

### III. Original-Abhandlungen und Mitteilungen.

#### Die chemisch-geologische Tätigkeit des Neckars.

Von Eugen Schürmann, Stuttgart-Untertürkheim.

Mit Taf. I, II und 2 Textfiguren.

#### Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Vorwort . . . . .	1
II. Einleitung . . . . .	2
III. Arbeitsmethoden . . . . .	4
1. Wahl der Probestellen. S. 4. — 2. Probeentnahme. S. 6. —	
3. Analyse. S. 7.	
IV. Analysenresultate . . . . .	13
V. Die Schwebstoffe . . . . .	20
1. Niederwasserschwebstoffe. S. 21. — 2. Hochwasserschweb- stoffe. S. 24.	
VI. Die gelösten Stoffe . . . . .	32
1. Der Trockenrückstand. S. 33. — 2. $\text{SiO}_2$ . S. 37. — 3. Sesqui- oxyde. S. 38. — 4. $\text{Ca}^{\prime\prime}$ . S. 38. — 5. $\text{Mg}^{\prime\prime}$ . S. 39. — 6. $\text{Na}^{\prime}$ . S. 40. — 7. $\text{K}^{\prime}$ . S. 41. — 8. $\text{HCO}_3'$ , $\text{CO}_3''$ , $\text{CO}_2$ . S. 43. — 9. $\text{SO}_4''$ . S. 44. — 10. $\text{Cl}'$ . S. 46. — 11. Untergeordnete Bestandteile. S. 46.	
VII. Geologische Bewertung der Analysenresultate der einzelnen Probestellen . . . . .	47
1. Neckar Plechingen. S. 47. — 2. Fils. S. 47. — 3. Neckar Besigheim. S. 48. — 4. Enz — Nagold. S. 49. — 5. Neckar Klingenberg. S. 51. — 6. Kocher. S. 51. — 7. Jagst. S. 52. — 8. Neckar Gundelsheim. S. 53.	
VIII. Die jährliche Gesamtleistung des Neckars in der Zeit vom 25. III. 1915—25. III. 1916, beobachtet an der Probestelle Offenau	53
IX. Anhang: Die geologisch-chemischen Vorgänge bei der Bildung des Uracher Wasserfalls . . . . .	58

#### I. Vorwort.

Die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung gab ein von Prof. SAUER bearbeitetes Gutachten, inwiefern die von der chemischen Fabrik Wohlgelegen-Heilbronn in den Neckar eingeleiteten Fabrikrückstände schädlich einwirken.

Bei dieser Gelegenheit wurden in Württemberg wohl zum ersten Male genauere Feststellungen über den Massentransport an gelöstem und schwebendem Material gemacht und besonders bei Hochwasser so erstaunliche Zahlen erhalten, daß es wünschenswert erschien, in ähnlicher Weise das gesamte Neckarsystem zu untersuchen.

Zwar fehlt es nicht an ausführlichen quantitativen Analysen württembergischer Flusswässer; allein entsprechend ihrem zumeist besonderen Zweck beschäftigen sie sich nur mit einem augenblicklich herrschenden Zustand.

So soll diese Arbeit den Versuch darstellen, an der Hand von zahlreichen, nach Zeit und Ort vergleichbaren Analysen unter besonderer Berücksichtigung der bei verschiedenen Wasserständen eintretenden Veränderungen wenigstens für den Neckar und seine größten Nebenflüsse zahlenmäßige Angaben über ihre geologische Tätigkeit zu gewinnen.

Die Untersuchung wurde in der Zeit vom SS. 1914 bis SS. 1916 größtenteils im chemischen Laboratorium des geologischen Instituts an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart ausgeführt, in Tübingen vollendet, und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. SAUER, derz. Rektor der Kgl. Techn. Hochschule, für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat, sowie Herrn Prof. POMPECKJ an der Universität Tübingen für das der Untersuchung dargebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zahlreiche Ratschläge betr. Ausführung der Analysen verdanke ich Herrn Dr. HUNDESHAGEN; es sei ihm hiermit, ebenso wie den Herren Prof. GUTBIER, Prof. KÜSTER und Prof. RAU bestens gedankt.

Die chemische Fabrik Wohlgelegen-Heilbronn hat mich bei dem plötzlich eintretenden Hochwasser im Dezember 1915 in liebenswürdigster Weise durch die Entnahme von Wasserproben aus Neckar, Kocher und Jagst unterstützt, wofür ich der Direktion an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sage.

## II. Einleitung.

Wasser, Eis, Wind, Organismen sind heute ebenso wie in früheren Perioden der Erdgeschichte unablässig an der Arbeit, das durch gebirgsbildende und vulkanische Vorgänge geschaffene Relief der Erdoberfläche einzuebnen.

In unseren Breiten spielt heute in dieser Hinsicht fließendes Wasser die Hauptrolle, indem es auf der einen Seite gelöstes

Material, auf der anderen die oberflächlich anstehenden Gesteine und ihre Verwitterungsprodukte in Form von Geschieben und Schwebstoffen dem Meere zuführt.

Gerade beim Neckargebiet läßt sich die Entwicklung der hydrologischen Verhältnisse in enge Verbindung mit gewissen geologischen Vorgängen bringen.

Während der Kreidezeit und wohl noch im älteren Tertiär dürfte Süddeutschland eine mehr oder weniger horizontale Tafel dargestellt haben, auf welcher die abrinnenden Wässer träge den randlichen Depressionen zuflossen.

Durch die im Tertiär kräftiger wirkende Gebirgsbildung, die ihren höchsten Ausdruck in der Auffaltung der Alpen erlangte, wurde auch diese Tafel in Mitleidenschaft gezogen; es entstanden Zerreißungen, Hebungen und Senkungen, als deren bedeutendste sich die mittelrheinische Tiefebene von Basel bis Bingen darstellt.

Ein 300 km langes, 40 km breites Rindenstück der Erde sank stellenweise bis zu 3000 m ab, wurde von einem oligozänen Meeresarm erfüllt und gab so für die stehengebliebenen Teile der Tafel eine besonders tiefliegende Erosionsbasis ab.

So war es dem damals wohl schon vorgebildeten Neckar möglich, sein Bett durch die plötzliche Vergrößerung des Gefälls tief einzunagen, zu fixieren, mit Hilfe des allmählich sich ausbildenden Systems von Nebenflüssen den mächtigen, mesozoischen Schichtenstoß zu zerschneiden und so im Lauf langer Zeiten das charakteristische Relief des württembergischen Schichtstufenlandes herauszuarbeiten.

Welch ungeheure Mengen von Gestein auf diese Weise ausgeräumt worden sind, läßt sich daran ermessen, daß zur Zeit des Rheintaleinbruchs das ganze südwestdeutsche Gebiet eine zusammenhängende Decke mesozoischer Gesteine wohl bis zum oberen weißen Jura trug, und daß noch während der Miocänperiode ein großer Teil des heutigen südlichen Schwarzwalds und jetzigen Albvorlandes unter diesen Schichten begraben lag.

Auch gegenwärtig weicht der Albrand in derselben Weise ständig zurück, welcher Vorgang begünstigt wird durch den Umstand, daß die Tafel harter Weißenjuragesteine unterlagert wird von den meist wenig widerstandsfähigen, daher der Erosion und Denudation leicht zugänglichen Gesteinen des braunen und schwarzen Jura, und so, der stützenden Unterlage beraubt, ständig nachbrechen muß.

So ist das Neckargebiet heute noch ein unausgeglichenes Bergland mit kräftig erodierenden Wasserläufen, deren unermüdliche Tätigkeit einen beredten Ausdruck in der immer mehr fortschreitenden Anzapfung des Donaugebiets findet.

Neben der hohen Transportkraft der Flüsse wirkt auch der Umstand besonders fördernd auf eine rasch vorwärtsschreitende Ausräumung ein, daß sich am Aufbau der Einzugsgebiete gerade solche Gesteine reichlich beteiligen, die infolge ihrer petrographischen und physikalischen Beschaffenheit einer ausgiebigen Erweichung und Verschwemmung durch oberflächlich abrinnende Wässer besonders zugänglich sind.

Die zum Teil außerordentlich hohen Zahlen für den Massentransport an schwebendem Material, sowie eigentümliche Differenzierungen in der Zusammensetzung der gelösten Bestandteile bei Hochwasser stehen damit in unmittelbarem Zusammenhang.

Die vorliegende Untersuchung kann natürlich keinen Anspruch darauf machen, die ungemein verwickelten und je nach den topographischen und geologischen Verhältnissen verschiedenen Vorgänge erschöpfend zu behandeln, sondern es wurde im wesentlichen Wert darauf gelegt, einen Überblick zu gewinnen.

Sehr fruchtbringend wären unzweifelhaft Vergleiche mit ähnlichen Untersuchungen im Bereich von Gebieten anderen geologischen Aufbaus, und so dürfte es angezeigt erscheinen, zunächst etwas eingehender die Arbeitsmethoden zu besprechen. Abgesehen davon, daß im Lauf derartiger Untersuchungen manche Erfahrungen gemacht werden, die anderen zugute kommen können, ist eine genauere Beschreibung der Arbeitsweise schon deshalb notwendig, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

### III. Arbeitsmethoden.

#### 1. Wahl der Probestellen.

Die zweckmäßige Wahl der Probestellen war, weil nur eine beschränkte Anzahl in Frage kommen konnte, im vorliegenden Falle einigermaßen schwierig. Entsprechend den bedeutenden Gefällen und besonders durch das Einfallen der Schichten nach SO entwässert ein- und derselbe Nebenfluß Gebiete verschiedensten geologischen Aufbaus, und das um so mehr, je länger der Lauf ist. So war es nicht in allen Fällen möglich, nach geologisch-stratigraphischen Typen einzuteilen, also etwa in reine Juraflüsse, Keuperflüsse usw.

Im allgemeinen mußten die Probestellen unmittelbar vor die Einmündung in den Hauptfluß verlegt werden, einsteils wegen der Notwendigkeit, bei rasch eintretendem Hochwasser zur rechten Zeit an Ort und Stelle zu sein, andererseits um genauere Zahlen für die Massentransporte des ganzen Nebenflusses und vergleichbare Zahlen mit den Analysenresultaten des Hauptflusses zu erhalten.

So zeichnet sich gerade der Oberlauf des Neckars bis Plochingen dadurch unangenehm aus, daß er durch Zuflüsse aus allen Formationen vom Buntsandstein bis zum obersten weißen Jura gespeist wird und so ohne eingehende Detailarbeit keinen Einblick in die stetig vor sich gehenden Veränderungen gestattet.

Daher wurde die Stelle vor der Einmündung der Fils gewählt.

Schon enger umrisSEN ist das Einzugsgebiet der Fils. Es umfaßt die Schichten vom obersten weißen Jura bis zu den bunten Keupermergeln, so daß sie im großen ganzen als Typus für einen Abfluß gelten kann. Dementsprechend wurde die Probestelle vor die Einmündung in den Neckar verlegt.

In die Serie von Niederwasseranalysen im September 1915 wurde einmal eine Probe bei Untertürkheim eingeschaltet, um so ein genaues Bild der Zusammensetzung des vereinigten Neckar-Fils-wassers zu erhalten.

Als nächste Probestelle wurde Besigheim gewählt. Zwar münden inzwischen zwei bedeutendere Nebenflüsse, Rems und Murr, ein; allein die Probestellen wären in dringenden Fällen schwer zu erreichen, und ihr Einfluß läßt sich aus der bis Besigheim eingetretenen Veränderung des Neckarwassers unschwer erkennen.

Das in vieler Beziehung interessante Enz-Nagoldsystem wurde an den Probestellen Brötzingen bei Pforzheim für die Urgebirgs-Buntsandstein-Enz, Dill-Weißenstein für die Nagold, in einem Fall bei Mühlacker und schließlich bei Besigheim beobachtet. Die vereinigte Tätigkeit von Neckar und Enz spricht sich aus in der Probestelle Klingenberg unmittelbar vor Heilbronn.

Kocher und Jagst wurden jeweils vor der Einmündung in den Neckar bei Kochendorf bzw. Jagstfeld untersucht, und endlich als letzte Probestelle unmittelbar an der Landesgrenze Gundelsheim am Neckar gewählt.

Weitere Probestellen flußabwärts einzurichten erschien nicht ratsam wegen der großen Entfernung.

Neben diesen geologischen hat sich die Wahl der Probestellen auch noch nach anderen Gesichtspunkten zu richten.

Um einen reinen Ausdruck der geologischen Tätigkeit zu gewinnen, müssen Veränderungen durch die Tätigkeit des Menschen tunlichst ausgeschaltet werden.

So bringen zahlreiche Stauanlagen eine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit und damit ein teilweises Absitzen der Schwebstoffe mit sich; städtische Abwässer oder Fabrikrückstände können den Gehalt an gelöstem und schwefelndem Material vermehren.

Diese Beeinflussungen lassen sich bei der dichten Besiedelung und reichen Industrie des Neckargebiets nicht immer vermeiden; sie sind aber zumeist derart, daß sie in den Analysenresultaten unschwer erkannt werden können.

Außerdem ist es wünschenswert, die Probestelle in die Nähe eines ständig beobachteten Pegels zu verlegen, so daß eine Berechnung der jeweiligen Wassermenge möglich ist.

## 2. Die Probeentnahme.

Als Gefäße eignen sich am besten etwa 2 l fassende Glasflaschen mit eingeriebenem Stöpsel. Für besonders genaue Analysen von rückstandsarmen Wässern dürfte die Verwendung von alkalibeständigen Gläsern angezeigt erscheinen. Bei der vorliegenden Untersuchung wurden gewöhnliche Glasflaschen verwendet, die schon vorher durch lange Berührung mit Wasser eine hinlänglich alkalifreie Oberflächenschicht erlangt hatten. Werden die Probe nicht allzu lange aufbewahrt, so ist eine störende Veränderung im Mineralgehalt des Wassers nicht zu befürchten.

Die Probeentnahme wird am zweckmäßigsten von einem Kahn aus vorgenommen, derart, daß bei der Überfahrt mit einer kleiner an einer langen Stange befestigten Flasche aus den verschiedensten Stellen des Flußquerschnitts Teilproben entnommen und zusammen in große Flaschen gefüllt werden. Auf diese Weise erhält man Durchschnittsproben, die in bezug auf gelöste Bestandteile unbedingt, auf Schwebstoffe nach Möglichkeit einwandfrei sind.

Ist ein Kahn nicht vorhanden, oder ein Befahren des Flusses bei Hochwasser nicht ratsam, so muß die Probe von einem vor springenden Uferpunkt oder einer Brücke aus derart entnommen werden, daß den Abweichungen der Schwebstoffführung im Flußquerschnitt tunlichst Rechnung getragen wird.

Im allgemeinen hat sich eine Menge von ca. 6 l als ausreichend erwiesen. Bei rückstandsarmen Wässern ist natürlich mehr Material erforderlich.

Eine besondere Konservierung des geschöpften Wassers kann zumeist unterbleiben. Bei Hochwässern, die eine erhebliche Menge von organischer Substanz und niederen Lebewesen enthalten, ist ein geringer Zusatz von Chloroform empfehlenswert, das in der erst halbvollen Flasche durch Schütteln gelöst bzw. fein verteilt wird.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Flaschen so zu füllen, daß nach dem Aufsetzen des Stöpsels keine Luftblase zurückbleibt. Es ist dies der beste Schutz gegen Entweichen von Kohlensäure und etwaige Zersetzung von Bikarbonaten.

Die gefüllte und verschlossene Flasche wird mit angefeuchtetem Pergamentpapier überbunden und auf diesem mit Tintenstift Ort, Datum, Stunde und eventuell Pegelstand vermerkt.

Man erreicht auf diese Weise einen sicheren Verschluß und eine dauerhafte Bezeichnung der Probe. Klebeetiketten sind nicht ratsam, weil sie sich beim Feuchtwerden leicht ablösen. Die Aufbewahrung der Proben geschieht am besten in einem kühlen, dunklen Raume, um nachträgliche chemische Veränderungen und die Entwicklung organischen Lebens möglichst hintanzuhalten.

### 3. Analyse.

Entsprechend den Zielen dieser Untersuchung wurde die Analyse ausgedehnt auf diejenigen Bestandteile und Verbindungen, die geologisch eine bedeutendere Rolle spielen: Schwebstoffe, Trockenrückstand,  $\text{SiO}_2$ , Sesquioxyde,  $\text{Ca}^{\prime\prime}$ ,  $\text{Mg}^{\prime\prime}$ ,  $\text{Na}^{\prime}$ ,  $\text{K}^{\prime}$ ,  $\text{CO}_2$ , gebundene, halbgebundene und freie,  $\text{SO}_4^{\prime\prime}$ ,  $\text{Cl}^{\prime}$ , endlich noch die sog. Oxydierbarkeit als ein ungefährer Maßstab für die Menge gelöster organischer Verbindungen.

Die umfangreiche Literatur über Wasseruntersuchung enthält neben einem bakteriologischen Teil, der in vorliegendem Fall überhaupt nicht in Frage kommen konnte, zahlreiche, zum Teil außerordentlich fein durchgearbeitete Methoden zur Bestimmung von Verbindungen, die zwar in gesundheitlicher Hinsicht zur Beurteilung etwaiger Verunreinigungen wertvolle Aufschlüsse geben können, für geologische Betrachtungen aber nahezu völlig ausscheiden.

Es sind dies besonders Stickstoffverbindungen wie Ammoniak, Salpetersäure, Salpetrige Säure usw.

Doch wurde nie unterlassen, wenigstens qualitativ auf Ammoniak und Salpetersäure zu prüfen. So war der in fast allen Fällen negative Ausfall der Reaktionen, bzw. die Feststellung von ganz geringen Spuren ein Beweis für die zweckmäßige Wahl der Probe-

stellen an solchen Orten, wo der Abbau und die Mineralisation von eingeführten organischen Bestandteilen beendigt war.

Im folgenden soll nun näher auf die Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmungen eingegangen werden.

Bei den meist sehr geringen Substanzmengen, die der Analyse unterworfen werden, ist unbedingt auf die Verwendung einwandfreier Chemikalien und besonders widerstandsfähiger Gläser zu achten.

Die Abmessung der Wassermengen geschieht am besten durch Wägung auf einer empfindlichen größeren Wage. Es lassen sich so noch Mengen von  ${}^1_{10}$  ccm genau bestimmen und man macht sich auf diese Weise unabhängig von Temperaturunterschieden und der Verwendung trockener Meßgefäße.

Zur Bestimmung der Schwebstoffe müssen je nach ihrer Menge und Beschaffenheit etwas verschiedene Wege eingeschlagen werden.

In allen Fällen wird ein angemessenes Quantum Wasser aus der Probeflasche abgehobert, während gleichzeitig der Gesamtinhalt durch eine eingesenkte Rührvorrichtung tüchtig durcheinandergequirlt wird. Handelt es sich um eine Niederwasserprobe, so kann bei der flockigen Beschaffenheit der Schwebstoffe unmittelbar nach dem Abwägen durch einen vorher gewogenen Goochtiegel mit dickem Asbestpolster unter Verwendung der Wasserstrahlauspumpe filtriert werden.

Hochwassersuspensionen müssen unbedingt längere Zeit bis zur nahezu völligen Klärung am besten in einem wohlbedeckten Becherglase absitzen. Die überstehende Flüssigkeit wird abfiltriert, der Rückstand durch Dekantation mit destilliertem Wasser ausgewaschen und schließlich aufs Filter gebracht. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, mit mäßiger Luftverdünnung zu arbeiten, um ein Dichtwerden des Filters zu vermeiden. Ein allzu weit gehendes Auswaschen muß unterlassen werden, weil der feinverteilte Kalk in dem Überschuß destillierten Wassers, das immer etwas Kohlensäure enthält, sich teilweise lösen könnte. Das Filter wird gut ausgesogen, bei  $110^{\circ}$  2 Stunden lang getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wird der Tiegel durch einen Bunsenbrenner erhitzt, bis die durch Verkohlung der organischen Substanz zuerst auftretende Schwärzung verschwunden ist. Zur Erleichterung der Verbrennung besonders bei Hochwassersuspensionen kann das Asbestfilter vor dem Glühen mit wenig konzentrierter Ammoniumnitratlösung befeuchtet werden. Die Oxy-

dation organischen Kohlenstoffs geht dann sehr leicht vor sich. Der erkaltete ziegelrote Rückstand wird zur Regeneration des Kalkes mit Ammoniumkarbonatlösung oder kohlensäurehaltigem destilliertem Wasser benetzt, nochmals gelinde erhitzt und nach dem Erkalten im Exsikkator zurückgewogen.

Die Gewichtsdifferenz, Glühverlust, gibt auf diese Weise die Menge der verbrannten organischen Substanz an.

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes werden 250—500 g Wasser in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand 2 Stunden in einem auf 110° erhitzten Thermostaten mit Ölfüllung getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Hier ist ganz besonders auf die Einhaltung gleicher Zeit und Temperatur zu achten, um bei dem wechselnden Gehalt an Gips und organischen Substanzen dasselbe Maß der Entwässerung bezw. Verflüchtigung und so vergleichbare Zahlen zu erhalten.

Die Bestimmung des Glühverlustes gibt im allgemeinen wenig zuverlässige Resultate. Je nach der Natur der gelösten organischen Substanzen muß, um eine rein weiße Asche zu erhalten, so stark geeglüht werden, daß bereits ein Teil der vorhandenen Alkalichloride sich verflüchtigt.

Im Rückstand wird wie oben der Kalk regeneriert. Wird sofort nach dem Erhitzen gewogen, so entspricht die Gewichtsdifferenz der Menge der verbrannten organischen Substanz + dem Hydratwasser des Gipes bzw. Magnesiumsulfats.

Im vorliegenden Fall wurde der Rückstand nochmals mit destilliertem Wasser durchtränkt und erst nach nochmaligem zweistündigem Erhitzen auf 110° gewogen. Der Glühverlust gibt alsdann nur die Menge der zerstörten organischen Substanz einschließlich der etwa verflüchtigten anorganischen Bestandteile an.

Die Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ , Sesquioxyde,  $\text{Ca}^{\prime\prime}$ ,  $\text{Mg}^{\prime\prime}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  wurde auf folgende Weise ausgeführt.

1—3 l des zu untersuchenden Wassers werden nach dem Ansäuern mit  $\text{HCl}$  in einer geräumigen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei Wasserbadtemperatur noch 2 Stunden weiter erhitzt, mit konzentrierter  $\text{HCl}$  durchfeuchtet, nach 10 Minuten die abgeschiedene Kieselsäure abfiltriert, vor dem Gebläse geeglüht und gewogen. Zur Prüfung auf Reinheit wird sie mit Schwefelsäure — Flußsäure abgeraucht, wobei meist ein sehr geringer roter Rückstand von Sesquioxyden hinterbleibt.

Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, der Überschuß weggekocht, ein etwaiger Niederschlag abfiltriert und vor dem Bunsenbrenner geglüht. Er enthält Eisen und Aluminium als Oxyde bzw. Phosphate.

Aus dem Filtrat wird nunmehr der Kalk in der üblichen Weise mittels Ammoniumoxalat gefällt, der Niederschlag nach 4 Stunden abfiltriert und als Ca O gewogen. Man tut gut, die 2—3 fache Menge des zur Umsetzung nötigen Fällungsmittels zuzusetzen, um sämtliche Magnesia in Oxalat zu verwandeln und im Überschuß der Ammoniumsalze in Lösung zu erhalten.

Zwecks Trennung der Magnesia von den Alkalien wird das gesamte Filtrat + Waschwasser in einer großen Platinschale, zuletzt unter ständigem Rühren eingedampft, und der Überschuß der Ammoniumsalze bei mäßiger Hitze abgeraucht. Der durch Kohle schwärzlich gefärbte Rückstand wird mit wenig konzentrierter HCl durchfeuchtet, der Überschuß auf dem Wasserbad verjagt, mit destilliertem Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der Niederschlag enthält nach dem Aufkochen Magnesiumhydroxyd, Bariumsulfat und durch Berührung mit der Luft gebildetes Bariumkarbonat.

Der gesamte Inhalt der Schale wird ohne Verlust in einen 250 ccm fassenden Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absitzen werden mittels einer spritzflaschenähnlichen Vorrichtung 200 ccm der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen 200 ccm Meßkolben geblasen.

Man hat so wohl nur noch  $\frac{4}{5}$  der Alkalien zur Bestimmung übrig, dafür aber den Vorteil, daß man das zeitraubende Auswaschen des schleimigen Niederschlags umgeht und durch das ständige Arbeiten in ätzalkalischer Lösung etwaige Verluste an Magnesia vermeidet.

Die auf dem Filter befindlichen Spuren des Niederschlags werden in verdünnter HCl gelöst, und die Flüssigkeit zu den restlichen 50 ccm in dem 250 ccm Kolben gegeben. Die saure Lösung enthält Magnesiumchlorid, Bariumchlorid,  $\frac{1}{5}$  der ursprünglich vorhandenen Alkalien, sowie ungelöstes Bariumsulfat und wird vom gelösten Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure befreit. Aus dem eingengten Filtrat wird die Magnesia in der Siedehitze als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Zur Bestimmung der Alkalien werden die 200 ccm Filtrat vom gelösten Baryt befreit, und das schwefelsaure Filtrat in einer kleinen Platinschale zur Trockne verdampft. Der geäglühte Rückstand wird zweckmäßig nochmals mit wenig destilliertem Wasser + einem Tropfen Schwefelsäure aufgenommen, eine geringe Spur von Bariumsulfat abfiltriert, die Lösung eingedampft und schließlich mit wenig festem Ammoniumkarbonat kräftig geäglüht. Der Rückstand enthält die Alkalien als Sulfate.

Zur Trennung werden die gewogenen Sulfate durch Fällung mit wenig überschüssigem Chlorbarium in Chloride verwandelt. Das Filtrat wird wiederholt mit konzentrierter reiner Überchlorsäure eingedampft, der Überschuß vorsichtig abgeraucht, und die hinterbleibenden Kriställchen mit 96 % Alkohol + 0,2 % Überchlorsäure versetzt. Das ungelöst bleibende Kaliumperchlorat wird in einem Asbestfilterrörchen gesammelt, mit wenig Alkohol nachgewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen.

Die so gefundene Menge von Kaliumperchlorat wird auf Kaliumsulfat umgerechnet und von der Summe der Sulfate abgezogen. Die Differenz ergibt die Menge des Natriumsulfats.

Beide Ergebnisse sind noch mit  $\frac{5}{4}$  zu multiplizieren.

Diese wohl etwas umständliche und zeitraubende Bestimmung der Alkalien hat vor den gewöhnlich geübten Methoden die Vorteile voraus, daß die Abscheidung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia vollständiger erfolgt, der Baryt völlig entfernt werden kann und glühbeständige Sulfate erhalten werden; die Trennung mittels Überchlorsäure die Annehmlichkeit geringerer Kosten und größerer Genauigkeit.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure können die zwei Möglichkeiten eintreten: freie Kohlensäure neben Bikarbonationen und Karbonationen neben Bikarbonationen. Freie Kohlensäure und Karbonate schließen einander aus.

Im ersten Fall werden 200 — 500 g Wasser mit  $\frac{n}{10}$  Soda unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur auftretenden Rotfärbung versetzt. 1 ccm  $\frac{n}{10}$  Soda entspricht 2,2 mg CO<sub>2</sub>. Nach Zusatz von Methylorange wird die Titration mit  $\frac{n}{10}$  Salzsäure zu Ende geführt; 1 ccm  $\frac{n}{10}$  Salzsäure entspricht 6,1 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, wobei die Anzahl der vorher verbrauchten ccm  $\frac{n}{10}$  Soda abzuziehen sind.

Im zweiten Fall wird das durch Phenolphthalein gerötete Wasser mit  $\frac{n}{10}$  Salzsäure entfärbt. 1 ccm entspricht 6 mg CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Nach Zusatz von Methylorange wird zu Ende titriert und wiederum die Anzahl der zuerst verbrauchten ccm  $\frac{n}{10}$  HCl abgezogen. 1 ccm  $\frac{n}{10}$  HCl = 6,1 mg  $\text{HCO}_3^-$ .

Zur Bestimmung der Schwefelsäure werden 500 g Wasser mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft und in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt.

Der Chlorgehalt der in Frage kommenden Wässer ist zumeist so gering, daß eine genaue maßanalytische Bestimmung ohne vorherige Konzentration nicht möglich ist. Es werden daher 500 g Wasser eingeengt und mit einer Silbernitratlösung, die im Liter 4,371 g enthält, unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert. 1 ccm Silberlösung entspricht so 1 mg  $\text{Cl}^-$ .

Einen ungefähren Anhalt in bezug auf die Menge der gelösten organischen Substanzen gibt die sog. Oxydierbarkeit, die nach dem KUBEL-TIEMANN'schen Verfahren durch Erhitzen mit etwa  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ausgeführt wurde. Es lassen sich entsprechend der sehr verschiedenen Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen hier auch nur relative Werte erhalten, die aber im Verein mit dem Glühverlust des Rückstands einen ungefähren Rückschluß auf die Reinheit des Wassers gestatten. Die Zahlen bedeuten die Milligramm Sauerstoff, die 1 l Wasser bei der 10 Minuten dauernden Oxydation verbraucht.

Die qualitative Prüfung auf Ammoniak wurde in der üblichen Weise mit Neßler'schem Reagens ausgeführt, wobei eine Ausfällung der Erdalkalien durch Zusatz von konzentrierter ammoniakfreier Seignettesalzlösung hintangehalten wurde.

Auf Salpetersäure wurde die Diphenylamin- und Brucinreaktion angewandt.

### Darstellung der Analysenresultate.

Die Angaben beziehen sich jeweils auf Milligramm im Normalliter.

Von einer Aufstellung sogenannter Salztabellen wurde abgesehen, weil das Verfahren erstens einigermaßen willkürlich ist und außerdem einen leichten Einblick und die Vergleichbarkeit erschwert.

Entsprechend den Verhältnissen in verdünnten Lösungen wurden die Basen und Säuren als Ionen berechnet.

Die zweite Spalte jeder Analyse gibt die prozentige Zusammensetzung des Gelösten an; es wurde also nicht bezug genommen auf den Trockenrückstand oder Glührückstand, sondern auf die Summe der bestimmten Kationen und Anionen. So wird

## IV. Analysenresultate.

## Neckar Plochingen

No.	1	2	3	4	5
Probestelle . . . . .	Plochingen	Plochingen	Plochingen	Plochingen	Plochingen
Datum . . . . .	22. September 1915	2. Juni 1915	18. Juli 1914	18. Mai 1914	3. Dezember 1915
Pegel . . . . .	Plochingen 27 cm	Plochingen 50 cm	Plochingen 79 cm	Plochingen 213 cm	Plochingen 170 cm
cbm sec . . . . .	—	—	—	—	—
Schwebstoffe . . . . .	5,8	15,0	39,8	1384,0	698,4
Glühverlust . . . . .	5,0	10,0	7,4	81,0	70,0
Rückstand . . . . .	500,4	427,5	399,2	278,0	249,2
Glühverlust . . . . .	38,0	39,0	20,0	29,2	45,2
Oxydierbarkeit . . . . .	1,9	2,3	2	5,1	3,1
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,2	0,72	0,75	10,2	9,2
Sesquioxide . . . . .	Spur	—	0,4	0,22	—
Ca" . . . . .	119,1	20,49	96,9	19,08	62,3
Mg" . . . . .	21,8	3,76	18,4	102,9	20,16
Na" . . . . .	10,6	1,83	9,9	16,4	8,1
K" . . . . .	2,5	0,43	1,5	0,29	2,30
NH <sub>4</sub> " . . . . .	—	—	—	0,47	8,4
HCO <sub>3</sub> ' . . . . .	247,0	42,51	253,2	49,80	56,40
CO <sub>2</sub> " . . . . .	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	Spur	—	6,0	2,2	4,5
SO <sub>4</sub> " . . . . .	165,8	28,54	115,7	22,76	37,4
Cl' . . . . .	10,0	1,72	9,0	1,77	5,2

Neckar  
Unterürkheim

## F i l s

No.	6	7	8	9	10	11
Probestelle . . .	Plochingen	Plochingen	Plochingen	Plochingen	Plochingen	Unterürkheim
Datum . . . .	22. Sept. 1915	2. Juni 1915	20. Juli 1914	18. Mai 1914	3. Dez. 1915	22. Sept. 1915
Pegel . . . .	Ebersbach 64 cm	Ebersbach 73 cm	Ebersbach 84 cm	Ebersbach 170 cm	Ebersbach 179 cm	Cannstatt 34 cm
cm sec . . . .	—	—	—	—	—	—
Schwebstoffe . .	10,4	14,0	15,0	1171,0	570,4	7,4
Glühverlust . . .	2,6	7,2	1,4	178,0	70,0	2,0
Rückstand . . . .	334,8	297,0	275,6	243,6	228,0	480,4
Glühverlust . . .	17,6	22,0	8,8	41,0	16,8	25,6
Oxydierbarkeit . .	1,5	2,3	2,5	?	2,6	1,1
SiO <sub>2</sub> . . . . .	7,2	1,47	7,5	8,5	7,3	5,0
Sesquioxyde . . .	Spur	—	Spur	Spur	2,35	0,87
Ca . . . . .	92,9	20,23	83,3	83,4	—	—
Mg . . . . .	6,5	1,40	5,6	21,81	69,05	112,1
Na . . . . .	17,1	3,72	12,1	5,1	3,55	19,63
K . . . . .	3,8?	0,83	1,4	1,34	1,10	3,50
NH <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	2,03	5,1	2,59
HCO <sub>3</sub> . . . . .	279,0	60,90	259,2	1,9	1,56	14,8
CO <sub>3</sub> <sup>n</sup> . . . . .	—	—	64,16	0,40	2,1	3,1
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	0,65	0,54
SO <sub>4</sub> <sup>n</sup> . . . . .	34,7	7,55	26,1	—	—	—
Cl <sup>-</sup> . . . . .	16,4	4,00	8,8	2,18	6,0	4,4

## Neckar Besigheim

No.	12 Besigheim 23. September 1915 Besigheim 96 cm	13 Besigheim 3. Juni 1915 Besigheim 114 cm	14 Besigheim 18. Juli 1914 Besigheim 154 cm	15 Besigheim 4. Dezember 1915 Besigheim 306 cm
Pegel . . . . .	10	17	55	270
chm sec . . . . .	0,5	2,4	4,0	89,0
Schwebstoffe . . . . .	2,0	8,0	43,4	869,0
Gliihverlust . . . . .	628,8	622,4	423,6	242,0
Rückstand . . . . .	68,0	22	27,2	38,0
Oxydierbarkeit . . . . .	1,4	2,6	3,5	3,2
SiO <sub>2</sub> . . . . .	5,9	3,6	10,5	9,5
Sesquioxyde . . . . .	—	0,3	1,0	3,00
Ca" . . . . .	133,1	113,9	104,7	—
Mg" . . . . .	3,50	20,2	14,2	19,68
Na' . . . . .	3,72	21,1	14,8	2,35
K' . . . . .	0,63	2,7	0,46	1,79
NH <sub>4</sub> ' . . . . .	—	—	—	0,86
HCO <sub>3</sub> ' . . . . .	305,0	42,91	283,6	Spur
CO <sub>3</sub> " . . . . .	—	6,0	53,42	—
CO <sub>2</sub> ' . . . . .	—	—	—	59,42
SO <sub>4</sub> " . . . . .	2,0	—	—	—
Cl' . . . . .	179,4	25,23	82,3	3,0
	31,8	4,47	17,4	33,7
			3,28	7,4
Massentransport an Schwebstoffen in 24 St.	1,73 t	11,75 t	201,5 t	20 270 t
Massentransport an Ge- löstem in 24 Stunden	543 t	767 t	2 013 t	5 645 t

## E n z

No.	16 Besigheim 23.Sept.1915	17 Besigheim 3. Juni 1915	18 Besigheim 18.Juli 1914	19 Besigheim 4. Dez. 1915	20 Brötzingen Höfen 78 cm	21 Brötzingen Höfen 86 cm	22 Brötzingen Höfen 98 cm	23 Mühlacker 24.Sept.1915 Enzw. 80 cm
Probestelle .	Besigheim	Besigheim	Besigheim	Besigheim	Brötzingen	Brötzingen	Brötzingen	Mühlacker
Datum . . .	23.Sept.1915	3. Juni 1915	18.Juli 1914	4. Dez. 1915	24.Sept.1915	4. Juni 1915	18.Juli 1914	24.Sept.1915
Pegel . . .	Enzw. 80 cm	Enzw. 104 cm	Enzw. 130 cm	Enzw. 266 cm	Höfen 78 cm	Höfen 86 cm	Höfen 98 cm	Enzw. 80 cm
cbm sec . . .	7,5	14	26	100	2,7	4,3	7	6,5
Schwebstoffe .	5,6	12,8	67,0	194,2	4,0	5,0	20,0	7,0
Glühverlust .	3,8	3,6	8,4	33,8	3,0	3,0	11,6	3,6
Rückstand . .	332,0	278,5	256,4	140,4	50,8	35,2	42,4	197,6
Glühverlust .	27,6	15,0	34,8	24,8	8,8	4,4	4,4	25,6
Oxydierbarkeit	1,1	1,9	5,9	5	1,2	2	3,7	1,3
SiO <sub>2</sub> . . .	6,5	1,61	6,0	1,78	8,6	6,0	10,91	4,4
Sesquioxyde .	Spur	—	Spur	—	2,80	4,4	10,08	4,5
Ca . . . .	72,9	17,97	62,3	18,51	—	0,3	0,7	1,37
Mg . . . .	17,15	4,23	13,6	4,04	56,4	18,40	18,50	11,04
Na . . . .	9,45	2,33	6,22	1,85	10,66	3,48	5,24	1,00
K . . . .	2,35	0,58	1,61	0,48	6,77	2,20	4,85	3,18
NH <sub>4</sub> . . . .	—	—	—	—	1,84	0,60	1,75	3,19
HCO <sub>3</sub> ' . . .	208,9	51,49	195,2	58,00	176,9	57,68	94,5	57,33
CO <sub>3</sub> " . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> . . . .	—	—	4,0	—	4,4	—	2,0	—
SO <sub>4</sub> " . . . .	79,8	19,67	44,85	13,30	36,7	11,97	18,8	11,40
Cl' . . . .	8,6	2,12	6,8	2,04	8,8	2,87	4,6	2,79
Massentransp. an Schwebst. in 24 St.	3,63 t	15,5 t	150,5 t	1678 t	0,933 t	1,85 t	12,1 t	3,93 t
Massentransp. an Gelöstem in 24 St.	215,1 t	336,9 t	576 t .	1213 t	11,85 t	13,07 t	25,64 t	110,9 t

# Nagold

	No	24	25	Dill-Weissenstein	Dill-Weissenstein	26	Klingenbergs	27	Klingenbergs	28	Klingenbergs	29	Klingenbergs	30
Probstell.	.	4,0	1,62	6,0	2,56	6,0	2,79	5,9	0,94	5,3	0,99	9,4	2,01	12,5
Datum	.	24. Sept. 1915	4. Juni 1915	Calw 88 cm	Calw 106 cm	Calw 128 cm	—	Spur	—	Spur	—	Spur	—	3,39
Pegel	.	1,4	2,6	4,4	4,4	4,4	17,20	115,4	18,37	101,2	18,93	90,8	19,43	0,27
cbm sec	.	3,0	6,6	20,2	20,2	20,2	—	—	—	—	—	—	—	4. Dez. 1915
Schwebstoffe	.	2,0	3,8	4,8	4,8	4,8	2,0	7,2	8,0	3,6	8,4	8,0	1092,4	Heilbr. 355 cm
Glühverlust	.	188,8	174,5	168,4	168,4	168,4	22,8	529,6	462,4	45,6	53,2	388,0	280,0	380
Bückstand	.	14,8	24	24	24	24	—	58,8	—	—	—	—	—	114,8
Glühverlust	.	1,2	1,4	2,4	2,4	2,4	—	1,3	2,6	—	—	4,8	4,8	42,4
Oxydierbarkeit	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Si O <sub>2</sub>	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sesquioxyde	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	.	42,9	17,35	40,4	40,4	40,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	.	11,44	4,63	9,85	4,14	7,82	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	.	6,35	2,57	4,60	1,93	4,5	2,10	21,0	3,34	20,3	3,79	14,2	3,03	2,19
K	.	2,48	0,98	1,75	0,73	1,47	0,67	3,5	0,55	15,9	2,97	12,3	2,63	2,01
NH <sub>4</sub>	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,81
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	.	144,9	58,59	143,4	60,31	64,11	276,2	43,97	262,3	49,06	256,2	54,65	213,5	57,87
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	.	7,5	3,03	6,0	2,57	—	—	4,5	0,72	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	.	—	—	—	—	—	2,0	—	—	2,0	—	—	7,0	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.	21,8	8,81	20,18	8,48	14,64	6,72	153,0	24,36	110,9	20,74	70,0	14,94	12,12
Cl <sup>-</sup>	.	6,0	2,42	5,4	2,28	5,4	2,53	25,2	4,01	16,0	2,99	12,6	2,69	7,0
Massentransport an Schwebstoffen in 24 St.		0,363 t	—	1,48 t	—	—	7,68 t	—	—	11,19 t	—	22,12 t	609,5 t	35865 t
Massentransport an Gelöstem in 24 St.		22,84 t	39,2 t	64,02 t	823,6 t	1278,4 t	—	—	—	—	—	—	—	9193 t

Kocher Jagst

No.	31	32	33	34	35	36	37	38
Probestelle .	Kochendorf	Kochendorf	Kochendorf	Kochendorf	Jagstfeld	Jagstfeld	Jagstfeld	Jagstfeld
Datum . . .	23. Sept. 1915	3. Juni 1915	17. Juli 1914	4. Dez. 1915	23. Sept. 1915	3. Juni 1915	17. Juli 1914	4. Dez. 1915
Pegel . . .	Neuenstadt 75 cm	Neuenstadt 92 cm	Neuenstadt 98 cm	Neuenstadt 98 cm				
cbm sec . . .	6,5	9	13	130	8	10	14	70
Schwebstoffe .	4,0	12,0	49,2	393,8	16,2	6,4	67,2	462,0
Glühverlust .	2,8	6,0	2,6	42	2,0	2,8	10,0	48,8
Rückstand .	771,2	615,2	419,6	211,2	532,0	468,4	339,2	317,6
Glühverlust .	98,4	46,0	52,0	48,4	53,2	54,4	34,0	54,8
Oxydierbarkeit	1,2	1,7	?	?	1,0	1,6	6,8	?
SiO <sub>2</sub> . . .	4,0	0,49	5,4	0,85	7,4	7,1	1,17	• 8,6
Sesquioxyde .	Spur	—	Spur	—	Spur	—	7,4	—
Ca <sup>++</sup> . . .	160,2	19,83	125,1	19,69	54,1	18,34	124,3	0,5
Mg <sup>++</sup> . . .	32,6	4,04	27,4	4,31	10,4	3,52	22,5	19,61
Na <sup>+</sup> . . .	20,1	2,49	14,4	2,27	—	6,9	2,34	18,9
K <sup>+</sup> . . .	3,0	0,37	2,3	0,36	—	3,2	1,08	3,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . .	—	—	Spur	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	221,1	27,37	207,4	32,65	155,6	52,71	240,9	39,62
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> . . .	4,5	0,55	—	—	—	—	9,0	1,48
CO <sub>2</sub> . . .	—	—	2,5	—	—	2,2	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . .	337,9	41,86	237,9	37,44	107,1	44,4	15,04	179,2
Cl <sup>-</sup> . . .	24,2	3,00	15,4	2,43	8,2	5,6	1,89	12,2
Massentransp. an Schwebst. in 24 St.	2,24 t	9,33 t	55,26 t	4423,1 t	11,19 t	5,53 t	81,3 t	2794,1 t
Massentransp. an Gelöstem in 24 St.	433,2 t	478,4 t	471,3 t	2372,2 t	367,7 t	404,7 t	410,2 t	1920,8 t

## Neckar Gundelsheim

No.	39	40	41	42
Probestelle	Gundelsheim	Gundelsheim	Gundelsheim	Gundelsheim
Datum	23. September 1915	29. November 1915	21. Juli 1915	3. Juni 1915
Pegel	Offenau 72 cm	Offenau 66 cm	Offenau 84 cm	Offenau 104 cm
cbm sec	42	37,5	51	68
Schwebstoffe	4,2	4,6	6,4	13,2
Glühverlust	1,2	1,4	2,4	4,4
Rückstand	691,2	675,6	620,0	574,4
Glühverlust	81,2	96,8	52,0	86,4
Oxydierbarkeit	1,6	1,2	1,5	1,2
Si O <sub>2</sub>	0,74	8,0	1,07	5,8
Sesquioxyde	—	Spur	—	Spur
Ca"	142,9	18,90	141,5	19,01
Mg"	25,1	3,32	24,1	3,24
Na'	37,8	5,00	34,0	4,56
K'	3,7	0,49	3,5	0,47
NH <sub>4</sub> '	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> '	262,3	34,70	283,6	38,08
CO <sub>3</sub> "	6,0	0,79	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—
SO <sub>4</sub> "	188,6	24,95	180,0	24,17
Cl'	84	11,11	70,0	9,4
Massentransport an Schwebstoffen in 24 St.		15,24 t	14,9 t	28,2 t
Massentransport an Gelöstem in 24 Stunden		2 508,2 t	2 189 t	2 732 t
2*		3 375 t	3 375 t	22 800 t
4*		16 700 t	16 700 t	—

2\* Massentransport an Schwebstoffen in 24 St.  
Massentransport an Gelöstem in 24 Stunden

ein Vergleich unabhängig von den wechselnden Beimengungen organischer Substanz und Resten von Kristallwasser ermöglicht.

