arbeiten bei Temperaturen bis 380 °C erlauben, sind die in den

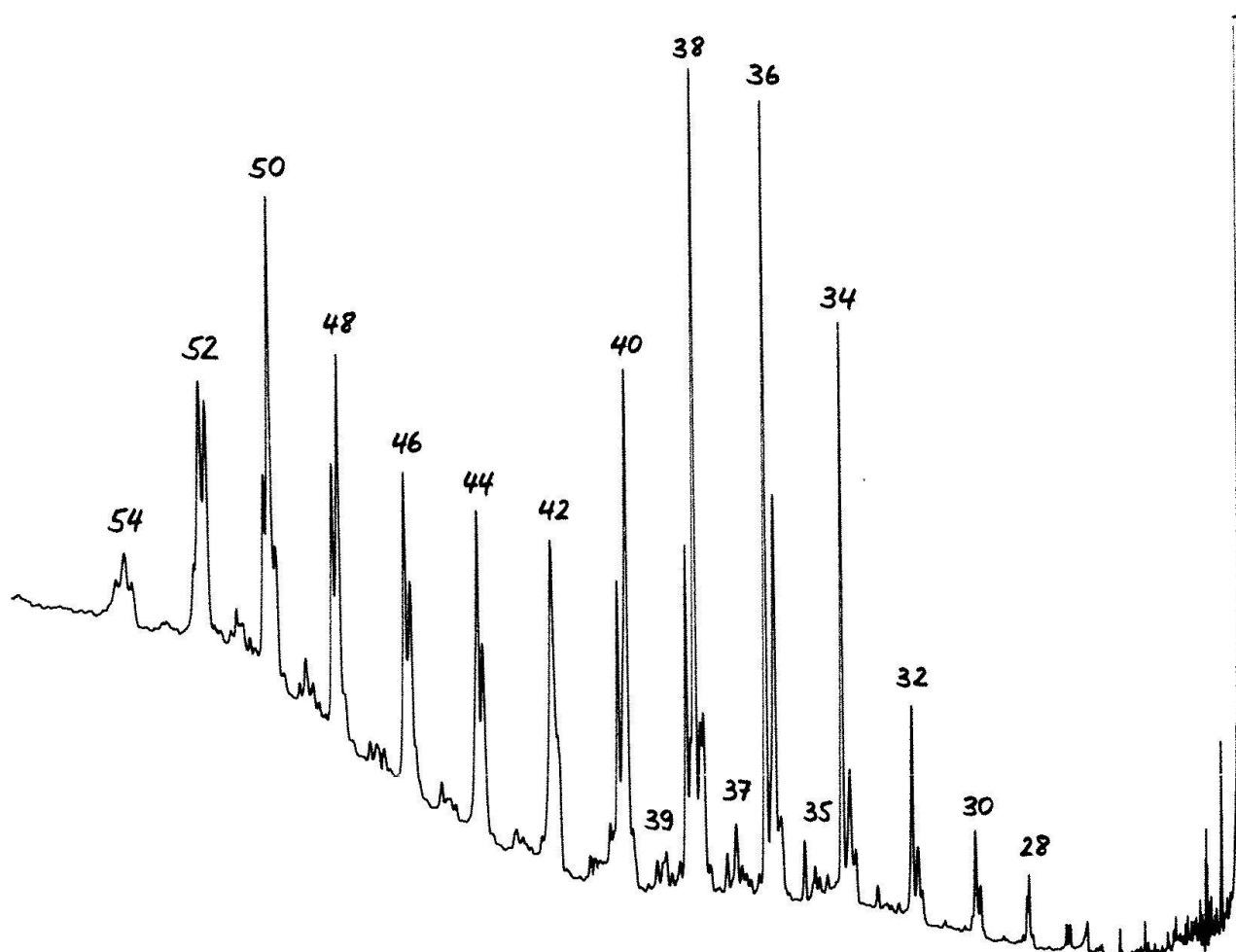


Fig. 1. Buttertriglyceride auf einer 15 m/0,30-mm-Glaskapillare belegt mit 0,08 µm SE 52; 0,9 at Wasserstoff als Trägergas; kalte on-column-Einspritzung. Die angegebenen Zahlen über den Peakgruppen beziehen sich auf die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in den Seitenketten. Innerhalb der Gruppen mit einer bestimmten Anzahl Kohlenstoffe sind eine Vielzahl von Isomeren möglich, die sich durch verschiedene Kombinationen von Fettsäureketten unterschiedlicher Länge, durch Doppelbindungen und deren Positionen etc. unterscheiden. Die partielle Auftrennung dieser Isomere gelingt nur mit Kapillar-GC. Sie erlaubt eine empfindliche Analyse von Veränderungen des Fettes durch Zusätze oder technologische Veränderungen.

