

DIE
BIOLOGISCH BEDINGTEN
KORROSIONS-EIGENSCHAFTEN
DES ZÜRICHSEEWASSERS

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER

WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

EMIL SORACREPPA, DIPL. PHARM.
AUS ZÜRICH

Referent: Herr Professor Dr. W. VON GONZENBACH
Korreferent: Herr Professor Dr. P. SCHLÄPFER

Leer - Vide - Empty

I. Problemstellung.

Die wissenschaftliche Forschung beschäftigt sich unter den verschiedensten Gesichtspunkten mit den Vorgängen in den Gewässern. Auch die Korrosionserscheinungen gehören dazu. Eine systematische Erforschung der Bedingungen, unter denen speziell die biologisch bedingten Korrosionserscheinungen als solche bestehen, erkannt und untersucht werden können, ist unseres Wissens aber noch nicht erfolgt. Die vorliegende Arbeit versucht, einen Beitrag zu den theoretischen Grundlagen über die biologisch bedingten Korrosionsvorgänge zu liefern.

Eine Uebersicht über die modernen Gesichtspunkte für die hydrobiologische Bearbeitung der Gewässer hat unter anderem Thienemann ¹⁾ gegeben; seine Postulate sind folgende:

1. Erforschung des Kreislaufes der Stoffe im natürlichen Gewässer in qualitativer und quantitativer Beziehung. Die Auswertung der diesbezüglichen Resultate kann einerseits im Sinne der theoretischen reinen Produktionsbiologie erfolgen, das heisst: «Schaffung einer restlosen quantitativen und kausalen Uebersicht über die Verhältnisse der verschiedenen Produktionselemente in den verschiedenen Gewässertypen.» (Naumann.)²⁾ Andererseits können die Ergebnisse im Sinne der angewandten fischereilichen Produktionsbiologie verwendet werden; ihr Ziel ist, «den natürlichen Produktionskomplex zu beherrschen und ihn in der gewünschten Richtung qualitativ und quantitativ zu verschieben». (Naumann).

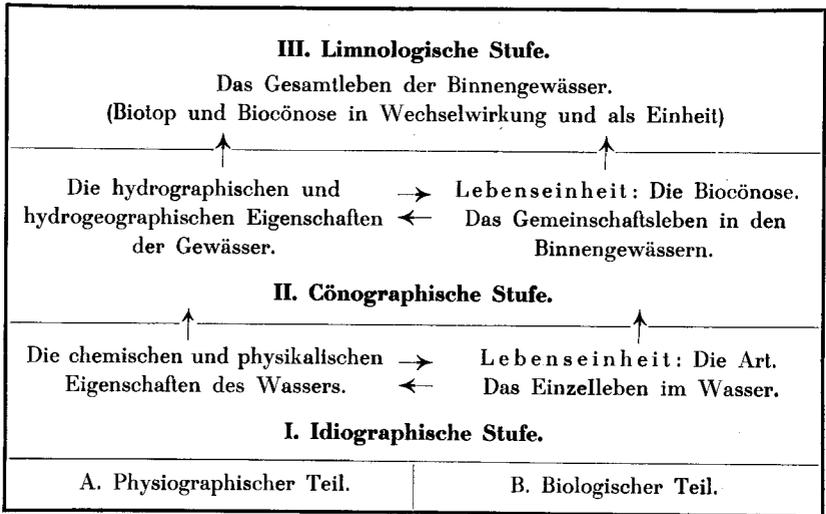
2. Erkenntnis der Umgestaltung des Biotops durch die Biocönose. Diese Veränderung des Biotops durch die Biocönose ist entweder «rhythmisch», reversibel, wie zum Beispiel die durch die biogene Entkalkung bewirkte Veränderung, oder «säkulär», irreversibel, wie zum Beispiel die Tuffbildung durch Kalkausscheidungen von bestimmten Moosarten.

3. Schaffung einer Seetypenlehre. Diese Seetypenlehre ist nur möglich unter der Voraussetzung, dass der See wirklich eine

¹⁾ Thienemann A., Das Leben im Süßwasser; (Jedermanns Bücherei), Hirt, Breslau, 1926.

²⁾ Naumann E., Einige Hauptprobleme der modernen Limnologie; Abderhalden-Handbuch, S. 555—588.

organische Einheit ist, und dass die ausschlaggebenden Faktoren miteinander im Zusammenhange stehen. Diese Faktoren bilden die Grundlage des Systems. Bis heute sind geringer Nährstoffgehalt, grosser Nährstoffgehalt, grosser Humusgehalt, die Charakteristika für die drei biologischen Hauptbegriffe des Systems, nämlich: Oligotrophie, Eutrophie und Dystrophie. Eine Gliederung in der Limnologie, die zugleich das Arbeitsprogramm dieser Wissenschaft charakterisiert, wird nach Thienemann wie folgt vorgenommen:



Mit dieser einführenden Feststellung über die Arbeitsgebiete der Limnologie soll gezeigt werden, dass das in der vorliegenden Arbeit behandelte Problem einerseits im Rahmen dieser Gesichtspunkte aufzufassen ist, andererseits aber ein neues Problem im Zusammenhange damit aufrollt, nämlich das der Korrosion.

Die bisherigen Gesichtspunkte, unter denen im Zürichsee derartige Untersuchungen ausgeführt worden sind, bewegen sich ausschliesslich auf der idiographischen und cönographischen Stufe. Speziell, was die Untersuchung des Einzellebens im Wasser betrifft, ist diese Stufe im Zürichsee relativ gut behandelt. (Schröter, Lozeron, Heuscher, Bally, Pfenninger, Steiner). Der physiographische Teil hat eine weniger ausgiebige Bearbeitung erfahren. Als Arbeiten in der cönographischen Stufe sind diejenigen von Minder über «Biogene Entkalkung, Hydrophysik und die biologisch chemische Untersuchung im Zürichsee» zu erwähnen.

In der Praxis sind vor allem im Meerwasser Korrosionserscheinungen bekannt, ebenso im Gebiet der Wasserversorgung.

Besonders werden Quellen und Grundwässer mit infiltriertem Oberflächenwasser gefürchtet. Eine gewisse Bedeutung kommt auch den Korrosionserscheinungen an Stauwehren und Brückenpfeilern durch das fließende Wasser zu, wobei sowohl Beton als Eisen angegriffen wird. Spezielle Beobachtungen über die rein biologisch bedingte Korrosion sind unseres Wissens bis jetzt nicht bekannt geworden. Dagegen gab die regelmässig stattfindende Revision der Zürcher-Seewasserfassungsleitung im Jahre 1931 Herrn Dr. O. Acklin erstmals Anlass zu einer Beobachtung, die das hier zu behandelnde Problem gestellt hat. Es zeigte sich nämlich, dass die Leitung in Ufernähe stark, in den mittleren Teilen schwach oder gar nicht und am Ende bei 35 Meter Tiefe wiederum stark mit Rostblasen besetzt war. Eine mit evakuiertem und sterilisiertem Reagenzglas angestochene Blase erwies sich als mit lebendem Planktonmaterial und Rostpartikeln gefüllt. Es muss noch erwähnt werden, dass die ein Meter weite Fassungslleitung im Jahre 1914 aus Schmiedeeisen erstellt wurde und seinerzeit einen Inertol-Schutzanstrich erhielt. Die weitere Untersuchung hat dann ergeben, dass hier der in der Korrosionsforschung wohlbekannte Lochfrass vorlag.

Auf Grund dieser Beobachtung wurde daher von Acklin vermutet, dass die Lebenstätigkeit der niedern Organismen im Wasser insbesondere der Wasserpflanzen, des Planktons einschliesslich der Bakterien, unter bestimmten Bedingungen unmittelbar Anlass zu Korrosionsvorgängen am Werkstoff abgeben können. Anschliessend daran haben wir es in dieser Arbeit unternommen, diese für die Korrosionsvorgänge charakteristischen Bedingungen innerhalb des biologischen Geschehens zu erforschen.

Die Definition des Korrosionsbegriffes lautet nach der Feststellung des Reichsausschusses für Metallschutz:³⁾

«Korrosion ist die Zerstörung eines festen Körpers, die durch unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Angriffe von der Oberfläche ausgeht.»

Betrachten wir die Korrosionserscheinungen an einem festen Körper (Werkstoff) im Sinne der limnologischen Stufe, so sind sie nichts anderes als der Ausdruck der Wechselwirkungen zwischen festem Körper und Seegeschehen, das heisst der feste Körper nimmt die Stelle des Biotops ein. Die biologisch bedingten und hier zu untersuchenden Vorgänge verlaufen in Wechselwirkung zwischen Biotop und Biocönose. Wir beschränken uns im folgenden auf die Werkstoffe Holz, Eisen und Mauerwerk als Objekte der Korrosion und das natürliche Gewässer als Korrosionsträger. Wir

³⁾ Kröhnke O., Die Korrosion, Bd. 1, S. 3; Hirzel, Leipzig, 1929.

stellen vorerst die rein chemisch-physikalischen Bedingungen des Korrosionsvorganges am einzelnen Werkstoff fest.

Der chemische Angriff des Holzes im Seewasser erfolgt durch Hydrolyse oder schwache Oxydation. Der direkte chemische Angriff tritt aber ganz wesentlich zurück gegenüber der zerstörenden Wirkung rein mechanischer Art durch Wasseraufnahme und vor allem durch die Tätigkeit tierischer und pflanzlicher Arten.

Der bekannteste Korrosionsvorgang am Eisen ist das Rosten. Ohne näher auf die theoretischen Grundlagen dieses Prozesses einzugehen, sei folgendes festgehalten: Das metallische Eisen geht infolge des elektrolytischen Lösungsdruckes und unter Aufnahme von zwei positiven Ladungen als Ferroion in Lösung. Diese positiven Ladungen rühren von der Dissoziation von H-Ionen her oder entstehen durch die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffes. Das Ferroion wird durch Oxydation in Ferriion übergeführt. Der Rostprozess verläuft also in zwei typischen Phasen: 1. Uebergang des metallischen Eisens in Ferroion, 2. Oxydation des Ferroions zu Ferriion. Die erste ist abhängig von den vorhandenen positiven Ladungen, die zweite von der Konzentration des Sauerstoffes. In Sauerstoffabwesenheit erfolgt einfach eine Auflösung des Metalls durch Säurewirkung. Der Vorgang ist also direkt abhängig vom pH-Wert. Ein kleiner oder mittlerer Sauerstoffgehalt wirkt rostfördernd durch beschleunigte Depolarisation und Oxydation von Ferroion zu Ferriion. Ein grosser Sauerstoffgehalt dagegen wirkt durch sogenannte Passivierung des Metalls rosthindernd, und zwar umso eher und stetiger, je alkalischer die Lösung ist. Sauerstoffanwesenheit ist ferner unerlässlich für die Ausbildung von Rostschutzschichten.⁴⁾ Ueberschüssige freie Kohlensäure beschleunigt den Rostprozess und wirkt zudem rost-schutzhindernd.⁵⁾

Die Korrosion von Mauerwerken erfolgt durch Auflösung des Kalziumhydroxydes des Mörtels, durch die sogenannte kalkaggressive Kohlensäure.⁶⁾ Im Falle eines sehr kalkarmen Wassers kann die rein physikalische Auflösung von Kalksalzen des Mauerwerkes und Anreicherung im Lösungsmittel erfolgen. Elektrolyte verstärken im allgemeinen die Korrosionswirkung, doch erfassen wir sie in dieser Arbeit nicht gesondert.

⁴⁾ Weintraud W., Die Korrosion von Eisen unter Wasserleitungswasser; Diss.; Frankfurt a. M., 1927.

⁵⁾ Schillings W., Die selbsttätige Schutzschichtbildung von kaltem Wasserleitungswasser in eisernen Röhren; Diss.; Frankfurt a. M.

⁶⁾ Tillmanns J. und Heublein O., Ueber die kalkangreifende Kohlensäure in natürlichen Gewässern; Gesundheitsingenieur, No. 31, 1911.

Unser eingangs formulierte Begriff der biologisch orientierten Korrosionsforschung beruht auf der Erkenntnis, dass die Korrosionserscheinungen als Ausdruck einer Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Seegeschehen aufgefasst werden. Wir haben die für die chemische Korrosionswirkung charakteristischen Bedingungen oben erwähnt. Es handelt sich nun darum, festzustellen, in welcher Art und in welchem Umfang sich eben solche charakteristischen Bedingungen biologisch, das heisst, auf die Biocönose zurückführen lassen.

Hiefür haben wir folgende Faktoren als ausschlaggebend erkannt und sie, soweit es zur Zeit möglich ist, korrosionsmässig ausgewertet.

1. Der Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt ist im See beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Mengen von über 20 mg/l, wie sie für Passivierungs-Erscheinungen des Eisens notwendig sind, dürften in natürlichen Gewässern kaum vorkommen. In seinen durchschnittlichen Mengen wirkt der Sauerstoff einerseits proportional seinem Gehalt rost-fördernd, anderseits ist seine Gegenwart unerlässlich für die Bildung von Rostschuttschichten. Im biologischen Geschehen ist der Sauerstoff das Produkt der Assimilationstätigkeit und als solches von Menge und Art des Phytoplanktons und dieses wieder vom Trophiezustand des Sees abhängig. So bedeutend aber seine Gehaltsschwankungen für die allgemein biologischen Betrachtungen sein mögen, so spielen sie im Sinne der Korrosion keine ausschlaggebende Rolle, solange die Grenzwerte nach unten und oben nicht überschritten werden.

2. Die Sauerstoffzehrung.

Die Sauerstoffzehrung ist derjenige Sauerstoffbedarf, der zur biologischen Oxydation der vorhandenen abbaufähigen Stoffe in dem betreffenden Wasser nötig ist. Dieser Abbau ist in erster Linie durch die Bakterien bedingt. Wir haben aus dem fünftägigen Bedarf den zugehörigen absoluten Wert berechnet und eingesetzt. Damit erfassen wir diejenige Sauerstoffmenge, die zur aeroben Mineralisierung des insgesamt vorhandenen abbaufähigen Materials notwendig ist. Dieser Wert repräsentiert ein indirektes Äquivalent für die biologisch produzierte Kohlensäure. Daraus ergibt sich ohne weiteres, dass die Sauerstoffzehrung einerseits eine resultierende Grösse des biologischen Geschehens darstellt, anderseits aber entsprechend der Bedeutung der Kohlensäure ihre spezifische Bedeutung für das Korrosionsproblem hat.

3. Die freie Kohlensäure.

Die freie Kohlensäure wirkt sich im Sinne der Korrosion kalk- und eisenaggressiv (= rostschutzhindernd) aus. Biologisch schwankt der Gehalt von Sättigung bis Null durch den Verbrauch infolge Assimilationstätigkeit. Die korrosionsmässige Bedeutung der Kohlensäureschwankungen können durch die Arbeiten von Tillmanns und seiner Mitarbeiter quantitativ erfasst werden in bezug auf Eisen- und Mauerwerk. Biologisch sind die Schwankungen weniger scharf fassbar in ihrer Auswirkung, weil selbst in reinen Bikarbonat- und Karbonatlösungen das Phytoplankton zu gedeihen vermag.⁷⁾ Immerhin kann durch bestimmte extreme Zustände eine Auslese der Arten erfolgen, wie sich besonders mit Hilfe von pH-Bestimmungen kontrollieren lässt.

4. Der pH-Wert.

Nach den Untersuchungen von Withman und Russel⁸⁾ ist in Sauerstoffgegenwart die Korrosionsintensität gegenüber Eisen unabhängig vom pH-Wert zwischen 4,5 und 9,5. Der pH-Wert des Zürichsees schwankt zwischen 6,8 und 8,2. Er wird hauptsächlich durch das Verhältnis Kohlensäure-Bikarbonat oder Bikarbonat-Monokarbonat bestimmt. Ein pH-Wert unter 6,0 kann durch Humussäure oder saure gewerbliche Abwässer oder durch saure Gärung bei Faulschlammabildung aus den Kanalisationen gegeben sein. Der pH-Wert ist biologisch eine resultierende Grösse und hat ausgesprochen regulierende Wirkung. Denn durch die überschüssige Kohlensäure wird Kalk aufgelöst und durch Kohlensäureabnahme fällt er aus. Deshalb kann man umgekehrt sagen, dass starken Schwankungen im pH-Wert starke Aenderungen im Seegeschehen entsprechen.

Zur weiteren Charakterisierung der Seephysiologie in Bezug auf Korrosion haben wir noch zwei Relationen verwendet, nämlich den Sauerstoffquotienten Q und den Atmungs- oder Respirationsquotienten A.

5. Der Sauerstoffquotient Q.

Der Sauerstoffquotient $Q = \frac{O\text{-Gehalt}}{O\text{-Zehrung}}$ ist nach Acklin⁹⁾ das Verhältnis des vorhandenen, gelösten Sauerstoffs zum biochemisch

⁷⁾ Maucha R., Zur Frage der aktuellen Reaktion als Milieufaktor der Gewässer; Bericht des Internationalen Kongresses für Limnologie, Rom, 1927.

⁸⁾ Withman G. W., Russel R. P. und Altieri V. J., Effect of Hydrogenion concentration on the submerged corrosion of steel; J. Ind. Eng. Chem., 1924, 16, S. 665—670.

⁹⁾ Acklin O., Eine neue Methode zur hygienischen Beurteilung von Oberflächenwasser; Gas- und Wasserfach, 1930, 18. S. 4.

gebrauchten. Wir erhalten so einen zahlenmässigen Ausdruck für den Sauerstoffhaushalt der Biocönose und zwar als Potentialzustand. Folgende Grenzwerte sind von Bedeutung: Q wird 0, wenn der Sauerstoffgehalt 0 ist. Dieser Fall fällt für uns ausser Betrachtung, da die Biocönose umgestaltet wird und anaerobionte Kräfte zur Auswirkung kommen. Q wird unendlich, wenn die Sauerstoffzehrung 0 wird. Diese Erscheinung ist ebenfalls möglich, und bedeutet dann, dass jeder Sauerstoffgehalt an sich genügt, wenn keine Zehrung auftritt. Die Bedeutung solcher Sauerstoffpotentiale für die Korrosionsfestigkeit der Metalle ist bekannt und kann nach Tödt¹⁰⁾ direkt gemessen werden. Doch liegen keine solchen Messungen für natürliche Gewässer vor. Andererseits sind diese ermittelten Potentiale für die allgemein biologische und hygienische Betrachtung verwendet worden, sodass hier ein grösseres Material zum Teil noch unveröffentlicht (Zürichseeforschung) vorliegt. Was sich an Hand desselben und unserer eigenen Untersuchung in Bezug auf die Korrosionsbedeutung dieses Quotienten aussagen lässt, wird sich erst im Verlauf der vorliegenden Arbeit ergeben.

