

UEBER BESTIMMUNG VON S', MEERSALZGEHALT DES BRACKWASSERS

VON

MARTIN KNUDSEN.

Infolge einer Mitteilung von Herrn Professor HENKING¹⁾ kann es für biologische Untersuchungen von Bedeutung sein, den Salzgehalt einer Brackwasserprobe zu kennen. Nach den Hydrographischen Tabellen²⁾ findet man den Salzgehalt S ‰ durch den Chlorgehalt Cl ‰ aus der Formel $S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl}$, und diese Formel trifft noch zu für Meerwasser aus dem Finnischen Meerbusen: $\text{Cl} = 1,47 \text{ ‰}$ und $S = 2,69 \text{ ‰}$. Ob sie für Meerwasser mit ebenso geringem Salzgehalt aus anderen Meeresgebieten zutreffen würde, ist zweifelhaft, aber man würde kaum einen bedeutenden Fehler begehen, wenn man die Formel oder die auf ihr beruhenden Hydrographischen Tabellen anwendet. Anders liegt aber die Sache bei Brackwasser mit weit geringerem Salzgehalt. Nach KRÜMMEL³⁾ wird Wasser aus verschiedenen Flüssen mit durchschnittlichem Chlorgehalt von $0,005 \text{ ‰}$ tatsächlich einen Salzgehalt von $0,17 \text{ ‰}$ haben, während die Formel der Hydrographischen Tabellen $S = 0,04 \text{ ‰}$, also nur $\frac{1}{4}$ des tatsächlichen Wertes ergibt. Auf derartiges Wasser ist die Formel also nicht anwendbar, und es liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sie sich auch nicht auf Wasser anwenden lässt, das mit einer geringen Menge Meerwasser gemischt ist. Andererseits scheint es berechtigt anzunehmen, dass der grösste Teil der charakteristischen Flusswassersalze mit Ausnahme der Halogenverbindungen sich ausscheidet, sobald das

¹⁾ Rapports et Procès-Verbaux des réunions, Vol. XIII, p. 50.

²⁾ Hydrographische Tabellen herausgegeben von MARTIN KNUDSEN, Kbhvn. 1901.

³⁾ Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl., von Dr. OTTO KRÜMMEL, Bd. 1, Stuttgart 1907, Seite 225.

Flusswasser mit soviel Meerwasser gemischt wird, dass die Meeres-salze vorherrschen.

Da die Zusammensetzung der Flusswassersalze eine recht schwankende ist, darf man kaum hoffen, für Brackwasser eine allgemeingültige Relation zwischen S und Cl finden zu können. Nun ist es indessen in vielen Fällen nicht der Salzgehalt einer Brackwasserprobe an und für sich, über den man Aufklärung sucht, sondern man will wissen, wie viel von ihrer Salzmenge vom beigemengten Meerwasser herrührt. **Diese Grösse wird S' genannt, worunter also die Anzahl Gramm Meerwassersalz zu verstehen ist, die in 1000 g einer Brackwasserprobe enthalten ist** (die Menge des Flusswassersalzes nicht mitgerechnet), und sie lässt sich, wie gezeigt werden soll, recht gut durch ein fache Mittel bestimmen.

Nehmen wir an, dass eine Brackwasserprobe aus n kg Meerwasser mit Salzgehalt S_M und Chlorgehalt Cl_M und $1-n$ kg Flusswasser mit Salzgehalt S_F und Chlorgehalt Cl_F zusammengesetzt ist, so haben wir 1 kg Brackwasser, dessen Salzmenge, wenn kein Salz ausgeschieden würde, $n \cdot S_M + (1-n) \cdot S_F$ gr. betragen würde. Nehmen wir nun an, dass ein bedeutender Teil der Flusswassersalze mit Ausnahme der Halogenverbindungen (z. B. durch Organismen) ausgeschieden wird, so kann man ohne Analyse oder Abdampfungsversuche den Gesamtsalzgehalt nicht genau angeben. Die Salzmenge S' dagegen, welche die Zusammensetzung des Meerwassers hat und von dessen Einmischung herrührt, wird dann $S' = n S_M$ sein, und da S_M durch Cl_M aus der Formel $S_M = 0,030 + 1,8050 Cl_M$ (vgl. Hydrographische Tabellen) bestimmt wird, so hat man

