UEBER DEN GEBRAUCH VON STICKSTOFF- BESTIMMUNGEN IN DER HYDROGRAPHIE

VON
MARTIN KNUDSEN

IN der alten sehr verwirrten Auffassung über die im Meerwasser gelöste Luftmenge wurde von dem Chemiker der deutschen Pomerania-Expeditionen Dr. OSCAR JACOBSEN Ordnung und Klarheit gebracht. Die wichtigsten Resultate seiner Untersuchungen fasst Dr. JACOBSEN in folgendem Satze zusammen, „dass die Summe von Sauerstoff und Stickstoff in der Tiefe nahezu derjenigen Menge dieser Gase gleich ist, welche das Wasser bei seiner wirklichen Tiefentemperatur an der Meeresoberfläche aus der Atmosphäre aufnehmen würde, weniger der etwa verbrauchten Sauerstoffmenge“.

Aus diesem Satze folgert Dr. JACOBSEN weiter, „dass das Meerwasser in der Tiefe sich mit nahezu derselben Temperatur, welche es dort besitzt, an der Oberfläche befunden und hier mit den atmosphärischen Gasen gesättigt haben muss“. (Ueber die Luft des Meerwassers; von OSCAR JACOBSEN. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Band CLXVII, 1873, Seite 22.)

Seitdem Dr. JACOBSEN diesen für die Hydrographie so überaus wichtigen Aufsatz veröffentlichte, ist eine sehr grosse Anzahl von Analysen der im Meerwasser enthaltenen Luft angestellt worden. Diese Analysen haben die beiden von Dr. JACOBSEN aufgestellten Sätze der Hauptsache nach bestätigt. Weitere Folgerungen, die richtig oder falsch sein mögen, sind nachher von verschiedenen Autoren gezogen worden, und bei dem heutigen Standpunkt der hydrographischen Wissenschaft kann man folgende 3 Regeln als die bei hydrographischen Untersuchungen wirklich gebrauchten aufstellen:

Nr. 1. Aus der Menge von Stickstoff in einer Wasserprobe aus der Tiefe bestimmt man die Temperatur, bei welcher die Wasserprobe mit dem vorhandenen Stickstoffgehalt eben gesättigt sein wird (Sättigungstemperatur T°).

Nr. 2. Diese Temperatur kann man als die Absorptionstemperatur betrachten, d. h. die Temperatur des Wassers, als es das letzte Mal die Oberfläche verliess.

Nr. 3. Der Unterschied zwischen der Absorptionstemperatur und der Temperatur des Wassers in der Tiefe giebt an, wie viel das Wasser, seitdem es die Oberfläche verliess, abgekühlt oder erwärmt worden ist.

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich mich mit der Gültigkeit dieser Regeln beschäftigt und gefunden, dass die beiden letzten Schlussfolgerungen, Nr. 2 und 3, falsch sind (Den danske Ingolfexpedition — Første Bind, 2 — Hydrografi af Martin Knudsen, 1898, Seite 141; englische Uebersetzung). Man sieht leicht, dass die mit Nr. 3 bezeichnete Regel eine einfache logische Folgerung aus Nr. 2 ist, und daher braucht man nur diese zu untersuchen.

Durch eine Reihe von Stickstoffbestimmungen in dem Oberflächenwasser habe ich gezeigt, dass die Temperatur des Oberflächenwassers von der Sättigungstemperatur sehr verschieden sein kann. Die in der Tiefe vorgefundenen Differenzen zwischen den vorhandenen Temperaturen und den Sättigungstemperaturen sind von derselben Grössenordnung wie die entsprechenden Differenzen, die in dem Oberflächenwasser vorhanden sind, und daraus geht sogleich hervor, dass man aus einer in der Tiefe gefundenen Stickstoffmenge sehr wenig oder gar nichts über die Erwärmung oder Abkühlung des Wassers, seitdem es die Oberfläche verliess, schliessen kann. Dieses Resultat ist allerdings aus den von mir ausgeführten Luftanalysen und durch Verwendung von Hambergs Tabellen gewonnen. Die Resultate kontrollieren sich jedoch gegenseitig so gut, dass sie kaum bezweifelt werden können.