6. Der Atmungsquotient A.

Der Atmungsquotient $A = \frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ ist das Verhältnis der vorhandenen gelösten Kohlensäure zum Sauerstoffgehalt. Diese Relation, welche ursprünglich von Pfeffer in die Pflanzenphysiologie eingeführt wurde, ist bei Kolkwitz¹¹⁾ als Verhältnis der bei der Atmung (Oxydation) produzierten Kohlensäure zum hiezu benötigten Sauerstoff verwendet worden. Wird als Energiematerial Zucker veratmet, so ist der respiratorische Quotient 1, bei «Säure»- und «Oel»-Atmung < 1. Betrachtet man nach Thienemann die Biocönose als physiologische Individualität höherer Ordnung, so wird hier diese allgemein physiologische Bewertung für die Biocönose als höhere Einheit übernommen. Rein theoretisch lässt sich bis jetzt ableiten, dass A als Ausdruck des Verhältnisses von freier Kohlensäure zu Sauerstoff eine spezifische Beurteilung der Korrosion des Eisens erlauben dürfte.

¹⁰⁾ Tödt F., Zeitschrift für Elektrochemie, 1928, II, 34, S. 586, 853.

¹¹⁾ Kolkwitz R., Pflanzenphysiologie, 1922, Jena, 2. Auflage.

II. Untersuchungsmethoden.

1. Temperatur und Barometer.

Die Temperaturmessungen erfolgen mit dem Tiefseeumkehrthermometer nach Friedinger. Das Instrument ist korrigiert, die Temperaturangabe auf 0,1 genau. Der Barometerstand wurde entweder im Institut direkt abgelesen oder für die Exkursionen an Hand der Angaben der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt berechnet.

2. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgt nach der bekannten Methode von L. W. Winkler. Die Ausführung entspricht dem Verfahren von Haase,¹²⁾ das in unserem Institut schon seit Jahren üblich ist. Die Resultate sind in mg pro Liter angegeben. Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs geschieht durch fünftägiges Bebrüten bei 18°. Die Sauerstoffzehrung ist die Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt vor und nach dem Bebrüten. Die Multiplikation mit 1,475 ergibt nach Splittgerber und Nolte¹³⁾ den absoluten Wert für 20 Tage. Die Resultate sind ebenfalls in mg pro Liter angegeben.

3. Die Bestimmung des pH-Wertes.

Die Bestimmung des pH im natürlichen Wasser erfolgt mit dem Hydronmeter nach Bresslau.¹⁴⁾ Diese beruht auf dem Prinzip von Michaelis¹⁵⁾ und seinen Mitarbeitern. Wenn wir von einer Indikatorsäure ausgehen, bei der nur die einen Ionen gefärbt sind, so ist der Farbgrad nur durch die Konzentration dieser Ionen bestimmt. Da aber jeder Konzentration dieser Ionen ein bestimmter pH-Wert entspricht, so lässt sich leicht für eine bestimmte Indikatormenge dieser Wert für jeden Farbgrad berechnen oder experimentell bestimmen. Man kann diese bestimmten Farbstufen ein für alle mal herstellen und als Standardvergleich benützen. Der Nachteil der Michaelischen Indikatorreihe ist, dass in sehr schwach gepufferten Lösungen, wie sie die meisten natür-

¹²⁾ Haase L. W., Zur Praxis der Sauerstoffuntersuchung in Frischflusswasser; Gas und Wasserfach, 1927, 70, 1065.

¹³⁾ Splittgerber und Nolte, Untersuchung des Wassers, S. 166; Berlin, 1931.

¹⁴⁾ Bresslau A., Ein einfacher Apparat zur Messung der (H⁺)-Konzentration; Archiv für Hydrobiologie, 1925, Bd. 15, S. 585—605.

¹⁵⁾ Michaelis L., Die Messung der Wasserstoffzahl im Trink-, Fluss- und Meerwasser ohne Puffer; Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, 1921, 42, S. 78.

lichen Wasser darstellen, die Säure-Wirkung des Indikators merklich ist und als Säurefehler auftritt. Bresslau hat nun durch entsprechende Verdünnung die Menge des Indikatorzusatzes so gewählt, dass die Pufferung des natürlichen Wassers ausreicht zum Auffangen der Säurewirkung. Zudem erreicht er durch diese Verdünnung eine Farbübereinstimmung der Vergleichsröhrchen verschiedener farbähnlicher Indikatoren und kann so die Zahl derselben reduzieren. Bresslau benützt als Vergleichsröhrchen äusserst schmale Gläschen, um möglichst wenig Untersuchungsflüssigkeit zu gebrauchen. Wir haben für unsere Zwecke seinen Apparat modifiziert, indem wir Vergleichsröhren von 22 cc und 55 cc Inhalt benützten, weil wir erstens Wasser genug zur Verfügung hatten und zweitens die äussersten Farbstufen als zu farblos empfanden. Wir verwendeten Jenaer Fiolax Schwarzstrichgläser, die vorher gereinigt und ausgedämpft und mit Stickstoff gefüllt wurden. Die im übrigen nach der Vorschrift Bresslaus hergestellten Vergleichsröhren haben sich während eines Jahres unverändert gehalten. Die Apparatur haben wir später mit dem Ionometer nach Trenel nachgeprüft und folgende Resultate erhalten:

Tabelle a:

Vergleichende Messung mit dem Hydrionmeter und dem Ionometer.

	*p/300	*p/600	*m/150	Ionom.	Fehler
pH-Werte	6,1	6,1	—	6,15	+0,05
	6,4	6,4	—	6,46	+0,06
	6,66	—	—	6,80	+0,14
	6,80	6,8	—	6,9	+0,1
	7,2	7,2	—	7,34	+0,14
	7,26	7,25	—	7,45	+0,2
	7,27	—	—	7,5	+0,23
	7,3	7,35	—	7,55	+0,25
	7,35	7,35	—	7,6	+0,25
	7,6	(7,75)	—	7,77	+0,17
	—	—	7,9	8,05	+0,15
	—	—	8,0	8,15	+0,15
	—	—	8,45	8,45	—

* P/300 = 0,1000 g para-Nitrophenol in 300 cc H₂O }
 * P/600 = 0,1000 g para-Nitrophenol in 600 cc H₂O } = Standard-Lösungen des Hydrionmeters.
 * m/150 = 0,1000 g meta-Nitrophenol in 150 cc H₂O }

Wir sehen, dass die kolorimetrischen Werte etwas zu niedrig sind, das heisst, die Wasserstoffionen-Konzentration etwas zu gross. Das rührt daher, dass Bresslau die Indikatormenge für eine Pufferung von 0,0036 m Bikarbonat und 0,0003 m Kohlensäure pro L berechnet hat. Für das Zürcher-Seewasser sind diese Werte etwas zu gross, sodass der Säurefehler des Indikators wieder in Erscheinung tritt. Die stärkeren Schwankungen für 7,4 bis 7,6 sind charakteristisch für die stärkere Auswirkung der Indikatorsäure in Gegenwart geringer Kohlensäuremengen. Unsere Resultate sind demnach etwas zu niedrig in der alkalischen Phase. Wir haben sie an Hand der Tabelle korrigiert und zwar für 6,9 — 7,1 + 0,1, für 7,2 — 7,3 + 0,2, für 7,4 — 7,6 + 0,25.

4. Die Bestimmung des Chlor-Ions.

Die Bestimmung des Chlors kann nach der Methode von Mohr¹⁶⁾ erfolgen. Man lässt Silbernitrat zu einer neutralen Lösung von Alkali oder Erdalkali-Chlorid fließen, bis die mit Kalium-Chromat als Indikator versetzte Flüssigkeit dauernd schwach rötlich gefärbt bleibt. Das sich zuerst bildende Silberchromat ist erst beständig, wenn alles Chlorid als Silberchlorid gefällt ist. Die Bedingungen sind durch verschiedene Autoren¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ untersucht worden. Es hat sich übereinstimmend gezeigt, dass eine Zugabe von 1—2 cc 5prozentiger Kalium-Chromatlösung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 bei 18° die geeignetsten Bedingungen darstellen. Als Vergleich benützt man am besten eine schon titrierte Probe mit geringem Chloridüberschuss. Sowohl Winkler als Kolthoff geben in ihren diesbezüglichen Arbeiten für Konzentrationen unter 10 mg Cl/L Korrekturen an. Die Verschiedenheiten ihrer Werte hängen aber unseres Erachtens nicht bloss von den verschiedenen Lösungskonzentrationen ab, sondern ebenso stark vom Beobachtungsvermögen des Analytikers. Da das Zürcher-Seewasser nur Mengen von 1—2 mg Cl/L aufweist und wir jede Schwankung festhalten wollten, haben wir es vorgezogen, das Wasser einzudampfen.

Die Proben hiezu werden in besonderen, braunen, ausgedämpften 1 Liter-Flaschen mit Kappenschutz gefasst. Sie wurden im Laboratorium sofort filtriert, mit chloridfreier Salpetersäure neutralisiert, mit kleinem Fehler nach der alkalischen Seite. Das Wasser wurde dann in 800 cc-Jenaer-Kjeldahl-Kolben gegeben und im Wasserbad bei 70—80° und 20 mm Hg bis auf etwa 5 cc eingedampft. Während des Vorganges wurde kapillar kohlenstofffreie Luft mittelst der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt. Die Probe wurde nach dem Erkalten mit n/35,5 Silbernitrat und 1 cc 10prozentigem Kaliumchromat titriert. Die erhaltenen Werte haben einen Fehler von 0,03 mg Chlorid. Dieselben Proben sind noch direkt nach Mohr titriert worden und zum Vergleich mit den Resultaten der erwähnten Methode und der Literatur ausgeführt worden.

5. Die Bestimmung der Kohlensäure.

(Eine ausführlichere Beschreibung erfolgt an anderer Stelle.)

Wenn wir im folgenden versuchen, durch Anwendung und Umarbeitung bekannter Reaktionen eine neue Form der Kohlensäurebestimmung einzuführen, so schwebt uns als ideale Bestimmungsform für limnologische Zwecke diejenige des Sauerstoffs nach Winkler vor, das heisst Fixierung der Verhältnisse an Ort und Stelle und Aufarbeitung im Laboratorium. Zudem werden durch die stark alkalische Reaktion die Lebensorganismen in ihrer Lebenstätigkeit unterbunden, so dass wir den Zustand im Moment der Fassung fixieren. Denn die direkte Feldanalyse (nach Pettenkofer, Tillmanns oder Klut) ist bei ungünstigen

¹⁶⁾ Treadwell F. P., Analytische Chemie, 1922, Bd. II, S. 615.

¹⁷⁾ Winkler L. W., Ueber die Bestimmung des Chlor-Ions in natürlichen Wässern; Zeitschrift für analytische Chemie, 1901, 40, S. 597.

¹⁸⁾ Tillmanns J. und Heublein O., Zeitschrift für analytische Chemie, 53, S. 317.

¹⁹⁾ Kolthoff, Titrierung des Chlors nach Mohr und Anwendung in der Frischwasseruntersuchung; Zeitschrift für analytische Chemie, 1917, 56, S. 498.

Witterungs- und Ortsverhältnissen unbefriedigend durchzuführen und zudem zeitraubend. Auch erfassen wir mit der Härtebestimmung und der direkten Titration der Kohlensäure z. B. nach Tillmanns und Heublein²⁰⁾ nur das System freie Kohlensäure-Bicarbonat-Kohlensäure und müssen für die Bestimmung der Monocarbonat-Kohlensäure eine dritte Analyse durchführen. Mit unserer Methode gelingt es mit zwei Reaktionen, die Gesamt-Kohlensäure, sowie die der einzelnen Komponenten quantitativ zu erfassen und zwar unter folgenden Voraussetzungen:

1. Berechnung der Härtebestimmung als Bicarbonat oder Bicarbonat-Monocarbonat-Kohlensäure;
2. Abwesenheit analytisch messbarer Mengen von Carbonat-Ionen neben freier Kohlensäure.

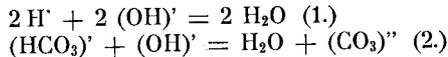
Wir haben dann die Aufgabe, das System freie Kohlensäure-Bicarbonat einerseits' oder Bicarbonat-Monocarbonat andererseits analytisch zu ermitteln, wobei als Grenzfall reine Bicarbonatlösung möglich ist. Wir können also mit zwei Bestimmungen je zwei Unbekannte erfassen. Dazu benützen wir die zwei folgenden.

Die sogenannte Härte des natürlichen Wassers wird bestimmt durch Titration einer gemessenen Menge mit Salzsäure bis zum Umschlag des Indikators Methylorange. Es findet eine Verdrängungsreaktion statt, indem die schwache Kohlensäure aus ihren Salzen durch die Salzsäure ausgetrieben wird. Da Methylorange in einem Gebiet von pH 3,1 bis 4,4 umschlägt und also nur sehr schwach auf freie Kohlensäure anspricht, erhalten wir durch einen kleinen Ueberschuss der stark dissoziierten Salzsäure den Umschlag. Die praktische Ausführung dieser Bestimmung geschieht folgendermassen: Die Fassung der Proben erfolgt in Jenaer Flaschen und die Bestimmung wird sofort nach der Rückkehr ins Laboratorium durchgeführt. Je 100 cc des zu untersuchenden Wassers werden in zwei 300 cc Jenaer Erlenmeyer gegeben und mit 2 bis 3 Tropfen einer 1‰ wässrigen Lösung von Methylorange versetzt. Mit Hilfe der Vergleichsprobe fügt man so viel 1/50 Normal-Salzsäure zu, bis der erste Umschlag von Gelb in Orange eintritt. Die erhaltenen Werte berechnen wir als Bicarbonat-Carbonat oder Bicarbonat, je nachdem ob freie Kohlensäure zugegen ist oder nicht.

$$1 \text{ cc } 1/50 \text{ HCl} = 1 \text{ franz. Härtegrad} = 1 \text{ mg CaCO}_3/100\text{cc H}_2\text{O} \\ = 1,79 \text{ deutscher Härtegrad} = 1,79 \text{ mg CaO}/100\text{cc H}_2\text{O}$$

Der Fehler dieser Methode ist nach eigenen Versuchen 0,5% der titrierten Menge.

Die Baryt-Methode beruht auf der Bestimmung der freien Kohlensäure nach Cl. Winkler, das heisst Fällung der Kohlensäure mit überschüssiger Baryt-Lauge in Gegenwart von Baryum-Chlorid und Rücktitration der überschüssigen OH-Ionen mit Salzsäure und mit Phenolphthalein als Indikator. Die Reaktion ist eine Neutralisation nach folgendem Schema:



Hiebei werden in der ersten Gleichung 2 H', in der zweiten Gleichung 1 H' gebunden. Die folgenden Ausführungen befassen sich zunächst mit den Kenntnissen der Reaktion, die sich aus dem Studium der diesbezüg-

²⁰⁾ Tillmanns J., Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser; Knapp, Halle, 1932.

lichen Literatur ergeben und auf Grund derer wir unsere Versuchsweise ausgearbeitet haben.

Die Lindner'schen Arbeiten²¹⁾²²⁾²³⁾ behandeln ausführlich die Bedingungen und Störungen dieser Reaktion. Nach ihnen steht die Bildung analytisch störender Mengen von basischen Carbonaten ausser Frage, jedoch findet eine geringe Adsorption von OH-Ionen an den Niederschlag statt. Daher empfiehlt schon Küster²⁴⁾ die direkte Titration ohne Filtration. Lindner erwärmt zudem während zehn Minuten auf dem Wasserbad, lässt erkalten und titriert bis zum Umschlag. Abgesehen davon, dass der Fehler konstant und nicht grösser als 0,2% ist, wird er auch durch langsame Titration gegen den Schluss und kräftiges Schütteln gänzlich aufgehoben. Die Zugabe von Baryum-Chlorid bewirkt die quantitative Ausfällung des Baryum-Carbonats. Die theoretische Menge hat N. Bjerrum zu 0,7% Baryum-Chlorid auf 100 cc Flüssigkeit berechnet. Versuche Lindners zeigen, dass praktisch mit der etwas grösseren Menge von 0,75% vorteilhaft gearbeitet werden kann.

Durch die Gegenwart von Calcium-Ionen in Mengen von 100—200 mg Calcium-Chlorid auf 100 cc Flüssigkeit wird der Wert der Analyse um 0,3% erhöht. In unserem Falle kann dieser Fehler vernachlässigt werden.²⁵⁾

Das Magnesium-Ion hat eine äusserst unerwünschte Wirkung, die Lindner durch Versuche veranschaulicht. Auf diese Erscheinung müssen wir noch gesondert zurückkommen.

Der Einfluss von Schwermetallen wird infolge der geringen Mengen vernachlässigt. Es sei hier aber ausdrücklich auf die störende Wirkung grösserer Eisenmengen hingewiesen.²⁶⁾

Wichtig ist noch die Störung durch Kieselsäure, weil eine teilweise Fällung als Baryum-Silikat erfolgt. Der Silikatgehalt des Wassers kommt nicht in Frage, doch kann die Baryt-Lauge durch Lösung aus dem Glase Mengen bis zu 70 mg Si O₂ im Liter aufweisen. Die Baryt-Lauge muss deshalb in einer mit Ceresin ausgekleideten Flasche dargestellt und aufbewahrt werden. Das Ceresin wird vorher geschmolzen und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen.

Wir erwähnten schon die stark störende Wirkung des Magnesiums. Sie beruht darauf, dass das Magnesium-Hydroxyd schwerer löslich ist als das Magnesium-Carbonat und die Bildung von basischen Carbonaten für Magnesium charakteristisch ist. Nach der Titration wird die farblose Lösung durch Austritt von OH-Ionen aus dem Niederschlag langdauernd und hartnäckig wieder rot. Diese Nachrötung muss irgendwie verhindert werden, da das Magnesium ein normaler Bestandteil des Zürcher-See-

²¹⁾ Lindner J., Verfahren zur massanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in der Elementaranalyse; Zeitschrift für analytische Chemie, 1926, 66, S. 305.

²²⁾ Lindner J., Die Bestimmung der Kohlensäure durch Fällung als Bariumcarbonat und Titration des Laugenüberschusses; Zeitschrift für analytische Chemie, 1927, 72, S. 135.