letzten 3 Jahren entwickelten Glaskapillaren mit persilylierter Oberfläche (11, 12) und unpolaren Gummiphasen. Voraussetzung für eine derartige Thermostabilität der Trennsäulen ist eine genügende Inertie der Unterlage. Dabei hat sich die Problematik insofern verschoben, als nicht mehr Adsorption polarer Verbindungen, sondern Reaktivität und katalytische Aktivität im Zentrum der Entwicklungsbemühungen steht. Letztere entscheiden über die chemische Stabilität der stationären Phase und der Desaktivierung der Unterlage. Reaktivität und katalytische Aktivität sind aber auch immer mehr von entscheidender Bedeutung der Probe gegenüber. Die wichtigste Begrenzung der Kapillar-GC stammt heute weniger von der Thermostabilität der Säulen her als von der chemischen Stabilität der Proben. Triglyceride sind auch da ein geeignetes Experimentierfeld. Seit langem ist bekannt, dass auf (gepackten) Säulen Verluste auftreten (13), wobei die Meinung vorherrschte, dass diese durch Adsorption der Triglyceride aufgrund ungenügender Flüchtigkeit auftreten (14). Eigene Arbeiten mit Kapillarsäulen bestätigen diese Meinung allerdings nicht (15). Quantitative Analysen der Substanzen, welche die Kapillare während der Chromatographie von Triglyceriden verlassen, zeigten, dass die verlorenen Triglyceride praktisch vollständig in der Form ihrer Abbauprodukte wiedergefunden werden (freie Fettsäuren und Fragmente mit Diglycerid-ähnlichen Strukturen). Für Kapillar-GC ist also weiterhin keine Probe bekannt, die mangels Flüchtigkeit teilweise in der Säule «hängen» bleibt – eine verbreitete Ansicht in der GC mit gepackten Säulen. Eine Probe, welche in präparativem Stil den gleichen Hitzebehandlungen ausgesetzt wurde wie eine chromatographierte Probe, zeigte ähnliche Abbauraten wie jene, welche die Kapillare passierte. Daraus wurde abgeleitet, dass der thermische Abbau nicht wesentlich durch katalytische Aktivität der Kapillarunterlage beschleunigt worden sein kann. Die thermische Fragmentierung verlief also spontan. Das bedeutet, dass für diese Proben die Möglichkeiten ausgeschöpft sind, durch Verbesserung der Säulenherstellungstechniken die Zerstörung thermolabiler Substanzen zu vermindern. Als einziger Ausweg zur Verminderung der Triglyceridverluste bleibt die Wahl

möglichst milder Chromatographiebedingungen. So erlaubt Wasserstoff als Trägergas die kürzesten Retentionszeiten für eine bestimmte Trennleistung (ca. die Hälfte verglichen mit Helium und ein Drittel jener von Stickstoff). Noch wichtiger ist aber die geeignete Wahl der Filmdicke der stationären Phase. Eine Halbierung der Filmdicke bewirkt eine Erniedrigung der Elutionstemperatur um 15 °C, wenn die übrigen Faktoren konstant bleiben (16). Bei Filmdicken unter 0,05 µm nimmt diese Abhängigkeit jedoch ab, so dass der Übergang zu noch dünneren Schichten nur noch die ohnehin knappe Kapazität der Kapillare weiter verringert, ohne die Retention noch wesentlich zu verkürzen. Die letzte Möglichkeit, die Verkürzung der Kapillare, kostet Auflösung und ist nur beschränkt möglich. Wenn diese Möglichkeiten jedoch voll ausgeschöpft sind, stösst die Kapillar-GC an ihre Grenzen. Die Flüchtigkeit der mit Glaskapillar-GC analysierbaren Substanzen mag zwar noch weiter abnehmen, falls es gelingt, die Thermostabilität der Kapillaren weiter zu erhöhen. Adsorption oder Verluste aufgrund von Reaktivität oder katalytischer Aktivität der Unterlage mögen durch verbesserte Desaktivierungsverfahren vermeidbar werden. Bei Substanzen wie den Triglyceriden jedoch, die bei den hohen Temperaturen spontan zerfallen, scheint heute ein Ende der Entwicklungsmöglichkeiten erreicht zu sein.

