

Bestimmung abnorm hoher Salzgehalte in seewasserähnlichen Salzlösungen¹

MAX GILLBRICHT

Biologische Anstalt Helgoland, Zentrale, Hamburg 50

ABSTRACT: Determination of abnormally high salinities in salt solutions similar to sea-water. In the open sea the proportion between the different ions is rather constant with the exception of some elements influenced in their amount and distribution by biological activities (P, N, etc.). This relative constancy is modified if sea-water is diluted near the shores by river water, or concentrated by evaporation, especially in lower latitudes (e. g., Mediterranean, Red Sea). Abnormalities are also found in small isolated bodies of water near the shore. In all these instances the quantitative relation between the different ions is no longer constant; in most cases, calcium shows the first and most pronounced aberrations. It is desirable, therefore, to determine the individual components in such waters, not only its total salinity. In some cases, however, it may be of interest to measure high salinities as such, especially in biological studies. This paper describes a simple method for the determination of salinities between 50 and 275 ‰ via density measurements. The volume of the water sample is then determined by means of a 50 cm³-Knudsen pipette, its temperature measured, and the sample transferred into a clean, dry glass stoppered bottle. Thereafter the pipetted water is weighed and the α value (similar to the well known σ_t) calculated:

$$\alpha = \left(\frac{\text{weight in air of the water}}{\text{volume of the pipette at } 20^{\circ} \text{C}} - 1 \right) \times 1000$$

In this formula, α and $t^{\circ}\text{C}$ give the resulting salinity. This rather complicated procedure is simplified by the use of nomograms (at the end of this paper). The accuracy is not much better than ± 1 ‰. In situations in which it may be assumed that the Cl/S ratio is practically identical with that in normal sea-water, S ‰ can be calculated from the value g Cl/l; in this case the accuracy is ± 0.1 ‰.

EINLEITUNG

Der Salzgehalt der freien See schwankt nur sehr wenig um 35 ‰, und das Verhältnis der verschiedenen Ionen ist mit Ausnahme weniger biologisch beeinflusster Elemente (P, N etc.) recht konstant. Viele Jahrzehnte lang diente daher die Bestimmung des Chlorids (einschließlich des Bromids und Jodids) zur Ermittlung des Gesamtsalzgehalts, wobei man stillschweigend die schon frühzeitig erkannte und durch neuere Untersuchungen bestätigte Tatsache in Kauf nahm, daß auch hier mit durchaus meß-

¹ Herrn Professor Dr. FRIEDRICH KRÜGER zum 65. Geburtstag am 18. August 1967 in Verehrung gewidmet.

baren Ionenverschiebungen (Ca^{++}) zu rechnen ist (Cox 1963), denen aber für diese vorzugsweise für biologische Zwecke bestimmte Arbeit keinerlei Bedeutung zukommt.

Anders sieht es schon aus, wenn wir es mit ausgesüßtem Küstenwasser zu tun haben. Hier sagt der Gesamtsalzgehalt nur noch bedingt etwas über den Anteil der einzelnen Ionen aus. Der Einfluß der Salze auf Lebewesen ist aber sehr komplex, und neben dem durch die Gesamtmenge gegebenen osmotischen Wert spielen auch Ionenrelationen und die Mengen an bestimmten Salzen eine wichtige Rolle (SCHLIEPER & KOWALSKI 1956). Wir müssen im Brackwasser vor allem mit relativ zu hohen Werten für Kalzium und Alkalinität rechnen. Diese Abweichungen können nennenswerte biologische Wirkungen haben und müssen daher unter Umständen besonders bestimmt werden.

Weitaus schwieriger werden die Verhältnisse aber, wenn erheblich höhere Salzgehalte auftreten. Dies läßt sich wegen der großen Verdunstung in den niederen Breiten in geringem Ausmaße an der Oberfläche der Ozeane und schon stärker ausgeprägt in den warmen Rand- und Nebenmeeren beobachten. Diese Eindunstung führt in abgeschlossenen Becken zum Ausfallen der schwerer löslichen Salze, vor allem von CaCO_3 . So werden zum Beispiel abgestorbene Riffkorallen rasch mit einem dicken Kalkpanzer überzogen, und die Lücken zwischen den alten Stöcken füllen sich ebenfalls mit Kalk. In Strandtümpeln etc. geht die Eindunstung noch erheblich weiter. Wenn es hierbei auch zu starken Übersättigungen kommen kann – die Salze fallen dann erst beim Schöpfen aus (persönliche Mitteilung von Herrn Dr. I. KRISTENSEN) – so ist in solchen Bereichen der Begriff des „Seewassers“ doch immer recht fragwürdig. Daher kann auch der Salzgehaltswert nur noch mit Einschränkungen angegeben werden. Mit steigender Konzentration wird es wünschenswert, die vorkommenden Ionen gesondert zu bestimmen. Als Beispiel für dieses Problem sei hier die Zusammensetzung des wegen seiner fragwürdigen Herkunft vielleicht besonders abweichenden warmen Tiefenwassers des Roten Meeres gebracht:

Tabelle 1
Salzgehalt des warmen Tiefenwassers des Roten Meeres

Cl‰	S‰ aus Cl‰ berechnet	S‰ gemessen	Autoren
181	327	326,5	KRAUSE & ZIEGENBEIN (1966)
154,28	278,51	254,94	BREWER, RILEY & CULKIN (1965)

Die zweite Probe ist genauer analysiert worden, wobei sich vor allem ein Defizit an Mg^{++} und SO_4^{--} herausstellte. Der Unterschied der beiden Ergebnisse in bezug auf die Cl/S-Relation kann methodisch bedingt sein, da im ersten Falle S‰ mit einem induktiven Salinometer und im zweiten gravimetrisch bestimmt wurde. Beide Verfahren geben aber nach den Messungen von MORRIS & RILEY (1964) bei Ionenverschiebung durchaus verschiedene Resultate, wobei die Werte der Chloridtitration sich zumeist mehr mit denen der Leitfähigkeitsmessung als mit denen der gravimetrischen Methode decken, wie ein Beispiel aus der Ostsee deutlich ergibt (MORRIS & RILEY 1964):

$S^{0/00}$ aus $Cl^{0/00}$	$S^{0/00}$ aus Leitfähigkeit	$S^{0/00}$ gravimetrisch
20,145	20,136	20,197

Den Einfluß von Beimischung und Verdunstung auf die Beziehung zwischen $S^{0/00}$ aus $Cl^{0/00}$ und $S^{0/00}$ gravimetrisch zeigt die Untersuchung von MORCOS & RILEY (1966) aus dem Gebiet des Suez-Kanals mit dem Süßwassereinfluß des Nils und den Salzlagern in den Bitterseen (Tab. 2).

Tabelle 2
Salzgehalts-Mittelwerte aus dem Suez-Gebiet

Lokalität	Anzahl Messungen	S ‰ aus Cl ‰	S ‰ gravimetrisch
Vom Nilwasser beeinflusst	4	34,471	34,499
Bucht von Suez	6	42,568	42,476
Bitterseen	7	45,446	45,335

Jedoch ist es oft nützlich, trotz aller Bedenken den Gesamtsalzgehalt angeben zu können. Eine solche Bestimmung ist grundsätzlich nicht problematisch. Nach hinreichender Verdünnung läßt sich der Salzgehalt mit den üblichen Verfahren (Leitfähigkeit, Induktivität, Dichte, Chloridtitration) ermitteln.

Nun ist aber der Biologe an Arbeiten in einem durch hohe Salzgehalte extremen Lebensraum aus mancherlei Gründen interessiert. Infolgedessen fallen hier bei Freilandbeobachtungen und in Experimenten relativ viele derartige Messungen an, und besonders für diese Zwecke ist ein einfaches Bestimmungsverfahren wünschenswert.

METHODIK UND ERGEBNISSE

Im Normalbereich von 0 bis 40 ‰ bietet sich für die Salzgehaltsbestimmung bei nicht zu hohen Ansprüchen der in der Meereskunde übliche Aräometersatz an (KNUDSEN 1901, GILLBRICHT 1959). Es ist zunächst naheliegend, diese Methode auch bei extrem hohen Werten anzuwenden. Dagegen sprechen zwei Gründe: (1) Entsprechende Aräometer sind nicht handelsüblich, und ihre Beschaffung dürfte daher auf Schwierigkeiten stoßen. (2) Um mit einer vertretbaren Zahl von Aräometern auszukommen, muß der Meßbereich jeweils sehr groß sein. Das hat vor allem wegen der wechselnden Oberflächenspannung der Proben eine sehr geringe Genauigkeit zur Folge (GOEDECKE & GILLBRICHT 1967).