²³⁾ Lindner J., Ueber die Bestimmung des Hydroxyd- und Carbonatgehaltes von Laugen; Zeitschrift für analytische Chemie, 1929, 78, S. 188.

²⁴⁾ Küster F. W., Zeitschrift für anorganische Chemie, 1897, 15, S. 127.

²⁵⁾ Ca-Gehalt = ± 60 mg/L nach H. F. Kuisel, Hygiene-Institut E. T. H., Zürich.

²⁶⁾ Smith L. und Wode G., Zur Kenntnis der titrimetrischen Kohlensäurebestimmungen; Zeitschrift für angewandte Chemie, 1928, 41, S. 208.

wassers ist und in Mengen von 7—20 mgL vorkommt. Lennart Smith und Gunnar Wode, Lunds²⁷⁾ haben in ihrer Arbeit verschiedene Methoden der titrimetrischen Kohlensäurebestimmung untereinander verglichen und dabei auch die Winkler'sche Methode verwendet. Diese wird nach Vesterberg²⁸⁾ in Gegenwart von Magnesium möglich durch Zugabe von Rohrzucker. Vesterberg vermutete, dass das Magnesium nicht ausgefällt würde. Die erwähnten Autoren nehmen nur eine äusserst langsame Fällung an, wo hingegen das Carbonat des Baryums sehr rasch und kristallin ausfällt. In jedem Fall tritt durch Zugabe von Rohrzucker die Nachrötung nicht mehr in Erscheinung und es gelingt zu einem bestimmten Umschlag zu titrieren.

Nach den Untersuchungen von Thiel und Strohecker²⁹⁾³⁰⁾ ist die Neutralisation der Kohlensäure eine Zeitreaktion. Da die Säure zu 99 % als Anhydrid im Wasser gelöst ist, erfolgt die Hydratisierung weiterer Moleküle erst nach und nach, und besonders die letzten Teile gelangen nur sehr langsam zur Reaktion. Uebereinstimmend wird deshalb von allen erwähnten Autoren eine Wartezeit verlangt, bis der Niederschlag vollständig ausgefällt ist. Smith und Wode beobachteten aber eine Abnahme der OH-Ionen nach längerem Stehen und titrierten deshalb möglichst innerhalb 30 Minuten nach der Fällung. Obwohl nach dem oben Gesagten diese Erscheinung leicht erklärt werden kann durch die noch nicht beendigte Fällung des Baryum-Carbonates, haben wir doch den Einfluss der Alterung gesondert untersucht. Darauf wollen wir weiter unten näher eingehen.

Die verwendete Salzsäure ist 1/10 n oder 1/20 n. Sie muss kohlen-säurefrei sein. Die Zugabe erfolgt in direktem Strahle so lange als durch gutes Schwenken jede örtliche Anreicherung vermieden werden kann. Gegen Schluss der Titration wird vorsichtig und tropfenweise zugegeben, da die letzten Teile nicht sofort in Reaktion treten.

Der Indikator ist in allen Fällen Phenolphthalein. Wichtig ist nur die Zugabe immer gleich grosser Mengen.³¹⁾ Der Umschlag ist schleichend. Man titriert am besten bis zu einem bestimmten Wasserstoffexponenten. Der Titrier-Exponent ist für die Reaktion pH 9,0 und kann durch Aufschlemmung von Baryum-Carbonat in kohlen-säurefreiem Wasser erhalten werden.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Erkenntnisse:

1. Die Bildung von basischem Carbonat oder Adsorption von OH-Ionen an den Niederschlag wird vernachlässigt.
2. Calcium-Ionen stören in den vorhandenen Mengen nicht.
3. Kieselsäure muss abwesend sein;
4. Das Magnesium wird durch Zugabe von Rohrzucker in seiner störenden Wirkung aufzuheben versucht.
5. Die Fällung ist eine Zeitreaktion.

²⁷⁾ Vide loc. cit., S. 14.

²⁸⁾ Vesterberg A., Ueber eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Kohlensäure; Zeitschrift für physikalische Chemie, 70, S. 550.

²⁹⁾ Thiel A., Zur Frage nach dem Zustande der Kohlensäure in wässriger Lösung; Zeitschrift für anorganische Chemie, 1922, 121, S. 211.

³⁰⁾ Strohecker R., Beiträge zur Kenntnis der wässrigen Lösung von Kohlensäure; Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, 1916, 31, S. 121.

³¹⁾ Kolthoff J. M., Die Massanalyse, 1928, II.

6. Es findet ein Verlust von OH-Ionen statt, eventuell durch Alterung.
7. Die Säure muss kohlenstofffrei sein.
8. Die Indikatormenge muss konstant sein; der Titrerexponent ist pH 9,0.

Für den Ausbau der Methode mussten noch folgende Bedingungen bekannt sein:

1. Ausarbeitung als Feldmethode.
2. Bedeutung der Alterung.
3. Anwendungsbereich.

Da wir für die Versuche von Punkt 2 immer die fertige Methode verwendet haben, sind wir gezwungen, dieselbe jetzt schon in ihren Details anzuführen. Für die Fassung der Kohlensäureproben wurden ebenfalls die ausgewogenen Sauerstoffflaschen benützt. Die analytisch fehlerfreie Zugabe der Reagenzien an Ort und Stelle war die zunächst zu lösende Frage.

Die Zugabe von Zucker und Baryum-Chlorid erfolgt zusammen, indem man nämlich einen Zuckersirup aus gleichen Teilen Wasser und Zucker herstellt. Pro 100 cc fertiges Reagens bringt man 20 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Erwärmen und Abkühlen unter Umschütteln in Lösung. Je 25 cc dieser Lösung auf 300 cc Flüssigkeit entsprechen ungefähr der Konzentrationsangabe der Literatur. Man benützt eine Pipette mit zwei Marken nahe der mittleren Ausbauchung. Die verlängerte Spitze ist nur leicht konisch verjüngt oder besser einfach schräg abgeschliffen. Die Zuckerpflösung läuft dann schnell ab und fliesst quantitativ infolge der Schwere zu Boden und verdrängt so ein äquivalentes Volumen des zu untersuchenden Wassers. In dieser Form ist die Zugabe dieses Reagens in jeder Hinsicht zweckmässig.

Der direkte Zusatz der Baryt-Lauge fiel für uns wegen zu grosser Fehlerquellen ausser Frage. Die Lösung der Schwierigkeit gelang durch genaues Abfüllen des Baryum-Hydroxydes in Ampullengläser und Zerschneiden derselben innerhalb der gefüllten Flaschen. Hiezu wurden braune 3 cc und 5 cc Ampullen aus Jenaer-Fiolaxglas benützt, die im Handel leicht in grösseren Mengen erhältlich sind und ohne besondere Reinigung verwendet werden können. Das Abfüllen der Ampullen geschieht auf folgende Weise: der Hals der Ampulle wird zirka 1 cm unter der Spitze von Hand abgebrochen. Die automatische Bürette der Barytflaschen hat einen Bunsenverschluss, das heisst ein in Gummischlauch eingeschlossenes Glaskügelchen. Die Benützung dieses Verschlusses ermöglicht ein sehr feines Arbeiten und ist für unsern Fall besonders empfehlenswert. Die Füllung geschieht durch eine kapillar ausgezogene Spitze, die über den verengten Hals der Ampulle bis in ihren weiten Teil reicht. Am Schlusse wird ein etwa anhaftendes Flüssigkeitströpfchen an der engen Halsstelle abgestreift, nicht aber im Halse selbst. Die Ampullen werden möglichst knapp gefüllt, um ein Schweben in der gefüllten Flasche zu verhindern und zwar in Dreikubik-Ampullen = 3,5 cc Flüssigkeit und in Fünfkubik-Ampullen = 6 cc Flüssigkeit. Der Hals der gefüllten Ampulle wird unter leichtem Neigen an einem Schneidebrenner ausgezogen und abgeschmolzen. Dieses Zuschmelzen erfolgt nach einiger Übung ohne jeden Schaden für den Inhalt. Die so bereitete Ampulle ist gebrauchsfertig.

Da der Zahlenwert der Analyse durch Differenz zweier grösserer Zahlen gegeben wird und das Verhältnis der Lauge zur Säure ungefähr

10:1 ist, ist die peinlich genaue Abfüllung der Ampullen von ausschlaggebender Bedeutung. Man verwendet am besten immer Serien von gleichzeitig abgefüllten Ampullen. Diese sind durch gleichmässiges Abfliessenlassen der Lauge unter sich sehr genau abgefüllt. Man bestimmt den Titer jeder dieser Serien durch Stichproben. Der Fehler darf maximal 0,05 cc 1/20 n Salzsäure nicht überschreiten, in unserm Falle war er 0,02—0,03 cc 1/20 n Salzsäure. Die Titerstellung der Ampullen erfolgt durch direkte Titration mit 1/20 n Salzsäure bis zum Umschlag des Indikators Methylorange. Wir verwenden diesen Indikator, weil man ohne Berücksichtigung der Fällung von Baryum-Carbonat durch Kohlensäure der Luft arbeiten kann und sicher die gesamte Alkalinität erhält. Die erhaltenen Werte werden so etwas zu gross gegenüber den mit Phenolphthalein titrierten. Der Fehler ist aber konstant und wird einfach in das Resultat mit einbezogen.

Die Grösse der Ampulle ist beschränkt durch die Flaschenhalsöffnung. Für unsere Versuche verwendeten wir 3 und 5 cc Ampullen. Eine gesättigte Lösung von Baryum-Hydroxyd ist circa 1/20 normal. Da aber mit einem mittleren Verbrauch von 8 cc 1/10 n Baryum-Hydroxyd pro Probe gerechnet werden musste, wurde die Barytlauge konzentriert. Die Löslichkeit des Baryum-Hydroxydes wird durch Zusatz von gewissen Neutralsalzen bedeutend erhöht. Wir verwendeten 100 g Natrium-Chlorid pro Analyse auf 3 l Lauge. Die so erhaltene Lauge war zirka 3/10 normal.

Die gebrauchsfertige Ampulle wird langsam in die Flasche gegeben und nach Füllung und Zusatz des Zuckerreagens mit einem speziellen, aber einfachen Instrument unter Wasser zerbrochen. Das Instrument besteht aus einem Holzgriff für Werkzeuge, in dem eine 20 cm-Schraube eingesetzt wird. Man feilt einen kleinen Sektor aus dem Kopf der Schraube heraus. Mit dieser Kerbe wird die Spitze der aufrecht stehenden Ampulle gegen die Glaswand abgeklemmt. Dann setzt man die Kerbe an der verengten Halsstelle an und drückt die Ampulle ein oder zertümmert sie durch einen leichten Schlag mit der andern Hand. Durch langsames Zurückziehen des Eisenstabes werden kleine, anhaftende Laugenmengen abgewaschen. Man verschliesst sofort und mischt durch Drehen und Neigen der Flasche. Zur Rücktitration nimmt man einen aliquoten Teil heraus und titriert den Rest direkt in der Flasche.

Für die Untersuchung über die Abnahme der OH-Ionen durch längeres Stehenlassen haben wir, wie schon erwähnt, die fertige Methode benützt. Für die Darstellung von Untersuchungswasser arbeitet man am besten mit 7—10 Liter-Flaschen, deren Versuchsbedingungen durch Einleiten von Kohlensäure oder Entlüften mit kohlensäurefreier Luft für bestimmte Alkalinität geändert werden können. Man bereitet am besten abends zuvor die Versuche vor, da die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam eintritt.³²⁾³³⁾ Alle folgenden Zahlenangaben sind auf Kohlensäure-Milligramm pro Liter (= CO₂ mg/L) berechnet.

Durch Bestimmung von Doppelproben wurde zunächst der Fehler der Methode an sich bestimmt. Er ist für 100—150 mg CO₂ pro Liter 0,3 %, für 80 mg CO₂ pro Liter 0,5 %. Ein erster Versuch zeigte die tatsächliche

³²⁾ Seyler und Lord, Journ. Chem. Soc., 1909, 95, S. 1347.

³³⁾ Kolthof J. M., Berechnung und Bestimmung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure im Trinkwasser; Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, 1921, 41, S. 102.

Abnahme der OH-Ionen mit der Alterung der Lösung, d. h. zu hohe Werte.

Zeit zw. Fällg. u. Titrat	20"	40"	80"	2 St.	4 St.	6 St.	8 St.	18 St.	48 St.	96 St.
Werte in CO ₂ , mg/L	84,6	98,4	99,2	100,7	102,0	102,0	103,0	112,6	129,2	188,4

Wahrscheinlich sind die Verluste durch Bildung von Saccharaten bedingt, die durch Salzsäure nicht mehr zurückgespalten werden. In jedem Fall zeigt es sich, dass innerhalb bestimmter Zeitspannen eine Konstanz der Werte eingetreten war. Diese Vermutung konnte durch eine Reihe Versuche bestätigt werden.

Zeit zw. Fällg. und Titrat	40"	2 St.	4 St.	6 St.
Gefund. Werte in mg CO ₂ /L	234,5	237,1	238,5	240,0
	166,8	165,3	164,5	—
	128,8	124,0	124,6	124,4
	105,3	105,7	—	106,0
		163,0	163,6	164,6

Nebenbei haben wir auch die Abhängigkeit dieser Störreaktion von der Temperatur untersucht, indem wir die gefüllten Flaschen 6—8 Stunden bei verschiedener Temperatur aufbewahrten und folgende Werte erhielten.

	0°	15°	22°	37°
	—	141,1	144,5	—
	159,0	160,1	—	164,6
	111,9	111,1	111,0	—
	214,0	217,1	—	219,7

Wir erkennen unbedingt einen bestimmten Einfluss der Temperatur, doch haben wir weitere Versuche nicht ausgeführt, weil sie für unsern Fall keine Rolle spielen.

Für die Anwendung der Methode ergibt sich aus dem Vorhergehenden, dass nur strenge Konvention zu einem analytisch brauchbaren Resultat führt, das heisst Fällung und Aufbewahrung bei 0—20° und Titration innerhalb bestimmter Zeitspanne. Als Zeitspanne wurde 3—6 Stunden gewählt, weil sie dem Exkursionszyklus entsprach. Wir haben die Methode erprobt an Ort und Stelle durch Vergleichen der Titration nach Klut bei sehr günstigen Verhältnissen. Ausserdem wurden im Laboratorium Versuche mit Wässern verschiedener Herkunft und Gehaltes durchgeführt und ausser der Kluttitration als weitere Kontrolle die Kohlensäure nach Winkler ausgetrieben und durch Wägung bestimmt. In der folgenden Tabelle sind alle Werte als mg CO₂/L berechnet angegeben.

Tabelle b: Uebersicht über unsere Kohlensäure-Bestimmungen.

I. „Härte“-wert	II. Baryt-wert	III. Freie CO ₂ ¹)	IV. „Klut“-wert ²)	V. Diff. ³)	VI. Winkl. ⁴)	VII. H ₂ O ⁵)
99,56	97,0	(-2,5)	—	—	—	0 m See
102,1	102,1	—	—	—	—	5 m See
102,9	103,1	0,2	0,2	—	—	10 m See
102,9	106,8	3,9	3,2	-0,7	—	20 m See
102,9	108,1	4,3	4,0	-0,3	—	30 m See
103,8	107,8	4,0	4,25	+0,25	—	40 m See

I. „Härte“-wert	II. Baryt-wert	III. Freie CO ₂ ¹⁾	IV. „Klut“-wert ²⁾	V. Diff. ³⁾	VI. Winkl. ⁴⁾	VII. H ₂ O ⁵⁾
103,0	100,1	-2,4	—	—	—	0 m See
	100,6	-2,9				
103,0	100,2	-2,8	—	—	—	5 m See
102,8	104,4	2,6	3,0	+0,4	—	20 m See
104,7	107,5	2,8	3,0	+0,2	—	40 m See
104,7	107,4	2,7	3,75	+1,0	—	60 m See
104,7	112,6	7,9	9,0	-1,1	—	90 m See
101,2	112,5	11,3	11,0	-0,8	116,6	Seewasser
	112,8	11,6	10,5			
89,8	95,3	-5,5	—	—	—	Limmat
100,5	96,6	-3,9	—	—	101,5	Limmat
108,9	110,6	1,1	1,5	+0,4	112,1	Sihlwasser
103,2	108,0	7,76	8,5	+0,8	—	Seewasser
101,2	105,6	4,4	4,25	+0,7	—	Seewasser
	106,2	5,0				
118,8	132,6	13,8	13,5	+0,3	—	Seewasser
	132,5					
128,3	138,4	10,1	10	+0,6	—	Seewasser
	137,7	9,4				
167,2	180,2	13,0	12,5	+0,5	184,8	Quellwasser
	180,8	13,6				
205,3	220,7	15,7	15,75	—	—	Quellwasser
104,3	183,3	78,8	80,0	+1,2	178,2	Quellwasser

1) Freie CO₂ = Differenz von „Härte“- und Barytwert, negative Werte = Monocarbonat.

2) „Klut“-wert = Freie Kohlensäure nach Klut bestimmt.

3) Diff. = Differenz zwischen III. und IV.

4) Winkl. = Gesamt-Kohlensäure-Bestimmung nach Winkler.

5) H₂O = Art der Probe.

Wir sehen aus der Tabelle, dass der Fehler gegenüber den Werten nach Klut 1 mg freie Kohlensäure pro l nicht übersteigt. Diese Genauigkeit wurde für unsere Zwecke als genügend erachtet. Auch die Versuche mit der Winklermethode zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde nur für die erwähnten Wässer geprüft. Die Untersuchung der Wässer mit viel Humussäure muss als besondere Aufgabe bearbeitet werden. Hier sei nur auf die Fällung der Humussäure durch Baryum und deren Mitbestimmung hingewiesen.

Die Vorteile der hier vorgeschlagenen Methode sind leichte Verarbeitungsmöglichkeit grösserer Probenreihen und Fixierung der Verhältnisse an Ort und Stelle. Als Nachteile sind zu erwähnen, dass der Analysenwert durch die Differenz zweier grösserer Zahlen bestimmt wird.

Reagentien. 1/20 n Salzsäure. Das Wasser zur Lösung wird während 20 Minuten ausgekocht und während des Erkalts ein kohlenstofffreier Luftstrom durchgeleitet. Die Einstellung erfolgt gegen entsprechende Sodalösung, die durch Einwage hergestellt wurde. Man stellt sich am besten eine grössere Menge der Säure her und bewahrt sie in dunkler Flasche mit automatischer Bürette mit Natron-Kalkrohr auf. Der Titer muss mindestens zweimonatlich kontrolliert werden.