Sollte die angeführte Regel richtig sein, so wäre erforderlich, 1) dass das Wasser, wenn es von der Oberfläche hinuntertaucht, eben mit Stickstoff gesättigt wäre, 2) dass die Temperatur des Wassers in der Tiefe geändert werden könnte, ohne dass eine entsprechende Änderung des Stickstoffgehaltes stattfände. Wir wollen nun annehmen, dass die erste Forderung erfüllt ist, und die zweite näher untersuchen.

Die wichtigsten Vorgänge, bei welchen die Temperatur in der Tiefe geändert werden kann, sind 1) Mischung von Wasserschichten mit verschiedenen Temperaturen, 2) Wärmeleitung von wärmeren zu kälteren Wasserschichten, und 3) Strahlung.

1) In einem Mischwasser hat die Bestimmung der sog. Absorptionstemperatur nur dann einen Sinn, wenn man in Bezug auf Temperatur, Salzgehalt und Stickstoffgehalt des einen der beiden Komponenten etwas weiss. Dies wird aber nicht häufig der Fall sein, und viele ausgeführten Bestimmungen der Absorptionstemperatur sind daher für den genannten Zweck wertlos.

2) Nehmen wir an, dass eine Wasserschicht durch Berührung mit einer anderen z. B. wärmeren Schicht ihre Temperatur ändert, und dass die beiden Wasserschichten ursprünglich mit Stickstoff gesättigt waren, so wird die Wärmeleitung von einer Diffusion des Stickstoffs begleitet sein. Die beiden Vorgänge, Wärmeleitung und Diffusion, gehorchen den nämlichen Gesetzen, indem eine Temperaturdifferenz einem Unterschied in Druck oder Spannung (Tension) des Stickstoffs entspricht. Wir werden nun voraussetzen, dass die Wärmeleitung unter solchen Umständen geschieht, dass keine Konvektionsströmungen erzeugt werden. Nehmen wir an, dass eine Wasserschicht sich oberhalb einer anderen mit dem nämlichen Salzgehalt, aber niedrigerer Temperatur befindet, und dass die beiden Wasserschichten eben mit Stickstoff gesättigt sind. Nach Verlauf einiger Zeit wird sich die Temperatur in einem gewissen Abstand von der Grenzfläche geändert haben. Durch diese Temperaturänderung wird die Tension des Stickstoffs im unteren Teil der oberen Schicht vermindert und im oberen Teil der unteren Schicht vermehrt worden sein. Diese Tensionsänderungen, die Mangel an Sättigung und Uebersättigung bedeuten, werden eine Diffusion hervorrufen, die das Gleichgewicht wieder herzustellen sucht. Durch die Wärmeleitung wird also sowohl eine übersättigte Wasserschicht als eine nicht vollständig gesättigte Wasserschicht gebildet. Wie viel die Diffusion die Uebersättigung und den Mangel an Sättigung vermindern wird, lässt sich kaum ausrechnen, weil die Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeiten so unvollständig sind. Die Diffusion des Stickstoffs scheint allerdings eine so geringe Geschwindigkeit zu haben, dass man in diesem Zusammenhang davon absehen kann.

Setzen wir beispielsweise die Temperaturdifferenz der beiden Wasserschichten gleich 6° , so wird im Laufe von 24 Stunden so viel Wärme durch die Grenzfläche strömen, dass sie die Temperatur, bis in eine Tiefe von 40 cm. von der Grenzfläche aus gerechnet, um 1° steigern könnte, vorausgesetzt, dass die ganze Wärmemenge in einer solchen Schicht gleichmässig verteilt würde. Im Laufe des nächsten Monats wird die durchgeströmte Wärmemenge gross genug sein um eine Wasserschicht von 180 cm. Dicke gleichmässig um 1° zu erwärmen, und nach Verlauf von längerer Zeit wird die Wärmeströmung äusserst langsam sein, weil die Temperatur sich dann mit der Tiefe wenig schnell ändert. Nach Verlauf eines Monats wird der Betrag der Temperaturänderung pr. Centimeter, wo sie eben am grössten ist, gleich 0.03° sein, d. h. 3° pr. Meter, und eine so grosse Variation ist wohl noch nicht im offenen Meere angetroffen. Im Kattegatt können noch schnellere Variationen vorkommen; ich habe z. B. mit meinem elektrischen Thermometer 0.19° pr. Centimeter gemessen. Im Kattegatt wird also die Wärmeleitung eine grosse Rolle spielen können. Die