Da die Mohrsche Waage heute kaum noch in einem biologischen Laboratorium anzutreffen und sicherlich noch weniger ein mit ihrer Handhabung wirklich vertrauter Laborant vorhanden ist, dürfte auch dieser Weg aus praktischen Erwägungen entfallen. Eine einfache Dichtemessung scheint aber nichtsdestoweniger für unsere Zwecke am günstigsten zu sein. Das setzt jedoch voraus, daß die Dichte des „Seewassers“ bei abnorm hohen Salzgehalten zunächst überhaupt erst einmal bestimmt wird.

Da die Hydrographischen Tabellen (KNUDSEN 1901) nur wenig über 40 ‰ S gehen und später bis 47 ‰ (MORCOS 1960) und hinsichtlich der Dichte sogar bis 54,5 ‰

extrapoliert wurden (Density table . . . 1945), erschien es zweckmäßig, mit der Dichtemessung bei 50 ‰ zu beginnen.

Die Untersuchung wurde mit künstlichem Seewasser durchgeführt, indem im richtigen Mengenverhältnis folgende Substanzen in Wasser gelöst wurden (MgCl_2 wurde als nicht wägbare in eingestellter Lösung zugesetzt):

NaCl	NaHCO_3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	KBr
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
KCl	MgCl_2

Der Salzgehalt in den einzelnen Proben wurde durch Verdünnen und Messen mit einem induktiven Salinometer bestimmt. Ab 150 ‰ bildeten sich nennenswerte Niederschläge, die getrocknet gewogen wurden. Ihre Menge ist in ‰ der wasserfreien Salze angegeben (Tab. 3).

Tabelle 3

Prozentuale Mengen an Niederschlägen bei der Herstellung von hohen Salzgehalten

S ‰	Fällung in ‰ der Salzmenge
50,07	—
100,69	—
150,93	1,6
202,73	4,6
250,50	6,2
274,19	18,2

Diese Niederschläge beeinflussen naturgemäß durch die hierdurch unvermeidlichen Ionenverschiebungen die ganzen Messungen. Entsprechend wird auch der Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Dichte unsicher, weshalb sich sehr präzise Untersuchungen erübrigen. Daher wurde auch nur mit dem Meßaufwand gearbeitet, mit dem später die Bestimmungen durchgeführt werden sollen. Die Proben wurden hierzu bei verschiedenen Temperaturen mit einer sehr gut geeichten Knudsen-Pipette von ca. 50 cm³ Inhalt sorgfältig in saubere und trockene Glasstopfenflaschen pipettiert und dann gewogen (erforderliche Genauigkeit dieser Wägungen mindestens 10⁻² g). Aus dem Gewicht in Luft, dem Luftauftrieb und dem für die jeweilige Temperatur korrigierten Pipettenvolumen ergibt sich dann die Dichte. Hieraus errechnet sich das in der Meereskunde übliche σ_t nach folgender Formel:

$$\sigma_t = (\text{Dichte} - 1) \times 1000$$

Man schreibt also beispielsweise statt Dichte = 1,0297 stets $\sigma_t = 29,7$.

Diese σ_t -Werte wurden für alle sechs Salzlösungen bei den Temperaturen 10°, 15°, 20°, 25° und 30° C jeweils viermal bestimmt, wobei die exakte Temperatur für jede Probe gesondert gemessen wurde. Von diesen 120 Werten wurden 18 als mit den andern nicht hinreichend übereinstimmend verworfen. Nun ist das Pipettieren auch bei der Chloridtitration Minimumfaktor (Cox 1963), so daß dies Ergebnis nicht weiter verwundert.

Aus den verbleibenden 102 Ergebnissen läßt sich eine Gleichung berechnen, die den Zusammenhang zwischen σ_t , t^0 und $S^{0/00}$ hinreichend beschreibt:

$$\sigma_t = -4,88 - 0,028 t - 0,00030 t^2 - 0,000056 t^3 + 0,9352 S - 0,000940 S^2 \\ + 0,00000211 S^3 - 0,00317 tS + 0,0000056 t^2S + 0,00000624 tS^2$$

Diese aufwendige Formel ist notwendig, um über einen so großen Bereich befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zu erzielen, wobei sich aber immer