Barytlauge. Die Barytlauge wird durch Auflösen von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ pro Analyse dargestellt in einer paraffinierten Flasche. Nachdem mehrere Tage geschüttelt wurde, lässt man absitzen und hebert dann $\frac{2}{3}$ der klaren Flüssigkeit in eine zweite paraffinierte kohlenstofffreie Flasche. Man verschliesst sofort mit automatischer Bürette und Natron-Kalkrohr.

Zuckerlösung. 5 kg Saccharum album der Pharmacop. Helv. V. werden in gleichen Teilen Wasser gelöst und zirka 20 cc n/1 Salzsäure zugesetzt und einmal aufgeköcht. Dann verrührt man darin 50 g Carbo animalis und kocht noch einmal auf. Die Lösung wird durch Papier heiss filtriert und das Filtrat neutralisiert. In diesem Sirup löst man pro 100 cc 20 g Baryum-Chlorid pro Analyse unter Umrühren und filtriert noch einmal. Die fertige Lösung ist klar und oft leicht gelblich. Sie ist sehr lange haltbar und setzt sehr wenig ab.

Indikator. Der Indikator wird dargestellt durch Auflösen von Phenolphthalein in 90—95 % Spiritus zu 0,1 ‰ und durch Neutralisation mit Natronlauge auf ganz schwach rosa eingestellt.

Ausführung. Die Winkler-Sauerstoffflaschen werden mittelst ange-setzter Röhre des Friedinger'schen Wasser-Fassapparates gefüllt. Das Wasser fließt ohne Quirlen und Blasen unter Wasser auf den Boden der Flasche heraus. Man kann die Ampullen vorher hineingeben, weil sie durch das Füllen zugleich gewaschen werden. Dann unterschichtet man mit 25 cc Zuckerlösung und zerbricht die Ampulle wie erwähnt. Man schliesst sofort und mischt durch Drehen und Neigen. Es fällt ein immer dichter werdender weisser Niederschlag aus. Im Laboratorium wird der abgesetzte Niederschlag möglichst fein verteilt. Man setzt dann einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen mit Pipette und Natron-Kalkrohr auf und pipettiert eine genaue Menge der trüben Flüssigkeit heraus, in unserem Falle immer 100 cc, gibt zum Rest 20 Tropfen der Indikatorlösung und titriert mit Salzsäure unter gutem Umschwenken bis zum Verlassen der Rotfärbung. Dann gibt man nur noch vorsichtig zu und wartet einige Zeit, weil die letzten Teile nicht sofort reagieren. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn im durchfallenden Licht auf weissem Grund jede rötliche Tönung der Flüssigkeit verschwunden ist. Als Vergleich benützt man am besten eine schon titrierte Probe.

Die Berechnung erfolgt folgendermassen: Alle Resultate werden zu-nächst in n/20 Säure ausgedrückt. Nehmen wir an, es werden 15 cc n/20 Säure zurücktitriert für eine Flasche mit 350,6 cc Volumangabe. Der Titer der Ampulle sei äquivalent 35 cc n/20 Säure und das Volumen der Ampulle 4,6 cc.

Flüssigkeitsmenge der geschlossenen Flasche	350,6 cc,
abzüglich Scherben der Ampulle	0,6 cc,
	<hr/>
	350,0 cc,
mit Pipette abgesaugt	100,0 cc,
	<hr/>
titrierte Menge	250,0 cc.
Rücktitration für 250 cc = 15 n/20 Säure	
Rücktitration für 350 cc = x Säure; x = 21 cc n/20 HCl.	
Ursprüngliche Alkalinität (Ampulle)	35 cc
Rücktitration	21 cc
	<hr/>
Äquivalente Säuremenge	14 cc n/20 HCl = 7,0 n/10 $\text{Ba}(\text{OH})_2$
7,0 cc n/10 Barytlauge wurden verbraucht.	

Volumen der Flasche	350,6
Abzüglich:	
Verdrängt durch Ampulle	4,6
Verdrängt durch Zucker	25,0
Volumen des Wassers, das in Reaktion tritt	321,0 cc verbrauchen 7,0 cc n/10 Ba(OH) ₂ oder 7 cc n/10 HCl

Für den Liter ergibt das 21,62 n/10 HCl.

Bis hierher können wir alles in äquivalenten cc n/10 Salzsäure ausdrücken. Wurde für die Härte weniger Säure verbraucht als der Barytwert angibt, z. B. 18 cc n/10 HCl, so besteht der Barytwert aus dem Bicarbonatwert und dem freien Kohlensäurewert gemäss unserer Voraussetzung.

$$18 \times 4,4 = \text{Bicarbonatwert in CO}_2 \text{ mg/L} = 79,2 \text{ mg CO}_2/\text{L}$$

$$3,62 \times 2,2 = \text{Freie Kohlensäure} = 7,96 \text{ mg CO}_2/\text{L}$$

Ist der Härtewert grösser, z. B. 24 cc n/10 Säure pro L, so entspricht der Barytwert der reinen Bicarbonatmenge des zu untersuchenden Wassers.

$$21,62 \times 4,4 = \text{Bicarbonatwert in mg CO}_2/\text{L} = 95,13 \text{ mg CO}_2/\text{L}$$

$$2,38 \times 2,2 = \text{Monocarbonatwert} = 5,23 \text{ mg CO}_2/\text{L}$$

6. Die Bestimmung der Kammerzahl des Planktons.

Die Bestimmung der Kammerzahl des Planktons erfolgt mit der 1 cc Kolkwitz-Kammer. Die Proben wurden in zirka 50 gr-Flaschen gefasst und mit Formalin fixiert. Durch vorsichtiges Drehen und Neigen wurde das Plankton nach längerem Stehen wieder möglichst gleichmässig verteilt und mehrere Kammern mit dem Wasser gefüllt. Meistens stimmten zwei Zählwerte der Probe genügend überein, sodass eine dritte Zählung unnötig war. Die Zählung der einzelnen Arten erfolgte gesondert. Eine Art wurde nicht mehr gezählt, wenn sie nicht mindestens in zwei Proben gefunden wurde. Je acht Fragilaria und je sechs Asterionella und Tabellaria galten als Mittelwert für eine Kolonie. Selbstverständlich konnte die Zahl z. B. für Fragilaria das Maximum sein. Dementsprechend musste natürlich der Mittelwert korrigiert werden. Oscillatoria rubescens hat die Eigenschaft, in frisch fixierten Proben nur sehr langsam abzusetzen und fast quantitativ an der Oberfläche der Kammer sich zu sammeln. Darum musste für diese Alge noch eine besondere Zählung an der Oberfläche der Kammer durchgeführt werden.

7. Die Bestimmung der Liter-Entomotraktanzahl.

Die Bestimmung der Liter-Entomotraktanzahl erfolgte ebenfalls mit der 1 cc Kammer. Die Proben wurden in gesonderten 500 cc Flaschen gefasst und im Laboratorium durch einen Büchnertrichter mit Filterscheibe filtriert. Der Rückstand samt der Scheibe wurde in 30 cc Flaschen gegeben und mit 10 cc Wasser nachgespült. Nachdem die so erhaltenen Proben mit Formalin fixiert waren, wurde die Filterscheibe durch Umschwenken möglichst abgewaschen und damit mehrere Kammern gefüllt. Die Auszählung erfolgte für jede Art gesondert mit gleichem Grenzwert

wie oben. Die Werte für 2 cc entsprechen dabei 100 cc der ursprünglichen Probe. Die Bestimmung ist in dieser Form sehr befriedigend und gibt zugleich einen Ueberblick über alle vorhandenen Arten, die nicht durch das Filter gehen.

8. Die Probenahmestelle und die Probeentnahme.

Der Ort der Untersuchung ist der Zürichsee. Dieser See gilt als subalpiner Randsee bei einer Spiegelhöhe von 408 m ü. M., mit einer Länge von 26,5 km und einer maximalen Breite von 3,85 km. Er ist in zwei Teile gegliedert, wovon der obere bei flacher Wannengestalt nur 20—30 Meter Maximaltiefe erreicht, während der untere 135—140 Meter Maximaltiefe besitzt. Bedeutendere Zuflüsse empfängt er nur am oberen Ende. Der See wird als Umbildungstypus zum eutrophen Seetyp bezeichnet. Die Probenahmestelle befindet sich im unteren Teil des Sees auf der Verbindungslinie Seidenfabrik Wollishofen/Brandis Zollikon, etwas links der Seeachse bei rund 50 m Tiefe auf Quote 360. Die Probenahmestelle wurde jedesmal mit Hilfe fixierter Punkte einvisiert. Für die Ausführung der Exkursionen stand ein mit dem nötigen Material versehenes Elektroboot der Wasserversorgung der Stadt Zürich mit Bedienung zur Verfügung.

Die Untersuchung umfasst einen Jahreszyklus des Sees, wobei alle 14 Tage die Probeentnahme erfolgte, mit Ausnahmen während der Hochschulferien. Die Probeentnahme einer Exkursion erfolgte mit dem Friedinger'schen Wasserfassapparat (Inhalt 2 l). Ein erster Zug diente zur Fassung des Wassers für die Bestimmung der Härte, der Sauerstoffzehrung, des Sauerstoffgehaltes und der Kohlensäure. Im Wasser eines zweiten Zuges erfolgte die Messung des pH-Wertes und ferner die Probeentnahme für die Chlorid-, Kammerzahl- und Entomotrakenzahl-Bestimmung. Die Temperatur wurde zwischenhinein bestimmt. Die Probeentnahme dauerte durchschnittlich 3—4 Stunden. Die erhaltenen Proben wurden per Auto nach dem Laboratorium des Instituts verbracht und die dringlichsten Arbeiten, wie Härtebestimmung und Baryttitration, unverzüglich ausgeführt.

III. Untersuchungsergebnisse.

A. Einleitung.

In den folgenden Ausführungen werden erstens die einzelnen physikalisch-chemischen und biologischen Untersuchungsergebnisse und die Bedeutung derselben für die Korrosionsfrage angeführt. Daran anschliessend stellen wir zweitens die Beziehungen, die sich auf Grund der vorerwähnten Eigenschaften des Wassers ergeben, dar. Wir bewerten sie teilweise in ihrer allgemeinen biologischen Bedeutung, wie auch speziell in bezug auf die Korrosionsfrage. Da wir gemäss unseren einleitenden Ausführungen diese Beziehungen als Ausdruck der Wechselwirkung zwischen Biotop und Biocönose betrachten, müssen sie für jeden Gleichgewichtszustand der Biocönose untereinander in kausalem Zusammenhang stehen.

Zur Veranschaulichung dieser Ausführungen haben wir die Einzelwerte zusammengefasst und in der Hauptsache als Kurven gezeichnet. Die Kurven verschiedener Einzelwerte der gleichzeitig gefassten Proben sind in sogenannten «Kurvenbildern» (römische Zahlen) vereinigt worden. Die letzteren sind wieder in ihrer zeitlichen Folge während des Untersuchungszyklus zu Kurventafeln zusammengestellt worden. Wir verzichten auf die zahlenmässige Darstellung, da der Einzelwert nur informatischen Wert besitzt und mit genügender Genauigkeit aus den Kurven entnommen werden kann. Allgemein ist über die einzelnen Kurventafeln noch folgendes auszusagen: Auf mehreren Kurventafeln finden wir die Temperaturkurven. Obwohl die Temperatur in unserem Fall direkt keine Bedeutung für die Korrosionsfrage besitzt, ist sie aber für die biologischen Vorgänge ausschlaggebend und damit indirekt auch für die biologisch bedingten Korrosionserscheinungen. Die Kombination von verschiedenen Kurven in demselben Kurvenbild erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Die Kurventafel A zeigt allgemein orientierend die Entwicklung des Planktons in Verbindung mit dem Respirationswert des Sauerstoffs. Die Kurventafel B zeigt die Temperatur- und Sauerstoffwerte, wobei der Sauerstoffgehalt auf verschiedene Weise ausgewertet wird. Die Kurventafel C

enthält die Kohlensäure-Werte. In unserer Darstellung erfassen wir auch quantitativ die Korrosionsbedeutung der Kohlensäure. Die Kurventafel D dient zur generellen Bewertung der Biocönose. Die Zusammenstellung der Sauerstoffzehrung mit dem Sauerstoffquotienten Q geschieht zur Charakterisierung des Sauerstoffhaushaltes des Wassers, während der Vergleich mit dem Atmungsquotienten A die Bedeutung der Sauerstoffzehrung als Kohlensäureproduzent für das Gleichgewicht $O_2 \rightleftharpoons CO_2$ ergibt. In Kurventafel E erfassen wir mit dem Plankton die Veränderungen der materiellen Grundlagen der biologisch bedingten Erscheinungen in Beziehung zur Sauerstoffzehrung einerseits und zum Respirationswert andererseits. Die Bedeutung dieser Zusammenstellung liegt im Vergleich der Schwankungen der biologisch bedingten Kohlensäure-Produktion mit den Aenderungen des Planktonlebens unter gleichzeitiger Bewertung des Sauerstoffgehaltes.

B. Einzelresultate.

1. Die Temperatur.

Während der Sommerstagnationszeit findet eine in die Tiefe fortschreitende Erwärmung von der Temperatur der grössten Dichte bis zum Jahresmaximum statt. Das Auftreten einer Sprungschicht kann zuerst am 17. Juni in einer Tiefe von 1—5 m beobachtet werden. Sie erreicht ihre tiefste Stellung am 3. August bei 14 m Tiefe und verschwindet mit dem Beginn der Sommer-Teilzirkulation. Das Temperatur-Maximum wird am 31. August mit einer Oberflächentemperatur von 23,4 Grad erreicht. Die nun folgende Abkühlung der Oberflächenschichten bewirkt die Teilzirkulation, das heisst ein Absinken der kühleren Schichten bis zu solchen gleicher Temperatur. Die Teilzirkulation wird zur Vollzirkulation, wenn die Grundtemperatur erreicht ist. Sie beginnt in unserem Falle am 6. Januar mit einer durchgehenden Temperatur von 5,4 Grad. Die Winterstagnationszeit umfasst die Zeit der Abkühlung von 4 Grad auf das Jahresminimum. In unserem Falle dauert sie vom 31. Januar bis zum 21. Februar. Die Winter-Teilzirkulation, wie auch die Frühlings-Vollzirkulation sind nur kurz und treten in unseren Bestimmungen kaum in Erscheinung. Am 31. März hat die neue Sommerstagnation bereits eingesetzt. Die Korrosionswirkung ist im allgemeinen der Temperatur proportional.

2. Der Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt schwankt für den untersuchten Jahreszyklus zwischen 2,89 und 14,6 mgL. Die grössten Werte finden wir

durchgehend für alle Schichten im Monat Mai. Dann sinken sie stetig im weiteren Verlauf der Sommerstagnation und steigen kurz vor Beginn der Teilzirkulation nochmals an. Im September bildet sich in der Tiefe von 10 m ein Minimum aus, das in der Folgezeit mit der Teilzirkulation fortschreitend tiefer gleitet. Die von der Zirkulation erfassten Schichten gleichen ihren Sauerstoffgehalt weitgehend aus. In der Winterstagnationszeit reichert sich der Sauerstoff an vorwiegend durch Diffusion von der Oberfläche und durch überdauerndes assimilierendes Plankton. Mit Beginn der Sommerstagnation überwiegt die Sauerstoffzehrung durchschnittlich die Sauerstoffproduktion in den tieferen Schichten und bedingt so eine langsame Abnahme des Sauerstoffgehaltes, währenddem die Oberflächenschichten durch die Produktion des sich entwickelnden Phytoplanktons grössere Werte aufweisen. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass die Korrosionsvorgänge gegenüber Eisen proportional dem Sauerstoffgehalt verlaufen. Mit Konzentrationen, die zu Passivierungserscheinungen führen, ist hier nicht zu rechnen.

3. Die Sauerstoffzehrung.

Die Sauerstoffzehrung zeigt Höchstwerte erstens zu Beginn der Sommerstagnation infolge des Abbaues des Winterplanktons und zweitens nach der Hochproduktion von Plankton im Sommer und im Herbst. In der Zeitspanne von Oktober bis November herrscht minimale Sauerstoffzehrung, teilweise zeigen die Proben Sauerstoffproduktion während der Beobachtung. Dieses Ueberwiegen der Produktion gegenüber der Konsumation von Sauerstoff während des Brütens tritt vereinzelt auch später auf. Die Erklärung für diese Erscheinung kann nur durch die Betrachtung des Planktons und die gleichzeitige Bewertung des Sauerstoffgehaltes gegeben werden. Wichtig ist noch, festzustellen, dass durch die Konvektionsströmungen keine Ausgleichwirkungen auf die Zehrungswerte erfolgen; denn durch die Temperaturunterschiede wird in erster Linie die Viskosität des Wassers stark verändert, das spezifische Gewicht nur unbedeutend. Andererseits bedingt reichliches Planktonmaterial ebenfalls eine Erhöhung der Viskosität, sodass eine damit angereicherte Schicht sich nur schwer mit dem übrigen Wasser vermischt.

4. Die Kohlensäure.

Die Werte für die freie Kohlensäure, sowie Bikarbonat-Kohlensäure ersehen wir aus der Kurventafel C. Die freie Kohlensäure verschwindet mit dem Beginn der Sommerstagnation in den

oberen Schichten infolge der Assimilationstätigkeit des sich entwickelnden Phytoplanktons. Diese Assimilationstätigkeit bedingt auch die teilweise auftretende biogene Entkalkung. Diese bewirkt ein langsames Sinken des Bikarbonatwertes. Im Juni stellen wir eine maximale Menge freier Kohlensäure fest und zwar durchschnittlich zirka 15 mgL. Diese ist bedingt durch den Abbau des Planktons, wie sich später zeigen wird. Der weitere Verlauf der Sommerstagnation ist charakterisiert durch wenig freie Kohlensäure in den Oberflächenschichten (Ueberwiegen der Assimilation), mittlere Mengen in den mittleren Schichten (Ueberwiegen der Zehrung), und in den tiefsten Schichten Gleichgewichtszustand zwischen Kohlensäure und Bikarbonat durch teilweises Rücklösen des ausgefällten Kalkes. Kurz vor Beginn der Teilzirkulation erscheint eine zweite maximale Menge der freien Kohlensäure, bedingt durch den Abbau des Herbstplanktons. Die Zirkulation gleicht auch hier die Werte aus. Nach der Vollzirkulation tritt im Verlauf des Winters keine stärkere Anreicherung der freien Kohlensäure auf, weil durch die Assimilation der *Oscillatoria rubescens* als Winterphytoplankton fortwährend ein Verbrauch stattfindet. Mit Eintritt der neuen Sommerstagnation folgt auch wieder das Verschwinden der freien Kohlensäure durch die Assimilationstätigkeit des Frühjahrplanktons.