Wasserströmungen und die Mischungsprozesse sind jedoch dort so lebhaft, dass man so gut wie immer mit Mischwasser zu tun hat.

Wir haben gesehen, dass im offenen Meere durch Wärmeleitung allein sogar in grösseren Zeiträumen nur verhältnismässig dünne Wasserschichten eine beträchtliche Temperaturänderung erleiden können. Nun ist es sehr wohl denkbar, dass das Wasser in einer solchen dünnen Schicht nach einer Stelle hin strömt, sich dort ansammelt und eine Wasserschicht von bedeutender Dicke bildet. Man kann sich doch kaum vorstellen, dass Strömungen in einer so dünnen Schicht vorkommen können, ohne von Mischungsprozessen begleitet zu sein, und in dieser Weise wird also die durch die Wärmeleitung hervorgebrachte Uebersättigung oder der Mangel an Sättigung mit Stickstoff wieder vermindert.

3) Eine beträchtliche Temperaturänderung durch Strahlung im Wasser unter der Oberflächenschichte kann nur durch Erwärmung unter Einfluss der direkten Sonnenstrahlung erfolgen. Die Strahlen, die viel Wärme mit sich bringen, werden nur wenig tief ins Wasser hineindringen, und daher wird die von den Sonnenstrahlen hervorgerufene Erwärmung sich auf eine dünne Schicht beschränken. Ebenso wie bei der Wärmeleitung werden also Horizontalströmungen entstehen müssen, um eine Schicht von beträchtlicher Dicke zu bilden, und diese Strömungen werden wahrscheinlich von Mischungsprozessen begleitet sein, die wieder den Sättigungsgrad des Stickstoffs ändern.

Wir sehen also, dass Uebersättigung und Mangel an Sättigung mit Stickstoff wohl in der Tiefe entstehen können, dass aber die so geänderten Wassermassen keine grossen Dimensionen annehmen können. Findet man in der Tiefe beträchtliche Uebersättigung oder Mangel an Sättigung, wird es also keineswegs gerechtfertigt sein zu schliessen, dass das Wasser, seitdem es die Oberfläche verliess, seine Temperatur geändert hat. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass das Wasser in übersättigtem oder nicht gesättigtem Zustande die Oberfläche verlassen hat, und dass vielleicht der Sättigungsgrad in der Tiefe etwas geändert worden ist durch Mischungen mit anderen Wassersorten, durch etwaige Wärmeleitung und Sonnenstrahlung und durch chemische Prozesse, die jedoch noch ungefähr ganz unerforscht sind und wahrscheinlich auch in den meisten Fällen ausser Betracht gelassen werden können. Nach dieser Auffassung wird man sehen, dass die Sache sehr kompliziert ist, und dass eine Stickstoffbestimmung eine ziemlich eingehende Kenntniss des Meerwassers erfordert, um sichere Aufschlüsse geben zu können. Eine Generalisation wird kaum möglich sein; man kann aber doch versuchen, einige Regeln für den Gebrauch der Stickstoffbestimmungen aufzustellen. Diese Regeln müssen aber in den einzelnen Fällen näher untersucht werden, um nicht zu falschen Resultaten zu führen.