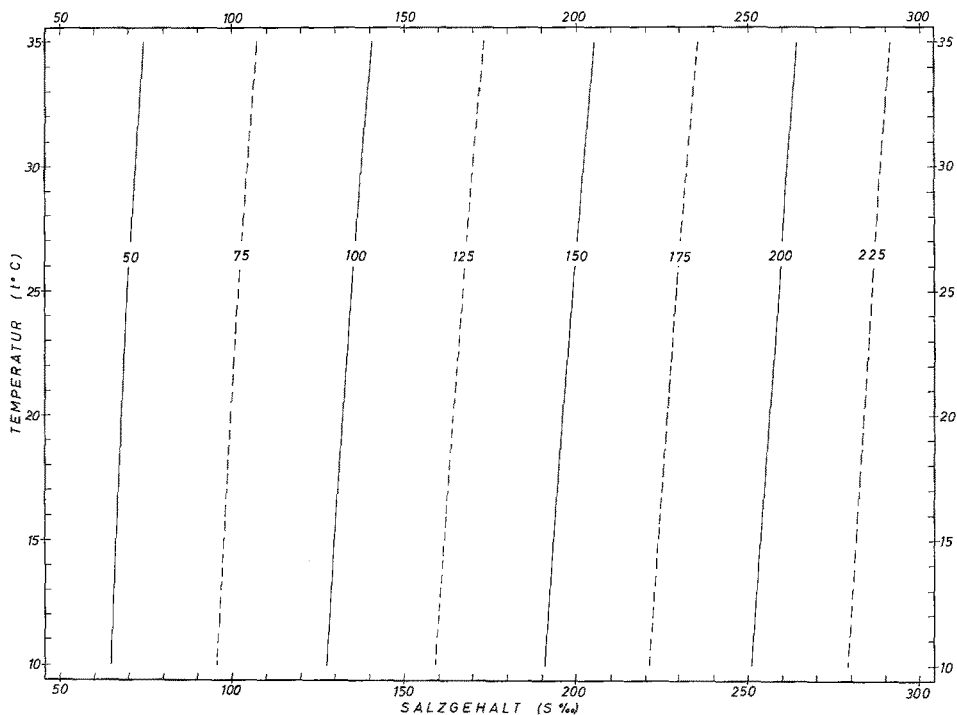


Abb. 1: σ_t einer seewasserähnlichen Salzlösung als Funktion von Temperatur und Salzgehalt

noch gewisse systematische Abweichungen beobachten lassen. Bei 50,07 ‰ liegt beispielsweise das berechnete σ_t im Durchschnitt um 0,10 Einheiten niedriger als das beobachtete, während wiederum die Hydrographischen Tabellen (KNUDSEN 1901) einen um 0,12 Einheiten zu hohen Wert liefern. Ob diese letztere Abweichung an einer nicht mehr zulässigen Extrapolation der alten Tabellen liegt, ob systematische Unterschiede vorhanden sind, oder ob unsere für weniger hohe Ansprüche bestimmte Untersuchung einfach keine bessere Übereinstimmung erwarten läßt, bleibt dahingestellt. Immerhin sind mit diesen Werten schon die Grenzen des Verfahrens abgesteckt. In Abbildung 1 ist der Zusammenhang zwischen σ_t , t^0 und $S^{0/00}$ dargestellt.

Die Bestimmung von σ_t durch Auswiegen eines Pipetteninhalts erfordert eine erhebliche Rechenarbeit, die sich weitgehend vermeiden läßt, wenn nicht σ_t , sondern nur $S^{0/00}$ gesucht wird. Dann ergibt sich der Salzgehalt direkt aus der Temperatur beim

Pipettieren, dem Luftgewicht des Wassers und dem Pipetteninhalt bei 20° C. Wenn wir eine Umrechnung wie von Dichte auf σ_t vornehmen und diesen Wert als α bezeichnen, so erhalten wir:

$$\alpha = \left(\frac{\text{Luftgewicht des Wassers}}{\text{Pipettenvolumen bei 20° C}} - 1 \right) \times 1000$$

Für den untersuchten Meßbereich ergibt sich folgende Gleichung:

$$\alpha = -4,78 - 0,250 t + 0,01134 t^2 - 0,000231 t^3 + 0,9327 S - 0,000941 S^2 \\ + 0,00000212 S^3 - 0,00299 tS + 0,0000031 t^2S + 0,00000616 tS^2$$

Mit ihrer Hilfe lassen sich Fluchtentafeln aufstellen, welche die Auswertung derartiger Bestimmungen erheblich vereinfachen. Diese sieben Nomogramme umfassen einen Bereich von 0 bis 360 ‰, wobei die erste Tafel (0 bis 60 ‰) aus den Angaben in den Hydrographischen Tabellen (KNUDSEN 1901) berechnet wurde. Sie dient nur zur Ergänzung, falls versehentlich einmal ein relativ salzarmes Wasser nach dieser Methode untersucht wurde. Bewußt im niederen Bereich mit diesem Verfahren zu arbeiten, kann wegen der geringen Genauigkeit nicht empfohlen werden. Die Werte oberhalb 275 ‰ sind extrapoliert worden, um notfalls auch hier noch gewisse Aussagen machen zu können. Die Temperaturangabe wurde bis 35 ° C erweitert.

