

# **Die Bedeutung geochemischer Vorgänge für die Bildung vadosider Süßwasserkalke**

Von Herrn **Hans Klähn** in Rostock

Mit 16 Diagrammen und 4 Profilen

**Sonderabdruck**

aus dem

**Jahrbuch der Preußischen Geologischen Landesanstalt**

für

**1924**

**Band XLV**

**BERLIN**

**Im Vertrieb bei der Preußischen Geologischen Landesanstalt**

**Berlin N 4, Invalidenstraße 44**

**1925**

# Die Bedeutung geochemischer Vorgänge für die Bildung vadosider Süßwasserkalke

Von Herrn **Hans Klähn** in Rostock

Mit 16 Diagrammen und 4 Profilen

<b>Inhalt</b>		Seite
Vorwort . . . . .		725
Einleitung . . . . .		728
Anflösung und Ausscheidung des Kalkes . . . . .		730
I. Auflösung des Kalkes . . . . .		730
1. Stehendes Wasser . . . . .		731
a) CO <sub>2</sub> -freies Wasser . . . . .		731
β) CO <sub>2</sub> -haltiges » . . . . .		731
Verhältnisse in der Natur . . . . .		732
2. Bewegtes Wasser . . . . .		732
Verhältnisse in der Natur . . . . .		733
II. Ausscheidung des Kalkes . . . . .		733
Die Kohlensäure . . . . .		734
A) Die Kohlensäureverhältnisse in einer Lösung unter dem Einfluß der Temperatur . . . . .		734
1. Destilliertes Wasser . . . . .		734
a) Schnelle Erwärmung . . . . .		734
b) Langsame » . . . . .		735
b') Erwärmung von unten . . . . .		735
b'') » » oben . . . . .		736
2. Kalkhaltiges Wasser (Rostocker Leitungswasser) . . . . .		737
a) Schnelle Erwärmung . . . . .		737
b) Langsame » . . . . .		739
b') Erwärmung von unten . . . . .		739
b'') » » oben . . . . .		741
Vergleich der Versuche, bei denen die Lösung von unten oder von oben erwärmt wurde . . . . .		745
c) Längeres Stehenlassen einer kalkhaltigen Lösung . . . . .		746
Die Kohlensäurekonzentrationen innerhalb einer Kalklösung . . . . .		747
a) In einzelnen Schichten . . . . .		747
b) An verschiedenen Stellen derselben Schicht . . . . .		748
B) Das Verhalten der Kohlensäure beim Schütteln. Adsorption . . . . .		748
Adsorption in . . . . .		
a) Stehendem Wasser . . . . .		750
b) Bewegtem » . . . . .		751
c) Kohlensäureabnahme durch physiologische Tätigkeit . . . . .		752
Der Sauerstoff . . . . .		752
A) Das Verhalten des Sauerstoffs bei Abwesenheit organischer Stoffe . . . . .		752
B) Das Verhalten des Sauerstoffs bei Anwesenheit organischer Stoffe . . . . .		756

Das Verhalten der Kohlensäure und des Sauerstoffs in natürlichen Gewässern	760
A) Stehendes Gewässer	760
B) Fließendes Wasser	767
C) Stürzendes »	769
Der Kalk	769
A) Ausscheidung in der Lösung selbst	770
a) Ausscheidung bei Abwesenheit freier Kohlensäure	770
a') Erwärmen	
α) Schnelles Erwärmen	770
β) Langsames »	771
a'') Längeres Stehen einer Kalklösung	772
a''') Schütteln einer Kalklösung	773
a''''') Fallen » »	773
b) Ausscheidung des Kalkes bei Anwesenheit freier Kohlensäure	773
b') Erwärmung von unten	774
b'') » » oben	774
Die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Kalklösung	778
Die Schichtung innerhalb einer Kalklösung	779
B) Ausscheidung des Kalkes in anderen Körpern	793
a) Nichtphysiologische Ausscheidung (Adsorption)	793
a') Adsorption in stehendem Wasser	793
a'') » » fließendem »	795
a''') » » tropfendem »	795
Einfluß des Materials auf die Adsorption	797
» der Temperatur auf die »	797
» » Ursprungskonzentration auf die Adsorption	797
b) Physiologische Kalkausscheidung	798
b') in stehendem Wasser	798
b'') » fließendem »	801
c) Ausscheidung des Kalkes durch katalytische Wirkung	802
d) Die Bildung kolloidalen Kalkes unter der Einwirkung organischer Stoffe	803
Die Ausscheidung des Kalkes in natürlichen Gewässern	804
a) in stehendem Wasser	804
b) » fließendem »	821
Die verschiedene Konstitution der Seekreide und des Kalktuffs	830
Ergebnis	832

## Vorwort

Bei der weiten Verbreitung mariner Kalke sollte man glauben, daß über deren Entstehung vollkommene Klarheit herrscht. Wohl weiß man, daß hierbei chemische und physiologische Momente im Spiele sind, doch ist man weit davon entfernt, den Ablauf der großen Reihe von geochemischen Vorgängen, welche sich auf dem Wege vom kalkhaltigen Wasser bis zum Kalk vollziehen, genauer zu kennen. Eine sehr gute Übersicht gibt ANDRÉÉ<sup>1)</sup>.

Eingehende Untersuchungen geochemischer Art sind in letzter Zeit besonders von seiten JOHNSTON's und WILLIAMSON's<sup>2)</sup> durchgeführt worden, wobei Versuche eine gewisse Rolle spielten, so wie sie auch

<sup>1)</sup> Geologie des Meeresbodens. 1920, S. 257 ff.

<sup>2)</sup> The Role of inorganic agencies in the Deposition of Calcium Carbonate. Journ. of Geol. 24. Bd. 1916.

schon früher von F. W. PFAFF<sup>1)</sup> zur Aufhellung der Kalk- und Dolomitentstehung angestellt worden waren. Wie unsicher aber z. B. die genannten amerikanischen Forscher sind, geht daraus hervor, daß sie die Möglichkeit der rein chemischen Ausscheidung des marinen Kalkes recht plausibel zu machen versuchen, aber doch den Organismen eine weitgehende Bedeutung bei diesem Prozeß beilegen, ein Widerspruch, auf den auch ARN. HEIM<sup>2)</sup> hinweist.

Einen genaueren Einblick in die Entstehungsgeschichte der marinen Kalke werden wir erst bekommen, wenn wir die vor unseren Augen entstehenden Kalke eingehend studiert haben. Hierfür eignen sich vor allem die vadosiden Süßwasserkalke. Alle Vorgänge, welche bei deren Genese in Betracht kommen, einzeln zu untersuchen, soll der Zweck der vorliegenden Arbeit sein.

Schon öfters wurde die Entstehung der Kalktuff- und der Seekreidebildungen besprochen. GAMS<sup>3)</sup> brachte in der letzten Zeit eine sehr gute Übersicht über die organogenen Sedimente und JESSEN<sup>4)</sup> eine solche über die Kalktuffe. Doch fand dabei der chemische Faktor, welchem wir, wie wir sehen werden, eine bestimmte Rolle bei der Sedimentpetrogenese der vadosiden Kalkablagerungen zuschreiben müssen, eine nur untergeordnete Berücksichtigung. Die Veränderungen, welche das kalkhaltige Wasser zu Beginn der Entstehung der betreffenden Gesteine erleidet, wurden auf chemische Weise selten untersucht. Aber nur auf diesem Wege ist es möglich, einen genauen Einblick in die Beziehungen zwischen Wasser und Sediment, bzw. zwischen Pflanze und Ablagerung zu gewinnen.

So bedeutet die lang andauernde Untersuchung WESENBERG's und BRÖNSTED's am dänischen Furesøe einen großen Fortschritt. Dasselbe gilt für die auf Anregung von POMPECKJ durchgeführte Arbeit über den Uracher Wasserfall von seiten SCHÜRMANNS.

Doch mußten auch diese, in erster Linie auf chemischer Basis ruhenden Untersuchungen an gewissen Mängeln leiden, solange keine oder nur wenige Experimente im Laboratorium vorlagen. Ich habe mir in der vorliegenden Abhandlung die Aufgabe gestellt, diese Lücke durch Anstellung von Reihenversuchen auszufüllen und ihre Resultate auf die natürlichen Vorgänge, soweit dies möglich ist, zu übertragen. Einiges hierüber habe ich bereits veröffentlicht<sup>5)</sup>.

Im folgenden wird also der Laboratoriumsversuch und seine Beziehung zum Vorgang in der Natur in den Vordergrund gestellt. Dabei wird vor allem eine Phase herausgegriffen, nämlich diejenige, innerhalb derer aus dem kalkhaltigen Wasser der vadoside Kalk abge-

1) Über Dolomit und seine Entstehung. N. J. f. Min. usw. Beil. Bd. XXIII, 1907.

2) Über submarine Denudation und chemische Sedimente. Geol. Rundsch., 15. Bd., H. 1. 1924.

3) Übersicht über die organogenen Sedimente nach biologischen Gesichtspunkten. Natw. Wochenschr. 1921.

4) Skandinavische Kalktuffer. Naturens Verden 1922.

5) Die Petrogenese der Kalktuffe nebst einigen sich daraus ergebenden geol. Problemen. Geol. Arch. 1924. — Vgl. auch H. KLÄNN, D. Entstehg. d. Kalke in Süßwasserseen u. in Meeren. — Ein Vergleich. Z. d. d. G. G., 77. Bd., 1925.

sondert wird. Die diagenetischen Vorgänge werden nur nebenbei behandelt. Streng getrennt werden die rein chemischen von den physiologisch-chemischen Prozessen. Beide werden für sich in besonderen Versuchen auf ihre Bedeutung für die Kalkausscheidung untersucht. Da hierbei die Temperatur, die Kohlensäure, der Sauerstoff, die organische Substanz, ferner adsorptive und absorptive Einflüsse in Frage kommen, so mußten auch sie in besonderen Experimenten weitgehend berücksichtigt werden.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß ich bei meinen Versuchen in erster Linie natürliches Wasser (vor allem das kalkhaltige Rostocker Leitungswasser), ferner solche Gegenstände benutzte, welche auch in der Natur vorkommen (Laub, Tuffsteine usw.) Es ist wohl dieser Hinweis deshalb nötig, weil man mir ev. den Vorwurf machen könnte, daß ich nicht »chemisch reine« Materialien zum Ausgang meiner Untersuchungen machte. Doch kam es mir in erster Linie auf das Verhalten von »Naturprodukten« an. Ich denke dabei vor allem an die Erscheinungen, welche ich als »Adsorption« bezeichnet habe. Ich bin von verschiedenen Kollegen, mit denen ich über meine Untersuchungen sprach, darauf aufmerksam gemacht worden, daß die zu diesen verwandten Körper nicht »rein« seien, daß also bei den »Adsorptionen« auch chemische Reaktionen eine Rolle spielen können. Diese Möglichkeit gebe ich ohne Weiteres zu, doch möchte ich sie für die Lösung des Gesamtproblems nicht in den Vordergrund stellen.

Die folgenden Untersuchungen drehen sich also in der Hauptsache um das Problem: Wie weit sind rein chemisch-physikalische, wie weit physiologische Prozesse an der Ausscheidung des Kalkes aus vadosidem kalkhaltigen Wasser bei der Entstehung der Seekreide und der Kalktuffe beteiligt?

In ähnlicher Weise wie in dieser Schrift behandle ich in später zu veröffentlichenden Arbeiten die Beziehungen zwischen Kalk und Kieselsäure einer- und organischer Substanz andererseits. Hierüber ist von mir soeben eine Arbeit erschienen<sup>1)</sup>.

Es liegt in der Natur des Themas, daß nicht die gesamte Literatur, welche den behandelten Gegenstand lose berührt, zitiert wird. Dadurch wäre die Arbeit unnötig angewachsen, außerdem finden wir eine gute Zusammenstellung der Literatur bei HALBFASS<sup>2)</sup> und GAMS<sup>3)</sup>.

Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Geheimrat GEINITZ für die Erlaubnis zur Benutzung seiner Bücherei und Herrn Dr. GAMS-Wasserburg für den Hinweis auf Literatur bestens zu danken.

Die Laboratoriumsuntersuchungen wurden im geologischen Institut der Universität Rostock durchgeführt. Dabei konnte ich mich des Entgegenkommens von seiten des Herrn Geheimrat GEINITZ erfreuen, welcher meine Arbeiten durch Anschaffung von Chemikalien

<sup>1)</sup> H. KLÄHN, Kreide mit und ohne Feuersteine. N. J. f. Min. usw., 1925.

<sup>2)</sup> Vergleichende Seenkunde BORNTRÄGER 1923.

<sup>3)</sup> Postglaziale Klimaänderungen und Erdkrustenbewegungen in Mitteleuropa. Landeskundliche Forschungen, herausgegeben von der geogr. Ges. in München 1923.

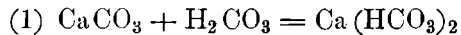
und Apparaten unterstützte. Auch Herrn Abteilungsdirektor Prof. GANS danke ich bestens für einige Hinweise.

Zum Schluß richte ich an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir gegen Austausch die sich in ähnlichen Bahnen wie die vorliegende Abhandlung bewegenden Arbeiten zuzusenden.

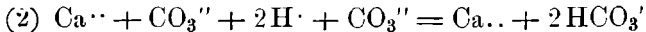
## Einleitung

### Der »doppelkohlensaure Kalk«

Die Existenz des »doppelkohlensauren Kalkes« ist eine durchaus hypothetische. Es soll sich dabei um eine Verbindung  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  handeln, die entsteht, wenn neutraler Kalk und Kohlensäure zusammenkommen:



oder in Ionenform:



Der unsichere Charakter des »doppelkohlensauren Kalkes« erhellt schon daraus, daß der obige Vorgang nicht mit Hilfe der Jonentheorie erklärt werden kann. Es ist nämlich eine bekannte Tatsache, daß der Zusatz eines Stoffes zu einer Lösung, welche dieselben Ionen wie dieser enthält, ihre Ionisation herabdrückt. Es müßte also beim Hinzufügen von  $\text{CO}_3$ -Ionen zu einer Kalklösung weitere Ausfällung stattfinden. Doch das Gegenteil ist der Fall.

»Es gibt jedoch auch Fälle, wo die Löslichkeit eines Salzes durch den Zusatz eines gleichjonigen Elektrolyten erhöht wird. In solchen Fällen handelt es sich stets um chemische Reaktionen, die zwischen den beiden Elektrolyten stattfinden und zu komplexen Verbindungen oder Komplexionen führen.« Auf diese Stelle in HERZ's »Leitfaden der theoretischen Chemie« (1912, S. 172) machte mich Herr Prof. GANS aufmerksam, wofür ich ihm bestens danke.

Ob die genannten Sätze auch für unseren Fall gelten, kann ich nicht beurteilen und wäre für sich zu untersuchen. Mir kommt es hier vorläufig nur darauf an, einen ev. gangbaren Weg zu zeigen. Vielleicht wird er einmal von rein chemischer Seite erprobt.

Abstrahieren wir aber ganz von der Verbindung des »doppelkohlensauren Kalkes«, so gelingt uns eine Deutung des Prozesses, namentlich unter Berücksichtigung der Kolloidchemie, besser.

Zum besseren Verständnis der folgenden Erklärung sei auf die Ansicht hingewiesen, daß beim Erwärmen oder bei der physiologischen Tätigkeit gewisser Pflanzen das Molekül  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  »gesprengt« wird. Besonders über Letzteres ist man sich absolut nicht im klaren. BURGER<sup>1)</sup> nimmt zur Erklärung der Spaltung des  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  durch submerse Pflanzen an, daß entweder die Ausscheidung einer Säure

<sup>1)</sup> Über schwäbische Kalktuffe, insbesondere des Eschaztales. Inaug.-Dissertation Tübingen 1911.

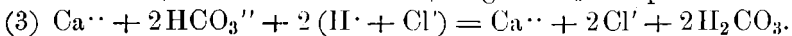
»oder enzymatische Vorgänge im Plasma, speziell im Chlorophyll« anzunehmen seien, »in welchem letzterem Fall der Eintritt des Bicarbonats in den Zellverband nötig wäre.« Dieser Autor und auch JOST<sup>1)</sup> vermuten, daß das Bicarbonat das Ion  $\text{HCO}_3$  liefert, welches nun seinerseits in  $\text{CO}_2$  und  $\text{OH}'$  zerfällt; es stünde also der Pflanze stets von vornherein freie  $\text{CO}_2$  zur Assimilation zur Verfügung.

Diese Erklärung hat auf jeden Fall etwas gezwungenes an sich. Es kommt aber noch hinzu, daß es Schwierigkeiten macht, den verhältnismäßig leichten Zerfall des »Bicarbonats« bei der Erwärmung zu verstehen. Ich möchte deshalb annehmen, daß in diesem Körper eine ganz lockere Bindung zwischen der Kohlensäure und dem neutralen Kalk besteht, welche leicht gelöst werden kann. Darum fasse ich das »Kalkciumbicarbonat« als eine Adsorptionsverbindung von der Formel  $\text{Ca CO}_3 \cdot \text{CO}_2$  bzw.  $\text{Ca CO}_3 \cdot x \text{CO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  auf. Ob nun in dieser Verbindung das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Komponenten bei derselben Temperatur ein konstantes ist, weiß ich nicht.

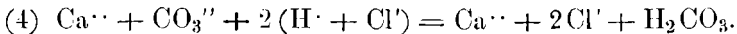
#### Bestimmung des Kalkes in Lösungen

Es ist selbstverständlich, daß nach der vorgetragenen Auffassung über den Aufbau des Adsorptionskalkes (wie ich ihn nennen will) eine Bestimmung desselben nur in Form des neutralen Kalkes möglich ist. Bisher war man von der Voraussetzung ausgegangen, daß sich freie Kohlensäure und  $\text{Ca CO}_3$  gegenseitig ausschließen (SCHÜRMANN a. a. O.). Doch zeigten mir verschiedene Versuche das Gegenteil, indem sich lange nach der festen Ausscheidung von Kalk Kohlensäure nachweisen läßt (oft etwa 0,9—1,1 mg in 100 ccm). Phenolphthalein bringt in einer solchen Lösung keine Violettfärbung hervor. Diese tritt erst nach längerem Erhitzen auf 90—100° auf.

Man nahm an, daß erst bei Abwesenheit der Kohlensäure neutrales Carbonat vorhanden sei. Nach diesem Gesichtspunkt wurden auch die Berechnungen ausgeführt. Durch Zusatz von Phenolphthalein überzeugte man sich von der An- oder Abwesenheit der Kohlensäure. Im ersten Fall neutralisierte man sie mit  $\frac{1}{10}$  n Soda, wobei 1 ccm Soda 2,2 mg  $\text{CO}_2$  entspricht. Dann wurde Methylorange zugegeben, die Lösung mit  $\frac{1}{10}$  n HCl versetzt und nach Abzug des verbrauchten Soda auf Bicarbonat berechnet, wobei 1 ccm HCl 6,1 mg  $\text{HCO}_3$  entsprechen:



Reagierte jedoch die Lösung nach dem Zusatz von Phenolphthalein gleich alkalisch, so wurde mit Methylorange und HCl sofort auf neutralen Kalk titriert:

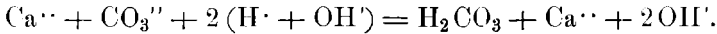


Hierbei kommen auf 1 ccm  $n/10$  HCl 3 mg  $\text{CO}_3$ , aber nicht 6 mg, wie SCHÜRMANN a. a. O. irrtümlich angibt, da  $1 \text{ ccm HCl} \frac{\text{CO}_3}{20} = \frac{60}{20} = 3 \text{ mg}$  entsprechen.

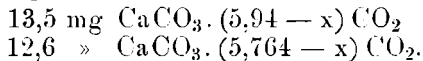
<sup>1)</sup> Vorlesungen über Pflanzenphysiologie 1913. S. 153.

Bei meinen Untersuchungen habe ich zuerst die freie Kohlensäure mit n/10 Soda und Phenolphthalein als Indikator und den Rest mit n/10 HCl und Methylorange als Indikator als  $\text{CaCO}_3$  bestimmt<sup>1)</sup>.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß alkalische Reaktion nicht ausschließlich auf die Anwesenheit von neutralem Kalk, der ja nicht im eigentlichen Sinne des Wortes neutral ist, hinweist. Wir müssen bedenken, daß zur vollkommenen Neutralisation des an sich alkalisch reagierenden Neutralkalkes eine bestimmte Menge von Kohlensäure nötig ist. Die alkalische Reaktion desselben ist auf die hydrolytische Spaltung zurückzuführen:



Solange nun genügend adsorbierte Kohlensäure vorhanden ist, neutralisiert diese den Kalk, indem auf 100 g  $\text{CaCO}_3$  44 g adsorbierte, und dementsprechend auf 13,5 mg  $\text{CaCO}_3$  5,94 mg  $\text{CO}_2$ , auf 12,6 mg  $\text{CaCO}_3$  5,764 mg  $\text{CO}_2$  usw. kommen. Tritt also in einer Lösung ohne freie Kohlensäure alkalische Reaktion ein, so haben wir es bei dem bereits oder noch nicht ausgeschiedenen Kalk zu tun mit:



Die Größe von  $x$  bestimmt den Grad der Alkalinität.

In einer solchen alkalisch reagierenden Kalklösung haben wir also zumeist ein Gemisch von Neutral- und Adsorptionskalk vor uns. Wenn im folgenden von »Neutralkalk« die Rede ist, ist das eben Gesagte zu berücksichtigen.

## Auflösung und Ausscheidung des Kalkes

### I. Auflösung des Kalkes

Bevor der Kalk in einem stehenden oder bewegten Wasser ausgeschieden wird, muß er zunächst in dieses hineingelangen. Es nimmt beim Durchsickern kalkhaltiger Gesteine einen bestimmten Prozentsatz Kalk auf. Das Wasser stammt soweit es sich um vadoses handelt — dieses wird in der Arbeit allein berücksichtigt — aus dem Regen. Es ist also destilliert und enthält wenig Kohlensäure, deren Menge im Boden vergrößert werden kann.

Von verschiedenen Seiten sind Auflösungsversuche mit Kalk angestellt worden, so von FRESenius, BODLÄNDER, TREADWELL und REUTER.<sup>2)</sup> SCHLÖSING<sup>3)</sup> gibt an, daß in einem Liter reinen Wassers bei 16° 13,1 mg

<sup>1)</sup> Ich habe bei allen Untersuchungen zu 100 ccm Wasser 1 Tropfen 1% Phenolphthalein gegeben, TILLMANN und NOLL (Wasseruntersuchung, Z. f. ang. Ch., 1912, S. 998) hingegen bringen 10 Tropfen 0,1% Phenolphthalein zu 200 ccm Wasser.

<sup>2)</sup> Man kann sich leicht von der Löslichkeit des Kalkspats in kohlensäurefreiem destilliertem Wasser überzeugen, wenn man etwas feinpulverisiertes Material mit ausgekochtem reinem Wasser zusammenbringt. Mit Phenolphthalein tritt sofort Violettfärbung auf.

<sup>3)</sup> Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Comptes rend. 74. Bd. 1872.



Kalk gelöst werden. Allerdings erfährt man über die Natur des Kalkes nichts. PETTENKOFER meint, daß Kalkspat in Wasser nicht löslich sei. Demgegenüber gibt K. A. HOFMANN<sup>1)</sup> für die Löslichkeit des Kalkspats in reinem Wasser die folgenden Zahlen:

In 1 l:

Temperatur	Gelöster Kalk (in g)
25°	0,014
50°	0,015
100°	0,018

Bei Anwesenheit der in der Atmosphäre befindlichen Kohlensäure erhöht sich die Löslichkeit bei 25° um das dreifache, ist das Wasser mit Kohlensäure beim Atmosphärendruck gesättigt, so werden 0,9 g, unter erhöhtem Druck sogar bis 3 g als »Kalkciumbicarbonat« gelöst.

Da ich bei den folgenden Untersuchungen mit Muschelkalkgestein (Wellenkalk) arbeitete, interessierte es mich, wieviel hiervon in kalkfreiem Wasser gelöst wird. Der von mir bei den Versuchen benutzte Muschelkalk von Beran unweit Pleß besitzt 86,45 %  $\text{CaCO}_3$ , 4,98 %  $\text{H}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,61 % unlösliches. Ich stellte zunächst einen Vorversuch mit kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser an. Die übrigen Versuche setzte ich mit destilliertem, etwas Kohlensäure enthaltendem Wasser an, welches stehend und fließend zur Untersuchung gelangte (etwa 0,40 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm).

## 1. Stehendes Wasser

### a) $\text{CO}_2$ -freies Wasser

In einem Kolben wird destilliertes Wasser eine Stunde lang gekocht, dann in einen längere Zeit erwärmten Maßkolben von 100 ccm Inhalt gegossen, nochmals aufgeköcht und dann von der Luft dadurch abgeschlossen, daß sofortige Verbindung mit einer Kalilaugewaschflasche hergestellt wird. Nach Abkühlung auf 30° wird ein offenes Präparatengläschen, eine abgewogene Menge Kalk enthaltend, schnell in den Maßkolben eingeführt. Ein dem Wasser vorher zugesetzter Tropfen Phenolphthalein färbt dieses sofort violett, ein Zeichen, daß die Hydrolyse des Kalkes und mithin seine Auflösung sehr schnell eintritt. 22 Stunden blieb er im Wasser, wobei sich dieses auf 15° abgekühlt hatte.

Ergebnis: In 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser lösen sich bei 15—30° von 1 g fein gemahlenem Muschelkalk innerhalb 22 Stunden 1,20 mg auf, eine Zahl, welche derjenigen von SCHLÖSING sehr nahe kommt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich nicht um reinen Kalk handelt.

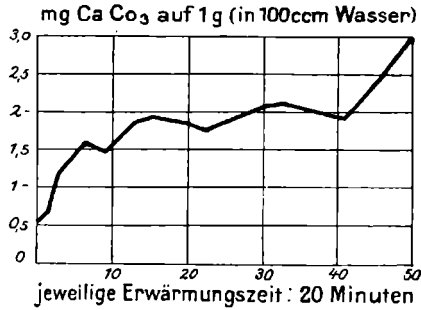
### β) $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser

In 100 ccm abgestandenes destilliertes Wasser werden hintereinander genau abgewogene Mengen von fein zermahlenem Muschelkalk bei verschiedenen Temperaturen eingetragen. Nach 20 Minuten wird die gelöste Menge bestimmt.

Das Diagr. 1 zeigt, daß bei Erwärmung von 2,2 auf 16° die

<sup>1)</sup> Lehrbuch d. anorg. Ch., S. 464.

Kurve sehr steil steigt, dann bei weiterer Temperatursteigerung auf 22° wieder fällt, um dann bis 50° ständig anzusteigen. Bemerkte sei, daß ein Tropfen Phenolphthalein, welchen man sofort nach dem Einschütten des Kalkes zu dem Wasser gibt, dieses momentan violett färbt. Der Kohlensäuregehalt des benutzten Wassers betrug 0,3916 mg auf 100 ccm bei 15°.



Diagr. 1

Bei längerer Lösungszeit vergrößert sich die Menge des gelösten Kalkes. Nach 22 Stunden wurden bei 7° 3,8, bei 16° 3,76 (Mittelwert aus zwei Untersuchungen) mg in 100 ccm Wasser gelöst. Dies bezieht sich wiederum auf den bereits oben benutzten Muschelkalk.

#### Verhältnisse in der Natur

In stehenden Gewässern (Kohlensäuregehalt gering, nimmt mit der Tiefe in den meisten Seen zu bestimmten Jahreszeiten zu) kommt eine Auflösung des Kalkes nur dort in Betracht, wo diese mit abgelagertem Seekalk in direkte Berührung kommen, oder, wo das Grundwasser in kalkhaltigen Sedimenten steht. Dies ist bei vielen norddeutschen Seen der Fall, deren Wasser über wasserundurchlässigen Sand angesammelt ist und mit dem darüber liegenden kalkhaltigen Sand in Berührung kommt. A. WILLER<sup>1)</sup> hält es für wahrscheinlich, daß der Boden, aus dem die Gewässer einiger ostpreußischer Seen stammen, für den Carbonatgehalt derselben von großem Einfluß sei. Der Autor macht allerdings auf die Beobachtungen von BRÖNSTEDT und WESENBERG-Lund<sup>2)</sup> aufmerksam, die keine Beziehungen zwischen Kalkschlamm und Kalkgehalt des Wassers nachweisen konnten.

### 2. Bewegtes Wasser

Eine senkrecht angebrachte Glasröhre von 11 mm lichtigem Durchmesser und 1,10 m Länge wird mit Muschelkalkbröckchen von durchschnittlich 1 cm Länge beschickt. Auf der Röhre sitzt ein Trichter, welcher mit Schnee gefüllt ist. Dieser sickert beim Schmelzen über die Kalkstückchen, nimmt Kalk auf und wird in einem Standzylinder, auf dem sich ein Trichter mit Filter befindet, aufgefangen.

<sup>1)</sup> Die Carbonathärte einiger ostpreußischer Gewässer. Geolog. Arch. Bd. I, Heft 6, S. 305 ff.

<sup>2)</sup> Intern. Revue f. d. ges. Hydrobiologie u. Hydrographie. Bd. IV, Heft 3—6. 1911.

Ich bringe zur Übersicht die folgende Tabelle.

Tabelle 1

CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	CaCO <sub>3</sub> -Gehalt	Dauer der Schneeschmelze	Temperatur des abfließenden Wassers	Lufttemperatur
0,0 mg	4,74	7,9	3 Tage	0°	0°
0,0 »	5,88	9,8	18 Stdn.	2°	3°
Spur	8,16	13,6	14 »	3°	3°
»	2,56	4,27	6 »	6°	6°

Die bei 0–3° aufgelösten Kalkmengen sind gegenüber denen unter 1β angegebenen recht bedeutend. Dies kann nur auf die längere Berührung zwischen dem Wasser und dem Kalk gegenüber den Versuchen 1β zurückgeführt werden (20 Min.). Bei 0° wird nach dreitägiger Fallzeit, innerhalb der aus dem Schnee etwa 80 ccm Wasser gebildet werden, eine Konzentration erreicht, welche etwa  $\frac{1}{3}$  des Rostocker Leitungswassers (11–13,2 mg CO<sub>3</sub> in 100 ccm) ausmacht.

Auffallenderweise ist der Gehalt an gelöstem Kalk bei 6° verhältnismäßig gering. Dies kann damit zusammenhängen, daß der Schnee bei dieser Temperatur schneller als bei niedrigerer Lufttemperatur schmilzt und deshalb mit den Kalksteinen weniger lang in Berührung bleibt.

Bemerkt sei, daß das Schneewasser nach der Berührung mit dem Kalk nahezu kohlenstofffrei war, denn ein kleiner Tropfen 1/10 n Soda färbte es nach Zusatz von Phenolphthalein violett.

### Verhältnisse in der Natur

Die oben geschilderten Versuche ahmen die Verhältnisse, wie sie sich im Frühjahr innerhalb von Muschelkalksedimenten abspielen dürften, nach. Doch wird im Gestein mehr als bei den Versuchen gelöst, weil die sich in diesem befindliche Kohlensäure (namentlich bei der niederen Temperatur des schmelzenden Schnees) lebhaft absorbiert wird, wodurch die Löslichkeit des Kalkes wesentlich erhöht wird. Es wird mithin die Kalkkonzentration in den natürlichen Kalkwasserquellen eigentlich im Frühjahr eine höhere als im Sommer sein müssen, vorausgesetzt, daß nicht andere Faktoren z. B. Niederschläge für eine Kompensation sorgen.

## II. Die Ausscheidung des Kalkes

Es ist klar, daß der Kalk in kohlenstofffreiem Wasser bei einer bestimmten Konzentration ausfallen muß. Beträgt diese bei 16° mehr als 1,31 mg CaCO<sub>3</sub> in 100 ccm, so beginnt die Kalkausscheidung. (Hierbei ist eine Zahl von SCHLÖSING zugrunde gelegt.)

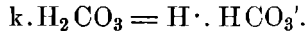
Anders ist die Sache bei kohlenstoffhaltigen Kalklösungen. Die Ausscheidung von festem Kalk hängt nicht allein von der Kalkkonzentration, sondern auch von derjenigen der freien Kohlensäure ab. Wir haben uns deshalb zunächst mit dem Verhalten der letzteren gegenüber verschiedenen Faktoren zu beschäftigen.

## Die Kohlensäure

Wenn wir die Existenz von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  annehmen, so ist dieses elektrolitisch gespalten in:



Es gilt also:



Die Leitfähigkeit der Lösung von  $\text{CO}_2$  in Wasser ist nach PFEIFFER<sup>2)</sup> sehr gering, weshalb PFEIFFER nicht geneigt ist, sie als eine physikalische Lösung von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  anzusehen. KRAUT und GMELIN<sup>3)</sup> drücken sich dahin aus, daß  $\text{CO}_2$  vorwiegend als Anhydrid und nicht als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  im Wasser vorhanden sei. k ist nach WALKER und CORMACK<sup>4)</sup>  $3,04 \cdot 10^{-7}$ .

### A) Die Kohlensäureverhältnisse in einer Lösung unter dem Einfluß der Temperatur

Die Aufnahmefähigkeit des Wassers gegenüber der Kohlensäure nimmt mit dem Druck zu, mit steigender Temperatur aber ab. Nach den Tabellen von BOHR und BOCK lösen 100 g reinen Wassers bei 0° 0,3347, bei 10° 0,2319, bei 15° 0,1971, bei 20° 0,1689, bei 25° 0,1450 g Kohlensäure.

Das von mir bei meinen Versuchen verwandte destillierte Wasser enthält im Durchschnitt 0,44, das Rostocker Leitungswasser in frischem Zustand 1,0—2,0 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm. Diese Zahlen wurden durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n Soda gewonnen.

Obschon nun ein umgekehrtes Verhältnis zwischen Temperatur und Kohlensäureabsorption nachgewiesen wurde, so gelingt trotzdem eine Konzentration der  $\text{CO}_2$  bei Erwärmung. Ich habe diesbezügliche Versuche sowohl mit destilliertem als auch mit kalkhaltigem Rostocker Leitungswasser in verschiedener Verdünnung angestellt, wobei das Verhalten der Kohlensäure bei schneller und langsamer Erwärmung untersucht wurde. Ganz besonders habe ich die letztere berücksichtigt, da sie ja auch in der Natur eine gewisse Rolle spielt. Allerdings werden wir sehen, daß die bei den Versuchen beobachteten Vorgänge in Seen kaum nachweisbar sind. Wir gehen bei unseren Betrachtungen von der Erwärmung destillierten Wassers aus.

### 1. Destilliertes Wasser

#### a) Schnelle Erwärmung

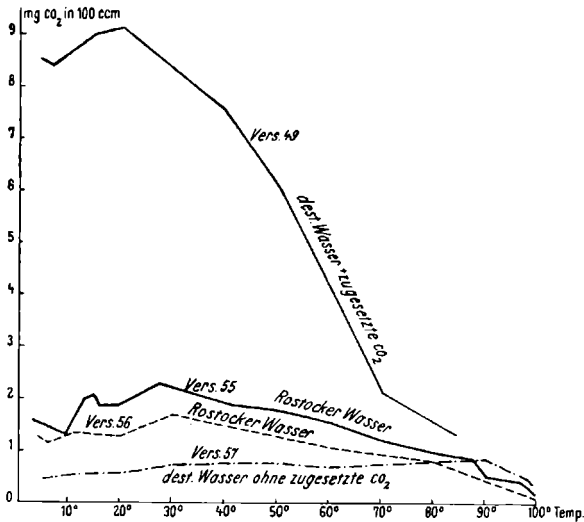
Es wurden in einem Becherglas 100 ccm destillierten Wassers im Wasserbad von 0 auf 5, weitere 100 ccm von 5 auf 10, weitere 100 ccm von 10 auf 20° usw. erwärmt und auf ihren Kohlensäuregehalt untersucht. Der ganze Versuch nahm etwa eine Stunde in Anspruch.

1) G. BODLÄNDER, Z. f. phys. Chemie, 35. Bd. 1900.

2) Ann. d. Physik u. Chemie, Bd. 23. 1834.

3) Handbuch d. anorg. Ch. S. 650.

4) Journ. of the Chem. Soc. Bd. 77. 1900.



Diagr. 2

Kurve 57 auf Diagr. 2 zeigt das Resultat des Versuches. Sie steigt von 20° an und sinkt erst bei 90°, d. h. die Kohlensäure nimmt bei der Erwärmung eher zu als ab. Dabei kann von einer Konzentration, welche durch die Verdunstung des Wassers bedingt wäre, nicht die Rede sein, denn dazu war die Erwärmung eine zu rasche. Ich hatte zuerst daran gedacht, daß vielleicht die durch höhere Temperatur hervorgerufene größere Jonisation daran schuld sei, doch haben mich die weiteren Versuche mit kalkhaltigem Wasser wieder davon abgebracht, worauf ich noch zu sprechen kommen werde.

### b) Langsame Erwärmung

#### b' Erwärmung von unten

In einer Porzellanschale wird destilliertes Wasser auf dem Wasserbad oder über einer niedrig brennenden Bunsenflamme längere Zeit erwärmt. Die einmal erreichte Höchsttemperatur von 20–25° wird tagelang beibehalten. Alle 24 Stunden wird das Wasser auf seinen Kohlensäuregehalt geprüft.

Tabelle 2

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg auf 100 ccm)	Zeit d. Erwärmung	Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg auf 100 ccm)	Zeit d. Erwärmung	
9°	0,44		10°	0,88		
27°	0,44	24 Std.	24,5°	2,112	24 Std.	(Versuch 91)
25,5°	0,748	48 »	18°	4,048	48 »	
			22°	2,728	72 »	

Die Tabelle zeigt deutlich, daß bei der Erwärmung auf etwa 25° der Kohlensäuregehalt zu-, nach 48stündiger Erwärmung aber wieder abnimmt. Dabei scheint ein bestimmtes Verhältnis zwischen Anfangs-

konzentration und Zunahme der Kohlensäure zu bestehen, d. h. je höher die Anfangskonzentration, um so höher ist auch die Zunahme. Allerdings müßten, um die aufgestellte Behauptung zu kräftigen, noch mehr Versuche angestellt werden.

Bei den besprochenen Versuchen kann es sich nicht um eine durch Wasserverdunstung allein hervorgerufene Konzentration der Kohlensäure handeln, denn beide stehen nicht in einem wahrscheinlichen Verhältnis. Auch die etwa durch erhöhte Temperatur bedingte Vergrößerung der Kohlensäurejonisation kommt nicht in Frage, denn dann würde man nicht die auf die Zunahme folgende Abnahme der Säure verstehen. Diese wird uns noch bei verschiedenen anderen Versuchen beschäftigen.

#### b) Erwärmung von oben

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie wir sie soeben kennenlernten, stellen sich nun auch bei der Erwärmung destillierten Wassers von oben ein. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in einer Porzellanschale durch eine über dem Wasserspiegel niedrig brennende Gasflamme erwärmt. Alle 24 Stunden wurde untersucht:

Tabelle 3

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	Zeit d. Erwärmung	Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	Zeit d. Erwärmung	
15,5 <sup>0</sup>	0,352		17 <sup>0</sup>	0,528		
24,5 <sup>0</sup>	0,308	24 Std.	22 <sup>0</sup>	0,66	24 Std.	(Versuch 92)
25 <sup>0</sup>	1,76	48 »	26 <sup>0</sup>	0,528	48 »	
			26 <sup>0</sup>	1,54	72 »	
			24 <sup>0</sup>	6,424	96 »	

Die beiden Versuche lehren deutlich, daß auch bei der Erwärmung destillierten Wassers von oben die Kohlensäure zunimmt. Dabei scheint eine ähnliche Abhängigkeit der Zunahme von der Anfangskonzentration zu herrschen, wie wir sie bereits bei der Erwärmung von unten kennenlernten. Es besteht gegenüber dieser ein Unterschied, indem die Kohlensäure nach der Zunahme nicht wieder abnimmt, wenigstens war dies bei den angestellten Versuchen nicht der Fall.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Gesamtzunahme der Kohlensäure, welche bei der Erwärmung von unten 0,308 bzw. 4,168 mg, bei der Erwärmung von oben aber 1,408 bzw. 5,896 mg Kohlensäure beträgt. Es muß also hier ein Faktor hinzukommen, welcher die vermehrte Kohlensäuremenge bedingt.

Zunächst: Sowohl bei der Erwärmung von unten als auch von oben kann die Verdunstung des Wassers allein für die Zunahme der Säure nicht verantwortlich gemacht werden. Wir müßten dann zu anderen Zahlen kommen. Ich führe als Beispiel nur den zweiten Versuch der Tabelle 3 an. Innerhalb 24 Stunden nimmt die Kohlensäure um  $0,66 - 0,528 = 0,132$  mg zu. Die entsprechende Zunahme innerhalb 96 Stunden betrüge dreimal mehr, also 0,396 mg. In Wirklichkeit ist diese weit größer. Wir kommen mithin zu dem Schluß, daß sowohl bei der Erwärmung von unten als auch von oben die Zunahme zum

größten Teil auf Absorption zurückzuführen ist, wenn auch die durch Verdunstung bedingte Konzentration eine gewisse Rolle spielt.

Die zweite uns hier zu beschäftigende Frage lautet: Warum nimmt die Kohlensäure bei der Erwärmung von oben mehr als bei der von unten zu? Zur Erklärung können wir zwei Möglichkeiten heranziehen: Entweder wird dem Wasser durch die Verbrennung des Leuchtgases am Brenner Kohlensäure zugeführt oder aber es wird der Raum zwischen Flamme und Wasserspiegel unter etwas erhöhten Druck gesetzt, wodurch die Luftkohlensäure gewissermaßen in das Wasser gedrückt wird. Mir scheint der letztere Fall der wahrscheinlichere zu sein, wenn ich dies bis jetzt auch noch nicht exakt beweisen kann.

Auf jeden Fall haben wir uns an das Resultat zu halten, daß bei Erwärmung destillierten Wassers von oben und unten eine Kohlensäurezunahme stattfindet, welche zum größten Teil auf Absorption, zum geringsten Teil auf die mit der Wasserverdunstung zusammenhängende Konzentration zurückzuführen ist.

## 2. Kalkhaltiges Wasser (Rostocker Leitungswasser)<sup>1)</sup>

### a) Schnelle Erwärmung

Versuchsdurchführung wie bei A 1 a. Die Kurven 55 und 56 auf Diagr. 2, welche parallel miteinander verlaufen, zeigen bei der Erwärmung von 5 auf 10° eine geringe Abnahme der Kohlensäure, welcher aber sehr rasch eine Zunahme bis 30° folgt. Dann nimmt die Säure bis 100° kontinuierlich ab. Dieser Versuch beweist deutlich, daß die Kohlensäurezunahme nicht auf eine solche der Jonisation zurückgeführt werden kann, denn in diesem Fall dürfte die Kurve bei 30° nicht wieder fallen. Die Wasserverdunstung ist auch bei diesen Versuchen wie bei denen von A 1 a so gering, daß sie gar nicht bei der Kohlensäurezunahme in Anschlag gebracht werden kann. Es ist vielmehr auch hier die Absorption im Spiel. Für diese scheint die Temperatur zwischen 20 und 30° von besonderer Bedeutung zu sein, wie wir dies auch noch später sehen werden. Temperaturerhöhung über 30° ruft Evasion hervor.

<sup>1)</sup> In seiner Zusammensetzung wechselt das Rostocker Leitungswasser fast täglich. Innerhalb der Monate November bis März schwankte der CO<sub>2</sub>-Gehalt zwischen 11 und 13,2 mg in 100 ccm. Ausführliche Analysen finden sich bei WOLFF, Chem. Analyse d. wichtigsten Seen und Flüsse Mecklenburg's. 1872. Vgl. auch: FR. LAU, Vergl. Untersuchg. verschiedener Rostocker Brunnenwässer, d. Warnow- u. Leitungswassers. Inaug.-Diss. 1888.