Die Bedeutung dieser Schwankungen des freien Kohlensäuregehaltes für die Korrosionsfrage ergibt sich durch Bewertung der Kohlensäure nach den Arbeiten von Tillmanns und seinen Mitarbeitern und wird in der Folge durchgeführt.

5. Der pH-Wert.

Die pH-Werte sind im allgemeinen entsprechend dem Verhältnis freier Kohlensäure zu Bikarbonat. Ihre Grenzwerte sind 6,8 bis 7,85. Das bedeutet, dass für das Plankton eine bestimmte Auslese der Arten möglich ist, soweit sie nicht vermögen, die Schwankungen selbst zu kompensieren.³⁴⁾ Für die Korrosionsfrage haben sie geringe Bedeutung, weshalb wir sie nur orientierungshalber in nachfolgender Tabelle c anführen wollen.

6. Die Chloridwerte.

Die Chloridwerte sind sehr konstant für sämtliche Tiefen. Sie sinken durchschnittlich etwas während der Sommerstagnation. Ihre Grenzwerte sind 0,9 bis 1,5 mgL. Die direkte Titration nach

³⁴⁾ Ulehla, Ueber Kohlensäure und H⁺-Regulierung des Wassers durch einige Süßwasseralgeln; Bericht der Botanischen Gesellschaft, 1923, XLI, S. 22.

Tabelle c.
Die pH-Werte.

x Meter Tiefe m	0	5	10	20	30	40	50	Datum
Ex- kursion								
II	7,8	7,8	7,65	7,6	7,6	7,4	7,6	20. Mai
III	7,8	7,5	7,65	7,6	7,5	7,5	7,5	6. Juni
IV	7,75	7,4	7,2	7,1	7,1	7,1	7,2	17. Juni
V	7,75	7,75	7,4	7,4	7,5	7,4	7,2	6. Juli
VI	7,85	7,65	7,4	7,2	7,2	7,1	7,1	20. Juli
VII	7,75	7,65	7,5	7,1	7,2	7,3	7,2	3. August
VIII	7,6	7,6	7,5	7,1	7,2	7,2	7,1	31. August
IX	7,6	7,5	7,2	7,1	7,0	7,0	7,0	21. September
X	7,5	7,3	7,0	6,8	7,0	7,0	7,0	5. Oktober
XI	7,6	7,5	7,1	7,0	7,1	7,1	7,1	19. Oktober
XII	7,5	7,5	7,5	7,0	7,1	7,1	7,1	8. November
XIII	7,65	7,5	7,2	7,0	7,1	7,0	7,1	17. November
XIV	7,65	7,5	7,2	7,2	7,3	7,2	7,2	2. Dezember
XV	7,5	7,5	7,65	7,3	7,3	7,3	7,2	14. Dezember
XVI	7,5	7,5	7,5	7,5	7,3	7,3	7,2	6. Januar
XVII	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	31. Januar
XVIII	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	27. Februar
XIX	7,3	7,5	7,6	7,6	7,6	7,5	7,5	6. März
XX	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	31. März
XXI	7,95	7,95	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	2. Mai
XXII	7,6	7,6	7,5	7,5	7,5	7,3	7,3	19. Mai

Mohr von 100 cm³ Flüssigkeit gibt für diese Chloridkonzentration einen um 1,2 mgL grösseren Wert. Dieser Korrekturwert hängt aber unseres Erachtens bei diesen geringen Mengen Chlorid stark vom Beobachtungsvermögen des Analytikers ab. Für die Korrosionsfrage fallen die Chloridwerte ausser Betracht und werden ebenfalls nur in nachstehender Tabelle d in mg/L Cl' angeführt.

7. Das Plankton.

Das Phytoplankton entwickelt sich vor allem zu Beginn der Sommerstagnation und kurz vor und während der Teilzirkulation (vide Kurventafel A). Im ersten Falle erscheinen fast alle Arten gleichzeitig in grösserer Zahl, im zweiten Falle treten sie staffelförmig auf. Diese stufenweise Spezifizierung der Biocönose ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass bestimmte Stoffe ebenso stufenweise ins ernährungsphysiologische Minimum treten, nach-

Tabelle d.
Die Chlorid-Werte.

x Meter Tiefe m	0	5	10	20	30	40	50	Datum
Ex- kursion								
III	1,35	1,33	1,25	1,30	0,91	0,93	0,9	6. Juni
IV	1,25	1,25	1,25	1,30	1,27	1,32	0,95	17. Juni
V	1,25	1,25	1,42	1,35	1,35	1,45	1,45	6. Juli
VI	1,2	1,23	1,25	1,45	1,37	1,40	1,47	20. Juli
VII	1,15	1,10	1,13	1,35	1,45	1,35	1,35	3. August
VIII	1,17	1,15	1,05	1,20	1,0	0,95	1,30	31. August
IX	1,05	1,25	1,20	1,25	1,20	1,0	1,20	21. September
X	1,25	1,20	1,25	1,25	1,20	1,25	1,25	5. Oktober
XI	1,20	1,20	1,23	1,20	1,28	1,28	1,20	19. Oktober
XII	1,40	1,28	1,20	1,40	1,50	1,40	1,27	8. November
XIII	1,37	1,30	1,40	1,35	1,30	1,25	1,36	17. November
XIV	1,30	1,33	—	1,33	1,35	1,43	1,42	2. Dezember
XV	1,40	1,41	1,38	1,25	1,28	1,38	1,47	14. Dezember
XVI	1,38	1,37	1,35	1,38	1,38	1,35	1,35	6. Januar
XVII	1,37	1,37	1,40	1,35	1,35	1,78	1,38	31. Januar
XVIII	1,38	1,38	1,40	1,40	1,46	1,45	1,45	21. Februar
XIX	1,40	1,41	1,40	1,38	1,40	1,42	1,35	6. März
XX	1,45	1,47	1,50	1,45	1,50	1,48	1,44	31. März
XXI	1,30	1,38	1,38	1,35	1,37	1,35	1,37	2. Mai
XXII	1,45	1,40	1,35	1,35	1,40	1,42	1,35	19. Mai

dem ihr Gehalt durch die explosionsartige Entwicklung des Planktons im Frühjahr entsprechend vermindert worden ist. Die besondere Verteilung und Entwicklung der *Oscillatoria rubescens*, die schon früher im Zürichsee beobachtet wurde, konnte auch diesmal festgestellt werden. Die Alge erscheint nämlich am 31. August in einer Zahl von über 300'000 Fäden pro Liter und zwar nur in zehn Meter Tiefe. Dann wird sie für kurze Zeit fast verdrängt durch ein *Ceratium Maximum*, um gleich nach dessen Verschwinden sich wieder zu entwickeln. Sie beherrscht mit Beginn der Teilzirkulation alle davon erfassten Schichten und bildet nach der Vollzirkulation ausschliesslich das Winterphytoplankton mit Ausnahme weniger *Asterionella*. Ihre Fadenzahl geht allmählich zurück auf ein Fünftel des ursprünglichen Wertes. Mit Beginn der Sommerstagnation verschwindet sie langsam, währenddem alle anderen Arten in voller Entwicklung begriffen sind.

Das Zooplankton entwickelt sich in erster Linie anschliessend an die Hochproduktion seiner Nahrung, nämlich wesentlich des

Nannoplanktons. Das letztere ist am Abbau des Phytoplanktons mitbeteiligt. Dementsprechend stellen wir zwei Höchstwerte des Zooplanktons fest, nämlich speziell nach der Blütezeit der Diatomeen im Juni und Ende August. Wichtig ist noch, festzuhalten, dass das Zooplankton infolge seiner Eigenbewegung seine bevorzugte Lage im See beibehält, ungeachtet der thermisch bedingten Strömungen.

C. Generelle Resultate.

Als erstes generelles Resultat stellen wir fest, dass ein Jahreszyklus des Sees durch die Thermik in zwei Hauptphasen zerfällt. Die erste umfasst die Zeit der Sommerstagnation. Durch die thermisch bedingte Schichtung bilden sich in ihr je nach Lebensbedingungen bestimmte biologische Gleichgewichte aus, die für jede Schicht charakteristisch sind. Die zweite Hauptphase beginnt mit der Teilzirkulation und endigt mit der Winter-Vollzirkulation. In dieser Zeitspanne findet durch die Zirkulation ein Ausgleich sämtlicher von uns bestimmter Faktoren statt, mit Ausnahme der zwei schon erwähnten, nämlich der Sauerstoffzehrung und des Zooplanktons. In unserem Falle ist diese Phase noch besonders dadurch charakterisiert, dass *Oscillatoria rubescens* ausschliesslich das Phytoplankton bildet. Die Zeit während der Winterstagnation schliesst ebenfalls die Möglichkeit der Ausbildung typischer Verteilungsbilder der Faktoren in sich, doch ist sie zu kurz und die Lebensvorgänge zu wenig ausgeprägt.

Parallel dieser Zweiteilung geht noch eine andere. Der Chemismus der für unsere Betrachtung ausschlaggebenden Faktoren spielt sich während der ersten Phase oberhalb und innerhalb der Sprungschicht ab. Durch die Zirkulation wird derselbe auf den ganzen See übertragen. Diese zweite Erscheinung ist für die weitere Bewertung der Ergebnisse mitbestimmend.

In Kurventafel B finden wir die Kurvenbilder des Sauerstoffgehaltes «des Sättigungs- und Respirationswertes». Der sogenannte Sättigungswert wird in Prozenten der bei der entsprechenden Temperatur völligen Sättigung des Sauerstoffs in Wasser ausgedrückt und entspricht dem klimatologischen Begriff der relativen Feuchtigkeit, die bekanntlich ihrerseits in Prozenten der Sättigungsfeuchtigkeit bei der zugehörigen Temperatur ausgedrückt wird. Er ist also auf physikalischer Grundlage berechnet und zeigt uns vor allem Uebersättigungszustände des Sauerstoffs im Wasser an. Nach Ruttner³⁵⁾ kann der Sättigungswert aber nicht zur

³⁵⁾ Ruttner Fr. und Brehm V., Die Biocönosen der Lunzer-Gewässer; Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie, 1926, XVI, H. 5 und 6, S. 281 und 391.

physiologischen Bewertung des Sauerstoffes verwendet werden, da er bei tiefer Temperatur infolge der hohen absoluten Werte der Sättigung klein wird, trotzdem selbst geringen Mengen von Sauerstoff grosse physiologische Bedeutung zukommt, da nach der Vant'Hoffschen Regel auch die Lebensvorgänge entsprechend reduziert sind. Ruttner hat zur physiologischen Bewertung des Sauerstoffs den sogenannten Respirationswert eingeführt und zwar auf Grund folgender Annahmen: Er bezeichnet 10 mg/L Sauerstoff bei 15 ° — eine dem Sättigungswert bei dieser Temperatur ziemlich genau entsprechende Grösse — als 100prozentigen Respirationswert. Für je 10 ° Steigerung innerhalb bestimmter Grenzen nimmt er eine Verdoppelung der Lebensintensität an, sodass bei 5 ° 10 mg/L Sauerstoff = 200 %, bei 25 ° 10 mg/L Sauerstoff 50 % Respirationswert darstellen. Wir finden ein entsprechendes Diagramm für die Ableitung weiterer Werte in der Arbeit von Fr. Morton.³⁶⁾ An Hand der dortigen Angaben haben wir unsere Werte umgerechnet. Wir haben die gleiche Rechnungs-Grundlage verwendet, obschon bei 15 ° 10 mg/L Sauerstoff als gerade günstiges Atmungs milieu nur für *eine* Biocönose gelten kann. Andererseits werden die prinzipiellen Folgerungen durch kleine Verschiebungen dieser Rechnungsgrundlage nur zahlenmässig, aber nicht dem Sinne nach geändert. Wir erhalten im Prinzip die gleichen Ergebnisse wie Ruttner und Morton, das heisst, während der Sommerstagnation haben die Schichten zwischen 30 bis 50 Meter den grössten Respirationswert, trotzdem der absolute Gehalt an Sauerstoff der oberen Schichten durchschnittlich grösser ist. Typisch dafür ist, wie am 31. August bei 0 Meter der physikalisch berechnete Sauerstoffgehalt von 240 % der Sättigung das Maximum für diese Schicht darstellt, währenddem der entsprechende Respirationswert das Minimum erreicht. Durch die Zirkulation werden die Werte gleichsinnig und für die jetzt vorkommenden Minimalwerte fast gleich gross. Die Werte zeigen entsprechend den vorausgegangenen Ausführungen die Ausbildung einer Schicht mit grossem Sauerstoffdefizit, das langsam in die Tiefe rückt. Durch die teilweise und schliesslich gänzliche Vermischung mit dem übrigen Wasser infolge der thermisch bedingten Zirkulation findet zunächst eine entsprechende Herabminderung des Sauerstoffwertes der gesamten übrigen Wassermassen statt. Während und nach der Zirkulation beobachten wir dann wieder eine Anreicherung des Sauerstoffes.

³⁶⁾ Morton Fr., Thermik und Sauerstoffverteilung im Hallstättersee; Archiv für Hydrobiologie, 1931, XXIII, S. 138—156.

Mit den obigen Ausführungen haben wir ein erstes Beispiel für die vorangegangene Behauptung gezeigt. Die sich oberhalb und innerhalb der Sprungschicht abspielenden Vorgänge bedingen ein entsprechendes Sauerstoffdefizit. Durch die Zirkulation wird dieses auf die gesamte Wassermasse übertragen. Ohne auf die weitere hygienische Auswertung dieser Erscheinung eingehen zu wollen, lässt sich hypothetisch sagen, dass, je mehr die Oberflächenschichten und die Sprungschicht im besonderen die Ausbildung eines solchen Sauerstoffminimums bedingen, dieses eine entsprechende Sauerstoffverarmung des ganzen Sees zur Folge hat. Wie weit diese Sauerstoffverarmung immer wieder aufgehoben wird durch die Diffusion und Assimilation nach der Zirkulationsperiode ist eine Frage für sich.

Für die Korrosionsfrage ist wichtig, festzuhalten, dass bei gänzlichem Sauerstoffmangel die Biocönose sich umgestaltet und eine andersartige Konstellation (Anaerobiose) auftritt.

Die Beziehungen zwischen Sauerstoffhaushalt und Plankton des Sees erfassen wir weitgehend in Kurventafel E. Wir finden dort die Sauerstoffzehrung einerseits im Zusammenhang mit dem Plankton dargestellt, anderseits bewerten wir mittelst des Respirationswertes gleichzeitig den vorhandenen Sauerstoff. Die Betrachtung der Zehrung in Abhängigkeit von diesen Faktoren ergibt erst eine richtige Bewertung dieser resultierenden Grösse, denn ein grosser Zehrungswert bei niedrigem Sauerstoffgehalt bedeutet z. B. äusserst ungünstige Verhältnisse, während bei hohem Sauerstoffgehalt grössere Zehrung weniger ins Gewicht fällt. Anderseits kann die Assimilationstätigkeit von bestimmtem Phytoplankton während der Beobachtungszeit den Wert ausschlaggebend beeinflussen. Für die Beurteilung während der Sommerstagnation sind gemäss unseren Ausführungen nur die drei obersten Schichten von grösserer Bedeutung. Zu Beginn der Untersuchung im Frühjahr ist der Zehrungswert verhältnismässig gross infolge des bakteriellen Abbaues der *Oscillatoria*. Diese Erscheinung tritt auch im folgenden Frühjahr wieder auf. Mit der Entwicklung des Frühjahrphytoplanktons fällt der Zehrungswert. Das Zooplankton, das sich teils gleichzeitig, teils nachfolgend entwickelt, hat wenig Einfluss für die Grösse der Werte. Erst der nun folgende, gleichzeitige Abbau des Phyto- und Zooplanktons bedingt einen maximalen Wert der Zehrung mit entsprechendem Fallen des Respirationswertes. Typisch ist die gleichzeitige Höchstmenge von freier Kohlensäure, die infolge des Ueberwiegens des Abbaus in Erscheinung tritt. Das Herbstmaximum des Planktons (Exkursion VIII und IX) wirkt sich für die Zehrungswerte weniger stark aus, weil

der Auf- und Abbau der verschiedenen Arten nacheinander erfolgt. Bedeutungsvoll ist hier das schon erwähnte temporäre Maximum der *Oscillatoria rubescens*, das dann durch seinen Abbau den Sauerstoffgehalt der Sprungschicht erst recht herabdrückt. Mit Beginn der Teilzirkulation zeigen die Proben fast keine Zehrung mehr, teilweise tritt während des Bebrütens sogar etwas Sauerstoffproduktion auf. Wir erhalten somit den Zeitpunkt (vide XI), wo alles abgebaut ist. Wir ersehen daraus, dass zwar der See im unteren Becken in seinem heutigen Zustande zum oxydativen Abbau sämtlicher abbaufähiger Stoffe immer noch genügend Sauerstoff besitzt, dass aber andererseits der Respirationswert und der Sättigungswert auf zirka 30 % gesunken sind, der See also von seinem theoretisch 100prozentigen Sauerstoffgehalt zeitweise 70 % einbüsst. Aus dem Vergleich dieses tiefsten Punktes in den Arbeiten früherer Jahrgänge könnte gezeigt werden, ob es sich hierbei um eine rhythmische oder säkuläre Erscheinung handelt. Die Zeit der Teilzirkulation ist charakterisiert durch stark wechselnde Zehrungswerte, je nachdem, ob abbaufähiges Material vorhanden ist oder nicht. In jedem Falle steigt in dieser Periode der Respirationswert wieder ungeachtet dieser Schwankungen. Erst die Rückentwicklung der *Oscillatoria rubescens* zu Beginn der neuen Sommerstagnation bedingt eine entsprechende Zehrungssteigerung und Abnahme des Respirationswertes.