Die Wassermengen wurden aus den von der Ministerialabteilung für Wasserbau herausgegebenen Kurven entnommen, bezw. nach den Angaben der Wasserführung für einzelne Pegelstände interpoliert.

In den beiden letzten Reihen jeder Tabelle wurden außerdem noch die Massentransporte an schwebendem und gelöstem Material in 24 Stunden angegeben.

Bei niederen Wasserständen sind die Werte völlig einwandfrei zu errechnen, denn innerhalb der oben angegebenen Zeit bleiben Schwebstoffe und Rückstand konstant.

Die Hochwasserproben sind im allgemeinen bei höchstem Pegelstand und somit größter Schwebstoffführung entnommen. Ob die so erhaltenen Zahlen für 24 Stunden gültig bleiben, läßt sich für den einzelnen Fall ohne zahlreiche Bestimmungen nicht ermitteln. Wahrscheinlich dürften die so errechneten Werte zu hoch sein; sie werden sich um so mehr der Wirklichkeit nähern, je kleinere Zeitabschnitte der Berechnung zugrunde gelegt werden. Allerdings soll hierbei angeführt werden, daß es bei derartigen Probeentnahmen nicht möglich war, die dicht über dem Flußbett befindlichen Teile des Profils, die sich durch höhere Führung an Schweb- bzw. Sinkstoffen auszeichnen, zu berücksichtigen; es dürften sich so die Fehler kompensieren.

Ich habe trotzdem diese Darstellung gewählt, um die bedeutende geologische Wirkung eines Hochwassers in einem gebräuchlichen, nicht zu kleinen Zeitmaß darzustellen.

Die Analysen 33 und 37 konnten leider wegen zeitweiliger Einberufung zum Militärdienst nicht mehr vollständig erledigt werden.

## V. Die Schwebstoffe.

Jedes natürlich vorkommende Wasser zeichnet sich durch einen Gehalt an geformten Bestandteilen aus, deren Beschaffenheit und Menge je nach den örtlichen Verhältnissen, besonders aber infolge der bei verschiedenen Wasserständen wechselnden Transportkraft bedeutenden Schwankungen unterworfen sind.

Zu Zeiten mittleren und niederen Wasserstands, die zugleich Zeiten geringfügiger oder fehlender Niederschläge darstellen, ist das aus einem Gebiet abfließende Wasser im wesentlichen der

Ausdruck der Quellentätigkeit und charakterisiert durch eine meist nur wenige Milligramm im Liter betragende Führung von Schwebstoffen (vorwiegend organischer Art). Hand in Hand damit geht eine verhältnismäßig hohe Konzentration der gelösten Bestandteile.

Hochwässer, hervorgerufen durch ausgiebige Niederschläge oder Schneeschmelze, zeichnen sich aus durch reichlichen Transport von vorwiegend anorganischem Detritus, dessen Menge je nach dem Wasserstand, der geologischen Beschaffenheit des Einzugsgebiets und den dem Hochwasser unmittelbar vorausgehenden Zeiten niederen Wasserstands innerhalb weiter Grenzen schwankt. Zugleich sinkt die Konzentration des Gelösten durch die Zuführung von verdünnten, oberflächlich abrinnenden Wässern.

Die im Lauf dieser Untersuchung beobachteten Zahlen für Schwebstoffe bewegen sich in Grenzen von ca. 2 und 1384 mg im l.

Berücksichtigt man noch die bei Hochwasser bedeutend größere Wasserführung, so kann der Massentransport in der Zeiteinheit ein Vielhundertfaches gegenüber dem vorhergehenden Niederwasser erreichen.

### 1. Niederwasserschwebstoffe.

Unter allen fließenden Wässern besitzt das der Quellen den höchsten Grad der Reinheit.

Geformte Bestandteile können bei normalen Niederschlagsverhältnissen nicht beobachtet werden, trotzdem winzige Mengen nach der ganzen Art der Quellentätigkeit vorkommen müssen.

Selbst hochprozentige Kalke enthalten stets eine geringe Beimengung von toniger Substanz, die bei der allmählich vor sich gehenden Auflösung des Gesteins frei und vom Wasser mitgerissen werden muß. Je größer der Gehalt an toniger Substanz ist, um so mehr nimmt die Klüftung und damit die Durchlässigkeit für Wasser ab, und um so eher bilden solche Schichten das Liegende von Quellhorizonten.

Quellen, die versinkenden Wasserläufen ihre Entstehung verdanken, sowie solche, die stark zerklüftetes Gebirge entwässern, können namentlich bei reichlichen Niederschlägen einen deutlich wahrnehmbaren Gehalt an schwebenden Bestandteilen aufweisen.

Abgesehen von solchen selteneren Fällen spielen die Quellen als Lieferanten von Schwebstoffen kaum eine Rolle.

Die Verhältnisse ändern sich sofort mit der Bildung einer oberflächlichen Bach- bzw. Flußrinne.

Jetzt hat das Wasser Gelegenheit, auf die anstehenden Gesteine seine erodierende Tätigkeit anzuwenden, und zwar in ganz besonders großem Maße gerade auf die mechanisch wenig widerstandsfähigen Tone und Mergel, die bei der Quellentätigkeit als mehr oder weniger undurchlässig ausscheiden.

Aber nicht nur anstehendes Material wird so allmählich gelockert und weggeführt.

Wasserläufe bilden Eintiefungen im Gelände, und der Verwitterungsrückstand benachbarter Gebiete ist bestrebt, teils selbstständig, teils unter Mitwirkung oberflächlich abrinnender Wässer diese Depressionen aufzusuchen. So wird die Talaue gebildet von mehr oder weniger leicht zerstörbaren, vorwiegend lehmigen Ablagerungen, und der Bach hat auch bei niederem Wasserstand Gelegenheit, feinkörniges Trümmermaterial der Uferränder zu benetzen, erweichen und fortzuführen.

Mit der zunehmenden Entfernung eines Wasserlaufs vom Ursprung nimmt im allgemeinen das Gefälle und damit die Transportkraft ab, und es vollzieht sich eine Saigerung der schwebenden Bestandteile in der Art, daß gröbere und schwerere Gemengteile zu Boden sinken, feinkörnige, leichte oder durch große Oberflächenentwicklung besonders schwefähige weitergeführt werden.

Ein bedeutender Gefällsknick tritt fast durchweg mit der Einmündung in den Hauptfluß ein. Infolge weiterer Verminderung der Transportkraft bleibt nur allerfeinstes Material suspendiert, das zusammen mit dem an Menge allmählich zunehmenden Plankton weiter verfrachtet werden kann.

Die Menge der Nieder- und Mittelwasserschwebstoffe ist durchweg sehr gering und schwankt zwischen 2 und etwa 20 mg im l.

Sie sind ausgezeichnet durch eine beträchtliche Neigung, sich zusammenzuschließen und so Aggregate zu bilden, die trotz ihrer zuweilen bedeutenden Größe eine außerordentliche Schwebefähigkeit besitzen.

Das mikroskopische Bild ist in allen Fällen durchaus ähnlich. Die Grundlage wird gebildet von grauen bis gelbbraunen Flocken, die ein inniges Gemenge von schwach kalk- und eisenhaltigem Ton mit feinem örganischem Detritus darstellen. Sie bilden einen günstigen Aufenthaltsort für Bakterien, Infusorien, Diatomeen und andere kleine Algen, deren Schleimausscheidungen wiederum ihrerseits das mineralische Substrat mit zusammenhalten helfen. Häufig

findet man eingeschlossen gröbere Bestandteile, die ihrer Korngröße nach in isoliertem Zustand erst bei größerer Transportkraft erwartet werden sollten, außerdem zahlreiche Bruchstücke von pflanzlichen Geweben, Textilfasern, sowie natürlich das gesamte Süßwasserplankton. Dieses kann jedoch vermöge seiner selbständigen Bewegungsfähigkeit nicht eigentlich mit zu den Schwebstoffen gerechnet werden (siehe Abb. 1 auf Taf. I).

Entsprechend der reichlichen Beimengung von verbrennbarer organischer Substanz, wesentlich in Form von Zellulose, beträgt der Glühverlust bis zu 50%. Die Werte schwanken allerdings sehr stark je nach den örtlichen Verhältnissen.

Zu diesen bereits vorgebildeten Bestandteilen der Niederwasserschwebstoffe können noch solche treten, die durch chemische Vorgänge im Wasser neu entstehen. Eingeführte Lösungen von Eisensalzen werden durch Oxydation und Hydrolyse zersetzt und können ihren Metallgehalt zum Teil als Oxydhydrat ausscheiden, phosphorsäurehaltige Abwässer treten mit dem reichlich gelösten Kalk in Reaktion und liefern Calciumphosphat, das sich in nicht unbeträchtlicher Menge im Flußschlick vorfindet.

Ein Vorgang spielt unzweifelhaft eine bedeutendere Rolle, die Ausscheidung von Kalk.

Bei Niederwasser kann die Konzentration des gelösten Calciumbikarbonats so hoch steigen, daß es beginnt zu zerfallen. Dabei sinken die ausgeschiedenen Calcitrhomboederchen entweder direkt zu Boden, oder sie lagern sich in die Schwebstoffe ein und veranlassen diese allmählich zur Sedimentation (siehe Abb. 2, Taf. I).

So weist der Schlick rückstandsreicher Flüsse meist einen bedeutenden Gehalt an wohlgebildeten Calcitrhomboederchen auf, die unzweifelhaft auf diese Weise sekundär entstanden sind.

Die durch die zahlreichen Stauanlagen und Serpentinenbildung, namentlich auf der Strecke Cannstatt—Heilbronn verursachten Gefällsverminderungen bringen es mit sich, daß ein großer Teil der vom Oberlauf des Neckars und von den Nebenflüssen gelieferten Niederwasserschwebstoffe zur Ablagerung gelangt. Man kann häufig beobachten, daß unmittelbar oberhalb der Stauanlage die Ränder des Flußbetts gebildet werden von einem nahezu tonfreien, grobkörnigen Quarzsand und daß in der Richtung zum Wehr hin tonig-kalkige und dabei feinkörnige Sedimente den Flußschlick bilden.

So wirken solche Stellen als Speicher, und die zu Zeiten von Nieder- und Mittelwasser vor sich gehende ausgiebige Verschlammung vermag mit die so außerordentlich hohen Zahlen für Hochwasserschwebstoffe erklären.

## 2. Hochwasserschwebstoffe.

Übersteigen die in einem Gebiet fallenden Niederschläge die durch die petrographische und physikalische Beschaffenheit des Bodens gezogenen Grenzen der Wasseraufnahmefähigkeit, so muß ein Teil des Niederschlagswassers oberflächlich abrinnen und auf dem kürzesten Weg die tiefste nächst erreichbare Depression, im allgemeinen einen Wasserlauf, aufsuchen. Die Menge des dabei mitgeführten festen Materials schwankt außerordentlich, je nach der mechanischen Wirkung des aufschlagenden Wasserteilchens, nach der Beschaffenheit des Bodens, nach der Vegetation und den Gefällsverhältnissen.

Die kräftigsten Wirkungen vermag ein Wolkenbruch auszuüben, denn in solchen Fällen vereinigen sich heftige Stoßwirkung und hohe Geschwindigkeit mit großem Gewicht der abfließenden Wassermassen.

Zum Glück werden bei solchen Vorkommnissen nur verhältnismäßig kleine Flächen in Mitleidenschaft gezogen, die dann aber um so mehr die katastrophale Wirkung erkennen lassen. Wer Gelegenheit hatte, ein derartiges Ereignis wie das Hedelfinger im Jahre 1914 zu beobachten, muß erklären, daß man von einer Suspensionsführung eigentlich nicht mehr sprechen kann. Was sich verheerend talabwärts wälzt, ist ein wahrer Gesteinsbrei, untermischt mit mächtigen Geschieben. Es können so in kurzer Zeit ungeheure Mengen verfrachtet werden, allerdings nur auf kurze Strecken und zum größten Teil auf Flächen abgelagert werden, die kaum jemals wieder von fließendem Wasser berührt werden.

Ausgesprochene Hochwässer, die ein ganzes Flußgebiet mehr oder weniger gleichmäßig und gleichzeitig betreffen, werden hervorgerufen entweder durch anhaltende Niederschläge oder Schneeschmelze. Welcher von beiden Faktoren bei gleichen sekundlichen Abflußmengen kräftiger wirkt, konnte nicht beobachtet werden.

Wohl fehlt bei der Schneeschmelze die mechanische Stoßwirkung auf den Boden, und das Abfließen des Schmelzwassers erfolgt verhältnismäßig langsamer als bei starken Regengüssen. Dagegen muß hier der Umstand in Betracht gezogen werden, daß

das vorherige Ausfrieren des Bodens stark auflockernd gewirkt hat und namentlich tonige Gesteine in einen zur Verschwemmung sehr günstigen Zustand versetzt hat.

Im allgemeinen verläuft jedoch die Schneeschmelze langsam, und die feine Verteilung der Tonsubstanz täuscht eine bedeutende Suspensionsführung vor.

Von allergrößter Bedeutung ist die Beschaffenheit der Böden des Einzugsgebiets. Weitaus der größte Teil der Oberfläche Würtembergs ist bedeckt neben Löß und Lößlehm von den mechanisch wenig widerstandsfähigen Mergeln und Tonen der Lettenkohle, des Keupers, des schwarzen und braunen Jura und ihren schwerdurchlässigen Verwitterungsprodukten.

Daß solche Faktoren sehr ins Gewicht fallen, zeigt ein Vergleich der Analysen 15 und 19.

Es handelt sich um zwei jeweils bei höchstem Pegelstand entnommene Hochwasserproben, die sekundlichen Abflußmengen stehen durchaus im Verhältnis der Größe der Einzugsgebiete, und doch Zahlen für Schwebstoffe wie 4,5 : 1, d. h. 869 mg beim Neckar und 194 mg bei der Enz.

Diese Verschiedenheit muß mit der verschiedenen Bodenbeschaffenheit der beiden Einzugsgebiete im Zusammenhang stehen; im ersten Fall die leicht verschwemmbaren Mergel-, Ton- und Lößböden, im zweiten Fall zur Hälfte tonarme Buntsandsteinböden. Allerdings muß auch hier die reiche Vegetation des Buntsandsteins in Betracht gezogen werden, die als Regulator und Wasserspeicher wirkt.

Die vermehrte Führung der Schwebstoffe setzt ein mit dem Steigen des Wasserstands, erreicht den Höhepunkt zugleich mit dem Scheitel der Hochwasserwelle und fällt allmählich wieder ab. Auch innerhalb des Flußquerschnitts machen sich Unterschiede in der Art geltend, daß im Stromstrich entsprechend der höchsten Geschwindigkeit die größte Menge im Liter transportiert wird und daß sie gegen die Ufer allmählich abnimmt.

Die größte Menge Schwebstoffe, 1384 mg im l, wurde beobachtet bei einem Neckarhochwasser an der Probestelle Plochingen (Anal. 4).

Die übrigen Werte für Hochwassersuspensionen schwanken innerhalb weiter Grenzen und sind außerdem noch in hohem Maße abhängig von den vorausgehenden Zeiten niederen Wasserstands.

Verschiedene, später ausführlicher zu besprechende Momente lassen darauf schließen, daß die außerordentlich großen Mengen schwebenden Materials zu einem bedeutenden Teil aus dem während Niederwasserperioden aufgespeicherten kalkreichen Flußschlick bestehen, der bei der erhöhten Transportkraft vom Boden losgerissen und mit dem vom Lande eingeführten Detritus verfrachtet wird.

So zeigt sich allgemein, daß aufeinanderfolgende Hochwässer immer geringere Mengen von Schwebstoffen führen, weil sowohl das Einzugsgebiet, als vor allen Dingen der Flußschlauch erschöpft werden. Deutlich tritt diese Erscheinung bei dem in Fig. 1 S. 35 graphisch wiedergegebenen Hochwasser im Dezember 1915 hervor, das bei Gundelsheim beobachtet wurde.

Die erste Welle, die einen Pegelstand von 4,30 m erreichte, führte im l 722 mg Schwebstoffe; die zweite erreichte nach 7 Tagen genau dieselbe Höhe, aber nur den Betrag von 210 mg im l.

Die wertvollsten Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Hochwassersuspensionen vermag die mikroskopische Untersuchung zu geben. Man findet in der Literatur hin und wieder quantitative Analysen, die aber stets cum grano salis aufzunehmen sind.

Wenn sie sich schon mit wirklich schwebendem Material abgeben, so leiden sie doch an dem Übelstande, daß eine Scheidung der Kieselsäure in einen vom Quarz und vom Ton herührenden Bestandteil nicht durchgeführt werden kann. In vielen Fällen wurde, um genügend Ausgangsmaterial zu erhalten, vom Hochwasser zurückgelassener Schlamm verwendet. Es liegt auf der Hand, daß solche Analysen nur zufällig ein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Schwebstoffe geben können, denn Räume der Sedimentation sind solche geringerer Transportkraft, und das Sediment wird entweder reich an größeren Gemengteilen, besonders Quarz sein, oder, an Stellen weitab von der Strömung abgelagert, im wesentlichen aus dem schwefeligen Kalktongemisch bestehen.

Zeichnen sich Niederwassersuspensionen durch eine beträchtliche Neigung zur Flockung aus, so verhalten sich Hochwasserschwebstoffe gerade entgegengesetzt. Der hohe Gehalt an feinverteilter, gequollener Tonsubstanz wirkt geradezu als Gleitmittel und verhindert den Zusammenschluß zu größeren Aggregaten.

Diese Eigenschaft zeigt sich schon äußerlich an der für die quantitative Bestimmung mißlichen Erscheinung, daß das Absitzen der Schwebstoffe äußerst langsam vor sich geht, ja in vielen Fällen gar nicht abgewartet werden kann.

Der in sehr feiner Verteilung vorliegende Ton bildet ganz außerordentlich beständige Suspensionen, die sich oft monatelang kaum verändern und in ihrer Elektrolytempfindlichkeit schon an die hochdispersen Kolloide erinnern. Zusatz von löslichen Salzen, Chlorcalcium, bringt die opaleszierende Trübe rasch zur Flockung, die durch Auswaschen wieder reversibel gemacht werden kann.

Begünstigt wird die Beständigkeit der Trübe dadurch, daß sie in dem verhältnismäßig rückstandsarmen Medium des Hochwassers suspendiert ist, und die große Neigung zur Flockung mag bei Niederwassersuspensionen zum Teil auf die Elektrolytwirkung des an gelösten Bestandteilen reichen Niederwassers zurückzuführen sein.

Das mikroskopische Bild einer Hochwassersuspension ist in den Hauptzügen immer wieder dasselbe: eine innige Mischung von teils feinverteilter, teils zu kompakteren Klümpchen vereinigter, gelbbraun durchscheinender „Tonsubstanz“ mit splittrig oder rundlich begrenzten Mineralkörnern und organischem Detritus.

Abb. 3 auf Taf. I stellt eine 30mal vergrößerte Hochwassersuspension des Neckars bei Besigheim bei einem Pegelstand von 3,06 m dar, die, um einen Einblick in die Beteiligung der verschiedenen Korngrößen zu erhalten, einer fraktionierten Schlämmung im Schöne'schen Apparat unterworfen wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 4 auf Taf. I in der Weise dargestellt, daß, die ganze Kreisfläche = 100 % gesetzt, jede einzelne Fraktion jeweils nach Maßgabe ihrer prozentischen Beteiligung einen entsprechend großen Sektor ausfüllt. Die Vergrößerung ist ebenfalls 30fach. Der größte Anteil, Korngröße über 0,1 mm, beträgt nur 0,13 % und besteht im wesentlichen aus Gesteins- und Quarzkörnern, Resten von pflanzlichen Geweben usw. Er konnte in der Abbildung nicht dargestellt werden.

Die nächst feinere Fraktion mit 0,1—0,05 mm Korngröße ist mit 1,06 % beteiligt, diejenige von 0,05—0,01 mm mit 28,59 %. In beiden spielt der Quarz die Hauptrolle.

Der Rest, 70,2 %, entfällt auf die Bestandteile unter 0,01 mm.

Gibt diese Schlämmethode auch einen guten Überblick über die Beteiligung der verschiedenen Korngrößen, so erlaubt sie doch nicht eine völlige Trennung von Tonsubstanz und kristallisierten Bestandteilen.

Eine genaue Definition des mit dem Namen „Tonsubstanz“ bezeichneten Anteils ist nicht leicht zu geben. Bei starker Ver-

größerung löst sie sich auf in ein Gemenge von feinen, graugelb durchscheinenden Flöckchen mit zahllosen, äußerst feinen Quarzsplitterchen und Bakterien.

Die Gelbfärbung lässt sich durch Behandeln mit Salzsäure nur bis zu gewissem Grad entfernen, wird also nur z. T. bedingt durch einen Gehalt an Eisenhydroxyd. Das übrige Eisen scheint in sehr fester Bindung, wohl als Silikat, vorzuliegen, denn es widersteht selbst einer längeren Einwirkung konzentrierter warmer Salzsäure.

Das bei der Behandlung mit verdünnten Säuren reichlich entweichende Kohlendioxyd lässt auf einen bedeutenden Gehalt an Karbonaten, wohl vorwiegend Kalk, schließen, der zum einen Teil als vom Lande eingeschwemmtes, fein zerriebenes Kalk- und Mergelmaterial vorliegt, zum andern Teil den schon besprochenen Zersetzungsvorgängen während Niederwasserperioden seine Entstehung verdankt.