Die Resultate zweier solcher Analysen nach WOLFF und SCHULTZE sind die folgenden. Ich führe nur die uns interessierenden Stoffe auf:

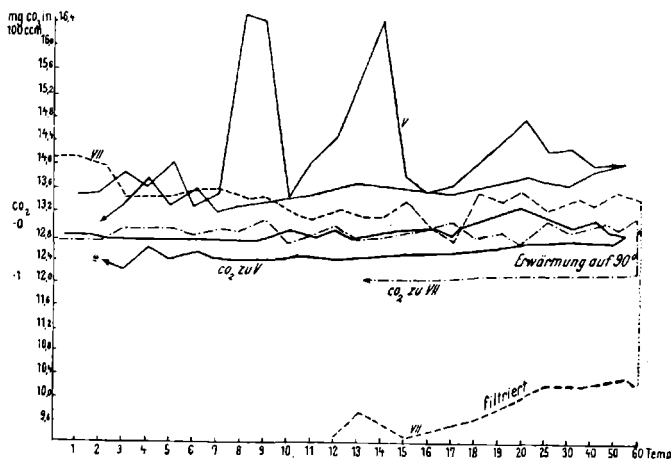
	Analyse 1871	1868
Chlor . . . . .	0,022	0,0148 g im l
Schwefelsäure . . . . .	0,0276	0,0254
Kalk . . . . .	0,0981	0,0513
Magnesia . . . . .	0,0302	0,0058
Eisenoxyd . . . . .	0,0019	0,0035
Tonerde . . . . .	Spuren	—
Kieselsäure . . . . .	0,0155	0,0230
Gelöste Kohlensäure . . . . .	0,0182	0,051
Sauerstoff . . . . .	0,0177	—

Vergleichen wir nun die Kurven 55 und 56, welche sich auf die Kohlensäureverhältnisse in kalkhaltiger Lösung beziehen, mit Kurve 57, welche für destilliertes Wasser gilt, so fällt uns trotz großer Ähnlichkeit der graduelle Unterschied auf. Auf- und Abstieg der Kohlensäurekurve 55 oder 56 (Kalklösung) sind viel steiler als bei 57 (destilliertes Wasser). Man könnte daraus schließen, daß hieran der Kalkgehalt schuld sei. Doch werden wir eines anderen belehrt, wenn wir auch noch die sehr steile Kurve 49 in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Sie ist aus Versuchen mit destilliertem Wasser entstanden, dessen Kohlensäureanfangsgehalt 8,5 mg in 100 ccm betrug. Auch bei dieser Kurve ist ein anfängliches geringes Fallen, dem ein Anstieg bis 20° folgt, zu konstatieren. Dann fällt die Linie wieder. Um zum Ziele zu gelangen, stelle ich die Verhältnisse, wie sie die vier Kurven wiedergeben, zahlenmäßig dar.

Tabelle 4

CO <sub>2</sub> -Zunahme vom untersten bis zum höchsten Kurvenpunkt in mg	CO <sub>2</sub> -Abnahme vom höchsten Kurvenpunkt bis 80° in mg
0,7 (Anfangskonz.: 8,5)	7,6 (Versuch 49) dest. Wasser
0,9 ( » 1,5)	1,3 ( » 55) Kalklösung
0,5 ( » 1,2)	0,9 ( » 56) »
0,3 ( » 0,44)	— ( » 57) dest. Wasser

Betrachten wir zuerst die Kohlensäureabnahme, so zeigt sich, daß diese um so größer ist, je größer die Anfangskonzentration ist. Diese Regel gilt allgemein für alle Gewässer, gleichgültig, ob dabei Kalk vorhanden ist oder nicht. Bei der Zunahme der Kohlensäure zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration, wobei wir den Versuch 49 außer acht lassen, da bei diesem die Kohlensäure künstlich zugesetzt wurde und sich dabei stets etwas anormale Verhältnisse herausstellen. Wenn wir aber die 3 letzten Versuche vergleichen, so zeigt sich sowohl innerhalb derselben insgesamt als auch innerhalb



Diagr. 3



der beiden Kalklösungen ( $\text{CO}_2$ -Konzentration = 13,50 mg in 100 ccm) eine innige Abhängigkeit der Kohlensäurezunahme von dem Anfangsgehalt der Kohlensäure, so daß wir nicht umhin können, den Kalk bei der Erklärung der Kohlensäurezunahme außer acht zu lassen. Es kann hierfür nur das Wasser an sich in Betracht kommen.

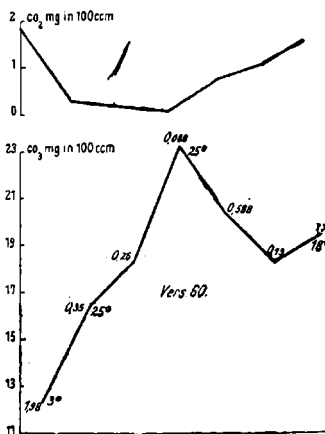
Eine Übersättigung an Kohlensäure durch Erwärmung gelingt mit kalkhaltigem Wasser aber nicht oder mehr zufällig, wenn man in einem großen Kolben erwärmt und bei Temperaturerhöhung von je  $1^\circ$ , also sehr oft, eine Probe zur Untersuchung entnimmt (vgl. Diagramm 3). In diesem Falle wird wohl durch die erwähnte Manipulation die Lösung zu oft aufgerührt, so daß eine Absorption unmöglich ist. Wir werden noch sehen, welchen Einfluß die Bewegung der Flüssigkeit auf die Kohlensäureevasion hat. Allerdings könnte dieser Versuch beweisen, daß wegen des langen Kolbenhalses  $\text{CO}_2$  von der Flamme her nicht zudringt.

### b) Langsame Erwärmung

#### b') Erwärmung von unten

In einer Porzellanschale (Versuch 60) und in einem Zylinderglas von etwa 35 cm Höhe (Versuch 53) wird Rostocker Leitungswasser, im ersten Fall von 3 auf  $25^\circ$ , im zweiten Fall von  $5^\circ$  auf  $20^\circ$  bis  $22^\circ$  langsam erwärmt und alle 24 Stunden untersucht. Bei 53 wurden zu Anfang des Versuches innerhalb kürzerer Fristen Proben entnommen, um zu sehen, ob sich auch hier der Anfangsaufstieg der Kohlensäurekurve, wie wir ihn bei rascher Erwärmung in den auf Diagramm 2 dargestellten Kurven kennenlernten, einstelle. Dies war, wie Tabelle 6 lehrt, auch bei diesem Versuch der Fall innerhalb der ersten 4 Stunden bei Erwärmung von  $6^\circ$  auf  $20^\circ$ .

Gehen wir zunächst zur Besprechung des Versuches 60 über, bei dem in einer großen Porzellanschale kalkhaltiges Wasser mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 12,18 mg in 100 ccm und einer  $\text{CO}_2$ -Menge von 1,98 mg erwärmt wurde. Es sei auf Diagramm 4 und Tabelle 5 hingewiesen:



Diagr. 4

Tabelle 5

Temp.	CO <sub>2</sub> -Menge (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Menge	Zeit der Erwärmung	
3°	12,18	1,98		
24,3°	16,08	0,352	24 Stdn.	
24°	18,24	0,246	48 »	Beginn der Kalkaus- scheidung
25°	23,04	0,008	72 »	
25°	19,98	0,528	96 »	
25°	18,12	0,792	130 »	
18°	19,14	1,32	154 »	

Wenn wir mit dem Resultat dieses Versuches dasjenige von 91 (S. 735) vergleichen, bei dem destilliertes Wasser in einer Porzellanschale von unten unter den gleichen Temperaturbedingungen erwärmt wurde, so fällt uns der scheinbar entgegengesetzte Verlauf der zu beiden Versuchen gehörigen Kohlensäurekurven auf. In Wirklichkeit besteht der Unterschied nur darin, daß bei dem destillierten Wasser eventuell gleich eine Zunahme, bei dem kalkhaltigen Wasser aber eine Abnahme und dann erst eine Zunahme eintritt. Ein tatsächliches Abweichen der Versuche mit destilliertem und kalkhaltigem Wasser liegt in der verschiedenen Größe der Kohlensäureabsorption. Diese hängt mit der verschiedenen Absorptionsfähigkeit des ersteren gegenüber dem letzteren zusammen.

Im wesentlichen stimmt mit den gemachten Erfahrungen der Verlauf des Versuches 53, bei dem eine etwa 35 cm hohe kalkhaltige Wassersäule erwärmt wurde, überein. Um die Kohlensäureverhältnisse innerhalb dieser größeren Lösung zu zeigen, bringe ich die folgende Tabelle:

Tabelle 6

Temp.	CO <sub>2</sub> -Menge in mg	CO <sub>2</sub> -Menge in mg	Zeit der Erwärmung	
6° (Vers. 53)	13,5	(Wasserhöhe: 1,2 30 cm)		oben unten
11,5°	14,3	2,1	1 Std. 15 Min.	oben
	14,10	2,2	1 » 15 »	unten
20,3°	14,22	1,98	2 » 40 »	oben
	14,64	1,496	2 » 40 »	unten
22°	10,68	2,11	4 »	oben
	14,10	1,98	4 »	unten
25°	14,52	1,32	6 »	oben
	14,52	1,67	6 »	unten
23°	14,76	1,23 (unfiltriert)	17 »	oben
	14,94	1,23	17 »	unten
	14,82	0,88 (filtriert)	17 »	oben
	14,46	1,10	17 »	unten
27°	15,66	0,482 (filtriert)	3 Tge. 7 Std.	oben
	15,84	0,482		unten
14,5°	15,6	0,0 (unfiltriert)	6 » 2 »	oben
	16,50	0,0		unten
24°	16,26	0,088 (unfiltriert)	7 » 4 »	oben
	16,26	0,132	7 » 4 »	unten
	16,08	0,352 (filtriert)	7 » 4 »	oben
	16,44	0,44	7 » 4 »	unten

Während zu Anfang des Versuches Kohlensäure und Kalkgehalt der oberen und unteren Lage in einem umgekehrten Verhältnis stehen, verwischen sich diese Erscheinungen bei Fortschreiten desselben, was wohl mit den in der Lösung auftretenden Bewegungen zusammenhängen dürfte. Im großen und ganzen scheinen sich aber  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_3$  spiegelbildlich zueinander zu verhalten (vgl. auch Versuch 90 w. u.).

Ganz anders werden die Resultate, wenn wir dafür sorgen, daß die Kohlensäure bei der Erwärmung wohl aus der Lösung entweichen kann, daß aber aus der Luft kein Gas absorbiert wird. Zu dem Zweck erwärmte ich in einem Kolben Rostocker Leitungswasser, setzte aber auf denselben einen kugelförmigen Glasaufsatz mit engem Ableitungsrohr:

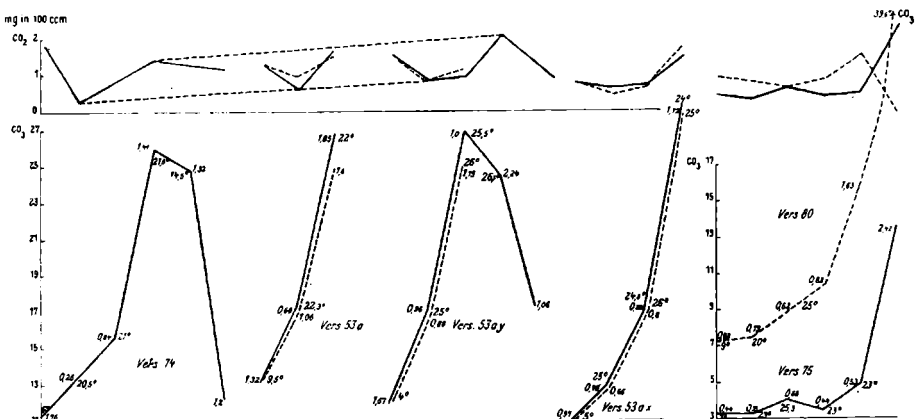
Tabelle 7

Temp.	$\text{CO}_2$ -Menge (mg in 100 ccm)	$\text{CO}_3$ -Menge	Zeit der Erwärmung
12 <sup>o</sup>	2,2	12,0	
29,8 <sup>o</sup>	1,98	11,46(?)	1 Tag
29 <sup>o</sup>	1,54	12,3	2 Tage
26 <sup>o</sup>	1,67	12,42	4 »
26,5 <sup>o</sup>	1,19	12,18	6 »
29 <sup>o</sup>	1,32	12,12	11 »

Die Wasser-Verdunstung während des Versuches war ganz unbedeutend, bzw. = 0. Die Kohlensäure nimmt bis zum 11. Tag ständig ab, die Kalkkonzentration wegen der ganz geringen Wasserverdunstung kaum zu. (Vgl. d. Bemerkg. S. 739, letzter Satz von 2a.)

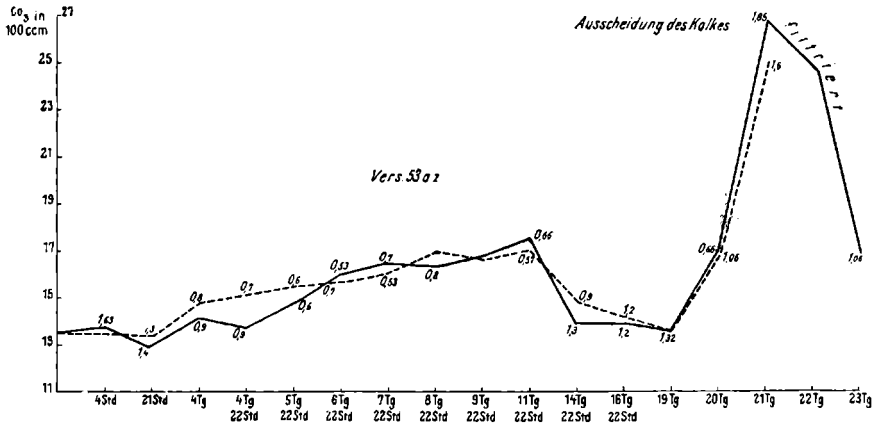
b<sup>7)</sup> Erwärmung von oben

Da Versuche, bei denen von oben erwärmt wird, für das Verständnis der sich in der Natur abspielenden Vorgänge von wesentlich größerer Bedeutung sind als die bisher geschilderten, so wurde eine ziemlich große Anzahl in verschiedenen Modifikationen angestellt.



Diagr. 5

Betrachten wir zunächst einmal die Kohlensäurekurven auf Diagr. 5 und 6, welche sich auf die Versuche mit kalkhaltigem Wasser beziehen (Versuche 74, 53a, 53ay, 53ax, 80, 53az) für sich und vernachlässigen vorläufig ganz das Verhalten der  $\text{CO}_2$ -Kurven. Da zeigt sich eine gewisse Übereinstimmung des Verlaufs aller diesbezüglicher Linien untereinander. Innerhalb der ersten 24 Stunden ein Absinken, dann ein Aufstieg, dem bei den meisten Kurven wiederum ein Abstieg folgt. Die Versuche, bei denen das letztere nicht der Fall ist, konnten aus irgendwelchen Gründen nicht zum Schluß gebracht werden.



Diagr. 6

Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die oberen, die gestrichelten Linien auf die unteren Wasserpartien. Wenn nicht etwas Besonders an den Kurven bemerkt ist, entspricht jeder Kurvenknickpunkt einer Untersuchung. Die an diesen Knicken angegebenen Zahlen geben die jeweilige Kohlensäurekonzentration an.

Gehen wir jetzt zur Analyse der Kurven über. Es sei zuerst noch bemerkt, daß alle Versuche in Porzellanschalen gemacht wurden, bis auf Versuch 53az, (Diagr. 6) bei dem ein etwa 35 cm hoher Standzylinder benutzt wurde. Bei dem letzteren Versuch wurde zu Anfang alle Stunde untersucht, wobei wiederum, wie bei früheren Versuchen, der kleine Anfangsaufstieg der Kohlensäurekurve konstatiert werden konnte. Im übrigen entnahm ich alle 24 Stunden eine Probe. Die Anfangstemperatur schwankte zwischen 4 und 9,5, die Höchsttemperatur zwischen 21,5 und 25,5°. Auf Diagr. 5 liegt zwischen zwei Kurvenknickpunkten eine Versuchsdauer von 24 Stunden.

Wie gesagt, beobachten wir bei allen Versuchen zu Anfang eine Abnahme der Kohlensäure innerhalb der ersten 24 Stunden. In dieser Zeit wurde bereits die Höchsttemperatur oder doch beinahe erreicht. Stellen wir die Temperatur und Kohlensäuredifferenzen während der ersten 24 Stunden zusammen, so ergibt sich das folgende Bild:

Tabelle 8

Temp.-Differenz innerhalb der ersten 24 Stunden	CO <sub>2</sub> -Diferenz innerhalb der ersten 24 Stunden (mg in 100 ccm)
23 -7 = 16°	0,44 - 0,35 = 0,09 mg (Vers. 75)
20 -9 = 11°	0,88 - 0,79 = 0,09 » ( » 80)
25 -5 = 20°	0,97 - 0,78 = 0,19 » ( » 53ax)
18 -8,5 = 9,5°	1,06 - 0,79 = 0,27 » ( » 90)
19 -5 = 14°	1,3 -- 0,6 = 0,7 » ( » 53az)
22,3 - 9,5 = 12,8°	1,32 - 0,66 = 0,66 » ( » 53a)
25 -4 = 21°	1,67 - 0,96 = 0,71 » ( » 53ay)
20,5 - 6 = 14,5°	1,76 - 0,26 = 1,50 » ( » 74)

Es zeigt sich, daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen Anfangskonzentration und abgegebener Menge der Kohlensäure besteht. Dabei spielt die Temperaturdifferenz eine untergeordnete Rolle. Es gilt das Gesetz: je größer die Anfangskonzentration, um so größer ist die Abgabe der Kohlensäure innerhalb der ersten 24 Stunden bei einer Temperaturdifferenz von durchschnittlich 14,8°. Ist die Kohlensäuremenge zu Anfang kleiner als 0,5 mg, so ist der Abfall = 0 oder fast = 0.

Auf die Abnahme der Kohlensäure folgt nun bei Einhaltung der einmal nach 24 Stunden erreichten Temperatur eine Zunahme. Wie nun eine Gesetzmäßigkeit zwischen Anfangskonzentration und Abgabe besteht, so existiert auch eine solche zwischen Konzentration am tiefsten und am höchsten CO<sub>2</sub>-Kurvenpunkt:

Tabelle 9

Geringste Kohlensäure- menge	Höchste Kohlensäure- menge	Differenz
0,26	1,41	1,15 (Vers. 74)
[0,35]	[2,42]	[2,07 ( » 75, stark verd. Lösg.)]
0,5	1,3	0,8 ( » 53az)
[0,62]	[1,63]	[1,01 ( » 80, verd. Lösg.)]
0,66	1,85	1,19 ( » 53a)
0,78	1,72	0,94 ( » 53ax)
0,96	2,24	1,28 ( » 53ay)

Lassen wir die verdünnten Lösungen außer Betracht, so können wir sagen, daß die niedrigst und die höchst erreichte Kohlensäurekonzentration in direktem Verhältnis stehen. Die Differenz zwischen beiden ist eine ziemlich konstante; sie schwankt zwischen 0,8 und 1,28.

Die Versuche, welche bis zu Ende geführt werden konnten, zeigen zum Schluß einen Abfall der Kohlensäurekurve. Dabei ergibt sich, daß auch die Abnahme bei Benutzung von nicht verdünntem Rostocker Leitungswasser zu der erreichten Höchstkonzentration in einem bestimmten Verhältnis steht. Bei Versuch 74 wurde eine Höchstkonzentration von 1,41, ein Abfall bis 1,2, (Differenz = 0,21) bei Versuch 53ay eine Höchstkonzentration von 2,24 und ein Abfall bis 1,06 (Differenz = 1,18) erreicht. Mit anderen Worten heißt das: Je größer die Kohlensäurezunahme war, um so größer ist die Abnahme.

Fassen wir die bisherigen Betrachtungen zusammen, so ergibt sich das folgende Bild: Die Kohlensäure nimmt innerhalb der ersten

24 Stunden bei einer bestimmten Temperaturerhöhung, welche bei unseren Untersuchungen nicht über 25° hinausging, ab. Die Abnahme ist um so bedeutender, je höher die Anfangskonzentration der Kohlensäure war. Bei weiterer Erwärmung unter konstanten Temperaturverhältnissen nimmt ihre Menge wieder zu, und zwar erreicht sie eine um so höhere Konzentration, je höher der vorher erlangte Tiefstand war. Die Differenz zwischen dem Höchst- und Niedrigstpunkt, in mg ausgedrückt, ist eine ziemlich konstante; sie beträgt im Durchschnitt 1,04. Die letzte Abnahme ist um so größer, einen um so höheren Wert die vorhergegangene Konzentration besaß. Diese Betrachtungen beziehen sich nur auf solche Kalklösungen, deren CO<sub>3</sub>-Gehalt zwischen 11 und 13,5 mg in 100 ccm beträgt. Daraus erkennt man die Tatsache, daß Anfangs- und Endabgabe der Kohlensäure in umgekehrtem Verhältnis stehen, daß aber die Zunahme an sich für die genannte Kalkkonzentration einen bestimmten Wert hat.

Wir wollen nun sehen, ob sich die Kohlensäure in einer Kalklösung, deren CO<sub>3</sub>-Gehalt kleiner als bei den bisher angewandten Lösungen, also kleiner als 11 mg in 100 ccm ist, ebenso wie bei den vorigen Versuchen verhält. (Diagr. 5 rechts.) Zu diesem Zweck müssen wir uns den Verlauf der Kohlensäurekurve bei Versuch 92 (vgl. Tabelle 3, S. 736) ins Gedächtnis zurückrufen. Destilliertes Wasser mit einem Kohlensäuregehalt von 0,5 mg in 100 ccm wurde von oben auf 20 und 26° erwärmt. Er nimmt zu Anfang wegen der wenigen freien Säure nicht ab, was mit dem oben Gesagten bezüglich der ersten Abnahme derselben beim Anwärmen übereinstimmt. Dann steigt aber der Säuregehalt am 4. Tag auf 6,4 mg, eine Zahl, welche bei den Versuchen mit Wasser, dessen Kalkgehalt mehr als 11 mg CO<sub>3</sub> in 100 ccm betrug, nie erreicht wurde. Wenn wir die folgende Tabelle überblicken, so wird uns das Verhalten der Kohlensäure in verdünnteren Kalklösungen klar.

Tabelle 10

CO <sub>2</sub> -Tiefstpunkt	CO <sub>2</sub> -Höchstpunkt	Differenz	CO <sub>3</sub> -Gehalt zu Beginn des Versuchs
0,5	6,4	5,9	— (Vers. 92; dest. Wasser)
0,35	2,42	2,07	3,3 ( > 75)
0,62	1,63	1,01	7,2 ( > 80)
0,78	1,72	0,94	11,1 ( > 53ax)

Wir müssen jetzt unsere bisherige Methode, den Kalkgehalt bei unseren Betrachtungen zu vernachlässigen, aufgeben, und statt dessen diesem Faktor unsere Aufmerksamkeit schenken. Aus der Tabelle geht hervor, daß bei fehlendem Kalkgehalt die Kohlensäurezunahme am größten ist und mit steigender Konzentration des Kalkgehaltes abnimmt. Die etwas voneinander abweichenden Tiefstzahlen der Kohlensäure werden die Zahlen etwas ändern, aber das Gesamtbild nicht.

Wir verstehen jetzt, weshalb sich die Zahlen, welche sich auf die Kohlensäurezunahme in verdünnten Lösungen beziehen, nicht in die Tabelle 9 einfügen. Wir kennen aber auch nun den Grund für den

verschiedenen Absorptionsfaktor bei den verschiedenen Lösungen; er ist in der Anfangskalkkonzentration zu suchen. Je größer die anfängliche Verdünnung, um so bedeutender ist die Kohlensäureaufnahme.

Wir sind also bei unseren Untersuchungen so weit, daß wir sagen können: Die erste Abnahme der Kohlensäure ist auf die Erwärmung d. h. Temperaturerhöhung zurückzuführen. Es ist eine Evasion, deren Betrag allein von der Kohlensäureanfangskonzentration abhängt. Die Kohlensäurezunahme scheint für bestimmte Kalkkonzentrationen eine bestimmte zu sein, ist aber umgekehrt proportional der Kalkkonzentration. Durch weitere Versuche wären die Ergebnisse zu präzisieren. Dann gelingt es sicher, eine Formel für das Verhältnis der Kohlensäurezunahme zur Anfangskonzentration der Säure und zu derjenigen der Kalklösung aufzustellen. Hierbei wäre auch noch die Konzentration der Kohlensäure, welche durch die Verdunstung der Lösung bedingt ist, mitzubersichtigen.

Wir haben noch der Frage näher zu treten, ob die Lage des Knickpunktes zwischen der Absorptions- und der zweiten Kohlensäureabfallslinie mit der während der Versuche immer wachsenden Konzentration des Kalkes in irgendeinem Verhältnis steht. Diese Frage ist berechtigt, da wir ja eine Abhängigkeit der Kohlensäure-Absorption von der Kalkkonzentration der Lösung kennenlernten. Dies ist, wie ein Blick auf die Kurven 74 und 53ay lehren, nicht der Fall. Die Lage des betreffenden Knickpunktes ist unabhängig von der Konzentration des Kalkes. Es verläuft mithin bei einer bestimmten Anfangskalkkonzentration der ganze Kohlensäurevorgang getrennt von den sich während des Versuches einstellenden Kalkverhältnissen. Doch wird die Absorption der  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Kalkanfangskonzentrationen beeinflußt von diesen.

### **Vergleich der Versuche, bei denen die Lösung von unten oder von oben erwärmt wurde**

Wenn wir alle bisher angestellten Versuche, bei denen von unten und oben erwärmt wurde, miteinander vergleichen, so drängt sich uns die Frage auf, ob ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Verlauf der Kohlensäurekurven bei beiden Typen besteht. Dies ist bei destilliertem Wasser nicht der Fall, aber auch nicht bei Kalklösungen, wie wir gleich sehen werden. Wir vergleichen zu diesem Zweck die zu dem Versuch 60 (Diagr. 4) gehörige Kohlensäurelinie (Erwärmung von unten) mit derjenigen von 74, 53a usw. (Erwärmung von oben, Diagr. 5.) Die Anfangskonzentration der Säure beträgt bei 60 (Erwärmung von unten) 1,98 mg in 100 ccm, entspricht also ungefähr derjenigen von Versuch 74 (Erwärmung von oben), bei der wir zu Anfang 1,76 mg fanden. Innerhalb der ersten 24 Stunden sinkt der Gehalt bei 60 bis 0,352, bei 74 auf 0,26. Die Differenz ist im ersten Fall = 1,628, im zweiten Fall = 1,50, zwei Zahlen, welche gut miteinander übereinstimmen. Bei 60 nimmt die Kohlensäure vom tiefsten bis zum höchsten Punkt um  $0,008 - 1,32 = 1,312$ , bei 74 um  $0,26 - 1,41 = 1,15$  zu. Auch diese Werte stimmen gut zu einander, wenn wir bedenken, daß die Kohlensäurezunahme bei den Versuchen mit Erwärmung von oben zwischen 0,8 und 1,28 schwankt.

Es wäre natürlich von rein chemischem Gesichtspunkt aus zu untersuchen, ob auch bei der Erwärmung von unten der Anfangskalkgehalt der betreffenden benutzten Lösung auf den Verlauf der Kohlensäurelinie von Einfluß ist, wie wir dies bei den Versuchen mit Erwärmung von oben kennenlernten. Da aber diese Untersuchungen für uns von untergeordnetem Interesse sind, habe ich sie nicht durchgeführt. Schon deshalb nicht, weil sie sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, wenn nicht eine größere Reihe von Versuchen zu gleicher Zeit angesetzt werden können. Dies war mir aber nicht möglich.

Die Gegenüberstellung der Versuche, bei denen von unten und von oben erwärmt wurde, zeigt uns, daß die bei der Verbrennung des Gases entstehende Kohlensäure kaum für die Zunahme der Kohlensäure bei der Erwärmung von oben verantwortlich gemacht werden kann, denn bei den Versuchen, welche mit unterer Erwärmung angestellt wurden, treten dieselben Verhältnisse wie bei den von oben erwärmten Lösungen ein.

Ich möchte aber doch noch darauf hinweisen, daß die Absorption bei destilliertem Wasser, welches von oben erwärmt wurde, größer als bei demselben Wasser ist, welches von unten erwärmt wurde. Destilliertes Wasser hat, wie wir sehen, eine größere Absorptionsfähigkeit gegenüber Kohlensäure als kalkhaltiges Wasser. Deshalb gab ich weiter oben für das verschiedene Verhalten des von unten und oben erwärmten Wassers die Erklärung, daß der Raum zwischen Flamme und Wasseroberfläche unter einen etwas höheren Druck kommt, wodurch die Säure in die Flüssigkeit gepreßt wird (Erwärmung von oben).

#### c) Längeres Stehenlassen einer kalkhaltigen Lösung

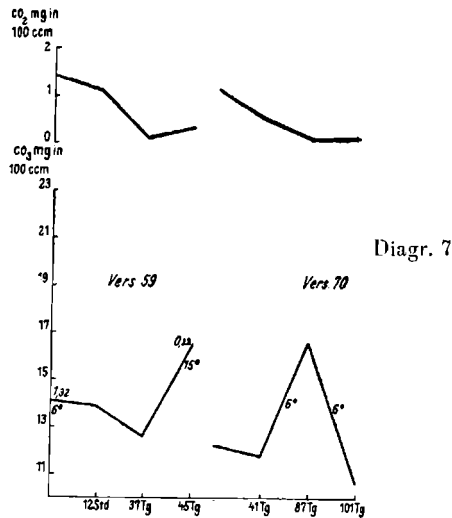
Wir hatten bisher bei unseren Versuchen Temperaturen von 20 bis 25° verwandt. Bei den folgenden Experimenten benutzte ich solche von 15 und 6°. Diese Unterschiede ändern an dem Verlauf der Kohlensäurekurven nichts, wohl aber an der Schnelligkeit, mit der die einzelnen Etappen sich bewegen.

In einem Becherglas ließ ich Rostocker Leitungswasser bei 15° im geheizten Zimmer 45 Tage und bei 6° in einem Exsikkator in einem kalten Raum ein Vierteljahr stehen. In größeren Abständen wurde untersucht:

Tabelle 11

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>3</sub> -Gehalt	Dauer des Stehenlassens		
6°	1,32	13,62			
15°	0,88	13,55	einige Tage	Kalkausscheidung in Suspension	(Versuch 59)
15°	0,088	—	15 Tage		
15°	0,00	11,88	38 »		
15°	0,22	16,38	45 »		
6°	1,012	11,76		Keine Trübung, doch scheint sich eine leichte Sus- pension zu Boden gesetzt zu haben	(Versuch 70)
6°	0,44	11,46	42 »		
6°	0,0	16,26	86 »		
6°	0,0	10,2	90 »		





Ein Vergleich der Kohlensäurekurven auf Diagr. 7 mit denjenigen, die sich auf die Versuche mit Erwärmung auf 18,20—25° beziehen, zeigt das Gemeinschaftliche der Evasion, (welche bei 59 und 70 sehr langsam erfolgt), auf die bei dem Versuch 59 (15°) eine Säurezunahme folgt. Diese unterbleibt aber beim Versuch 70 (6°), was damit zusammenhängen dürfte, daß in dem Exsikkator wenig Luft vorhanden war. Die Abnahme geht jedoch viel langsamer vor sich als bei den oben besprochenen Versuchen, dafür wird aber eine solche bis zum 0-Punkt erreicht, was bei keinem der anderen Untersuchungen eintrat, höchstens bei Versuch 60 (0,008). Hier war von unten erwärmt worden. Zur Ergänzung sei gesagt, daß destilliertes Wasser nach 3 wöchentlichem Stehen immer noch 0,44 mg Kohlensäure aufwies, während in derselben Zeit Rostocker Leitungswasser nur noch 0,22 mg besaß. Das erstere absorbiert eben mehr Gas als das letztere.

## Die Kohlensäurekonzentrationen innerhalb einer Kalklösung

### a) In einzelnen Schichten

Bereits S. 740 wurde angedeutet, daß sich bei der Erwärmung einer größeren kalkhaltigen Wassersäule von unten eine Schichtung von Kalk und Kohlensäure einstelle, daß sich zu Anfang die beiden spiegelbildlich verhalten; doch verwische sich das Bild wegen der Konvektionsströme sehr bald. Auch bei der Erwärmung von oben schichten sich Kohlensäure und Kalk, wobei sich im Kurvenbild wie zu Anfang des Versuches 53 (S. 742) ein spiegelbildliches Verhältnis zwischen ihnen bei günstig verlaufenden Versuchen (Diagr. 6) einstellt, welches nicht oder nur kaum verwischt wird. Eigentliche Strömungen sind scheinbar nur in untergeordnetem Maße im Spiel, wofür spricht, daß die sich auf die unteren Zonen beziehende Temperaturkurve fast horizontal bleibt, während die obere alle zufälligen Temperaturschwankungen, wie sie

durch die sich stets etwas verschiebende Stellung der Bunsenflamme bedingt ist, mitmacht.

Je größer also der Kalkgehalt in einer bestimmten Schicht an einer bestimmten Stelle des Diagr. 6, um so kleiner ist der Kohlensäuregehalt und umgekehrt. Das kann nur damit zusammenhängen, daß bei kleinerem Kalkgehalt mehr Säure als bei größerem absorbiert wird. Das steht keineswegs mit einer weiter oben gemachten Äußerung im Gegensatz, wonach bei einer bestimmten Kalkankfangskonzentration diese wohl bei dem Betrag der Kohlensäurezunahme mitzusprechen hat, daß aber im übrigen die Kohlensäurekurve von der Kalkkonzentration unabhängig ist. Dies gilt auch für den Verlauf der Säurekurven im großen in den oberen und unteren Lagen einer größeren Kalklösung (vgl. Diagr. 6), im kleinen macht sich aber der Einfluß der  $\text{CO}_2$ -Konzentration geltend.

#### b) An verschiedenen Stellen derselben Schicht

In einer Porzellanschale von 25 cm Durchmesser wurde von oben kalkhaltiges Rostocker Leitungswasser erwärmt. Dabei stellte sich heraus, daß der Kalkgehalt im Randgebiet stets größer als in der Mittelpartie war, doch konnte jene Gesetzmäßigkeit zwischen Kalkkonzentration und Kohlensäuremenge, wie sie sich in verschiedenen Schichten einer größeren kalkhaltigen Lösung zeigte, nur teilweise erkannt werden. Wie bei der Erwärmung von unten treten nämlich Strömungen auf, aber nicht wie dort in vertikalem, sondern in horizontalem Sinne. Diese verwischen die theoretisch zu erwartenden Erscheinungen.

### B) Das Verhalten der Kohlensäure beim Schütteln von kohlensäurehaltigem Wasser. — Adsorption

Wie oben auseinandergesetzt wurde, nimmt bei der Temperaturerhöhung auf etwa  $30^\circ$  der Kohlensäuregehalt des destillierten und kalkhaltigen Wassers ab, um allerdings bei Beibehaltung der genannten Temperatur wieder zuzunehmen.

Auch durch Schütteln einer Kohlensäurelösung kann deren Gehalt an Kohlensäure leicht abnehmen. SCHÜRMANN a. a. O. bezeichnet diesen Faktor als Durchlüftung.

Destilliertes Wasser von einem Kohlensäuregehalt von 0,572 mg in 100 ccm besaß nach einminutigem Schütteln nur noch 0,44 mg. Die Temperatur hatte sich dabei von 11 auf  $13,2^\circ$  erhöht (Versuch 58).

Um nun einwandfreie Resultate zu erhalten, mußte der Temperaturfaktor ausgeschaltet werden. Die Ergebnisse eines solchen, mit kalkhaltigem Wasser angestellten Schüttelversuches zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 12

Zeit des Schüttelns in Minuten	Temp.	$\text{CO}_2$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	$\text{CO}_2$ -Gehalt
0	$12^\circ$	15,18	3,82
1	$12^\circ$	14,28	3,16
7	$12^\circ$	14,22	2,86
10	$12^\circ$	14,34	2,06
12	$12^\circ$	14,46	1,62

Innerhalb 12 Minuten ist der Kohlensäuregehalt auf 42,4 % gesunken. Wollen wir nun auch die Temperatur bei diesen Prozessen berücksichtigen, so müssen wir uns vergewissern, um wie viel sich bewegtes Wasser in einer bestimmten Zeit erwärmt.

#### Temperaturzunahme in fließendem Wasser

Ich ließ Rostocker Leitungswasser über eine 4 m lange schiefe Ebene bei einer Lufttemperatur von 18° fließen. Dies wiederholte ich zwanzigmal, d. h. das Wasser hat eine Strecke von 80 m durchflossen. Innerhalb 80 Minuten erwärmte es sich auf der unter 15° geneigten schiefen Ebene von 14 auf 15°.

#### Temperaturzunahme in geschütteltem Wasser

Viel bedeutender ist die Temperaturzunahme in geschütteltem Wasser. 1 l Rostocker Wasser wurde in einem Kolben heftig geschüttelt:

Tabelle 13

Temperatur		Nach Schütteln (in Minuten)
Luft	Wasser	
18°	11°	0
18°	12,3°	1/2
18°	13,2°	1,5
18°	15°	3,5
18°	16,5°	6,5

Bei einem anderen Versuch erwärmten sich 2 l Rostocker Leitungswasser bei einer Zimmertemperatur von 15° innerhalb 6,5 Minuten von 7,8 auf 15°. Bei einem 3. Versuch wurde dasselbe 3 Minuten geschüttelt, wobei es sich bei Zimmertemperatur von 6 auf 14,5° erwärmte. Hierbei ging der Gehalt an freier Kohlensäure von 1,32 mg in 100 ccm auf 0,88 mg herab.

#### Temperaturzunahme bei tröpfelndem Wasser

Ich ließ kalkhaltiges Wasser mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 28,8 mg in 100 ccm und einer Kohlensäurekonzentration von 12,98 mg in 100 ccm bei einer Lufttemperatur von 18° 1-, 2-, 3- usw. mal eine Luftstrecke von 5 m passieren. Nach dem 7. Fall, d. h. nach Zurücklegung einer Strecke von 35 m hatte sich das Wasser von 13 auf 16° erwärmt. Hierbei war die Kohlensäure auf 0,88, der Kalk auf 27,12 mg heruntergegangen.

Alle diese Versuche kommen auf dasselbe heraus, nämlich auf das Durcheinandermengen der einzelnen Wasserteile bzw. auf eine Vergrößerung der Oberfläche durch Tropfenbildung. Je größer die dabei erreichten Beträge sind, um so bedeutender ist auch die Kohlensäureabgabe; denn erstens kommen in der Zeiteinheit größere Wassermengen mit der Luft in Berührung, und zweitens erwärmen sie sich auf diese Weise schneller als in ruhigem Zustand.

Daher ist bei fließendem Wasser die Temperaturerhöhung und die Kohlensäureverdunstung geringer als bei geschütteltem oder tropfendem Wasser (bzw. Kalklösung).

Es sei im Zusammenhang dieser Besprechungen darauf hingewiesen, daß die Kohlensäure auch durch Einleiten eines entcarbonisierten Luftstromes aus kohlensäurehaltigem Wasser ausgetrieben werden kann. Da diese längst bekannte Tatsache für uns ohne Bedeutung ist, halten wir uns nicht länger bei ihr auf. Viel wichtiger ist die

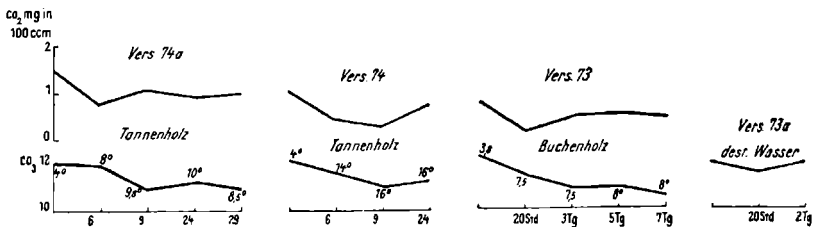
absorbierende und adsorbierende Tätigkeit

einiger Stoffe gegenüber der Kohlensäure. So wirkt z. B. Kalilauge, welche sich in einem Exsikkator unter einer Lösung von Kohlensäure befindet, stark absorbierend. Ähnlich verhalten sich Holzkohle, Silikate, Phosphate und Borate auf das Gas. Dabei nimmt nach den Untersuchungen von HUNTER<sup>1)</sup> die Adsorption durch Druck bei konstanter Temperatur zu, nach KAYSER<sup>2)</sup> mit der Temperatur ab (vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Ch., S. 636).

Uns interessiert hier die Frage, ob die im Wasser vorhandenen Gegenstände imstande sind, Kohlensäure zu adsorbieren.

### a) Stehendes Wasser

Nach SPRING<sup>3)</sup> ist Sand in der Lage, die in Wasser gelösten Gase zu adsorbieren, wodurch das Absinken der Quarzkörnchen verzögert wird. Je feiner dieselben sind, um so stärker ist die Adsorptionswirkung.



Diagr. 8

Ähnlich wie Quarzpartikel verhalten sich auch andere Gegenstände. Ich brachte Buchenholzstückchen in eine Lösung von Rostocker Leitungswasser und tat dasselbe zur Kontrolle mit destilliertem Wasser. Nach kurzer Zeit stiegen in dem ersteren eine Menge Blasen auf, welche sich an den Holzstückchen festsetzten. Viel langsamer geht dies bei dem destillierten Wasser vor sich. Sobald die Blasen verschwinden, sinken die Holzstücke zu Boden. Dies dauert beim destillierten Wasser entsprechend länger. Die Erklärung für das verschiedene Verhalten ist einfach: Das letztere enthält weniger Kohlensäure als kalkhaltiges Rostocker Wasser, welches nun seinerseits die Kohlensäure rascher abgibt, da es mit dieser Säure übersättigt ist. Es handelt sich aber dabei wohl kaum um eine aktive Adsorptionstätigkeit von seiten des Holzes, sondern dieses nimmt nur die entweichende Kohlensäure auf,

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. Bd. 9. 1871.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. Bd. 12. 1881.

<sup>3)</sup> W. SPRING, Procès verbanse, Soc. Géol. Belge. Brüssel, Bd. 17. 1903. P. EURENBERG, Die Bodenkolloide, S. 84. 1922.

wie dies wohl auch für die Quarzteilchen, von denen oben die Rede war, gilt. Dies geht daraus hervor, daß die Kohlensäureabnahmekurven (vgl. Diagr. 8, Kurven 73, 73a, 74, 74a) gegenüber den früher (A 2b bis A 2b'') kennengelernten nichts Besonderes zeigen, sich auch in gradueller Beziehung nicht von ihnen unterscheiden.

Wie Holz wirken auch aus Kalklösung ausgeschiedene Kalkteilchen. In einem hohen Glaszylinder ließ ich Rostocker Leitungswasser verdunsten und entnahm zu bestimmten Zeiten eine Probe zur Untersuchung. Hierbei entstand ein Wechsel von kalkhaltigen und kalkfreien Ringen, welche dadurch zustande gekommen waren, daß sich während der langsamen Verdunstung etwas Kalk ausschied, aber während der Probeentnahme nicht. Einen solchen Zylinder füllte ich nach Ablauf des uns hier nicht interessierenden Versuches mit Rostocker Wasser (Kohlensäuregehalt: 1,9 mg in 100 ccm). Bereits nach ganz kurzer Zeit setzten sich Gasblasen an den Kalkringen an, während die kalkfreien Partien nichts adsorbierten.