Mittelst der Kurventafel C können wir die erwähnten biologischen Erscheinungen in ihrer Bedeutung für die Korrosion bewerten, indem wir die freie Kohlensäure nicht nur in ihrem absoluten Gehalt, sondern in bezug auf ihre «Kalkaggressivität» und «Eisenaggressivität (= Rostschutzverhinderung) aufgezeichnet haben. Tillmanns und Heublein³⁷⁾ haben nämlich gezeigt, dass zu jedem Quantum von an Calcium gebundener Kohlensäure ein bestimmtes Quantum von freier Kohlensäure gehört. Diese sogenannte zugehörige Kohlensäure hält das Calciumkarbonat in Lösung und kann infolgedessen nicht angreifend wirken. Enthält das Wasser aber noch weitere freie Kohlensäure, so kann diese neuen Kalk auflösen, bis die Summe des neu entstandenen und des vorhandenen Bikarbonats mit der jetzt zugehörigen Kohlensäure ein neues Gleichgewicht erreicht. Die erwähnten Autoren haben den Anteil der sogenannten kalk-aggressiven Kohlensäure aus der gesamten freien Kohlensäure festgestellt und ein entsprechendes Diagramm publiziert. Später hat Kolthoff³⁸⁾ gezeigt, dass diese Werte nur für den Zustand $[Ca^{++}] = 2 [HCO_3^-]$ gelten und bei

³⁷⁾ Vide loc. cit.

³⁸⁾ Vide loc. cit.

Gegenwart anderer Ionen entsprechende Korrekturwerte angegeben. Für die Berechnung unserer Resultate haben wir trotz Schwankungen des Calcium-Bikarbonat-Ionenverhältnisses die Werte von Tillmanns und Heublein benützt, weil die entsprechenden Fehler in unserem Falle $\frac{1}{2}$ mgL Kohlensäure nicht überschreiten und deshalb vernachlässigt werden können.

In der Praxis wurde die Beobachtung gemacht, dass die kalkaggressive Kohlensäure indirekt gleichzeitig eisenaggressiv wirke. Weintraud³⁹⁾ hat gezeigt, dass in diesem Falle die überschüssige freie Kohlensäure rostschutzhindernd wirkt, indem sie die Ausfällung einer Kalk-Eisenhydroxyd-Schutzschicht am Werkstoff verhindert. Diese sogenannte rostschutzverhindernde Kohlensäure ist quantitativ gleich der gesamten überschüssigen Kohlensäure nach Abzug der zugehörigen Kohlensäure.⁴⁰⁾ Da die beiden erwähnten Werte gleichsinnig der freien Kohlensäure verlaufen, lassen sich jetzt schon zwei Perioden stärkster Korrosion feststellen, nämlich im Juni und im Oktober bis Dezember. Durch Vergleich dieser Perioden mit den schon erwähnten biologischen Erscheinungen zeigt es sich, dass die maximalen Mengen freier aggressiver Kohlensäure durch den gleichzeitigen Abbau des Phyto- und Zooplanktons bedingt sind.

Zur generellen Charakterisierung der Biocönose haben wir die beiden Relationen $Q = \frac{\text{O-Gehalt}}{\text{O-Zehrung}}$ und $A = \text{freie } \frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ eingeführt. In der Kurventafel D finden wir ihre Kurvenbilder zusammen mit denen der Sauerstoffzehrung dargestellt. Q ist, wie schon erwähnt, das Verhältnis von Sauerstoffgehalt zu Sauerstoffzehrung. Seine Grösse hängt weitgehend von der Zehrung ab, da der Sauerstoffgehalt in relativ engen Grenzen schwankt. Die Werte von Q sind also entgegengesetzt proportional der Zehrung, wie es auch tatsächlich die Kurvenbilder zeigen. Für die Korrosionsfrage ist bemerkenswert, dass im Frühjahrsmaximum der freien Kohlensäure Q verhältnismässig kleine Werte aufweist, währenddem im Herbstmaximum der freien Kohlensäure Q den Grenzwert unendlich zeitigt. Die erste Erscheinung zeigt, dass hier die Zehrung also noch gross ist, das heisst, dass der Kohlensäurewert weiter ansteigen kann, während im zweiten Falle die erhaltenen Kohlensäuremengen nicht mehr weiter ansteigen können, weil die Zehrung Null geworden ist. Eine noch weitergehende Differenzierung der Betrachtungsweise erlaubt die Miteinbeziehung der Werte von A. Wie schon gezeigt wurde, ist A das Verhältnis der freien Kohlen-

³⁹⁾ Vide loc. cit.

⁴⁰⁾ Vide loc. cit.

säure zum vorhandenen Sauerstoff. Je grösser die Zehrung ist, desto grösser ist die Kohlensäureproduktion, desto kleiner wird der Sauerstoffgehalt, desto grösser muss also A werden. Dementsprechend wird der Wert von A in erster Linie durch die viel stärkeren Schwankungen des Kohlensäuregehaltes bestimmt, weil der Sauerstoffgehalt sich nur in beschränktem Grad ändert. Da aber die Kohlensäure in der Bewertung der Korrosionsfähigkeit ausschlaggebend ist, gibt auch A ein Mass derselben. Tatsächlich zeigt es sich, dass, sobald die Kohlensäure aggressive Eigenschaften aufweist, der Wert von A grösser als 0,6 ist. Die höheren Werte von A zeigen eine entsprechend starke Korrosionsfähigkeit an, währenddem die Werte zwischen 0,6 bis 0 das Gebiet zwischen der zugehörigen Kohlensäure bis zum vollständigen Fehlen derselben umfasst. Der Wert $A = 0,6$ (Grenzwert) charakterisiert in unserem Falle den Zustand der Biocönose, in welchem sie keine Korrosion auslöst. Die Schwankungen dieses Grenzwertes sind nur von der Härte abhängig. Denn je weicher ein Wasser ist, desto weniger Kohlensäure braucht es, um das Calcium-Bikarbonat in Lösung zu halten, das heisst desto kleiner ist also die Menge der zugehörigen Kohlensäure und der entsprechende Grenzwert von A. An sich wird dieser auch umso kleiner, je grösser der durchschnittliche Sauerstoffgehalt ist. Dieser ist aber in erster Linie durch entsprechende Assimilationstätigkeit bedingt. Die Assimilationstätigkeit verbraucht Kohlensäure und damit wird die Kohlensäurekonzentration herabgesetzt. Die Verminderung der Kohlensäure ihrerseits reduziert das Lösungsvermögen für den Kalk, sodass durch Ausfällung desselben (biogene Entkalkung) die Härte entsprechend verändert wird.

Interessant ist es, in diesem Zusammenhange die extremen Werte von A zu betrachten. A wird 0, wenn der freie Kohlensäuregehalt 0 ist. Dieser Zustand ist für die Periode biogener Entkalkung typisch. In bezug auf Kalk verliert das Wasser damit jede Angriffsfähigkeit. In kohlenstofffreiem, aber sauerstoffhaltigem Wasser würde das Eisen unvermindert weiter rosten. In Gegenwart von kohlenstoffreichem Calcium jedoch fällt nach Schilling und Weintraud⁴¹⁾ durch die Korrosionsvorgänge Kalk aus, der mit dem gleichzeitig gebildeten Ferrihydroxyd sich auf dem Eisen niederschlägt und so eine Schutzschicht bildet, die den Werkstoff vor jedem weiteren Angriff schützt.

A wird unendlich, wenn der Sauerstoffgehalt 0 ist. In diesem Falle wirkt sich die Korrosion des Kalkes ungehemmt aus. In bezug auf Eisen tritt an Stelle des Rostprozesses die Auflösung des

⁴¹⁾ Vide loc. cit.

Metalles durch Säurewirkung (Säurekorrosion). Gleichzeitig aber entstehen bei gänzlichem Fehlen des Sauerstoffes durch die anaerobe Lebenstätigkeit der Biocönose neue Korrosionskräfte (H₂S).

D. Formulierung einer allgemeinen Gesetzmässigkeit.

Wir haben bis jetzt drei Hauptbeziehungen festgelegt:

1. bedingt die Zehrung ausschliesslich die Grösse von Q,
2. haben wir soeben ausgeführt, dass die Schwankungen der Grösse von A in erster Linie von der Kohlensäurekonzentration abhängig sind, und
3. kann A direkt als Korrosionsindex verwendet werden.

Die Verbindung der ersten beiden Beziehungen ergibt sich sofort aus der Tatsache, dass der Zehrungswert zugleich einen Aequivalentenwert für die Kohlensäureproduktion darstellt. Wir können diese Ausführungen in folgendem Schema zusammenfassen: Maximale Zehrung — minimale Sauerstoffgefälle (Q) — maximaler Kohlensäuregehalt — maximales A — maximale Korrosion und umgekehrt. Wir verstehen unter Sauerstoffzehrung den durch Atmung bedingten Sauerstoffverbrauch. Andererseits wissen wir mit Ruttner und anderen, dass diesem Verbrauch die Sauerstoffproduktion durch die Assimilationstätigkeit des Phytoplanktons und die Aufnahme von Sauerstoff durch die Sauerstoffdiffusion aus der Luft gegenübersteht. Die letztere kommt vor allem während der Entwicklungszeit des Planktons kaum in Frage, weil durch die Assimilationstätigkeit eine Uebersättigung des Gases im Wasser erreicht wird und der See somit während den Tagesstunden vielfach sogar Sauerstoff abgeben kann (Ruttner).⁴²⁾ Je geringer die Assimilationstätigkeit in den tieferen Schichten des Sees wird durch entsprechenden Mangel an assimilierenden Organismen, desto mehr tritt die Sauerstoffzehrung in den Vordergrund. Wir können also unser Schema in folgender Art erweitern: Minimale Menge assimilierender Algen — minimale Assimilation — minimale Sauerstoffproduktion — maximale Zehrung — minimale Sauerstoffgefälle — maximale Kohlensäure — maximales A — maximale Korrosion.

Und umgekehrt: Maximale Mengen assimilierender Algen — maximale Assimilation — maximale Sauerstoffproduktion — minimale Sauerstoffzehrung — maximales Q — minimale Kohlensäure — minimales A — minimale Korrosion.

Damit haben wir eine restlose Beziehung sämtlicher für unsere Korrosionsfrage ausschlaggebenden Faktoren der Biocönose

⁴²⁾ Ruttner, vide loc. cit.

gegeben. Andere nicht biologisch bedingte Korrosionsfaktoren (saure Industrieabwässer und dergleichen) haben wir nicht in den Bereich unserer Untersuchung gezogen. Dabei stellte es sich heraus, dass, da der Sauerstoffgehalt bestimmte Grenzwerte nicht unter- und überschreitet, der Kohlensäuregehalt mit seinen extremen Schwankungen den Hauptfaktor der Korrosion der beiden Werkstoffe darstellt. Daher wurde versucht, speziell die Bedeutung des Planktons zu erfassen, das durch seine Lebens-tätigkeit das Sauerstoff-Kohlensäureverhältnis im Wasser ausschlaggebend beeinflusst.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen können wir mit der von uns aufgestellten Gesetzmässigkeit für jeden Zustand der Biocönose die entsprechenden Korrosionseigenschaften für die beiden erwähnten Werkstoffe feststellen. Andererseits gelingt es uns, auf Grund genauer Kenntnis der biocönotischen Aenderungen eines Gewässers Aussagen über seine zukünftigen Korrosionseigenschaften zu machen.

Im folgenden greifen wir auf Grund der festgelegten Gesetzmässigkeit die verschiedenen charakteristischen Zustände des Sees heraus und bewerten sie in ihrer Bedeutung für die Korrosion. Der Beginn der Sommerstagnation, wie er durch die Kurvenbilder I/II und XXI/XXII gezeigt wird, ist charakterisiert durch den Abbau der Oscillatoria und die gleichzeitige reiche Entwicklung der meisten Arten des Phytoplanktons in den oberen Schichten. Das Zooplankton ist jetzt noch bedeutungslos. Trotz der durch den Abbau bedingten grossen Zehrung tritt kein Rückgang des Sauerstoffgehaltes mit entsprechender Menge freier Kohlensäure auf, weil die Assimilationswirkung so stark überwiegt, dass in den Oberflächenschichten sogar etwas biogene Entkalkung möglich ist. Dieser Entwicklungszustand ist also für die Korrosion unbedenklich, da durch die starke Assimilationstätigkeit aggressive Kohlensäure ausgeschlossen ist und in den tieferen Schichten die auftretenden Mengen freier Kohlensäure zur Rücklösung des oberflächlich ausgefällten Kalkes dienen, wie besonders das Ansteigen der Härte in den tieferen Schichten beweist.

Die nächste Entwicklungsphase (Mai bis anfangs Juni) ist charakterisiert durch die teilweise Rückentwicklung des Phytoplanktons und die gleichzeitige Hochproduktion von Zooplankton. Durch die Verringerung des assimilierenden Planktons sinkt der absolute Wert des Sauerstoffgehaltes und gleichzeitig in ausgesprochenem Masse der Respirationswert. Dass trotzdem die Zehrung weiter abnimmt, beruht darauf, dass das Zooplankton, das jetzt sein Entwicklungsmaximum erreicht hat, das Phyto-

plankton direkt zu seinem Aufbau verbraucht, sodass keine Oxydationsvorgänge abbauender Natur beobachtet werden können, also auch keine vermehrte Zehrung. Die Kohlensäureverhältnisse sind unverändert geblieben, sodass auch in dieser Phase keine Korrosionsfähigkeit zu erwarten ist, wie das auch der Wert von A anzeigt.

Erst die gleichzeitige Rückentwicklung von Phyto- und Zooplankton im Juni/Juli (Kurvenbilder IV und V) ändert das Bild grundsätzlich. Der gleichzeitige Abbau des abgestorbenen Planktons bedingt das Maximum an freier Kohlensäure und damit entsprechend höhere Werte von A und starke Korrosionsfähigkeit. Die Konzentration der kalkaggressiven Kohlensäure nach Tillmanns ist durchschnittlich 5 mg/L, die Konzentration der rostschutzverhindernden Kohlensäure nach Weintraud zirka 10 mg/L.

Nach dem Tiefpunkt des Planktonlebens entwickelt sich in der späteren Sommerstagnation das Phytoplankton wieder, aber gestaffelt in Arten. Betrachten wir als Beispiel die Kurvenbilder VIII. Das Zooplankton hat sein zweites Entwicklungsmaximum erreicht. Vom Phytoplankton ist *Ceratium hirundinella* in voller Entwicklung begriffen mit 45'000 Individuen pro Liter, währenddem gleichzeitig in 10 Meter Tiefe das schon erwähnte *Oscillatoria*-Maximum herrscht. Die Zehrung ist oberflächlich ziemlich gross, zeigt aber kaum Kohlensäureentwicklung, im Gegenteil etwas biogene Entkalkung, weil die Assimilationstätigkeit der sich gleichzeitig entwickelnden Art überwiegt. In den tieferen Schichten dagegen herrscht geringes Ueberwiegen der Zehrung, daher geringe aggressive Kohlensäuremengen. In den tiefsten Schichten ist wegen der geringen Biocönose geringe Zehrung und gar keine aggressive Kohlensäure vorhanden. In dieser Zeit hat der See also nur in den mittleren Schichten aggressive Eigenschaften.

Mit Beginn der Teilzirkulation (Kurvenbilder XI und XII) tritt der zweite bedeutsamste Korrosionszustand des Sees auf. Allerdings ist *Oscillatoria* in Entwicklung begriffen. Andererseits aber hat der gleichzeitige Abbau des Zooplankton-Maximums und des Teilmaximums des *Ceratium* eine enorme Menge freie Kohlensäure hervorgerufen. Der Sauerstoff erreicht wegen des Abbaues des vorangegangenen lokal begrenzten *Oscillatoria*-Maximums seinen tiefsten Wert. Entsprechend dem Kohlensäure-Maximum und dem tiefen Sauerstoffstand ist jetzt der Indexwert A am grössten und charakterisiert damit die grösste Korrosionsfähigkeit zur Zeit der Teilzirkulation. Die kalkaggressive Kohlensäure (nach Tillmanns) schwankt zwischen 6—10 mg/L, die rostschutzhindernde Kohlensäure zwischen 7—16 mg/L.

Die Vollzirkulation (Kurvenbilder XVI) gleicht die Werte aus, sodass der Wert einer Schicht die Gesamtbewertung erlaubt. Die übrige Winterperiode ist charakterisiert durch das langsame Ansteigen des Sauerstoffgehaltes. Erst mit Beginn der neuen Sommerstagnation treten durch die biologische Entwicklung und Rückentwicklung wieder die Zustände auf, wie wir sie soeben beschrieben haben.

Zusammenfassend haben wir also im See nur zwei verhältnismässig kurze Perioden mit Korrosionseigenschaften in sämtlichen Schichten, nämlich im Juni und im Oktober bis Dezember. Sie sind bedingt durch den Abbau des Planktons und zwar im besonderen durch den gleichzeitigen bakteriellen Abbau einer jeweilig vorangegangenen Hochproduktion von Phyto- und Zooplankton.

Betrachten wir die allgemeinen biologischen Begleitumstände der ersten Kohlensäureproduktion näher. Hier ist bedeutsam, dass der respiratorische Wert den starken Verbrauch an Sauerstoff in den drei obersten Schichten typisch anzeigt, trotz des teilweisen hohen absoluten Gehaltes. Die gemessenen Zehrungswerte zeigen den Abbau in vollster Entwicklung, sodass die maximale Kohlen säuremenge die Angaben übersteigen dürfte, das heisst die Korrosionsfähigkeit dieses Zustandes kann noch grösser angenommen werden. Das zweite Maximum ist biologisch interessant, weil es den Zustand darstellt, in welchem alles abbaufähige Material aufgearbeitet ist. Damit erhalten wir den absoluten Höchstwert der freien Kohlensäure, wie auch das Minimum des Sauerstoffgehaltes.