$$S' = (0,030 + 1,8050 Cl_M)n.$$

Der Chlorgehalt des Brackwassers beträgt infolge der Voraussetzung

$$Cl_B = n Cl_M + (1-n) Cl_F.$$

Wenden wir nun die Relation der Hydrographischen Tabellen zwischen S und Cl sowohl auf das Brackwasser als auf das Flusswasser an, so erhalten wir folgende rechnerische Grössen: Salzgehalt S_1 (berechnet) des Brackwassers und Salzgehalt S_2 (berechnet) des Flusswassers

$$S_1 = 0,030 + 1,8050 (n Cl_M + (1-n) Cl_F)$$

$$S_2 = 0,030 + 1,8050 Cl_F$$

Aus diesen Ausdrücken und dem Ausdruck von S' sieht man, dass

$$S' = S_1 - (1-n)S_2.$$

In dieser Gleichung kann n definitionsmässig und zu praktischen Zwecken mit genügender Annäherung als verschwindend klein im Verhältnis zu 1 angesetzt werden, so dass

$$S' = S_1 - S_2.$$

Hieraus folgen untenstehende Regeln für die Bestimmung von S' , indem sich eine ganz analoge Betrachtung mit genügender Genauigkeit auf $\rho_{17.5}$ anwenden lässt:

Durch gewöhnliches Titrieren bestimmt man Cl der Brackwasserprobe und einer ungemischten Probe des hinzuströmenden Flusswassers. Für jede dieser Proben findet man aus der auf der letzten Seite dieses Aufsatzes angeführten Erweiterung der Hydrographischen Tabellen einen Wert von S_{Cl} . Diese Werte bezeichnen nicht die tatsächlichen Salzgehalte, aber ihre Differenz wird mit genügender Annäherung S' angeben. Kann man sich keine ungemischte Flusswasserprobe verschaffen, so kann man für das Flusswasser $S_{Cl} = 0,07$ setzen, $Cl = 0,02$ entsprechend. Dass das Titrieren zu grosse Werte von Cl ergibt, führt dann auch hier keinen entsprechenden Fehler in S' mit sich.

In ganz entsprechender Weise, aber mit geringerer Genauigkeit kann man durch Aräometerbestimmungen an der Brackwasserprobe und einer ungemischten Probe des hinzuströmenden Flusswassers S' finden. Für jede Probe wird $\rho_{17.5}$ bestimmt, daraus die beiden Werte von S_ρ , deren Differenz S' ist. Im Gegensatz zur Bestimmung von S' durch Cl , darf man es bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts gewöhnlich nicht unterlassen, $\rho_{17.5}$ für das Flusswasser zu bestimmen, teils weil diese Grösse in demselben Grade schwankt, wie der Salzgehalt des Flusswassers, teils weil ein etwaiger Nullpunktfehler am Aräometer durch die Differenzbestimmung eliminiert wird. Die Bestimmung von $\rho_{17.5}$ im Flusswasser gibt uns einige Anleitung zum Beurteilen der Menge von Flusswassersalz. Will man etwas darüber angeben, empfiehlt es sich, nur $\rho_{17.5}$ anzugeben und nicht den Salzgehalt zu berechnen.

Ist es schwer, sich eine Probe vom Flusswasser zu verschaffen, so kann man über dessen Salzgehalt einige Aufklärung gewinnen, indem man sowohl Cl als $\rho_{17.5}$ der Brackwasserprobe misst. Dann findet man S' durch Cl , zieht demnächst S' von dem $\rho_{17.5}$ entsprechenden Wert S_ρ ab und sucht in der Tabelle den der Differenz entsprechenden Wert von $\rho_{17.5}$ als Massgabe des Salzgehalts des Flusswassers. Diese Methode erfordert aber, dass man die Nullpunktkorrektur des Aräometers durch eine Aräometermessung an destilliertem Wasser bestimmt hat.