Stickstoffbestimmungen in Oberflächenwasserproben. Nach den Untersuchungen, die ich früher angestellt habe (Den danske Ingolf-expedition, l. c.), wird man aus einer Uebersättigung mit Stickstoff schliessen können, dass das Oberflächenwasser eben von der Atmosphäre oder von der Sonne erwärmt wird oder eben erwärmt worden ist. Diese Erwärmung erfolgt natürlich im Frühjahr und Sommer, kann aber auch dadurch hervorgerufen werden, dass das Wasser wärmeren Gegenden zuströmt. Ebenso wird man aus einem vorgefundenen Mangel an Sättigung in dem Oberflächenwasser auf eine Abkühlung des Wassers schliessen können. Die Stickstoffmengen in dem Oberflächenwasser können daher unter Umständen Auskunft darüber geben, woher das Wasser kommt. Man muss dabei wissen, zu welcher Jahreszeit die Probe geschöpft worden ist, sowie die Temperaturänderungen der Luft in den letzten Tagen oder Wochen vor der Schöpfung kennen, und ist die Uebersättigung oder der Mangel an Sättigung nur klein, so muss man auch die Barometeränderungen in den letzten Tagen oder Wochen vor der Schöpfung kennen. Die besten und sichersten Resultate erhält man natürlich, wenn man viele zu derselben Zeit ausgeführte Bestimmungen der Stickstoffmenge im Oberflächenwasser zur Verfügung hat, indem man dann möglicherweise durch Vergleichung den Einfluss der Lufttemperatur und Barometerschwankungen eliminieren kann. Es handelt sich nur um die langsamen Schwankungen, indem die schnellen Schwankungen, besonders im Luftdruck, kaum von merkbarem Einfluss sein werden. Die gewöhnlichen meteorologischen Observationen auf dem Lande werden daher in den meisten Fällen genügen, um die nötige Kenntnis der Temperatur und des Luftdrucks an der Schöpfstelle zu ergeben. — Es wird vorausgesetzt, dass das Wasser nicht eben von der Tiefe emporgekommen ist. Ist dies der Fall, werden die angeführten Schlussfolgerungen nicht gerechtfertigt sein.

Stickstoffbestimmungen in Wasserproben aus der Tiefe. Ist der Stickstoffgehalt von der zur Sättigung nötigen Menge nur wenig verschieden, wird es sehr selten möglich sein, bestimmte Schlussfolgerungen in Bezug auf die Temperatur zu ziehen, denn die kleinen Abweichungen vom Sättigungszustande können von der Differenz herrühren, die in der letzten Zeit, bevor die Probe die Oberfläche verliess, zwischen dem atmosphärischen Druck und dem Normaldruck 760 mm. bestand.

Wir werden nun annehmen, dass in einer Probe aus der Tiefe ein beträchtlicher Mangel an Sättigung vorgefunden ist, und näher untersuchen, welche Schlussfolgerungen daraus gezogen werden können. Man muss sich dann erst klar machen, ob das Wasser, seitdem es die Oberfläche verliess, in beträchtlichem Grade mit anderen Wassersorten gemischt worden ist. Ist dies nicht der Fall, wird man

in den meisten Fällen annehmen können, dass das Wasser mit ungefähr der nämlichen Temperatur, die es in der Tiefe hat, die Oberfläche verliess, und dass es also auch, als es die Oberfläche verliess, mit Stickstoff nicht vollständig gesättigt war und sich also unter Abkühlung befand.

Man hat dann drei Möglichkeiten. Entweder ist das Wasser, als es sich in der Oberfläche befand, im Herbst oder Winter, abgekühlt worden, hat dabei eine grössere Dichtigkeit gewonnen und ist gesunken; oder es ist kälteren Gegenden zugeströmt und hat dort die Oberfläche verlassen; oder es kann natürlich auch beides der Fall gewesen sein. Die Frage, welche von diesen Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, muss in jedem einzelnen Falle anderen Prämissen gemäss beantwortet werden und wird wohl sehr häufig unbeantwortet bleiben. Besteht die Probe aus Mischwasser, so muss man ziemlich detaillierte Aufschlüsse über den Zustand der einzelnen Komponenten, sowie über die Mischungsverhältnisse haben, um richtige Schlussfolgerungen ziehen zu können. Bei einer eingehenden Kenntnis des hydrographischen Zustandes in angrenzenden Meeresgebieten, wird es jedoch in vielen Fällen möglich sein, die nötigen Aufschlüsse über die Mischungskomponenten in dem eben zu untersuchenden Meeresgebiete zu erhalten, und eine Stickstoffbestimmung wird dann auch in diesem Falle etwas zu erzählen haben.