Literatur

- (1) A. Monseigny, P.V. Vigneron, M. Levacq und F. Zwoboda, *Rev. Fse Corps Gras* 3, 107 (1979).
- (2) K. Grob jun., H.P. Neukom und R. Battaglia, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 57, 282 (1980).
- (3) V.R. Hübner, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38, 628 (1961).
- (4) K. Grob jun., *J. Chromatogr.* 178, 387 (1979).
- (5) K. Grob jun., H.P. Neukom und P. Hilling, *J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun.* 4, 203 (1981).
- (6) K. Grob jun. und H.P. Neukom, *J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun.* 2, 15 (1979).
- (7) K. Grob jun. und S. Rennhard, *J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun.* 3, 627 (1980).
- (8) K. Grob und K. Grob jun., *J. Chromatogr.* 151, 311 (1978).
- (9) M. Galli, S. Trestianu und K. Grob jun., *J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun.* 2, 366 (1979).

- (10) K. Grob jun. und H.P. Neukom, J. Chromatogr. 189, 109 (1980).
(11) K. Grob, G. Grob und K. Grob jun., J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 2, 31 (1979).
(12) K. Grob, J. High Res. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 3, 493 (1980).
(13) C. Litchfield, R.D. Harlow und R. Reiser, J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 849 (1965).
(14) W.C. Breckenridge und A. Kuksis, Lipids 5, 342 (1970).
(15) K. Grob jun., J. Chromatogr. 205, 289 (1981).
(16) K. Grob jun. und K. Grob, Chromatographia 10, 250 (1977).

Adresse des Autors:

Dr. Konrad Grob
Kantonales Labor Zürich
Postfach
CH-8030 Zürich

Nekrologe

Edwin Hunziker
Hans Suter

Edwin Hunziker

1892–1980

In Küsnacht an seinem geliebten Zürichsee starb am 4. April 1980 im hohen Alter von 88 Jahren Dr. Edwin Hunziker. Dem hochgebildeten, eher stillen Mann, dessen Verdienste nicht immer so gewürdigt wurden, wie sie es verdient hätten, verdankt die Schweiz einen grossen Teil ihrer astronomisch-geodätischen Arbeiten und das gravimetrische Grundlagnetz.

Der Verstorbene besuchte zunächst das Gymnasium und nachher die Industrie-, heute Oberrealschule in Zürich. Er immatrikulierte sich 1911 an der Ingenieurabteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, um Vermessungsingenieur zu werden, und schloss im Jahr 1915 mit dem Diplom ab. Bereits während des Studiums hatte er sich mit der Lösung einer Preisaufgabe ausgezeichnet, indem er das von Professor Baeschlin gestellte Thema, die Ausgleichung der damals eingeführten Sektormethode streng zu begründen, bearbeitete.

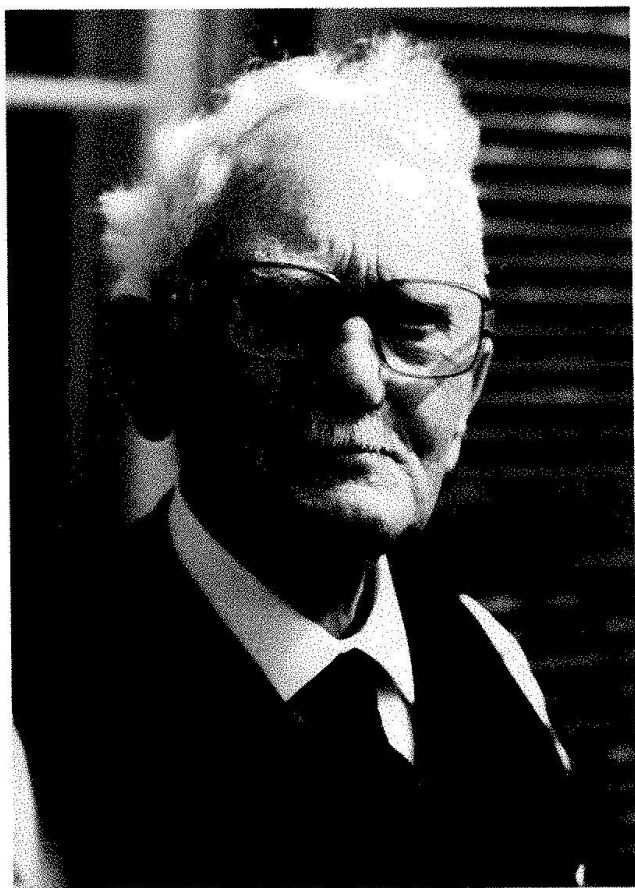
Edwin Hunziker fand zunächst Anstellungen bei einem kantonalen Meliorationsamt und einem privaten Vermessungsbureau. Nicht recht befriedigt von diesen Arbeiten, war der eher wissenschaftlich Interessierte froh, als ihm Professor Baeschlin im Jahr 1916 eine Stelle bei der Schweizerischen Geodätischen Kommission (SGK) anbot. Sie entsprach seinen Neigungen, und trotz mancher Enttäuschungen blieb er der Kommission bis zu seinem altersbedingten Rücktritt im Jahr 1962 treu.