Unter den geformten mineralischen Bestandteilen spielt der Quarz die allergrößte Rolle. Im Canadabalsampräparat verschwindet er infolge der geringen Unterschiede im Lichtbrechungsvermögen gegenüber dem Einschlußmittel beinahe völlig, tritt aber in Glyzerin-gelatine deutlich hervor. Er bildet vorzugsweise unregelmäßig splittrig begrenzte, seltener kantenbestoßene und gerundete Körner, die nach ihrem optischen Verhalten leicht von den übrigen Gemengteilen unterschieden werden können.

Daneben finden sich, an Menge hinter dem Quarz wesentlich zurücktretend, zahlreiche Mineralien, die teils durch ihre Härte, teils durch ihre chemische Widerstandsfähigkeit ebenso wie der Quarz den zerstörenden Einflüssen der Verwitterung und mechanischen Aufarbeitung entgangen sind und sich wieder auf die Wanderschaft zu neuer Sedimentation begeben haben.

Fast durchweg besitzen sie ein höheres spezifisches Gewicht als der Quarz und können so leicht zusammen mit ihm durch Abschlämmen vom Ton befreit und mit Hilfe einer schweren Lösung isoliert werden.

Sie stellen eine außerordentlich reichhaltige Sammlung der verschiedensten gesteinsbildenden und akzessorischen Mineralien dar.

Im allgemeinen ist das mikroskopische Bild an den verschiedenen Probestellen dasselbe (Abb. 5, Taf. I). Leicht erkennbar sind die meist säulig ausgebildeten, auch in abgerundeten Körnern auftretenden Zirkone, kräftig dichroitische, einschlußreiche Turmaline, dunkelgelber Rutil, manchmal in kleinen Kniezwillingen, stahlblauer

Anatas, schlanke Apatitnadelchen, die verschiedensten Glieder der Hornblende- und Augitreihen, Almandin und Melanit, heller und dunkler Glimmer, Chlorit, Glaukonit, Feldspate, meist getrübt und verwittert, reichlich scharf ausgebildete Calcitrhomboeder; an un durchsichtigen Mineralien Magneteisen, Rot- und Brauneisenstein, Pyrit; durch industrielle Anlagen eingeführte Körner von Schmiegel, Schlackenkügelchen usw.

Unter der verwirrenden Fülle der verschiedenartigsten Schwer gemengteile nimmt besonders einer in bezug auf Ausbildung und Vorkommen das Interesse in höherem Grade in Anspruch, der sog. „Facettierte Granat“. Er tritt auf in Körnern von verschiedenster Größe und Gestalt und bietet bei mikroskopischer Betrachtung ein äußerst charakteristisches Bild.

Die meist blaßrosa, seltener bräunlich gefärbten Individuen sind bedeckt von zahlreichen dachziegelig übereinanderliegenden, ebenflächigen Vorsprüngen, deren Kanten einen konstanten Winkel von ca. 72° einschließen.

Die Größe der Facetten schwankt außerordentlich. Manche Körner (Abb. 6, Taf. I) sind so grob facettiert, daß ihre Umriß formen durch die aus- und einspringenden Winkel und Flächen bedingt werden, so daß eine geradlinig polygonale Begrenzung zu stande kommt.

Weitaus in den meisten Fällen sind die Körner rundlich und von kleineren Facetten bedeckt.

Diese Granaten wurden zuerst von THÜRACH als aus dem Grundgebirge stammend beschrieben. Gelegentlich der Aufnahme von Blatt Neckargemünd konnte Ad. SAUER die interessante Feststellung machen, daß dieses Mineral in dieser charakteristischen Ausbildung einen typischen Schwergemengteil der diluvialen Neckarsande darstellt, während er in äquivalenten Rheinablagerungen fehlt. So konnte der Granat bei zweifelhaften Lagerungsverhältnissen geradezu zur Bestimmung herangezogen werden, gewissermaßen als Leitmineral für Neckaraufschüttungen.

Bei einer nunmehr systematisch durchgeföhrten Untersuchung der Gesteine des württembergischen Schichtstufenlandes auf ihre Schwergemengteile konnte Ad. SAUER den Granat zum ersten Male in der Region des Stubensandsteins beobachten.

Im vorliegenden Fall wurde besonders auf das Vorkommen dieses Minerals im Flußschlick geachtet, und es ließen sich in der Tat gewisse Gesetzmäßigkeiten in seinem Auftreten feststellen.

An der Probe stelle Neckar Plochingen tritt der facettierte Granat bereits reichlich auf, ohne daß jedoch dieses Vorkommen irgend welchen näheren Aufschluß geben könnte. Denn an dieser Stelle enthält der Neckarschlick den Schlämmerückstand aus allen Schichten vom Buntsandstein bis zum obersten weißen Jura.

Bereits die Fils gibt einen deutlichen Fingerzeig. Eine kurz oberhalb der Einmündung in den Neckar entnommene sandreiche Schlickprobe lieferte ein Material von Schwergemengteilen, in welchen der Granat so reichlich vorhanden war, daß jedes beliebig gewählte Gesichtsfeld im Präparat bei etwa 30facher Vergrößerung meist mehrere Exemplare aufwies.

Dieses Vorkommen weist schon deutlich auf den Stubensandstein hin, der etwas von Faurndau ab flußabwärts an den Talhängen ansteht, und dessen Böden den größten Teil des Tales bedecken.

Eine Sandprobe, oberhalb Faurndau entnommen, zeigte in zwei Präparaten je ein einziges Individuum. Dieses Vorkommen könnte wohl auf jurassische Schichten hinweisen. Es ist aber viel eher die Annahme berechtigt, daß es sich um verschleppte Exemplare handelt oder daß im Flußbett bereits Stubensandstein angeschnitten ist. Die Probe wurde absichtlich in so geringem Abstand vom Anstehenden genommen, um möglichst auch die Schwergemengteile aus dem unteren Lias berücksichtigen zu können.

Selbst das völlige Fehlen des Granats wäre jedoch auch noch kein bestimmter Entscheid für die über dem Stubensandstein liegenden Schichten, denn ein an für sich schon seltener Gemengteil könnte in einer beschränkten Anzahl von Präparaten auch zufällig ganz fehlen.

Berücksichtigt man jedoch die Tatsache, daß flußabwärts, mit der Einbeziehung der Böden des Stubensandsteins, die Granatführung auf ein Vielhundertfaches anwächst, so muß wohl der Stubensandstein das Muttergestein darstellen.

Das Ergebnis der Untersuchungen an den übrigen Probestellen steht damit völlig im Einklang. Daß der Neckar von Plochingen ab reichlich facettierte Granaten führt, ist nach dem vorher Gesagten selbstverständlich.

Enz und Nagold zeigten beide vor Pforzheim keine Spur. Dabei entwässern beide Gebiete vom Grundgebirge bis zur Lettenkohle.

Eine bei Besigheim entnommene Probe von Enzschlick wies bereits eine wenn auch geringe Anzahl von Granatkörnern auf,

die unzweifelhaft aus den inzwischen durch die Würm, Glems und Metter einbezogenen Keupergebieten entstammen.

Das reichlichste Vorkommen wurde in einer Probe von Kochersand bei Kochendorf beobachtet, zahllose, entsprechend der dort bedeutenden Transportkraft meist große Individuen. (Die mikrophotographische Aufnahme No. 6 auf Taf. I wurde nach einem Präparat von isolierten Körnern des Kochers gemacht.)

In der Tat bedeckt der Stubensandstein weite Flächen des Einzugsgebiets.

Die Jagst führt vor ihrer Mündung ebenfalls Granat, der aber an Zahl gegenüber dem Kocher weit zurücksteht, entsprechend der geringeren horizontalen Verbreitung des Stubensandsteins.

Nach allen diesen Feststellungen darf es als sicher angenommen werden, daß dieser charakteristische Schwergemengteil dem Stubensandstein bzw. seinen Verwitterungsböden entstammt.

Der Stubensandstein wird wohl heute allgemein als ein äolisch Sediment aufgefaßt. Mit dieser Entstehungsweise läßt sich die Ausbildung des Granats nur dann in Übereinstimmung bringen, wenn man annimmt, daß die Facettierung sich nachträglich in dem bereits abgelagerten Gestein durch Weiterwachsen der Mineralsubstanz ausgebildet hat. Die Kanten der Facetten sind durchweg so scharf und unverletzt, die Körner mitunter so lang und dünn, daß ein äolischer Transport unbedingt seine Spuren hätte hinterlassen müssen. Außerdem finden sich Individuen, bei denen eine deutlich muschlige Bruchfläche sich mit zahlreichen äußerst feinen Facetten eben zu bedecken beginnt.

Der nachträgliche Transport im Flußwasser vom Muttergestein zur Probestelle stellt an die mechanische Festigkeit viel geringere Anforderungen, weil er in einem viel dichteren Medium vor sich geht und außerdem der zu gleicher Zeit reichlich mitgeführte Ton gewissermaßen als Gleitmittel wirkt. So können die Granaten den Weg von der Lagerstätte bis zur Probestelle sehr wohl ohne Verletzungen zurücklegen.

Ein Teil der Schwebstoffe setzt sich bei abnehmender Transportkraft wieder zu Boden und bildet so eine Schlickdecke auf dem Grunde des Flusses, die allmählich durch hinzukommendes Niederwassermaterial an Dicke zunimmt.

Dabei treten verschiedene Veränderungen mechanischer und chemischer Art ein.

Der Schlick bildet ein günstiges und nährstoffreiches Substrat für allerhand Kleinorganismen und wird oft durch deren Ausscheidungen so weit verklebt, daß er sich manchmal in großen, zusammenhängenden Fetzen abheben läßt.

Je nach der Art der eingeschlossenen Fauna und Flora können Orte der Oxydation und Reduktion entstehen. Die Oberfläche einer längere Zeit hindurch ruhig lagernden Schlickdecke besitzt eine gelbbraune Lehmfarbe, bedingt durch das Vorhandensein von Eisenoxydverbindungen, während sich in der Tiefe eine blauschwarze Färbung einstellt.

Diese tieferen Schichten kommen für die oxydierende Wirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, sowie für sauerstofferzeugende assimilierende Algen und Diatomeen nicht in Betracht und beherbergen eine anaerobe Fauna, unter welcher Schwefelbakterien eine bedeutende Rolle spielen. Diese vermögen wohl unter Mitwirkung faulender organischer Substanz die Eisenoxydverbindungen zu reduzieren und so zur Bildung von erheblichen Mengen von feinverteiltem sulfidischem Eisen Veranlassung geben. Dieses oxydiert sich leicht wieder, wenn es Gelegenheit hat, Sauerstoff aufzunehmen.

Ein diesbezüglicher Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine durch langes Stehen schwarzgewordene Hochwassersuspension wurde im Wasser aufgerührt, und ein kräftiger Luftstrom eingeblasen. Nach wenigen Stunden war die Schwarzfärbung verschwunden und hatte der für frische Hochwasserschwebstoffe charakteristischen Lehmfarbe Platz gemacht.

Der dabei sich abspielende Vorgang ist der, daß sich intermediär aus Schwefeleisen und Sauerstoff Ferrosulfat bildet, das durch Oxydation und Hydrolyse in Ferrihydroxyd und freie Schwefelsäure gespalten wird. Letztere wird von dem gleichzeitig reichlich vorhandenen Calciumbikarbonat neutralisiert.

Entsprechend der verhältnismäßig geringen Beteiligung organischer Substanz sind die Werte für den Glühverlust geringer als bei Niederwassersuspensionen; sie betragen fast durchweg gegen 10 %.

## VI. Die gelösten Stoffe.

Man ist heutzutage zu der Überzeugung gekommen, daß es keine vollständig wasserunlöslichen Körper gibt. Besonders das Studium der Pseudomorphosen hat gezeigt, daß das Wasser, wenn auch in langen Zeiträumen, imstande ist, äußerst schwerlösliche

Verbindungen, wie kristallisierte Kieselsäure, allmählich fortzuführen und zu ersetzen durch Substanzen, die, wie z. B. der Speckstein, schlechtweg als unlöslich angesehen wurden.

So wird auch jedes auf oder in der Erdkruste zirkulierende Wasser zu einer Lösung, deren Konzentration und Zusammensetzung in hohem Grade von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der damit in Berührung kommenden Gesteine abhängt.

### 1. Der Trockenrückstand.

Der mannigfache Wechsel in den Gesteinen des württembergischen Stufenlandes kommt deutlich in den Zahlen für den Trockenrückstand der Flusswässer zum Ausdruck. Diese schwanken zwischen außerordentlich weiten Grenzen.

Wie schon die Enz in bezug auf die Schwebstoffe eine Sonderstellung einnimmt, so auch für die gelösten. Während bei einer Serie von Niederwasseranalysen die durch Urgebirgs- und Buntsandsteinwässer gespeiste Enz bei Brötzingen im Liter nur 50,8 mg gelöst enthält, steigt die Konzentration nach Einmündung von Nagold und Würm auf 197,6 mg und erreicht endlich durch Zuflüsse aus dem Muschelkalk und Keuper bei Besigheim den Betrag von 332 mg im l, also eine Steigerung im Verhältnis 1 : 3,9 : 6,5. Eine gleichzeitig entnommene Probe von Kocherwasser weist den außerordentlich hohen Rückstand von 771,2 mg im l auf, die höchste überhaupt beobachtete Menge und zugleich das 15,2fache gegenüber der Enz bei Brötzingen.

Außer von der geologischen Beschaffenheit der wasserführenden Schichten ist die Größe des Trockenrückstands abhängig von der Wassermenge in der Art, daß der höchste Wert bei niederstem Wasserstand erreicht wird und abnimmt bei größerer Wasserführung, namentlich bei Hochwässern.

Zu Zeiten von Niederwasser, besonders im Spätsommer und Herbst, werden die württembergischen Flüsse fast ausschließlich von Quellwässern gespeist; oberflächlich abrinnde Wässer kommen bei den längere Zeit hindurch fehlenden oder nur geringen Niederschlägen nicht in Betracht. Die zu gleicher Zeit kräftige Erwärmung des Bodens und der Luft hat eine hohe Verdunstung zur Folge, und die bei Niederwasser zum Teil unverhältnismäßig rasch ansteigenden Zahlen für Schwefelsäure legen die Vermutung nahe, daß eine nicht unbedeutende Konzentration teilweise unter Ausscheidung von Kalk erfolgt.

So hat der in Lehrbüchern sich findende Satz, daß ganz allgemein die Menge der gelösten Stoffe im Flußwasser viel geringer sei als im Quell- und Thermalwasser, für Mittelgebirgs- und Flachlandflüsse wenigstens bei niederen Wasserständen keine Berechtigung. Anders liegt der Fall bei Hochgebirgsflüssen, die neben Quellwasser je nach der Jahreszeit mehr oder weniger bedeutende Mengen von fast mineralfreiem Schmelzwasser führen.

Die Verhältnisse ändern sich natürlich sofort beim Eintritt eines Hochwassers. Die Quellentätigkeit geht während der meist nur wenige Tage betragenden Dauer eines Hochwassers unverändert vor sich, denn bei der großen Verbreitung schwerdurchlässiger Böden fließt die größte Menge des Regenwassers ab, bezw. wird von den oberen Schichten festgehalten, ohne unmittelbar die Ergebzigkeit und Konzentration der Quellen zu beeinflussen. (Eine Ausnahme mögen, wie schon früher erwähnt, die Weißjuraquellen machen.) Das oberflächlich abrinnende Wasser mengt sich dem des Flusses bei und setzt die Konzentration herab.

Die größte Verdünnung tritt jedoch nicht, wie zu erwarten wäre, zugleich mit der größten Wasserführung ein, sondern erst eine gewisse Zeit nachher. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß das unmittelbar vor dem Einsetzen des Hochwassers im Flussschlauch befindliche rückstandsreiche Wasser erst nach und nach verdünnt und von dem mineralarmen Oberflächenwasser verdrängt wird. Die in Fig. 1 wiedergegebene graphische Darstellung eines bei Gundelsheim beobachteten Neckarhochwassers zeigt deutlich, daß das zu jeder Welle gehörige Minimum der Konzentration durchweg um 1— $1\frac{1}{2}$  Tage hinter den Maxima der Pegelstände nachhinkt.

Zugleich lassen die Kurven die höchst bemerkenswerte Erscheinung erkennen, daß das Sinken der Rückstandsmenge keineswegs auch nur einigermaßen proportional der Wasserführung erfolgt.

Die bei der ersten Welle eingetretene maximale Verdünnung auf 225 mg im l stellt etwa den dritten Teil der Konzentration des unmittelbar vorhergehenden Niederwassers mit 670 mg im l dar; die beiden Wassermengen betragen jedoch 260 cbm sec im ersten und 25 cbm im zweiten Fall, also ein Verhältnis von 10 : 1.

Die aus den für den Tag gemittelten Wasser- und Rückstandsmengen auf 24 Stunden berechneten Zahlen für den Massentransport an gelöstem Material sind 2100 und 5000 t. Die Quellentätigkeit besteht unverändert fort, und doch transportiert das

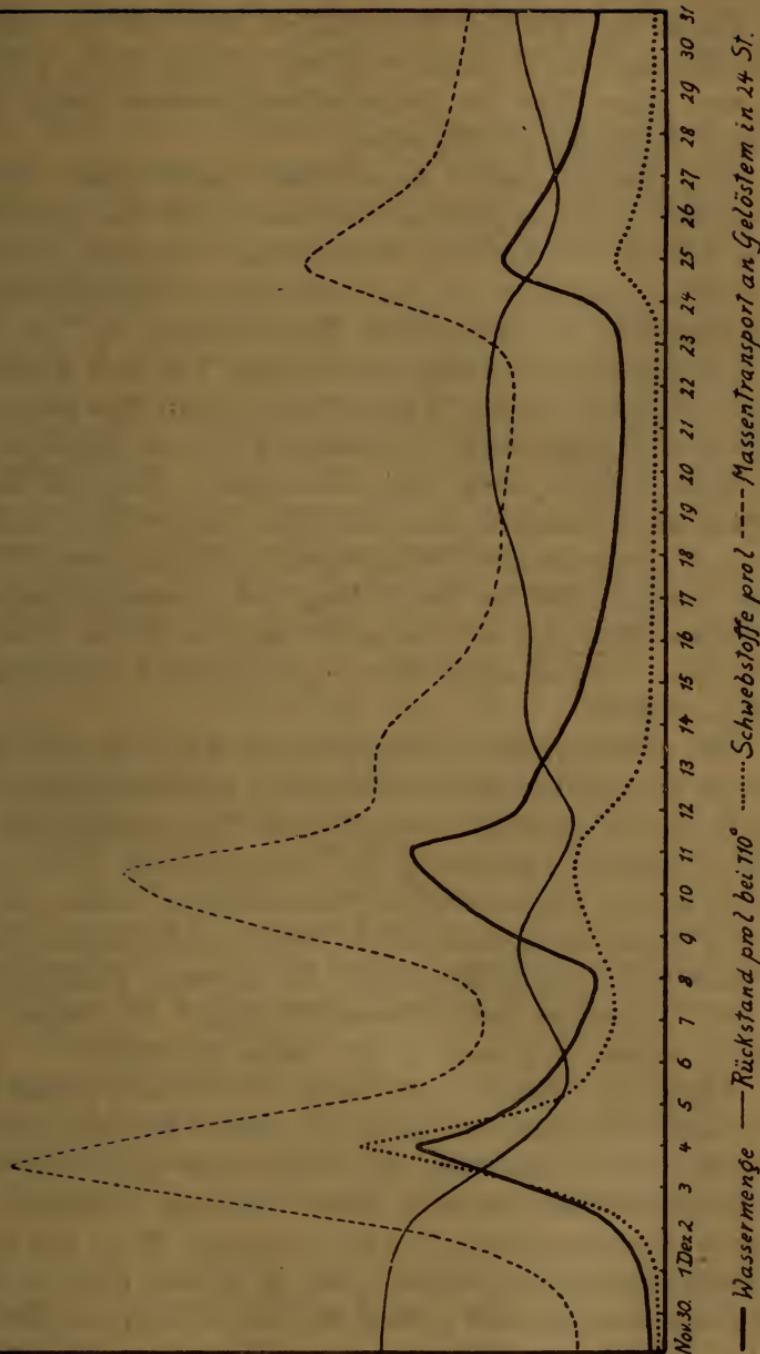


Fig. 1.

1mm Ordinate =  
20 mpr Schw.

20 cbm sec.

200 Tonnen H.

Hochwasser zu der Zeit, als die größte Verdünnung eingetreten ist etwa die  $2\frac{1}{2}$ fache Menge an Gelöstem.

Dieses merkwürdige Mißverhältnis läßt sich bei sämtlichen Hochwasseranalysen in ähnlicher Weise feststellen und findet nachdem, was früher über die Hochwassersuspensionen gesagt worden ist, seine Erklärung in Folgendem:

Das niederstürzende Regenwasser weist einen nicht unbedeutenden Gehalt an gelöster Kohlensäure auf, und außerdem ist dieses Gas als ein Produkt biochemischer Vorgänge reichlich in der Bodenluft enthalten. In den mitgerissenen Schwebstoffen liegt Gesteinsmaterial in allerfeinster Zerkleinerung vor, das infolge seiner bedeutenden Oberflächenentwicklung von dem kohlensäurehaltigen transportierenden Wasser kräftig angegriffen werden kann. In größeren Mengen werden besonders Kalk und Magnesia gelöst, denn beide sind in Form von zerriebenen Kalken und Mergeln außerdem als sekundäres Ausscheidungsprodukt reichlich vorhanden. Aber auch schwerlösliche Verbindungen wie Silikate werden hydrolytisch zersetzt. Bei der Besprechung der einzelnen Komponenten des Trockenrückstands soll besonders auch auf die bei Hochwasser eintretenden Schwankungen in der prozentischen Beteiligung eingegangen werden.

Das außerordentliche Ansteigen der Kurve für den Massentransport an gelöstem Material besonders im aufsteigenden Ast des Hochwassers ist natürlich bedingt durch die innerhalb kurzer Zeit vor sich gehende Ausräumung des konzentrierten Niederwassers, das sich in den weitverzweigten Flusschläuchen befand, also nicht in ihrem gesamten Ausmaß auf die oben beschriebenen Vorgänge zurückzuführen. Allerdings beginnt die teilweise Auflösung sofort mit dem Einsetzen der Schwebstoffführung. Die beiden Komponenten müssen sich daher in der Kurve überlagern.