Die Diagramme sind auf zwei am Ende dieser Arbeit eingefügten Falttafeln zusammengestellt, wobei die zusammengehörigen Skalen jeweils gleiche Farbe haben. Die Benutzung ist einfach: Die abgelesenen Werte für α und t^0 werden auf den Skalen gleicher Farbe aufgesucht und mit einem Lineal oder Zwirnsfaden miteinander ver-

Tabelle 4

Umrechnung von g Cl/l mit dem Faktor (F) zur Ermittlung des Salzgehaltes in ‰:
 $S_{‰} = F \cdot \text{g Cl/l}$

g Cl/l	F	g Cl/l	F	g Cl/l	F
20	1,7631	100	1,6045	180	1,4855
25	1,7508	105	1,5964	185	1,4786
30	1,7389	110	1,5884	190	1,4718
35	1,7274	115	1,5805	195	1,4650
40	1,7163	120	1,5727	200	1,4583
45	1,7056	125	1,5650	205	1,4517
50	1,6952	130	1,5574	210	1,4450
55	1,6851	135	1,5499	215	1,4384
60	1,6753	140	1,5425	220	1,4318
65	1,6657	145	1,5352	225	1,4253
70	1,6564	150	1,5279	230	1,4187
75	1,6473	155	1,5207	235	1,4122
80	1,6384	160	1,5135	240	1,4058
85	1,6297	165	1,5064	245	1,3995
90	1,6212	170	1,4994	250	1,3931
95	1,6128	175	1,4924		

Beispiel: $\text{g Cl/l} = 43,25$ $\frac{F = 1,7093}{S_{‰} = 73,9}$

Tafel 1

M. GILLBRICHT:

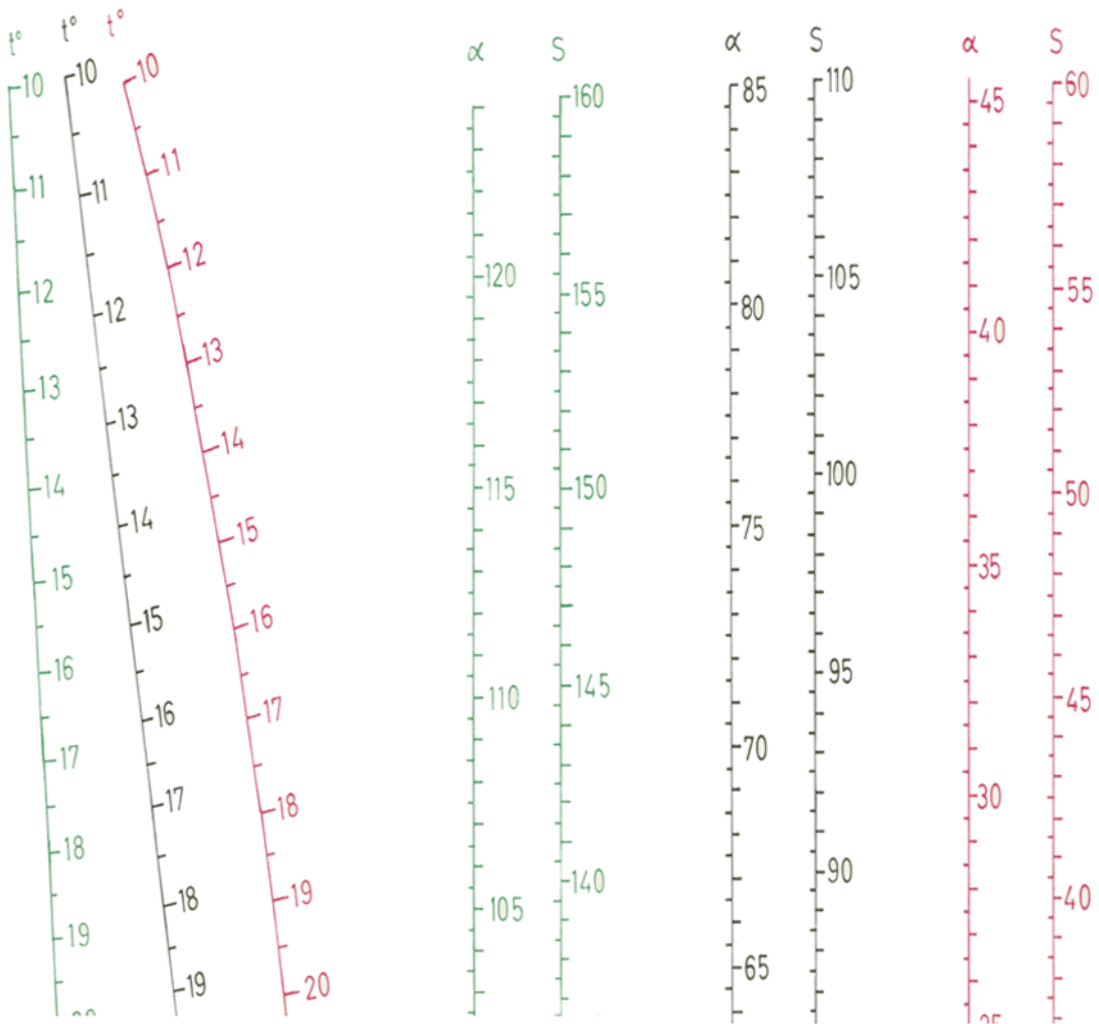
Fluchtentafel zur Bestimmung des Satzgehaltes durch Auswiegen einer Pipettenfüllung