Wie wir ausgeführt haben, bedingt der Auf- und Abbau des Planktons die wechselnde Korrosionsfähigkeit des Wassers. Wenn wir nach der Bedeutung, der Art und Menge des Planktons fragen, so müssen wir mit Möbius⁴³⁾ annehmen, dass «jedes biocönotische Gebiet in jeder Generationsperiode das höchste Mass von Leben, welches es zu bilden und zu erhalten imstande ist, hervorbringt und zwar so weit und so lange, als aller vorhandene organisierbare Nährstoff völlig in Anspruch genommen ist». Die Entwicklung im Frühjahr ist gegeben durch die Anreicherung der Nährstoffe während der Winterperiode. Sobald durch Licht- und Temperatursteigerung der entsprechende Entwicklungsreiz ausgeübt wird, erfolgt die explosionsartige Entwicklung des Planktons. Die staffelweise Entwicklung und Rückenentwicklung der Phytoplanktonarten im Herbst ist, wie schon erwähnt, durch ebenso staffelförmiges Verschwinden bestimmter ernährungsphysiologisch wichtiger Stoffe bestimmt. Diese Erscheinung kann nach Thiene-

⁴³⁾ Möbius, Die Austern und die Austernwirtschaft; Berlin, 1877.

mann ⁴⁴⁾ folgendermassen allgemein festgehalten werden: «Je mehr sich die Lebensbedingungen eines Biotops vom Normalen und für die meisten Organismen Optimalen entfernen, umso artenärmer wird die Biocönose, umso gleichförmiger und umso charakteristischer wird sie, in umso grösserem Individuenreichtum treten die einzelnen Arten auf.» Der Gehalt an diesen ernährungsphysiologisch ausschlaggebenden Stoffen ist aber in erster Linie durch den Verbrauch durch die Frühjahrsproduktion des Planktons bestimmt, somit ist also der Eutrophierungs-Zustand des Sees grundlegend für die biologisch bedingten Korrosionserscheinungen.

Wenn wir uns die Frage vorlegen, wie lange die weitere Eutrophierung des Sees die biologisch bedingte Korrosion der Werkstoffe als in der Hauptsache Kohlensäure- und Sauerstoff-Korrosion bedingt, so kommen wir zum Schlusse, dass die Korrosion in dieser Form so lange möglich ist, als genügend Sauerstoff vorhanden ist zum oxydativen Abbau sämtlichen vorhandenen mineralisierbaren Materials. Jede weitergehende Zufuhr von Nährstoffen führt zum anaeroben Abbau wegen der damit verbundenen völligen Umgestaltung der Biocönose.

⁴⁴⁾ Thienemann A., Naturwissenschaftliche Wochenschrift, 1918, S. 285.

IV. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden im ersten Teil die Problemstellung, sowie die theoretischen Voraussetzungen der biologisch bedingten Korrosion im Wasser behandelt. Dann werden für ausgewählte Werkstoffe (Eisen und Mauerwerk) die Korrosionsbedingungen, soweit sie sich aus der Literatur ergeben haben, beschrieben. Darauf werden die ausschlaggebenden, biologisch bedingten Faktoren der Korrosion dargestellt. Besonders ist die Einführung des Sauerstoffquotienten nach Acklin, und des Atmungsquotienten nach Kolkwitz zu erwähnen.

Im zweiten Teil werden die Bestimmungsmethoden für die einzelnen Faktoren besonders ausgeführt und teilweise geprüft. Folgende Ergebnisse sind zu erwähnen: Die direkte Titration des Chlorions nach Mohr ergab für eine Konzentration von 1—2 mg/L Cl' einen um zirka 1,2 mg/L Cl' grösseren Wert als eine durch Eindampfen entsprechend konzentrierte Probe. Um bei dieser Konzentration des Cl' sichere Werte zu bekommen, muss man die Proben eindampfen, da eine konstante Korrektur der Werte unseres Erachtens nicht möglich ist.

Für die Kohlensäurebestimmung wurde eine neue Feldmethode ausgearbeitet, die auf der Fällung der Kohlensäure mit überschüssiger Baryt-Lauge beruht und Rücktitration mit Säure und Phenolphthalein als Indikator.

Im dritten Teil werden die Untersuchungsergebnisse dargestellt, welche die biologischen Vorgänge in den Tiefen von 0—50 m in der Seemitte des unteren Zürichseebeckens umfassen. Die wichtigsten sind folgende:

Die Bewertung des Sauerstoffgehaltes mittelst des Respirationswertes gestattet bei gleichzeitigem Verschwinden der Zehrung die Feststellung eines zeitweisen absoluten Tiefstandes des Sauerstoffhaushaltes der Biocönose.

Der Atmungsquotient A ist für bestimmte Gleichgewichtszustände der Biocönose von konstanter Grösse und kann direkt als Korrosionsindex verwendet werden.

Die Feststellung der aggressiven Kohlensäure ergibt für die beiden Werkstoffe Eisen und Mauerwerk zwei Perioden stärkster

Korrosion, nämlich im Juni und im Oktober bis Dezember. Die Oberflächenschichten haben durchwegs am wenigsten aggressive Kohlensäure, währenddem von 10 m Tiefe an bis knapp über dem Grund die Maximalmengen ziemlich gleichmässig verteilt sind.

Die beiden Perioden stärkster Korrosionswirkung sind durch den gleichzeitigen oxydativen Abbau einer vorangegangenen Hochproduktion von Phyto- und Zooplankton bedingt. Die Quantität des abbaufähigen Materials ist gegeben durch die Höchstproduktion an Plankton für einen bestimmten Eutrophierungsgrad des Sees.

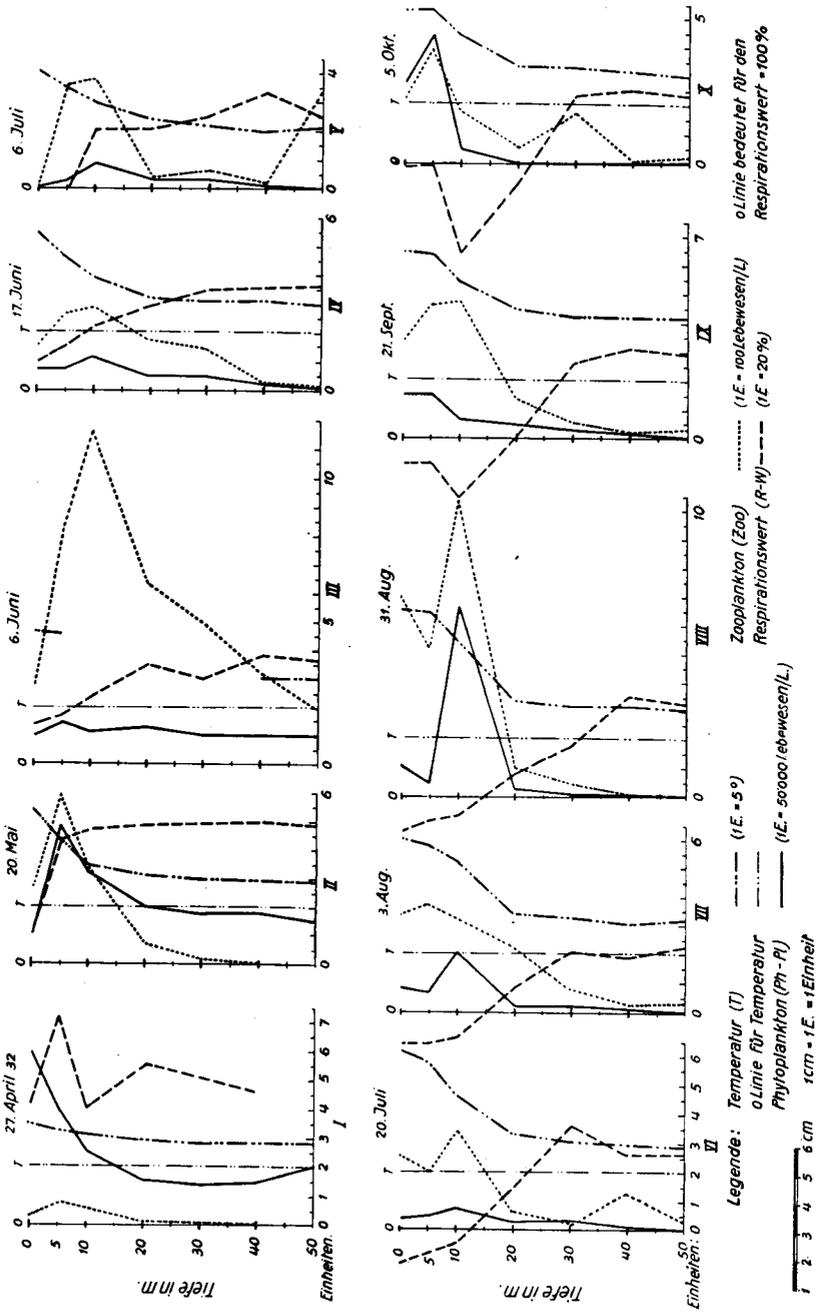
Die Gesetzmässigkeit der Beziehung zwischen Eutrophierungszustand, Plankton und durch Sauerstoff und Kohlensäure bedingter Korrosion von Eisen und Kalk gilt solange, als genügend Sauerstoff vorhanden ist zum oxydativen Abbau sämtlichen vorhandenen mineralisierbaren Materials.

Unter Auswertung bereits vorliegender Studien für die Korrosionsvorgänge der betreffenden Werkstoffe ergibt sich, dass die Korrosionsfähigkeit der Biocönose zwar für Eisen den Schwankungen des Sauerstoffgehaltes proportional ist, dass aber die grundlegenden Veränderungen der Korrosionsfähigkeit ausschliesslich durch die Schwankungen des Kohlensäuregehaltes bedingt werden. Die Korrosionsfähigkeit für kalkhaltige Werkstoffe ist von der Menge des aggressiven Anteils der freien Kohlensäure abhängig. Eine eventuelle Beeinflussung der Korrosion durch die immerhin sehr geringen Strömungen lag ausserhalb des Bereichs unserer Untersuchung.

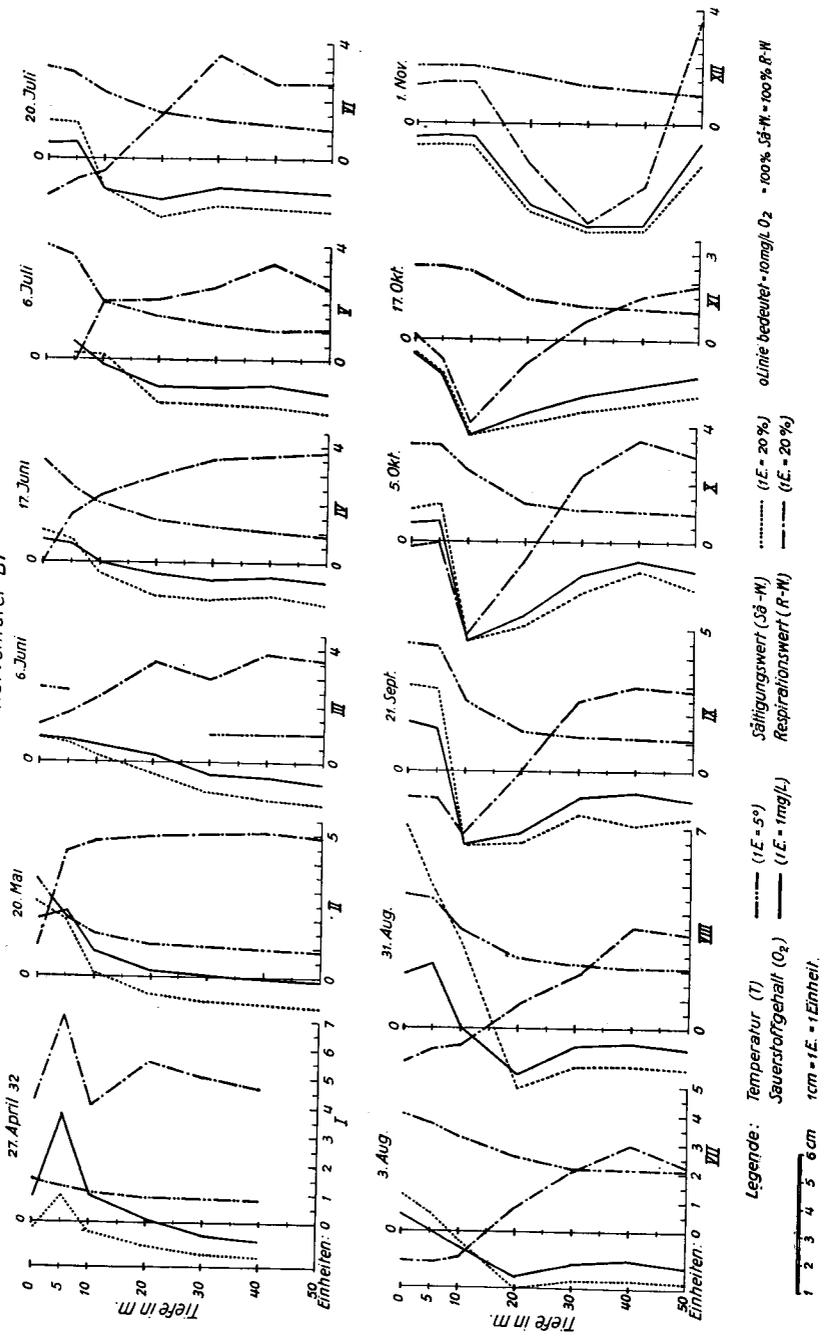
Als praktisches Beispiel der vorerwähnten Ausführungen möchten wir die eingangs erwähnte Beobachtung wiederholen und erklären: Die Zürcher Seewasserfassungsleitung zeigt bei zirka 300 m Länge und einer Absenkung von 0—35 m Seetiefe in der Ufernähe starke, in den mittleren Tiefen wenig und gegen das Ende wieder starke Rostbildung; dies steht im Zusammenhang mit der starken Kohlensäurebildung in der Ufernähe durch den Abbau der Uferflora, dem geringen Gehalt an Kohlensäure in geringer Tiefe und viel höherem Kohlensäuregehalt in den Schichten mit maximalem planktonischen Abbau.

Planktonentwicklung und Respirationswert des Sauerstoffs.

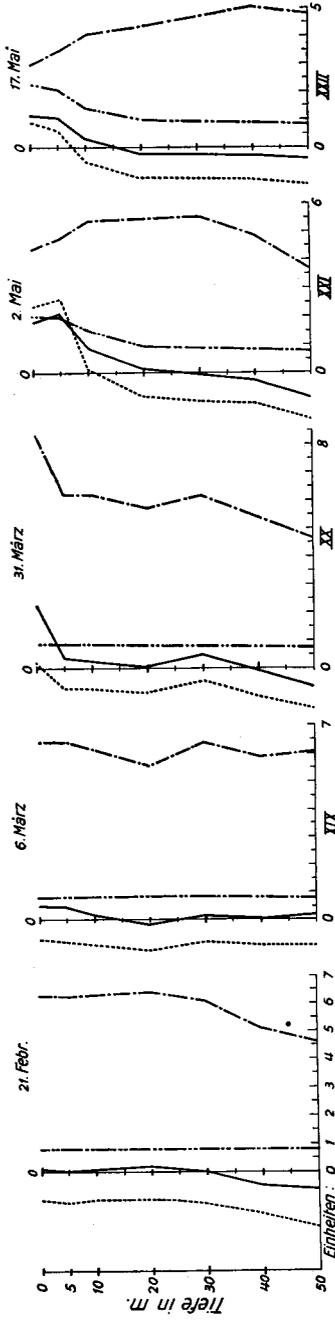
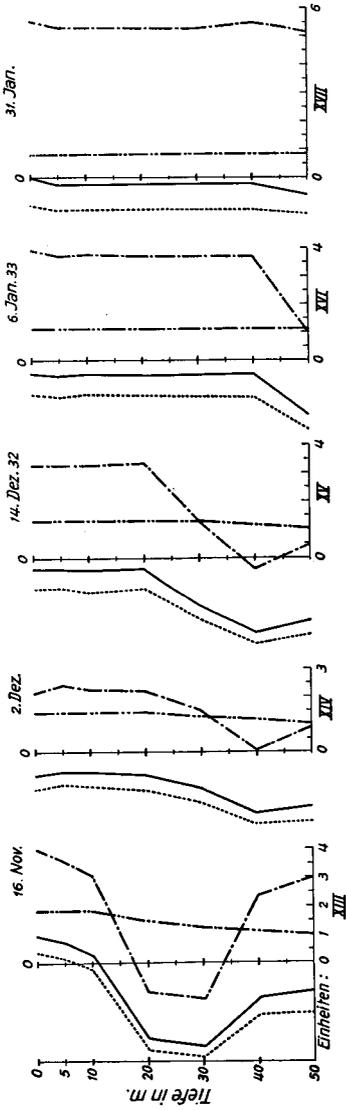
Kurventafel A1



Die Sauerstoffwerte
Kurventafel B1



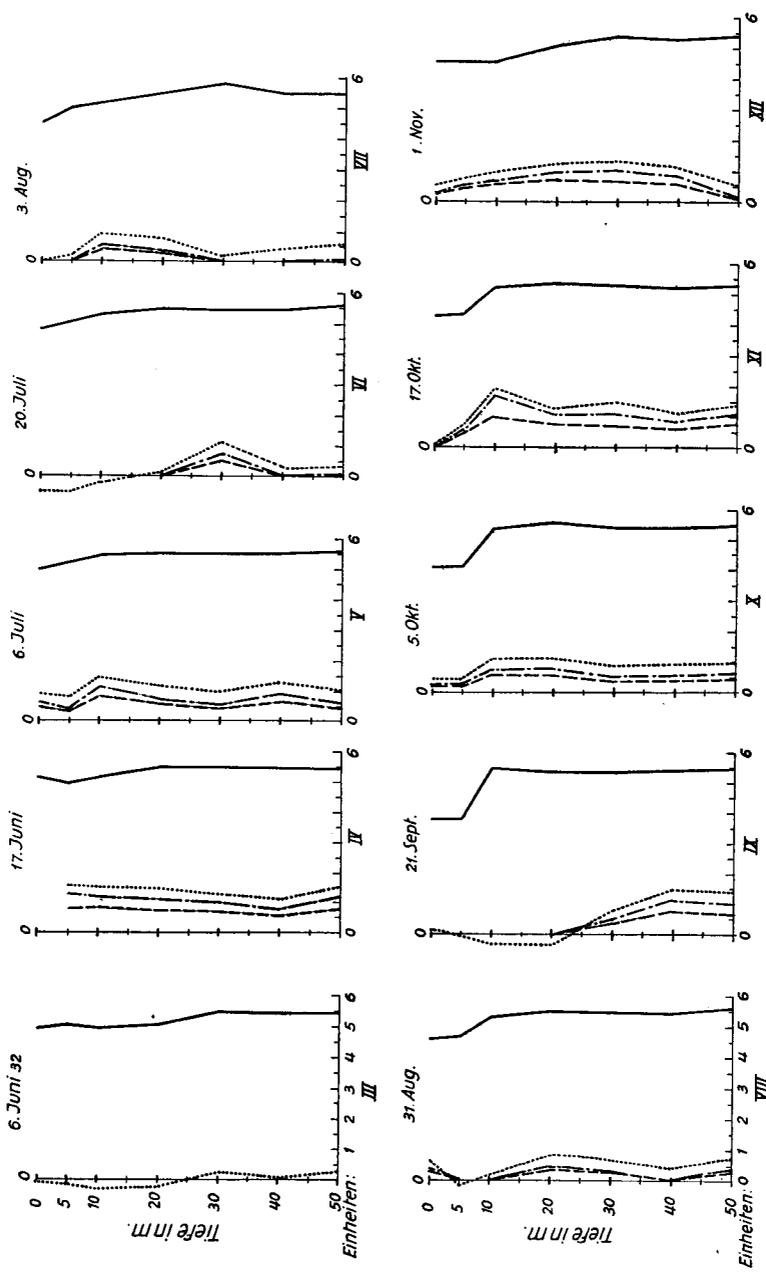
Kurventafel B 2



(I.E. = 5°) Sättigungswert (Sä-W) (I.E. = 20%)
 (I.E. = 1mg/l.) Sauerstoffgehalt (O₂) Respirationswert (R-W) (I.E. = 20%)
 1cm = 1E. = 1Einheit.
 o.l.mie bedeutet = 10mg/l. O₂ = 100%. Sä-W. = 100%. R-W.