Mit einer ähnlichen Adsorptionerscheinung hängt nun auch offenbar das Folgende zusammen:

Es zeigt sich, daß der aus einer heißen Kalklösung ausgeschiedene Kalk nicht alkalisch reagiert nach der Abkühlung. Beim erneuten Erhitzen tut er dies aber. Offenbar nimmt er bei der Temperaturabnahme Kohlensäure aus der Luft auf, die er aber bei der Temperaturzunahme wieder verliert. Auffallend ist, daß der beim Stehenlassen einer gewöhnlichen, wenig konzentrierten Kalklösung (Rostocker Leitungswasser) ausgefällte Kalk (die Versuche wurden in Uhrgläschen vorgenommen) nach Zugabe von dest. Wasser am Rande alkalische Reaktion zeigt, hingegen nach der Mitte zu nicht. Auskristallisiertes Natriumcarbonat (1/10 n) reagiert sofort an allen Teilen alkalisch. Ich kann mir die Erscheinung, welche der in einem Uhrgläschen ausgeschiedene Kalk zeigt, nur so erklären, daß zuerst der Kalk des Randgebietes auch Kohlensäure adsorbiert, welche aber die sich nach der Mitte hinziehende und verdunstende Lösung mitnimmt und auf die in der Mitte sich ausscheidenden Kalkpartikelchen überträgt. Dabei mag vielleicht die geringere Größe der letzteren gegenüber den zuerst gebildeten kristallinen Körpern eine Rolle spielen.

Merkwürdigerweise reagiert der beim Einleiten von Kohlensäure in Kalziumhydroxyd entstandene Kalk alkalisch. Hier ist der Kalk amorph im Gegensatz zu dem aus heißer Lösung ausgeschiedenen Kalk. PETTENKOFER<sup>1)</sup> glaubt, daß nur der amorphe Kalk alkalisch reagiert, was jedoch nicht der Fall ist; denn bringt man etwas fein gepulverten Kalkspat in ausgekochtes destilliertes Wasser, so tritt sofort alkalische Reaktion ein. Diese verschwindet aber nach einiger Zeit, weil der Kalk Kohlensäure aus dem Wasser aufnimmt, welche ihrerseits aus der Luft stammt.

#### b) Bewegtes Wasser

Lassen wir destilliertes Wasser durch ein mit Ziegelsteinstücken

<sup>1)</sup> KRAUT-GMELIN, Handb. f. anorg. Ch., S. 327 u. 331.

gefülltes, senkrecht stehendes, 1 m langes Rohr tropfen, so verliert es den größten Teil seiner Kohlensäure (die in diesem Fall künstlich zugesetzt war). Da ein Teil auch an die Luft abgegeben wird, so mußte ich, um einigermaßen sichere Zahlen für die durch die Ziegelsteine hervorgerufene Adsorption zu erhalten, das kohlenstoffhaltige Wasser durch eine 1 m lange Luftsäule tröpfeln lassen. Im letzteren Fall verliert dieses bei 4°  $8,36 - 1,3 = 7,06$  mg Kohlensäure in 100 ccm Wasser, bei Anwendung von Ziegelsteinen hingegen  $8,36 - 0,968 = 7,392$  mg. Hier- von gehen 7,06 ab, so daß von den Ziegelsteinen 0,332 mg innerhalb einer halben Stunde adsorbiert werden.

Ähnliche Resultate erhielt ich mit Laub oder Kalktuffstücken als Adsorbens, während dichter Kalkstein oder glatt polierte Granite nicht oder ganz verschwindend adsorbierend wirkten. Diese Erscheinungen werden uns noch später zu beschäftigen haben.

### c) Kohlensäureabnahme durch physiologische Tätigkeit

Verschiedene submerse Pflanzen sind in der Lage, die im Wasser befindliche freie Kohlensäure zu assimilieren. Hierauf habe ich später noch eingehend zurückzukommen.

Hier sei nur der folgende Versuch erwähnt: In einem hohen Stand- zylinder (35 cm hoch) wurde Rostocker Leitungswasser, welches vorher 14 Tage gestanden hatte, längere Zeit sich selbst überlassen. Es war mit einem Bogen Papier lose bedeckt.

Tabelle 14

Temperatur	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> -Gehalt	Versuchsdauer
8,3°	1,32	12,3	
12,2°	0,924	12,24 (oben)	10 Tage
12,2°	0,924	12,24 (unten)	

Nach Ablauf von 18 Tagen hatte sich ein Algenüberzug gebildet, der aus mikroskopisch kleinen Algen bestand:

Temp. 15,8°	CO <sub>2</sub> 0,0	CO <sub>3</sub> 9,3	24 Tage
-------------	---------------------	---------------------	---------

Der dünne Überzug von mikroskopisch kleinen Algen hat einen raschen Abfall des Kalkgehaltes im Wasser zur Folge. Die Kohlen- säure geht auf 0,0 herunter, da die Pflanzen dieselbe zur Assimilation benötigen.

## Sauerstoff

### A) Das Verhalten des Sauerstoffs bei Abwesenheit organischer Stoffe

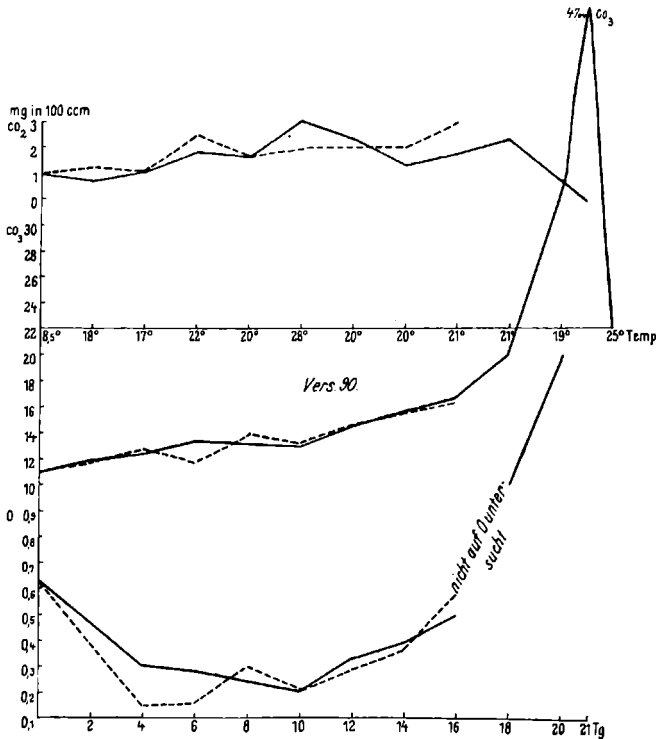
Ich schiebe an dieser Stelle die Besprechung des Sauerstoffs ein, da sein Verhältnis zur Kohlensäure von gewisser Bedeutung ist. Be- stimmt wurde das Gas nach der Methode von L. F. WINKLER<sup>1)</sup>, welche sehr genaue Resultate liefert.

<sup>1)</sup> F. P. TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Ch. II. Bd. 1907.

Der Sauerstoff ist in Wasser weit weniger als Kohlensäure absorbierbar. 1 l Wasser absorbiert bei 760 mm Druck aus der Luft in ccm:

bei	0°	10,01 ccm = 0,0071 g
»	6°	8,28 » = 0,0058 »
»	9,18°	7,90 » = 0,00505 »
»	13,70°	7,14 » = 0,00501 »
»	16,83°	6,84 » = 0,0047 »
»	23,64°	5,99 » = 0,00419 »
»	24,24°	5,92 » = 0,00414 »

Um die Frage zu prüfen, wie sich der Sauerstoff bei Erwärmen einer kalkhaltigen Lösung und längerer Beibehaltung der einmal erreichten Temperatur verhält, wurde Rostocker Leitungswasser in einem hohen Standzylinder von oben mehrere Tage erwärmt und auf seinen



Diagr. 9

Gehalt an Sauerstoff, daneben auch auf Kohlensäure und Kalk alle zwei Tage untersucht. Diagr. 9 und Tabelle 15 sollen die sich dabei ergebenden Verhältnisse wiedergeben. Auf dem Diagr. beziehen sich die gestrichelten Linien auf die unteren Wasserpartien, die ausgezogenen Kurven auf die oberen.

Tabelle 15

Temp.	O-Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	Kalkgehalt CO <sub>3</sub>	Zeit d. Er- wärmung	
8,5	0,64	1,056	10,98		(Versuch 90)
18	0,47	0,792	12,0	2 Tage	(oben)
9	0,39	1,32	12,0	2 »	(unten)
17	0,31	1,10	12,54	4 »	(oben)
10	0,155	1,10	12,84	4 »	(unten)
22	0,29	1,892	13,50	6 »	(oben)
10	0,17	2,596	11,76	6 »	(unten)
20	0,25	1,716	13,32	8 »	(oben)
10,5	0,31	1,804	13,92	8 »	(unten)
28	0,21	3,08	13,14	10 »	(oben)
11,4	0,22	1,98	13,50	10 »	(unten)
20	0,34	2,508	14,70	12 »	(oben)
10	0,30	2,2	14,70	12 »	(unten)
21	0,39	1,48	15,78	14 »	(oben)
11	0,37	2,112	15,6	14 »	(unten)
22	0,50	2,992	16,92	16 »	(oben)
11	0,59	1,848	16,56	16 »	(unten)
17-18,5	—	2,464	20,16	18 »	Umgießen in e. Porzellanschale
19	1,1	0,792	32,82	20 »	
20	—	0,0	47,04	21 »	

Sehen wir uns die Sauerstoffkurve genauer an, so beobachten wir ein anfängliches steiles, dann flacheres Abfallen und schließlich einen Anstieg. Dies sind dieselben Verhältnisse, wie wir sie von der Kohlensäure her kennen. Doch ist mehr Zeit zur Anfangsevasion nötig, als bei der letzteren. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die Carbonatlösung gegenüber dem Sauerstoff stärker absorbierend als gegenüber der Säure wirkt.

Da nun die Kohlensäure- und Sauerstoffkurven spiegelbildlich verlaufen, so könnte man an irgend einen inneren Zusammenhang zwischen Zu- und Abnahme der beiden Gase denken, so daß mit der Abnahme des Sauerstoffs eine Zunahme der Kohlensäure kausal verbunden wäre. Wie wir weiter unten sehen werden, wird für den spiegelbildlichen Verlauf der beiden Kurven, welche sich auf die Verhältnisse in der Natur beziehen, tatsächlich ein solcher Zusammenhang angenommen. Dort macht man für die Zunahme der Kohlensäure zu bestimmten Jahreszeiten die Oxydation organischer Stoffe durch den Sauerstoff verantwortlich. Dieser muß natürlich entsprechend abnehmen. Es sei gleich betont, daß bei dem vorliegenden Versuch ein proportionales Ab- und Zunehmen der Kohlensäure und des Sauerstoffs nicht besteht.

Ohne weiteres sind nun solche Oxydationen organischer Stoffe bei unserem Versuch mit Rostocker Leitungswasser nicht von der Hand zu weisen. Läßt man solches einige Zeit — manchmal genügt ein Tag — stehen, so trübt es sich. Zuerst dachte ich an Kalkpartikelchen, überzeugte mich aber davon, daß sich die Suspension aus kleinen Quarz- und Pflanzenteilchen und Diatomeenschälchen zusammensetzt. Bei Zugabe von Salzsäure löst sich die Suspension nicht auf, sondern ballt sich nach einiger Zeit zusammen (Einfluß des Elektrolyten).



Wären nun solche Oxydationsvorgänge, hervorgerufen durch Mikroorganismen, im Spiel, so müßten wir bei Anwendung reinen Wassers einen Anstieg der Kohlensäurekurve vermissen, denn da sind ja keine organischen Bestandteile vorhanden. Doch lehren die Versuche 91 und 92 (S. 735 u. 736), bei denen destilliertes Wasser von unten und oben erwärmt wurde, das Gegenteil. Der Kurvenanstieg ist hier ein viel steilerer als bei dem Rostocker Leitungswasser. Es kann mithin eine Oxydation organischer Stoffe nicht in Frage kommen.

Wir haben die Sauerstoffzunahme bei der Erwärmung Rostocker Leitungswassers auf eine ganz andere Ursache zurückzuführen. Daß sie nicht etwa wie bei der Kohlensäure, welche ja auch bei der Erwärmung desselben Wassers von oben oder unten zunahm, auf der absorbierenden Tätigkeit des Wassers selbst beruht, davon überzeugt der Verlauf der folgenden Versuche. In einer geräumigen Porzellanschale wurde destilliertes Wasser einmal von oben, das andere Mal von unten erwärmt (Vers. 101 u. 102).

Tabelle 16

Temperatur	O-Gehalt (mg in 100 ccm)	Dauer der Erwärmung	
10,5°	1,05	(Erwärmung von unten)	(Vers. 102)
29°	0,70	24 Stunden	
29°	0,72	2 Tage	
24°	0,85	3 »	
26°	0,73	5 »	
27°	0,70	7 »	
11°	1,04	(Erwärmung von oben)	(Vers. 101)
20°	0,88	24 Stunden	
19,5°	0,85	2 Tage	
22°	0,85	4 »	

Die Tabelle zeigt deutlich, daß bei der Erwärmung, selbst wenn diese tagelang dauert, kein Sauerstoff aufgenommen wird. Es findet im Gegenteil eine Evasion bis zu einem bestimmten Grad statt. Hieraus geht aber hervor, daß die starke Sauerstoffaufnahme, welche wir bei der Erwärmung des Rostocker Leitungswassers kennenlernten, und welche mit zunehmender Kalkkonzentration stieg, mit der letzteren in Zusammenhang steht.

Dafür spricht schon der parallele Verlauf der Kalkkonzentrations- und der Sauerstofflinie nach der anfänglichen Evasion des Sauerstoffs (vgl. Kurve 90 auf Diagramm 9). Es verhält sich also dieser in einer Kalklösung ganz anders als die Kohlensäure. Während diese bei der gleichmäßigen Erwärmung durch das Wasser selbst absorbiert wird, wofür die Versuche mit von unten und oben erwärmtem destilliertem Wasser sprechen, beruht die Zunahme des Sauerstoffs bei der Erwärmung von Rostocker Leitungswasser auf der Absorption durch das im Wasser gelöste Salz. Hierbei stehen Konzentration und Sauerstoffabsorption in einem bestimmten direkten Verhältnis. Bei den Versuchen mit Leitungswasser (Erwärmung von oben in einem hohen Standzylinder) sahen wir, daß sich Konzentration des Kalkes und der Kohlensäure in der oberen und unteren Wasserschicht umgekehrt verhielten.

## B) Das Verhalten des Sauerstoffs bei Anwesenheit organischer Stoffe

In stagnierenden Gewässern mit schlammigem Untergrund ist der Kohlensäuregehalt zu bestimmten Jahreszeiten ein recht hoher, was mit der Oxydation der Kohlenstoffverbindungen durch den im Wasser vorhandenen Sauerstoff in Verbindung gebracht wird. Eine bedeutende Rolle soll dabei das Plankton spielen. Um nun die Hypothese von der Oxydation der organischen Massen durch den im Wasser gelösten Sauerstoff und die damit in Zusammenhang stehende Anreicherung der Kohlensäure in den Bodenschichten gewisser Seen zur Stagnationszeit auf eine feste Basis zu stellen, habe ich verschiedene Versuche angestellt.

Bei den Versuchen kam es mir auch darauf an, den quantitativen Einfluß der Mikroorganismen bei der Kohlensäurebildung und dem entsprechenden Sauerstoffschwund festzustellen. Dazu war es nötig, die Mikroorganismen in einem Falle ganz, im zweiten Falle teilweise und im dritten Falle überhaupt nicht auszuschalten.

Die benutzte Apparatur war die folgende: Eine dickwandige, etwa 4 l fassende Flasche wurde durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung wurde ein zweifach gebogenes Glasrohr mit Quecksilber, durch die andere eine fast bis auf den Boden des Gefäßes reichende Röhre gesteckt. Dann wurde derselbe mit Warnowschlamm bedeckt und Wasser darüber geschüttet. Am Manometer konnten die Druckschwankungen abgelesen werden, mit Hilfe des langen Glasrohres wurden die Wasserproben entnommen.

Bei dem ersten Versuch hatte ich den Warnowschlamm bei 100° getrocknet und dann am Saugfilter mit destilliertem Wasser lange Zeit ausgewaschen. Der Schlamm war also vorher nicht entkalkt worden. Daß die Mikroorganismen innerhalb der ersten 25 Tage nicht mehr tätig waren, beweist die folgende Tabelle:

Tabelle 17

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> -Gehalt (mg in 100 cem)	O-Gehalt	Dauer d. Versuchs
14°	1,1	—	1,0	
13°	0,88	?	0,84	2 Tage
15,8°	0,88	2,1	0,67	12 »
18,5°	1,1	2,22	0,69	25 »
17,0°	1,672	1,62	0,627	38 »

Während der ersten 25 Tage bleibt der Kohlensäuregehalt ungefähr derselbe, es können mithin irgendwelche Umsetzungen innerhalb des Schlammes nicht stattgefunden haben. Bei der Sauerstoffabnahme ist zu bedenken, daß das Wasser von vornherein etwas mit Sauerstoff übersättigt war, daß sich fernerhin die Temperatur während des Versuches erhöht hat. Derselbe zeigt uns, daß autolytische Prozesse bei der Schlammverwesung, wenigstens bei vorliegendem Versuch, nicht in Frage kommen. Die am 38. Tage konstatierte CO<sub>2</sub>-Zunahme, die übrigens sehr gering ist, hängt vielleicht damit zusammen, daß Mikroorganismen in das Wasser bei der Probeentnahme geraten sind.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zu unserem Versuch mit dem Warnowschlamm zurück. Das Resultat desselben zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 20

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt	O-Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Gehalt	Dauer d. Versuchs
12°	2,112	0,29	13,92	
12,8°	2,772	0,15	12,54	3 Tage
12,5°	3,608	0,21	12,18	12 »
15,8°	3,828	0,14	12,48	26 »
18,5°	3,124	0,23	12,54	38 »
17°	3,3	0,235	12,12	51 »
17°	3,52	?	12,0	55 »

Vergleichen wir diese Zahlen mit denen des zweiten Versuches (S. 757) so sehen wir, daß der Anfangskohlensäuregehalt bei dem letzten Versuch ein höherer, der Sauerstoffgehalt hingegen ein niedrigerer als dort ist. Es hängt dies damit zusammen, daß das zum letzten Versuch benutzte Warnowwasser bereits vor dem Versuch unter dem Einfluß des verwesenden Schlammes gestanden hatte. Versuchen wir nun die Kohlensäurezunahme mit der Sauerstoffabnahme in Beziehung zu setzen. Bei der Untersuchung am 26. Tag zeigt sich, daß die Kohlensäure um 1,716 mg pro 100 ccm zugenommen hat. Dem müßte eine Sauerstoffabnahme von 1,24 mg entsprechen. Dies ist aber nicht der Fall. Sie beträgt nur 0,15 mg. Daran kann nicht der Umstand schuld sein, daß sich über dem Wasser (zwischen Oberfläche und Flaschenverschluß) Luft befindet, welche den Sauerstoffschwund kompensiert. Gewiß wird der geringe Luftraum nicht ganz ohne Einfluß sein, doch sind die Differenzen zwischen der erwarteten und eingetretenen Sauerstoffabnahme zu groß, um sie durch den genannten Umstand genügend erklären zu können. Wenn wirklich eine Kompensation in Betracht käme, so müßten sich die während des Versuches eintretenden Sauerstoffmengen gleich bleiben. Diese schwanken aber sehr, wenn auch nach 12 und 38 Tagen die gleiche Konzentration festzustellen ist wie zu Anfang. Wir müssen auch bei dem letzten Versuch annehmen, daß vor allem anaerobe Bakterien die Kohlensäurezunahme bedingen.

Merkwürdig sind nun die Schwankungen des Sauerstoffs. Er nimmt einmal ab und dann wieder zu. Es müssen wohl irgendwelche Mikroorganismen im Spiele sein, welche Sauerstoff produzieren.

Neben der Kohlensäure müssen nun noch andere Gase gebildet werden. Durch die Untersuchungen VAN TRIEGHEM's<sup>1)</sup>, TAPPEINER's<sup>2)</sup>, HOPPE-SEYLER's<sup>3)</sup> und vor allem OMELIANSKI's<sup>4)</sup> wissen wir, daß bei der durch Mikroorganismen bedingten Zellulosegärung außer Kohlensäure und Fettsäuren auch Methan (*Bact. cellulosa methanica* OMEL.) und Wasserstoff (*Bact. cellulosa hydrogenica* OMEL.) entstehen. Kohlen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. Bd. 88. 1879.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 1883.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 1889.

<sup>4)</sup> W. OMELIANSKI, D. Zellulosegärung, LAFAR's Handb. d. techn. Mykologie. Bd. 3. 1905.

Bei dem zweiten Versuch wurde nur ein Teil der Mikroorganismen getötet, und zwar dadurch, daß der nicht getrocknete Schlamm mit sehr verdünnter Salzsäure einige Zeit unter Erwärmung behandelt wurde. Daß wirklich noch mikroorganisches Leben vorhanden sein mußte, beweist die während des Versuches eingetretene Zunahme der Kohlensäure:

Tabelle 18

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	O-Gehalt (ccm)	Dauer d. Versuchs
14°	1,1	1,01	
13°	1,452	0,94	2 Tage
15,8°	1,892	0,71	12 »
18,5°	2,068	0,607	25 »
—	—	0,650	38 »

Vergleichen wir dieses Resultat mit demjenigen des vorhergehenden Versuches, so fällt uns die Zunahme der Kohlensäure auf, die nach 25 Tagen auf etwa das Doppelte gestiegen ist. Doch stimmt die Sauerstoffabnahme ungefähr mit derjenigen des ersten Versuches überein, wenn auch nach 25 Tagen im vorliegenden Fall etwas weniger Sauerstoff vorhanden ist als dort. Hieraus geht aber hervor, daß die Oxydation der Kohlenstoffverbindungen nicht (wenigstens nicht zum allergrößten Teil) auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffs vor sich gegangen ist. Vielmehr müssen wir dieselbe auf die Wirkung anaerober Bakterien zurückführen, welche den Sauerstoff aus den organischen Stoffen nehmen. Ob hierbei *Bacillus cellulosa methanicus* OMELANSKI und *Bac. cellulosa hydrogenicus* OMELANSKI in Frage kommen, welche ja die hauptsächlichsten Vertreter der Zellulosevergärung sind, weiß ich nicht.

Bei dem dritten Versuch benutzte ich den natürlichen Warnow-schlamm ohne irgendwelche Vorbehandlung mit Säure. Schnecken und andere sichtbare Organismen entfernte ich. Es sind aber doch, wie ich während des Versuches sehen konnte, einige Milben und *Choretralarven* zurückgeblieben. Daß diese natürlich den Ausfall der Resultate beeinträchtigen mußten, ist klar. Hiervon soll ein recht grober Versuch mit Schnecken Zeugnis ablegen. Zu 1/2 l Rostocker Leitungswasser brachte ich zwei Exemplare von *Vivipara fasciata* MÜLL., außerdem 3 jüngere Tiere dieser Art und eine erwachsene *Planorbis cornu* L. Das Wasser stand bis zu dem Korken, welcher das Gefäß fest verschloß.

Tabelle 19

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt	O-Gehalt	CO <sub>2</sub> -Gehalt	Dauer d. Versuchs
		(mg in 100 ccm)		
7°	1,716	0,30	11,76	
11,8°	2,728	0,039	12,78	21 Stunden

Innerhalb 21 Stunden haben die Schnecken durch Assimilation eine bedeutende Menge Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs produziert. Nebenbei sei bemerkt, daß dieses Resultat auch vom biologischen Standpunkt aus interessant ist, als die benutzten Schnecken Lungenatmer sind und trotzdem den im Wasser gelösten Sauerstoff zur Assimilation benötigen können.

säure und Methan bilden sich nach TAPPEINER ebenfalls aus Eiweißstoffen; diese selbst geben Veranlassung zur Bildung von Schwefelwasserstoff.

Daß auch bei unseren Versuchen solche Gase auftreten müssen, beweist das Verhalten des Manometers. Dieses wurde nach der 3. Untersuchung während des letzten Versuches alle 24 Stunden beobachtet. Dabei stellte sich heraus, daß es innerhalb der ersten 24 Stunden stieg, dann während 3 Tagen wieder fiel, um während der letzten 2 Tage von neuem zu steigen.

Diese Tatsache hängt sicher mit der Tätigkeit der verschiedenen und in verschiedener Richtung wirkenden Bakterien zusammen. Nehmen wir an, es entstände bei der Zellulosegärung Methan. Da dieses nur in geringem Maße vom Wasser absorbiert wird, so muß natürlich der Gasdruck steigen. Zu gleicher Zeit bildet sich aus den Eiweißstoffen Schwefelwasserstoff, welcher nach WINOGRADSKY in Schwefel und Wasser umgesetzt wird. Der erstere kann in Schwefelsäure umgewandelt werden, welche sich mit dem Kalk zu Gips verbindet. Hierbei muß Kohlensäure frei werden. Da Schwefelwasserstoff sehr leicht vom Wasser absorbiert wird, ebenso die Kohlensäure, so werden diese den Gasdruck nicht erhöhen. Nun wirkt das Methan wieder auf den Gips unter Bildung von Kalk und Schwefelwasserstoff, weshalb nach dem Gesagten nun der Gasdruck wieder abnehmen muß. Dieses Wechselspiel muß auf den Manometerstand einen gewissen Einfluß ausüben.

Ganz anders fallen die Resultate aus, wenn wir den Schlamm in ständiger Berührung mit der Luft lassen. In einen hohen Standzylinder von 35 cm Höhe brachte ich entkalkten und mit destilliertem Wasser gründlichst ausgewaschenen Warnowschlamm, auf den Wasser bis 30 cm Höhe gegossen wurde (Rostocker Leitungswasser). Da mir nebenbei von Interesse war, ob sich eine Schichtung der Gase einstellen würde, so untersuchte ich jedesmal die unteren und oberen Wasserpartien:

Tabelle 21

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt	O-Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Gehalt	Dauer des Versuchs
10°	1,012	0,34	12,24	D. Apparat war mittags den Sonnenstrahlen ausgesetzt
12,5°	1,628	0,28	10,86	
12,3°	1,36	0,20	10,5 (unten)	8 Tage
12°	1,452	0,42	10,2 (oben)	17 »
12°	0,528	0,46	10,5 (unten)	
15,8°	0,88	0,34	10,8 (oben)	31 »
15,8°	0,44	0,31	10,7 (unten)	
19°	0,66	0,39	10,5 (oben)	44 »
19°	0,748	0,29	10,56 (unten)	

Es ist zu betonen, daß der Apparat nachmittags den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, daß sich aber die in der Tabelle angegebenen Sauerstoffzahlen auf Untersuchungen beziehen, welche morgens ausgeführt wurden. Infolgedessen stimmen sie nicht ganz genau zu den entsprechenden Temperaturen. Sie weichen aber wenig von den Daten ab, welche Untersuchungen an Rostocker Wasser ohne Schlammzusatz

ergaben. Apparat und Sonnenbestrahlung waren dieselben wie bei dem vorliegenden Versuch. Wir können infolgedessen sagen, daß irgendwelche Beziehungen zwischen Sauerstoff und Schlammumsetzung hier nicht festzustellen sind.

Dasselbe gilt auch von der Kohlensäure, welche eine ganz normale Evasion zeigt, während bei den Versuchen mit dem in Flaschen eingeschlossenen Schlamm und Wasser eine Säurezunahme eintrat.

Wenn wir die angestellten Versuche mit den Verhältnissen in der Natur vergleichen, so stellen sich verschiedene Unterschiede ein. Hierbei sehen wir von dem letzten Versuch ab, bei welchem gar keine Ähnlichkeit mit etwas tieferen Seen vorhanden ist, weil bei diesen nur die obersten Schichten von der Sonne stark bestrahlt werden, während bei dem letzten Versuch das ganze Versuchsglas den Strahlen ausgesetzt war. Der Hauptunterschied zwischen den anderen Versuchen und den Verhältnissen in Seen besteht darin, daß in den Bodenwasserschichten der letzteren der Sauerstoff vollständig verschwinden kann, während dies bei den Versuchen nicht der Fall war. Es kommen Seen in Betracht, welche am Grunde eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung zeigen. Eine solche ließ sich bei den Versuchen nicht nachweisen (wenigstens nicht durch Geruch oder ein Bleisalz). Offenbar wird der in den betreffenden Seen auftretende Schwefelwasserstoff durch die am Grunde vorhandenen Sauerstoffquanten zu Schwefel oxydiert, wie dies durch WINOGRADSKY<sup>1)</sup> erwiesen wurde.

### **Das Verhalten der Kohlensäure und des Sauerstoffs in natürlichen Gewässern**

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit die bei den Laboratoriumsversuchen gewonnenen Resultate für die Verhältnisse in natürlichen vadosen Gewässern gelten. Da sich in diesen verschiedene Prozesse abspielen, welche bei den Laboratoriumsversuchen einzeln auftreten, so werden in der Natur Komplikationen vorhanden sein, welche das einheitliche Bild stören, ja es werden hierdurch Vorgänge, welche wir bei den Versuchen kennenlernten, vollständig verschleiert. Denken wir nur daran, daß durch Verwesung organischer Massen auf Kosten des Sauerstoffs Kohlensäure produziert wird, welche letztere von den Wasserpflanzen wieder in Sauerstoff umgewandelt wird. Je nach dem Überwiegen des einen oder anderen Prozesses wird mehr Sauerstoff oder mehr Kohlensäure vorhanden sein, als zu erwarten ist.

#### **A) Stehendes Gewässer**

Meine Untersuchungen an stehenden Gewässern wurden an verschiedenen Stellen ausgeführt. Zwei Untersuchungsorte befinden sich direkt bei Rostock, der erste liegt an einem für die Wasserversorgung der Stadt eingerichteten Kanal, welcher westlich der Zuckerfabrik von der Warnow abzweigt. Die Bahn nach Stralsund berührt ihn an einer Stelle.

<sup>1)</sup> Beitr. z. Morphologie u. Physiologie d. Bakterien. 1888.

Der Kanal führt fast stagnierendes Wasser, welches im Frühjahr und im Sommer von *Nymphaea alba* bedeckt ist, und das einen Wald von submersen Pflanzen enthält wie *Elodea canadensis*, *Potamogeton crispus* und *lucens*, *Ranunculus*-formen, ein Gespinst von Grünalgen. Dazwischen gedeihen *Hydrocharis morsus ranae*, *Sparganium ramosum*, *Sagittaria sagittifolia* und *Alisma plantago*. Stellenweise tritt *Lemna minor* und noch häufiger *Lemna trisulca* auf. Am Rande wuchern Binsen, *Phragmites communis* und *Equisetum palustre*. Unter der Fauna fallen vor allem ein Heer von Paludinen, Limnäen und Planorben, außerdem zahlreiche Anodonten, Sphaerien und Pisidien auf.

Der Boden besteht aus torfigen Resten (der Kanal liegt in torfigem Material) und jüngerem Schlamm, welcher teilweise eine recht bedeutende Mächtigkeit erreicht.

Die folgende Tabelle soll das Resultat der Untersuchungen des Wassers zeigen, wobei auch der Kalk berücksichtigt werden soll, obgleich er erst später besprochen wird.

Tabelle 22 (Kanal)

Temp.	Datum	Wetter	Vegetation	CO <sub>2</sub> - (mg in 100 ccm)	O-	CO <sub>3</sub> -Gehalt	
6,2°	5. IV. 24	Bedeckt, windstill	kaum tätig	1,1	0,32	12,72	
7,5°	8. IV. 24	Sonnig, Wasser leicht bewegt	do.	1,232	0,35	12,9	
7,5°	8. IV. 24	do.	do.	1,1	0,38	13,02	100 m von ob. Stelle entfernt
9,8°	23. IV. 24	Bedeckt, starker Wind	do.	1,232	0,37	12,66	2 mal. Schnee- fall gewesen. 2 Tage vorher Orkan. W. trüb
17°	27. IV. 24	Sonnig, windstill	vorgeschritten, keine Blüte	1,54	0,26	12,66	Wasser klar
15°	7. VI. 24	Sonnig, mittel- stark. S-Wind	Algen sehr zu- genommen, keine Blüte	1,32	0,364	11,4	Inkrustationen an einzelnen Pflanz. kräftig
18,5°	30. VI. 24 a)	Bedeckt, wechselnd star- ker SW-Wind	<i>Nymphaea alba</i> blüht	0,88	0,38	10,68	
[19°	30. VI. 24 b)	.		0,748	0,36	11,4	aus Wasser mit <i>Potamogeton</i> u. Algen]
19°	24. VII. 24 a)	Bedeckt, ganz schwach. Wind		0,66	0,489	9,9	Pflanzen- und Algenrasen
18,5°	24. VII. 24 b)			1,10	0,270	11,1	Pflanzenfreie Stelle

Weitere Untersuchungen mußten eingestellt werden, da der Kanal gereinigt wurde. Immerhin läßt sich erkennen, daß auf die Gesamtkohlensäure- und Sauerstoffmenge die doch recht kräftig wuchernden Pflanzen kaum von Einfluß sind. Doch ist ein solcher innerhalb der Pflanzenrasen an bestimmten Tagen (besonders am 24. VII. 24) deutlich wahrnehmbar, namentlich, wenn man die Resultate mit denen von der pflanzenfreien Stelle vergleicht.

Daß das Gesamtbild der Kohlensäure- und Sauerstoffverhältnisse kaum geändert wird, hängt mit der, wenn auch langsamen, Bewegung des Wassers zusammen.

Weitere Untersuchungen wurden an einem verlassenen Torfstich in unmittelbarer Nähe der Warnow westlich der Zuckerfabrik angestellt. Das Wasser hat eine Tiefe von 1,20 m. Die Vegetation besteht aus einem Potamogetonwald in der Mitte und einigen Equiseten am Rand. Dazu kommen *Lemna trisulca* und wenige Algen. Von Schnecken ist wenig zu sehen. Ein Abfluß nach der Warnow besteht nicht, jedoch ein ganz geringer Zufluß aus den Wiesen, welcher sich durch eine bedeutende Ausscheidung von kolloidalem Eisen auszeichnet.

Es wurden die unteren (1,20 m tief) und die oberen Wasserpartien untersucht:

Tabelle 23 (Torfstich), vgl. auch Diagr. 10

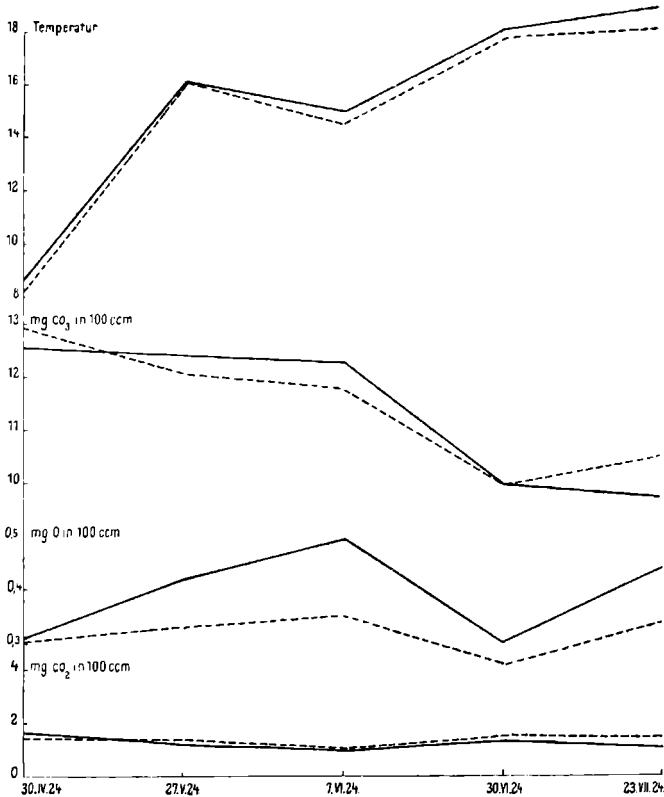
Temp.	Datum	Wetter	Vegetation	CO <sub>2</sub> - (mg in 100 ccm)	O- CO <sub>2</sub> -Gehalt	
8,8°	30. IV. 24	Kalter, mittel- starker NO, bedeckt	Untätig	1,628	0,31	12,6 (oben)
8,5°				1,54	0,28	12,9 (unten)
16,3°	27. V. 24	Sonnig	Wenig tätig	1,23	0,42	? (oben)
16,3°				1,23	0,33	12,06 (unt.) NH <sub>3</sub> deutl.
15°	7. VI. 24	Sonnig, mäßiger SO	Einige Algen, zusammenge- wehte <i>Lemna</i> , <i>Potamogeton</i>	0,88	0,494	12,3 (oben) NH <sub>3</sub> :O. SO <sub>4</sub> :O
14,5°				0,83	0,346	11,76 (unt.) W. etw. trüb. NH <sub>3</sub> :O.SO <sub>4</sub> :O
18°	30. VI. 24	Bedeckt, ziem- lich stark. SW	Vegetat. sehr zugenommen	1,32	0,303	10,02 (oben)
17,8°				1,452	0,260	10,02 (unten)
18,8°	23. VII. 22	Bedeckt, kühl		0,88	0,439	9,78 (oben)
18,05°				1,232	0,337	10,44 (unten)

Bei dieser Untersuchung ist interessant, daß der Sauerstoffgehalt in den unteren Lagen stets niedriger als in den oberen ist. Doch entspricht diesem Verhalten dasjenige der Kohlensäure nicht, welche in den oberen Partien in geringeren Mengen als in den unteren vorhanden sein müßte. Erst vom 30. Juni an tritt dieser Fall ein. Der Sauerstoff verhält sich in den einzelnen Lagen ähnlich wie bei dem Versuch S. 759, bei dem entkalkter Warnowschlamm mit Rostocker Leitungswasser in einem hohen Zylinderglas längere Zeit offen im Zimmer stand. Die Kohlensäure läßt hingegen bei dem Versuch irgendwelche Beziehungen zum Sauerstoff nicht erkennen. Das Experiment entspricht den Verhältnissen im Wasser des Torfstiches bis zum 7. VI. 24. Von da an müssen diese deshalb schon andere als beim Versuch werden, weil Pflanzen, besonders Algen, in Tätigkeit treten.

Weitere Untersuchungen stellte ich an einem kleinen See bei Sildemow südlich Rostock an. Er liegt ost-südöstlich des Gutes Sildemow und ist in die westlich der Warnowniederung aufsteigende Gelände-



erhebung, welche 40 bis 50 m hoch wird, eingesenkt. Der betreffende kleine See ist zwischen Höhen von 20 bis 25 m gelegen und hat eine NS-Länge von etwa 150 und eine Breite von etwa 60 m. Er wird als Fischteich benutzt. Seine Tiefe beträgt in den mittleren Teilen durchschnittlich 2 m, an den Ufern 0,60 bis 0,80 m.



Diagr. 10

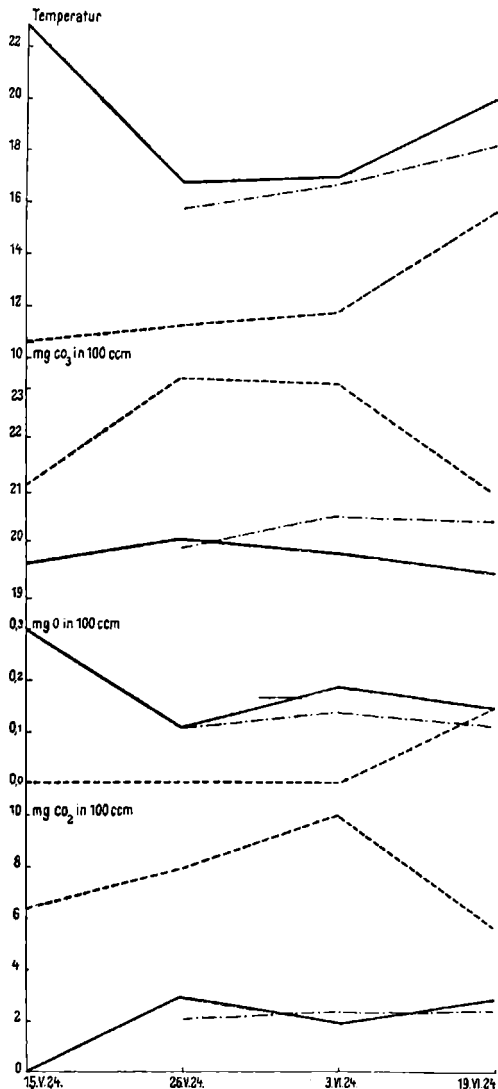
Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die oberen, die gestrichelten auf die unteren Wasserpartien.

Der See wird von Erlengebüsch eingefasst, das auf stark morastigem, stellenweise nicht begehbarem Boden wurzelt. In den Rinnsalen gedeiht *Iris pseudacorus* üppig, welche auch an den Teichrändern häufig ist. Dort zieht sich ein Gürtel von Binsen und Schilf entlang. Von anderen Pflanzen ist nur *Nymphaea alba* und *Lemma trisulca* erwähnenswert.

Die Fauna setzt sich aus Schleien, welche gezüchtet werden, *Bythinia tentaculata*, *Limnaea stagnalis*, *auricularis*, Valvaten und untergeordnet Paludinen, Teichmuscheln, Pisidien, Sphaerien und *Muscula* zusammen, welche aber zum allergrößten Teil in nichtlebendem Zustand im Schlamm vorkommen, natürlich in größeren Mengen am Rand als in der Mitte. Die Molusken finden sich sehr häufig und bilden

das Hauptkontingent der Dredgezüge. Wasserinsekten und Larven wie *Chironomus* und *Choretra* kommen in großen Mengen vor.

Zu- und Abfluß des Teiches sind sehr spärlich, das Wasser ist trüb und in den unteren Partien faulig. Die Methan- und Schwefelwasserstoffentwicklung ist in den unteren Lagen sehr lebhaft, vor allem tritt das Grubengas an den schlammigen Rändern in sehr bedeutenden Mengen auf. Emporgeschleuderte Schlammpakete mit grünem Algenbezug sind nichts Seltenes. Die Wasserfarbe ist braun. Nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge fällt die humose Substanz bei Salzsäurezusatz kolloidal aus.



Diagr. 11

Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf das Oberflächenwasser, die punktiert-gestrichelten Kurven auf die Tiefen von 1, die gestrichelten auf diejenige von 2 m in der Mitte des Sees.

Sonnig, SO-Wind	Wenig vorgeschritt.	0,0 6,292	0,317 0,023	19,68 (oben) 21,12 (2 m)	—	stark	—	} Mitte!
Sonnig, schwacher Wind	Stark vorgeschritten	2,95	0,13	20,1 (oben)	—	—	}	Mitte!
		2,02 7,92	0,11 0,0	19,86 (1 m) 23,22 (2 m)	— +	— stark		
		2,86 2,64	0,17 0,13	19,98 (oben) 20,1 (0,80)	— Spur	—		
Bewölkt, mittelstarker NO	Schilf ziemlich hoch	1,76	0,18	19,8 (oben)	Spur	—	Spur	} Mitte!
		2,112 8,888	0,13 0,0	20,52 (1 m) 23,1 (2 m)	» stark	— sehr stark	» »	
		1,76 4,488	0,15 0,23	20,1 (oben) 20,88 (1,30)	Spur »	— —	— Spur	
		2,112 1,76	0,11 0,11	20,1 (oben) 20,4 (0,80)	» »	— —	— —	} W-Seite, 5 m vom Ufer
		Sonnig, windstill	<i>Nuphar</i> und <i>Iris</i> blühen	2,64	0,14	19,38 (oben)	»	—
2,2 5,544	0,103 0,14			20,4 (1 m) 21,0 (2 m)	» stark	— —!	— —	
2,112 2,552	0,118 0,118			20,34 (oben) 22,22 (0,80)	— —	— —	— —	} Ostufer

Bei der Untersuchung konnte ich mich eines Kahnés bedienen, welchen mir Herr Gutspächter PILLMANN in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Gerne hätte ich den größeren, ebenfalls zum Gute Sildemow gehörigen See auch untersucht, doch konnte aus Fischereier Interessen ein Kahn im Mai und Juni nicht gestellt werden.

