

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

**Artikel:** Limnologische Untersuchungen im Hallwilersee  
**Autor:** Keller, Rudolf  
**Kapitel:** 4: Die Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure-Aggressivität unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Wasser des Hallwiler-Sees  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-172261>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

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

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

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

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

a) *J. Tillmans* und *Heublein*<sup>22</sup> haben zur Ermittlung der überschüssigen d. h. kalkaggressiven Kohlensäure das chemische Gleichgewicht zwischen der Konzentration der gebundenen  $\text{CO}_2$  in Form von kohlensaurem Kalzium und der freien zugehörigen  $\text{CO}_2$ , welche nach dem Verfahren von *Klut*<sup>10</sup> mittels Soda und Phenolphthaläin ermittelt wurde, gewählt und graphisch dargestellt. Die Ordinate trägt die freie  $\text{CO}_2$  in mg/l und die Abszisse die gebundene  $\text{CO}_2$ . Die Kurve stellt also die Menge zugehöriger  $\text{CO}_2$  dar, die jedesmal nötig ist, um die entsprechende Menge Kalziumbikarbonat in Lösung zu halten.

*F. Auerbach*<sup>23</sup> hat darauf hingewiesen, daß die zugehörige  $\text{CO}_2$  auf Grund des Versuchsmaterials von *J. Tillmans* und *Heub-*

lein auch aus den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes berechnet werden könne. *J. Tillmans*<sup>24</sup> leitete daraus die Formel ab, mit welcher die zugehörige CO<sub>2</sub> aus der gebundenen Kohlensäure und dem Gehalt an CaCO<sub>3</sub>, alles in mg gerechnet, bestimmt werden kann. Die Tillmansche Formel lautet z. B. für 17° C:

$$\text{zugehörige CO}_2 = (\text{gebundene CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5}$$

Die Gleichgewichtsverhältnisse bei höheren Temperaturen als 17° C wurden von *J. Tillmans* mit *Hirsch* und *Heckmann*<sup>25</sup> abgeklärt und für die Temperaturen von 40°, 60° und 80° C entsprechende Konstanten errechnet.

b) *Heyer*<sup>26</sup> geht zur Bestimmung der kalkaggressiven CO<sub>2</sub> so vor, daß der Wasserprobe mehrere Gramm fein gepulverter und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gut gewaschener Marmor beigegeben wird. Die aggressive CO<sub>2</sub> löst eine entsprechende Menge Marmor auf, sodaß sich nach mehrmaligem Durchschütteln das neue Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einstellt. Die Differenz der Werte für gebundene CO<sub>2</sub> entspricht der aggressiven CO<sub>2</sub>.

*Rechenberg*<sup>13</sup> überbrückt in seinen praktischen Versuchen das nachteilige langsame Einstellen des Gleichgewichtes bei harten Wässern dadurch, daß er anstelle von Marmor präzipitierten kohlensauren Kalk von Merck verwendet und zu Beginn des Versuches eine Stunde auf der Maschine schüttelt.

Bei sehr weichen Wässern, die nur sehr wenig freie CO<sub>2</sub> enthalten, gibt der Heyer-Versuch wegen der Eigenlöslichkeit von Kalziumkarbonat für aggressive CO<sub>2</sub> etwas hohe Werte.

*Strohecker*<sup>27</sup> diskutiert die Methode von *J. Tillmans* und macht auf folgende Fehler aufmerksam: Bei der Titration der freien Kohlensäure geht *Tillmans* von der Annahme aus, daß der Äquivalenzpunkt einer Ca- oder NaHCO<sub>3</sub>-Lösung bei pH = 8,3 liegt. Nach *Strohecker* trifft dies nicht zu. Bei Anwendung der von *Tillmans* vorgeschriebenen Phenolphthaläinlösung liegt der Äquivalenzpunkt nicht bei 8,3 sondern pH 7,8. Außerdem haben Untersuchungen von *R. Strohecker*, *Schilling* und *Budenbender*<sup>28</sup> ergeben, daß der Äquivalenzpunkt von Natrium einerseits und Bikarbonat andererseits weitgehend abhängig ist von der Konzentration. Während konzentrierte Natriumbikarbonatlösungen

etwa den pH 8,3 aufweisen, sinkt bei weiterer Verdünnung der pH-Wert ständig ab, bis bei ganz dünner Bikarbonatlösung (0,0001 n), wie sie etwa dem Bikarbonatgehalt vieler Trinkwässer entsprechen, der pH-Wert von 6,9 erreicht wird.