Außer rein mineralischen weist der Trockenrückstand auch stets einen schwankenden Gehalt an nicht flüchtigen organischen Verbindungen auf, die teils durch Abwässer eingeführt werden, teils biochemischen Prozessen ihren Ursprung verdanken. Eine genaue Gewichtsbestimmung ist nicht möglich. Wohl läßt sich die organische Substanz verbrennen, allein es müssen dabei oft so hohe Temperaturen angewendet werden, daß eine teilweise Verflüchtigung von Chloriden unvermeidlich ist. Der Glühverlust schwankt daher innerhalb weiter Grenzen und beträgt durchschnittlich bei Niederwasser 5—10 %, bei Hochwasser bis zu 20 %.

## 2. Die Kieselsäure.

Alle untersuchten Flusswässer weisen einen geringen Gehalt an gelöster Kieselsäure auf, der bei Mittel- und Niederwasser zwischen 4 und 9 mg im l beträgt.

Als Lieferanten kommen im sedimentären Gebirge fast ausschließlich Sandsteine in Betracht, die infolge ihrer Porosität hervorragend zur Wasserführung geeignet sind. Die in Form von Tonen gebundene spielt wegen deren Undurchlässigkeit für die Quellentätigkeit kaum eine Rolle.

Das Verhältnis kehrt sich sofort um bei Hochwasser. Es zeigt sich durchweg, daß oft die absolute Menge im Liter, stets aber die prozentige Beteiligung am Geölzen zunimmt. Die beobachteten Flüsse verhalten sich dabei etwas verschieden. Durch ganz besonders starkes Anwachsen zeichnen sich Kocher und Jagst aus, bei denen in Anal. 34 und 38 5,0 bzw. 15,9 mg im l gefunden wurden.

Als Ursache für diese beträchtlich vermehrte Kieselsäureführung bei Hochwasser können nur Zersetzungsvorgänge der tonigen Flußtrübe in Betracht kommen. Abgesehen davon, daß bei der Verwitterung der Silikate kolloidale Kieselsäure gebildet und in Lösung übergeführt werden kann, muß doch bei der vorherrschenden Verbreitung toniger und tonreicher Sedimente angenommen werden, daß das kohlensäurehaltige Wasser kräftig hydrolytisch auf die Flußtrübe einwirkt und Kieselsäure reimacht. Die aus später zu erörternden Gründen angestellten Auslaugungsversuche kalihaltiger Keupermergel haben ergeben, daß der Rückstand von 1 l bei der Behandlung mit reinem destilliertem Wasser 9,2 mg, bei kohlensäurehaltigem destilliertem Wasser sogar 9,1 mg Kieselsäure enthielt.

Was so auf künstlichem Wege in kleinem Maßstabe vorgenommen wurde, führt der Fluß bei Hochwasser in allergrößtem Ausmaß: Ungeheure Mengen äußerst fein verteilten, tonig-mergeligen Materials gelangen in innigste Berührung mit kohlensäurehaltigem Wasser.

Von dieser für Flüsse mit reichlichen tonigen Hochwasserschwebstoffen allgemein gültigen Regel macht, wie so oft, die Enz eine Ausnahme.

Soweit sie im Buntsandstein verläuft, zeigt sie in bezug auf die Kieselsäure große Unterschiede gegenüber anderen Gewässern.

Wohl ist die absolute Menge im Liter bei Nieder- und Mittelwasse ziemlich gering, 4,5—6 mg im l, macht aber bei der Mineralalarme des Wassers 8,8—10,9 % des Gelösten aus, während die analoge Werte für die anderen Flüsse zwischen 0,5 und höchstens 2 %, in allgemeinen um 0,8 % liegen.

Eine angesprochene Hochwasserprobe konnte leider nicht erlangt werden, es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß bei der Tonarmut der Buntsandsteinböden ein wesentlicher Zuwachs an Kieselsäure, also eine erheblichere Vergrößerung des Massen transportes bei Hochwasser nicht eintritt.

Auch die Nagold führt kurz vor ihrer Einmündung in die Enz im Verhältnis zur Konzentration bedeutende Kieselsäuremengen die zwischen 4 und 6 mg im l entsprechend 1,62—2,79 % des Gelösten gefunden wurden.

Entsprechend den Oberläufen weist die Enz bei Besigheim einen immer noch ziemlich bedeutenden Prozentgehalt an Kieselsäure auf, der bei Hochwasser bei der geringen Führung toniger Schwebstoffe nur um etwa 1 % ansteigt, während die Unterschiede bei den übrigen Flüssen 2—4 % betragen.

### 3. Die Sesquioxyde.

Unter diesem Namen wurden Eisen und Aluminium zusammengefaßt. Sie spielen im Flußwasser eine ganz unbedeutende Rolle und treten in so geringen Mengen auf, daß eine Trennung kaum möglich ist.

Lokal wäre eine Einführung von Eisen in Gewässer möglich durch Quellen, einmündende Grundwasserströme, oder, wie es in den Regionen des Lias öfters zu beobachten ist, durch Oxydation feinverteilten sulfidischen Eisens. Das so in Lösung befindliche Ferrobikarbonat bzw. Ferrosulfat fällt aber sofort der Oxydation und Hydrolyse anheim und läßt seinen Metallgehalt alsbald unter Ausscheidung von rostgelbem Eisenhydroxyd fallen. Auch kolloidales Aluminiumhydroxyd spielt eine ganz unbedeutende Rolle.

In den Sesquioxyniederschlag kann noch die spurenweise gelöste Phosphorsäure eingehen.

### 4. Das Calcium.

Dieses spielt der Menge nach die größte Rolle unter den gelösten Bestandteilen und macht, wiederum abgesehen von Enz und Nagold, als Ion berechnet 18,4—20 % des Gelösten aus.

Es ist der verbreitetste lösliche Anteil des Sedimentgebirges und ist in mehr oder weniger reiner Form in Kalk, Dolomit, Mergeln, Gips und Anhydrit vorhanden. Soweit es nicht als Sulfat gelöst ist, tritt es als doppelkohlensaures Salz auf. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist je nach der Verbreitung der Lieferanten ein außerordentlich wechselndes.

Der prozentige Anteil am Gelösten bleibt auch bei Hochwasser fast konstant, entsprechend der Tatsache, daß es am leichtesten aus den Schwebstoffen in Lösung geht.

Im Wasser der Buntsandstein-Enz ist es zu 10 % gelöst, nimmt aber allmählich mit der Einbeziehung der Muschelkalk- und Keupergebiete bis Besigheim auf etwa 18 % zu.

Der als Bikarbonat gelöste Anteil des Kalkes ist die am wenigsten beständige Verbindung im Flußwasser. Durch Verlust von gasförmiger Kohlensäure vermag sie unter gewissen Bedingungen Kalk in fester Form auszuscheiden. Dieser Vorgang tritt besonders leicht ein bei allerniedrigsten Wasserständen, wo die hohe Konzentration und zumal die bei der hohen Temperatur geringe Löslichkeit der Kohlensäure das labile Molekül zum Zerfall bringen können.

So weisen Niederwässer häufig eine schwach alkalische Reaktion auf, als Zeichen, daß sich bereits eine geringe Menge von einfachkohlensaurem Kalk in Lösung befindet.

Zwar wird im Flußbett ständig Kohlensäure erzeugt durch tierisches Leben und in größerem Maßstab durch die unter Mitwirkung von Bakterien vor sich gehende Spaltung der eingeschwemmten Zellulose pflanzlichen Ursprungs in Methan und Kohlensäure. Allerdings wird umgekehrt wieder ein Teil von assimilierenden Pflanzen verbraucht.

Über das Verhalten des Kalks bei sinterbildenden Quellen siehe Anhang S. 58.

## 5. Das Magnesium.

Bei den Muschelkalk-Keuperflüssen beträgt der Gehalt an Magnesium bei niederen Wasserständen fast durchweg gegen 3,6 %.

Durch einen geringeren, nämlich nur 1,4 %, zeichnet sich die Fils aus, in deren Einzugsgebiet Dolomite und dolomitische Mergel zurücktreten.

Die Nagold weist bei Niederwasser einen Gehalt von 4,63 % auf, den höchsten überhaupt beobachteten Betrag. Er läßt sich

leicht darauf zurückführen, daß der Fluß weitaus den größten Teil seines Mineralbestands aus den oberen Partien des Hauptmuschelkalks bezieht und daß die so aufgeprägte Zusammensetzung durch die weichen Buntsandsteinwässer kaum mehr in der Richtung einer prozentigen Anreicherung an Kalk beeinflußt werden kann. Der hohe Magnesiagehalt tritt selbst noch an der Probestelle Enz Besigheim hervor, wo bei Niederwasser 4,23 % Mg<sup>++</sup> gefunden wurden.

Bei Hochwasser nimmt die Beteiligung der Magnesia am Gelösten durchweg ziemlich bedeutend ab, was damit in Verbindung zu bringen ist, daß sie einsteils in den Schwebstoffen an Menge hinter dem Kalk beträchtlich zurückbleibt, andererseits durch kohlensäurehaltiges Wasser in viel geringerem Grade gelöst wird als das Calciumkarbonat.

## 6. Das Natrium.

Es ist verhältnismäßig schwer, sein Auftreten geologisch zu verwerten, denn bei der ausgedehnten Verwendung im Haushalt und Gewerbe wird es in beträchtlichen Mengen durch Abwässer und Fäkalien den Flüssen zugeführt.

Diese Tatsache spricht sich in den Analysenresultaten besonders bei Niederwasser deutlich aus. Der Neckar enthält bei Plochingen zu Zeiten niederen Wasserstands rund 10 mg Na<sup>+</sup> im l, die geringste Zahl von allen seinen Probestellen. Im Rückstand der an für sich mineralarmen Fils treten etwa 17 mg auf, unzweifelhaft in Verbindung mit der reichlichen Besiedelung und Industrie des Tales. Bei Untertürkheim beträgt der Gehalt 14,8 mg im l, um bis Besigheim auf 26,5 mg zu steigen. Der außerordentliche Zuwachs ist sicherlich zum größten Teil den Stuttgarter Abwässern zuzuschreiben. Die Enz mit ihren 9,5 mg im l wirkt wieder verdünnend, so daß sich bei Klingenberg nur noch 21 mg im l vorfinden. Trotzdem Kocher und Jagst jeweils nur 20 bzw. 10 mg im l führen, steigt der Gehalt an Na<sup>+</sup> bei Gundelsheim auf 38 mg im l an. Für diese beträchtliche Zunahme sind unzweifelhaft die Heilbronner, Jagstfelder und Wimpfener Salinen verantwortlich zu machen.

Bei Hochwasser sinken die Werte natürlich sehr rasch, allerdings nicht im Verhältnis der Zunahme der Wasserführung. Wenn auch leichtlösliches Chlornatrium den oberflächlichen Schichten weitgehend durch Auslaugung entzogen worden ist, so stellen doch

Natriumverbindungen einen nie fehlenden Bestandteil der Sedimente dar und können daher aus den Schwebstoffen in Freiheit gesetzt werden.

Außerdem ist bei der Bewertung der Hochwasseranalysen zu berücksichtigen, daß sie die augenblickliche Zusammensetzung bei höchstem Wasserstand und höchster Schwebstoffführung angeben. Wie schon früher betont wurde, tritt die größte Verdünnung erst einige Zeit nachher ein, so daß die gefundenen Mengen von Natrium noch einen Teil der künstlich hineingebrachten darstellen.

## 7. Das Kalium.

An Menge steht es hinter dem Natrium weit zurück, zeigt aber ein besonders charakteristisches Verhalten.

Man neigt häufig zur Ansicht, daß bei der großen Absorptionsfähigkeit des Bodens für Kalisalze das Flußwasser nur Spuren davon enthalten könne. Eine einfache Überlegung muß jedoch ergeben, daß diese dem Kulturboden innewohnende, für das Gedeihen der Pflanzen außerordentlich wichtige Fähigkeit für das Flußwasser gar nicht in Betracht kommen kann, denn das den Gesteinen durch die Quellentätigkeit entzogene Kalium hat ja gar keine Gelegenheit, bei der Bewegung im Flußschlauch mit den Bodenzeolithen in Berührung zu kommen und in ihr Molekül einzugehen.

Kalihaltige Sedimente sind nicht selten, und gerade in Württemberg sind große Flächen bedeckt von einem Gestein, dessen bedeutender Kalireichtum schon seit alter Zeit bekannt ist und benutzt wird. Es sind dies die bunten Keupermergel der sog. Roten Wand. In ausgedehntem Maße findet gerade der Bau der nährstoffbedürftigen Weinrebe auf diesen Flächen statt, und das Material wird weit und breit zu Meliorationszwecken verwendet.

Auch andere Mergel, wie z. B. des Rotliegenden, enthalten größere Mengen von Kalium.

An eine in ähnlichem Maßstab wie bei Natrium erfolgende künstliche Einführung von Kalisalzen in das Flußwasser ist bei der geringeren Verwendung und dem bedeutend höheren Preis nicht zu denken.

Daß in der Tat die oben erwähnten Keupermergel sehr wohl als Lieferanten in Betracht kommen können, erhellt aus folgenden Versuchen.

Eine dicht unterhalb der Zone der Kieselsandsteine an der sog. Roten Wand in Stuttgart dem Anstehenden entnommene Probe

von rotem Keupermergel wies einen Gesamtgehalt von 3,44 % K<sub>2</sub>O auf. Je 500 g des lufttrockenen, nur gröblich zerstoßenen Gesteins wurden in 2½ l fassende Flaschen gegeben und versetzt mit

1. 2 l frisch destill., also praktisch kohlensäurefreiem Wasser,
2. 2 l dest. Wasser, das im Liter 1,342 g Kohlensäuregas gelöst enthielt,
3. 2 l dest. Wasser unter Zusatz von 2 g Gips,
4. 2 l dest. Wasser unter Zusatz von 2 g Chlornatrium.

Durch die Berührung mit dem Wasser zerfällt der Mergel unter knisterndem Geräusch in kleine, unregelmäßig polyedrische Stückchen, ohne jedoch etwa wie ein Ton völlig zu zerfließen.

Die Proben wurden täglich mehrmals geschüttelt, absitzen gelassen und 30 Tage nach dem Ansetzen abgehobert. Schon aus der Dauer der Sedimentation konnte auf die Menge der in Lösung gegangenen Bestandteile geschlossen werden.

Probe 1 lieferte eine Suspension von großer Beständigkeit, während die übrigen sich rasch klärten, am schnellsten No. 2.

Die klaren Lösungen wurden analysiert. Es wurden gefunden

	in 1 l der Lösung 1	in 1 l der Lösung 2
Si O <sub>2</sub> . . . . .	9,2 mg	19,1 mg
Sesquioxide . . . . .	2,6 "	2 "
Ca O . . . . .	26,0 "	339,7 "
Mg O . . . . .	11,5 "	101,4 "
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4,8 "	3,4 "
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,6 "	15,9 "
in 1 l der Lösung 3		in 1 l der Lösung 4
K <sub>2</sub> O . . . . .	8,16 mg	10,8 mg

Es waren also durchweg sehr beträchtliche Mengen von Kalium in Lösung gegangen.

Der große Einfluß der zugesetzten Elektrolyten in Versuch 3 und 4 lassen beim Vergleich mit Versuch 1 darauf schließen, daß es sich nicht um einen gewöhnlichen Lösungsvorgang handelt, sondern daß das Kalium in einer Verbindung vorliegt in der Art, daß es durch andere Basen substituiert wird.

Besonders starke Einwirkung zeigt kohlensäurehaltiges Wasser. Nun ist ja das auf den Klüften der Mergel zirkulierende Wasser keineswegs destilliert, sondern es enthält neben freier Kohlensäure anderweitig aufgenommene Salze des Calciums, Magnesiums und Natriums. So wird seine lösende Wirkung in bezug auf das Kalium eine gewisse Mittelstellung einnehmen, auf alle Fälle aber genügen, um den bei denjenigen Flüssen, deren Ein-

zugsgebiet an kaliführenden Mergeln und Gesteinen Anteil hat, ziemlich konstanten Gehalt von etwa 3 mg K im l zu erklären.

Geringere Mengen weisen auf die Fils, die Nagold und die Buntsandstein-Enz. Bei Besigheim erreicht sie nach Einbeziehung von Keupergebieten durch Würm, Schmie und Metter einen Gehalt von 2,35 mg im l.

Besonders deutlich zeigt sich die Mitwirkung der Kalimergel bei ausgesprochenen Hochwässern mit bedeutender Schwebstoffführung. An dieser nehmen diese Mergel einen besonders großen Anteil, weil sie erstens in Wasser leicht zerfallen und fein zerrieben werden, und weil sie, steile Hänge bildend, auf weiten Flächen frisch aufgeschlossen anstehen.

So nimmt die prozentige Beteiligung am Gelösten besonders bei Keuper-Muschelkalkflüssen ganz außerordentlich zu und wächst in extremen Fällen wie bei Kocher und Jagst bis auf das Dreifache, der Massentransport entsprechend der bedeutend erhöhten Wassermenge noch auf ein Vielfaches gegenüber Mittel- und Niederwasser.

So unterscheidet sich das Kalium in seinem Verhalten scharf vom Natrium.

## 8. Die Kohlensäure.

Zwar vermag schon reines Wasser durch Hydrolyse Gesteine zu zersetzen und zu lösen, allein das bedeutende Ausmaß der Mineralführung in Quellen und Flüssen verdankt es in erster Linie seinem Gehalt an Kohlensäure.

Juvenile, d. h. durch vulkanische Vorgänge bzw. die fortschreitende Entgasung des Erdinnern in Freiheit gesetzte spielt unzweifelhaft bei den an freier und halbgebundener Kohlensäure reichen Säuerlingen des oberen Neckartals bei Eyach eine bedeutende Rolle, wenn auch heute große Mengen des Gases der Industrie dienstbar gemacht und so dem Haushalt der Natur entzogen werden.

Weitaus die größte Menge wird jedoch geliefert von der Atmosphäre und den in den obersten Bodenschichten sich abspielenden Prozessen der Verwesung und Zersetzung organischer Substanz unter der Mithilfe von Kleinorganismen.

Die Kohlensäure ist das wichtigste Lösungsmittel für gesteinbildende Karbonate, die in Form von Kalken, Dolomiten und Mergeln einen großen Teil der Sedimente des Neckareinzugsgebiets

bilden, und es ist bekannt, daß die Löslichkeit der doppeltkohlen-sauren Salze des Calciums und Magnesiums um ein Vielfaches größer ist als das der Karbonate.

Ungeheure Mengen dieses Gases treten so in den Kreislauf des Wassers ein, wenn man bedenkt, daß es bei den rückstand-reicherem Flüssen als Bikarbonation berechnet 40—65 % des Gelösten ausmacht.

Bei Hochwasser steigt der Prozentgehalt an halbgebundener Kohlensäure in allen Fällen bedeutend an, denn bei der mehr oder weniger weit gehenden Verdünnung der im wesentlichen vom Quell-wasser gelieferten Sulfate und Chloride ist sie das Hauptlösungs-mittel für den aus den Suspensionen entnommenen Kalk bezw. die Magnesia und ist so der wichtigste Faktor für die bedeutende Zunahme des Massentransports gelöster Stoffe.

Auf die Unbeständigkeit der Calciumbikarbonatlösungen wurde schon früher hingewiesen. Vergl. auch Anhang.

Der bei der Ausscheidung von Kalk auftretende Gehalt an Karbonationen ist entsprechend der Schwerlöslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  meist sehr gering und erreicht selbst in besonders günstigen Fällen, wie bei der Tuffbildung, nur einen Wert von etwa 9 mg  $\text{CO}_3$  " im l entsprechend 15 mg  $\text{CaCO}_3$ .

Freie Kohlensäure fehlt im letzteren Falle selbstverständlich und ist auch bei Mittelwasser nur in sehr geringer Menge, etwa 3 mg im l, enthalten. Bei Hochwasser werden wohl bedeutende Mengen von Kohlensäure dem Flusse zugeführt, zum größten Teil aber von den feinverteilten Karbonaten der Schwebstoffe gebunden, so daß die Werte sich nicht wesentlich von den bei Mittelwasser beobachteten unterscheiden.

## 9. Die Schwefelsäure.

Diese spielt unter den Anionen nächst der halbgebundenen Kohlensäure die wichtigste Rolle. Als natürliche, fertig vorgebildete wasserlösliche Sulfate kommen die im Muschelkalk und Keuper reichlich auftretenden Gipse und Anhydrite in Betracht. Sekundär kann Schwefelsäure gebildet werden durch Oxydation feinverteilten sulfidischen Eisens, außerdem auf demselben Wege durch Oxydation des durch Eiweißfäulnis im Flußbett sich entwickelnden Schwefel-wasserstoffs.

Die Menge der Schwefelsäure schwankt sehr bedeutend, zwischen etwa 3,8 und 337,9 mg im l entsprechend 7 bezw. 41,8 %

des Gelösten. Diese außerordentlichen Unterschiede stehen in engstem Zusammenhang mit der Art der Lieferanten. Interessant ist ihr Verhalten bei Hochwasser.

Flüsse mit bedeutender Schwefelsäureführung sind zugleich solche, die sie fast ausschließlich durch die Quellentätigkeit aus Gips und Anhydrit beziehen. Infolge ihrer Löslichkeit sind diese Salze aus den obersten Bodenschichten mehr oder weniger ausgelaugt, so daß Sulfate in dem durch oberflächlich abrinnendes Wasser mitgeführtem Zerreisbel gegenüber Karbonaten eine unbedeutende Rolle spielen. Dementsprechend sinkt der Prozentgehalt an Schwefelsäure bei solchen Flüssen sehr beträchtlich.

Gerade umgekehrt verhalten sich diejenigen, welche ihre Schwefelsäure fast ausschließlich der Oxydation feinverteilten sulfidischen Eisens verdanken, wie z. B. die Fils. Fertig vorgebildete, wasserlösliche Sulfate treten in den jurassischen Schichten nicht auf; wohl aber weisen die dunkel gefärbten Tone des Lias im besondern einen bedeutenden Vorrat an Melnikowit auf.