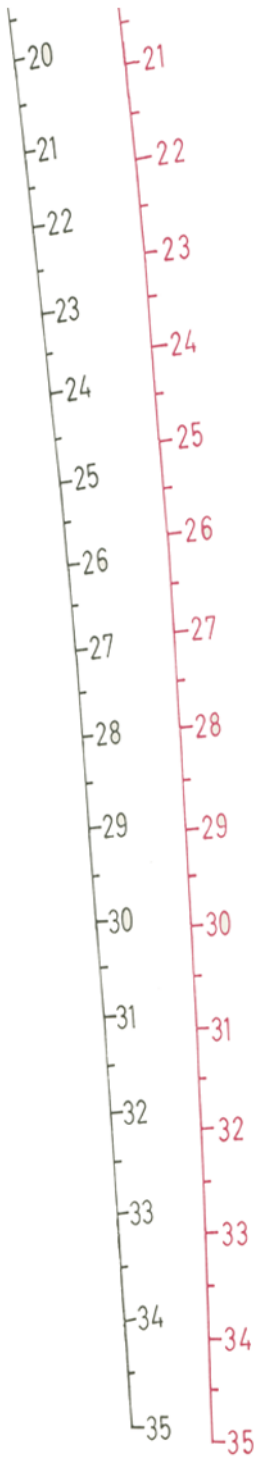
(Beilage zu: „Helgoländer wissenschaftliche Meeresuntersuchungen“, Band 16, 1967)

S=Salzgehalt, t° =Wassertemperatur beim Pipettieren

$$\alpha = \left(\frac{\text{Gewicht der Pipettenfüllung in Luft}}{\text{Pipettenvolumen bei } 20^{\circ} \text{ C}} - 1 \right) \times 1000$$