In den folgenden Tabellen ist angegeben, welche Werte von S_{Cl} und S_p den beobachteten Werten von Cl und $\rho_{17.5}$ entsprechen. Die Tabellen sind als eine direkte Erweiterung der Hydrographischen Tabellen zu betrachten, indem S_{Cl} und S_p aus den Formeln $S_{Cl} = 0,030 + 1,8050 Cl$ und $S_p = -0,047 + 1,303 \rho_{17.5}$ berechnet worden sind. Man wird bemerken, dass den kleinsten Werten von $\rho_{17.5}$ negative Werte von S_p entsprechen. Dieser Umstand zeigt deutlich genug, dass eine Extrapolation aus den Hydrographischen Tabellen nicht gestattet ist, wenn man wünscht, die tatsächlichen Salzgehalte zu finden. Man hätte die negativen Werte leicht durch eine Aenderung der Formel vermeiden können. Dass ich dies nicht als geraten betrachtet habe, kommt u. a. davon, dass ich es als einen Vorteil erachte, dass diejenigen, die die Tabellen anwenden, so weit dies möglich ist, davon abgehalten werden, die angeführten Werte von S_{Cl} und S_p als tatsächliche Salzgehalte zu betrachten. Sie dürfen, wie bereits erwähnt, nur als Hilfsgrößen zum Auffinden von S' betrachtet werden.

Als Beispiel soll angeführt werden, dass zwei Brackwasserproben hergestellt wurden, und zwar eine durch eine Mischung von destilliertem Wasser und Meerwasser in einem gegebenen Verhältnis, die andere durch eine Mischung von Brunnenwasser (Wasser vom Kopenhagener Wasserwerk) mit Meerwasser von derselben Probe wie erstere Mischung und in demselben Verhältnis. Der Meerwassersalzgehalt der beiden Brackwasserproben soll also gleich gross sein. Durch Titrierung in gewöhnlicher Weise und durch Aräometerbestimmung finden wir nun mit Benutzung der auf der letzten Seite dieses Aufsatzes angeführten Tabellen:

- 1) für die aus Meerwasser und destilliertem Wasser bestehende Brackwasserprobe:

| durch Titrierung | | |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| für die Brackwasserprobe | $Cl = 0,44 \text{ ‰}$ | $S_{Cl} = 0,82 \text{ ‰}$ |
| für destilliertes Wasser | $Cl = 0,00 \text{ ‰}$ | $S_{Cl} = 0,03 \text{ ‰}$ |
| Differenz | | $S' = 0,79 \text{ ‰}$ |

| durch Aräometerbestimmung | | |
|---|----------------------|-------------------------|
| nach Korrektion des Nullpunktfehlers $+ 0,06$ | | |
| für die Brackwasserprobe | $\rho_{17.5} = 0,60$ | $S_p = 0,73 \text{ ‰}$ |
| für destilliertes Wasser | $\rho_{17.5} = 0,00$ | $S_p = -0,05 \text{ ‰}$ |
| Differenz | | $S' = 0,78 \text{ ‰}$ |

2) für die aus Meerwasser und Brunnenwasser bestehende
Brackwasserprobe:

durch Titrierung

| | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| für die Brackwasserprobe | Cl = 0,46 ‰, S _{Cl} = 0,86 ‰ |
| für Brunnenwasser | Cl = 0,02 ‰, S _{Cl} = 0,07 ‰ |
| Differenz | S' = 0,79 ‰ |

durch Aräometerbestimmung
ohne Korrektion des Nullpunktfehlers

| | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| für die Brackwasserprobe | $\rho_{17.5} = 0,97$, $S_p = 1,22$ ‰ |
| für Brunnenwasser | $\rho_{17.5} = 0,38$, $S_p = 0,45$ ‰ |
| Differenz | S' = 0,77 ‰ |

Man sieht also, dass beide Titrierungen $S' = 0,79$ und die spezifischen Gewichtsbestimmungen $S' = 0,78$ und $S' = 0,77$ ergaben, was eine Uebereinstimmung ist, wie man sie nicht besser wünschen kann.

Wird die Nullpunktkorrektion des Aräometers bei der Bestimmung der letzten Brackwasserprobe angebracht, so haben wir

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| für die Brackwasserprobe | $\rho_{17.5} = 1,03$ |
| für Brunnenwasser | $\rho_{17.5} = 0,44$ |

Letzterer Wert bildet eine wenn auch unsichere Massgabe für den Salzgehalt des Brackwassers.

Hätte man sich keine Brunnenwasserprobe verschaffen können und nur $Cl = 0,46$ ‰ und $\rho_{17.5} = 1,03$ — die Bestimmungen der Brackwasserprobe — zur Verfügung gehabt, und liegt kein Grund vor anzunehmen, dass die Süßwasserzufuhr (in diesem Falle das Brunnenwasser) einen ungewöhnlichen Chlorgehalt besitzt, so kann man dessen $Cl = 0,02$ ‰ setzen (dieser Wert ist etwas grösser als der der tatsächlichen Chlormenge, was davon herrührt, dass man beim Titrieren, um die Färbung hervorzurufen, einen Ueberschuss von $AgNO_3$ gebraucht).