In Zeiten niederen Wasserstands geht die Oxydation im wesentlichen nur am Ausgehenden dieser Gesteine vor sich und kann so während Trockenzeiten zu einer oberflächlichen Anreicherung an Schwefelsäure bzw. sekundär entstandenen Sulfaten, besonders Gips, führen. Treten reichliche Niederschläge ein, so wird dieser Vorrat dem Flusse zugeführt und veranlaßt so je nach der Verbreitung der betreffenden Gesteine und der Dauer der Trockenperiode eine gegenüber Niederwasser mehr oder weniger bedeutend erhöhte Schwefelsäureführung. Auch kann die in den Schwebstoffen vorhandene äußerst fein verteilte Melnikowitsubstanz während des Transports oxydiert werden und so zur Erhöhung der Konzentration der Sulfate beitragen. Diese Erscheinung spricht sich deutlich in Anal. 10 aus, wo die prozentige Beteiligung der Schwefelsäure am Gelösten sich ungefähr auf derselben Höhe hält wie bei Nieder- und Mittelwasser, während ein Vergleich der Analysen 1 und 5 beim Neckar ein Sinken von 28,54 % auf 11,26 % erkennen läßt.

Als weitere Quelle für Sulfate können die im Flußbett z. T. reichlich vorhandenen, durch Reduktionsvorgänge gebildeten Mengen von Blauschlick gelten. Bei Hochwasser werden diese Ablagerungen losgerissen, fein zerteilt und innig mit Sauerstoff in Berührung gebracht, wodurch Schwefelsäure frei wird. Der früher bei der Besprechung der Schwebstoffe ausgeführte Versuch der Oxydation einer schwarzgewordenen Hochwassersuspension wurde in der Art

quantitativ verfolgt, als vor und nach dem Versuch die Größe des Trockenrückstands bestimmt wurde. Die durch die in Lösung gehende Schwefelsäure verursachte Gewichtsvermehrung betrug allerdings nur ca. 1 mg pro l. Es besitzen eben schon geringe Mengen des feinverteilten Sulfids eine intensive Färbeleistung. In der Natur wird dieser Vorgang zweifellos eine bedeutende Rolle spielen, denn ein Blauschlick entwickelt bei der Behandlung mit Säuren neben Kohlendioxyd ganz beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff.

## 10. Das Chlor.

Es schließt sich in seinem Auftreten und Verhalten eng an das Natrium an, denn es ist als Steinsalz in den Sedimenten mehr oder weniger reichlich vorhanden und wird durch Abwässer in größeren Mengen eingeführt.

Es steht bei den verhältnismäßig wenig verunreinigten Flüssen der zur völligen Bindung des Natriums notwendigen Gewichtsmenge nach, als ein Zeichen, daß ein Teil des Alkalis als Bikarbonat gelöst ist.

Flußabwärts nimmt die Menge des eingeführten Salzes mehr und mehr zu, und dementsprechend beginnt auch das Chlor zu überwiegen. Bei Heilbronn ist der Gehalt derart gestiegen, daß er zur Sättigung des Natriums mehr wie ausreicht, so daß sich der Überschuß wohl als Chlorcalcium in Lösung befindet (Rückstände chem. Fabriken).

## 11. Untergeordnete Bestandteile.

Wie schon früher gesagt wurde, sollten nur die geologisch wichtigen Körper genauer untersucht werden. Die Zahl der im Flußwasser vorkommenden anorganischen Verbindungen ist damit natürlich nicht erschöpft. Ausführliche Quellenanalysen haben ergeben, daß nahezu sämtliche bekannten Metalle und Metalloide z. T. allerdings in winzigen Spuren aus dem Gebirge ans Tageslicht gefördert werden. Sie mögen in theoretischer Hinsicht interessante Aufschlüsse geben, kommen aber für die durch das Wasser bewirkten Massenverschiebungen gar nicht in Betracht.

Die Trockenrückstände der Niederwasseranalysen wurden spektroskopisch auf Lithium geprüft. In nahezu allen Fällen ließen sich geringe Spuren nachweisen, ohne daß jedoch das Vorkommen in Zusammenhang mit bestimmten Gesteinen gebracht werden konnte.

## VII. Geologische Bewertung der Analysenresultate der einzelnen Probestellen.

### 1. Neckar Plochingen. Anal. 1—5.

Die Analysen geben an dieser Stelle ein verhältnismäßig wenig charakteristisches Bild, denn der Neckar entwässert bis Plochingen Schichten vom Buntsandstein bis zum obersten weißen Jura.

An dem ca. 3295 qkm großen Einzugsgebiet beteiligt sich der Jura etwa zur Hälfte, jeweils ungefähr ein Viertel entfällt auf Buntsandstein + Muschelkalk und auf Keuper.

Trotzdem die größten Wassermengen von den ziemlich rückstandsarmen Juraflüssen geliefert werden, zeigt das Wasser bei Plochingen bereits eine bedeutende Konzentration, bei dem Niederwasser im September 1915 500 mg Rückstand pro l.

Sie wird verursacht durch einen hohen Gehalt an Schwefelsäure, welche vornehmlich den Gipsmergeln des Keupers entstammt. Das Verhältnis des Calciums zum Magnesium ist etwa 5,5 : 1 bei Niederwasser; Kieselsäure und Kalium sind in den charakteristischen Mengen vorhanden.

Der Gehalt an Natrium und Chlor ist ziemlich gering.

Bei Hochwasser tritt eine sehr bedeutende Schwebstoffführung ein und damit die Verschiebungen in der prozentigen Zusammensetzung des Gelösten: ein Anwachsen der Kieselsäure, des Kaliums und der halbgebundenen Kohlensäure, eine beträchtliche Abnahme des Magnesiums, Natriums und der Schwefelsäure. Das Verhältnis von Ca<sup>++</sup> zu Mg<sup>++</sup> ist bei Hochwasser etwa 7,5 : 1, die Schwefelsäure fällt von 165,8 mg im l = 28,54 % auf 37,4 mg = 11,26 %.

### 2. Die Fils. Anal. 5—10.

Das 706 qkm große Einzugsgebiet fällt nahezu ganz in den Jura, und zwar sind jeweils die beiden unteren Glieder und der weiße etwa hälftig beteiligt. Außerdem werden noch kleine Keupergebiete des Schurwalds entwässert.

Das Bild der Zusammensetzung des Gelösten ist sehr charakteristisch. Zunächst ist der Rückstand beträchtlich geringer, als man bei einem Fluß erwarten möchte, der besonders kalkreichen Gebieten entspringt. Während der Neckar bei Niederwasser 500 mg Rückstand pro l lieferte, beträgt dieser hier gleichzeitig nur 334,8 mg. Der Gehalt an Bikarbonaten ist zwar wesentlich größer als beim Neckar, so daß das Defizit allein aus dem sehr geringen Schwefel-

säuregehalt herzuleiten ist, der mit 34,7 mg im l nur etwa  $\frac{1}{5}$  des gleichzeitig vom Neckar geführten beträgt.

Der Gehalt an Kieselsäure ist ziemlich hoch, fast durchweg gegen 8 mg im l; ebenso sind die Alkalien reichlich vertreten, wobei das Natrium weit überwiegt. Der hohe Chlorgehalt darf wohl auf die dichte Besiedelung des Tales zurückgeführt werden.

Ebenso charakteristisch ist das Verhalten bei Hochwasser. Entsprechend der reichlichen Verbreitung toniger und mergeliger Schichten ist bei dem hohen Gefäll die Schwebstoffführung sehr bedeutend. Zugleich sinkt die Konzentration des Gelösten bei weitem nicht in dem Maße wie bei dem vorher besprochenen Neckar. Es mag dies in erster Linie davon abhängig sein, daß die Schwebstoffe reichlich Kalk enthalten. Auf die eigentümliche Tatsache, daß der Prozentgehalt der Schwefelsäure nahezu konstant bleibt, wurde schon früher hingewiesen und aus dem Verhalten der in Betracht kommenden Lieferanten erklärt.

Das Verhältnis des Ca<sup>++</sup> zum Mg<sup>++</sup> ist etwa 15 : 1 bei Niederwasser und 20 : 1 bei Hochwasser. Also auch hier beträchtliche Abweichungen vom Neckar.

Die Transportkraft der Fils ist so groß, daß feinstkörniges Sediment im Flußbett gar nicht zur Ablagerung gelangt. Man kann daher in diesem Fall von einem eigentlichen Flußschlick nicht sprechen, denn es handelt sich um einen fast tonfreien, kalkarmen Quarzsand.

Unter den Schwergemengteilen findet sich reichlich Schwefelkies, z. T. als Ausfüllung von Foraminiferenschälchen, sowie in der Nähe der Mündung in den Neckar reichlich facettierter Granat.

Anal. 11. Es wurde einmal eine Niederwasserprobe bei Untertürkheim eingeschaltet, um genaue Zahlen für die Zusammensetzung des gemischten Neckar- und Filswassers zu erhalten und um die während des Laufs bis Besigheim eintretenden Veränderungen feststellen zu können. Der Einfluß der Fils zeigt sich in einer Verdünnung sämtlicher Basen, ausgenommen die Alkalien, in einem Ansteigen des Gehalts an halbgebundener Kohlensäure und endlich in einer beträchtlichen Abnahme der Sulfate.

### 3. Neckar Besigheim. Anal. 12—15.

Die inzwischen erfolgte Einbeziehung der durch Rems und Murr entwässerten Keuper-Muschelkalkgebiete der Löwensteiner Berge, des Mainhardter-, Welzheimer- und Schurwalds spricht sich

in einer bedeutenden Zunahme der Konzentration aus. Bei dem Niederwasser im September 1915 stieg der Trockenrückstand von 480,4 mg bei Untertürkheim auf 628,8 mg, in ähnlicher Weise auch bei höheren Wasserständen. Die eingetretene Veränderung geht dahin, daß, zunächst auf das Liter bezogen, die absolute Menge der analysierten Bestandteile durchweg zunimmt, und zwar in der Art, daß die prozentige Zusammensetzung des Rückstands im großen ganzen von der bei Untertürkheim beobachteten wenig abweicht. Eine erhebliche Zunahme hat vor allen Dingen das Natrium und gleichzeitig damit das Chlor erfahren, zweifellos verursacht durch die Abwässer Groß-Stuttgarts. Dadurch werden die Zahlen für die übrigen Komponenten etwas heruntergedrückt. Doch spricht sich unzweifelhaft das Bestreben aus, die durch die Fils herabgesetzte Führung an Magnesium und Schwefelsäure wieder auszugleichen.

#### 4. Die Enz.

Sie ist unter allen beobachteten Flüssen derjenige, bei dem sich am deutlichsten die großen Verschiedenheiten im geologischen Aufbau des Einzugsgebiets widerspiegeln.

Es ist mit 2223 qkm das größte aller Nebenflüsse des Neckars und wird gebildet beinahe zur Hälfte von den Böden des Buntsandsteins, während sich in den Rest Muschelkalk und Keuper teilen.

#### Die Enz bei Brötzingen. Anal. 20—23.

Die Analysen 20, 21 und 22 gewähren nach dem bisher Behandelten einen ganz besonderen Anblick. Der Rückstand beträgt nur etwa  $\frac{1}{10}$  der bei den übrigen Flüssen gefundenen Werte, und auch die Zusammensetzung ist eine wesentlich andere. Der Gehalt an Kieselsäure im Liter ist zwar eher niedriger als bei den meisten anderen Flüssen, beträgt aber bei der Mineralarmut des Wassers durchschnittlich gegen 10 % des Gelösten oder etwa 15 % des Trockenrückstandes. In der Tat nimmt die Kieselsäure in der Form von Quarz die erste Stelle unter den gesteinsbildenden Mineralien des Einzugsgebiets ein und steht in ungeheurer Menge in dem besonders wasserführenden Buntsandstein zur Verfügung. Calcium findet sich ungefähr in derselben Menge in Lösung, während der Gehalt an Magnesium etwa ein Viertel davon beträgt.

Von den Alkalien überwiegt das Natrium bedeutend, und der geringe Chlorgehalt läßt darauf schließen, daß ein großer Teil sich als Bikarbonat oder Sulfat in Lösung befindet.

Ähnlich wie bei der Fils zeichnet sich der Flussand durch fast völliges Fehlen toniger und kalkiger Substanz aus. Von einer bei Brötzingen entnommenen feinkörnigen Probe gingen nur 1,3 % bei der Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure in Lösung, und zwar vorwiegend Eisen, das als dünne Haut in Form von Oxyd die einzelnen Quarzkörner umhüllt.

#### Die Nagold. Anal. 24—26.

Sie entspringt und verläuft zum allergrößten Teil im Buntsandstein; weist aber gegenüber der Enz eine bedeutend größere Mineralführung auf, gegen 180 mg Rückstand pro l.

Die Zusammensetzung läßt unschwer erkennen, daß der Zuwachs auf die in der Gegend Altensteig—Nagold einmündenden kleinen Muschelkalknebenflüsse zurückzuführen ist.

So nähert sich die prozentige Zusammensetzung einigermaßen der eines Keuper-Muschelkalkflusses, wobei aber die Beimischung der weichen Buntsandsteinwässer noch deutlich in dem geringen Rückstand und dem hohen Betrag der Kieselsäure zum Ausdruck kommt. Bemerkenswert ist noch der bedeutende Gehalt an Magnesium.

Wie bei der Enz besteht der Flussand fast ganz aus mit Eisenoxyd umrindeten Quarzkörnern des Buntsandsteins, weist aber schon eine Beimengung tonig-kalkiger Substanz auf.

Unter den Schwergemengteilen treten besonders reichlich große, abgerundete Turmaline von braungelber Farbe auf.

#### Die Enz unterhalb Pforzheim. Anal. 23 und 16—19.

In die Serie von Niederwasseranalysen vom September 1915 wurde noch eine bei Mühlacker entnommene Probe eingeschaltet. Die bei Pforzheim einmündende Würm, deren Einzugsgebiet bis zum Lias hinaufgeht, hat die durch Vermengung mit dem rückstandsarmen Buntsandstein-Enzwasser eingetretene Verdünnung der Nagold bereits wieder so weit ausgeglichen, daß der Trockenrückstand auf 197,6 mg im l gestiegen ist. Die prozentige Zusammensetzung ist ungefähr dieselbe geblieben, nur das Natrium und die Schwefelsäure zeigen eine bedeutendere Zunahme.

Von nun ab empfängt die Enz Nebenflüsse aus Muschelkalk und Keuper, so daß die Konzentration bei Besigheim auf 332 mg Rückstand pro l gestiegen ist. Immer noch zeigt sich der Einfluß des Buntsandsteins an dem hohen Gehalt an Kieselsäure, der der

Nagold am Magnesium. Die Alkalien und das Chlor haben nur unwesentlich zugenommen, während die Schwefelsäure von 27,9 mg auf 79,8 mg im l gestiegen ist.

Die Schwebstoffführung ist bei Hochwasser ziemlich unbedeutend, und die Verschiebung in der prozentigen Zusammensetzung des Gelösten nicht so sehr ausgesprochen als an der benachbarten Probestelle des Neckars.

### 5. Neckar Klingenberg. Anal. 27—30.

Die Probestelle wurde hierher verlegt, um den nachteiligen Einfluß der Heilbronner Abwässer auszuschalten, und weil eine Seilfähre ein bequemes Befahren des Flusses auch bei höheren Wasserständen ermöglicht. Sie gibt ein ziemlich reines Bild der vereinigten Wässer des Neckars und der Enz, das durch die inzwischen einmündende Zaber, welche die Senke zwischen Stromberg und Heuchelberg entwässert, nur unwesentlich gestört wird. Naturgemäß wirkt die rückstandsärmere Enz verdünnend auf das Neckarwasser ein, so daß der Gehalt an Gelöstem abnimmt.

Die prozentige Zusammensetzung hat sich nach Maßgabe der beiden Komponenten in der Art verändert, daß sämtliche Basen mit Ausnahme der Magnesia eine geringfügige Abnahme zeigen, und daß die Schwefelsäurearmut der Enz nicht nur ein Sinken an der Probestelle Klingenberg, sondern auch eine gleichzeitige Zunahme des Gehalts an Bikarbonationen zur Folge hat.

Hier gibt die Gegenüberstellung der 4 Analysen ein ausgezeichnetes Bild für die Differenzierungen bei Hochwasser und zeigt besonders gut, wie mit der bedeutend zunehmenden Schwebstoffführung die Werte für Kieselsäure und Kali sprunghaft in die Höhe gehen.

### 6. Der Kocher. Anal. 31—34.

Das Einzugsgebiet umfaßt 1989 qkm und wird etwa zur Hälfte von den Böden des Keupers, zu  $\frac{1}{3}$  vom Muschelkalk und endlich zu  $\frac{1}{6}$  vom Jura gebildet.

Von allen untersuchten Flüssen weist der Kocher die höchsten Zahlen für den Rückstand auf, 771,2 mg im l bei dem Niedewasser im September 1915.

Die Ursache hierfür muß in der weiten Verbreitung des Keupers gesehen werden, denn der Jura, der ohnehin sehr zurücktritt, führt, wie schon früher dargetan wurde, verhältnismäßig

rückstandsarme Wässer, und der Muschelkalk kann zur Erklärung auch nicht herangezogen werden, sonst müßte die nachher zu sprechende Jagst noch viel höhere Konzentrationen aufweisen.

Wenn sonst in allen bisher besprochenen Flüssen bei Nieder- und Mittelwasser die halbgebundene Kohlensäure die Schwefelsäure bei weitem überwiegt, so liegen hier die Verhältnisse gerade umgekehrt.

In Analyse 31 wurde die erstaunliche Menge von  $337,9 \text{ mg SO}_4^{''}$  im l entsprechend 41,86 % des Gelösten gefunden. Auf wasserfreien Gips berechnet erhält man  $479 \text{ mg} = 62\%$  des Trockenrückstands. Ähnliche Werte weist auch die Mittelwasseranalyse auf,  $237,9 \text{ mg SO}_4^{''}$  im l entsprechend 37,44 % des Gelösten. Als Lieferanten müssen vor allen Dingen die Gipsmergel des Keupers angesehen werden. Die Menge der Kieselsäure bewegt sich bei niederen Wasserständen innerhalb der normalen Grenzen; das Verhältnis von  $\text{Ca}^{''}$  zu  $\text{Mg}^{''}$  ist etwa 4,8 : 1. Der Gehalt an Natrium und Chlor ist bei Berücksichtigung des Umstandes, daß Salz gewonnen wird, ziemlich gering.

Die geringe Menge Schwebstoffe bei dem Hochwasser vom 4. Dezember 1915 ist unzweifelhaft darauf zurückzuführen, daß die Probe unterhalb einer Stauanlage entnommen wurde. Der Prozentgehalt der Kieselsäure hat außerordentlich zugenommen, ebenso in Verbindung mit dem reichlichen Vorkommen der Keupermergel das Kalium. Die Beteiligung der Schwefelsäure wird bei Hochwasser sehr viel geringer, während gleichzeitig die Menge der halbgebundenen Kohlensäure bedeutend, in diesem Fall etwa auf das Doppelte ansteigt.

Das reichliche Auftreten des facettierten Granats im Kochersand ist, wie schon früher ausgeführt, in Verbindung mit der weiten Verbreitung des Stubensandsteins zu bringen.

### 7. Die Jagst. Anal. 35—38.

Trotzdem sie gerne als der Zwillingsfluß des Kochers bezeichnet wird, weist sie in bezug auf die Mineralführung doch erhebliche Unterschiede auf.

An dem 1837 qkm großen Einzugsgebiet beteiligt sich der Muschelkalk zu reichlich drei Vierteln, der Rest entfällt auf Keuper und Jura. Trotzdem die Wassermengen beinahe mit den gleichzeitig beim Kocher beobachteten übereinstimmen, ist doch der Trockenrückstand durchweg bedeutend geringer. Auch hier zeigt

sich wieder die Erscheinung, daß Gebiete mit vorherrschend hochprozentigen Kalken durchaus nicht die mineralkräftigsten Flüsse liefern.

Auch die Zusammensetzung weicht erheblich von der des Kochers ab. Zunächst ist bemerkenswert ein auch bei niederen Wasserständen bedeutender Kieselsäuregehalt. Das Verhältnis von Ca<sup>++</sup> zu Mg<sup>++</sup> ist etwa 5,5 : 1, Natrium und Chlor sind in geringen, Kalium in normaler Menge vorhanden. Im Gegensatz zum Kocher überwiegt auch bei Niederwasser die halbgebundene Kohlensäure über die Schwefelsäure, die aber immerhin noch eine bedeutende Rolle spielt.

Bei Hochwasser treten auch wieder die gewohnten Veränderungen ein.

### 8. Neckar Gundelsheim. Anal. 39—43.

Diese letzte Probestelle gibt den Ausdruck für die geologische Tätigkeit des Neckars in dem nunmehr auf ca. 12 340 qkm angewachsenen Einzugsgebiet wieder.

Gegenüber der Probestelle Klingenberg macht sich die Einmündung der rückstandsreichen Nebenflüsse Kocher, Jagst, Lein und Sulm in einem Ansteigen der Führungs gelöster Stoffe bemerkbar, bei der Niederwasserserie von 529,6 mg auf 691,2 mg im l. In nicht unerheblichem Maße sind daran die kochsalzreichen Abwässer der Salinen Heilbronn, Jagstfeld und Wimpfen beteiligt. Im übrigen ist natürlich die prozentige Zusammensetzung aus der vereinigten Mineralführung des Hauptflusses und der Nebenflüsse abzuleiten.

Die Hochwasseranalyse No. 43 konnte leider aus Mangel an Material nicht völlig ausgeführt werden. Außerdem ist sie in bezug auf den Trockenrückstand insofern nicht gut zu Vergleichen heranzuziehen, weil sie früher als die Proben bei Heilbronn, Kochendorf und Jagstfeld entnommen wurde und so noch eine beträchtliche Beimengung von konzentrierterem Niederwasser enthält.

### VIII. Die jährliche Gesamtleistung des Neckars in der Zeit vom 25. III. 1915 bis 25. III. 1916, beobachtet an der Probestelle Offenau.

War im vorhergehenden Kapitel versucht worden, an der Hand der Analysenresultate von nach Ort und Zeit passend entnommenen Wasserproben die Art der geologischen Arbeit charak-

teristischer Flüsse festzustellen, so soll im folgenden das Ergebnis einer während eines ganzen Jahres ständig fortgesetzten Beobachtung des Neckars unterhalb der Einmündung der Jagst behandelt werden. Bei der großen Anzahl der hierzu notwendigen Bestimmungen wurde die Analyse auf Feststellung der Schwebstoffe und des Trockenrückstands, sowie der Glühverluste beschränkt.

In Taf. II wurden die Ergebnisse in Form von Kurven niedergelegt. Dargestellt ist

1. die Kurve der sekundlichen Wassermengen, errechnet aus den auf Offenau bezogenen Pegelständen und der von der Ministerialabteilung für Wasserbau herausgegebenen Wassermengenkurve;
2. die Kurve des Trockenrückstands;
3. die Kurve der Schwebstoffe;
4. die Kurve des täglichen Massentransports an gelöstem Material, berechnet aus den für jeden Tag gemittelten Wasser- und Rückstandsmengen.