Die erste dem noch jungen Ingenieur übertragene Aufgabe war für die Schweiz neu. Auf Anraten Helmerts hatte sich die Kommission entschlossen, ein astronomisches Profil im Meridian des St. Gotthard beobachten zu lassen, wobei die Polhöhen mit dem Prismenastrolab von Jobin zu bestimmen waren. Unter den vielen Punkten, auf denen Edwin Hunziker in den Jahren 1916–1918 derartige Beobachtungen durchführte,

dürfen mehrere als Hochgebirgsgipfel bezeichnet werden. So verdient die bergsteigerische Leistung des keineswegs athletisch Aussehenden nicht weniger Anerkennung als die wissenschaftliche Qualität der Arbeit. Sie liegt im gründlichen Durchdenken der zu lösenden Probleme und in der äussersten Sorgfalt bei der Durchführung, beides Eigenschaften, die bei Edwin Hunziker in besonders hohem Mass vorhanden waren. Die Publikationen folgten erst einige Jahre nach den Beobachtungen. Sie fanden allgemeine Anerkennung, waren es doch die ersten Geoidbestimmungen im Alpengebiet. Die Bearbeitung der Beobachtungen bot Edwin Hunziker zudem die Gelegenheit, eine Promotionsarbeit über die Genauigkeit der Astrolabbeobachtungen einzureichen.

Am Geoidprofil im Meridian des St. Gotthard fiel der starke Abfall des Geoides am Südfuss der Alpen auf. Die SGK beauftragte daher Dr. Hunziker, im Jahr 1939 gleiche Beobachtungen im Meridian von Lugano durchzuführen, um das Geoid bis zum südlichsten Punkt unseres Landes zu erforschen. Sie ordnete zudem die Messung eines Ost-West-Profiles im Parallel von Zürich an, von dem Dr. Hunziker im Jahr 1935 den westlichen Teil beobachtete.

Er war auch massgeblich am schweizerischen Anteil des internationalen Längennetzes tätig. Mit anderen Ingenieuren der Schweizerischen Geodätischen Kommission zusammen beobachtete er in den Jahren 1919–1923 Längendifferenzen zwischen schweizerischen Triangulationspunkten und den Sternwarten von Zürich und Genf. In den Jahren 1924–1930 folgten die internationalen Anschlüsse an die Sternwarten von Paris, Potsdam, Wien und Mailand. Auch diese Arbeiten fanden wegen der hohen Genauigkeit Anerkennung. Die Kommission hatte seit 1924 als eine der ersten für die Zeitübertragung die drahtlose Telegraphie benutzt, und sie hatte



die bereits bekannte Koinzidenzmethode für den Uhrvergleich wesentlich verbessert. Es war auch Dr. Hunziker, der in den Jahren 1945 und 1949 astronomische Beobachtungen auf den Punkten Gurten und Rigi durchführte, als die Kommission beschlossen hatte, Laplace-Azimute in das Triangulationsnetz einzuführen. Die Azimutbestimmungen erfolgten mittels Durchgangsbeobachtungen durch den Vertikal der Mire. In den Jahren 1953–1957 führte Dr. Hunziker moderne Schweremessungen durch und schuf damit das schweizerische Schwere-

grundnetz. Weitere Schwerebeobachtungen dienten dem europäischen Nivellementsnetz. Waren es astronomische oder gravimetrische Arbeiten, alles von Dr. Hunziker geleistete zeichnete sich durch hohe Qualität aus. Wenn auch die Veröffentlichungen gelegentlich erst lange nach den Beobachtungen erschienen, so wurde dieser Nachteil durch die Sorgfalt der Bearbeitung aufgewogen. Nach seinem Rücktritt trat die Geodäsie etwas in den Hintergrund seiner Interessen. Mehr als früher konnte er sich nun mit Literatur, namentlich Belletristik, abgeben, deren Studium ihm aus verschiedenen Gründen inneres Anliegen war.