Die Chlorbestimmungen ergeben also, wie oben, $S' = 0,79$ ‰. Die Bestimmung $\rho_{17.5} = 1,03$ ergibt für die Brackwasserprobe $S_p = 1,30$ ‰; die Differenz $S_p - S' = 0,51$ ‰ ist dann S_p der Süßwasserzufuhr; dem entspricht (nach der zweiten Tabelle) für die Süßwasserzufuhr $\rho_{17.5} = 0,43$ als Massgabe für deren Salzgehalt, während die direkte Messung $\rho_{17.5} = 0,44$ ergab.

Tabellen zur Benutzung bei der Bestimmung des Meerwassersalzgehalts S' einer Brackwasserprobe, wenn Cl oder $\rho_{17.5}$ gemessen worden ist. Die angeführten Werte von S bezeichnen **nicht** den Salzgehalt der Brackwasserprobe und können nur als Hilfsgrößen bei der Berechnung angewendet werden.

$$S' = S(\text{Brackwasser}) - S(\text{Flusswasser})$$

$$S_{Cl} = 0,030 + 1,8050 Cl$$

‰

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cl = 0.0 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.17 | 0.19 |
| 0.1 | 21 | 23 | 25 | 26 | 28 | 30 | 32 | 34 | 35 | 37 |
| 0.2 | 39 | 41 | 43 | 45 | 46 | 48 | 50 | 52 | 54 | 55 |
| 0.3 | 57 | 59 | 61 | 63 | 64 | 66 | 68 | 70 | 72 | 73 |
| 0.4 | 75 | 77 | 79 | 81 | 82 | 84 | 86 | 88 | 90 | 91 |
| 0.5 | 93 | 95 | 97 | 99 | 1.00 | 1.02 | 1.04 | 1.06 | 1.08 | 1.09 |
| 0.6 | 1.11 | 1.13 | 1.15 | 1.17 | 19 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 |
| 0.7 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 | 38 | 40 | 42 | 44 | 46 |
| 0.8 | 47 | 49 | 51 | 53 | 55 | 56 | 58 | 60 | 62 | 64 |
| 0.9 | 65 | 67 | 69 | 71 | 73 | 74 | 76 | 78 | 80 | 82 |

$$S_p = -0,047 + 1,303 \rho_{17.5}$$

‰

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\rho_{17.5} = 0.0$ | -0.05 | -0.03 | -0.02 | -0.01 | +0.01 | +0.02 | +0.03 | +0.04 | +0.06 | +0.07 |
| 0.1 | +0.08 | +0.10 | +0.11 | +0.12 | 14 | 15 | 16 | 17 | 19 | 20 |
| 0.2 | 21 | 23 | 24 | 25 | 27 | 28 | 29 | 30 | 32 | 33 |
| 0.3 | 34 | 36 | 37 | 38 | 40 | 41 | 42 | 44 | 45 | 46 |
| 0.4 | 47 | 49 | 50 | 51 | 53 | 54 | 55 | 57 | 58 | 59 |
| 0.5 | 60 | 62 | 63 | 64 | 66 | 67 | 68 | 70 | 71 | 72 |
| 0.6 | 73 | 75 | 76 | 77 | 79 | 80 | 81 | 83 | 84 | 85 |
| 0.7 | 87 | 88 | 89 | 90 | 92 | 93 | 94 | 96 | 97 | 98 |
| 0.8 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.09 | 1.10 | 1.11 |
| 0.9 | 13 | 14 | 15 | 16 | 18 | 19 | 20 | 22 | 23 | 24 |
| 1.0 | 26 | 27 | 28 | 30 | 31 | 32 | 33 | 35 | 36 | 37 |
| 1.1 | 39 | 40 | 41 | 43 | 44 | 45 | 46 | 48 | 49 | 50 |
| 1.2 | 52 | 53 | 54 | 56 | 57 | 58 | 59 | 61 | 62 | 63 |
| 1.3 | 65 | 66 | 67 | 69 | 70 | 71 | 73 | 74 | 75 | 76 |
| 1.4 | 78 | 79 | 80 | 82 | 83 | 84 | 86 | 87 | 88 | 89 |