Zusammengehörige Maßstäbe haben die gleiche Farbe





Tafel 2

M. GILLBRICHT:

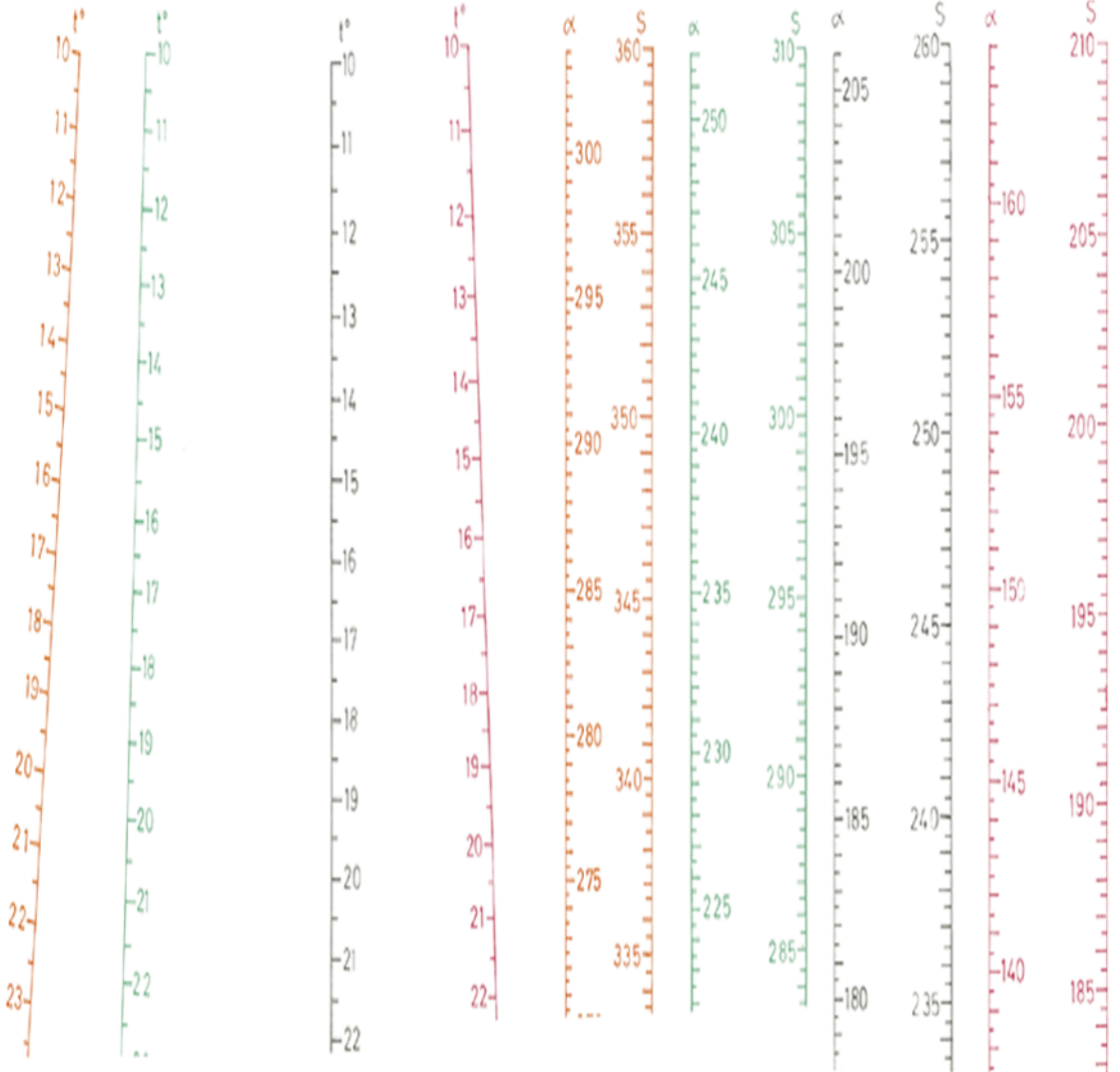
Fluchtentafel zur Bestimmung des Satzgehaltes durch Auswiegen einer Pipettenfüllung

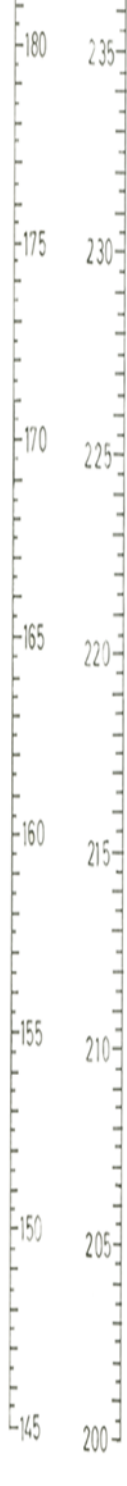
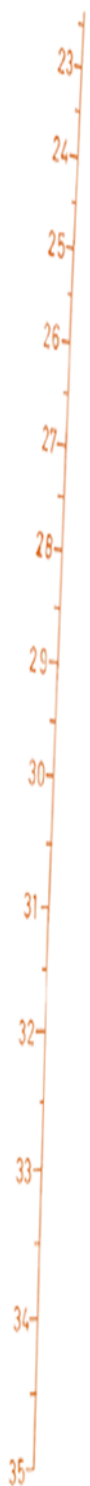
(Beilage zu: „Helgoländer wissenschaftliche Meeresuntersuchungen“, Band 16, 1967)

S=Salzgehalt, t°=Wassertemperatur beim Pipettieren

$$\alpha = \left(\frac{\text{Gewicht der Pipettenfüllung in Luft}}{\text{Pipettenvolumen bei } 20^\circ \text{ C}} - 1 \right) \times 1000$$

Zusammengehörige Maßstäbe haben die gleiche Farbe





bunden. Die Verlängerung der Geraden gibt auf der dritten Skala gleicher Farbe den zugehörigen $S^{0/00}$ -Wert an.