Die Kohlensäure - Werte.

Kurventafel C1



Legende:

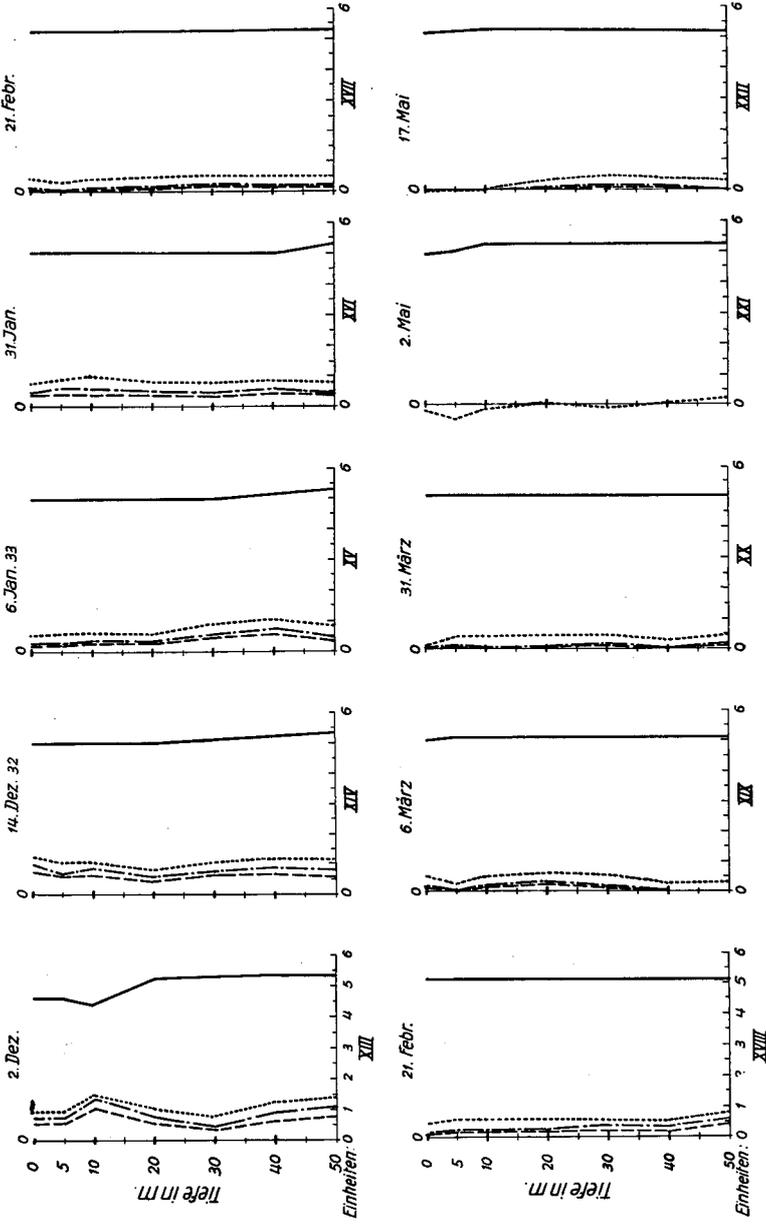
Freie Kohlensäure (CO₂) (1E = 10mg CO₂/L)
 Bicarbonat (HCO₃) ——— (1E = 10mg CO₂/L)

Kalkaggressive Kohlensäure CO₂ ——— (1E = 10mg CO₂/L)
 Eisenaggressive Kohlensäure CO₂ ——— (1E = 10mg CO₂/L)

negative Werte von CO₂-
 Monocarbonat als mg CO₂/L
 (CO₃).



Kurventafel C2



Legende.

Freie Kohlensäure (CO₂) (1 E. = 10 mg CO₂/L)
 Bicarbonat (HCO₃⁻) ——— (1 E. = 10 mg CO₂/L)
 1 cm = 1 E. = 1 Einheit.

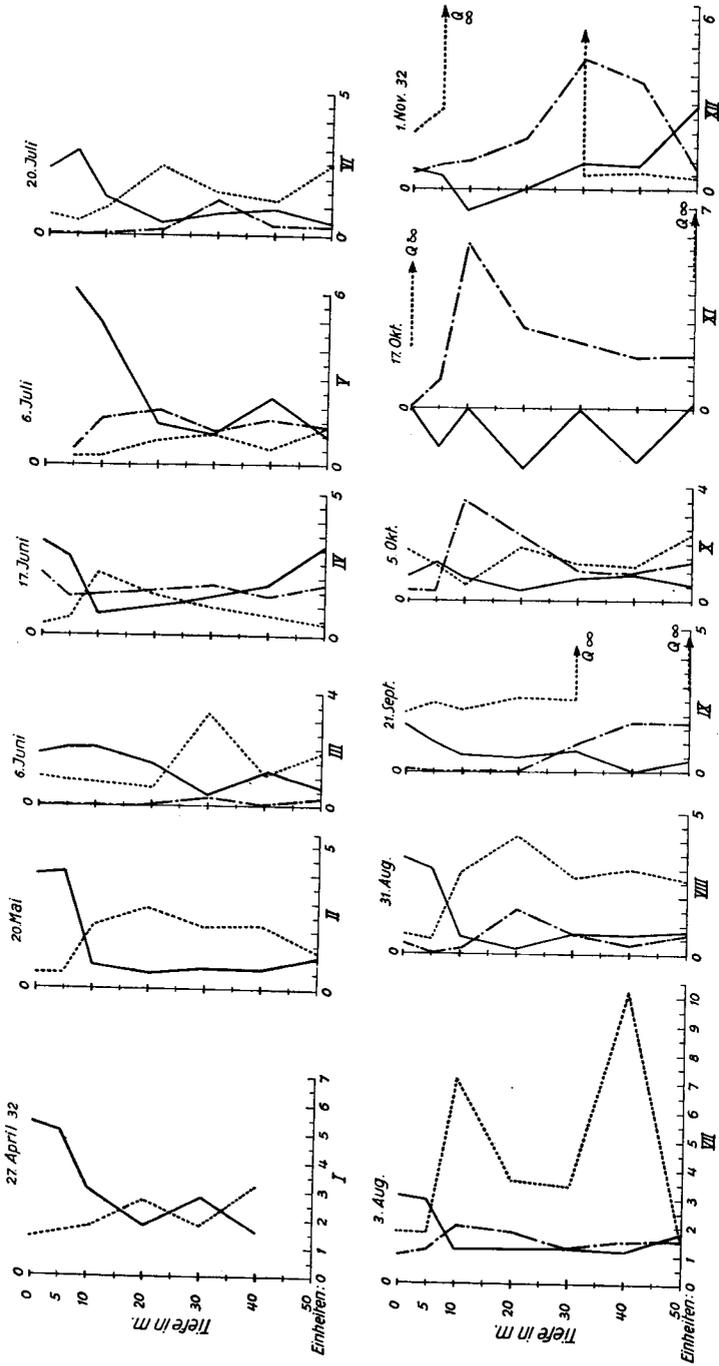
Kalkaggressive Kohlensäure (CO₂) - - - - - (1 E. = 10 mg CO₂/L)
 Eisenaggressive Kohlen- Säure CO₂ ——— (1 E. = 10 mg CO₂/L)

negative Werte von CO₂- Monocarbonat als mg CO₂/L (CO₃²⁻)



Der Sauerstoffhaushalt.

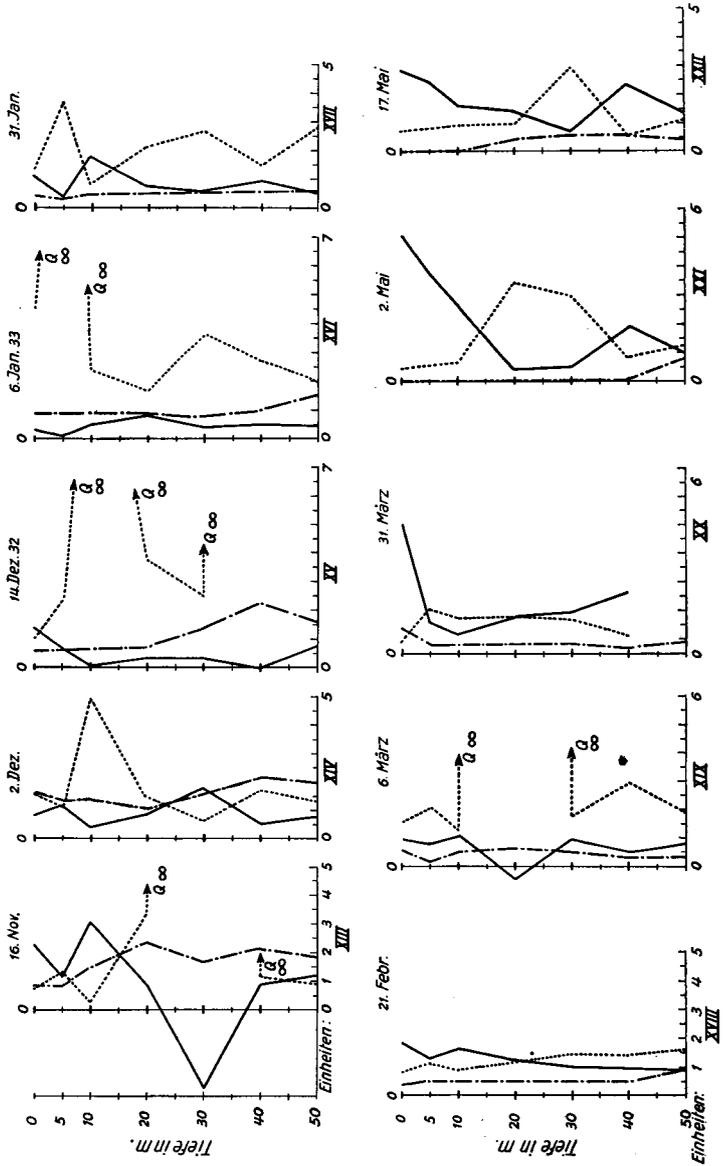
Kurventafel D 1



Legende:
 — Sauerstoffzehrung (O-Z) (1 E = 1 mg/L)
 Sauerstoffquotient (Q) (1 E = 100 cm³)
 - - - - - Atmungsquotient (A) (1 E = 1 Einheit)

Die unter 0 gehenden Kurven der O-Z bedeuten entsprechende Sauerstoff-Produktion

Kurventafel D2

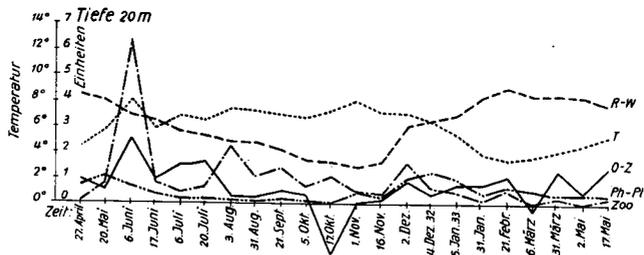
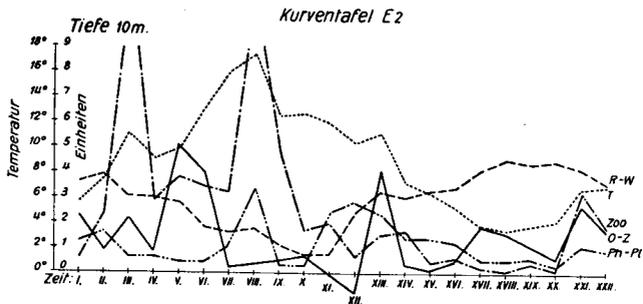
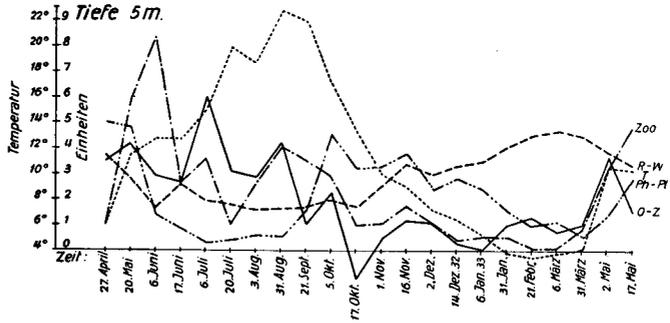
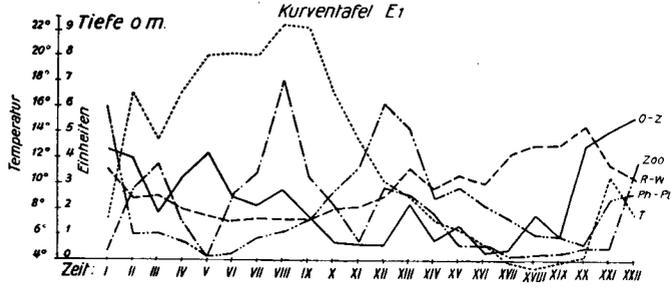


Legende: Sauerstoffzehrung (O-Z) — (1 E = 1 mg/L)
 Sauerstoffquotient (Q) (1 E = 10 Einheiten Q)
 Altmungsquotient (A) - · - - (1 E = 1 Einheit A)

Die unter 0 gehenden Kurven der O-Z bedeuten entsprechende Sauerstoff-Produktion

1 2 3 4 5 6 cm 1 cm = 1 E = 1 Einheit.

Der zeitliche Verlauf des biologischen Seegeschehens in den verschiedenen Tiefen.

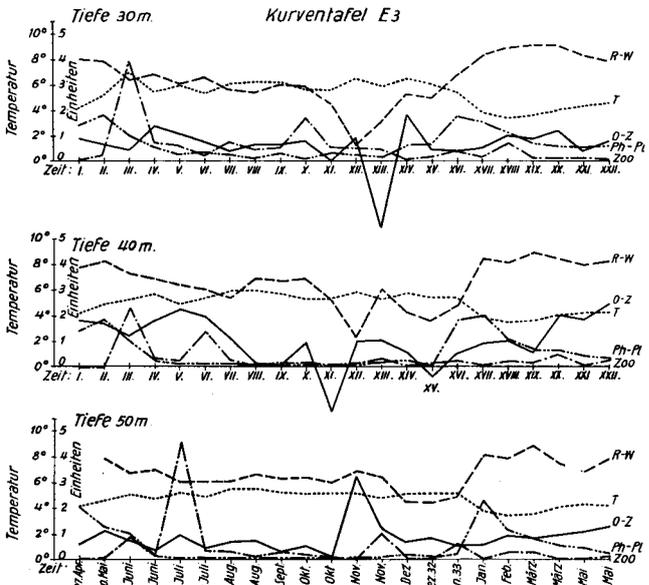


Legende: Temperatur (T) ——— (1° = 2°) Sauerstoffzehrung (O-Z) ——— (1 = 1mg/l.)
 Phytoplankton (Ph-Pi) ——— (1 = 50000 Lebewesen/l.) Respirationwert (R-W) ——— (1 = 50%)
 Zooplankton (Zoo) ——— (1 = 100 Lebewesen/l.) Stimmliche Zahlen (1-22) = Exkursionszeit/Tag

Die unter der 0-Linie verlaufenden Kurven der Sauerstoffzehrung bedeuten entsprechende Sauerstoffproduktion

Die 0-Linie bedeutet in den Kurvenbildern am 5. m Tiefe für die Temperatur - 4°

Kurven tafel E3



Legende: Temperatur (T) (1E = 2°) Sauerstoffzehrung (O-Z) (1E = mg/L)
 Phytoplankton (Ph-P) (1E = 50000 Lebewesen/L) Respirationswert (R-W) (1E = 50%)
 Zooplankton (Zoo) (1E = 100 Lebewesen/L) Römische Zahlen (I - XIII) = Exkursionsziffern

1 2 3 4 5 6 cm
 1cm = 1E = 1 Einheit.
 Die unter der 0 Linie verlaufenden Kurven der Sauerstoffzehrung bedeuten entsprechende Sauerstoffproduktion.
 Die 0 Linie bedeutet in den Kurvenbildern am u. 5m Tiefe, für die Temperatur + 4°

Das Thema und die Leitung der vorliegenden Arbeit verdanke
ich Herrn Dr. O. Acklin, Zürich.

CURRICULUM VITAE.

Am 18. November 1907 wurde ich als Sohn des Malers Johann Soracreppa in St. Gallen geboren. Im Jahre 1914 siedelten wir nach Zürich über, wo ich die Primar-, Sekundar- und Industrieschule Zürich durchlief. Nach bestandener Maturitätsprüfung im Herbst 1926 begann ich das Studium der Pharmacie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Gleichzeitig bereitete ich mich auf die eidgenössische Ergänzungsprüfung in Latein vor, die ich im September 1927 in Aarau bestand. Im Herbst 1928 legte ich das naturwissenschaftliche Vorexamen ab und trat das gesetzlich vorgeschriebene Praktikum in einer Apotheke in Zürich an. Nach bestandener pharmazeutischer Assistentenprüfung belegte ich das erste Semester des Fachstudiums an der Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin. Nach der Rückkehr im Herbst 1930 beendigte ich meine Fachstudien an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und bestand im Herbst 1931 die pharmazeutische Fachprüfung. Mit Beginn des Jahres 1932 begann ich den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit und führte ihn in der Folge ohne grösseren Unterbruch bis Ende Juni 1933 durch.

Zürich, den 11. Mai 1934.

E. Soracreppa.