Bei derartigen Folgerungen muss man jedoch immer bedenken, dass man, wenn zwei mit Stickstoff eben gesättigte Wasserproben von verschiedenen Temperaturen gemischt werden, eine übersättigte Mischung erhält. Der Uebersättigungsgrad muss in jedem einzelnen Falle nach den Absorptionstabellen (z. B. HAMBERGS) berechnet werden. Wird eine Wasserprobe von hohem Salzgehalt und niedriger Temperatur mit einer Wasserprobe von geringem Salzgehalt und hoher Temperatur gemischt, so wird die Uebersättigung klein; dagegen wird sie gross, wenn eine Wasserprobe von geringem Salzgehalt und niedriger Temperatur mit einer von hohem Salzgehalt und hoher Temperatur gemischt wird. Die Uebersättigung erhält eine mittlere Grösse, wenn der Salzgehalt der beiden Proben der nämliche ist und nur die Temperaturen verschieden sind. Z. B. Mischung von $S = 0.00\text{‰}$, $T = -1^\circ$ mit $S = 35.00\text{‰}$, $T = 15^\circ$ ergibt eine Uebersättigung von ca. 1 ccm. Mischung von $S = 35.00\text{‰}$, $T = -1^\circ$ mit $S = 0.00\text{‰}$, $T = 15^\circ$ ergibt eine Uebersättigung von 0.12 ccm. Mischung von $S = 35.00\text{‰}$, $T = -1^\circ$ mit $S = 35.00\text{‰}$, $T = 15^\circ$ ergibt eine Uebersättigung von 0.50 ccm.

Daraus kann man schliessen, dass es, wenn in einer vorgelegten Wasserprobe aus der Tiefe viel Stickstoff fehlt, um das Wasser zu sättigen, wahrscheinlich ist, dass die Probe nicht nur unter Abkühlung gesunken ist, sondern auch entweder wenig gemischt ist oder aus

einer Mischung von kaltem salzigem Wasser mit warmem salzarmem Wasser besteht.

Ist die Wasserprobe aus der Tiefe mit Stickstoff übersättigt, und ist die Probe nicht durch Mischung entstanden, wird es wahrscheinlich, dass das Wasser während einer Erwärmung die Oberfläche verlassen hat, d. h. das Wasser hat die Oberfläche im Frühjahr oder Sommer verlassen oder ist als Oberflächenwasser wärmeren Gegenden zugeströmt. — Das Wasser kann während einer Erwärmung die Oberfläche im Allgemeinen nur dann verlassen, wenn es von leichterem, aus anderen Gegenden kommendem und meistens salzärmerem Wasser überlagert wird oder unter solches Wasser hinabströmt. Besteht die Probe aus einer Mischung, muss man wieder detaillierte Aufschlüsse über die einzelnen Komponenten haben und bedenken, dass Uebersättigung durch Mischung allein entstehen kann.

Man sieht, dass es bei den hier gezogenen Schlussfolgerungen eine Voraussetzung gewesen ist, dass das Wasser seine Temperatur in der Tiefe nicht geändert hat. Ich habe gezeigt, dass es ein Irrtum ist, anzunehmen, dass das Wasser nur durch Erwärmung oder Abkühlung in der Tiefe seine Stickstofftension ändern kann; ich habe auch gezeigt, dass Aenderungen in dieser Weise entstehen werden, dass sie aber wahrscheinlich weniger bedeutend sind als die anderen Ursachen, die eine Differenz zwischen Stickstoffgehalt und Sättigungsbetrag hervorrufen können. Jedoch ist es nicht erlaubt, ganz von dem Einfluss der Erwärmung oder Abkühlung in der Tiefe abzusehen, und dieses Moment muss daher bei jeder Erörterung in Betracht gezogen werden.