$$\begin{array}{r} \text{Beispiel:} \qquad \qquad \qquad \alpha = 62,0 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \tau^0 = 22,2 \\ \hline \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad S^{0/00} = 85 \end{array}$$

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich auf Grund der eigenen 120 Messungen (also bei Einbeziehung der für die Rechnung nicht benutzten abweichenden Werte) bei einem Pipettenvolumen von 50 cm^3 zu $\pm 0,6^{0/00}$; folglich sollten die Ergebnisse nur auf $\pm 1^{0/00}$ gebracht werden, da zwischen den Untersuchungspunkten noch mit gewissen systematischen Abweichungen zu rechnen ist. Vor allem bei den höheren Werten ist aber eine genauere Angabe mit Rücksicht auf die Fragwürdigkeit des vom normalen Seewasser stammenden Begriffs „Salzgehalt“ auch gar nicht mehr sinnvoll.

Kann jedoch angenommen werden, daß die Cl/S-Relation noch dem Normalwert entspricht, dann erlauben die vorliegenden Dichtebestimmungen die Umrechnung von g Cl/l auf $S^{0/00}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^{0/00}$ S. Um die Tabelle klein zu halten, ist in größeren Abständen der Faktor (F) angegeben, mit dem g Cl/l multipliziert werden muß, um zu $S^{0/00}$ zu kommen (Tab. 4).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die im normalen Seewasser recht konstante Ionenrelation kann bei niederen, vor allem aber bei extrem hohen Salzgehalten erheblich gestört sein. Daher ist in diesen Bereichen die Bestimmung der einzelnen Komponenten wünschenswert. Die Bezeichnung $S^{0/00}$ ist bei sehr großen Salzmenngen nur bedingt vertretbar, und übertrieben genaue Angaben sind daher wenig sinnvoll. Deshalb ist für viele Belange ein einfaches Meßverfahren hinreichend.
2. Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe hohe Salzgehalte durch Auswiegen des Inhalts einer Knudsen-Pipette bestimmt werden können. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Nomogrammen. Die Genauigkeit der Methode dürfte bei $\pm 1^{0/00}$ liegen.
3. Die durchgeführten Dichtemessungen erlauben, bei Gültigkeit der Cl/S-Relation g Cl/l auf $S^{0/00}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^{0/00}$ umzurechnen.

Herrn K. TREUTNER (Meeresstation der BAH) danke ich für die Durchführung der Messungen und eines Teils der aufwendigen Rechnungen.

ZITIERTE LITERATUR

- BREWER, P. G., RILEY, J. P. & CULKIN, F., 1965. The chemical composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea. *Deep Sea Res.* **12**, 497–503.
- COX, R. A., 1963. The salinity problem. *Progr. Oceanogr.* **1**, 243–261.
- DENSITY table for sea-waters of high salinity and temperature 1945. In: Oceanographical information sheet. British Admiralty, Hydrogr. Dpt., H. D. No 482.

- GILLBRICHT, M., 1959. Fluchtentafeln zur Bestimmung des Salzgehalts mit Hilfe des Seewasseraräometers. *Helgoländer wiss. Meeresunters.* **6**, 239–240.
- GOEDECKE, E. & GILLBRICHT, M., 1967. Über den Einfluß der Oberflächenspannung des Seewassers auf Aräometermessungen (im Druck).
- KNUDSEN, M. (Hrsg.), 1901. Hydrographische Tabellen. Bianco Luno, Kopenhagen, 63 pp.
- KRAUSE, G. & ZIEGENBEIN, J., 1966. Struktur des heißen salzreichen Tiefenwassers im zentralen Roten Meer. In: „Meteor“ Forschungsergebnisse. Hrsg. von der Dt. ForschGem. Reihe A. Borntraeger, Berlin, **1**, 53–58.
- MORCOS, S. A., 1960. Hydrographical tables for high salinities. *Bull. Inst. oceanogr. Monaco* **57** (1180), 1–27.
- & RILEY, J. P., 1966. Chlorinity, salinity, density and conductivity of sea water from the Suez Canal region. *Deep Sea Res.* **13**, 741–749.
- MORRIS, A. W. & RILEY, J. P., 1964. The direct gravimetric determination of the salinity of sea water. *Deep Sea Res.* **11**, 899–904.
- SCHLIEPER, C. & KOWALSKI, R., 1956. Quantitative Beobachtungen über physiologische Ionenwirkungen im Brackwasser. *Kieler Meeresforsch.* **12**, 154–165.