Mit dem Aufzählen der fachlichen Leistungen wird man Dr. Hunziker nicht gerecht. Er war ein Mensch von seltener Lauterkeit, verbunden mit Vorsicht und Klugheit. Er erlangte im Laufe der Jahre eine innere Freiheit, die ihm erlaubte, seine Probleme und die der Mitmenschen in grösserem Rahmen zu sehen. Schicksalsschläge und manch Unangenehmes im Beruf mögen dazu beigetragen haben, dass sich Edwin Hunziker immer mehr zu einer verinnerlichten Persönlichkeit entwickelte. Schon früh wurde er von Krankheiten befallen, die auch später wieder auftraten und ihn zwangen, um längere Beurlaubungen nachzusuchen. All das ertrug er mit Gelassenheit und Würde. Resignation oder Verbitterung gab es für ihn nicht. Ihm gelang es, die philosophischen Erkenntnisse, um die er sich bemühte, im Leben zu verwirklichen.

Fritz Kobold

(Aus: Schweiz. Zeitschrift für Vermessung, Photogrammetrie und Kulturtechnik, Nr. 6, 1980)

JAHRBUCH DER SNG 1980/1

ERRATUM

Die Abbildungen auf Seite 135 und Seite 137 sind miteinander zu vertauschen.

Hans Suter

1892–1980

Am 20. September 1980 ist Prof. Dr. Hans Suter in seinem 88. Altersjahr im Kreisspital Männedorf gestorben. Mit seinem Hinschied haben die Zürcher einen hilfsbereiten und liebenswürdigen akademischen Lehrer verloren.

Hans Suter wurde am 3. Dezember 1892 in Albisrieden geboren. Nach der Sekundarschule trat er ins Evangelische Lehrerseminar Unterstrass ein. Hier galt sein Interesse besonders den naturwissenschaftlichen Fächern.

Nach dem Erwerb des Lehrerpates nahm er zunächst eine Betreuerstelle am Waisenhaus in Strassburg an. Diese ermöglichte ihm, tagsüber Kurse an der Universität – Mineralogie, Kristallographie und Paläontologie – zu besuchen.

In den ersten Kriegsjahren übernahm er Vikariate in Zürich, Truttikon und Bottmingen BL. Hier konnte er nebenher an der Universität Basel einen Kurs in Paläontologie belegen und mit August Buxtorf an einer Exkursion in den Hauenstein-Basistunnel, an den Überschiebungskontakt Trias/Tertiär, teilnehmen. Diese weckte, wie er in seinen Aufzeichnungen schrieb, seine Liebe zur Jura-Geologie.

Vom Frühjahr 1916 an studierte Hans Suter an der Universität Zürich Geologie mit den Nebenfächern Chemie, Mineralogie, Petrographie und Paläontologie. Im Sommer 1919 schloss er bei Hans Schardt mit einer Dissertation über die Geologie des Gebietes der Vue des Alpes im Neuenburger Jura ab. Dabei galt die Untersuchung vor allem der Querstörung Val de Ruz–Vue des Alpes–Doubs.

Für Hans Suter hatte nun eine 40jährige Assistenten-Tätigkeit begonnen. Bereits im 2. Studienjahr hatte ihn Ulrich Grubenmann gebeten, als Hilfsassistent an Bestimmungsübungen mitzuwirken. Im Januar 1919 übernahm er eine angebotene Assistentenstelle in

Mineralogie-Petrographie. Beim Rücktritt Grubenmanns wechselte er zunächst zu dessen Nachfolger, zu Paul Niggli.

Mit dem Wintersemester 1921/22 wurde an der ETH eine neue Assistenten-Kategorie mit dauernder Anstellung geschaffen. Eine solche wurde auch Schardt bewilligt und von ihm Hans Suter angeboten. Neben der Vorbereitung der Vorlesung und der fortwährenden Neugestaltung des Demonstrationsmaterials, der Mitwirkung bei Übungen, Praktika und Exkursionen war es besonders der stete Kontakt mit den Studenten und mit Kollegen, der ihm Befriedigung brachte.