Trotz der geringen Tiefe des untersuchten Sees konnten in den verschiedenen Wasserlagen Unterschiede im Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt (auch Kalkgehalt) festgestellt werden.

Leider konnte ich meine Untersuchungen nicht fortsetzen, weil der mir zur Verfügung stehende Kahn Ende Juni entfernt wurde.

Wenn wir uns die Sauerstoffwerte, welche wir bei den verschiedenen Untersuchungen in der Warnow, am Torfstich und bei Sildemow gefunden haben, betrachten, so fällt uns auf, daß sie hinter den zu erwartenden zurückbleiben. Am nächsten kommen den theoretischen Zahlen die Werte des Oberflächenwassers am Torfstich am 27. IV. 24. und am 7. VI. 24. Wenn wir besonders den Sildemower See ins Auge fassen, so ist der Sauerstoffgehalt in den oberen, aber besonders in den unteren Lagen ein sehr niedriger. Diese Erscheinung stimmt sehr gut zu den Untersuchungsergebnissen, welche von ZUR MÜHLEN<sup>1)</sup> in kleinen Seen und HALBFASS<sup>2)</sup> in pommerschen Seen, sowie BRÖNSTED und WESENBERG-Lund<sup>3)</sup> im Furesee erzielten, wenn auch nicht der Wert 0,0 erreicht worden ist, wie er bei den Bodenschichten des Sildemower Sees im Jahre 1924 nicht selten war. Eine Übersättigung an Sauerstoff, wie sie KNAUTHE<sup>4)</sup> in einzelnen Dorfteichen nachwies, und wie sie in Söllen, welche mit algenhaltigem Wasser gefüllt sind, im Sommer auftreten (im Laboratorium läßt sich der Vorgang leicht nachahmen), konnte ich nur einmal in denjenigen Wasserpartien der Warnow nachweisen, welche ein dichtes Algengespinnst besitzen und dem Sonnenlicht ausgesetzt sind. Ähnliche Fälle führt HALBFASS in seinen Grundzügen der vergleichenden Seenkunde<sup>5)</sup> an. Auch WEITH, KNUDSEN und WOLF<sup>6)</sup> konnten große Sauerstoffmengen in Seen bestimmen. Der zuletzt genannte Autor fand 0,97 mg in 100 ccm im Schweriner See bei einer Wassertemperatur von 10,1 Grad.

In den Seen greifen rein physikalische und chemische Vorgänge dermaßen in biologische Prozesse ein, daß eine saubere Scheidung derselben nicht möglich ist. So hatten wir bei den Versuchen gesehen, daß die Evasion des Sauerstoffs bei Temperaturzunahme steigt, daß umgekehrt bei zunehmender Konzentration des Kalkes auch der Gehalt an Sauerstoff steigt. Wenn wir vielleicht auch bei den von BRÖNSTED für die Temperatur und den Sauerstoffgehalt entworfenen Kurven einige Parallelität, namentlich in der Zirkulationsperiode erkennen können, so

1) Über Sauerstoffuntersuchungen.

2) Beitrag zur Kenntnis der pommerschen Seen. PETERMANN's Mitt.; Ergänz.-Heft 1907.

3) Chemisch-physikalische Untersuchungen der dänischen Gewässer. Intern. Revue d. ges. Hydrobiol. u. Hydrographie 1912.

4) Biol. Zentral-Blatt. Bd. XVIII.

5) Verlag BORNTÄGER 1923, S. 285.

6) Chemische Analyse der wichtigsten Seen und Flüsse Mecklenburgs. 1872.

ist eine Korrelation zwischen Konzentrationssteigerung des Kalkes und Zunahme des Sauerstoffs doch nur mit größter Vorsicht anzunehmen, wenn auch natürlich eine solche Beziehung nach unseren Versuchen bestehen muß. Wir können sie aber gar nicht mehr erkennen, da, wie dies bei den von mir untersuchten stehenden Gewässern der Fall ist, die organischen, verwesenden Massen in bedeutender Menge vorhanden sind. Kommt ein besonders üppiges Pflanzen- und Tierleben hinzu, so ist ein Blick in die sich einzeln abspielenden Prozesse nicht möglich. Ihre Existenz wird aber durch die Versuchsergebnisse sichergestellt und darin liegt der Wert der Laboratoriumsversuche.

Was hier für den Sauerstoff gesagt wurde, gilt in erhöhtem Maße von der Kohlensäure. Bei dem Torfstich nimmt dieselbe von April bis Juni ständig ab, bei der Warnow konstatieren wir für dieselbe Zeit ein Gleichbleiben, ja sogar eine geringe Zunahme und im Sildemower See ein sehr starkes Anwachsen im Frühjahr. Bei dem Torfstich bin ich geneigt, die mit der Temperaturzunahme auftretende Kohlensäureabnahme auf Evasion zurückzuführen, doch geht dies bei den anderen untersuchten Gewässern nicht. Vielleicht ist man berechtigt, auch die von BRÖNSTED im März und April 1909 bei Temperaturzunahme beobachtete Kohlensäureabnahme in den Oberflächenschichten auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wenn auch gerade beim Furesee mit konzentrationsändernden Zuflüssen zu rechnen ist, worauf BRÖNSTED hinweist.

Wir hatten nun auch gezeigt, welchen Einfluß die Bewegung des Wassers auf den Kohlensäureschwund ausübt. Ich habe verschiedentlich vor und nach Stürmen Warnowwasser untersucht und stets dieselben Kohlensäuremengen gefunden. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß der Wellengang an dem Kanal kein sehr hoher ist, selbst bei starkem Sturm, weil dieser, von Norden oder Westen kommend, durch Eisenbahndämme etwas aufgehalten wird. Südwind kommt quer zur Länge des Kanals, kann also auch nicht ungehindert wirken. Es kommt also nur reiner Ostwind in Betracht für unsere Beobachtung an diesem. In einem großen See müßte eigentlich der Wind zur deutlichen, konstatierbaren Wirkung gelangen.

Ganz im Trubel der sich durchkreuzenden Prozesse geht jene Zunahme der Kohlensäure unter, welche wir bei der Erwärmung von Wasser kennenlernten. Wir erinnern uns, daß zuerst eine Abnahme eintrat, welcher eine Zunahme und dann wieder eine Abnahme folgte. Diese Vorgänge können in der Natur kaum erfaßt werden, denn sie spielen sich innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit ab. Vor allem aber werden sie durch die bei höherer Temperatur eintretende, durch Assimilations- und Verwesungsprozesse bedingte Kohlensäureproduktion vollkommen verwischt.

## B) Fließendes Wasser

Bei fließendem Wasser spielen bezüglich der Kohlensäureabgabe die Bewegung des Wassers und seine Temperaturerhöhung die Hauptrolle. Hat dasselbe Kalktuff abgesetzt, so wird durch die Adsorptionswirkung dieses Adsorbens Kohlensäure dem Wasser entzogen. Blätter und Hölzer

betätigen sich in gleicher Richtung, wie dies ja die Laboratoriumsversuche zeigten.

Als Beispiel für die Verhältnisse in der Natur gebe ich die Resultate der Untersuchung am 7. IX. 23. in einem kleinen kalkhaltigen Bächlein, welches in der Nähe von Göschweiler (südliches Baden) nach der Straße Reiseltingen-Bonndorf zu und dann bei der Schattenmühle in die Wutach fließt. Die Untersuchungsstellen sind mit Quelle, I, II, III angegeben. Auf die geologischen Verhältnisse bin ich bereits früher<sup>1)</sup> eingegangen und gebe hier zur Orientierung nur das Prof. 1.

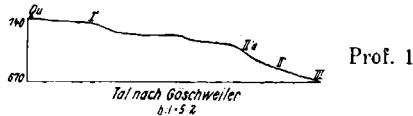


Tabelle 25

Unter- suchungs- stelle	Tempe- ratur	CO <sub>2</sub> -Menge (mg in 100 ccm)	Luft- temperatur	Zurückgelegte Strecke
Quelle	10,1°	4,378	12,5°	
I	13°	1,112	13°	100 m
II	15,5°	0,97	20°	500 »
III	16,2°	0,572	20°	187 »

Bei einer anderen Untersuchung an derselben Stelle nahm der Kohlen- säuregehalt bei einer Temperaturdifferenz von 2,5 Grad (10—12,5 Grad) nur um 3,020 mg in 100 ccm (4,378—1,358) ab. Ein Vergleich mit der obigen Tabelle zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Kohlensäure- abnahme.

Bei einer 3. Untersuchung war das Wasser an allen Stellen ungefähr gleich warm, so daß aus derselben der Einfluß der Wasserbewegung und der Adsorption allein bei einer mittleren Temperatur von 10,5 Grad zu ersehen ist (21. IX. 23).

Tabelle 25a

Unter- suchungs- stelle	Temperatur		CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)
	Luft	Wasser	
Quelle	9°	10°	2,04 mg
I	9°	10°	0,48 »
II	9°	10,2°	0,24 »
III	9°	11,2°	0,33 »
IV	9°	11°	0,18 » (122 m unterh. III)

Der geringe Kohlensäuregehalt der Quelle gegenüber den vorigen Untersuchungen ist auf starke Niederschläge in jener Zeit zurückzuführen. Trotzdem die Lufttemperatur verhältnismäßig niedrig ist, verliert das Wasser von der Quelle bis zur III. Untersuchungsstelle 1,71 mg CO<sub>2</sub>, was nur auf die Einwirkung der Wasserbewegung und der Adsorption durch den ausgeschiedenen Kalktuff zurückzuführen ist. Dabei geht die

<sup>1)</sup> Die Petrogenese der Kalktuffe usw. Geol. Arch. 1924.

Kohlensäurekonzentration unter diejenige des destillierten Wassers herunter.

### C) Stürzendes Wasser

Der Kohlensäureverlust ist bei Wasserfällen kalkhaltigen Wassers ein sehr bedeutender und übertrifft denjenigen des fließenden Wassers, wie das ja nach den Laboratoriumsversuchen nicht anders zu erwarten ist. Etliche solcher Wasserfälle am linken Wutachgehänge wurden daraufhin untersucht. Einige Resultate seien hier mitgeteilt:

Tabelle 26

Lokalität	Temperatur		CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	
	Wasser	Luft		
bei Neuenburg	10°	17°	0,96 mg	(vor dem etwa 10 m hohen Fall)
» »	12°	14°	0,48 »	(nach » » 10 m » » )
unterhalb	11,8°	15°	0,97 »	(vor » » 10 m » » )
Achdorf	12°	15°	0,48 »	(nach » » 10 m » » )

Diesen Kohlensäuredifferenzen von 0,96—0,48 = 0,48 auf 10 m steht eine solche von 0,97—0,572 = 0,398 auf 187 m bei fließendem Wasser (vgl. Tabelle 25) gegenüber, welche auf 10 m berechnet nur den Betrag von 0,021 mg in 100 ccm ausmacht.

Die starke Kohlensäureabnahme bei Wasserfällen ist natürlich in erster Linie darauf zurückzuführen, daß das Wasser in Tropfen zerteilt oder stark durcheinander gemengt wird, wie ich dies w. o. auseinandersetze. Es kommt aber noch der Adsorptionfaktor hinzu. Bevor das Kalkwasser in einem Fall herabstürzt, passiert es eine mehr oder weniger große Tuffnase. Es war mir nicht möglich, eine Probe nach dem Überfließen der letzteren zu nehmen, also direkt am Ende des Tuffbartes, so daß mithin bei der Berechnung der Verlust der Kohlensäure während des Passierens desselben einbegriffen ist. Hierbei spielt sicher die Adsorption des Tuffes eine gewisse Rolle. Weniger in Betracht kommt wohl die assimilatorische Aufnahme durch die Algen und Moose, welche den Tuff überziehen, wenn auch dieser Faktor nicht ganz außer acht gelassen werden kann. Hierfür spricht eine kleine Untersuchung, welche ich an einem Kalkwasser in der Nähe der Schattenmühle bei Göschweiler (Wutachtal) anstellte. Dieses rieselte an einer Stelle in zahllosen Tröpfchen über *Cratoneuron commutatum*, welches eine senkrechte Wand etwa 1 m hoch bewuchs. Auf diese kurze Strecke verlor das Wasser 1,30—0,726 = 0,574 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm. Diese hohe Zahl hängt natürlich damit zusammen, daß das Wasser sehr langsam, in zahlreiche Tropfen zerteilt, über das Moos rieselt, aber nicht in Form eines mehr geschlossenen Baches daran vorbeieilt wie bei der oben erwähnten Tuffnase.

### Der Kalk

Der Kalk kann aus einer Lösung, welche mehr als 1,3 mg in 100 ccm enthält, als neutraler und als Adsorptionskalk ausfallen. Diese Unterscheidung müssen wir wohl machen, denn man beobachtet, daß nach der Ausfällung die Lösung oft keine freie Kohlensäure mehr enthält, während

sie in anderen Fällen noch in erheblicheren Mengen vorhanden ist. Im ersteren Fall zeigt die Lösung alkalische Reaktion, während diese im zweiten Fall aussetzt. Ist die alkalische Reaktion schwach, so werden noch Mengen von Adsorptionskalk neben den Neutralkalk vorhanden sein, doch bei starker Alkalität können wir wohl eine vollkommene Umwandlung des ersteren in den letzteren annehmen. Dieser Fall ist in der Natur der seltenere. Fast allgemein geht der Ausscheidung des Kalkes eine Abnahme der freien Kohlensäure voraus, doch ist die Ausfällung nicht an das vollständige Entweichen derselben gebunden. Wenn man z. B. eine Adsorptionskalklösung vorsichtig konzentriert (Versuch 53,az, Diagr. 6) durch Erwärmung von oben, so nimmt die Kohlensäure zuerst ab und dann wieder zu. Die Ausscheidung des Kalkes findet bei einer Konzentration von etwa 17—17,5  $\text{CO}_2$  mg in 100 ccm statt. Dabei ist der Kohlensäuregehalt 0,6—0,8 mg groß. Dann geht bei weiterer Ausfällung des Kalkes die Konzentration der Lösung bis 13,25 mg herab, wobei die Kohlensäure wieder bis 1,3 mg zunimmt. Im weiteren Verlauf des Versuchs, der in einer Porzellanschale zu Ende geführt wurde, steigt die Kalkmenge von neuem bis 27 mg, bei welcher Konzentration der Kalk zum zweitenmal ausfällt bei einem Kohlensäuregehalt von 1,8 mg. Bei höheren  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen findet also auch eine Ausfällung bei Anwesenheit einer mehr oder weniger großen  $\text{CO}_2$ -Menge statt. Es kann in diesem Fall natürlich nur Adsorptionskalk vorliegen. (Vgl. auch die Versuche 53ax und 53ay auf Diagr. 5).

Die Kalkabscheidung ist abhängig von: Konzentration, Temperatur, Gehalt an freier Kohlensäure und Zeit. Diese Faktoren werden in den folgenden Besprechungen auf ihre Bedeutung hin untersucht. Bei den Versuchen wurde teils mit reinen natürlichen Lösungen gearbeitet, teils wurde das Verhalten derselben gegenüber verschiedenen Gegenständen, welche in die Lösungen hereingebracht wurden, untersucht. Im ersteren Fall findet die Kalkausscheidung direkt innerhalb der Lösung, im zweiten Falle aber in den betreffenden Gegenständen statt. Hier-nach wurde auch die folgende Hauptgruppierung vorgenommen. Im folgenden rede ich von Kalk schlechtweg, berücksichtige also nicht die Frage, ob in dem einen oder anderen Fall das Salz als Neutral- oder Adsorptionskalk ausgeschieden wird. Die Entscheidung dieser Frage muß ich offen lassen.

## A) Ausscheidung in der Lösung selbst

### a) Ausscheidung bei Abwesenheit freier Kohlensäure

#### a') Erwärmen

##### α) Schnelles Erwärmen

Bei schnellem Erwärmen einer Kalklösung verdunstet kein Wasser oder doch so wenig, daß eine Konzentrationszunahme des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes nicht nachgewiesen werden kann. Es ist allerdings dabei Voraussetzung, daß beim Erwärmen nicht unvorsichtig geschüttelt wird, denn sonst setzen sich Lösungspartien an den Glaswänden ab, wobei dann Kalk ausgeschieden wird. Wird jedoch bei dem Umschwenken dafür Sorge getragen,



daß das ausgefällte Material wieder in die Lösung gelangt, so wird von neuem das Gleichgewicht hergestellt. Eine Konzentrationsabnahme ist erst von dem Moment der Kalkausscheidung zu konstatieren. Bei Versuch 5 wurde in einem Literkolben eine Lösung mit 13,45 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm auf 55 Grad erwärmt und hier und da etwas umgeschwenkt. Die entsprechende Kurve auf Diagr. 3 (S. 738) zeigt einen unruhigen Verlauf. Dieser ist bei der Abkühlung viel regelmäßiger, weil hier das Bewegen unterlassen wurde. Während bei diesem Versuch die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve sich im großen und ganzen decken, ist dies bei Kurve 7 (Diagr. 3) nicht der Fall. Auch hier wurde zuerst bis 55 Grad, aber dann weiter bis 100 Grad erwärmt, wobei sich ein Teil des Kalkes auf der Lösungsoberfläche ausschied. Bei einem Gehalt von 0,08 mg  $\text{CO}_2$  beginnt die Kalkabscheidung, doch bleiben nach der Erhitzung auf 100 Grad und darauffolgender Abkühlung noch 8,6 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm in Lösung. Nach GMELIN-KRAUT a. a. O., S. 334, scheiden sich selbst nach längerem Kochen 3,4—3,6 mg  $\text{CaCO}_3=2,04—2,16$  mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm nicht aus. Bei rascher Erwärmung auf 100 Grad innerhalb einer Stunde bleiben von 13,50 mg  $\text{CO}_2$  noch 12,6 mg in der Lösung, wobei freie Kohlensäure mit Phenolphthalein nicht mehr nachweisbar ist. (Versuch 56, S. 737).

#### β) Langsames Erwärmen

Beim langsamen Erwärmen einer Kalklösung (12,2 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm) tritt im Gegensatz zu dem schnellen Erhitzen Verdunstung ein, weshalb natürlich die Kalkkonzentration zunimmt. Geht dieser Prozeß schneller vor sich als die Abnahme der Kohlensäure, so scheidet sich der Kalk erst bei einer verhältnismäßig hohen Konzentration aus. Rostocker Leitungswasser von 3 Grad wurde langsam auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale auf 25 Grad erwärmt und diese Temperatur während mehrerer Tage beibehalten (Versuch 60, Diagr. 4):

Tabelle 27

Temperatur	$\text{CO}_2$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	$\text{CO}_2$ -Gehalt	Zeit der Erwärmung	
3°	12,18	1,98		
24,3°	16,08	0,352	24 Stunden	
24°	18,24	0,264	2 Tage	
25°	23,04	0,088	3 »	Kalkausscheidung!
25°	19,98	0,528	4 »	
25°	18,12	0,792	5 »	
18°	19,14	1,32	6 »	

Diese Tabelle zeigt deutlich die Abhängigkeit der Ausscheidung von dem Gehalt an freier Kohlensäure. Solange diese vorhanden ist, kann selbst bei einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von etwa 23 mg in 100 ccm nur langsam eine Ausfällung stattfinden. Diese setzt dann aber sehr stark ein, wobei trotz der  $\text{CO}_2$ -Zunahme 23,04—18,12=4,92 mg  $\text{CO}_2$  ausgeschieden werden. Dann beginnt die Konzentration des letzteren wieder etwas zu steigen (vgl. Diagr. 4), weil vermutlich von dem ausgeschiedenen Kalk etwas in Lösung geht.

## a") Längeres Stehen einer Kalklösung

Rostocker Leitungswasser mit einem  $\text{CO}_3$ -Gehalt von 13,62 mg und einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 1,32 mg in 100 ccm ließ ich bei Zimmertemperatur (15 Grad) 45 Tage stehen, wobei sich die folgenden Verhältnisse herausstellten (Versuch 59, Diagr. 7, S. 747):

Tabelle 28

Zeit des Stehenlassens	$\text{CO}_2$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	$\text{CO}_3$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	Temperatur	
12 Stunden	1,32	13,62	6°	(Versuch 59).
37 Tage	0,88	13,55	15°	Ausscheidung!
45 »	0,0	11,88	15°	
	0,22	16,38	15°	

Wie bei dem vorhergehenden Versuch geht der Gehalt an freier Kohlensäure auf 0,0 herunter; Kalk scheidet sich in der Zeit zwischen 12 Stunden und 37 Tagen aus, weshalb die Konzentration der Lösung sinkt. Daraufhin geht diese wieder in die Höhe, aber auch die Kohlensäure nimmt zu, worauf bereits früher aufmerksam gemacht wurde. Bei weiterem Stehenlassen würde sich von neuem Kalk ausgeschieden haben, wie spätere Versuche lehren. Wesentlich ist, daß durch längeres Stehenlassen einer Kalklösung bei niedriger Temperatur ein ähnlicher Effekt erzielt wird wie bei raschem Erhitzen. Es werden sogar noch größere Mengen als bei dem Versuch 56 (1,74 gegenüber 0,94 mg  $\text{CO}_3$  in 100 ccm) ausgeschieden.

Viel langsamer geht die Ausscheidung bei einer Temperatur von 6—8 Grad vor sich. In einem Exsikkator wurde bei einer Temperatur von 6 Grad Rostocker Leitungswasser über ein Vierteljahr in einem Becherglas aufbewahrt und des öfteren untersucht. Trotzdem das Chlorcalcium für Verdunstung sorgte, dauerte es bis zur Ausscheidung des Kalkes sehr lange (Versuch 70, Diagr. 7):

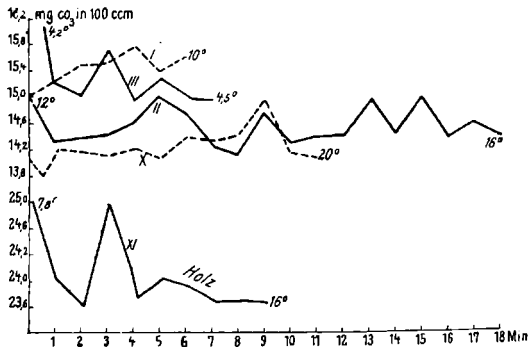
Tabelle 29

Temperatur	$\text{CO}_3$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	$\text{CO}_2$ -Gehalt (mg in 100 ccm)	Dauer des Versuches	
6°	11,76	1,012	6. XII. 23	(Versuch 70).
6°	11,46	0,44	17. I. 24	
6°	16,26	0,00	3. III. 24	
8°	10,2	0,00	17. III. 24	

Während bei dem vorigen Versuch (59) die Ausscheidung bereits bei einer Konzentration von etwa 13 mg  $\text{CO}_3$  (Temp.=15 Grad) einsetzte ohne Konzentrationszunahme, ist diese bei dem vorliegenden Versuch nötig. Dort hatte die freie Kohlensäure bei der Kalkausscheidung noch nicht den Wert 0 erreicht, hier ist bei Erreichung des O-Stadiums noch kein fester Kalk zu sehen. Bei einer Temperatur von 15 Grad beginnt die Ausscheidung bereits nach einem Monat, hier hingegen erst nach Ablauf eines Vierteljahres.

## a''') Schütteln einer Kalklösung

Auch beim Schütteln einer Kalklösung entweicht die freie Kohlensäure. Eine Ausscheidung des Kalkes wird erst bei vollkommener Abwesenheit der letzteren eintreten, wenn ich auch wegen Fehlens eines Schüttelapparates die Bildung von festem Kalk durch Schütteln in der Hand während 20 Minuten nicht erreichen konnte. Die Kalkkonzentration bleibt dabei von Anfang bis zu Ende mit Schwankungen dieselbe, wie Diagr. 12 zeigt (Kurve II). Die Kohlensäure ging dabei von 3,82 auf 1,44 mg in 100 ccm herunter (12—16 Grad). Es sei an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, daß Zugabe von Holz zu der Lösung sehr rasch eine Abnahme der Konzentration hervorruft, was auf die Adsorptionsfähigkeit desselben zurückzuführen ist (Kurve XI, Diagr. 12).



Diagr. 12

## a''''') Fallen einer Kalklösung

Beim Herunterfallenlassen einer Kalklösung mit einem Gehalt an  $\text{CO}_2$  von 13,14 mg und einem solchen von 0,968 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm durch eine Luftsäule von 15,75 m verliert dieselbe nach 3 maligen Fallen 0,808 mg  $\text{CO}_2$ , geht also auf 0,16 mg herunter (6—4,5 Grad), während der Kalk wegen der durch Verdunstung hervorgerufenen Konzentrationszunahme auf 13,8 mg  $\text{CO}_2$  steigt. Beim 6. Fall ist keine Kohlensäure mehr vorhanden und Kalk scheidet sich aus. Auch hier ruft die Anwesenheit von Holzstücken eine Konzentrationsabnahme hervor. Ich ließ das Wasser beim Fallen über einen mit Holzstücken gefüllten Trichter tropfen, welcher über dem Auffangegefäß angebracht war. Die Fallhöhe betrug 5 m, die Temperatur 15 Grad. Nach dem 7. Fall, d. h. nach Zurücklegung einer Strecke von 35 m, war bereits die ganze Kohlensäure entwichen (Ursprungsmenge: 21,0 mg in 100 ccm), die Kalkkonzentration war von 34,32 auf 27,12 mg heruntergegangen.

## b) Ausscheidung des Kalkes bei Anwesenheit freier Kohlensäure

Bisher hatten wir Fälle kennengelernt, bei denen die Ausscheidung des Kalkes bei Abwesenheit freier Kohlensäure oder Anwesenheit nur geringer Spuren vor sich ging. Nun wenden wir uns zu solchen Fällen,

bei denen eine Ausscheidung bei Anwesenheit mehr oder weniger großer Kohlensäuremengen eintritt. Wir erinnern uns dabei der Versuche, bei denen wir durch Erwärmen von oben den Kohlensäuregehalt in destilliertem und im kalkhaltigem Wasser vergrößerten. Dabei sahen wir, daß das Verhalten der Kohlensäure bei diesen Versuchen unabhängig von der Kalkkonzentration ist. Es ist aber klar, daß die Ausscheidung des Kalkes in einem bestimmten Verhältnis zu dessen Konzentration und zu derjenigen der Säure stehen muß. Dieses Verhältnis, welches also die Ausfällung bedingt, wollen wir jetzt kennenlernen. Ganz besonderes Gewicht werde ich dabei auf solche Fälle legen, bei denen von oben erwärmt wurde, da sie für den Vergleich mit den Verhältnissen in der Natur von Bedeutung sein dürften.

Gehen wir bei unseren Betrachtungen von einem Versuch aus, bei dem

b') Erwärmung von unten

stattfand. In einer Porzellanschale wurde eine bereitete Lösung von Adsorptionskalk einige Stunden auf einen hohen Kachelofen gestellt:

Tabelle 30

Temperatur	CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Gehalt	Zeit der Erwärmung	
8,5°	26,2	3,8		
27°	27,6	1,7	3 Stunden	Kalkausscheidung!
27°	27	0,9	6 1/2 »	
27°	13,2	0,9	38 »	

Es findet also bei einer ziemlich hohen Kalkkonzentration (27,6 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm) eine Ausscheidung bei einem recht bedeutenden Kohlensäuregehalt (1,7 mg) statt. Bei einem anderen Versuch wurde ein hohes Zylinderglas, gefüllt mit Rostocker Leitungswasser, benutzt (Versuch 53). Nach 6 Tagen schied sich der Kalk bei einer Temperatur von 25 Grad, einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 15,7 mg und einem Kohlensäuregehalt von 0,5 mg in 100 ccm aus (S. 740).

Bei diesen Versuchen, zu welchem man auch noch Versuch 60 auf S. 739 rechnen kann, scheidet sich der Kalk in der ersten Evasionszeit der Kohlensäure aus. Um sich hiervon zu überzeugen, sei auf die Tabellen 5 und 6 (Diagr. 4) hingewiesen. Im folgenden soll nur mit natürlichem Wasser, welches beliebig verdünnt wird, gearbeitet werden, da sich künstliche Lösungen zum Vergleich nicht ohne weiteres heranziehen lassen. Wir vernachlässigen deshalb auch den zuerst erwähnten Versuch auf Tabelle 30.

b'') Erwärmen von oben

Bereits bei der Besprechung des Verhaltens der Kohlensäure bei der Erwärmung von oben haben wir verschiedentlich auch dasjenige des Kalkes berücksichtigt. Hier haben wir genauer darauf einzugehen. Zunächst wenden wir uns zu den Versuchen, bei denen mit unverdünntem Rostocker Leitungswasser gearbeitet wurde. Allen ist gemein, daß die Kalkkonzentration bei der Erwärmung von oben wegen der eintretenden

Verdunstung zunimmt. Der Knickpunkt der Kalkkurve soll der Ausscheidungspunkt heißen, wenn auch die erste Bildung einer Kalkhaut bereits etwas früher eintreten kann. Von diesem an nimmt die Kalkkonzentration im Verhältnis zu dem ausgeschiedenen Kalk ab.

Bei dem Versuch 53az (Diagr. 6, S. 742) wurde in einem hohen Standzylinder Rostocker Leitungswasser von oben bis zur Höchsttemperatur von 19 Grad erwärmt. Diese wurde mehrere Tage beibehalten. Es stellt sich dann das folgende Verhältnis zwischen Kalk- und Kohlensäurekonzentration heraus, wobei bemerkt sei, daß die folgenden Zahlen Mittelwerten entsprechen, welche sich aus den Konzentrationen der unteren und oberen Schicht ergeben.

Tabelle 31

Temperatur	CO <sub>3</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	Zeit der Erwärmung	
5°	13,5	1,32	10,22		(Versuch 53 az)
16°	14,46	0,83	17,4	4 Tage	
12°	15,84	0,59	26,7	8 »	
11,5°	17,46	0,61	28,6	15 »	Ausscheidung!
12,5°	13,74	1,188	11,56	21 »	

Bei diesem Versuch tritt die Kalkausscheidung bei der auf die erste Evasion folgende Zunahme der Kohlensäure ein, und zwar bei einer CO<sub>3</sub>-Konzentration von 17,46 und einer Kohlensäuremenge von 0,61 mg in 100 ccm, d. h. bei einem CO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-Index von 28,6. Leider mußte der Versuch wegen eines Unfalls unterbrochen werden. Die Lösung wurde in eine große Porzellanschale umgossen und von oben weiter erwärmt. Dabei zeigte sich, daß die Kohlensäure erst ab und dann wieder zunahm, genau so, als ob es sich um einen ganz neuen Versuch handelt. Die Kalkkonzentration stieg dabei bis 27,0 mg CO<sub>3</sub>, doch fand selbst bei dieser hohen Konzentration keine Ausscheidung statt, da die Kohlensäuremenge zu groß war (1,85 mg am Ende des Versuches). Der Index CO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> betrug da 14,5 (vgl. Kurve 53a auf Diagr. 5 und 6).

In ähnlicher Weise wurden noch mehrere Versuche durchgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Tabelle 32

Dauer des Versuchs	Temperatur (Grad)				CO <sub>3</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)				CO <sub>2</sub> -Gehalt				CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>			
	5	9,5	4	6	11,16	13,2	12,0	11,4	0,97	1,32	1,67	1,76	11,5	10	7,2	6,4
1 Tag	25,8	22,3	25	20,5	13,02	16,92	16,32	13,44	0,78	0,66	0,96	0,26	16,6	25,6	17	51,6
2 Tage	24,5	22,0	25,5	21	17,28	<b>25,02</b>	<b>25,44</b>	15,72	0,88	<b>1,85</b>	<b>1,0</b>	0,84	19,6	<b>13,5</b>	<b>25,4</b>	18,7
3 »	—	—	26,3	21,5	<b>27,42</b>	—	(K) 24,66	(K) <b>25,86</b>	<b>1,72</b>	—	2,24	<b>1,41</b>	<b>15,9</b>	—	11,0	<b>18,3</b>
4 »	—	—	15	—	(K) —	—	24,66	(K) —	—	—	—	—	—	—	—	—
5 »	—	—	—	24,5	—	—	17,76	24,9	—	—	1,06	1,32	—	—	16,7	18,8
6 »	—	—	—	24	—	—	—	12,30	—	—	—	1,2	—	—	—	10,2
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV

Die fett gedruckten Zahlen mit (K) deuten die Kalkausscheidung an.

Wenn auch bei höheren Konzentrationen des Kalkes die für die Kohlensäure angegebenen Werte nur annähernd stimmen, da das mit-ausgeschiedene Eisen mit dem Phenolphthalein scheinbar kolloidale Reaktionen eingeht, so geht doch aus der Tabelle hervor, daß bei den Versuchen eine recht hohe Kalklösungskonzentration bei einer verhältnismäßig großen Kohlensäuremenge erreicht werden kann. Die Ausscheidung findet erst statt, wenn der betreffende Index von  $\text{CO}_3/\text{CO}_2$  zwischen 5,9 und 25,4, bzw. 28,6 liegt bei Berücksichtigung des Versuches 53 az (Tabelle 31). Doch zeigen die Indizes, daß die aufgestellte Behauptung nur bedingte Geltung hat, denn in der Tabelle kommen solche vor, welche einen höheren Wert als 15,9 haben und trotzdem findet keine Ausscheidung statt. In der zweiten Zeile von oben bei IV beträgt er 51,6 und doch hat sich kein Kalk ausgeschieden. Der Grund muß darin liegen, daß der betreffende  $\text{CO}_3$ -Gehalt von 13,34 mg in 100 ccm noch zu niedrig ist, als daß die vorhandene  $\text{CO}_2$  (0,26 mg) die Ausfällung zulassen könnte. Andererseits kann man aber den Versuch so leiten, daß bei einer viel höheren  $\text{CO}_3$ -Konzentration als wir sie bisher kennenlernten, bei einem verhältnismäßig niedrigen Kohlensäuregehalt keine Ausscheidung stattfindet. So beläuft sich bei dem bereits w. o. (Sauerstoff) besprochenen Versuch 90 (Diagr. 9, Tab. 15)  $\text{CO}_3$  auf 33 mg nach 20 tägiger Versuchsdauer. Dabei ist die Kohlensäurekonzentration 0,79, der Index also 41,2. Es müssen bei den Vorgängen noch Faktoren im Spiel sein, welche von großem Einfluß sind z. B. die Größe der Verdunstung. Es sei nämlich darauf aufmerksam gemacht, daß die auf Tabelle 31 aufgeführten Versuche in Porzellanschalen aufgestellt wurden im Gegensatz zum Versuch 30, bei dem ein hoher Standzylinder benutzt wurde. Hierauf an dieser Stelle einzugehen würde zu weit führen.

Wir gehen nun zur Besprechung der Versuche über, welche mit verdünntem Rostocker Wasser angestellt wurden (Vers. 75 und 80). Die Konzentrationszunahme des Kalkes geht der jeweiligen Verdünnung entsprechend viel langsamer als bei dem gewöhnlichen Leitungswasser vor sich (vgl. Diagr. 5). Dabei wird die Kurve erst am Schluß der betreffenden Versuche steil, während sie vorher sehr flach verläuft. Auf den entsprechenden Verlauf der Kohlensäurekurven habe ich schon a. a. Stelle aufmerksam gemacht (S. 741 ff.). Die Versuche 75 und 80 stellen sich tabellarisch folgendermaßen dar:

Tabelle 33

Temperatur (Grad)		CO <sub>2</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)		CO <sub>3</sub> -Gehalt (mg in 100 ccm)		CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>		Dauer der Erwärmung
9	9	0,44	0,88	3,30	7,2	7,5	8,18	24 Stunden
23	20	0,35	0,79	3,30	7,5	9,42	9,49	
23,3	25	0,6	0,616	4,14	8,94	6,9	14,5	2 Tage
23	21	0,44	0,88	3,6	10,38	8,18	11,8	3 »
23	24,5	0,53	1,63	4,98	16,38	9,3	10,04	4 »
23	25	2,42	0,0	14,22	39,6	5,87	—	5 »
I	II	I	II	I	II	I	II	

Rubrik I bezieht sich auf Versuch 75, Rubrik II auf 80.

Vergleichen wir diese Tabelle mit der vorigen (Tabelle 32), so fällt uns auf, daß die  $\text{CO}_3/\text{CO}_2$ -Indizes (abgesehen von dem allerletzten) viel niedere im allgemeinen sind. Innerhalb der letzten Tabelle hat die Lösung mit höherer Kalkkonzentration auch die höheren Indizes. Doch genügen die ausgeführten Versuche nicht, um bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen zu lassen.

Es ist nun sehr interessant, daß bis zum Ende der Versuche eine Ausscheidung von Kalk, wie wir diese bei anderen Untersuchungen kennenlernten, ausblieb. Wohl setzte sich an den Rändern der Porzellanschale etwas Salz ab, doch nicht übernormal viel, denn sonst hätten wir ja keine Konzentrationszunahme bekommen. Für den Versuch 75 ist das Ausbleiben einer Ausscheidung insofern nicht so überraschend, weil hier zuletzt der Index  $\text{CO}_3/\text{CO}_2$  5,87 betrug. Die Kohlensäure war für eine Ausscheidung zu bedeutend. Am merkwürdigsten verlief aber Versuch 80, der am Ende überhaupt keine Kohlensäure mehr hatte, und dennoch fand bei der sehr bedeutenden Konzentration von 39,6 mg  $\text{CO}_3$  in 100 cem keine Ausscheidung statt. Wir hatten etwas Ähnliches bereits bei dem Versuch 90 (Diagr. 9) (Erwärmung unverdünnten Rostocker Leitungswassers von oben) kennengelernt. Es handelt sich dabei um übersättigte Lösungen, wie man solche auch mit anderen Salzen herstellen kann.

Wenn wir den Verlauf der Versuche nochmals überblicken, so ergibt sich, daß die Abnahme, die darauf folgende Zunahme und die zweite Abnahme des Kohlensäuregehaltes ein Vorgang für sich ist. Dasselbe gilt für die Konzentrationszunahme des Kalkes. Die Schnelligkeit derselben hängt von der Verdunstung und diese wieder von der Temperatur ab. Die Lage des Konzentrationsumkehrungspunktes, bei dem also eine Ausscheidung des Kalkes erfolgt, wird durch ein günstiges Zusammenreffen von Kalkkonzentration und der dazugehörigen, der Ausscheidung entsprechenden Kohlensäuremenge bedingt. Doch kann durch irgendwelche Umstände, welche noch zu erforschen wären, der Versuch so geleitet werden, daß die Kohlensäure den Betrag  $= 0$  erreicht und dennoch keine Kalkausscheidung erfolgt. Die Lösung ist dann übersättigt. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei demjenigen Kalk, welcher bei übernormaler Kohlensäuremenge in fester Form ausgeschieden wird, um Adsorptionskalk — »doppelkohlensaurer Kalk« — handeln muß.

Aus einzelnen Versuchen geht auch hervor, daß die Ausscheidung des Kalkes in Etappen vor sich gehen kann. Hierfür scheint das Wiederansteigen der  $\text{CO}_3$ -Kurve des Versuches 60 (langsame Erwärmung von unten; vgl. Diagr. 4) zu sprechen. Eine solche rhythmische Ausscheidung (nicht Ausfällung!) gelang mir bei dem Versuch 53az (Diagr. 6), von dem 53a (Diagr. 5) ein Teil ist. Es wurde zuerst Rostocker Leitungswasser in einem hohen Zylinderglas erwärmt (von oben auf die Höchsttemperatur von 18 Grad) und später in eine Porzellanschale wegen eines kleinen Unfalls umgefüllt. Am Ende des Zylinderglasversuches war der Kalkkonzentrationsumkehrungspunkt bereits seit 6 Tagen überschritten. Hierauf ging die Kalkkonzentration in der Porzellanschale wieder stark in die Höhe. Die Kohlensäure, welche am Ende des Glasversuches

stark zugenommen hatte, nahm zu Beginn des Porzellanschalenversuches wieder ab und dann zu. In der zweiten Versuchsphase wiederholt sich also alles, was sich in der ersten Phase abgespielt hatte.

### Die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Kalklösung

Die Konzentrationen des Kalkes und der Kohlensäure sind innerhalb einer Lösung in den verschiedenen Schichten verschiedene. Ein Versuch (53) zeigt die Verhältnisse innerhalb einer etwas über 30 cm hohen Rostocker Wasserlösung, welche von unten erwärmt wurde. Da uns aber diejenigen, wie sie sich bei der Erwärmung von oben einstellen, besonders interessieren, so gehe ich gleich auf diese ein.

Zum Verständnis sei auf das zum Versuch 53 az gehörige Diagr. 6 hingewiesen. Im Verlauf desselben wurden die in Betracht kommenden Konzentrationen der obersten und der untersten Schicht untersucht. Die Kalkkurven treten zu Anfang auseinander und wechseln dann in der Weise miteinander ab, daß einmal die untere und dann die obere Schicht die höhere Konzentration hat. Dabei verhalten sich Kohlensäure und Kalk bis zum 19. Versuchstag in den einzelnen Stadien fast immer umgekehrt, wenn auch kleine Nachhinkungen vorkommen. Im folgenden Kapitel gehe ich auf diese Verhältnisse näher ein

Wie in den verschiedenen Schichten verschiedenartige Konzentrationen herrschen, so ist dies auch in den einzelnen Teilen derselben Schicht der Fall. Bei Erwärmung einer größeren Lösung in einer breiten Porzellanschale (Versuch 53 ax und 53 ay Diagr. 5,) auf 24 bzw. 26 Grad zeigen sich die Unterschiede deutlich. Ergänzend sei hinzugefügt, daß die Mitte mit einer kleinen Bunsenflamme erwärmt wurde, wobei sich Strömungen von hier nach den Rändern hin einstellten. Die folgende Tabelle soll das Gesagte ergänzen:

Tabelle 34

Temperatur (Grad)		CO <sub>2</sub> -Gehalt		CO <sub>2</sub> -Gehalt		Dauer der Erwärmung	
Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand		
5		11,16		0,968			(53ax)
25,8	25	13,02	13,32	0,66	0,797	1 Tag	
26	24,5	17,28	17,46	0,797	0,88	2 Tage	
25	24	27,42	27,78	1,892	1,716 (Ausschdg.)	3 »	
4		12,0		1,672			(53ay)
26	25	16,32	16,98	0,88	0,968	1 Tag	
26	25,5	25,44	27,36	1,188	1,012 (Ausschdg.)	2 Tage	
26,5		24,66		2,244		3 »	
15		17,76		1,056		10 »	

Die Konzentration des Kalkes ist an den Rändern stets größer als in der Mitte. Es zeigt sich aber gegenüber dem Versuch 53a (Erwärmung einer größeren Lösungsmenge von oben und Untersuchung der einzelnen Schichten, Diagr. 5) bezüglich des Verhältnisses der Kohlensäure zu dem Kalkgehalt eine Abweichung. Bei diesem verhielten sich die beiden umgekehrt, bei dem vorliegenden Versuch gehört aber bis zur Kalkausscheidung zu dem größeren Kalkgehalt die größere Kohlensäure-



konzentration. Dies ändert sich erst in der Gegend des Ausscheidungspunktes. Über diese Erscheinung kann ich kein Urteil fällen, da die Untersuchungen noch zu begrenzt sind.

### **Die Schichtung innerhalb einer Kalklösung, unter besonderer Berücksichtigung des Sildemower Sees in Mecklenburg**

In diesem Kapitel haben wir uns mit der Frage zu beschäftigen, wie in einer Kalklösung eine Schichtung des Kalkes, der Kohlensäure und des Sauerstoffs entstehen kann.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß beim Hinzufließen einer leichteren zu einer schwereren Lösung oder umgekehrt eine Schichtung eintreten muß, wie dies z. B. vom Hemmelsdorfer See bei Lübeck bekannt ist. Die schwereren Komponente, in diesem Fall das Kochsalz, liegen in den tieferen Zonen<sup>1)</sup>.