Bei Verhältnissen, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen, wird also zu weit titriert, nämlich auf Stufe 7,8 (Tillmans 8,3) statt 6,9. Dieser Fehler bewirkt, daß zu viel aggressive CO<sub>2</sub> gemessen wird gegenüber der Heyer-Methode, bei welcher die aus dem Marmorpulver zusätzlich aufgenommene Härte mit Salzsäure gegen Methylorange einwandfrei und auf CO<sub>2</sub> bestimmt und umgerechnet wird.

c) *Strohecker*<sup>27</sup> umgeht mit seiner «Aciditätsmethode» die titrimetrischen Fehlermöglichkeiten. Er weist darauf hin, daß der Säuregrad des Wassers in erster Linie für die Aggressivität des Wassers verantwortlich ist. Die Wasserstoffionen-Konzentration ist aber gleichzeitig eine Funktion des mehr oder weniger großen Gehaltes an Bikarbonatkohlensäure, was ja durch die Gleichgewichtskurve von *J. Tillmans* und *Heublein* angedeutet ist, welche zeigt, daß je größer der Bikarbonatgehalt ist, umso größer auch der Gehalt an freier CO<sub>2</sub> sein muß, damit Angriff erfolgt.

Die Aggressivität wird daher durch den jeweiligen pH-Wert und den Bikarbonatgehalt eines Wassers bestimmt.

Aus dem Massenwirkungsgesetz errechnet *Strohecker* den pH-Wert des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes und kommt zur Formel:

$$\text{pH} = 11,39 - 2 \text{Log} (\text{geb. CO}_2) \text{ in mg/l}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir also für einen gegebenen Gehalt an gebundener CO<sub>2</sub> denjenigen pH-Wert berechnen, den das Wasser aufweisen würde, wenn es im Gleichgewicht stünde. Umgekehrt können wir sagen, wenn ein Wasser denselben pH-Wert zeigt, wie er sich aus der Gleichung errechnet, so steht das Wasser im Gleichgewicht.

Aggressive Wässer werden also eine stärkere Acidität und deshalb einen tiefern pH-Wert als der aus der gebundenen CO<sub>2</sub> berechnete aufweisen. Wässer, die weniger CO<sub>2</sub> enthalten als dem Gleichgewicht entspricht, werden dagegen einen höheren pH-Wert besitzen als es die Gleichung verlangt.

Wird nun der pH-Wert eines Wassers nach der Methode von *Soracreppa*<sup>29</sup> experimentell gleich ermittelt, so kann entschieden werden, ob ein Wasser aggressiv ist oder nicht. Ist die Differenz aus dem errechneten pH und dem bestimmten pH gleich Null, so befindet sich das Wasser im Gleichgewicht. Eine negative Differenz weist auf ein Wasser mit unterschüssiger CO<sub>2</sub> hin. Ist die Differenz groß, so ist die Möglichkeit für Kalkausscheidung vorhanden. Eine deutlich positive Differenz hingegen läßt aggressives Wasser erkennen.

Die Möglichkeit der Berechnung des pH-Wertes für jedes beliebig harte Gleichgewichtswasser führt zur Aufzeichnung einer pH-Gleichgewichtskurve. Die Ordinate trägt die gebundene CO<sub>2</sub> in mg/l und die Abszisse die pH-Werte. Die Tillmans und Heubleinsche Gleichgewichtskurve hat hier eine Analogie gefunden.

*Strohecker*<sup>30</sup> hat die rein qualitative Erkenntnis der Aggressivität der Wässer anhand dieser pH-Gleichgewichtskurve quantitativ nutzbringend umgestaltet. Mit seinem Verfahren ist es möglich, aus der gemessenen gebundenen Kohlensäure und dem gemessenen pH-Wert des Wassers auch die Menge aggressiver Kohlensäure zu errechnen.

## **5. Kombinierte Temperatur-Sauerstoff-Plankton- Untersuchung während 24 Stunden im Hallwiler-See am 18./19. 6. 43**

### *Einleitung*

Von verschiedenen Autoren (*L. Minder, H. Müller, H. J. Elster* und *W. Einsele*) wurden bei Untersuchungen in Seen innert 24 Stunden Schwankungen in der Temperatur und im Sauerstoffgehalt an ein und derselben Stelle beobachtet.

Es wurde nun versucht, diese bis anhin noch nicht erklär-