Nach Schardts Rücktritt wirkte Hans Suter während der ganzen Amtszeit von Rudolf Staub von 1928–1957 als dessen rechte Hand. Neben den Reinzeichnungen für Publikationen und seinen bisherigen Verpflichtungen überliess ihm Staub die selbständige Leitung der Übungen und Praktika. Während der Kriegsjahre und Staubs Krankheitsjahren waren ihm auch die Vorlesungen «Allgemeine Geologie» und «Geologie der Schweiz» übertragen worden. Zugleich lastete die Institutsverwaltung mehr und mehr auf seinen Schultern. In den Semesterferien verblieb ihm Zeit für eigene Forschung und zur praktischen Geologie. Dabei lag ihm seine engere Heimat, die Umgebung von Zürich, das Gebiet zwischen Limmat und Rhein, das Sihltal, das Knonauer Amt und das Weinland am Herzen. In seiner «Geologie von Zürich» wusste er die Erdgeschichte dieses Gebietes auch dem Studenten und dem Laien näherzubringen und in einer Karte 1:150 000 anschaulich darzustellen.

Seit den Studienjahren hielt ihn auch der Jura im Banne. Nicht nur wurden im Praktikum von Studenten-Generationen Lägeren-Profile gezeichnet, alljährlich Jura-Exkursionen durchgeführt, Anfänger mit Literatur- und Kartenhinweisen versorgt, Diplomanden und Doktoranden angeleitet, in die



Feldarbeit eingeführt und betreut; im Jura, an der Tête de Ran, in den Freibergen und an der Lägeren lagen auch seine Forschungsgebiete. Von 1922–1961 war er als Mitarbeiter der Schweizerischen Geologischen Kommission mit Kartierungsaufträgen für die Atlasblätter Les Bois, Val de Ruz, Neuchâtel, Baden, Bülach und Zürich betraut. Die Bemühungen um den Unterricht und ums Geologische Institut beider Hochschulen wurden Hans Suter im Jahre 1949 mit der Ernennung zum Titular-Professor honoriert. In Erweiterung des Lehrangebotes las er nun bis zu seinem Rücktritt 1959 über den Jura, die Molasse und über das Quartär der Schweiz Spezialkurse. Nach Staubs Rücktritt wurden ihm bis zum Amtsantritt des Nachfolgers Augusto Gansser die Hauptvorlesungen erneut übertragen. Neben der Lehrtätigkeit war Hans Suter lange Jahre im Vorstand der Geologischen

Gesellschaft in Zürich, die er stets als wichtige Brücke von der Hochschule zu Ingenieuren, Lehrern, im Ruhestand lebenden Geologen und Laien betrachtete. Ihn diente er mit Vorträgen und leitete zahlreiche Exkursionen; zweimal war er Aktuar und zweimal Präsident.

In der Schweizerischen Geologischen Gesellschaft amtierte Hans Suter von 1935–1940 als Sekretär und von 1943–1964 als Archivar.

Nach dem Rücktritt von der Hochschule war die Geologie für Hans Suter keineswegs zu Ende. Jetzt fand er Zeit – zusammen mit Franz Hofmann – Teile seines Vorlesungsstoffes in «Sprechende Landschaft» niederzuschreiben, sich für eine «Geologie des Kantons Zürich» und hernach zu einer neuen «Geologischen Karte des Kantons Zürich und seiner Nachbargebiete 1:50000» zu mobilisieren. Ehemaligen Studienkollegen und Freunden half er bei ihrer Gutachten-Tätigkeit, erstellte Karten für den Gewässerschutz und wirkte als Maturitätsexperte. Daneben unternahm er Reisen, führte noch immer Exkursionen und fand – trotz seines Augenleidens – Zeit für Lektüre.

Hart waren für Hans Suter die Trennung von seinem Heim und von der Handbibliothek, welche die Übersiedlung ins Altersheim Küsnacht notwendig machte. Noch stärker traf ihn vier Jahre später der Verlust seiner Gattin, mit der er 55 Lebensjahre geteilt hatte. Sein Glaube, seine lebensbejahende, frohmütige Natur, Sohn, Töchter und stattliche Enkelschar sowie viele Freunde begleiteten ihn durch ein sonst sorgenfreies Alter.

Im Altersheim fasste Hans Suter seine geologische Tätigkeit in zwei persönlich gehaltenen Rückblicken zusammen:

1973 «60 Jahre Erdwissenschaft 1912–1972 – Rückblick eines Zürcher Geologen» – 74 Seiten und

1978 «Geologisch-technische Praxis zusätzlich zur Lehrtätigkeit ETH/UNI» – 58 Seiten.

René Hantke