Von der Entstehung der Stratifikation kann man sich im Laboratorium sehr leicht überzeugen. Tröpfelt man auf destilliertes Wasser etwas Sodalösung und setzt einen Tropfen Phanolphtalein hinzu, so färbt sie sich violett. Einige Zeit schwebt die schwerere Sodalösung über dem Wasser, sinkt aber dann langsam zu Boden.

Wir betrachten nun eine einheitliche Lösung, welcher kein anderer Stoff beigegeben wird, und zwar eine Kalklösung. In dieser wird, wenn sie vor Verdunstung geschützt wird, kaum eine Schichtung eintreten können. Doch müssen sich die Verhältnisse ändern, wenn etwas von der Lösung verdunstet. Dann tritt Konzentration ein, und zwar beginnt diese in den oberen Schichten. Hierdurch steigt das spezifische Gewicht derselben, infolgedessen werden sie zu Boden sinken. Es wird also anfangs eine Schichtung auftreten. Doch steigen die (gegenüber den konzentrierteren Partien) leichteren Teile in die Höhe, und werden ihrerseits konzentriert. Da sie nun bei der Berührung mit den vorher niedersinkenden Lösungspartien beim Heraufsteigen etwas konzentrierter als die Ursprungslösung sind, so erhalten sie eine größere Konzentration bei weiterer Verdunstung als die bereits niedergesunkenen Teile. Mithin werden sie diese beim Herabgleiten verdrängen, welche wieder in die Höhe steigen. Beschleunigt man die Verdunstung durch Erwärmen von oben oder unten, so kann man im Laufe der Untersuchung bald oben, bald unten eine größere Kalkkonzentration feststellen, wie dies auch die Kurven auf Diagr. 6 und 9 zeigen. Die Temperaturdifferenzen, welche während der Versuche in den unteren und oberen Lagen einer in einem hohen Zylinderglas befindlichen Lösung bestehen, sind an diesen »Strömungen« nicht schuld, denn deren Einfluß wirkt in einem den besprochenen Erscheinungen entgegengesetzten Sinne. Dies ist leicht zu verstehen, denn bei den Versuchen, bei denen von oben erwärmt wurde, werden natürlich die oberen Partien weit mehr als die unteren erwärmt, wodurch die ersteren ein kleineres spezifisches Gewicht als die letzteren aufweisen und nicht zu Boden sinken können, voraus-

<sup>1)</sup> R. GRIESEL, Phys. und chem. Eigenschaften des Hemmelsdorfer Sees bei Lübeck. Inaug.-Diss. 1920, Rostock.

gesetzt, daß keine Konzentrationszunahme eintritt, ein durchaus theoretischer Fall.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß in einer Kalklösung wohl eine Schichtung durch Verdunstung, welche besonders durch Erwärmen von oben gesteigert werden kann, eintritt, daß diese aber nicht permanent eine gleiche sein kann in dem Sinne, daß etwa stets unten die größere Kalkkonzentration vorhanden ist.

Was für den Kalk gesagt wurde, gilt auch für die im Wasser absorbierte Kohlensäure. Ich machte w. o. darauf aufmerksam, daß sich beide Stoffe während der Versuche (Erwärmung von oben) spiegelbildlich verhalten (man vergleiche vor allem die Kurve 53 az auf Diagr. 6), was ich darauf zurückführte, daß größere Kalkkonzentration eine kleinere Kohlensäureadsorption bedinge und umgekehrt. Für den Kohlensäuregehalt in einer bestimmten Tiefe zu einer bestimmten Zeit ist also die vorhandene Kalkkonzentration verantwortlich zu machen. Auch bei der Kohlensäure haben wir eine Schichtung, welche aber nicht permanent gleichmäßig bleibt.

Ebenso ist beim Sauerstoff eine Stratifikation, namentlich zu Beginn des Versuches 90, (Diagr. 9) festzustellen. Es ist auffällig, daß während einer 6-tägigen Erwärmung die Sauerstoffabnahme in den unteren Schichten größer als in den oberen ist. Wir sollten eigentlich das Umgekehrte erwarten, da die Temperatur in den letzteren eine höhere als in den ersteren ist. Ich kann mir die genannte Erscheinung nur so erklären, daß der bei der Erwärmung eintretende Verlust in den oberen Schichten durch sofortige Evasion von unten ausgeglichen wird. Hierbei könnte aber nur ein solcher Zustand hergestellt werden, daß die Abnahme in den unteren derjenigen der oberen entspreche. Wir haben aber eine größere Abnahme in den unteren Lagen. Es muß mithin noch ein Faktor mitwirken, welcher das Plus an Verlust bedingt. Es muß wohl das wärmere Wasser der Oberschicht ansaugend auf den Sauerstoff der unteren Lagen wirken, wenn man in diesem Fall von Ansaugen sprechen darf. Die im weiteren Verlauf des Versuches eintretenden Sauerstoffdifferenzen in den oberen und unteren Lagen sind so geringer Art, daß sie innerhalb der nicht zu umgehenden Versuchsfehlergrenzen liegen dürften.

Es ergibt sich aus den Betrachtungen, daß wir ebensowenig wie beim Kalk und bei der Kohlensäure in einer größeren von oben erwärmten Kalklösung eine permanent gleichmäßige Schichtung des Sauerstoffs konstatieren können.

Es ist klar, daß sich die Verhältnisse ändern müssen, wenn sich das Kalk, Kohlensäure und Sauerstoff enthaltende Wasser über Schlamm befindet. Ist aber dessen Verwesung bei niedriger Temperatur dermaßen herabgesetzt, daß der Sauerstoff nicht zur Oxydation der organischen Massen benutzt wird, so wird sich auch in den unteren Wasserlagen kein Sauerstoffschwund und keine Kohlensäurezunahme feststellen lassen. Ganz anders wird es, wenn bei zunehmender Temperatur das Bakterienleben der Schlammsschichten gesteigert wird, wobei eine Zunahme der

Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs eintreten muß, und zwar vor allem in den unteren Wasserpartien. Zu gleicher Zeit wird aber, falls die Kohlensäuremengen der oberen Lagen eine Ausscheidung des Kalkes erlauben, der feste Kalk niedersinken. Er wird aber, wenn in den unteren Partien die Kohlensäure sehr konzentriert ist, wieder gelöst werden, wodurch die Kalkkonzentration dort gesteigert wird. Es geht also letzten Endes die durch die genannten Vorgänge bedingte Schichtung des Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Kalkes auf die Temperatur zurück. Diese regelt das Bakterienleben in den Schlammsschichten und dieses wiederum den Sauerstoffverbrauch und mithin die Kohlensäurezunahme, mit welcher die Kalkkonzentration der unteren Lagen in Beziehung steht. Übrigens gilt Ähnliches auch von dem Schwefelwasserstoff, welcher durch die Oxydation in Schwefel verwandelt werden kann (s. S. 759).

Wir müßten mithin im Laboratorium eine solche Schichtung erhalten, wenn wir in einem hohen Standzylinder Wasser und Schlamm einige Zeit stehen lassen. Ich habe solche Versuche in etwa 35 cm hohen Zylindern ausgeführt und verweise auf die bereits S. 759 gebrachte Tabelle. Dabei war der ganze Zylinder nachmittags der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Zunächst beobachten wir, daß die erwartete Kohlensäurezunahme nicht eintritt. Es findet im Gegenteil eine ständige Evasion statt. Auch ist der Kohlensäuregehalt nicht in den unteren Lagen der größere, sondern in den oberen Partien. Die entsprechenden Sauerstoffwerte besagen überhaupt nichts, ebensowenig die in den unteren und oberen Lagen vorhandenen Kalkkonzentrationen. Die Kohlensäure verhält sich genau wie in einem Glase, welches mit Rostocker Leitungswasser der Sonne ausgesetzt war, ebenso der Kalk, nur mit dem Unterschied, daß der letztere bei Gegenwart von Schlamm zu Anfang des Versuches etwas abnimmt, was auf die Adsorptionswirkung der organischen Massen zurückzuführen ist, worauf ich noch zu sprechen kommen werde. Womit hängt nun dieser negative Ausfall des Versuches zusammen?

Bei dem Experiment wurde das ganze Wasser gleichmäßig erwärmt, und zwar mittags recht intensiv. In der Natur hingegen werden die oberen Wasserpartien am meisten bestrahlt und deshalb auch mehr erwärmt als die unteren. Durch die gleichmäßige Temperierung des ganzen Wassers im Versuchsgefäß wird die Kohlensäure sehr rasch zur Evasion gezwungen, doch haben wir bei Seewasser eine Schichtung der Temperatur, wenigstens in den Sommermonaten, wodurch die Absorption der Kohlensäure in den unteren kälteren Schichten eine viel größere als in den oberen wärmeren Schichten ist. In den letzteren muß die Evasion auch eine größere als in den unteren Lagen sein. Wenn wir bei dem Versuch dafür sorgen könnten, daß nur die oberen Schichten des Wassers bestrahlt würden, so bekämen wir sicher dasselbe Resultat wie bei den Seen. Bei dem angeführten Versuch ist nun interessant, daß bei der Temperatur von 10—12,3 Grad die Kohlensäure zunimmt, später aber bei höheren Temperaturen wieder abnimmt. Dies hängt sicher damit zusammen, daß zu Anfang, also bei niederer Wärme, die durch die Verwesung hervorgerufene Kohlensäureproduktion bedeutender als die Evasion

ist, daß aber später, also bei Temperaturen von 15,8—19 Grad, die Evasion die Produktion der Säure überwiegt.

Der Sauerstoff nimmt, von einigen Schwankungen abgesehen, bei dem Versuch nicht ab, selbst bei den höheren Temperaturen nicht, weil das Wasser zu Anfang nicht mit dem Gas gesättigt war und selbst bei 19 Grad die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht hat. Eine Schichtung ist aus dem oben angeführten Grunde auch bei dem Sauerstoff nicht möglich. In ruhigen Seen muß diese aber gebildet werden, weil durch die Verwesungsvorgänge, welche sich besonders in den schlammnabartigen Schichten des Wassers abspielen, Sauerstoff verbraucht wird.

Eine Kalkstratifikation kommt in dem Versuchsglase nicht zustande, weil wegen der Verwesungsvorgänge stets ein Überschuß an Kohlensäure produziert wird, welche nicht entweicht. Dadurch kommt es selbst in der Oberflächenschicht nicht zu einer Kalkausscheidung, also auch nicht zu einer Wiederauflösung in der unteren Partie, wodurch dort die Kalkkonzentration vergrößert werden könnte. Dieser Vorgang spielt aber in der Stagnationsperiode innerhalb der Seen sicher eine große Rolle, worauf BRÖNSTED besonders bezüglich des Furesees aufmerksam macht.

Zum Schluß sei hervorgehoben, daß der negative Ausfall des erwähnten Versuches folgendes lehrt: Eine Schichtung der Gase und des Kalkes ist nur bei thermischer Stratifikation möglich. Dies hängt wiederum von der einseitigen Bestrahlung von oben ab. Schichtung ist aber auch bei schlammlosen Wässern nicht oder nur in geringem Maße zu erwarten, weil durch den Schlamm erst die Kohlensäure, der Sauerstoff und der Kalk geschichtet werden. Die von mir ausgeführten Versuche bestätigen, wenn auch in negativer Weise, die Ansicht derjenigen Forscher, welche den organischen Massen eine bedeutende Rolle bei der Bildung der Schichtung zuschreiben.

Wie steht es nun mit der salinen Schichtung in den Seen? Zur Besprechung dieser Frage eignen sich nur solche Wässer, welche längere Zeit und in verschiedenen Schichten auf ihren Salzgehalt hin untersucht wurden. THIENEMANN a. a. O. unterscheidet in der Eifel zwei Maartypen: die Gruppe I (Pulvermaar, Weinfelder und Gemünder Maar) mit einem Abdampfdruckstand, welcher 100 mg pro l kaum erreicht und die Gruppe II (Schalkenmehrener Maar, Holzmaar, Meerfelder Maar), bei welcher der Abdampfdruckstand 100 mg ausnahmsweise nicht überschreitet. Die Carbonate des Kalkziums und Magnesiums verteilen sich auf die beiden Gruppen folgendermaßen, wobei bemerkt sei, daß die entnommenen Proben der Oberfläche entstammen:

	CaO + MgO		
Pulvermaar . . . . .	20,6 mg pro l	} Gruppe I	Tabelle 1 bei THIENEMANN
Weinfelder Maar . . . . .	11,1 » » »		
Gemünder Maar . . . . .	6,1 » » »		
Schalkenmehrener Maar	58,8 » » »	} » II	
Holzmaar . . . . .	18,8 » » »		
Meerfelder Maar . . . . .	51,0 » » »		

Nun soll nach THIENEMANN ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Gruppen darin bestehen, daß Gruppe II bei thermischer Schich-

tung auch eine saline Stratifikation aufweist, während dies bei Gruppe I nicht der Fall ist. Die wenigen, von THIENEMANN angeführten Zahlen (Tabelle 2) überzeugen allerdings nicht recht. Es sind sogar Zahlen darunter, welche zeigen, daß auch in den Maaren der Gruppe I eine saline Schichtung nachgewiesen wurde. So besaß das Wasser des Weinfelder Maares am 10. IV. 1913. in 0 m Tiefe einen Abdampfdruckstand von 34,0, in 50 m Tiefe aber einen solchen von 38,4 mg im l, das Gemünder Maar zeigte am 3. VIII. 1911 sogar noch größere Differenzen: in 0 m Tiefe 27,5 in 39 m Tiefe aber 42,5 mg. Demgegenüber vermissen wir bei einzelnen Untersuchungen der Gruppe II eine Schichtung in bezug auf den Abdampfdruckstand (Schichtung nenne ich in diesen Fällen die Erscheinung, daß in den unteren Lagen mehr Salze als in den oberen vorhanden sind). So zeigte das Schalkenmehrener Maar am 3. II. 1914 an der Oberfläche 243,6, in 20 m Tiefe aber nur 232,0 mg, der Laacher See am 11. VIII. 1913 an der Oberfläche 412,5, in 48 m Tiefe jedoch 410,0 mg. Leider sind nicht die Carbonate auf ihre vertikale Verteilung hin untersucht worden. Wenn auch die herausgegriffenen Beispiele nur die Vermutung aufkommen lassen, daß bei beiden Maargruppen (besonders in der Stagnationsperiode) Unterschiede in den verschiedenen Lagen tatsächlich vorhanden sind, so glaube ich doch bestimmt, daß sich diese bei näherer Untersuchung feststellen lassen, was besonders für die Carbonate gelten dürfte.

Um die Entstehung einer deutlichen Schichtung zu zeigen, verweise ich auf die Untersuchung des Sildemower Sees, welche ich im Jahre 1924 durchgeführt habe. Die Resultate sind auf der Tabelle 24 und Diagramm 11 zusammengestellt. Es wurde nun nicht etwa nur eine Stelle in der Mitte des Teiches untersucht, sondern auch die Randpartien wurden berücksichtigt. Es sei hier bemerkt, daß der See in der Mitte 2 bis 2,50 m tief ist, etwa 5 m von den Rändern noch 0,80 m Tiefe besitzt. Die Schlammassen sind sehr mächtig, das Wasser ist bräunlich.

Ich begann mit den Untersuchungen am 15. Mai. Die Stagnationsperiode hatte gerade begonnen, ein paar sehr warme Tage hatten das Wasser der Oberfläche auf 23 Grad erwärmt, während die Partien in 2 m Tiefe nur 10,8 Grad besaßen.

Diese gewaltige Temperaturdifferenz erinnert an diejenige, welche SCHOSTAKOWICZ<sup>1)</sup> am 11. Juli 1908 am Sardonachsee bei Erchochansk in Ostsibirien konstatierte. Derselbe besaß an der Oberfläche eine Temperatur von 21,6, am Grunde (3,5 m) nur 13,2 Grad. Da ich nicht annahm, daß in einem so wenig tiefen See wie es der von Sildemow ist, eine »Sprungschicht« zu konstatieren sei, untersuchte ich zuerst nur das Wasser aus 2 m Tiefe und das Oberflächenwasser. Doch am 26. Mai konnte ich mich davon überzeugen, daß auch dieses seichte Gewässer eine deutliche Sprungschicht aufwies, welche zwischen 1 und 2 m gelegen ist. Sie hielt sich einige Zeit, ging aber bereits Ende Juni verloren, wenn auch noch eine deutliche Schichtung vorhanden war.

<sup>1)</sup> Jährlicher Wärmeumsatz im See Sardonach. Bull. Acad. Imp. Soc. St. Petersburg, 1910. Die Notiz habe ich der zusammenfassenden Arbeit von HALBFASS (Grundzüge einer vergl. Seenkunde. Verl. Gebr. BORNTRÄGER 1923) entnommen.

Für das Verschwinden der Sprungschicht in den verschiedensten in dieser Richtung untersuchten Seen werden vor allem die Sonnenstrahlung und der Wind verantwortlich gemacht. Besonders der letztere wirkt nach MURRAY<sup>1)</sup> temperaturnausgleichend. Ich will an dieser Stelle nicht auf alle die Ansichten und Theorien, welche sich auf die Entstehung und das Verschwinden der Sprungschicht beziehen, eingehen und verweise auf die Zusammenstellung bei HALBFASS (Grundzüge einer vergl. Seenkunde). Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, daß die Strahlung allein keine Temperaturerhöhung tieferer Schichten hervorrufen kann. BIRGE<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß 80% der Sonnenenergie nicht tiefer als 1 m in das Wasser gelangen. Bei meinen Versuchen mit Wasser in hohen Standzylindern, welches von oben mit einer Bunsenflamme erwärmt wurde, konnte eine Zunahme der Temperatur in den 30 cm unter der Oberfläche gelegenen Schichten während längerer Zeit nicht konstatiert werden.

Gehen wir nun zu dem Verhalten der einzelnen im Wasser gelösten Stoffe über. Der Kalkgehalt ist ein äußerst großer, ist jedoch in den einzelnen Tiefen ein verschiedener. Wir haben also im Sommer genau dieselben Verhältnisse, wie sie BRÖNSTED im Furesee nachwies. Allerdings ist dieser viel tiefer als der Sildemower Teich. Damit mag es zusammenhängen, daß die Kalkkonzentrationsdifferenzen in dem letzteren geringere als im Furesee sind. Hier betrug diese z. B. im August 1908 9 mg CaO in 100 ccm bei einem Tiefenunterschied von 31 m, während am 19 Juni 1924 am Sildemower See eine CO<sub>3</sub>-Differenz von 1,62 mg in 100 ccm bei einem Tiefenunterschied von 2 m festgestellt wurde. Nun wäre es interessant zu wissen, ob auch bei dem Furesee in 2 m Tiefe eine ähnliche Abnahme erfolgt wie hier, doch hat BRÖNSTED mit seinen Untersuchungen erst bei 10 m angefangen (abgesehen von der Oberflächenwasseruntersuchung).

Es fragt sich nun, worauf die Schichtung des Kalkes zurückzuführen ist. Wir greifen auf die mehrfach erwähnten Untersuchungen BRÖNSTED's und WESENBERG's am Furesee zurück. Allerdings wird hier das einheitliche Bild durch Einströmen kalkärmeren Wassers während der Monate September-November verwischt. Andererseits fließt dem See Wasser zu, dessen Kalkgehalt 1,5 mal so groß als der Mittelgehalt des Sees ist. Sodann sollen nach den genannten Autoren unterirdische Quellen vorhanden sein, welche eine weit größere Konzentration besitzen.

BRÖNSTED macht darauf aufmerksam, daß neben diesen Faktoren, welche natürlich störend auf das Gesamtbild einwirken, vor allem die Ausscheidung und Auflösung des Kalkes von Einfluß sind. Die graphische Darstellung der Kalkverteilung (Fig. 5 a. a. O.) zeigt ein ganz ähnliches Bild wie die Kurven auf Diagr. 6 und 9. Während eines Teiles der Zirkulationsperiode, z. B. von Januar bis März 1909 haben die Kalkkonzentration der unteren und oberen Lagen denselben Wert. Bereits in letzterem Monat beginnt die Temperatur des Sees zu steigen

<sup>1)</sup> On the effect of winds on the distribution of Temperature. Scott. geogr. Mag. 1888.

<sup>2)</sup> Science. N. F. Bd. 38, 1913.

und nun tritt eine Stratifikation ein, welche die größte Ähnlichkeit mit derjenigen unserer Versuche hat. Es handelt sich auch bei dem Furesee in dem Zeitraum von März bis Juli 1909 nicht um eine permanent gleiche Schichtung, sondern einmal ist die Konzentration oben, dann unten die größere, was auf die Durchmischung der einzelnen Lagen zurückgeführt werden muß. Hierbei spielt noch eine besondere Rolle, daß sich die Temperatur im April 1909 um 4 Grad herum bewegte.

Eine, auf einige Zeit gleichbleibende Schichtung hatte der Furesee in der Stagnationsperiode: Juni — Anfang November 1906, Juli — Ende September 1907, Mitte August — Anfang November 1908. In diesen Zeiten war die Konzentration in den unteren Lagen stets größer als in den oberen. Das ist ein Bild, wie ich es nur einmal auf die Dauer von etwas über 3 Tagen bei dem Versuch 53 az (Erwärmung von oben in einem Zylinderglas, Diagr. 6) erhielt. Doch haben hier Versuch und Natur wenig miteinander gemein; denn 1. steigt bei dem Versuch die Kalkkonzentration ständig, während dies bei den natürlichen Verhältnissen entweder nur in den oberen oder nur in den unteren Lagen der Fall ist, 2. aber beobachten wir im Furesee nicht den spiegelbildlichen Verlauf des Kalkes und der Kohlensäure wie beim Versuch. Statt dessen sieht man, daß die Kohlensäure der unteren Schichten in der Stagnationsperiode sehr stark zunimmt.

Als eine Möglichkeit für die Erklärung der Schichtung in dem angegebenen Sinne giebt BRÖNSTED an, daß die in den oberen Schichten ausgeschiedenen Kalkpartikelchen wieder gelöst werden und so die Kalkkonzentration der unteren Lagen vergrößern. Das kann aber für die Jahre 1906/07 nur für die Monate Mitte Juni bis Anfang August zutreffen, denn in diesem Zeitraum sinkt tatsächlich die Kalkkurve der oberen Lagen. Es wird da also Kalk ausgeschieden. Von Anfang August bis Anfang November steigt aber sowohl im Jahre 1906 als auch 1908 die Kalkkurve der oberen Lagen. Trotzdem ist eine Schichtung des Kalkes vorhanden und der Kohlensäuregehalt ist mindestens bis Mitte Oktober noch recht hoch. Wir müssen also annehmen, daß von Anfang August bis Ende September die Schichtung nicht durch die Kohlensäure der unteren Wasserpatrien bedingt ist. Es kommt in dieser Zeit wohl nur der Einfluß des höheren spezifischen Gewichtes, welches die oberen konzentrierteren Schichten gegenüber den unteren haben, in Frage, so wie wir es bei den Versuchen kennenlernten. Im November tritt dann auch die Umkehr ein, indem die unteren Lagen die niedere, die oberen Partien aber die höhere Konzentration erhalten (vgl. vor allem die Kurve von 1908). So sehen wir, daß wir durch die Ergebnisse, welche die Versuche zeitigten, einige Hinweise auf die Entstehung der Kalkschichtung des Furesees erhalten. Natürlich verlaufen die Vorgänge in der Natur nicht genau so wie im Laboratorium, doch unterstützen die Versuche den Einblick in diese.

BRÖNSTED gibt noch an, daß der Kalküberschuß in den unteren Teilen des Furesees vielleicht auch auf die lösende Tätigkeit des Bodengewässers gegenüber dem kalkhaltigen Schlamm zurückgeführt werden könne. Auch diese Möglichkeit habe ich durch einen Versuch geprüft.

In einen Kolben brachte ich kalkhaltigen Warnow Schlamm (12,2 g, die 24 Stunden im Filter gesessen hatten). Dieser wurde mit 400 ccm destilliertem Wasser bedeckt. Durch die Bohrung des Kautschukstopfens steckte ich ein Glasrohr, welches bis an den Schlamm reichte:

Tabelle 35

Temperatur	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> Gehalt	O-Gehalt	Zeit des Stehenlassens	(Vers. 96)
10°	1,716	—	0,77		
10°	0,88	1,14	0,87	7 Tage	
10°	0,88	1,32	0,83	18 „	

Der Versuch zeigt, daß das Wasser in der Lage ist, Kalk aus dem Schlamm aufzunehmen. Somit können wir den Faktor, welchen BRÖNSTED mit Vorbehalt für den größeren Kalkgehalt in den unteren Schichten des Furesees mitverantwortlich machen wollte, als mitwirkend bei dieser Erscheinung betrachten.

Die unterseeischen Quellen, welche BRÖNSTED als letzte rein chemische Möglichkeit anführt, sind nicht nachgewiesen, könnten aber, falls ihre Konzentration größer als die des Sees ist, einen Überschuß an Salz hervorrufen.

Es kommen aber in den oberen Lagen auch kalkvermindernde Tiere und Pflanzen in Betracht.

Beim Sildemower See haben wir Zuflüsse von Bedeutung, ebenso unterirdische Quellen auszuschalten. Auch fällt der Gesichtspunkt fort, daß ausgeschiedener Kalk der oberen Partien durch die Kohlensäure der unteren Lagen wieder gelöst würde, wodurch natürlich der Kalkgehalt in diesen erhöht werden müßte. Dies ist wenigstens in den Monaten Mai (Ende) und Juni 1924 ausgeschlossen, denn in dieser Zeit war selbst in den oberen Lagen der Kohlensäuregehalt ein derartig hoher, daß der Index CO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> hinter der zur Ausscheidung nötigen Zahl zurückblieb. Ich verweise auf die Ausführungen S. 775 ff. Wohl aber kommt die Auflösung des in dem Schlamm vorhandenen Kalkes in Betracht. Ich möchte allerdings bezweifeln, ob allein dadurch eine Schichtung entstehen könnte, welche, wie im Furesee, viele Meter ausmacht. Denn die durch die Auflösung des im Schlamm steckenden Kalkes hergestellte Lösung muß wegen ihrer verhältnismäßig hohen Konzentration auch gegenüber den nur wenig über ihr befindlichen Wasserschicht spezifisch schwerer als diese sein und kann nicht in die Höhe steigen. Es müßten mithin nur die alleruntersten Lagen einen hohen Kalkgehalt aufweisen.

Im Sildemower See fällt auch der Einfluß der Kalk absondernden Pflanzen in Wegfall, denn es fehlen z. B. die für diesen Prozeß so wichtigen Charen vollständig. Was endlich die Kalk benötigenden Tiere wie etwa die Schnecken anbelangt, so waren diese in dem Untersuchungsjahr 1924 in lebendem Zustande fast überhaupt nicht vorhanden. Eine Unmasse von leeren weißen Gehäusen kam beim Dredgen zum Vorschein, aber bewohnt waren nur ganz wenige, und zwar fand ich solche nur Ende Mai, später überhaupt nicht mehr.



Trotzdem nun hier fast alle Faktoren, welche eine Schichtung des Kalkes im Furesee vielleicht hervorbringen könnten, im Sildemower See wegfallen (es kommt höchstens die auflösende Tätigkeit der Kohlensäure gegenüber dem Schlammkalk in Betracht), so haben wir doch im Mai und Juni eine deutliche Schichtung. Ich möchte hierfür wie beim Furesee die Temperaturverhältnisse innerhalb des Sees verantwortlich machen, wenn auch meine Untersuchungen am Sildemower Teich noch nicht abgeschlossen sind. Wir beobachten, daß mit der im Frühjahr eintretenden Divergenz der Temperaturkurven, welche sich auf die unteren und oberen Wasserpartien beziehen, tatsächlich auch eine solche der Kalkkurven eintritt. Es fragt sich nur, ob hier die Temperatur direkt oder indirekt (wie beim Sauerstoff oder bei der Kohlensäure) wirkt. Eine indirekte Einwirkung kommt beim Sildemower Teich nur für den Prozeß in Frage, bei welchem durch die freie Kohlensäure am Grunde Kalk aus dem Schlamm herausgelöst wird. Dieser Prozeß wird natürlich wie jeder chemische Vorgang durch erhöhte Temperatur gefördert. Doch ist wohl die Auflösung, wie ich weiter oben ausführte, nur ganz untergeordnet für die Kalkschichtung verantwortlich zu machen. Es bleibt vielmehr nur eine direkte Einwirkung der Temperatur übrig.

Diese bewirkt aber, wie wir bei den Versuchen (Erwärmung einer größeren Wassersäule von oben) sahen, keine permanent gleichbleibende Schichtung des Kalkes, und wenn wir die  $\text{CO}_2$ -Werte in den verschiedenen Lagen des Furesees in den einzelnen Monaten ansehen, so zeigt sich sehr häufig keine kontinuierliche Zunahme der Konzentration nach unten, sondern niedrigere Zahlen schieben sich dort ein, wo höhere sein sollten und umgekehrt. Dasselbe beobachten wir bei der Durchsicht der Kalkwerte, wie sie sich in der Tabelle 23 zeigen, welche sich auf den Torfstich bei Rostock beziehen. Aber auch im Sildemower See stellen sich solche Unregelmäßigkeiten ein. Es handelt sich also weder bei dem Furesee noch bei dem Rostocker Torfstich noch beim Sildemower Teich um eine permanente Schichtung in dem Sinne, daß bei Eintritt der Stratifikation eine gleichmäßige Kalkzunahme von oben nach unten während der ganzen Stagnationszeit vorhanden wäre.

Wir haben wie bei den Versuchen anzunehmen, daß bei Eintritt der wärmeren Jahreszeit durch Verdunstung in den allerobersten Lagen eine Konzentrationszunahme des Kalkes eintritt, wodurch das spezifische Gewicht in denselben erhöht wird. Dadurch wird ein Absinken bewirkt und dieses ruft wiederum ein Aufsteigen der weniger konzentrierten Wassermassen hervor. Bei der Entstehung der Kalkschichtung ist aber auch, worauf ich wiederholt hinwies, die Auflösung des Kalkes durch die Kohlensäure in den tieferen Schichten zu berücksichtigen.

Gehen wir nun zu der Schichtung der Kohlensäure im Sildemower See über. Da ist nun bemerkenswert, daß am 15. V. 24. und auch schon im April der Kohlensäuregehalt an der Oberfläche = 0 war, während er in der untersten 2 m-Schicht 6,292 mg in 100 ccm betrug. Doch schon am 26. Mai hatte sich das Bild derart geändert, daß an der Oberfläche die Kohlensäure auf 2,95 und in 2 m Tiefe gar auf 7,92 mg gestiegen war. Dann nahm sie an der Oberfläche weiter zu, in 2 m Tiefe

aber ab. In der betreffenden Zeit (15. V. bis 19. VI. 24.) hatte sich die Temperatur des Sees stark erhöht, denn sie war in 2 m Tiefe von 10,8 auf 16 Grad gestiegen. Eine Schichtung ist während der ganzen Zeit sehr deutlich.

Die Kohlensäure des Sildemower Sees hängt nicht mit derjenigen der Luft zusammen, denn sonst dürfte der Gehalt des Oberflächenwassers nicht zu gewissen kühleren Zeiten = 0 sein. Der Kohlensäuregehalt ist vielmehr auf die Verwesungsprozesse innerhalb des Schlammes zurückzuführen, wie dies auch BRÖNSTED für den Furesee, wo sich ähnliche Verhältnisse wie bei uns zeigen, annimmt. Durch w. o. besprochene, von mir ausgeführte Versuche habe ich diese Annahme bestätigen können. BIRGE und JUDAY<sup>1)</sup> geben als Massen, welche in Kohlensäure verwandelt werden an: Die Vegetation der Umgebung eines Sees, diejenige seines Ufers und das abgestorbene Plankton.

Gerade am Sildemower See stehen sehr große Mengen von organischen Stoffen zur Kohlensäureproduktion zur Verfügung, denn erstens ist das Randgebiet vermoort und zweitens ist der Seeboden mit einer dicken Modderschicht bedeckt.

Wenn im Frühjahr der Schlamm etwas erwärmt wird, setzt das Leben der Mikroorganismen in demselben ein. Diese zersetzen die organischen Massen und liefern eine große Menge Kohlensäure, welche sich in den unteren Wasserschichten anreichert. So haben wir den Beginn der Schichtung. Ist die Temperatur der unteren Lagen noch verhältnismäßig niedrig, so werden größere Quanten des Gases absorbiert werden können. Steigt aber die Temperatur, so gibt das Wasser wieder überschüssige Kohlensäure ab, welche nun in die oberen Partien steigt. Hierdurch wird einem Gleichgewichtszustand zugestrebt, der aber wegen der Überproduktion in den Schlammpartien nicht erreicht wird.

Es fällt nun auf, daß an den Tagen, welche recht sonnig und fast oder ganz windstill waren (26. V. und 19. VI. 24.), der Kohlensäuregehalt der Oberfläche bedeutender als derjenige der 1 m-Schicht war, während an dem bewölkten und ziemlich stark windigen 3. Juni die Kohlensäure der Oberfläche einen geringeren Wert als der unteren Lagen besaß. Ich möchte vermuten, daß hier jener Vorgang im Spiele ist, den wir bei der Erwärmung des kohlensäurehaltigen Rostocker Leitungswassers von oben kennenlernten.

Da trat ja auch eine Zunahme der Säure ein, welcher allerdings später eine Abnahme folgte. Da auf diese Erscheinung bisher noch nicht geachtet worden ist, so möchte ich die Aufmerksamkeit darauf lenken.

Wesentlich anders verhält sich der kleine 0,80 m tiefe Torfstich bei Rostock (vgl. Tabelle 23). Auf dessen Boden lagert kein eigentlicher Schlamm, sondern Torf. Dieser liefert viel weniger Kohlensäure als der kolloidale Sapropelit des Sildemower Sees. Hier ist von einer Schichtung der Kohlensäure viel weniger die Rede als beim Sildemower See. Diese

<sup>1)</sup> The Inland Lakes of Wisconsin. The dissolved Gases of the Water and their biol. Signif. Wiskons. Geol. a. nat. Hist. Survey. 22. Bd. 1911.

bestehen aber die Unterschiede nicht darin, daß kleine Differenzen in den Vergleichstiefen vorkommen, welche nicht gut kontrollierbar sind, ich möchte vielmehr hervorheben, daß wir in den Bodenschichten nicht dieselben Kohlensäuremengen im Rand- und Zentralgebiet haben. Dies wäre doch eigentlich zu erwarten, denn die Entstehung der Kohlensäure geht a priori an allen Stellen des Sees auf dieselbe Ursache zurück. Es müßte also direkt über dem Schlamm überall dieselbe Kohlensäuremenge auftreten. Da dem aber nicht so ist, so müssen besondere Faktoren im Spiel sein.

Zunächst wird man natürlich an den Einfluß der Pflanzen denken, doch fehlen solche submerser Natur, welche vor allem in Frage kommen, bis auf *Nuphar*, ganz, wenn man von dem untergeordneten Vorkommen von Algen absieht. Auch müßten in dem gegebenen Falle ganz andere Sauerstoffzahlen am Rand als in der Mitte herauskommen. Aber nur einmal, nämlich am 3. Juni 24, war dies auf der Ostseite in 0,80 m Tiefe der Fall, wo tatsächlich ein bemerkenswerter Unterschied festgestellt werden konnte (0,23 mg auf der Ostseite, 0,13 mg in der Mitte in 0,80 bzw. 1 m.). Sonst ist der Sauerstoffgehalt in den Vergleichstiefen überall ungefähr derselbe, sinkt aber in den Bodenschichten der Ränder nie auf den 0-Punkt, wie wir dies ja in der Mitte kennenlernten.

Es kommt für die geringeren Kohlensäuremengen in den Bodenschichten der Ränder gegenüber denen der Mitte nicht etwa die am Boden herrschende verschiedene Temperatur in Betracht; diese war im Mai und Juni 24 auf dem Boden des Randes stets höher als in der Mitte. Wir wissen aber durch die Versuche WOLLNY's, daß die höhere Temperatur günstig auf die Tätigkeit der Mikroorganismen, also auch auf die Kohlensäureproduktion, einwirkt. Es wäre mithin in der Uferregion mehr Kohlensäure als in der Mitte zu erwarten.

Wohl aber könnte die etwas höhere Wärme in den Wasserpatrien des Randes in der Weise wirken, daß dadurch die Evasion der Kohlensäure eine größere als in den kälteren Bodenschichten der Mitte wird. Doch möchte ich lieber folgendes annehmen: LAUTERBORN<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, daß die Tätigkeit der sapropelischen Mikroorganismen von der Belichtung in dem Sinne abhängig ist, daß ihre Funktion durch Abhalten der Sonnenstrahlen gefördert wird, was beispielsweise durch einen *Lemna*-Rasen geschehen kann. Dieser ist bei unserm See aber nicht vorhanden, wenn auch *Lemna* recht häufig ist. Wohl aber ist das Wasser an den Rändern wegen der hohen, den See umgebenden Erlen dermaßen dunkel, daß die Sonnenstrahlen nicht in ihrer ganzen Intensität durch dasselbe dringen können. So versteht sich, daß an den Rändern das sapropelische Leben und mithin die CO<sub>2</sub>-Produktion zurückgedrängt werden muß.

Ferner kommt in Betracht, daß am Ufer Erlen wachsen, welche im Herbst ihre Blätter abwerfen. Diese werden durch den Wind allerdings im See verfrachtet, sinken aber nicht oder nur zum geringsten Teil in

<sup>1)</sup> Die sapropelische Lebewelt. Verh. d. nat.-med. Ver. zu Heidelberg. N. F. 13. Bd. 2., Heft 1915.

den mittleren Partien unter (was die Schlammanalyse zeigt), sondern sind am Ufer angereichert. Auch die Binsen-, Schilfgewächse werden an den Randpartien abgelagert. Wir haben also hier einen aus Lignin, Zellulose und anderen Kohlehydraten bestehenden Schlamm, zu dem sich dann auch abgestorbene, vor allem aus Eiweis und Fettstoffen bestehende Partikel gesellen. Sie stammen aus dem Plankton. In den zentralen Teilen des Sees nehmen jedoch die zuletzt genannten Stoffe den Hauptanteil an der Zusammensetzung des Schlammes.

Es liefern bei der Vergäherung oder Fäulnis die aufgeführten Substanzen Kohlensäure, doch werden die Eiweis- und Fettstoffe viel rascher zersetzt als die Kohlenhydrate oder das Lignin. Hierin dürfte wohl der Hauptgrund für die verschiedenen Kohlensäuremengen in den unteren Wasserpertien der Rand- und Zentralpartien zu suchen sein.

Hiermit hängt wohl auch zusammen, daß der Schwefelwasserstoff im Tiefenwasser der mittleren Teile sehr stark, in den Randteilen hingegen sehr schwach vertreten ist. Hier kann er auch fehlen. Dasselbe gilt für das Ammoniak.

Um nicht falsch verstanden zu werden, möchte ich hervorheben, daß die Kohlensäuremengen, welche im Wasser vorhanden sind, nicht den wirklich produzierten Qualitäten entsprechen, denn es ist selbstverständlich, daß ein Teil in die Luft entweicht. Wir können aber trotzdem nicht annehmen, daß auf diese Evasion die verhältnismäßig geringen Kohlensäuremengen des Bodenwassers der Randzone gegenüber den mittleren Partien zurückzuführen ist.

Wenn wir nun einen Rubrizierungsversuch bezüglich des Sildemower Sees vornehmen, so ergibt sich das folgende:

Der See gehört zu dem Typus, welcher im Flachland allgemein vertreten sein dürfte. Er wird nicht wie einzelne Maare und Gebirgsseen von hohen Ufern eingefaßt. Diese sind flach und verhältnismäßig breit. Die Uferbank ist stark bewachsen, ebenso der Rand des Sees.

Wollen wir nun den See einem der von THIENEMANN<sup>1)</sup> unterschiedenen Typen eingliedern, so ist dies nicht ganz einfach. Der genannte Forscher legt den Hauptwert auf die Beziehungen zwischen Temperatur- und Sauerstoffverhältnissen. Er unterscheidet folgende Hauptgruppen<sup>2)</sup>:

I. Sprungschicht vorhanden, aber ohne Einfluß auf die O-Kurve. Das Sauerstoffgefälle von der Oberfläche zur Tiefe erfährt im Metalimnion keine Verstärkung.

II. Sprungschicht vorhanden. O-Gehalt des Epilimnions hoch, im Metalimnion plötzlich eine starke Abnahme, Hypolimnion sauerstoffarm oder sauerstofflos. Sauerstoffkurve also mit Knick im Gebiet der Sprungschicht.

A. Sauerstoff, wenn auch evtl. nur in Spuren, bis in die größten Tiefen nachweisbar. Maartypus II, Furesce, Seen der norddeutschen Tiefebene.

<sup>1)</sup> Phys. u. chem. Untersuchg. in d. Maaren d. Eifel. Verh. d. nat. Ver. d. Pr. Rheinl. u. Westfalens. 71. Jahrg. 1914.

<sup>2)</sup> Ich zitiere unter enger Anlehnung an THIENEMANN.

B. In der Tiefe eine mehr oder weniger dicke sauerstofffreie und häufig schwefelwasserstoffhaltige Schicht. Sakrower See bei Potsdam. Viele Seen Wiskonsins.

III. Sprungschicht fehlt. O-Gehalt aller Schichten gleich, oder, wenn nicht ganz gleich, Sauerstoffkurve doch ohne Inflektionspunkt.

A. Der Wind bewirkt Vollzirkulation der ganzen Wassersäule auch im Sommer. Flache Seen Wiskonsins und Deutschland.

B. Die Lage des Seeabflusses bringt die vertikale Durchmischung der Wassermassen im Sommer zustande.

Nach diesem Schema wäre der Sildemower am 15. Mai 24 zu II A zu stellen, denn hier ist der Sauerstoff bis zum Grunde nachweisbar. Am 26. Mai und 3. Juni hingegen gehört der See zu II B, denn da befindet sich am Grunde überhaupt kein O, dafür aber Schwefelwasserstoff. Bis dahin ist eine deutliche Sprungschicht vorhanden.

Am 19. Juni wechselt der See zum dritten Mal seine Stellung im System, denn hier ist der Sauerstoffgehalt aller Schichten ungefähr gleich und der Wind bewirkt Vollzirkulation der ganzen Wassersäule oder beginnt mit dieser Tätigkeit. Wir hätten den See in diesem Stadium in III A einzureihen.

Meine Untersuchungen an einem flachen See haben mithin gezeigt, daß, sobald man nicht nur eine Gelegenheitsuntersuchung vornimmt, sondern den See ständig kontrolliert, eine Einreihung in das System THIENEMANN's nicht möglich ist. Er pendelt in den einzelnen Etagen desselben herum.

## B) Ausscheidung des Kalkes in anderen Körpern

### a) Nichtphysiologische Ausscheidung (Adsorption)

Die Adsorptionswirkung vieler Stoffe auf Lösungen ist bekannt. Hier sei nur erwähnt, daß EHRENBURG<sup>1)</sup>, auf eine Arbeit von GIVEN hinweisend, die starke Adsorptionswirkung des Tones gegenüber »Calciumbicarbonat« hervorhebt. Ich führe die Abnahme des Kalkgehaltes in bewegtem Carbonatwasser ebenfalls zum größten Teil auf eine derartige Wirkung zurück (s. w. u.).

Bereits SCHÜRMAN<sup>2)</sup> hatte am Uracher Wasserfall die Beobachtung gemacht, daß der Kalkgehalt des Wassers von den höher nach den weiter unten gelegenen Stellen eine Abnahme erleidet, welche am Fall selbst am größten ist.

### a) Adsorption in stehendem Wasser<sup>3)</sup>

Bereits w. o. wurde bemerkt, daß Holz in stehendem Wasser innerhalb 20 Stunden Kohlensäure aus destilliertem und kalkhaltigem Wasser aufzunehmen. Daß diese Erscheinung nicht etwa auf die Evasion der Kohlensäure allein zurückzuführen ist, beweist die Tatsache, daß destillier-

<sup>1)</sup> Die Bodenkolloide. 1922. S. 303.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Ob bei den Adsorptionsvorgängen nicht auch chemische Reaktionen im Spiel sind, soll dahingestellt bleiben.

tes Wasser selbst nach einigem Stehen nichts von seinen 0,44 mg in 100 ccm verliert.