Von einer ähnlichen Darstellung des Massentransports an Schwebstoffen mußte abgesehen werden, um den bei Hochwasser ohnehin schon verwickelten Verlauf der Kurven nicht noch unübersichtlicher zu machen. Dafür wurden die monatlichen Leistungen in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Niederschlagsverhältnisse in der Beobachtungszeit waren derart, daß nur vier deutlich ausgesprochene Hochwässer eintraten: am 5. April 1915 mit max. 430 cbm sec, am 20. Mai 1915 mit max. 300 cbm sec, am 4. und 10. Dezember 1915 mit je max. 590 cbm sec und endlich am 17. und 20. Februar 1916 mit 730 bzw. 820 cbm sec. Die beiden letzten Hochwässer vom Dezember 1915 und Februar 1916 weisen je zwei Hauptwellen auf, denen in größerem Abstand noch eine weniger bedeutende nachfolgt.

Die größte Wasserführung tritt ein in den niederschlagsreichen Winter- und Frühjahrsmonaten und nimmt im Lauf des Sommers und Herbstes immer mehr ab, um als niedersten Betrag am 30. Oktober 1915 31 cbm sec zu erreichen.

Die Kurve für den Rückstand verhält sich im Steigen und Fallen im großen ganzen wie das Spiegelbild der Wassermengenkurve und läßt die schon früher besprochenen Erscheinungen der Verzögerung der Minima, sowie das Mißverhältnis zwischen Wassermenge und Konzentration erkennen. Der höchste Stand der Kurve mit 746 mg im 1 fällt in die Zeit um Mitte Oktober, also beinahe genau mit der geringsten Wasserführung zusammen. Die geringste

Rückstandsmenge wurde beobachtet bei dem Februar-Hochwasser mit 222 mg im l.

Die Kurve für den Massentransport an Gelöstem verhält sich in ihrem Verlauf durchaus wie die für die Wassermengen, entsprechend der Tatsache, daß die relativ raschen täglichen und wöchentlichen Pegelschwankungen von unmerkbarem Einfluß auf die Konzentration sind. Sie ist daher in allen Teilen ein in verschiedenen Maßstäben überhöhtes Bild der Wassermengenkurve.

Den tiefsten Punkt weist sie am 11. Juli auf, wo aus mir unbekannten Gründen die Wassermenge von 46 cbm sec plötzlich auf 32,5 cbm sec sank. Ein zweites Minimum fällt auf den Tag niedersten Wasserstandes, auf 30. Oktober.

Bei den vier Hochwässern läßt die Kurve sehr deutlich die außerordentliche Zunahme des Massentransports an Gelöstem erkennen. Interessant ist ein Vergleich der beiden bedeutenden Hochwässer vom Dezember 1915 und Februar 1916.

Die erste Welle des ersteren Hochwassers lieferte die höchste Zahl für den Massentransport, entsprechend dem Umstande, daß unmittelbar vorher Niederwasser von bedeutender Konzentration vorhanden war, das in kurzer Zeit ausgeräumt wurde. Die zweite Welle erreichte dieselbe Pegelhöhe, bleibt aber an Leistung zurück, weil die von der ersten herrührende Verdünnung des Flußwassers noch nicht durch nachströmendes Quellwasser überwunden war, und außerdem die Schwebstoffführung und damit die sekundären Lösungsvorgänge geringer waren. Der Einfluß dieses Hochwassers macht sich noch lange Zeit in einer ziemlich bedeutenden Wasserführung und einem Sinken der Rückstandskurve bemerkbar.

Das zweite Hochwasser vom Februar 1916 erreichte in der ersten Welle trotz ihrer 730 cbm sec bei weitem nicht die Leistung wie die geringere des Dezember-Hochwassers, was damit in Verbindung zu bringen ist, daß das in dem Flußschlauch befindliche Wasser eine gegenüber dem ersteren Fall bedeutend geringere Konzentration aufwies. Die zweite Welle mit max. 820 cbm sec übertrifft die erste um ein Weniges.

Die Kurve der Schwebstoffe verhält sich im Steigen und Fallen natürlich durchaus wie die Wassermenge oder Transportkraft. Doch treten auch hier beachtenswerte Differenzierungen auf. So bleibt sie am 11. Dezember 1915 wesentlich hinter der bei der ersten Welle von 4. Dezember erreichten Höhe zurück infolge Erschöpfung des Flußbetts und teilweise auch der Oberfläche des

Einzugsgebiets. Diese energische Ausräumung macht sich auch noch bei dem Februar-Hochwasser 1916 deutlich bemerkbar, so daß trotz bedeutenderer Transportkraft die Menge der Schwebstoffe viel geringer als bei dem Dezember-Hochwasser ist.

Das Verhalten der Kurve legt die Vermutung nahe, daß bei der ersten Welle vom 4. Dezember die während der langen vorhergegangenen Niederwasserperiode reichlich abgelagerten Sinkstoffe den größten Teil der Hochwassersuspension ausmachen, und daß die in kurzen Abständen folgenden übrigen Wellen im wesentlichen Oberflächendetritus des Einzugsgebiets führten. Daß der Massentransport an Schwebstoffen bei Hochwasser unter allen Umständen bedeutender sein muß als bei Niederwasser, versteht sich von selbst. Die Gegensätze sind hierbei jedoch viel größer als bei dem gelösten Material.

Die tägliche Leistung betrug am 30. November 1915, also unmittelbar vor dem Eintritt des Hochwassers, bei etwa 10 mg im 1 und 40 cbm sec ungefähr 34,5 t, am 3./4. Dezember jedoch, nach den gemittelten Wasser- und Schwebstoffmengen berechnet, ca. 22 800 t, also etwa das 660fache, während gleichzeitig der Massentransport an Gelöstem von 2100 t auf 15 700 t, also etwa nur auf das 7,5fache gestiegen war.

Geben so diese Kurven einen guten Einblick in die Zusammenhänge zwischen Wasserführung und gelöstem und schwebendem Material, so ermöglichen sie es auch zugleich, verhältnismäßig genaue Zahlen für den Gesamttransport während der Beobachtungszeit zu errechnen.

Durch Addition der 366 Ordinaten der Kurve für den Massentransport an gelöstem Material wurde so der Betrag von

1 497 000 000 kg,

also rund 1,5 Millionen Tonnen errechnet, der sich in folgender Weise auf die Monate verteilt:

	Tonnen
1915 März (7 Tage) . . . . .	43 550
April . . . . .	179 000
Mai . . . . .	136 000
Juni . . . . .	83 300
Juli . . . . .	85 600
August . . . . .	78 700
September . . . . .	73 830
Oktober . . . . .	85 850
November . . . . .	73 900
Dezember . . . . .	193 300

	Tonnen
1916 Januar . . . . .	159 250
Februar . . . . .	162 250
März (24 T.) . . . . .	142 500

Deutlich ist erkennbar der große Einfluß der Hochwässer in der Zeit vom April bis Mai 1915 und Dezember 1915 bis März 1916, während sich die Monate mit niederem Wasserstand ungefähr auf gleicher Höhe halten.

Legt man für die den Trockenrückstand liefernden Gesteine ein mittleres spezifisches Gewicht von 2,5 zugrunde, so stellen die 1,5 Millionen Tonnen eine Menge von 600 000 cbm oder einen Gesteinswürfel von 84,3 m Kantenlänge dar. Verteilt man dieses Material gleichmäßig auf das gesamte Einzugsgebiet, so erhält man eine ununterbrochene Schicht von 0,048 mm Dicke. Um diesen Betrag hätte sich das Einzugsgebiet, wenn die Schichten gleichzeitig mit der Auslaugung nachsacken würden, rein durch die lösende Wirkung des Wassers während der Beobachtungszeit erniedrigt. Will man die Zahlen reduzieren rein auf anorganische Substanz, so wären jeweils rund ca. 12 % als Glühverlust abzuziehen, und man erhielte so

ca. 1,32 Millionen Tonnen  
bezw. 0,042 mm.

Die Menge der Schwebstoffe bleibt hinter diesen Zahlen ganz erheblich zurück.

Die in derselben Weise ausgeführte Berechnung ergab einen Betrag von

ca. 305 000 t,

die sich in folgender Weise auf die verschiedenen Monate verteilen:

	Tonnen
1915 März (7 Tage) . . . . .	5 800
April . . . . .	73 500
Mai . . . . .	16 800
Juni . . . . .	2 900
Juli . . . . .	2 500
August . . . . .	1 900
September . . . . .	1 600
Oktober . . . . .	1 400
November . . . . .	2 250
Dezember . . . . .	100 300
1916 Januar . . . . .	13 300
Februar . . . . .	66 000
März (25 T.) . . . . .	16 500

Diese Zahlenreihe läßt den ungeheuren Einfluß der Hochwässer auf den Massentransport an schwebendem Material erkennen.

Diese 0,3 Millionen Tonnen stellen nur etwa  $\frac{1}{5}$  des gleichzeitig in gelöster Form Weggefährten dar und würden, in derselben Weise auf das Einzugsgebiet verteilt, eine Schicht von nur 0,009 mm Dicke darstellen. Durch Reduktion auf anorganische Substanz verringern sich die Werte auf 0,264 Millionen Tonnen und 0,008 mm.

Sieht man ab von der Geschiebeführung, die bei niederen Wasserständen fast ganz ruht, bei hohen nicht kontrolliert werden kann, so ergibt sich als jährlicher Abtrag 1,584 Millionen Tonnen oder eine Schichte von 0,050 mm Dicke rein anorganischer Substanz, bezw. auf Trockenrückstand und bei  $110^{\circ}$  getrockneter Schwebstoffe bezogen 1,8 Millionen Tonnen und 0,057 mm.

Das Ausmaß des jährlichen Abtrags ist natürlich in hohem Grade von den Niederschlagsmengen abhängig. Die Zahlen werden größer sein in regenreichen Jahren oder Klimaperioden, und das Verhältnis der beiden Komponenten wird sich zugunsten des Transports an schwebendem Material verschieben.

## **IX. Anhang: Die chemisch-geologischen Vorgänge bei der Bildung des Uracher Wasserfalls.**

Vortrag, gehalten bei der Monatsversammlung des Vereins für vaterländische Naturkunde am 10. Januar 1916.

Seit einigen Semestern befasse ich mich mit der Aufgabe, an der Hand von quantitativen Analysen einen Einblick in die geologische Tätigkeit des Neckars und seiner wichtigsten Nebenflüsse zu gewinnen, und in diesem Zusammenhang erschien es mir wünschenswert, einige Aufschluß über das Verhalten der Calciumsalze zu erlangen.

Diese stehen ja der Menge nach an erster Stelle unter den gelösten Stoffen im Flußwasser, und zwar vorwiegend in der Form des Calciumbikarbonats. Diese Verbindung, zustande gekommen durch die Einwirkung kohlensäurehaltiger Wässer auf Kalk, neigt bekanntlich leicht dazu, wieder in Kalk und Kohlensäure zu zerfallen. Dieser Vorgang vollzieht sich zwar auch im Flußwasser, allein die ungemein wechselnde Beschaffenheit je nach dem geologischen Aufbau des Einzugsgebiets, der Wassermenge, dem Ge-

fälle und etwaigen Verunreinigungen ließen es ratsam erscheinen, derartige Untersuchungen an solchen Gewässern auszuführen, deren Ursprung und Lauf von vornherein einen klaren Einblick in alle diese Verhältnisse gestatten.

So erschien mir gerade der Uracher Wasserfall am geeignetsten. In geradezu vollkommener Weise sind die wichtigsten Punkte des Wasserlaufs auf kleinstem Raume vereinigt und leicht zugänglich, und die mächtigen Kalktuffbildungen lassen erkennen, daß es sich wohl um das bedeutendste Beispiel dieser Art auf der Alb handelt.

Nachdem eine am 9. August vorigen Jahres gemachte Voruntersuchung ergeben hatte, daß nur noch knapp  $\frac{3}{4}$  des im Quellwasser enthaltenen Kalks unterhalb der Falle wieder erschienen, versuchte ich in den Tagen des 28. und 29. August und 22. und 23. Oktober einen genaueren Einblick in die dabei sich abspielenden Vorgänge zu erhalten.

Der im sog. Hinteren Brühl entspringende Bach hat im Lauf der Zeit eine etwa 150 m breite und ebenso tiefe, wagrechte Terrasse von Kalktuff, die sog. „Hochwiese“ gebildet, über deren Rand er zunächst 37 m frei in der Luft, dann noch einige 50 m in zahlreichen kleineren Fällen herabstürzt.

Die Quelle entspringt etwa 140 m von der Kante entfernt inmitten einer Ansammlung von Weißjurablöcken auf der Grenze Weiß γ auf δ. Ihrer Zusammensetzung nach stellt sie eine ziemlich reine Lösung von Calciumbikarbonat dar. Eine quantitative Analyse ergab:

	Temperatur . . . . .	9,1° C
	Trockenrückstand pro Liter .	275,8 mg
In 1 l sind gelöst	SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,9 "
	FeO . . . . .	0,2 "
	Ca O . . . . .	132,5 "
	Mg O . . . . .	4,9 "
	K <sub>2</sub> O . . . . .	2,6 "
	Na <sub>2</sub> O . . . . .	6,2 "

Die Basen sind größtenteils als Bikarbonate gelöst, so daß sich vorfinden

Halbgebundene CO <sub>2</sub> . . . . .	105,6 mg
S O <sub>3</sub> . . . . .	4,8 "
Cl . . . . .	1,6 "

Dazu müssen noch Spuren von Phosphorsäure vorhanden sein, denn der frisch abgesetzte Tuff weist einen geringen Gehalt an Calciumphosphat auf. Freie Kohlensäure war nur in ganz geringen

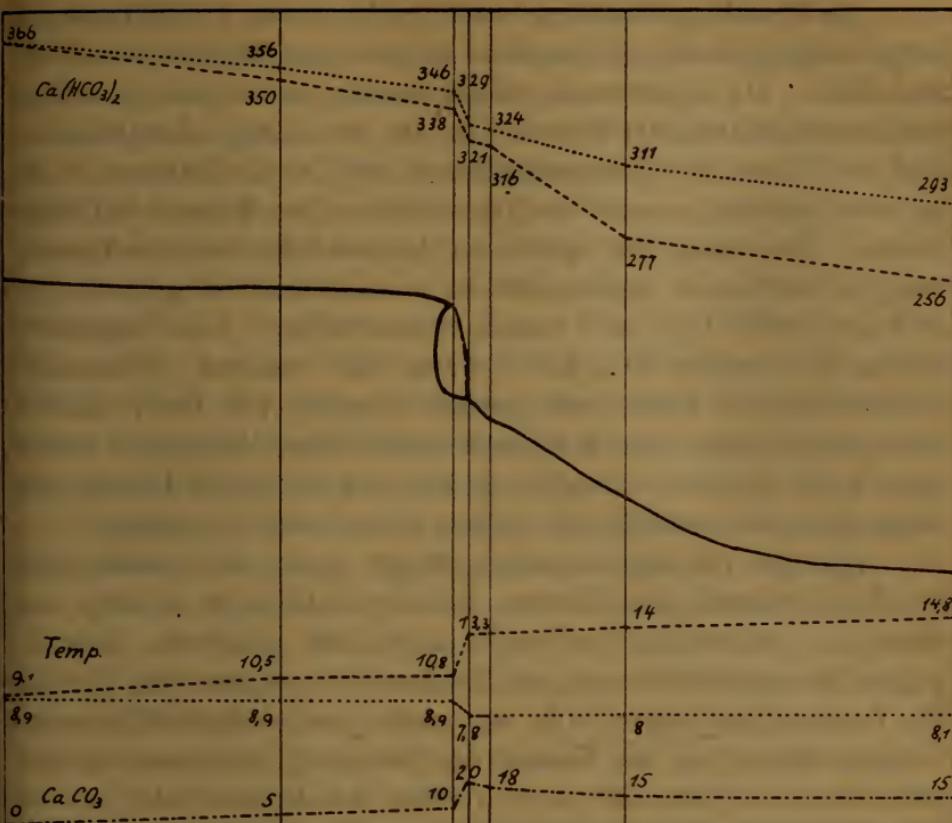
Mengen gelöst, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sie bei der geringen Wassermenge, die ich zu etwa 5 Sekundenlitern bestimmte, ausgiebig Gelegenheit hat, sich beim Durchsinken des Gebirges mit Kalk zu verbinden.

Der Quellbach zerteilte sich früher in mehrere Arme, ist aber jetzt auf den einen, der den Fall speist, zusammengezogen. Nur bei Schneeschmelze, wenn der Wasserschwall die ganze Hochwiese zu überschwemmen droht, werden die alten Läufe wieder geöffnet.

Der Bach hat sich im Laufe der Zeit eine über den fast senkrechten Absturz der Hochwiese überhängende Tuffrinne geschaffen, die, üppig mit Moosen bewachsen, sich ständig weiter hinaus und zugleich schräg nach unten baut. Die Nase hängt heute schon immerhin 5 m über, und da der vorn herabhängende Moosbart alles Wasser abfängt und so das Wachsen von Tuff an der Unterseite der Rinne unmöglich macht, dürfte sie wohl eines Tages abbrechen. Allerdings besitzt der Tuff eine erhebliche Festigkeit.

Das herabgestürzte Wasser eilt in zahlreichen kleinen Fällen über moosbewachsene Tuffelsen hinab und benützt meist hohlkehlenförmige Rinnen, ohne viel mit den Moosen in Berührung zu kommen. Das Gefälle wird unterhalb der Bank geringer, und es bilden sich mehr und mehr kleine wassergefüllte Becken. Der Tuff hat hier vorwiegend einen konzentrisch-schaligen Bau.

Über den Gang der Untersuchung möchte ich kurz folgendes bemerken. Bei der leichten Veränderlichkeit der in Frage kommenden Bestandteile freie Kohlensäure, Calciumbikarbonat und Calciumkarbonat erschien mir ein Transport der Wasserproben nach Stuttgart und Untersuchung im chemischen Laboratorium nicht statthaft, und meine Beobachtungen haben dies auch vollauf bestätigt. Die Bestimmungen wurden daher an Ort und Stelle maßanalytisch ausgeführt, und die so erhaltenen Ergebnisse tunlichst nachträglich gewichtsanalytisch geprüft. Das gegenüber der Menge des Calciumbikarbonats sehr zurücktretende Magnesiumbikarbonat nimmt infolge seiner größeren Beständigkeit nur verschwindenden Anteil an der Tuffbildung, so daß die maßanalytisch bestimmten Veränderungen im Bikarbonat rein auf Calcium bezogen werden können. Ich werde später bei der Besprechung einer Wasser- und Tuffanalyse unterhalb der Fälle darauf zurückkommen. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen vom 28. August und 22. Oktober habe ich im oberen Bild der Fig. 2 in Form von Kurven niedergelegt.



Uracher Wasserfall.

Kurven für  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  u Temperatur.

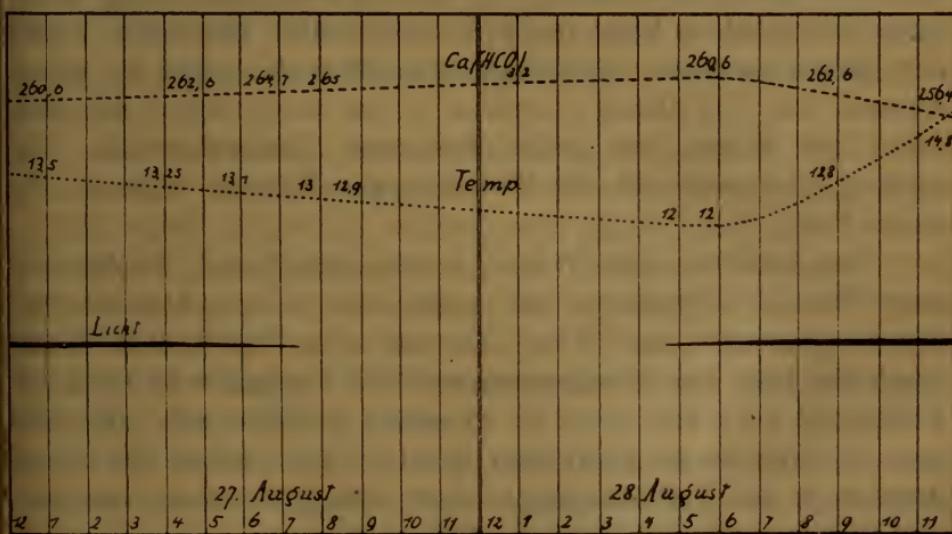
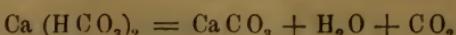


Fig. 2.

Als Grundlage dient ein nach der Flurkarte 1 : 2500 gezeichnetes Längsprofil des Wasserfalls in gleichem Maßstab für Länge und Höhe. Als Abszissen der Kurvenpunkte dienen die jeweiligen Horizontalabstände der Probestellen von der Quelle. Als Ordinaten sind die Werte für Calciumbikarbonat und Calciumkarbonat in mg pro l aufgetragen, ebenso die Temperaturen des Wassers in Graden Celsius. Der Gehalt der Quelle an Mineralstoffen und die Wassermengen wurden in beiden Fällen übereinstimmend gefunden zu 366 mg  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  im 1 und 5 Sekundenliter. Die Temperatur betrug im zweiten Fall  $8,9^\circ\text{C}$ , also  $0,2^\circ$  weniger. Bei beiden Untersuchungen waren sehr geringe Mengen von freier Kohlensäure nachweisbar, und dementsprechend müssen Karbonate fehlen, denn beide schließen einander in ein und derselben Lösung aus. Betrachten wir zunächst die untere Kurve vom 28. August.

Die von vornherein geringe Menge freier Kohlensäure geht bei der Berührung des Wassers mit der Luft rasch verloren, und schon an der ersten Probestelle zeigt sich alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein als ein Zeichen des beginnenden Zerfalls des Calciumbikarbonats. Das so entstandene einfach kohlensaure Calcium bleibt bis zur Grenze der Sättigung im Wasser gelöst; was darüber ist, scheidet sich in Form von Kalktuff ab. An der nächsten Probestelle ist der Bikarbonatgehalt bereits um 28 mg gesunken, der Karbonatgehalt auf 10 mg gestiegen. Von den 28 mg wurden etwa 17 mg zur Bildung von in Lösung bleibendem Calciumkarbonat verbraucht, und nur der Rest, also 11 mg haben ihren Kalkgehalt in Form von Tuff abgeschieden. Das rasche Fallen der Bikarbonatkurve im Anfang entspricht also nicht in vollem Ausmaß der Tuffbildung, sondern ist im wesentlichen ein Ausdruck der Bildung von gelöst bleibendem Calciumkarbonat. Besonders interessant ist das Verhalten des Wassers während des freien Falls.