Um nun zu untersuchen, ob von Seiten des Holzes auch eine Adsorptionswirkung auf den Kalkgehalt des Wassers vorhanden ist, habe ich Buchen- und Tannenholzstücke in Rostocker Leitungswasser gebracht und die dazu benötigten Bechergläser mit einem Uhrglas bedeckt (Versuche 73, 74 und 75 a; Diagr. 8):

Tabelle 37

Temp.	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> -Gehalt	Benutztes Material	Zeit d. Stehenlassens
4,0°	1,452	12,3	Tannenholz	(Versuch 74 a)
8,0°	0,792	12,24	»	6 Tage
9,8°	1,144	11,22	»	9 »
10,0°	1,10	11,46	»	24 »
8,5°	1,232	11,22	»	29 »
4°	1,452	12,3	»	(Versuch 74)
14°	0,88	11,94	»	6 Tage
16°	0,792	11,52	»	9 »
16°	1,32	11,70	»	24 »
3,8°	1,36	12,78	Buchenholz	(Versuch 73)
7,5°	0,79	12,0	»	20 Std.
7,5°	1,23	11,5	»	2 Tage 20 »
8,0°	1,32	11,8	»	4 » 20 »
8,0°	1,32	11,3	»	6 » 20 »

Bei allen Versuchen nimmt der Kalkgehalt mehr oder weniger ab. Da die Versuche diese Tatsache lehren — wir sollten eigentlich wegen der (allerdings geringen) Verdunstung eine Kalkzunahme erwarten —, so müssen wir annehmen, daß die Kalkabnahme mit der Adsorptionstätigkeit des Holzes zusammenhängt. Eine Bestätigung dieser Annahme erhalten wir dadurch, daß nach längerem Eintauchen der Hölzer in destilliertes Wasser, dem etwas verd. Salzsäure zugegeben ist, der Kalk gelöst und durch Ammoniak und Oxalsäure wieder ausgeschieden wird (als Calciumoxalat). Allerdings dürfen wir nicht die ganze Abnahme an Kalk auf die Adsorption desselben durch das Holz zurückführen, denn Versuch 70, bei dem Rostocker Wasser bei 6 Grad lange Zeit im Becherglas stand, verlor innerhalb 40 Tagen 11,8 — 11,4 = 0,4 mg Kalk, welcher sich im Überschuß an den Glaswänden abgesetzt hatte. Bei Versuch 74a (Tab. 37) ging jedoch der Kalkgehalt innerhalb 29 Tagen von 12,3 auf 11,46 mg in 100 ccm (Differenz = 0,84) herunter, so daß bei Vernachlässigung der etwas verschiedenen Zeiten, welche die beiden Versuche beanspruchten, für die Adsorption immer noch 0,48 mg übrigbleiben. Man könnte nun aus der obigen Tabelle folgern, daß bei einer Temperatur unter 10 Grad innerhalb 6 Tagen das Buchenholz mehr Kalk adsorbiert als Tannenholz, doch sind die betreffenden Adsorptionszahlen (0,06 mg CO<sub>2</sub> bei Tannen-, 1,48 mg CO<sub>2</sub> bei Buchenholz) deshalb nicht ohne weiteres vergleichbar, weil ich, da es sich nur um Orientierungsversuche handelt, nicht genau die gleichen Holzmenngen bei den verschiedenen Versuchen verwandte.

Auch Schlamm adsorbiert Kalk. Ich ließ abgestandenes Rostocker Leitungswasser 7 Tage in einem Kolben stehen, auf dessen Grund sich

Warnowschlamm befand (300 ccm Wasser, 11 g Schlamm, welcher 24 Stunden im Filtriertrichter gelagert hatte). Dabei verlor das Wasser  $12,48 - 10,98 = 1,50$  mg  $\text{CO}_2$  (in 100 ccm). Die beim Versuch herrschende Wassertemperatur betrug 10 Grad. Ob bei demselben nicht auch Mikroorganismen mitgewirkt haben, muß ich dahingestellt sein lassen.

### a'') Adsorption in fließendem Wasser

Die Versuche, welche die Adsorption von Kalk in fließendem und in tropfendem Wasser zeigen sollen, sind für das Verständnis der Bachkalk- und Kalktuffbildungen von größter Bedeutung.

Auf eine 4 m lange schiefe Ebene wurden Ziegelsteinstücke und abgestorbene Moosteile (es handelt sich um das tuffbildende *Cratoneuron commutatum*) gelegt, über die ich kalkhaltiges Wasser fließen ließ. Zwischen je zwei Untersuchungen passierte dieses die Ebene 5 mal. Das Gefälle betrug 15 bzw. 30 Grad, die Anfangstemperaturen waren 8,8, 16 und 18 Grad. Die Ergebnisse sind auf der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 38

Gefälle	Temperatur	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2$ -Verlust	Zurückgelegte Strecke 4 a)	
15°	8,8°	26,28		0,0 m	
15°	8,8°	26,22	0,06 mg in 100 ccm	20,0 »	
15°	8,0°	26,10	0,12	20,0 »	
15°	8,0°	25,68	0,42	20,0 »	
15°	8,0°	25,20	0,48	20,0 »	
		Gesamtverlust 1,08		Ganze Strecke 80,0 m	
15°	18,0°	26,34			4 c)
15°	18 - 14,5°	26,10	0,24	20 m	
15°	14,0°	25,68	0,42	20 »	
15°	14,8°	24,90	0,78	20 »	
15°	14,5°	24,30	0,60	20 »	
15°	14,5°	23,82	0,48	20 »	
		Gesamtverlust 2,52		Ganze Strecke 100 m	
30°	16°	25,92			4 d)
30°	16°	25,02	0,90	20 m	

Es zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit der Kalkabnahme von Temperatur und Gefälle. Wie die Versuche lehren, ist ein Teil des Kalkes von den Gegenständen, mit denen die Lösung in Berührung kam, zurückgehalten, adsorbiert worden.

### a''') Adsorption in tropfendem Wasser

Die Adsorptionswirkung verschiedener Gegenstände wird uns durch die folgenden Versuche noch klarer.

5 Glasrichter wurden an einem etwa 2 m hohen Stativ übereinander angebracht und bei den einzelnen Versuchen gefüllt, entweder mit getrockneten Herbstblättern oder Ziegelsteinen oder Holz oder Tuffsteinen. Die letzteren entstammen einem Bachbett von Reiselfingen im südlichen Baden. Besonders wurde dann noch entkalkter Seesand untersucht.

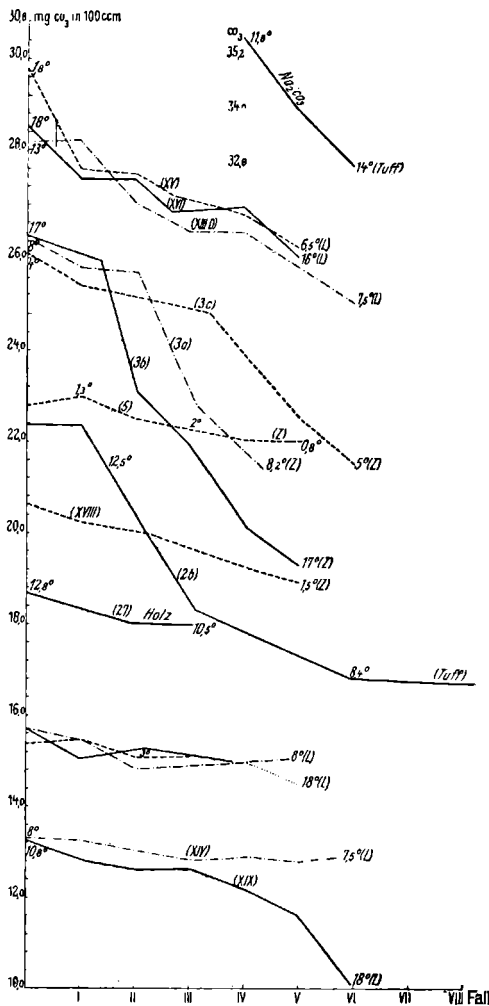
Über die genannten Körper ließ ich aus einer Flasche kalkhaltiges

Wasser von verschiedener Temperatur und Konzentration in gleichen Zeitabständen herabtropfen. Unter dem letzten Trichter befand sich ein Becherglas zum Auffangen der Lösung.

Ein Teil der

### Ergebnisse

ist auf Diagr. 13 dargestellt. Auf diesen bedeutet L: Laub, Z: Ziegelsteine. In allen Fällen ist eine Abnahme des Kalkgehaltes festzustellen.



Diagr. 13

Um nun den Einfluß des Materials, der Temperatur und der Konzentration auf den Verlust des Kalkes zu erkennen, mußten diese Faktoren einzeln berücksichtigt werden.



Bevor ich darauf eingehe, möchte ich betonen, daß nicht nur der Kalk der Adsorptionswirkung durch die bei den Versuchen benutzten Gegenstände unterliegt. So verliert eine Sodalösung (mit einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 35,58 mg in 100 ccm) 2,82 mg  $\text{CO}_2$  nach zweimaligem Passieren des geschilderten mit Ziegelsteinen beschickten Apparats. Durch diesen Versuch wird es klar, daß die Ursache der  $\text{CO}_2$ -Abnahme nicht auf die Art des benutzten Salzes, sondern auf die Adsorptionswirkung der Ziegelsteine zurückzuführen ist.

Der Einfluß des Materials auf die Adsorption wird uns durch die folgende Tabelle klar.

Tabelle 39

Material	Temperatur	$\text{CO}_2$ -Verlust während des 4-maligen Passierens der 5 Trichter	Ursprungskonzentration
Laub . . . . .	18°	3,0 mg in 100 ccm	29,0 $\text{CO}_2$ in 100 ccm
Ziegelsteine . . . . .	17°	5,4 » » » »	26,5 » » » »
Tuffsteine . . . . .	12,5—8,4°	5,2 » » » »	22,4 » » » »
Holz . . . . .	12,8°	etwa 0,6 » » » »	18,6 » » » »

Aus der Tabelle geht hervor, daß Holz weitaus am wenigsten, Ziegel- und Tuffsteine am meisten Kalk adsorbieren, während das Laub in der Mitte steht. Besonders ist an dieser Stelle die adsorbierende Wirkung des Kalktuffs hervorzuheben, da dieser in natürlichen fließenden Gewässern eine große Rolle spielt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption

Tabelle 40

Material	Temperatur	$\text{CO}_2$ -Verlust während des 4-maligen Passierens der 5 Trichter	Ursprungskonzentration
Ziegelsteine	1,3—0,8°	3,6 mg in 100 ccm	22,8 mg in 100 ccm
»	4—5°	3,6 » » » »	26,0 » » » »
»	8,2°	5,0 » » » »	26,4 » » » »
»	17,0°	7,3 » » » »	26,5 » » » »
Laub	7,5—8°	0,5 » » » »	13,3 » » » »
»	10,8—18°	1,6 » » » »	13,2 » » » »

Bemerkenswert ist, daß bei einer Temperatur von 1,3—0,8 Grad trotz der hohen Ursprungskonzentration von 22,8 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm der Kalkverlust stark herabgedrückt ist, obgleich als Adsorbens die stark wirkenden Ziegelsteine benutzt wurden.

Der Einfluß der Ursprungskonzentration auf die Adsorption

Tabelle 41

Material	Temperatur	$\text{CO}_2$ -Verlust während des 4-maligen Passierens der 5 Trichter	Ursprungskonzentration
Laub	11—18°	1,2 mg in 100 ccm	13,2 mg in 100 ccm
»	18°	3,0 » » » »	29,0 » » » »

Aus den Versuchen ergibt sich:

Die Art des benutzten Adsorbens, die Temperatur und die Ursprungskonzentration beeinflussen den Grad der Adsorption in hervorragendem Maße. Die Größe des Kalkverlustes in bewegtem Karbonatwasser ist von diesen Faktoren abhängig. Die Kalkausscheidung in einem solchen ist in erster Linie ein Adsorptionsvorgang und zwar kommt wohl in erster Linie physikalische Adsorption ohne chemischen Einfluß (Austauschadsorption) in Betracht. Es handelt sich kaum um eine gewöhnliche Auskristallisation des Kalkes an irgendwelchen Widerständen. Dagegen spricht vor allem die geringe Konzentration einzelner angewandter Lösungen.

Es erhebt sich nun die Frage, worauf die Adsorption zurückzuführen ist. Alle Stoffe verfügen über mehr oder weniger große Poren, in welche eine Lösung hineingezogen wird (Oberflächenspannung). Sie besteht zum Teil bereits aus Neutralkalk, welcher aus dem Adsorptionskalk durch die beim Fließen oder Tropfen eintretende Bewegung und evtl. erhöhte Temperatur ausgeschieden wird. Wie wir w. o. sahen (S. 751) wird von den benutzten Gegenständen auch die freie Kohlensäure adsorbiert, so daß der vorher eingeleitete Prozeß innerhalb der Poren weiter geht. In diesen wird nun die Konzentration der Neutrallösung bis zur Sättigung gesteigert.

Die Adsorptionswirkung ist so bedeutend, daß nach 5 maligem Passieren der 5 Trichter eine Lösung mit 26,6 mg  $\text{CO}_3$  in 100 ccm bei 17 Grad 27,6% an Kalk bei Benutzung eines Ziegelsteinadsorbens verloren hat.

Auch andere Stoffe wirken in der genannten Richtung: Eine 50 ccm-Bürette wurde mit entkalktem Seesand gefüllt, durch den ich eine Carbonatlösung mit 22,38 mg  $\text{CO}_3$  filtrieren ließ. Bei einmaligem Durchsickern derselben betrug der Carbonatverlust 1,98 mg in 100 ccm.

Über den Betrag des bei den Adsorptionsversuchen in fester Form ausgeschiedenen Kalkes orientiert die folgende Tabelle. Als Adsorbens wurden Ziegelsteine benutzt.

Tabelle 42

Temperatur	Konzentration der Lösung ( $\text{CO}_3$ in 100 ccm)	Zahl des Passierens durch die 5 Trichter	Ausgeschieden
1,8°	30,30 mg	0	0,0
5°	27,9 >	2	1,20
5°	26,34 >	5	3,96

## b) Physiologische Kalkausscheidung

### b') in stehendem Wasser

In meiner Arbeit über das Steinheimer Becken<sup>1)</sup> mußte ich mich mit der Frage auseinandersetzen, ob submerse Pflanzen imstande sind, aktiv den »doppelkohlen-sauren« Kalk zu spalten oder nicht. Ich habe dort die verschiedenen Ansichten über diesen Punkt aufgeführt. An

<sup>1)</sup> H. KLÄHN, Das Steinheimer Becken, 1. u. 2. Teil. Zeitschr. d. D. Geol. Ges., Bd. 74, 1922.

dieser Stelle möchte ich nur hervorheben, daß NATHANSON<sup>1)</sup> im Gegensatz zu ANGELSTEIN<sup>2)</sup> und RUTTNER<sup>3)</sup> eine assimilatorische Sprengung des Bicarbonats leugnet. Der genannte Forscher nimmt an, daß die submersen Pflanzen die in jeder Bicarbonatlösung vorhandene freie Kohlensäure aufnehmen. Zur Herstellung des Gleichgewichts muß dann die äquivalente Menge Säure aus dem Bicarbonat in das Wasser übergehen.

Dieser Ansicht gegenüber sind die Untersuchungen RUTTNER's sehr überzeugend. Er weist mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode nach, daß *Elodea canadensis* (wie auch *Myriophyllum verticillatum*, *Potamogeton praelongus* und *Ranunculus paucistammicus*) »Kalkzumbicarbonat« restlos in Neutralkalk innerhalb ganz kurzer Zeit umwandeln kann. *Elodea* ist mithin an dem Kalkumsetzungsprozeß aktiv beteiligt. Die Bedeutung des dabei erzielten Effektes geht aus den von RUTTNER gegebenen Zahlen hervor. In Lunzer Bachwasser scheiden 100 kg lebende belichtete Triebspitzen von *Elodea* stündlich 218 g Kalk aus; bei einer nur 10 stündigen Bestrahlung ergeben sich über 2 kg täglich.

Es ist natürlich eine Frage für sich, ob sich der ganze Kalküberzug, welcher innerhalb eines Sommers auf bestimmten Wasserpflanzen abgesetzt wird, assimilatorisch bildet. Es kommt da wahrscheinlich noch Adsorptionswirkung hinzu. Es sei in dieser Hinsicht an MOLISCH's Untersuchungen mit *Elodea* erinnert<sup>4)</sup>, wonach die Epidermis aus einer Manganchlorürlösung im Licht kolloidale Manganverbindungen adsorbiert, wobei sie sich braun färbt.

Es sei hier noch bemerkt, daß nicht nur *Elodea*, sondern auch Charen, verschiedene andere Algen, *Myriophorum spicatum*, *Callitriche vernalis*, *Ranunculus*-formen, *Potamogeton perfoliatus* und *crispus*, *Sagittaria sagittifolia*, *Hydrocharis morsus ranae*, *Sparganium ramosum* (ganz minimale Mengen) mehr oder weniger bedeutende Kalküberzüge haben. Auch an *Equisetum limosum* beobachtete ich kalkige Ansätze, besonders an den Internodien. Wie weit es sich hier um assimilatorische oder physiologisch adsorptive oder rein chemisch-physikalisch adsorptive Ausscheidungen handelt, muß ich dahingestellt sein lassen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei der Kalkausscheidung verschiedener Pflanzen z. B. *Equisetum*, Algen oder gar Bakterien eine Rolle spielen, wie überhaupt jegliche Kalkausscheidung in stehenden Gewässern von verschiedenen Autoren auf die Tätigkeit von Mikropflanzen zurückgeführt wird, wobei in nicht untergeordnetem Maße Mikroalgen in Betracht kommen sollen.

Von der großen Bedeutung, welche diese erlangen können, konnte

<sup>1)</sup> Über die Bedingungen der Kohlensäureassimilation in natürlichen Gewässern, insbesondere im Meere. Ber. d. math.-phys. Kl. d. kgl. sächs. Ges. d. Wissenschaft. Leipzig, 59. Bd., 1907. — Ders. Stoffwechsel d. Pflanzen. 1910.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Assimilation submerser Wasserpflanzen. Beitr. zur Biologie d. Pflanzen. 1910.

<sup>3)</sup> Das elektrolytische Leitvermögen verdünnter Lösungen unter dem Einfluß submerser Gewächse. I. Sitz.-Ber. d. Ak. d. Wiss. in Wien. Math.-natw. Kl., 130. Bd., 1.—3. Heft, 1921.

<sup>4)</sup> Sitz.-Ber. d. Ak. d. Wiss. in Wien, 118. Bd., 1909. — CZAPPECK, Biochemie der Pflanzen, Bd. 1, 1913.

ich mich durch einen Versuch überzeugen. In einen Standzylinder brachte ich Rostocker Leitungswasser, welches ich offen stehen ließ. Schon nach 14 Tagen beobachtete ich an der Oberfläche einen feinen Überzug von bräunlicher Farbe und zugleich die Bildung von Sauerstoffblasen. U. d. M. zeigte sich neben einer Unzahl von Diatomeen eine Ansammlung von Algenzellen. Nach 1½ Monaten hatte sich ein kalkiges Sediment am Boden abgesetzt, welches durch Eisen etwas bräunlich gefärbt war. Es bestand aus bereits abgestorbenem organischen Material und noch grünlichen Zellen. Es hatte sich innerhalb ganz kurzer Zeit ein organogener Kalkschlamm gebildet; denn bei den kleinen weißen Partikelchen, welche in die organische Masse eingewoben waren, handelt es sich um einen Absatz von Kalk.

Der Versuch verlief folgendermaßen:

Tabelle 44

Temperatur	CO <sub>2</sub> -Gehalt	CO <sub>3</sub> -Gehalt	Dauer d. Versuche	
10,5°	1,32 mg	12,24 mg		} Juni, Juli, Anfang August 1924.
12,2°	0,924 »	12,24 »	8 Tage	
15,8°	0,000 »	9,30 »	22 »	
18,5°	0,22 »	8,22 »	30 »	
19,3°	0,572 »	8,1 »	42 »	
20,0°	0,008 »	6,48 »	69 »	

Bemerkenswert ist auch, daß bereits nach 22 Tagen der gesamte Kohlensäuregehalt aufgezehrt war, welcher dann wieder etwas zunahm und schließlich auf ein Minimum reduziert wurde. Wahrscheinlich ist die folgende Zunahme auf irgendwelche Bakterien zurückzuführen.

Ein anderer Versuch wurde wie der obige angesetzt (am 11. Juli 1924) bei einer Wassertemperatur von 15 Grad. Der Kalkgehalt betrug 12,6 mg CO<sub>3</sub> in 100 ccm, der CO<sub>2</sub>-Gehalt 1,32 mg. Es spielten sich dieselben Vorgänge wie oben ab. Am 20. Oktober desselben Jahres, also nach Ablauf eines Vierteljahres, war die Kohlensäure total verschwunden und CO<sub>3</sub> im Wasser auf 3,72 mg in 100 ccm heruntergegangen. Es hatte sich während eines fünfwöchentlichen Aufenthaltes auf dem bräunlichen Sediment eine kleine Kolonie von hellgrünen Algen angesammelt, über deren Art und Funktion ich aber nichts weiß, da ich diese Pflanzen nicht genügend kenne.

Ich führe die Versuche weiter fort und zwar in der Weise, daß ich von Zeit zu Zeit das entkalkte Wasser durch kalkhaltiges ersetze. Es wird sich dann auf die zuerst gebildete Schicht eine zweite aufsetzen u. sf., wodurch eine Schichtung entstehen muß. Auf ähnliche Weise sollen Schneckengehäuse zonar inkrustiert werden, wodurch die Entstehung jener Ooide nachgeahmt wird, wie sie unter dem Namen der »Schneckelisteine« aus der Bodenseegegend von SCHMIDLE (»Schneckelisteine<sup>1)</sup> beschrieben wurden. Mit ihrer Entstehung auf organischem Wege hat sich besonders HONSELL<sup>2)</sup> befaßt und die Zonen der inkrus-

<sup>1)</sup> Postglaziale Ablagerungen im nordwestlichen Bodenseegebiet. N. J. f. Min. usw. 1910, 2. Bd.

<sup>2)</sup> Der Bodensee. 1879.

tierten Steinchen als Jahresringe aufgefaßt (bei SCHMIDLE weitere Literatur). SOMMERBIER<sup>1)</sup> beschreibt solche Sachen aus diluvialem Eifeltuff, ich selbst aus Tuff des Wutachgebietes, wo die »Ooide« stellenweise recht beträchtliche Größen annehmen können<sup>2)</sup>. Auch BURGER<sup>3)</sup> kennt solche Gebilde (»Pisolithe«) aus schwäbischen Bachkalken. Im Obermiocän von Engelswies kommen sie in großen Mengen vor. Bei der Untersuchung des dortigen Kalklagers<sup>4)</sup> war ich der Ansicht, daß die »Ooide« durch rhytmische Ausfällung entstanden seien, stehe jetzt aber, nachdem ich zahlreiche Süßwasservorkommnisse untersucht habe, auf dem Standpunkt, daß auch hier organische Ooide verliegen, welche ihre Entstehung Algen verdanken. In einer jüngst erschienenen Arbeit äußern sich KOLKWITZ und KOLBE<sup>5)</sup> ebenfalls in dieser Richtung.

Daß auch schalentragende Tiere wie die Mollusken entkalkend auf das Wasser einwirken müssen, wurde in der Literatur schon öfters betont, konnte aber nicht experimentell von mir begründet werden, weil man den Versuchstieren immer Futter reichen muß, welches natürlich unter Umständen auch entkalkend wirken kann.

#### b<sup>2)</sup>) in fließendem Wasser

Bei den in und an fließenden Wässern wachsenden Pflanzen ist die Frage, ob sie sich physiologisch an der Umwandlung des Adsorptionskalkes in Neutralkalk beteiligen, schwer zu beantworten. Es liegen hierüber m. W. keine Untersuchungen vor.

Die floristische Zusammensetzung ist in fließenden Carbonatwässern eine etwas andere als bei den stehenden. Von kalkabsondernden Formen kommen dort besonders Moose in Betracht, welche nicht unter, sondern nur teilweise im Wasser leben. Die oberen Pflanzenpartien ragen bei ihnen über die Wasseroberfläche hinaus. Man könnte sie im Gegensatz zu den rein submersen Pflanzen als halbsubmers bezeichnen. Hierzu gehört vor allem das typische Tuffmoos *Cratoneuron commutatum*. Dieses steht nun in gewisser Beziehung zwischen zwei Extremen, welche ebenfalls an allen Tuffstellen gefunden werden. Das eine braucht verhältnismäßig wenig Wasser und kann deshalb auch auf den nicht direkt vom Wasser überrieselten Tuffen fortkommen: *Marchantia polymorpha*; das andere Extrem ist vollkommen submers. Vertreter desselben sind Cyanophyceen und Vaucherien.

Eine Umsetzung des Adsorptionskalkes in Neutralkalk auf assimilatorischem Wege haben wir sicher bei einzelnen submersen Formen wie *Vaucheria* oder einzelnen Cyanophyceen anzunehmen. Diese sind vollkommen von Kalk inkrustiert. Bringt man sie in ein Gefäß mit Carbonatwasser und fügt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu, so tritt sehr

<sup>1)</sup> Neue Ooide. Z. d. D. G. G. 1914.

<sup>2)</sup> Die Petrogenese der Kalktuffe usw. Geol. Arch. 1924.

<sup>3)</sup> Über schwäbische Kalktuffe, insbesondere des Eschaztales. Diss. Tübingen. 1911.

<sup>4)</sup> Н. Клѣнн, Über einige säugerführende Vorkommnisse der Molasse Badens. N. J. f. Min. usw. 1922.

<sup>5)</sup> Zur Kenntnis der Kalktuffbildung durch Grünalgen. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 41, Bd. 1923.

bald eine leichte Violettfärbung an den Pflanzen ein, und zwar an den Stellen, die nicht inkrustiert sind. Es muß also dort ein Teil des Adsorptionskalkes in Neutralkalk übergegangen sein.

Sehr interessant und für unser Problem wichtig sind neuere Untersuchungen von KOLKWITZ und KOLBE<sup>1)</sup>, welche die Absonderung von Kalk durch Grünalgen zeigen und sich mit der Entstehung eines *Vaucheria*-tuffes, bei der *Vaucheria de Baryana* vor allem mitwirkt, beschäftigen.

Etwas anders liegt die Sache bei *Cratoneuron commutatum*. Die alkalische Reaktion setzt selbst nach vielen Tagen und bei reichlicher Sonnenbeleuchtung nicht ein. Wohl bildet sich eine weißliche wolkige Trübung, die ich zu Anfang für ausgefällten Neutralkalk hielt. Doch handelt es sich um Protozoen und Bakterien, welche übrigens auch RUTNER (a. a. O.) bei einem mit *Elodea* angesetzten Versuch nach Ablauf von 8 Tagen beobachtete.

Daß aber auch hier die freie Kohlensäure und vielleicht ein Teil der Kohlensäure des Adsorptionskalkes von den Moosteilchen aufgenommen wird, beweist der folgende Versuch: Ich brachte einige *Cratoneuron*-spitzen in Carbonatwasser mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 14,46 mg in 100 ccm, das sich in einem fest zugedickten Gläschen befand. Dieses wurde dem Einfluß des Sonnenlichtes während 5 Tagen ausgesetzt. Ein kleiner Tropfen 1/10 n Soda färbte die Lösung, welcher vorher ein Tropfen Phenolphthalein zugegeben worden war, sofort violett. Wahrscheinlich wäre die Färbung auch schon früher eingetreten, doch habe ich in der Zwischenzeit keine Untersuchung angesetzt.

Danach greift wohl auch *Cratoneuron* aktiv in den Tuffbildungsprozeß ein. Doch beschränkt sich die assimilatorische Tätigkeit nur auf die Periode der Bildung des ersten Kalkpanzers. Bei dem Prozeß der totalen Inkrustation tritt die Adsorption in den Vordergrund (vgl. w. u.).

Mit Marchantien habe ich derartige Untersuchungen noch nicht durchgeführt.

Nach den obigen Ausführungen ist die Ansicht SCHÜRMANNS<sup>2)</sup> über die assimilatorische Beteiligung der Moose an dem Kalkausscheidungsprozeß zu modifizieren. Denn er gibt an, daß sich die Tätigkeit derselben am Uracher Wasserfall im wesentlichen darauf beschränke, daß sie die »Durchlüftung und Verdunstung unterstützen und das Gerüst für den sich abscheidenden Kalk bilden«.

### c) Ausscheidung des Kalkes durch katalytische Wirkung?

BRÖNSTED macht a. a. O. darauf aufmerksam, daß sich der Kalk in Seen durch die katalytische Wirkung der durch die Pflanzen gebildeten Kalkkristalle ausscheiden könne.

Um diese Frage zu prüfen, habe ich fein gepulverten Kalkspat in Rostocker Leitungswasser gebracht. Dabei nahm selbst nach tagelangem Stehen der Kalkgehalt des Wassers nicht ab, so daß also die katalytische

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Kalktuffbildung durch Grünalgen. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 41, Bd. 1923.

<sup>2)</sup> a. a. O.

Wirkung des kristallinen Kalkes auf die Ausscheidung des im Wasser gelösten Kalkes nicht in Frage kommen dürfte. Es ist dies auch verständlich, da, wie ich S. 731 anführe, der kristalline Kalk selbst in destilliertem Wasser löslich ist.

#### d) Die Bildung kolloidalen Kalkes unter der Einwirkung organischer Stoffe

Wie man in ZSIGMONDY's Kolloidchemie nachlesen kann, wurde kolloidaler Kalk verschiedentlich hergestellt, allerdings unter Zuhilfenahme von Alkohol. Nach VAN BEMMELEN<sup>1)</sup> können Humussubstanzen den Kalk kolloid in Lösung halten. Ich habe solchen kolloid ausgeschiedenen Kalk auf der Oberfläche von Marchantien an einem Kalkbach bei Reiselingen im Wutachtal beobachtet<sup>2)</sup>. Derselbe zeichnet sich durch seine porzellanige Struktur aus und hat sich offenbar nach dem Absterben der betreffenden Pflanzen unter der Einwirkung der organischen Verwesungstoffe gebildet. Es ist dies eine Bestätigung der Vermutung EHRENBERG's<sup>3)</sup>, welcher, auf Untersuchungen REICHARD's<sup>4)</sup> fußend, schreibt: »So wird die Vorstellung, daß sich in der Natur kolloidales Kalkeiumcarbonat unter dem »Schutz« von Humusstoffen zu bilden vermag, doch immerhin zu beachten sein«.

Ob aber diese Vorgänge auch bei der Entstehung des Seekalkes in Frage kommen, ist nicht leicht zu entscheiden. Auf jeden Fall geht EHRENBERG zu weit, wenn er meint: »Man wird vermutlich nicht weitgehend irren, wenn man in ihm (gemeint ist der Alm, den EHRENBERG mit dem Wiesenalk identifiziert) dann eine durch erhebliche Mengen von Humusschutzkolloiden bedingte Ausscheidung kolloider Kalksalze sieht«. Ich habe verschiedene in dieser Richtung gehende Versuche angestellt. Wenn man in das kalkhaltige Warnowwasser Schlamm bringt, so verteilt sich dieser in der Flüssigkeit und es dauert mehr oder weniger lange, bis er sich auf dem Boden abgesetzt hat. Während dieser Zeit verliert das Wasser einen Teil seines Kalkes. So wurde in einem Falle Wasser, welches etwa 14 Tage gestanden hatte, mit entkalktem Warnow-schlamm behandelt. Es besaß eine Konzentration von 12,24 mg CO<sub>3</sub> in 100 ccm, nach 8 Tagen aber nur noch 10,5 mg, worauf die Konzentration nicht herunterging. In einem anderen Versuch wurde Warnowwasser mit einer Konzentration von 13,92 mg CO<sub>3</sub> mit nicht entkalktem Warnow-schlamm versetzt. Nach 3 Tagen konnten nur noch 12,54, nach weiteren 9 Tagen 12,18 mg konstatiert werden. Dann war kein Rückgang des Kalkgehaltes festzustellen. Man könnte in den geschilderten Fällen an eine kolloidale Ausscheidung des Kalkes unter dem Schutze der kolloidalen organischen Massen denken, es kann aber hier gewöhnliche Adsorption vorliegen, wie ich dies auch annehmen möchte.

In EHRENBERG's Sinne scheint auf den ersten Blick der folgende

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Ch. Bd. 22, 1900.

<sup>2)</sup> Die Petrogenese der Kalktuffe nebst einigen sich daraus ergebenden geologischen Problemen. Geol. Archiv 1924.

<sup>3)</sup> Die Bodenkolloide, 4. Auflage. 1922.

<sup>4)</sup> Kolloid-Zeitschr. Bd. 18, 1916.

Versuch zu verlaufen: In Rostocker Leitungswasser brachte ich einige Stückchen Buchenholz, wobei zu Anfang Kohlensäure und Kalk adsorbiert wurden (vgl. S. 750). Es machte sich aber nach kurzer Zeit die Erscheinung bemerkbar, daß bei der verhältnismäßig niedrigen Kalkkonzentration, wie sie dem Rostocker Leitungswasser eigen ist, und bei einem relativ hohen Kohlensäuregehalt eine Trübung eintrat. Diese hat durchaus kolloidalen Charakter. Die Lösung sieht aus wie verdünnte Milch, die feine Suspension ist in der ganzen Flüssigkeit verteilt, welche opak glänzt. Die Trübe geht zum Teil durch ein Filter hindurch, was erst nach einigem Stehen besser wird. Eine ganz ähnliche Erscheinung beobachtet man auch, wenn man den Versuch mit destilliertem Wasser anstellt, allerdings tritt in diesem Falle die Trübung erst etwas später als bei Rostocker Leitungswasser auf. Gerade die letzte Tatsache beweist aber, daß es sich bei der Trübe nicht um kolloidalen Kalk handeln kann, welcher aus dem Wasser (im ersten Versuch: Rostocker Leitungswasser) stammt. Behandelt man die Suspension mit Salzsäure, so tritt keine Auflösung ein.

Hiermit fällt aber auch die Möglichkeit weg, daß etwa Verbindungen zwischen der aus dem Holz stammenden Gerbsäure mit Ca vorliegen, welche die Trübung verursachen, denn auch diese lösen sich in HCl. Dieser Verdacht liegt natürlich nahe, denn bringt man Rostocker Leitungswasser mit Gerbsäure zusammen, so bildet sich sehr bald ein suspensionsartiger Niederschlag eines gerbsauren Kalksalzes, welches in HCl löslich ist. Mit destilliertem Wasser tritt aber der Niederschlag nicht auf.

Untersucht man die oben erwähnte Suspension, so zeigt sich, daß sie aus kleinen glasklaren Partikelchen besteht, was auch für die Suspension im destilliertem Wasser gilt (daneben sind auch kleine organische Teilchen im Rostocker Leitungswasser zu beachten). Was es mit diesen hellen Körperchen für eine Bewandnis hat, weiß ich nicht, da ich die Versuche nicht weiter verfolgt habe. Es geht aber immerhin aus ihnen hervor, daß das Holz den Kalk des kalkhaltigen Wassers nicht zur kolloidalen Ausscheidung bringt. Es wirkt nur adsorptiv, wie ich dies w. o. zeigte.

### **Die Ausscheidung des Kalkes in natürlichen Gewässern.**

Im folgenden soll das Problem der Kalkausscheidung in natürlichen Gewässern besprochen werden. Da dieselbe in stehenden Wässern anders als in stark fließenden vor sich geht, so werden beide Fälle gesondert behandelt.

#### **a) Kalkausscheidung in stehenden Gewässern**

In vielen Seen ist der Schlamm kalkhaltig, in anderen nicht oder nur wenig. BRÖNSTED hat derartige Schlamme aus verschiedenen Seen untersucht und fand keine Beziehung zwischen dem Kalkgehalt des Wassers und des Schlammes. Wohl aber konnte er eine solche zwischen dem Kalkgehalt des letzteren und dem Vorkommen von Algen feststellen. Wo diese fehlen, geht der Kalk im Schlamm auf ein Minimum zurück.



Wir fragen nun: Ist eine Kalkausscheidung in einem See mit kalkhaltigem Wasser auf rein chemischem Wege überhaupt möglich?

Diese Frage ist auch von BRÖNSTED für die Verhältnisse im Furesee diskutiert worden. Er bezieht sich dabei auf die von SCHLÖSING<sup>1)</sup> angestellten Versuche über Lösung des Kalkes bei verschiedenen Kohlensäuretensionen. In den oberen Wasserschichten ist diese oft so gering, daß eine Kalkausscheidung während eines großen Teiles des Jahres stattfinden könnte, doch wird von Mitte Juni bis September die Kohlensäurespannung in den unteren Lagen so hoch, daß die in den oberen Schichten ausgeschiedenen Kalkmengen wieder gelöst werden, worauf BRÖNSTED besonders aufmerksam macht. HUMMEL<sup>2)</sup> beobachtete am Bodensee, daß der Kalkschlamm der tieferen Seepartien kalkärmer als zu erwarten sei, was er auf dieselbe Weise wie der dänische Forscher motiviert.

Dieser kommt bezüglich des Furesees zu dem Schluß, daß eine chemische Ausscheidung reichlich in der Zirkulationsperiode (Oktober-April) und im Anfang der Stagnationsperiode (Mai) vor sich gehe. Von Juni bis Oktober könne hingegen eine Kalkabsetzung wegen der hohen Kohlensäurespannung am Boden nicht möglich sein. Ich möchte aber annehmen, daß eine Kalkausscheidung am Furesee im Jahre 1908/09 von Mitte März bis Ende Mai stattfand. Da haben wir erstens die sehr niedrige Kohlensäurespannung in den oberen und unteren Schichten und zweitens beweist dies der deutliche Kalkkurvenknick nach unten Mitte März bis Anfang Mai. Ob allerdings in dieser Kalkabnahme nicht physiologische Faktoren im Spiele sind, kann ich nicht beurteilen. Im Falle Furesee ist also ein Entscheid, ob rein chemisch eine Ausscheidung des Kalkes eintritt, nicht ganz einwandfrei zu beantworten.

Überhaupt unmöglich wird die Beantwortung der Frage, wenn bei Untersuchungen von Seen nur der Kalk-, aber nicht der entsprechende Kohlensäuregehalt angegeben ist.

Ich führe als Beispiel eine ältere Untersuchung BAUER's und VOGEL's<sup>3)</sup> über die Wässer des Bodensees an. Leider geben die Autoren nicht das Datum ihrer Untersuchungen und die Temperaturen an, doch scheinen die Beobachtungen, so weit sie für uns in Betracht kommen, im Hochsommer gemacht worden zu sein, da eine Schichtung des Kohlensäuregehaltes zu konstatieren ist. Während dieser an der uns interessierenden Stelle in verschiedenen Tiefen festgestellt wurde, haben die genannten Autoren den Kalk nur aus der Oberflächenschicht bestimmt:

	CO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub>
Wasser aus dem Bodensee zwischen Fischbach und Utwyl, tiefste Stelle; Oberflächenwasser . . . . .	3,86	5,22 mg in 100 ccm
an demselben Ort, 100 m unter dem Spiegel . . . . .	4,15	
an demselben Ort, 5 m vom Grund, also aus einer Tiefe von 247 m . . . . .	7,99	

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Über Sedimentbildung im Bodensee. Geol. Arch. II, 1; 1923.

<sup>3)</sup> H. BAUER und H. VOGEL, Mitteilung über die Untersuchung von Wässern und Grundproben aus dem Bodensee. Jahresh. Württemberg, 48. Jahrg. 1892.

An der Oberfläche der tiefsten Stelle des Bodensees zwischen Utwyl und Fischbach ist eine chemische Ausscheidung des Kalkes unmöglich, da der Index  $\text{CO}_3/\text{CO}_2$  nur 1,35 beträgt.

Im Anschluß an die Untersuchungen SELIGO's<sup>1)</sup> an westpreußischen Seewässern hat auch WILLER<sup>2)</sup> solche an ostpreußischen Seen angestellt. Leider geben beide Autoren nur den Kalk-, aber nicht den Kohlensäuregehalt an. Die Kalkkonzentration am Wuchsnigsee entspricht derjenigen im Fure- und Bodensee. Sie beträgt in der O-Schicht 5,58 mg  $\text{CO}_3$  in 100 cem und steigt auf 6,84 mg in 64 m Tiefe. Die Untersuchung wurde am 30. Juli 1921 ausgeführt. Ob in diesem See eine chemische Ausscheidung des Kalkes möglich ist, richtet sich ganz nach dem vorhandenen Kohlensäuregehalt, welcher aber, wie gesagt, nicht angegeben ist.

Ich führe diese Beispiele hier nur an, um zu zeigen, wie wichtig eine Angabe des Kohlensäure- und Kalkgehaltes ist. Einseitige Untersuchungen sind für die Förderung des vorliegenden Problems zwecklos.

Um der Frage näher zu kommen, ob eine chemische Ausscheidung des Kalkes in nicht übernormal konzentrierten Kalkwässern möglich ist, habe ich einige Versuche angestellt. In einem Becherglas ließ ich das kohlensäure- und kalkhaltige Rostocker Leitungswasser längere Zeit bei verschiedenen Temperaturen stehen: bei 6 und bei 15 Grad. Die Gläser waren lose bedeckt. Die Kohlensäure nahm bis zum Verschwinden ab, ein Zeichen, daß ein Gleichgewichtszustand mit der Kohlensäure der Luft nicht vorhanden war. Bis zur vollkommenen Evasion dauerte es bei dem Wasser mit 15 Grad 27, bei dem Wasser mit 6 Grad hingegen 57 Tage (vgl. Tabelle 11 S. 746). Die Kalkkonzentration nahm nun bei dem wärmeren und kälteren Wasser zuerst etwas ab, dann aber stark zu, was natürlich mit der Verdunstung zusammenhängt. Die Abnahme war bei dem wärmeren Wasser eine größere als bei dem kälteren und hängt mit dem Verschwinden der Kohlensäure zusammen, wodurch etwas Kalk ausgeschieden wurde. Nun ist das Merkwürdige, daß der Kalk im Wasser von 15 Grad nach dem Schwund der Kohlensäure stark zunimmt: es fällt also kein Kalk aus. Dies ist aber bei dem kälteren Wasser der Fall. Bei dem wärmeren Wasser ist dies nicht verwunderlich, denn die Kohlensäure hatte, wenn auch nur minimal, wieder zugenommen, während sie bei dem kälteren Wasser = 0 blieb.

Es ist nun für uns von Wichtigkeit, daß eine bemerkenswerte Ausscheidung bei 15 Grad innerhalb 27 Tage noch nicht einsetzte, und daß eine solche bei 6 Grad erst nach Ablauf von 57 Tagen erfolgte. Da der erste Versuch nicht zu Ende geführt wurde, so nehme ich an, daß in der Zeit zwischen 27 und 57 Tagen der Kalk bei 15 Grad ausgeschieden wird.

Die Temperatur spielt also bei der Ausscheidung eine nicht zu

<sup>1)</sup> Jahrb. d. pr. L.-A. 1920, 1622.

<sup>2)</sup> A. WILLER, Die Carbonathärte einiger ostpreußischer Gewässer. Geol. Arch. I, 6. 1923.

unterschätzende Rolle. Bei niederen Temperaturen als 6 Grad wird die Zeit bis zur Ausscheidung eine noch viel längere als bei 6 Grad sein. Hieraus müssen wir aber folgern, daß, wenn wir die Temperatur allein berücksichtigen, eine chemische Bildung von festem Kalk innerhalb der Wintermonate, in denen ja die Kohlensäurezufuhr durch verwesende Stoffe wegfällt, kaum in Frage kommt.

Wir haben aber durch Versuche (vgl. S. 748) die Wichtigkeit des Schüttelns kennengelernt. Diese Rolle übernimmt in der Natur der Wind. Doch habe ich auch darauf aufmerksam gemacht, daß sich dessen Wirksamkeit gegenüber der Kohlensäureevasion auf die oberen Schichten beschränkt. Deshalb haben wir in tieferen Seen eine durch die Wasserbewegung bedingte Kalkausscheidung abzulehnen, doch wird dieser Faktor bei seichteren Seen von Bedeutung sein. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Temperaturverhältnisse nicht zu früh eine neue Kohlensäurezufuhr hervorrufen, wodurch ein Absetzen des wenigen ausgeschiedenen Kalkes verhindert wurde. Ich glaube deshalb an eine rein chemische Ausscheidung des Kalkes in dem tiefen Furesee nicht, zumal der Kalkgehalt ein doch recht niedriger ist. Dazu kommt noch, daß die Temperaturen während des Winters und Frühlings sehr tief liegen. Sowie aber höhere Temperaturen, namentlich in den unteren Lagen auftreten, setzt auch schon die Verwesung ein, Kohlensäure wird gebildet und läßt den Absatz des Kalkes nicht zu.

Nun ist natürlich auch der Kalkgehalt des Wassers bei der Lösung des Problems zu berücksichtigen, denn aus Wasser mit höherem Kalkgehalt kann sich bei einer höheren Kohlensäurekonzentration eher Kalk ausscheiden als aus Wasser mit weniger Kalk bei niederer  $\text{CO}_2$ -Konzentration. In dieser Beziehung liegen nun die Verhältnisse im Furesee noch weit ungünstiger als bei den oben erwähnten Versuchen, denn bei diesen besaß das Wasser einen ungefähr doppelt so hohen Kalkgehalt als dies im Furesee der Fall ist. Dabei ist ganz gleichgültig, daß kalkhaltiges Wasser schon bei einer Konzentration von 1,3 mg  $\text{CaCO}_3$  gesättigt ist. Ist die Konzentration höher, so braucht sich der Kalk bei gewissen  $\text{CO}_2$ -Mengen nicht auszuschcheiden.

Wie liegen nun die Verhältnisse bei einem See mit sehr hohem Kalkgehalt? Einen solchen hat der Sildemower Teich. Die  $\text{CO}_3$ -Konzentration schwankt zwischen 19,38 und 22,22 mg in 100 ccm. Im Sommer ist selbstredend auch hier eine Ausscheidung wegen der großen Kohlensäurequanten ausgeschlossen. Doch im Frühjahr (15. V. 24) waren diese an der Oberfläche auf 0 gesunken und ich vermute, daß dies etwas früher in den unteren Schichten ebenfalls der Fall war, wenn ich auch da noch keine Untersuchungen vorgenommen hatte. Wenn sich meine Vermutung bestätigen sollte, wozu ich im kommenden Herbst und Winter noch weitere Proben nehmen werde, so ist sicher, daß sich in dem Sildemower See rein chemisch Kalk in der kälteren Zeit ausscheiden kann, aber wohl kaum in größeren Mengen.

Nun widerspricht dem offenbar, daß der Schlamm keine Kalkpartikel aufweist, welche auf chemisch ausgeschiedenen Kalk einwandfrei zurückzuführen sind. KROGH wies darauf hin, daß eine Ablagerung

von Kalk innerhalb längerer Zeit (gemeint ist der durch Pflanzen ausgeschiedene Teil) nicht möglich sei, da die durch die Verwesung der Pflanzen produzierte Kohlensäure denselben wieder auflösen würde. BRÖNSTED glaubt dem widersprechen zu müssen, da nach einer Mitteilung von JOHANSEN nur die Hälfte der Zellulose in Kohlensäure, die andere Hälfte aber in Methan verwandelt würde. Deshalb könnte nur die Hälfte des Kalkniederschlags wieder gelöst werden. Dagegen ist wohl einzuwenden, daß die Zellulose bei vielen in Frage kommenden, vor allem den kalkabsondernden Pflanzen, gar nicht die Hauptrolle spielt, sondern die Fett- und Eiweißstoffe. Außerdem kommen doch auch noch die unzähligen verwesenden Körper des Plankton und der sapropelischen Lebewelt hinzu, welche den Kohlensäuregehalt des Wassers und des Schlammes ganz gewaltig erhöhen.

Gerade die letzteren sind wohl die Hauptproduzenten der enormen Kohlensäuremengen, welche ich während meiner Frühlings- und Sommeruntersuchungen im Sildemower Teich feststellen konnte; sie genügen sicher, um die geringen, während der kohlenstofffreien Zeit ausgeschiedenen Kalkmengen wieder in Lösung zu bringen. Deshalb ist ja der Schlamm so arm an Kalk, wenn man von den Gehäusen der Mollusken absieht. Es ist auch auffallend, daß in dem oben erwähnten Rostocker Arm der Warnow (s. S. 760), der Schlamm des Sommers 1923 ziemlich reich an Kalk war, während ich im März 1924 nur ganz wenig Kalk nachweisen konnte. Und hier findet durch die Pflanzen eine reichliche Ausscheidung während der wärmeren Zeit statt. So hatte das Wasser am 5. April 1923 einen Kalkgehalt von 12,72, am 20. Juli desselben Jahres aber nur noch 1,32 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm innerhalb des Pflanzenrasens bei Sonnenbeleuchtung! Es wäre also sehr wichtig, in solchen Seen, bei denen eine chemische Ausscheidung des Kalkes angenommen werden kann, den Schlamm zu verschiedenen Jahreszeiten zu untersuchen.

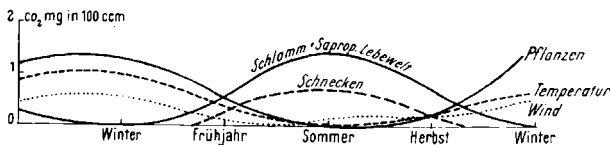
Wollen wir die Faktoren, welche die chemische Kalkausscheidung begünstigen oder zu verhindern suchen, tabellarisch wiedergeben, so erhalten wir das folgende Bild:

Kalkausscheidung

A) Begünstigt durch  
CO<sub>2</sub>-Verlust  
hervorgerufen durch  
Pflanzenassimilation, Evasion,  
abhängig von Temperatur, Wind

B) Verhindert durch  
CO<sub>2</sub>-Überschuß  
hervorgerufen durch  
Verwesung, Assimilation der Tiere,  
abhängig von Temperatur

Danach ergibt sich das folgende schematische Diagr. 14 für die Kohlensäureverhältnisse, aus dem man ohne weiteres die zu bestimmten



Diagr. 14

Zeiten obwaltenden, für die Kalkausscheidung günstigen oder ungünstigen Momente ablesen kann; hierbei sind die einzelnen Schichten des Wassers nicht berücksichtigt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß auf rein chemischem Wege unter Umständen etwas Kalk ausgeschieden werden kann, der aber durch die Verwesungskohlensäure wieder gelöst wird, sodaß es also nicht zur Ablagerung von chemisch ausgeschiedenem Kalk kommt. Dies wäre nur dann möglich, wenn in einem langen sehr trockenen Winter der Grundwasserspiegel stark sinken würde, wodurch die Konzentration des Seewassers stiege. Allerdings dürfte dieser Fall verhältnismäßig selten sein, denn in der Regel steigt das Grundwasser gerade in den Wintermonaten, wie dies die von GEINITZ<sup>1)</sup> wiedergegebenen Kurven zeigen, welche sich auf die Grundwasseruntersuchungen Mecklenburgs beziehen.

Es fragt sich nun, unter welchen Umständen die mächtigen Wiesenkalkablagerungen an den Rändern der Seen entstanden sind. Dafür werden die durch submerse Pflanzen ausgeschiedenen Kalkmengen verantwortlich gemacht. Damit nun diese nicht wieder von der Verwesungskohlensäure aufgelöst werden, muß dafür gesorgt sein, daß sich vor der Ansiedelung der kalkspaltenden Pflanzen nicht zu viel Schlamm ansammelt. Wir finden aber nicht selten innerhalb der Torfablagerungen kalkige Partien, welche nach den obigen Auseinandersetzungen eigentlich garnicht entstehen könnten. Ich habe selber die Entstehung einer solchen Kalkablagerung beobachten können. Am Westufer des Zierker Sees bei Neustrelitz in Mecklenburg, den wir später noch kennen lernen werden, befindet sich ein weit ausgedehnter Torfbruch. Etwa 200 m vom Ufer des Sees fand ich im Sommer 1923 in einer Vertiefung desselben eine Ansammlung von stark inkrustierten abgestorbenen Charenpflanzen. Diese müssen gewachsen sein, als sich in der (bei der Beobachtung trocknen) Delle Wasser befunden hatte. Daß eine spätere Wiederauflösung des Kalkes nicht eintrat, hängt damit zusammen, daß durch die Trockenlegung, welche vielleicht mit einer Senkung des Grundwasserstandes des Sees zusammenhängt, die Bildung von Kohlensäure verhindert wurde. (Die Charen lassen sich durch verdünnte Essigsäure freilegen und haben z. T. ihre grüne Farbe bewahrt.)

Der genannte Fall spricht übrigens dafür, daß bei der Diffusion des Wassers vom See her nicht aller Kalk von den torfigen Substanzen adsorbiert wurde. Durch eine solche Adsorption<sup>2)</sup> will RUTNER das Auftreten einer Sphagnumflora auf schwimmenden Wiesen im kalkreichen Obersee bei Lunz erklären.

Bevor ich auf die Beziehungen zwischen Seekreide und Torf eingehe, halte ich es für angebracht, die folgenden Ausführungen zu geben: Es ist für die Bildung der großen Seekalklager von Bedeutung, daß diese stets über Sanden oder kiesigen Sanden beginnen. Man vergleiche

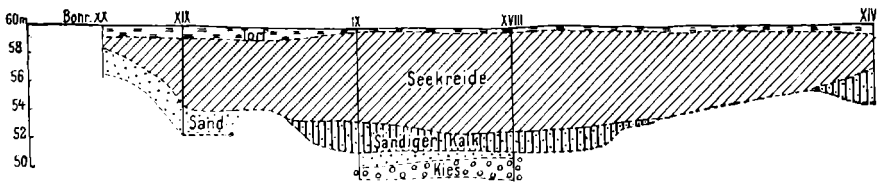
<sup>1)</sup> Geologie Mecklenburgs, Tafel 4. Dort weitere Literatur.

<sup>2)</sup> Das elektrol. Leitvermögen verdünnter Lösungen unter dem Einflusse verdünnter Lösungen. Sitz.-Ber. d. Ak. d. Wiss. in Wien, Math.-natw. Kl., Sitz.-Ber. 130, Bd. 1—3, Heft 1921.

in dieser Hinsicht die Profile durch das Rederang- und Moorseebecken im Müritzgebiet<sup>1)</sup> und diejenigen durch den Turloff See<sup>2)</sup>, wo der Wiesenkalk von dem darunter liegenden Feinsand durch Ton getrennt wird. Die Auflagerung auf Sanden und Kiesen zeigte auch eine Anzahl von Bohrungen auf dem Westufer des Zierker Sees.

Ich möchte bemerken, daß ich hier nur einige Beispiele herausgreife. Ich mache aber auf die Arbeiten von HESS v. WICHENDORF<sup>3)</sup> und JENTZSCH und MICHAEL<sup>4)</sup> aufmerksam. Die dort angegebenen Daten weisen auf Verhältnisse hin, welche denen der mecklenburgischen Wiesenkalklager fast genau entsprechen. In der vorliegenden Arbeit erwähne ich auch andere Vorkommnisse, doch werden sie nur soweit berücksichtigt, als sie für die geochemischen Erörterungen von Bedeutung sind. In einer anderen Abhandlung habe ich mich mit ihnen vom rein sedimentpetro-genetischen Standpunkt aus eingehend befaßt<sup>5)</sup>.

Da sich die Besprechung des Wiesenkalkes am Zierker See gut an dieser Stelle einpaßt, gehe ich kurz auf denselben ein. (Prof. 2.)



Prof. 2

Der Zierker See bei Neustrelitz liegt auf der mecklenburgischen Seenplatte. Seine größte Längsausdehnung beträgt 2850 m, seine größte Breite 1850 m, die mittlere Tiefe etwa 2 m.

Wie der Plauer See und die Müritz ist auch der Zierker See mit einem Teil der umliegenden Seen an die 60-m-Isohypse gebunden (vgl. die Ausmessungen des Plauer See<sup>6)</sup> und der Müritz durch PELTZ), d. h. der heutige oder frühere Rand der betreffenden Gewässer reicht oder reichte bis zu der 60-m-Höhenlinie. Zu den Genossen des Zierker Sees gehören auch der Prälanksee (Gr. Prälanksee 95,9 m), der Woblitzsee (36,7 m), die Bürgerseen (Gr. Bürgersee 59,4 m), der flache Trebbower See (57,8 m), der tiefe Trebbower See (57,8 m). In den Zierker See fließen die Gewässer der Prälankseen, des Wittpohl, des Rõthsees und

<sup>1)</sup> U. STEUSLOFF, Torf- und Wiesenkalkablagerungen im Rederang- und Moorseebecken. Arch. d. Ver. d. Freunde d. Naturgeschichte Mecklenburgs. Bd. 59, 1905.

<sup>2)</sup> L. SOMMERMEIER, Die Wiesenkalk- oder Seekreidelager des Turloff See. Arch. d. Freunde d. Naturgeschichte in Mecklenburg. 65. Jahrg., 1911.

<sup>3)</sup> Zur Kenntnis der alluvialen Kalklager in den Mooren Preußens, insbesondere der großen Moorkalklager bei Daber in Pommern. Z. f. prakt. Geol., Jahrg. 16, 1908. Über ein neues ausgedehntes diluviales Kalklager bei Gr.-Drewitz unweit Guben. Z. d. d. g. G. Bd. LXIII, 910.

<sup>4)</sup> Über die Kalklager im Diluvium bei Zlottowo in Westpreußen. Dieses Jahrb. Bd. XXIII, 1902.

<sup>5)</sup> Das Steinheimer Becken. Z. d. d. g. G. 1922.

<sup>6)</sup> Arch. d. Freunde d. Naturgeschichte in Mecklenburg. 46. Jahrg. 1892.

der Bürgerseen, während der Zierker See durch den Kammerkanal nach dem Woblitzsee entwässert wird. Innerhalb dieses Seengebieres erreichen die Hügelhöhen 70 m und wenig darüber. Die das Gelände umrandenden Züge sind aber höher, was vor allem für die östlichen Hügelzüge gilt. So ziehen Höhen von 70 bis 100 m in SO-NW-Richtung nordöstlich der vorhin genannten Hügel auf dem Meßtischblatt Neustrelitz hin. Die Trennungslinie würde ungefähr folgendermaßen verlaufen: Feutschsee-Neustrelitz (Tiergarten)-Fürstensee. In die höhere Tafel ist ebenfalls eine Reihe von Seen eingesenkt, so der Krebssee (70,3 m), der lange See (63,9 m), Zwirnsee (64,2 m) und der große Fürstensee (64,2 m).

Wenn wir nun die Höhen der verschiedenen Hügelzüge mit den Wasserspiegeln der Seen vergleichen, welche in diese eingesenkt sind, so ergibt sich:

Neustrelitzer Seentafel		Bergrücken NO der Seentafel	
Höhen d. Berge	d. Wassersp.	Höhen d. Berge	d. Wassersp.
60—	über 70 m	56,7—59,9 m	70—108 m
			64—70,3 m

Es liegt natürlich nahe, diese Höhenunterschiede auf tektonische Bewegungen zurückzuführen, doch fehlen sichere Anhaltspunkte. Allerdings spräche für ein tektonisches Moment, daß einerseits die von GEINITZ<sup>1)</sup> in die Karte der Vorkommnisse älteren Gebirges eingezeichnete SO streichende Linie, welche von Golchen über Dobbartin nach Gotthun am Müritzsee zieht und einem Horst entsprechen soll, auf das Neustrelitzer Revier weist, andererseits geht die Tollensestörung direkt auf Neustrelitz los. Es kommt noch hinzu, daß die diluvialen Sande und Kiese in der Grube südlich des »K« des Wortes »Schloßkoppel« nach dem verlandeten Stück zwischen dem Zierker See und den Bürgerteichen fallen. Ob vielleicht die SO-NW gerichtete Erstreckung des Seekreidebeckens am Westufer des Sees in den »Neustrelitzer Hauswiesen«, denen einige andere Becken parallel zu laufen scheinen, in tektonischer Richtung ausgewertet werden kann, soll dahingestellt bleiben. Es ist auf jeden Fall auffallend, daß die Längsaxe der Wiesen-kalklager mit der oben angeführten Trennungslinie Neustrelitzer Seentafel — nordöstlich gelegene Bergrücken denselben Verlauf hat.

Das Neustrelitzer Gebiet liegt nach der GEINITZ'schen Karte südlich der nördlichen großen Endmoräne und besteht vorwiegend aus Sand, welcher nach GEINITZ durch hervorragenden Geschiebemergel unterbrochen wird<sup>2)</sup>. Am Tiergarten bei der Stadt Neustrelitz kommen große Geschiebe heraus, auf den Höhen nordwestlich Zierke liegen auf den Äckern sehr viele und z. T. nicht unbedeutende Gerölle herum, welche womöglich aus weggewaschenem Geschiebemergel stammen.

Das rings um den See gelegene verlandete Gebiet wird auf der Südseite nicht besonders breit, wohl aber auf der Westseite und dem Teil der Nordseite, welcher als »Schindelwiesen« bezeichnet wird. Von Zierke nach Neustrelitz wird der Seesand sehr stark reduziert und ist an der Westseite der Schloßanlagen stark zusammengeschrumpft.

<sup>1)</sup> Geologie Mecklenburgs, 1922.

<sup>2)</sup> Geologie Mecklenburgs, S. 111.

Der größte Teil des verlandeten Gebietes wird von Wiesen eingenommen, welche auf humosem oder torfigem Boden liegen. Unter diesem beginnt der Wiesenkalk, welcher früher auf der Südseite und östlich des Wittpol abgebaut wurde. Bohrungen auf der Westseite des Sees wiesen ihn hier in mehr oder weniger großer Mächtigkeit nach. Er soll auch unter den Schindelwiesen liegen, bei dem Dorfe Zierke ist aber keine Spur mehr vorhanden, wenigstens nicht in Reichweite des Handbohrers.

Da das Vorkommen gegenüber anderen Wiesenkalken nichts Besonderes aufweist, so will ich nur einige Profile bringen, aber von der Wiedergabe der Bohrungen absehen, soweit sie nicht chemisch untersucht wurden. Die Profile zeigen einen ähnlichen Untergrund wie am Roderangsee (a. a. O.) und am Turloffensee (a. a. O.). Dieser besteht aus Kiesen und Sanden. Nach oben überwiegen die letzteren. Sie werden immer kalkiger und gehen schließlich in echten Wiesenkalk über (Profil 2). In der Bohrung IX tritt ein deutlicher Wechsel von helleren und dunkleren Partien ein, wie dies auch SOMMERMEIER von den Ablagerungen des Turloff Sees angiebt.

Ich gebe nun einige Profile und Analysen. Die letzteren wurden z. T. in der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Rostock, z. T. von mir ausgeführt.

### Bohrloch III

Torf . . . . .	0,00—0,70 m
Heller Kalk . . . . .	0,70—2,00 »

Hierzu: Wenig Pflanzen. Nach Auflösen in HCl: Viele organische, strukturlose, graubraune Substanz. Nicht übermäßig viele Diatomeen. Kein Quarz.

Beim Lösen in HCl: Zuerst Bläßgrünfärbung mit blasigem, weißem Schaum. Nach Kochen findet vollkommene Ausfällung der organischen kolloidalen Massen statt.

Filtrat: weingelb, Rückstand: schwarz.

#### Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	31,96 %
Davon Asche (bräunlich) . . . . .	9,03 »
Somit verbrennbare organische Substanz	22,93 »
Feuchtigkeit . . . . .	42,78 »
Asche . . . . .	5,42 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,50 »
CaO . . . . .	46,97 »
MgO . . . . .	0,23 »

Heller Kalk . . . . .	2,00—3,00 m
-----------------------	-------------

Hierzu: Wenig Pflanzen. Nach Auflösen in HCl: Sehr viele grau-grüne, strukturlose, organische Substanz. Nicht sehr viele Diatomeen. Wenig Quarz.

Beim Auflösen in HCl: Schmutziggrüner, blasiger Schaum.

Filtrat: weingelb, Rückstand: gelbgrün bis schwarz. Dieser trocknet sehr schwer.



## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	38,43 %
Davon Asche (weiß mit rosa Stich) . . . . .	6,62 »
Somit verbrennbare organische Substanz	31,81 »
Feuchtigkeit . . . . .	33,32 »
Asche . . . . .	4,65 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,15 »
CaO . . . . .	47,68 »
MgO . . . . .	0,38 »

Hellgrauer Kalk . . 3,00—4,00 m

Hierzu: Keine Pflanzen. Viele Schneckenschalen.

Nach Auflösen in HCl: Viele graubraune, organische, meist strukturelose Substanz. Diatomeen nicht sehr häufig. Sehr wenig Quarz.

Beim Lösen in HCl: Weißer, blasiger Schaum. Beim Kochen findet vollkommene Ausfällung der organischen Massen statt.

Filtrat: braungelb, Rückstand: schwarz.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	26,11 %
Davon Asche (bräunlich) . . . . .	3,59 »
Somit verbrennbare organische Substanz	22,52 »
Feuchtigkeit . . . . .	31,43 »
Asche . . . . .	2,29 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe . . . . .	0,45 »
CaO . . . . .	47,54 »
MgO . . . . .	0,42 »

Hellgrauer Kalk . . 4,00—5,00 m

Hierzu: Keine Pflanzen, viele Schneckenschalen.

Nach Auflösen in HCl: Viele hellgrüne, strukturelose, organische Substanz. Struktur ganz selten vorhanden. Wenig Diatomeen, wenig Quarz.

Beim Lösen in HCl: Blasiger, weißer Schaum. Beim Kochen vollkommene Ausfällung der organischen Substanz.

Filtrat: braun, Rückstand: schwarz.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	18,69 %
Davon Asche (bräunlich) . . . . .	1,27 »
Somit verbrennbare organische Substanz	17,42 »
Feuchtigkeit . . . . .	33,21 »
Asche . . . . .	0,81 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,73 »
CaO . . . . .	54,68 »
MgO . . . . .	0,43 »

Heller, kalkiger Sand . . 5,00—5,70 m

Hierzu: Keine Pflanzen. Nach Auflösung in HCl: Viele organische hellgrüne, strukturelose organische Substanz. Wenig Diatomeen, z. T. zerbrochen. Viel Quarz.

Beim Auflösen in HCl: Blasiger, schmutzig grüner Schaum.  
Filtrat: weingelb, Rückstand: gelbgrün.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	62,61 %
Davon Asche (hellrosa) . . . . .	48,26 »
Somit verbrennbare organische Substanz	14,35 »
Feuchtigkeit . . . . .	23,25 »
Asche . . . . .	45,93 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,95 »
CaO . . . . .	26,53 »
MgO . . . . .	0,46 »

## Bohrloch X

Humoser Boden und Torf	0,00—0,60 m
Heller Kalk . . . . .	0,60—1,00 »

Hierzu: Nicht sehr viele Pflanzen, viele Schnecken. Nach Auflösen in HCl: Viele Diatomeen, kein Quarz.

Beim Auflösen in HCl: Viel weißer Schaum. Material schwimmt vorübergehend im Wasser.

Filtrat: hellgelb, Rückstand: schwarz.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	7,41 %
Davon Asche (hellgrau mit bräunlichen Flecken)	0,88 »
Somit verbrennbare organische Substanz . . . . .	6,53 »
Feuchtigkeit . . . . .	37,36 »
Asche . . . . .	0,49 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,12 »
CaO . . . . .	50,76 »
MgO . . . . .	0,27 »

Grauweißer Kalk . . . . . 1,00—2,00 m

Hierzu: Nicht sehr viele Pflanzen. Nach Auflösen in HCl: Viele Diatomeen, wenig Quarz.

Beim Auflösen in HCl: Weiße Schaumbildung. Material schwimmt vorübergehend. Starker, anhaltender H<sub>2</sub>S-Geruch.

Filtrat: hellgelb, Rückstand: braunschwarz.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	8,98 %
Davon Asche (grauweiß, etwas bräunlich)	3,78 »
Somit verbrennbare organische Substanz . . . . .	5,20 »
Feuchtigkeit . . . . .	35,13 »
Asche . . . . .	1,37 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,32 »
CaO . . . . .	50,87 »
MgO . . . . .	0,34 »

Grauweißer Kalk . . . . . 2,00—2,50 m

Hierzu: Viele Pflanzen, viele Diatomeen, kleine Quarze.

Beim Auflösen in HCl: Starker blasiger, grauer Schaum. Schwimmt vorübergehend im Wasser.

Filtrat: dunkelweingelb, Rückstand: braunschwarz.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	15,05 %
Davon Asche (grau mit schwarzen Flecken)	5,18 »
Somit verbrennbare organische Substanz . . . . .	9,87 »
Feuchtigkeit . . . . .	36,85 »
Asche . . . . .	3,25 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,16 »
CaO . . . . .	49,10 »
MgO . . . . .	0,57 »

Grauer, schlammiger Sand . . . . . 2,50—3,50 m

Hierzu: Keine Pflanzen, nicht sehr viele Diatomeen. Viel Quarz, keine Gerölle.

Beim Auflösen in HCl: Blasiger, weißer Schaum. Material schwimmt nicht.

Filtrat: hellweingelb, Rückstand: grauer Sand.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	94,00
(hauptsächlich Quarz, ganz wenig Organisches)	

Grauer, schlammiger Sand . . . . . 3,50—4,50 m

Hierzu: Keine Pflanzen, keine Diatomeen. Viel Quarz (Körner meist größer als 0,13 mm).

Beim Behandeln mit HCl: Keine Schaumbildung.

Filtrat: sehr hellgelb, Rückstand: weißer, durch organische Substanz etwas dunkel gefärbter Sand.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	96,84 %
(hauptsächlich Quarz, ganz wenig Organisches)	

## Bohrloch V

Humoser Boden (torfig) . . . . . 0,00—0,50 m  
Grauer Kalk . . . . . 0,50—1,00 »

Hierzu: Viele Pflanzen (meist farblos, selten dunkel). Viele Diatomeen. Beim Lösen in HCl: Kein Geruch nach H<sub>2</sub>S. Quarzkörner ziemlich häufig.

Nach Auflösen in HCl: Viel grüne-bis graugrüne organische Substanz, z. T. mit Struktur.

Beim Auflösen in HCl: Graugrüner Schaum, Material schwimmt im Wasser.

Filtrat: weingelb, Rückstand graugrün.

## Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	28,73 %
Asche (weiß) . . . . .	10,17 »
Somit verbrennbare organische Substanz	18,56 »

Feuchtigkeit . . . . .	34,69 %
Asche . . . . .	2,63 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,18 »
CaO . . . . .	46,55 »
MgO . . . . .	0,44 »

Grauer Kalk . . . 1,00—2,00 m

Hierzu: Viele Pflanzensubstanz. Sehr viele Diatomeen.

Nach Auflösen in HCl: Sehr viele organische grüne bis graugrüne Substanz, z. T. mit Struktur. Etwas Quarz.

Beim Auflösen in HCl: Blasiger, schmutzig grüner Schaum. Material schwimmt.

Filtrat: weingelb, Rückstand: graugrün.

#### Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	21,28 %
Asche (weiß) . . . . .	2,75 »
Somit verbrennbare organische Substanz	18,53 »

Beim Glühen SO<sub>2</sub>-Geruch

Feuchtigkeit . . . . .	36,25 »
Asche . . . . .	8,02 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,06 »
CaO . . . . .	43,61 »
MgO . . . . .	0,50 »

Grauer Kalk . . . 2,00—2,50 m

Hierzu: Viel Pflanzen. Weniger Diatomeen als in der vorigen Probe.

Nach Auflösen in HCl: Viel organische Substanz. Quarz.

#### Analyse

In HCl unlöslich . . . . .	48,80 % (+ etwas Wasser)
Asche (braun, weiß und schwarz, schlackig)	17,39 »
Mithin organische Substanz . . . . .	31,41 »

Feuchtigkeit . . . . .	22,21 »
Asche . . . . .	6,63 »
Fe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,42 »
CaO . . . . .	82,84 »
MgO . . . . .	0,39 »

Schlammiger Kies . . . 2,50—3,00 m

Eine Gesamtanalyse einer nicht näher bezeichneten Probe ergab nach den Untersuchungen des technischen Laboratoriums der deutschen Töpfer- und Ziegeleizeitung:

Organisches + H <sub>2</sub> O . . . . .	11,45 %
Silikate . . . . .	2,71 »
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	84,28 »
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	0,29 »
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,26 »

Die oben genannte Tatsache des Übergangs der Kiese und Sande in Seekreide beweist, daß das stark fließende und Gerölle und Sande absetzende Wasser der durch das abschmelzende Eis gebildeten Flüsse

an Menge verlor und sich nun in einzelnen Becken ansammelte. Es siedelte sich nun sofort an den Rändern eine submerse Flora von kalkspaltenden Pflanzen an, welche im Spätherbst abstarben. Zu gleicher Zeit bildete sich etwas Schlamm (Sapropel), doch war dessen Mächtigkeit zu gering, um so große Kohlensäuremengen im Frühjahr produzieren zu können, daß der physiologisch gebildete Kalk wieder der Auflösung anheimfiel. Es kommt noch hinzu, daß die im Wasser vorhandenen, zur Entstehung der großen Kalklager zur Verfügung stehenden Kalkmengen sehr bedeutender Natur, auf jeden Fall viel bedeutender als heute gewesen sein müssen. So konnte ich im Juni 1923 außerhalb der Pflanzenzone nur 0,9, mehr nach der Mitte des Sees 1,8 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm nachweisen. In einem solchen Wasser hätten niemals die den enormen Seekalkmengen entsprechenden Quanten von Kalk zur Verfügung gestanden. Die RUTNER'schen Untersuchungen geben ein gutes Bild von der dekalzifizierenden Tätigkeit von *Elodea*. Danach scheiden, wie ich bereits w. o. anführte, 100 kg lebender *Elodea* stündlich 213 g und bei 10-stündiger Sonnenscheindauer täglich mehr als 2 kg Kalk aus. Es muß also bei der Entstehung des Zierker Seekalkes eine verhältnismäßig konzentrierte Lösung vorhanden gewesen sein.

Es muß aber auch nach der sommerlichen Entkalkung für reichliche Neuzufuhr von Kalk gesorgt gewesen sein. Da ist nun bezeichnend, daß die Umgebung von Neustrelitz zum größten Teil aus Sand mit einem mehr oder weniger großen Kalkgehalt besteht. Der Sand wird nach GEINITZ<sup>1)</sup> durch hervorragenden Geschiebemergel unterbrochen. Weiter angegebene Daten sprechen dafür, daß die Umgebung von Zierke früher viel kalkhaltiger als heute gewesen sein muß. Der Kalk wurde nach dem Rückgang der Gletscher zum größten Teil ausgewaschen, wozu wohl die Humidität des Klimas das ihre beigetragen hat. Die gelösten Kalkmengen wurden dem See zugeführt und durch die Tätigkeit der Pflanzen in demselben wieder ausgeschieden.

Der die Pflanzen inkrustierende Kalk mußte aber auf die Tätigkeit der vergärenden Mikroorganismen von nicht zu unterschätzendem Einfluß sein. Die Verwesung ist offenbar recht langsam vor sich gegangen. Hierfür spricht, daß ich in verschiedenen Präparaten aus Tiefen von 0,70 – 1,00 m nach Auflösen des Kalkes und Behandlung der pflanzlichen Reste mit Chlordioxyd Zellulose nachweisen konnte. Dies ist mir in dem kalkfreien (von Schneckenschalen abgesehen) Schlamm des Sildemower Sees nicht gelungen. Hieraus geht aber hervor, daß sich im Frühjahr nur sehr wenig Kohlensäure in der Wiesenkalkentstehungsperiode bildete, daß also der im Sommer abgeschiedene Kalk nicht in wesentlichen Mengen von dem Gase gelöst wurde.

Es geht aus dem Gesagten hervor, daß die Seekalkpetrogenese in erster Linie von einem großen im Wasser gelösten Quantum an Kalk abhängig ist. Es muß aber hinzukommen, daß die Schlammsschicht, welche eventuell schon

<sup>1)</sup> Geologie Mecklenburgs. 1922, S. 111.

vor der Ablagerung der ersten Kalkmengen vorhanden war, nicht zu viel  $\text{CO}_2$  liefern darf.

Wir wenden uns nun zu denjenigen Profilen, bei denen über Torf eine Kalkschicht folgt, wie dies beispielsweise nach KÖHNE und vor allem nach den Untersuchungen von GAMS<sup>1)</sup> im Münchener Niederterrassenfeld der Fall ist. Bei den Lochhauser Sandbergen liegt über Niederterrassenschotter ein 0,80 m mächtiges Flachmoortorf mit Stämmen, Zapfen und Pollen von *Pinus silvestris*, wozu Sumpfpflanzen wie *Phragmites communis*, Fieberklee und ein Astmoor (*Scorpidium scorpioides*) kommen. Darüber lagert »mit äußerst scharfer Grenze« typische Seekreide mit der bekannten Schneckenfauna, welche bereits in den untersten Lagen auftritt. In den oberen Partien geht die Seekreide in Alm über.

Daß sich die Seekreide über dem Torf bilden konnte, hängt mit verschiedenen Faktoren zusammen. Zunächst muß natürlich der Wasserstand gestiegen sein nach der Bildung des Torfes, welcher zeitweise über dem Wasser gelegen haben muß. Sodann wird aber die Kohlensäureentwicklung nach der Unterwassersetzung des Torfes eine recht geringe gewesen sein, denn sonst wäre, wie oben auseinandergesetzt wurde, der durch die neu angesiedelten kalkabsondernden Pflanzen ausgeschiedene Kalk wieder gelöst worden. Torf entwickelt nun verhältnismäßig wenig  $\text{CO}_2$ , wie schon daraus hervorgeht, daß das Wasser der Torfstiche wenig von diesem Gase enthält. Ich verweise da auf meine Untersuchungen des Torfstiches bei Rostock (S. 762). Es ist eben ein großer Unterschied zwischen der Fäulnis solcher Pflanzen, welche vor allem aus Lignin und Zellulose, und solchen, welche in erster Linie aus Fetten und Eiweißstoffen aufgebaut sind. Die ersteren werden von Bakterien langsamer als die letzteren angegriffen und lassen bei der Spaltung der Zellulose noch Methan und Wasserstoff entstehen. Bei den Fettpflanzen hingegen geht der allergrößte Teil in Kohlensäure über. Im erwähnten Torf der Münchener Umgebung handelt es sich hauptsächlich um Zellulosepflanzen. Würde ein noch nicht vergorener Schlamm mit Fettpflanzen und vielen verfaulenden Resten von Tieren vorliegen, so hätte sich ein richtiger reiner Seekalk nicht bilden können, denn diese organischen Massen liefern sehr viel Kohlensäure.

Zum Schluß möchte ich noch die Schichtung innerhalb der Seekalkablagerungen erwähnen. Während WESENBERG-LUND<sup>2)</sup> in den dänischen Seekalken keine Schichtung fand, gelang dies STEUSLOFF bei seinen Untersuchungen des Rederangsees. Diese tritt in dem »grauen Wiesenalk«, welcher über dem »weißen« gelegen ist, auf, und zwar in dessen unteren Lagen. Zur Orientierung gebe ich hier die folgende STEUSLOFF'sche Tabelle wieder, welche sich auf einen Wechsel derartigen Schichten bezieht.

<sup>1)</sup> H. GAMS und R. NORDHAAGEN, Postglaziale Klimaänderungen und Erdkrustenbewegungen in Mitteleuropa. Geog. Ges. in München. 1923.

<sup>2)</sup> Soekalk, Boennemalm, Soegytje. Meddels. fr. dansk. geol. forening. 1901.

	Schicht	Kalkgehalt
oben	1,5 cm . . . . .	67,65 %
	1,0 » . . . . .	57,69 »
	0,5 » . . . . .	Spuren
	0,5 » . . . . .	69,32 »
	1,2 » . . . . .	18,03 »
	0,8 » . . . . .	Spuren
	2,0 » . . . . .	71,54 »

Zunächst fällt eine allgemeine Abnahme des Kalkes von unten nach oben auf. **PASSARGE**<sup>1)</sup> hat ähnliches in den Kalkschlammablagerungen der Lychener Seen konstatiert. Dieser Autor bringt die genannte Erscheinung mit der zunehmenden Verwesung der organischen Substanz, welche in den unteren Schichten weiter vorangeschritten ist als in den oberen, in Zusammenhang. Es soll also auf Kosten der organischen Massen eine Anreicherung des Kalkes stattfinden. Doch dürfte die Abnahme des Kalkes nach oben wohl auch damit zusammenhängen, daß das Gestein, aus welchem der Kalk des Seewassers stammt, allmählich entkalkt wird und ebenso das letztere durch die entkalkende Tätigkeit der Organismen. Dies muß sich in einer Abnahme des Kalkes im Seekalk widerspiegeln.

Den von **PASSARGE** und **STEUSLOFF** beobachteten Tatsachen widerspricht nicht, daß bei vielen Seekalkprofilen eine Kalkzunahme von oben nach unten nicht vorliegt, z. B. bei denen des Turloffer Sees (**SOMMERMEIER** a. a. O.) und des Zierker Sees. Doch hängt diese Anomalität mit dem in den unteren Schichten auftretenden Sandgehalt zusammen, weshalb sandhaltige Proben (der Sandgehalt nimmt von oben nach unten zu) bei der prozentualen Berechnung der Analysen einen geringeren Prozentsatz von Kalk aufweisen als randarme oder sandfreie. Nach dem Verschwinden des Sandes in etwas höheren Lagen nimmt der Kalk nach oben wie beim Lychener See ab (vgl. Bohrloch III, S. 812).

Um nun auf die oben erwähnte Schichtung zurückzukommen, so führt sie **STEUSLOFF** auf zwei Faktoren zurück. Erstens soll die physiologische Tätigkeit der kalkabsondernden Pflanzen eine große Rolle spielen. Die intensivste Tätigkeit fällt in die Zeit von Ende Juli bis September. In dieser Zeit sollen sich die kalkreichsten Schichten bilden. Sodann kommt in Betracht, daß sich wegen der starken Abkühlung des Wassers im Winter und der damit in Zusammenhang stehenden Abnahme des Kohlensäuregehaltes weniger Kalk als in den wärmeren Monaten lösc. Deshalb soll im Spätherbst der im Sommer gelöste Kalk ausgeschieden werden. Hier würden die kalkreichsten Zonen gebildet werden.

In den Ausführungen **STEUSLOFF**'s bestehen Widersprüche, welche darin liegen, daß auf S. 16 die kalkreichsten Schichten von Ende Juli bis September, S. 17 aber Ende August bis Anfang Oktober sedimentiert werden. Die kalkarmen Zonen sollen nach S. 16 von Oktober bis Mai, S. 17 aber im Mai, Juni und vielleicht bis Anfang Juli entstehen. Zwischen der kalkärmsten und kalkreichsten Schicht bestehe eine ganz scharfe

<sup>1)</sup> a. a. O.

Grenze, die dadurch zustandekommt, daß zwischen November und Mai so gut wie kein Kalk abgeschieden wird. Es macht sich also bei den sonst so interessanten Ausführungen STEUSLOFF's eine große Unsicherheit bemerkbar.

Es ist merkwürdig, daß der 20 cm mächtige »weiße« Wiesenkalk am Hüttengraben (Rederangbecken), wo STEUSLOFF die geschilderten Beobachtungen machte, in »grauen« Wiesenkalk (25 cm) übergeht. Der Farbenwechsel hängt mit der Zunahme der organischen Substanz zusammen. Der letztere geht in kalkhaltigen *Nymphaea*-Torf (15 cm), dieser in lockeren Schilftorf (30 cm) über. Den Schluß der Ablagerungen bilden Moostorf (20 cm), lockerer Schilftorf (175 cm), dichter dunkler Torf (50 cm) und schließlich 15 cm Abraum.

Daß auf den weißen ein grauer Wiesenkalk folgt, spricht für eine Entkalkung des damaligen Sees. Organische Massen wurden unter steter Reduktion des Kalkes abgesetzt. Die Entkalkung ging bei der Bildung der Übergangszone rhythmisch vor sich. Greifen wir einen kleinen Sedimentzyklus: kalkarme - kalkreiche - fast kalkfreie Zone heraus. Aus dieser Anfeinanderfolge können wir schließen, daß das betreffende Wasser zuerst kalkarm, dann kalkreich und schließlich kalkfrei war oder aber, daß Wasser von einer bestimmten Kalkkonzentration in wechselnden Mengen Kalk entzogen wurde. Die erste Annahme gründet sich auf der Voraussetzung, daß die dem Wasser selbst zukommende Konzentration eine verschiedene während einer bestimmten Zeit war, während im zweiten Fall durch irgendwelche ausgleichende Faktoren dem Wasser ein und dieselbe Konzentration bewahrt blieb. Die erste Behauptung würde sich darauf stützen, daß zur Entstehung einer kleinen Zonenfolge eine verhältnismäßig kurze Zeit nötig wäre, die zweite Hypothese müßte mit einer längeren Zeitdauer rechnen. Ich glaube mich aber für den ersten Fall entscheiden zu müssen, denn OSVALD<sup>1)</sup> berechnet die Sedimentationsgeschwindigkeit der *Pediastrumgyttja* auf 1,5 mm, diejenige der *Croococcusgyttja* aber auf 3—4 cm im Jahr. NIPKOW<sup>2)</sup> giebt an, daß die Jahresschichtung des Kalkschlammes im Züricher See 1—5 cm beträgt, wobei von anormaler Sedimentation, welche durch Rutschungen der Jahre 1895—98 hervorgerufen wurde, abgesehen wird. Innerhalb eines Jahres kann auch ein Sedimentationszyklus innerhalb des Wiesenkalkes des Rederangbeckens abgelaufen sein. Es wären etwa 2 cm Schlamm gebildet worden. Dies nimmt auch STEUSLOFF an. Ich glaube nun, daß die kalkfreie Schicht im Frühjahr, die kalkarme bis kalkreichere aber im Sommer sedimentiert wurde. Hier werfen die kalkabsondernden Pflanzen den Überschuß des ausgeschiedenen Kalkes ab. Die kalkreiche Schicht hingegen entstand im Herbst, denn da sterben die stark inkrustierten Pflanzen ab und sinken zu Boden.

Die Bildung einer derartigen Schichtenfolge ist aber nur möglich, wenn die Konzentration des kalkhaltigen Wassers eine so niedrige ist,

<sup>1)</sup> Till gyttjornas genetik. Sveriges geolog. Undersöknings. 1922. — Ref. im bot. Zentr. Btt. 1924.

<sup>2)</sup> Vorl. Mitt. üb. Untersuchung. d. Schlammabsatzes im Züricher See. Z. f. Hydrologie. 1920.



daß eine Ausscheidung des Kalkes nur auf physiologischem Wege möglich ist, denn nur auf diese Weise wird eine rhythmische Ausscheidung innerhalb eines Jahres eintreten. Ist die Konzentration aber eine hohe, so wird in den kälteren Monaten eine Absonderung des Kalkes auf chemischen Wege stattfinden, vorausgesetzt, daß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt nicht zu hoch ist.

Auf einen Vergleich dieser Sedimentationszyklen mit denen innerhalb mariner Ablagerungen einzugehen, wie sie von KLÜPFEL<sup>1)</sup> und ARBENZ<sup>2)</sup> beschrieben wurden, würde hier zu weit führen. Dies werde ich an einer anderen Stelle tun.