Das herabstürzende Wasser wurde mittels eines Trichters in einer Flasche aufgefangen und zeigt eine weitere Abnahme des Bikarbonatgehalts um 17 mg. Da nun aber während der Reise durch die Luft eine Abscheidung von Tuff unmöglich ist, muß der Kalkgehalt oben und unten im gesamten derselbe sein. Es muß also der Verlust an Bikarbonat Hand in Hand gehen mit einem Anwachsen des Karbonatgehalts, und zwar in solchen Gewichtsverhältnissen, wie sie durch die Gleichung



festgelegt sind, d. h. 162 Teile doppeltkohlensaurer Kalk müssen liefern 100 Teile einfach-kohlensauren Kalk. In der Tat entspricht der Abnahme des Bikarbonatgehalts um 17 mg im l eine Zunahme des Karbonatgehalts um 10 mg, also sehr nahe der theoretischen Menge. Als Ursache für diese weitgehende Veränderung kann lediglich die ausgiebige Durchlüftung des Wassers angesehen werden, denn es zerteilt sich während des Falls in Tropfen und entwickelt so eine große Oberfläche. Die Verdunstung kann bei der kurzen Fallzeit kaum in Betracht kommen. Zugleich vollzieht sich die Oxydation des im Wasser enthaltenen Ferrobikarbonats bzw. Sulfats, denn die Felsen in unmittelbarer Nähe des Falls sind mit einer rostgelben, schleimigen Schicht von Eisenoxydhydrat überzogen. Behandelt man im Reagenzglas eine Probe des Überzugs mit verdünnter Salzsäure, so geht das Eisen in Lösung und es hinterbleibt ein grüner Algenfilz, in welchen es eingelagert war.

In bezug auf den Gehalt an Calciumkarbonat scheint das Wasser an dieser Stelle übersättigt zu sein, denn er geht von 20 mg im l rasch auf 15 mg herunter, um sich dann dauernd auf dieser Höhe zu halten. Von hier ab entspricht auch der Verlauf der Bikarbonatkurve in vollem Ausmaß der Kalkabscheidung.

Die Strecke vom Hauptfall bis zu der Bank hat an der Tuffbildung weitaus den größten Anteil, wie das rasche Abfallen der Kurve zeigt. Von hier ab nimmt die Menge des gelösten Kalks langsamer ab, um bei der letzten Probestelle den Wert von 256 mg Calciumbikarbonat und 15 mg Calciumkarbonat zu erreichen. Dies sind noch 76,5 % der im Quellwasser gelösten Kalkmenge; d. h. 23,5 % sind in Form von Kalktuff unterwegs abgeschieden worden.

An der letzten Probestelle hat jedoch dieser Prozeß noch keineswegs sein Ende gefunden. Die Untersuchung konnte deshalb nicht weiter ausgeführt werden, weil gleich unterhalb von rechts ein kleiner Zufluß einmündet, der das Wasser an Calciumbikarbonat wieder bereichert. Das Bachbett ist noch reichlich mit Kalksinter ausgekleidet, und es hat sich an einer Stelle ein 4 m hoher Wasserfall mit überhängender Tuffrinne, gewissermaßen ein verkleinertes Bild des Hauptfalls, gebildet.

Der Verlauf der Kurve für Calciumbikarbonat zeigt, trotzdem sie nur durch wenige Punkte festgelegt wurde, eine so auffällige Übereinstimmung mit dem Profil, daß die Annahme berechtigt ist, der Durchlüftung, die ja eine Funktion des Gefälls

ist, die Hauptrolle bei der Spaltung des Calciumbikarbonatmoleküls zuzumessen.

Auch die Kurve, die die Ergebnisse vom 22. Oktober enthält, verläuft ganz ähnlich, bleibt aber mit allen ihren Teilen erheblich über der ersteren. Konzentration des Quellwassers, Wassermenge, Grad der Durchlüftung, Untersuchungsmethoden waren für beide Fälle dieselben. Das beträchtliche Sinken der Kalkabscheidung kann nur mit einem Faktor in Verbindung gebracht werden, den ich bisher nicht berücksichtigte, nämlich mit der Temperatur. Die erste Untersuchung wurde ausgeführt bei einer Lufttemperatur von 22° C. Das Wasser erfuhr dementsprechend eine ständige Erwärmung von 9,1° auf 14,8°. Bei der zweiten herrschte eine Lufttemperatur von nur 8,7°, so daß die Temperatur des Wassers stets unter der der Quelle bleiben mußte.

Es muß also die Temperatur von wesentlichem Einfluß auf die Kalkabscheidung sein, in der Art, daß hohe den Zerfall des Bikarbonats infolge geringerer Löslichkeit der Kohlensäure begünstigt, während niedere Temperatur das Gegenteil bewirkt.

Der Unterschied ist in diesen beiden Fällen sehr beträchtlich. Die Temperaturdifferenz des unten abfließenden Wassers von 6,7° C hat ein Sinken der Kalkabscheidung von 23,5 % auf 13,4 %, also nahezu die Hälfte zur Folge. Die Werte für Calciumkarbonat waren in beiden Fällen so wenig verschieden, daß ich sie in derselben Kurve darstellen konnte. Die Bikarbonatkurve der zweiten Untersuchung verhält sich an der Strecke des freien Falls ganz ähnlich wie die zuerst besprochene. Es dürfte sich dies so erklären, daß gegenüber der innigen Durchlüftung an dieser Stelle die leichtere Löslichkeit der Kohlensäure in dem kühleren Wasser von untergeordneter Bedeutung ist.

Eine an der letzten Probestelle entnommene Wasserprobe ergab bei der Gewichtsanalyse, daß wohl der Kalkgehalt in Übereinstimmung mit den maßanalytisch gefundenen Werten um 23,5 % abgenommen hatte, daß aber die gesamte im Quellwasser enthaltene Magnesia wieder erschien. Dieses Ergebnis berührt insofern etwas merkwürdig, als man zu der Annahme geneigt wäre, die Magnesia würde bei dem Prozeß der Tuffbildung in Form des schwerlöslichen Dolomits ausfallen. Allein eine Analyse des frisch abgesetzten Tuffs ergab in Übereinstimmung mit der Wasseranalyse, daß sich neben 2,9 % organischer und salzsäureunlöslicher Substanz 94,1 %

Calciumkarbonat und eine dagegen ganz verschwindende Menge von 0,09 % Magnesiumkarbonat abgeschieden hatten.

Es sind aber zahlreiche derartige Fälle bekannt und ich möchte Ihnen einen besonders interessanten anführen, den ich einer Mitteilung von Herrn Dr. HUNDESHAGEN verdanke. Dieser untersuchte das Wasser des Kiwusees in Deutsch-Ostafrika, sowie den von diesem Wasser abgeschiedenen Sinter. Die Zusammensetzung dieses Wassers weicht zwar von der unserer Süßwässer ganz erheblich ab.

In einem Liter des Wassers fanden sich 0,65 g Natriumbikarbonat, 0,73 g Magnesiumbikarbonat und nur 0,032 g Calciumbikarbonat; also ein Verhältnis von 1 Molekül Calciumkarbonat zu 25 Molekülen Magnesiumkarbonat. Der von diesem Wasser abgeschiedene Sinter enthält dagegen auf 1 Molekül Calciumkarbonat nur 0,6 Moleküle Magnesiumkarbonat. Das Verhältnis hat sich von 1 : 25 im Wasser in 1 : 0,6 im Sinter verwandelt. Trotzdem die Sinterbildung in einer wahren Magnesiumlauge vor sich geht, hat dieser gegenüber einem normalen Dolomit fast den doppelten Überschuß an Kalk.

Um wieder auf unseren Wasserfall zurückzukommen, zeigt sich, daß die Strecke vom Fall bis zu der Bank den größten Anteil an der Tuffbildung nimmt. Es dürfte dies wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Kalkabscheidung im konzentrierteren Wasser leichter vonstatten geht, und daß gerade dadurch dieser obere Teil sein starkes Gefäß und damit eine kräftige Durchlüftung sich erhält.

Nun sind aber die Tuffelsen dieser Strecke besonders üppig mit Moosen bewachsen, und man hat diesen Pflanzen stets einen erheblichen Anteil an der Spaltung des Calciumbikarbonats und damit der Tuffbildung beigemessen. Es kann ja keinem Zweifel unterliegen, daß diese Moose, soweit sie vom Wasser benetzt werden, sich der durch den Zerfall des Bikarbonats freigewordenen Kohlensäure zur Bildung ihrer Assimilate bedienen. Jeder Faktor aber, der imstande ist, Kohlensäure dem Wasser zu entziehen, begünstigt die Ausscheidung von Kalk.

Es schien mir nun wissenswert, festzustellen, inwiefern die Assimilationstätigkeit der Moose im vorliegenden Fall die Tuffbildung beeinflußt.

Zu diesem Zweck wurde die Entnahme an der letzten Probestelle die Nacht hindurch fortgesetzt, und die Wasserproben durch Einstellen in den Quellbach bis zur Untersuchung am nächsten

Morgen kühl gehalten, um nachträglichen Veränderungen möglichst vorzubeugen.

Wenn nun die Moose durch Assimilation und damit durch Entzug von Kohlensäure die Tuffbildung wesentlich begünstigten, so müßte während der Nacht, wo die Assimilation völlig ruht, der Kalkgehalt des unten abfließenden Wassers steigen, d. h. weniger Tuff abgeschieden werden.

Im unteren Bild der Fig. 2 sind die Ergebnisse in Form von Kurven dargestellt. Die Abszissen sind gebildet durch die Stunden, als Ordinaten sind die Werte für Calciumbikarbonat, sowie die Wassertemperatur eingetragen.

Man erkennt auf den ersten Blick, daß tatsächlich die Kalkabscheidung während der Nacht gesunken, oder, was gleichbedeutend ist, der Kalkgehalt des Wassers gestiegen ist, und zwar maximal um etwa 5 %, von 260,6 mg am 27. August 12 Uhr mittags auf 269,6 mg. Diese Tatsache scheint zunächst entschieden für eine erhebliche Mitwirkung der Moose zu sprechen. Allein ein Vergleich mit der Helligkeit, die ich in Form von Linien verschiedener Stärke darzustellen versuchte, zeigt, daß gerade an den kritischen Stellen, beim Übergang von Hell zu Dunkel und umgekehrt, die Kurve keinen plötzlichen Knick erkennen läßt, der auf Ausschaltung oder Einschaltung der Assimilation schließen ließe. Sie steigt von den Nachmittagsstunden stetig an bis zum frühen Morgen, hält sich dort trotz einsetzender Helligkeit noch volle 2 Stunden auf der Höhe und fällt dann allerdings rasch ab.

Man könnte einwenden, die kritischen Punkte erlitten eine Verzögerung, bedingt durch die zum Durchfließen der Strecke nötige Zeit; allein eine Beobachtung an Ort und Stelle läßt sofort erkennen, daß die gesamte Fließzeit, sehr hoch gerechnet, nur wenige Minuten betragen kann. Das Verhalten der Kurve erklärt sich leicht, wenn man sie zusammen mit der Temperaturkurve betrachtet. Beide verhalten sich durchaus wie Bild und Spiegelbild. Da ich aber schon vorher dargetan habe, daß die Temperatur des Wassers, abhängig von der der Luft, einen erheblichen Einfluß auf die Kalkabscheidung besitzt, glaube ich mich zu der Annahme berechtigt, daß der Verlauf der Kurve wesentlich bedingt ist durch die während der Nacht sinkende Wasserwärme. Entsprach bei den Bestimmungen, die in Abb. 1 niedergelegt wurden, einem Sinken der Temperatur um  $6,7^{\circ}$  ein Sinken der Kalkabschei-

dung um 37,0 mg pro l, so haben wir hier als entsprechende Zahlen 1,5° und 9,0 mg, also auch wieder auf 1° C etwa 6 mg Ca ( $\text{HCO}_3$ )<sub>2</sub>.

Der Tatsache entsprechend, daß die frühen Morgenstunden die kühlsten sind, weist auch die Kurve eben um diese Zeit ihren höchsten Stand auf, und das rasche Abfallen ist nur ein Ausdruck dafür, daß infolge Wetterumschlags der Morgen sehr rasch warm und nachher der Tag gewittrig wurde.

Nach alledem darf somit im vorliegenden Fall der Einfluß der Assimilationstätigkeit der Moose als so gering erachtet werden, daß er in den durch die Temperaturdifferenzen bewirkten Veränderungen unbemerkt untergeht. Sie kann andererseits eine große Rolle spielen bei Gewässern, die vermöge ihrer Gefällsverhältnisse in nur geringem Grade durchlüftet werden, so daß die untergetauchten Pflanzen mit der im Wasser gelösten freien Kohlensäure nicht auskommen und selbständig das Calciumbikarbonatmolekül sprengen.

Die Moose spielen insofern eine Rolle, als sie das Wasser infolge großer Oberflächenentwicklung in ausgiebige Berührung mit der Luft bringen und die Verdunstung unterstützen. Außerdem lagert sich in die Polster der ausgeschiedene Kalk ein, während die Pflanzen an der Spitze weiterwachsen.

So weist der Tuff an den oberen Teilen der Fäße eine unregelmäßig schwammige Struktur auf. Der untere Abschnitt erlaubt infolge seines langsameren Wachstums die Ansiedelung von höheren Gewächsen, so daß die Moose zurücktreten. Der Tuff ist hier vorwiegend konzentrisch-schalig gebaut.

Um kurz zusammenzufassen, erscheint also die Tuffbildung in erster Linie abhängig von einer reichlichen Durchlüftung des Wassers. Begünstigt wird sie durch hohe Konzentration des Calciumbikarbonats, durch hohe Lufttemperatur und Verdunstung. Zweifellos hat auch der Luftdruck einen Einfluß insofern, als bei geringem die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser abnimmt. Die Tätigkeit der Moose erstreckt sich im wesentlichen darauf, daß sie die Durchlüftung und Verdunstung unterstützen und das Gerüst für den sich abscheidenden Kalk bilden.

Die Wassermenge betrug bei der Untersuchung am 28. August etwa 5 Sekundenliter. Daraus berechnet sich der tägliche Zuwachs auf 27,7 kg oder, in anderem Maße ausgedrückt, auf einen Kalk-

tuffwürfel von 28 cm Kantenlänge. Diese zunächst ziemlich groß erscheinende Menge gäbe, in einem 2 m breiten Streifen auf der Strecke vom Fall bis zur letzten Probestelle gleichmäßig aufgetragen, eine Schicht von nur 0,065 mm Dicke.

Trotzdem das Wachstum des Tuffes von zahlreichen Bedingungen abhängig ist, wäre es doch möglich, auf Grund einer stetig fortgesetzten Untersuchung eine annähernd genaue Zahl für den jährlichen Zuwachs zu errechnen. Auf Grund dieser Zahl und des Volumens der Tuffmasse auf das Alter der Ablagerung zu schließen, erscheint mir als ein etwas gewagtes Unternehmen. Man hat keine Anhaltspunkte, wie es sich in früheren Zeiten mit der Wassermenge, Konzentration, Temperatur usw. verhielt, und gerade die Durchlüftung muß infolge ihrer Abhängigkeit vom topographischen Bild des Falles in früheren Zeiten wesentlich anders gewesen sein als heute.

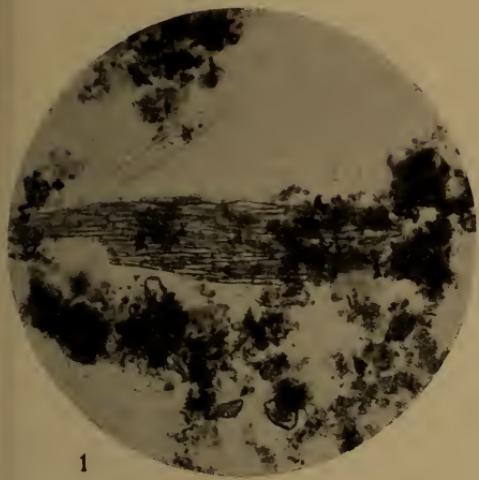
Immerhin werde ich es mir zur Aufgabe machen, die Untersuchung bei den verschiedensten klimatischen Verhältnissen weiterzuführen, um so mehr, als sich gerade hier Wissenschaft und Naturgenuss aufs glücklichste vereinigen.

### Literaturverzeichnis.

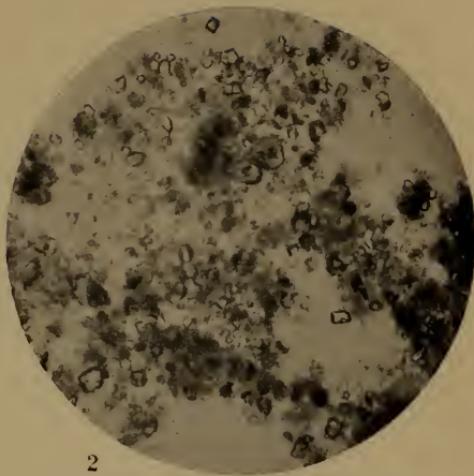
- Autenrieth, W.: Quantitative chemische Analyse. 2. Aufl. Tübingen 1908.
- Bischof, G.: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bonn 1847.
- Egger, E.: Beiträge zur hydrochemischen Untersuchung des Rheins und seiner hauptsächlichsten Nebenflüsse. Notizblatt des Vereins für Erdkunde und der Groß. geologischen Landesanstalt zu Darmstadt für das Jahr 1908. IV. Folge. 29. Heft.
- Hundeshagen, F.: Analyse einiger ostafrikanischer Wässer. Zeitschrift für öffentliche Chemie. Heft 11. Jahrg. 1909.
- Kayser, Em.: Lehrbuch der allgemeinen Geologie. 4. Aufl. Stuttgart 1912.
- Ohlmüller u. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910.
- Regelmann, C.: Die Quellwasser Württembergs. Ein Beitrag zu ihrer Kenntnis. Württemberg. Jahrbücher. 1872. II. Teil.
- Sauer, Ad.: Die Verunreinigung des Neckars durch die chemische Fabrik Wohlgelegen-Heilbronn, vom geologischen Standpunkt beleuchtet. Gutachten.
- Erläuterungen zu Blatt Neckargemünd. Geolog. Spezialkarte des Groß. Baden. No. 32. Heidelberg 1898.
- Tiemann-Gärtner, Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. Braunschweig 1895.
- Verwaltungsbericht der K. Württ. Ministerialabteilung für Wasserbau. 1893/95.

### **Erklärung zu Tafel I.**

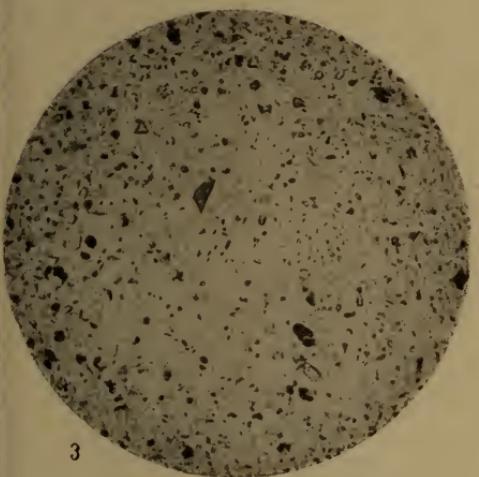
- Fig. 1. Niederwassersuspension der Nagold bei Dill-Weißenstein. Vergr. 50fach.  
„ 2. Niederwassersuspension des Neckars bei Plochingen mit ausgeschiedenen  
Calcitrhomboedern. Vergr. 125fach.  
„ 3. Hochwassersuspension des Neckars bei Besigheim. Vergr. 30fach.  
„ 4. Dieselbe Suspension, in Fraktionen zerlegt. Vergr. 30fach.  
„ 5. Schwergemengteile aus Neckarschlick bei Untertürkheim. Vergr. 28fach.  
„ 6. Facettierte Granaten aus Kocherschlick bei Kochendorf. Vergr. 38fach.



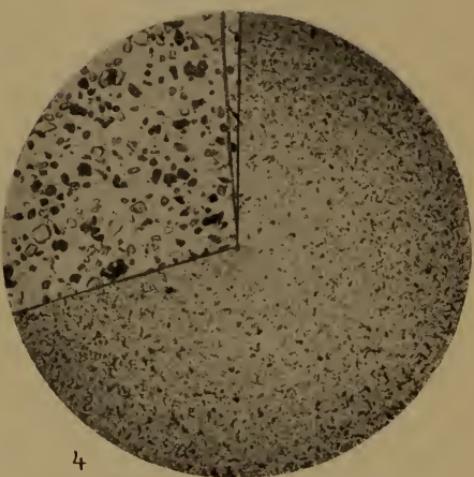
1



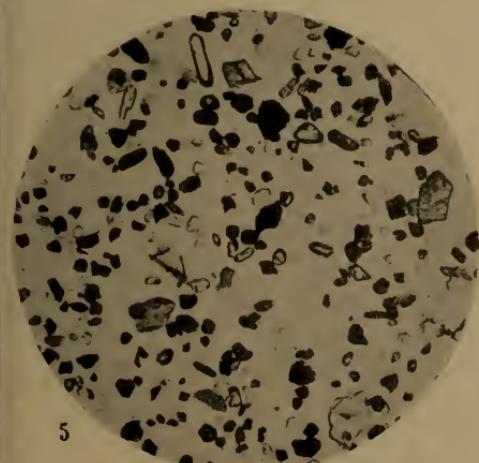
2



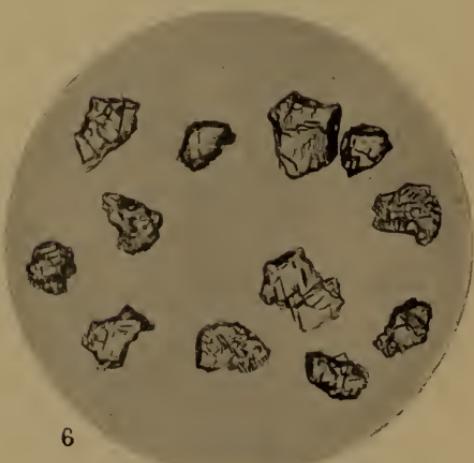
3



4



5



6