Mit einer Abnahme der Kalkkonzentration des Wassers, welches den Kalk zur Bildung der Seekreide lieferte, möchte ich ganz allgemein das Auftreten von schwarzen oder grauen Zonen innerhalb des Wiesenkalles in Verbindung setzen. Solche dunkleren Schichten beobachtet man in den verschiedensten Seekreideprofilen wie z. B. in denjenigen des Turloffer Sees (SOMMERMEIER) oder des Zierker Sees. Sie können recht mächtig werden (1,50—2 m im Turloffer See), weshalb man in diesem Fall nicht annehmen kann, daß es sich um Beziehungen der helleren und dunkleren Schichten zu Jahreszeiten handle.

Sind die dunklen Lagen innerhalb der Seekreide Norddeutschlands als torfige Sapropel ausgebildet wie teilweise in derjenigen des Turloffer Sees, so liegen die Verhältnisse verwickelter. Bei dem Absatz dieser Lagen kann die Kalkkonzentration des Wassers noch verhältnismäßig hoch gewesen sein, doch sank dieses, sodaß sich auf der Seekreide torfiger Sapropel bilden konnte. Später stieg der Wasserspiegel wieder. Solche Schwankungen bringt GEINITZ mit der Litorinasenkung in Verbindung. Durch diese wurde ein Rückstau in solchen Gewässern hervorgerufen, welche mit der See in Verbindung standen<sup>3)</sup>. Der genannte Forscher konnte solche Schwankungen am Konventer See bei Doberan<sup>4)</sup> einwandfrei nachweisen, ebenso Stahl<sup>5)</sup> bei Rostock im Warnowgebiet. Auch weiter landeinwärts z. B. im Gebiet des Schweriner Sees sind derartige Spiegelschwankungen in nachneolithischer Zeit zu erkennen<sup>6)</sup>.

Die genannten sapropelitisch-torfigen Einlagerungen haben jedoch mit den grauen, oben erwähnten Kalksapropelen nichts zu tun. Jene deuten auf Spiegelsenkung, diese auf Abnahme der Kalkkonzentration des Sees hin.

#### b) Kalkausscheidung in fließenden Gewässern

In fließenden Gewässern kann die Kalkausscheidung durch zwei Momente hervorgerufen werden. Einmal kann die Kohlensäure durch das Schütteln zum Entweichen gebracht werden, ein Prozess, welcher

<sup>1)</sup> Über d. Sedimente d. Flachsee im lothringer Jura. Geol. Rundschau 1916.

<sup>2)</sup> Probleme d. Sedimentation. Vierteljahr. Schr. d. natf. Ges. Zürich 1919.

<sup>3)</sup> E. GEINITZ, Die großen Schwankungen der norddeutschen Seen. D. Naturwissenschaften Bd. 28, 1913.

<sup>4)</sup> Der Konventer See bei Doberan. Mitt. d. Geol. L.-A. von Mecklenburg, Bd. 9, 1898.

<sup>5)</sup> Neue Aufschlüsse im Warnowalluvium bei Rostock. Arch. d. Freunde d. Naturgesch. Mecklenburgs, Bd. 69, 1915.

<sup>6)</sup> E. GEINITZ, Geologie Mecklenburgs. 1922. S. 147.

durch die Temperatur und den Sättigungsgrad der Luft beeinflußt wird. Dann aber spielen die im Wasser befindlichen Gegenstände eine große Rolle, denn durch sie wird ein großer Teil des im Wasser gelösten Kalkes adsorbiert. Gerade der letzte Vorgang ist von größter Bedeutung, wie wir sehen werden.

Unter dem Einfluß der Verdunstung, wie er bei einem fließenden Gewässer in mehr oder weniger großem Maße besteht, hätten wir eigentlich eine Zunahme der Gesamtkarbonatkonzentration zu erwarten. Doch konnte bereits SCHÜRMANN am Uracher Wasserfall, wie ich schon einmal hervorhob, eine Abnahme derselben feststellen. Genau so verhalten sich alle von mir im Wutachgebiet (südliches Baden) untersuchten Karbonatwässer. Eine Erklärung für die Kalkabnahme sind die Ausführungen bei SCHÜRMANN nicht. Er führt sie in erster Linie auf die »Durchlüftung« zurück. Mit dieser hängt aber nur die Reduktion des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes, und falls dieses auf O geht (was ich aber nie beobachtete), die Umwandlung des »doppelkohlensauren Kalkes« in Neutralkalk zusammen. Die Moose sollen die Durchlüftung und die Verdunstung unterstützen und als Ansatzstellen für den sich abscheidenden Kalk dienen.

Es soll nun hier der Frage nähergetreten werden, worauf diese Abnahme des  $\text{CO}_3$ -Gehaltes zurückzuführen ist. Wie meine Laboratoriumsversuche lehren, verliert Karbonatwasser beim Überrieseln der verschiedenartigsten Gegenstände (außer bestimmten Mengen Kohlensäure) einen Teil seines Karbonatgehaltes, was ich auf die Adsorptionswirkung derselben zurückführe. Wie ich dargelegt habe, ist diese von der Art des Adsorbens, der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängig. Fließendes Wasser verliert seinen Karbonatgehalt langsamer als tropfendes. Eine freifallende Lösung nimmt hingegen an Konzentration zu.

Als Adsorbens kommen vor allem Moose und dann Steine, Schneckenhäuser usw. in Betracht. Diese verhalten sich aber gegenüber Kalklösung ganz verschieden.

Wo Algen und Moose in großen Mengen auftreten, können die zwischen den einzelnen Pflanzen liegenden Zwischenräume oder die Epidermis adsorbierend wirken. Im übrigen wird der Kalkansatzungsprozeß darin bestehen, daß die Pflanzen zuerst den Adsorptionskalk in Neutralkalk assimilatorisch verwandeln und sich mit einer dünnen Haut von Kalk umgeben. Hierauf wirkt die letztere adsorbierend, wie dies meine Adsorptionsversuche zeigten. R. KOLKWITZ und R. KOLBE<sup>1)</sup> haben durch Kulturversuche mit *Vaucheria de Baryana* eine Abhängigkeit der Kristallbildung von der Lebenstätigkeit der Alge gezeigt und darauf hingewiesen, daß nach dem Absterben der Pflanzen die Absonderung des Kalkes auf physikalisch-chemischem Wege vor sich geht.

Steine, wie dichter Kalkstein und dichter Granit adsorbieren nicht oder nur in geringem Masse, ebenso Schneckenhäuser, weil das Wasser in sie nur schwer eindringt. Stellt sich bei ihnen eine Kalkschicht ein,

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis d. Kalktuffbildg. durch Algen. Ber. d. d. bot. Ges. 1923. — Ref. von KRÄUSEL im N. J. f. Min. usw., 1924, S. 414.

so ist ihre Entstehung auf die Anwesenheit von Pflanzen zurückzuführen.

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß sich Kalktuff nicht bilden kann, wenn kalkadsorbierende Stoffe fehlen, von denen fast ausschließlich Moose und Algen, namentlich in etwas verkalktem Zustand in Betracht kommen. Diese setzen den Vertuffungsprozeß in erster Linie in Bewegung. Dort, wo sie fehlen, kann eine Travertinbildung überhaupt nicht einsetzen.

Wovon ist aber das Vorkommen der betreffenden Pflanzen abhängig?

1. Daß die Beleuchtung eine große Rolle spielt, ist ohne weiteres klar. Es zeigten mir meine Untersuchungen im Wutachtal die Bedeutung dieses Faktors, indem an den dunklen Stellen trotz günstiger Vertuffungsbedingungen eine solche nicht in der erwarteten Weise eintrat.
2. Viel wichtiger als die Beleuchtung ist aber die Kalkkonzentration des Wassers. Im Wutachtal und seinen Seitentälchen beträgt diese in der Regel zwischen 17 und 18 mg  $\text{CO}_2$  in 100 ccm an den Stellen, wo der meiste Kalk abgesetzt wird. Durch Adsorption und rein physiologische Einwirkung kann er während des Weiterfließens des Wassers auf 5 mg herabgehen. Eine derartige Abnahme zeigt der Wasserfall, welcher oberhalb der Einflußstelle des Göschweilerer Bächleins in das Wutachtal gelegen ist. Vor dem Fall ist die Konzentration 13,1 mg. Nach demselben (also unterhalb des Wutachsteges) findet eine Kalkabsonderung kaum statt; die kleinen kalkspaltenden Pflanzen fehlen.
3. Auch eine gewisse Bewegung des Wassers ist von Belang.
4. Die Reinheit des Wassers ist von großer Wichtigkeit, weshalb das klare Quellwasser, wie es die Kalkgebirge des Jura besitzen, für die Kalkpflanzen sehr zuträglich ist, während solches, welches sich erst in einem Weiher sammelt und viele organische Massen enthält, sich für die betreffenden Pflanzen nicht eignet.

Sehr instruktiv bezüglich dieser Punkte sind einige Bäche, welche ich Sommer 1924 untersuchte. Sie liegen im Bereich des Brunshauptener Höhenzuges, welchen SCHUH<sup>1)</sup> zum Gegenstand einer tektonischen Untersuchung machte. Es handelt sich um eine nach NO einfallende Scholle, welche aus Eozängesteinen und Diluvialschichten zusammengesetzt ist. Der ganze Komplex senkt sich nach dem NW streichenden Fulgental zu, dessen kleiner Fluß, der Fulgenbach, in die Ostsee fließt. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß dieses Tal, welches parallel dem Brunshauptener Höhenzug streicht, einer SO-NW verlaufenden tektonischen Linie entspricht, welche das Gelände des ersteren von dem nordöstlich des Fulgenbaches gelegenen Plateau von Bollhagen trennt. In das Fulgental fließen eine Reihe von Bächen, welche in der Brunshauptener Scholle entspringen. Ihre Richtung ist ungefähr NO, was verständlich ist, da nach SCHUH dieselbe in dieser Weise einfällt. Sie gehen parallel zu der zwischen Bastorfer Holm und dem Zimmerberg von SCHUH ver-

<sup>1)</sup> Magnetische Messungen im nordwestlichen Mecklenburg. Mitt. d. geol. L.-A. Mecklenb. XXXIV. Heft. 1923. — GEINITZ, Geologie Mecklenburgs. 1922.

muteten Störung. (Vgl. auch H. KLÄHN, Zur Diluvialtektonik Norddeutschlands. Z. Btt. f. Min. usw., 1925.)

Die Bäche haben sich tief in die Diluvialschichten eingefressen, was natürlich mit der Heraushebung des Brunshauptener Höhenzuges zusammenhängt. Zwei Etappen der Bewegung lassen sich festlegen, denn in einem Tälchen konnte ich eine deutliche Terasse auf längere Erstreckung hin verfolgen. Soviel zur allgemeinen Orientierung.

Das Wasser der Bäche entspringt im Geschiebemergel. Stellenweise sammelt es sich in kleinen Seen. Der Kalkgehalt stammt vor allem aus dem Geschiebemergel. Wir betrachten nun den kleinen Bach, welcher bei Jennewitz nördlich Kröpelin entspringt.

Dieser Bach fließt aus einem kleinen See, welcher die Wässer des Geschiebemergels auffängt, aus. Er ist ziemlich verlandet und enthält sehr viele Equiseten, *Typha*, *Alisma plantago* und *Lemna minor*. Das Wasser hat die folgende Zusammensetzung: 2,64 mg CO<sub>2</sub>, 13,36 mg CO<sub>3</sub>. Sofort nach Verlassen des Sees schneidet sich das Wasser sehr tief ein und hat eine Schlucht gebildet, welche mit Weiden und wildwuchernden *Petasites* bewachsen ist. Von kalkspaltenden Pflanzen findet man nichts. Es ist überhaupt kein Kalk ausgeschieden worden. Das beweist die Untersuchung an einer 500 m unterhalb der Quelle gelegenen Stelle, wo der Bach in den Wald tritt. Während die Kohlensäure auf 1,32 mg heruntergegangen ist, hat der Kalk nur 13,56—12,9=0,66 mg auf 100 ccm abgenommen (als CO<sub>3</sub> berechnet). Diese Differenz bedeutet garnichts gegenüber der großen durchflossenen Strecke. Nun durchfließt der Bach einen Wald von 1 km Breite. Auf dieser Strecke wird ebenfalls kein *Cratoneuron* und keine Alge gefunden. Überhaupt wächst an den Rändern nichts oder nur sehr wenig, was mit der starken Beschattung des Bodens durch die Buchen zusammenhängt. Auf der Strecke von 1 km hat das Wasser nur um 12,9—12,72=0,18 mg in 100 ccm abgenommen. Dann verläßt der Bach den Wald und betritt Wiesengelände, wo er stellenweise fast stagniert. Auf der Strecke von etwa 500 m nimmt der Kalk überhaupt nicht ab, sondern etwas zu: 12,72—13,32=0,60 mg in 100 ccm. Diese Zunahme kann nur mit der bei dem stellenweise eintretenden Stagnieren und der damit in Verbindung stehenden Verdunstung zusammenhängen. — Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß das Wasser in dem folgendem Maße Kohlensäure verliert: Quelle 2,64, Eintritt in den Wald: 1,32, Austritt aus dem Wald: 1,232, 500 m nach Verlassen des Waldes: 1,10 mg in 100 ccm.

Es ist klar, daß der Ausfall der Tuffbildung mit dem Fehlen der Tuff-Pflanzen zusammenhängt. Diese sind an dem Oberlauf nicht vorhanden, weil das Wasser nicht klar und rein genug ist. Es kommt ja aus dem kleinen, oben erwähnten, stark verlandeten Weiher. Unterwegs wird es klarer und beim Eintritt in den Wald verschwindet jede Trübung. Hier ist aber die Beleuchtung eine sehr minimale, sodaß man versteht, daß sich die an große Helle angepaßten Algen und Moose, welche sonst die Vertuffung ins Werk setzen, fehlen. An dem Unterlauf schließlich ist die Bewegung des Wassers eine zu geringe. Der

Kalkgehalt hätte wohl ausgereicht, denn einige Kalkwässer des Wutachbezirkes enthalten auch nur 13 mg  $\text{CO}_3$  in 100 ccm. Ein anderer Bach, nordwestlich von dem vorhin besprochenen gelegen, zeigt sogar eine Konzentration von 14,22 mg  $\text{CO}_3$  am Nordostteile des Waldes.

Man könnte ja daran denken, daß vielleicht die geringe Wasserbewegung an dem Fehlen der Kalkpflanzen schuld sei. Dem ist aber nicht so, denn an manchen Stellen bewegt sich das Wasser mindestens gerade so schnell wie an vielen tuffabsetzenden Stellen des Jura.

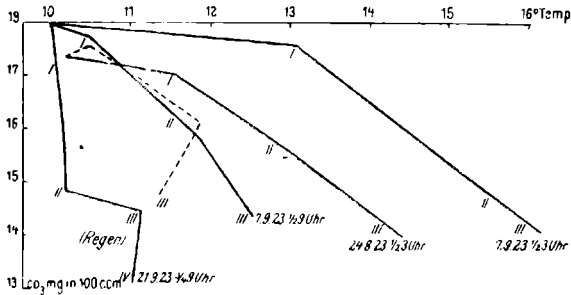
Ein Beispiel sei hier noch genannt, welches uns den Einfluß der Konzentration vor Augen führt. Von rechts empfängt der beschriebene Bach einen kleinen Nebenarm, welcher etwa 50 m oberhalb der Sohle entspringt und an der Quelle 12,5 Grad hat. Er fällt recht steil den Hang hinab über eine große Zahl von Steinen. Aber auch hier keine Spur von kalkspaltenden Pflanzen und Tuff. Die Konzentration des Wassers bleibt sich auf dem ganzen Lauf gleich: an der Quelle: 8,88 mg  $\text{CO}_3$ , 1,188 mg  $\text{CO}_2$ ; 50 m darunter: 8,94 mg  $\text{CO}_3$ , 0,792 mg  $\text{CO}_2$ . Bei diesem Rinnsal ist nun vor allem die niedere Kalkkonzentration an dem Fehlen der Kalkwasserpflanzen und mithin des Tuffes schuld. Die Reinheit des Wassers läßt nichts zu wünschen übrig, ebenso wenig die Bewegung oder die Beleuchtung. Die letztere ist gerade an dieser Stelle verhältnismäßig intensiv, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß im Gegensatz zu dem kaum bewachsenen, von gelben Blättern dicht bedeckten Boden des übrigen Waldes hier ein dichter Rasen der wilden Balsamine und von Farren denselben überdeckt. Es kann also nur der geringen Konzentration des Kalkes die Schuld an dem Fehlen der Kalkpflanzen zugeschrieben werden.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zu den süddeutschen Vorkommnissen zurück.

Fehlen aus irgendeinem Grunde in einem karbonathaltigen fließenden Wasser Pflanzen, so kann die  $\text{CO}_3$ -Abnahme nicht so groß wie in einem bewachsenen Gewässer sein. Diese wird umgekehrt vermehrt bei Zunahme des Kalktuffs. Deshalb haben wir eine sehr starke Abnahme an den mit einem »Barte« versehenen Überhangsstellen. Dies konnte SCHÜRMANN am Uracher Wasserfall konstatieren, ohne aber die Mitwirkung des 5 m überhängenden Bartes zu erkennen. So verhält es sich auch an einem Wasserfall am Flühweg oberhalb der Wutach in der Nähe von Achdorf (vgl. die große rechte Kurve auf dem Diagr. 16, »Fl.«). Hierüber w. u.

Gehen wir nun zu den Adsorptionseffekten in kalkigem, fließendem Wasser über. Diese sind, wie die Versuche S. 795 lehren, zunächst von der Temperatur abhängig. Dies zeigt sich auch in der Natur, wovon die folgende Tabelle überzeugt. Dazu möchte ich noch bemerken, daß die betreffenden Untersuchungen an einem kleinen Bächlein angestellt wurden, welches in der Nähe von Göschweiler nach der Straße Reiselfingen-Bonndorf und dann bei der Schattenmühle in die Wutach fließt (vgl. Prof. 1, S. 768). Die Titrationsen wurden an Ort und Stelle ausgeführt. In dem Diagramm sind mit den Zahlen I, II, III (und IV) die Untersuchungsstellen gekennzeichnet. Auf der Abszisse habe ich

die Temperaturen und auf der Ordinate die den jeweiligen Wärmegraden entsprechenden  $\text{CO}_3$ -Mengen angeben.



Diagr. 15

Tabelle 45 (Diagr. 15)

	Untersuchungs- stelle	Temperatur	$\text{CO}_3$ -Menge	$\text{CO}_3$ -Verlust	$\text{CO}_2$ -Menge	Gesamtver- lust an $\text{CO}_2$
7. IX. 23. 1/2 9 Uhr	Quelle	10	18,09		4,378	
	I	10,5	17,80	0,29	1,747	
	II	11,8	15,90	1,90	0,97	
24. VIII. 23. 1/2 3 Uhr	III	12,5	14,36	1,54	1,358	3,73
	Quelle	10,2	17,40			
	I	11,5	17,20	0,20		
7. IX. 23. 1/2 3 Uhr	II	13	15,53	1,67		
	III	14,5	13,85	1,68		3,55
	Quelle	10,1	18,09		4,378	
	I	13	17,67	0,42	1,112	
	II	15,5	14,84	2,83	0,97	
	III	16,2	14,0	0,84	0,572	4,09

Der Einfluß der Temperatur geht aus der Tabelle deutlich hervor. Daß bei der zweiten Untersuchung der Gesamtverlust an Kalk geringer als bei der ersten ist, trotzdem die Temperatur eine etwas höhere ist, hängt mit der niedrigeren Ursprungskonzentration zusammen. Diese wechselt an den Quellen von Zeit zu Zeit.

Der anormale Verlauf der auf Diagramm 15 am weitesten links gelegenen Kurve ist darauf zurückzuführen, daß es an dem betreffenden Untersuchungstage regnete, wodurch die Carbonatlösung verdünnt wurde.

Das Verhältnis der an den verschiedenen Untersuchungstagen nachweisbaren Kohlensäuremengen zu dem  $\text{CO}_3$ -Gehalt zeigt Tabelle 45. Aus dieser geht hervor, daß zu Anfang verhältnismäßig viel freie Kohlensäure vorhanden ist, die aber bald abnimmt bis zu einem bestimmten Grad.

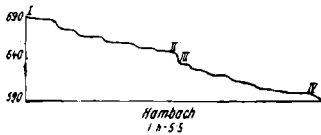
Daß an dem Kalkverlust tatsächlich die Adsorption die Hauptschuld trägt, geht schon daraus hervor, daß ein solcher trotz des verhältnismäßig hohen Kohlensäuregehaltes eintritt. Zum Beweis gebe ich auf der folgenden Tabelle die  $\text{CO}_3/\text{CO}_2$ -Indices. Sie beziehen sich auf das Kalkbächlein bei Göschweiler und auf dasjenige am Flühweg:

Tabelle 46

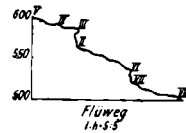
Lokalität	Untersuchungsstellen				
	Qu	I	II	III	IV
Göschweiler	4,1	10,5	15,8	10,2	
»	4,1	16,2	14,8	28,0	
»	9,0	35,0			66
Flühweg		13,8	19,4	23,4	17,6

Es würde demnach höchstens der Index 28—66 zur Ausscheidung in Betracht kommen.

Der Einfluß des Gefälles auf die Adsorption und damit auf die Ausscheidung des Kalkes in fester Form — die sich durch den Kalkverlust verrät — wird durch die folgende Tabelle bewiesen. Da das Gefälle in der Natur ständig wechselt, mußte ich zu Durchschnittszahlen greifen. Sie beziehen sich auf die Untersuchungen in den Gewässern an der Straße nach Göschweiler (Prof. 1), am Hambach (Prof. 2) (ein kleines Nebenbächlein der Wutach bei Bachheim) und am Flühweg (Prof. 3), der oberhalb der Moggermühle von der Straße Achdorf-Fützen abzweigt und sich am linken Wutachufer hinzieht (vgl. Diag. 16 S. 830). R bezieht sich auf den Kalkbach bei Göschweiler - Reiselfingen, Fl auf den Flühbach im Wutachtal, H auf den Hambach in demselben Tal. Die gerade Kurve links unten, als »Fall« bezeichnet, bezieht sich auf einen Wasserfall in der Nähe des Hambachs. Das Wasser fällt mindestens 20 m über einen großen Tuffelsen, der mit Algen dicht bewachsen ist.



Prof. 2



Prof. 3

Tabelle 47

Lokalität	Gefälle	Verlust an Kalk in mg in 100 cem
		(auf 100 m berechnet)
Straße n. Göschweiler	11,5%	3 mg
Hambach	22,0 »	5 »
Flühweg	52,6 »	28 »

Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß der Hambach einen kleinen, der Flühwegbach hingegen zwei große und einen kleinen Fall passiert. Darum sind die Verlustdifferenzen zwischen den beiden Bächen anormal groß.

Ein detaillierteres Bild giebt die Tabelle 48, welche sich auf das Bächlein an der Straße nach Göschweiler bezieht:

Tabelle 48

Lokalität	Zurückgelegte Strecke in m (W)	Höhendifferenz (Hd)	W/Hd	Kalkverlust	auf 100 m berechnet
Str. n. Göschweiler	200	ca 5 m	40	12,5%	6,2%
»	425	25 »	17	26,2 »	6,2 »
»	80	25 »	3,2	20,0 »	25,0 »
»	180	25 »	7,2	26,2 »	14,5 »
»	120	20 »	6,0	15,0 »	12,5 »

An allen Stellen kam das Wasser mit Moosen (*Cratoneuron commutatum*) und Tuffsteinen in Berührung, wenn auch die Menge etwas wechselte.

Es ist selbstverständlich, daß auch das rasche Verschwinden der Kohlensäure, welches durch das Schütteln im Verhältnis zum Gefälle zunimmt, (vgl. Tabelle 46), an dem größeren Kalkverlust der Stellen mit größerem Gefälle teilweise schuld ist, denn dadurch wird eine Rückverwandlung des Neutralkalkes in Adsorptionskalk vermieden. Würde diese eintreten, so hätten wir natürlich eine geringere Abnahme des Kalkgehaltes zu konstatieren.

Trotzdem nun der Adsorptionseffekt zu dem Gefälle in einem bestimmten Verhältnis steht, so giebt es doch scheinbare Ausnahmen von dieser Regel. Eine solche haben wir bei einer Quelle in der Nähe von Reiselfingen, deren Wasser zuerst etwa 15 Schritt fast horizontal fließt, um dann unter einem Winkel von 45 Grad etwa 10 m herabzueilen. In der folgenden Tabelle 49 bedeutet Qu: Quelle, I liegt am Beginn der fast horizontalen Stufe, II am Ende derselben und III am Schluß der geneigten Ebene. Von den 5 mal durchgeführten Untersuchungen, welche fast dieselben Resultate lieferten, sei nur die folgende hier angeführt:

Tabelle 49

Untersuchungsstelle	Zurückgelegter Weg (W)	Höhendifferenz (Hd)	W/Hd	CO <sub>3</sub> -Verlust	Tatsächlicher Verlust an CO <sub>2</sub>
Qu	0 m	0 m	0	0,0%	0,0 mg
Qu—I	etwa 15 »	etwa 0,80 »	18,7	92,0 »	0,46 »
I—II	» 18 »	» 10 »	1,8	8,0 »	0,04 »

Der tatsächliche Kalkverlust ist trotz des großen Gefälles ein minimaler und betrug bei einigen Untersuchungen 0,0. Die Konzentration an sich würde zur Ausscheidung von festem Kalk genügen (16,1 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm). Es hat sich tatsächlich etwas Kalktuff abgesetzt, wenn auch in nur ganz geringer Menge. Der Grund für die minimale Absonderung kann nur in dem zu großen Gefälle zu suchen sein. Das Wasser strömt so rasch über die Unterlage hinweg, daß es nicht adsorbiert und bis zur Sättigung konzentriert werden kann. Es kommt hinzu, daß nur an den Rändern des Gewässers Moose wachsen, die aber bloß zum geringsten Teil in das Wasser eintauchen. Deshalb kann die w. o. berücksichtigte anfängliche physiologische Tätigkeit der Pflanzen nicht einsetzen. Es wird also kein zur weiteren Kalkentziehung notwendiges Adsorbens in Form einer kleinen, die Moose überziehenden Kalkkruste gebildet.



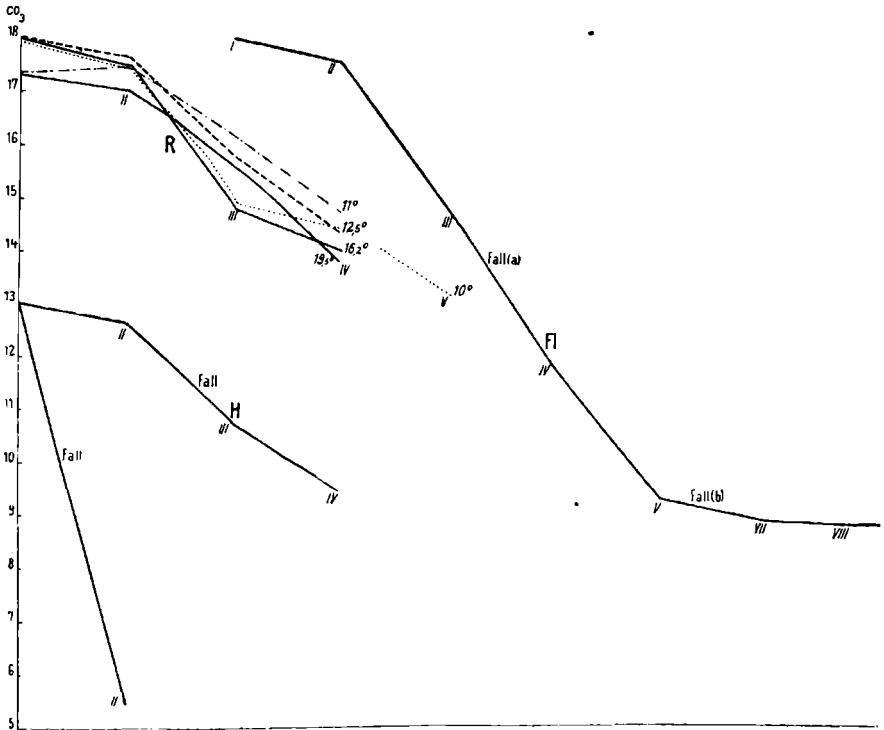
Die Größe der Adsorptionswirkung ist nun auch von der Konzentration der Lösung abhängig. Dies beweist der Verlauf der großen, auf der rechten Seite des Diagramms 16 befindlichen Kurve. Sie bezieht sich auf einen Kalkbach am Flühweg bei Achdorf im Wutachtal. Das Profil 3 (S. 827) orientiert über die Gefällsverhältnisse. Zweimal fällt das Wasser über eine Musthelkalkwand von 90 Grad, was an der Kurve durch das Wort »Fall« gekennzeichnet wird. Bei dem oberen Fall (a) (etwa 10 m hoch) verliert das Wasser (Ursprungskonzentration: 17,9 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm) 32,40%. Die Höhendifferenz kann natürlich daran nicht schuld sein, wie ein Vergleich der Zahlen lehrt. Der Grund ist vielmehr der, daß bei dem oberen Fall die Konzentration eine weit höhere als an dem unteren ist (17,5 gegen 9,5 mg CO<sub>2</sub> in 100 ccm). Ich möchte dem Leser in's Gedächtnis zurückrufen, daß der erste Fall über eine große Tuffnase, der zweite über zahlreiche, z. T. vertuffte Moos- und Algenpflanzen fließt.

Die obigen Ausführungen zeigen, daß sich die Laboratoriumsversuche und die Untersuchungen in der Natur miteinander decken. Erhöhte Temperatur, Verdunstung und Schütteln beeinflussen den Grad der Absonderung des Neutralkalkes aus dem Adsorptionskalk, die von Temperatur und Gefälle abhängige Adsorption bedingt den Grad des Kalkverlustes in fließendem Wasser und damit die Ausscheidung des festen Kalkes.

Daß Kalkausscheidung in einer sehr konzentrierten Carbonatlösung ohne Adsorption vor sich gehen kann, beweist die schnelle Überkrustung der verschiedenartigsten Gegenstände durch das sehr konzentrierte heiße Karlsbader Wasser. Hier wirken diese als »Kalkfänger«. Doch bei den Wässern mit einem niedrigen Kalkgehalt wie das Rostocker Leitungswasser und auch die untersuchten Carbonatlösungen des Wutachtals kann von einer gewöhnlichen Kalkfängerei nicht die Rede sein, namentlich, wenn man die oft recht rasche Bewegung der Wässer und die niedrige Temperatur in Betracht zieht. Hier spielt bei der Tuffbildung die Adsorption die Hauptrolle.

Die Adsorptionswirkung ist dort am größten, wo das Karbonatwasser über Algenfilze, Moospartien und Tuffsteine herüber- bzw. hindurchrieselt. Das ist besonders an Wasserfällen mit überhängendem Bart der Fall oder dort, wo das Wasser an steilen Wänden von einem Widerstand auf den anderen tropft. Beim freien Fall müßte natürlich, wie die Laboratoriumsversuche es zeigen, der Karbonatgehalt der gleiche bleiben oder wegen des Einflusses der Verdunstung zunehmen. Wählt man aber als erste Untersuchungsstelle den Beginn eines über die steile Wand überhängenden Bartes, so zeigt sich am Ende derselben eine bedeutende Kalkabnahme. Dasselbe gilt für diejenigen steilen Stellen, an denen das Wasser über Algenfilze und Moose herabtropft. Für diese Fälle gebe ich 3 Beispiele, die auch auf dem Diagramm 16 eingetragen und durch »Fall« gekennzeichnet sind. 1) bezieht sich auf einen, über eine sehr große Tuffnase herüberfließenden Bach am öfters erwähnten Flühweg (Fl.) im Wutachtal. Sie befindet sich über einem etwa 10 m hohen Hang. 2) betrifft ein Gewässer im Hambachtal (II) (Seitentäl-

chen der Wutach), das eine senkrechte, mit Moosen und Algen bewachsene Fläche von 5 m Höhe überrieselt, 3) einen Wasserfall, welcher mindestens 20 m herabstürzt und dabei über einen großen, selbst gebildeten Tuffstein rieselt, welcher mit Algen dicht bewachsen ist.



Diagr. 16

## Kalkverlust

- 1) 2,0 mg in 100 ccm
- 2) 2,0 » » » »
- 3) 7,5 » » » »

Die bedeutende Abnahme des Kalkgehaltes am Uracher Wasserfall hängt ebenfalls sicher mit dem adsorbierenden Einfluß des »Bartes« (5 m nach SCHÜRMANN) zusammen.

### Die verschiedenartige Konstitution der Seekreide und der Kalktuffe

Anschließend an die vorhergehenden Ausführungen möchte ich noch der Frage nähertreten, warum einzelne vadoside Süßwasserkalke hart (Kalktuffe), andere aber weich (Seekreide) sind. Es ist dies insofern auffallend, als sich Pflanzen an dem Aufbau beider Sedimente in hervorragender Weise beteiligen.

Besprechen wir zuerst die harten Tuffe.

Sie entstehen durch Ansetzen der Kalkpartikel an Pflanzen, welche im Herbst oder Winter nicht absterben, wobei ich vor allem an die Tuffmoose denke. Die einzelnen Kalkteilchen setzen sich fest aneinander und bilden sehr bald ein mehr oder weniger festes Gerüst. Zwischen den Kalkpartikeln wird später weiterhin Kalk chemisch-physikalisch ausgeschieden, sodaß schließlich sehr harte Steine gebildet werden. Es ist das ganze ein permanenter Ausscheidungsprozeß kristalliner Natur. Die Hauptpflanzenmasse verschwindet dabei fast vollständig, wie ich dies in einer anderen Arbeit auseinandergesetzt habe<sup>1)</sup>. Rein chemische Reaktionen treten zurück, es kommt höchstens eine solche zwischen Fettsäuren und Kalk in Frage. Wesentlich ist auch, daß die Pflanzen nicht durch die Tätigkeit von Tieren und Bakterien mazeriert werden.

Demgegenüber sterben diejenigen Pflanzenteile, welche den Kalk zur Seekalkbildung aussondern, ab und bilden Schlamm, welcher von Tieren zerfressen wird, worauf WESENBERG-Lund aufmerksam macht, und schließlich der Tätigkeit der Mikroorganismen zum Opfer fällt. Der im Schlamm befindliche Kalk wird ständig aufgewühlt, je nach den vorhandenen Mengen und nach der vorrätigen Kohlensäure wieder mehr oder weniger gelöst. Schließlich nimmt die organische Masse immer mehr ab und der Kalk dementsprechend prozentual zu, wie dies bereits die Untersuchungen PASSARGE's an den Seekalken der Lychener Seen<sup>2)</sup> zeigen. Es ist so aus einem schlammigen Kalkbrei der Wiesenkalk, welcher lufttrocken bis 90% Kalk enthalten kann, entstanden. Dabei ist zu beachten, daß die Seekreide selbst in fossilem Zustande — ich erinnere an einzelne Partien im Steinheimer Profil — oft noch nicht zur Ruhe gelangt ist, ganz im Gegensatz zu den Tuffen. Chemische Umsetzungen innerhalb des Sedimentes finden ständig statt wie in jedem Schlamm, und zwar noch lange nach dem Absatz.

Schlamm ist nun an sich ein kolloidaler Körper. Ich brauche nur darauf hinzuweisen, daß EHRENBERG<sup>3)</sup> die Humussubstanzen als Kolloide auffaßt, denn sie bilden Adsorptionsverbindungen und zeigen das TYNDALLphänomen. Charakteristisch ist auch die starke Wasseraufnahme, welche sich ja auch bei den von WINTER<sup>4)</sup> als Kolloide betrachteten Kohlen (namentlich den jüngeren) zeigt. Sodann ist das große Schrumpfungsvermögen des Schlammes beim Trocknen hervorzuheben, alles Eigenschaften, welche auf die Kolloidnatur desselben hinweisen. Es sei auf die von EHRENBERG bereits betonte Schutzwirkung hingewiesen.

Alle diese Eigenschaften zeigt nun auch der Wiesenkalk. Sie sind sicher auf das kolloidale Verhalten der zwischen den Kalkteilchen vorhandenen organischen Massen zurückzuführen.

EHRENBERG will den Wiesenkalk als eine unter dem Einfluß organischer Massen ausgeschiedenen Kolloidkalk ansehen, worin ich aber dem

<sup>1)</sup> Die Petrogenese der Kalktuffe usw. Geol. Arch. 1924.

<sup>2)</sup> Die Kalkschlammablagerungen in den Seen von Lychen. Jahrb. d. pr. geol. L. Anstalt 1902.

<sup>3)</sup> Bildung und Eigenschaften der Humussubstanzen. Chem. Zeitg. 1910.

<sup>4)</sup> Die mikroskop. Untersuchungen der Kohle im auffallenden Licht. Glückauf 1913.

genannten Forscher nicht ohne weiteres rechtgeben kann. Er stützt sich dabei auf die Angaben von BRÄUHÄUSER, und es ist richtig, daß z. B. auf *Potamogeton* beim Trocknen der Pflanzen ein kolloidal aussehender Überzug erscheint. Wenn man aber denselben vor dem Trocknen betrachtet, so ist man doch eher geneigt, ihn aus kleinen kristallinen Körpern zusammengesetzt anzusehen. Es braucht also nicht angenommen zu werden, daß die von RAMANN als kristallin bezeichnete Struktur des Wiesenkalkes erst durch Altern kolloidalen Kalkes zustande komme.

M. E. ist die Seekreide aufzufassen als eine Suspension feinsten Kalkpartikelchen, welche durch kolloidale organische Massen zusammengehalten werden. Die letzteren verhindern eine vollständige Berührung der einzelnen Kalkteilchen, und so bleibt ein solcher Wiesenkalk in jenem weichen Zustand, wie wir ihn von den entsprechenden diluvialen und alluvialen Sedimenten her kennen.

Der Unterschied in der Härte der Tuffe und der Seekreide ist also durch das Vorwalten von rein kristallinem Habitus bei den ersteren und das Vorhandensein von Kolloiden bei den letzteren bedingt.

Dieser Unterschied bleibt auch bei älteren Tuffen und Seekalken bestehen, wenn nicht durch diagenetische Vorgänge, die durch Druck gefördert werden, die weiche Seekreide in hartes Gestein verwandelt wird. Auf die Diagenese an dieser Stelle weiter einzugehen, würde zu weit führen.

## Ergebnis

Die für die Geochemie der vadosiden Süßwasserkalke (der Alm wurde nicht berücksichtigt) wichtige und in dieser Arbeit behandelte Phase: Kalkhaltiges Wasser — Kalkausscheidung verläuft in stehendem Wasser anders als in bewegtem.

In stagnierenden kalkhaltigen Gewässern wird die Entfernung der freien und der an den Adsorptionskalk gehefteten Kohlensäure in erster Linie durch physiologische Prozesse hervorgerufen. Hierbei heftet sich der ausgeschiedene Neutralkalk an die Pflanzen, der Überschuß wird abgeworfen. Nach dem Absterben der Pflanzen sinkt der an diesen befindliche Kalk mit ihnen zu Boden. Seine Auflösung sucht die bei der Verwesung derselben entstehende Kohlensäure herbeizuführen, was aber nur gelingt, wenn die Bakterientätigkeit eine sehr große ist. Innerhalb der verkalkten Pflanzenteile wird sie aber gehemmt, wobei auch die niedere Temperatur der Wintermonate eine wesentliche Rolle spielt. Beginnt im Frühjahr die stärkere Entwicklung der Verwesungskohlensäure innerhalb des Kalkschlammes, so setzt auch schon eine erhöhte Kalkabscheidung durch die kalkabsondernden Organismen ein. Ist die letztere größer als die Auflösung des im vorhergehenden Jahre gebildeten Kalkes, so entsteht ein Kalksediment. Sind keine oder wenige kalkabsondernden Organismen im Wasser vorhanden wie im Sildemower

See, so findet eine Kalksedimentation selbst bei hoher Konzentration nicht statt.

Auf rein physikalisch-chemischen Wege kann Kalk nur während eines sehr langen Winters ausgeschieden werden, doch tritt diese Art der Ausscheidung gegenüber der physiologischen dermaßen in den Hintergrund, daß sie kaum in Frage kommt bei der Seekreidebildung. Die Laboratoriumsversuche zwingen mich zu dem Schluß, daß sich diese unter vorwiegend physiologischen Einflüssen abspielt, eine Behauptung, welche nur dann nicht aufrechtzuhalten ist, wenn anormale Verhältnisse (etwa erhöhte Temperatur) vorliegen.

Anders verlaufen diejenigen geochemischen Prozesse, welche zur Bildung von vadosidem Kalk in fließendem Wasser führen. Wohl sind auch hier Pflanzen physiologisch an der Ausscheidung desselben beteiligt, doch schaffen sie nur eine dünne Kruste, welche sie auf ihrer Oberfläche absetzen. Im übrigen ist der Tuffbildungsprozeß in der Hauptsache chemisch-physikalischer Natur, indem durch Wasserbewegung ein Teil der freien Kohlensäure entfernt wird, ein Vorgang, bei dem auch die Temperatur und das Gefälle von Bedeutung sind. Die unterwegs überrieselten Gegenstände wie Blätter und vor allem die angekalkten Pflanzen und bereits fertige Tuffe adsorbieren, je nach dem Grad der Porosität, den Adsorptionskalk und die noch nicht entfernte freie Kohlensäure. Auch das Maß der Adsorption ist von Temperatur und Gefälle abhängig.

Die verschiedenartige Konstitution der Seekreide und der Tuffe ist auf den verschiedenen Verlauf der geochemischen und petrogenetischen Prozesse, welche das eine oder andere Sediment schaffen, zurückzuführen.

Auf die marinen Kalke die bezüglich der Entstehung der Seekreide erzielten Ergebnisse ohne weiteres zu übertragen, halte ich für sehr gewagt. Ich kann mich nicht der von ARN. HEIM aufgestellten Behauptung anschließen<sup>1)</sup>. Dieser sagt: »Diese Grundmasse entspricht teilweise völlig der sicher chemisch ausgeschiedenen Seekreide unserer Süßwasserbecken«. Dieser Satz bezieht sich auf den vorhergehenden, welcher lautet: »Nicht nur der größte Teil der eupelagischen Kalke, sondern auch viele sogenannte zoogene Kalke der hemipelagischen und litoralen Gebiete bestehen aus dichter bis mikrokristalliner Grundmasse, die sich mikroskopisch mit aller Schärfe von den Organismen unterscheiden läßt«.

Den Ausführungen liegt entschieden der Fehler zugrunde, daß der Verfasser nur den in Schalen von Tieren, etwa Globigerinen, ausgeschiedenen Kalk als physiologischen, den mikrokristallinen aber als »chemisch« ansieht. Dieser könnte aber wenigstens z. T. ebenfalls physiologischer Natur sein, nur kennen wir die Kalkproduzenten, unter denen Bakterien sicher reichlich vertreten sind, nicht, da sie verwest sind. Ich kann HEIM nicht ohne weiteres darin beipflichten, »daß mehr als  $\frac{9}{10}$  aller Kalke und Dolomite der Gegenwart und Vergangenheit als chemische Niederschläge zu betrachten sind«.

<sup>1)</sup> Über submarine Denudation und chemische Sedimente. Geol. Rundschau 1924.

Mit der Untersuchung von Dünnschliffen kommen wir da gar nicht weiter. Der einzige Weg ist der, daß im Meer solche Forschungen angestellt werden, wie sie BRÖNSTEDT am Furesee durchführte und wie ich sie an verschiedenen deutschen Gewässern machte. Herr Geheimrat POMPECKJ sagte mir, daß er schon vor langer Zeit einen derartigen Plan von Königsberg aus hatte, welcher aber wegen Berufung an eine andere Universität nicht zur Ausführung kam. Es ist selbstverständlich, daß auch bei derartigen Untersuchungen der Versuch mitzusprechen hat, es ist aber ebenso erforderlich, daß sich ein Biologe an dem Unternehmen beteiligt.

---