

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtlichsinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Über die Verteilung des Kalziums und der Alkalinität in der Ostsee.

Von HANNA WITTIG.

Meereskundliche Arbeiten der Universität Kiel, Nr. 70.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	460
II. Die untersuchten Gebiete	462
III. Bestimmungsmethoden	463
a) Die Chlorbestimmung	463
b) Die Bestimmung des Kalziums	463
c) Die Bestimmung der Alkalinität	466
IV. Der Kalziumgehalt des Ostseewassers	468
a) Bisherige Untersuchungen	468
b) Die Ergebnisse der Ca-Bestimmungen	470
V. Die Alkalinität des Ostseewassers	475
a) Bisherige Untersuchungen	475
b) Die Ergebnisse der Alkalinitätsuntersuchungen	476
VI. Die Beziehungen zwischen Kalziumgehalt und Alkalinität	479
a) Einleitung	479
b) Die Beziehung zwischen ΔCa und ΔA in den einzelnen Gebieten	480
VII. Ist die KNUDSEN'SCHE Relation für die Ostsee gültig?	483
VIII. Zusammenfassung	483
IX. Tabellen	484
X. Literaturverzeichnis	490

I. Einleitung.

Von den Bestandteilen des Meerwassers hat das Kalzium, vor allem in Form des $CaCO_3$, die Chemiker und Biologen unter den Meeresforschern seit jeher besonders interessiert, da es sowohl für biologische als auch geochemische Vorgänge von hervorragender Wichtigkeit ist. Die Konzentration des Kalziums, die normalerweise wie die aller anderen Ionen des Seewassers in einem bestimmten Verhältnis zum Gesamtsalzgehalt steht, wird dort verändert, wo solche Vorgänge besonders stark wirksam sind. Man kann folgende Fälle unterscheiden, in denen das Verhältnis von Kalzium zu Chlor einmal kleiner, das andere Mal größer wird.

a) Erniedrigung des Verhältnisses Ca/Cl :

1. Die Organismen entziehen dem Wasser Ca^{++} -Ionen und CO_3^{--} -Ionen, die sie zum Aufbau von Skelett und Schalen gebrauchen.

2. Durch starke Assimilation und die damit verbundene Erniedrigung der CO_2 -Konzentration wird das Löslichkeitsprodukt des CaCO_3 erniedrigt, und es kann Ausfällung von CaCO_3 stattfinden. Diese Ausfällung kann auch durch rein physikalische Vorgänge, z. B. Temperaturerhöhung, hervorgerufen werden.

b) Erhöhung des Verhältnisses Ca/Cl :

1. Eine Verschiebung zugunsten des Kalziums kann durch Herauslösen von CaCO_3 aus dem Sediment bedingt sein bei untersättigtem, CO_2 -reichem Wasser.
2. Noch wesentlicher sind die Erhöhungen im Kalzium-Gehalt, die durch die Zufuhr von Süßwasser entstehen. Diese Veränderungen machen sich naturgemäß am stärksten in der Nähe der Küste bemerkbar. Wo aber, wie es in der Ostsee der Fall ist, viele Flüsse in ein Nebenmeer münden, das nur durch verhältnismäßig enge Verbindungsstraßen Zugang zum offenen Meer hat, da können sich diese Abweichungen besonders stark auswirken.

Die Untersuchung der Verteilung des Kalziums in der Ostsee ist für eine ganze Reihe von Problemen wichtig. So ist für die Frage der Sättigung an CaCO_3 eine genaue Kenntnis der vorhandenen Kalzium-Mengen nötig. Für den offenen Ozean und zumindest im Sommer für die Nordsee hat H. WATTENBERG (1932) Kalksättigung und häufig Übersättigung nachgewiesen. Für die Ostsee sind die Verhältnisse unbekannt; doch lassen geringe Schalendicke von Mollusken und Kalkarmut der Sedimente vielleicht auf Untersättigung schließen. Für die Feststellung der Sättigungsverhältnisse ist nötig:

1. die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes $[\text{Ca}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K_{\text{CaCO}_3}$. Seine Abhängigkeit von Salzgehalt und Temperatur ist durch die von H. WATTENBERG aufgestellten Beziehungen gegeben,
2. die Kenntnis des tatsächlich im Meere vorhandenen Produktes aus Ca-Ionen und CO_3 -Ionen.

Die Konzentration der CO_3 -Ionen läßt sich nach BUCH, HARVEY, WATTENBERG und GRIPENBERG (1932) aus pH, t° , $S\text{‰}$ und Alkalinität berechnen. Da für die Ostsee die Alkalinität nicht einfach proportional dem Salzgehalt ist, muß sie analytisch festgestellt werden.

Außerdem sind zur Kenntnis der Ca-Ionen-Konzentration Bestimmungen des Gesamtkalziums nötig, da auch der Ca-Gehalt in der Ostsee nicht proportional dem Cl-Gehalt ist wie im Ozean.

Auch von hydrographischen Gesichtspunkten aus sind Untersuchungen über den Kalkgehalt von Interesse. So wäre es möglich, wenn man den Kalkgehalt eines Flusses kennt, die Ausbreitung des einströmenden Flußwassers an der Oberfläche an Hand des CaCO_3 -Gehaltes zu verfolgen. Während der Cl-Gehalt nur allgemein die Verdünnung mit auch ganz verschiedenem Flußwasser ergibt, könnte man Unterschiede in der Ausbreitung der aus kalkarmen und kalkreichen Gebieten kommenden Flüsse auf Grund des Ca-Gehaltes erkennen.

Mit der Änderung des relativen CaCO_3 -Gehaltes durch das Flußwasser ändert sich auch der Gesamtsalzgehalt, also auch die Beziehung Cl: Gesamtsalz, auf Grund der aus dem Cl-Gehalt der Salzgehalt berechnet wird. Es wäre also zu prüfen, wieweit die von KNUDSEN aufgestellte Formel $S = 0,03 + 1,805 \times \text{Cl}$ ihre Gültigkeit behält.

Eine weitere Frage ist die, ob auch in der Ostsee wie im Ozean die Titrationsalkalinität dem Gehalt an CaCO_3 gleichgesetzt werden darf, d. h. ob der Zuwachs an Ca immer genau dem Zuwachs an Karbonaten entspricht wie bisher meist angenommen worden ist.

Da zur Lösung aller dieser Fragen für die mittlere und östliche Ostsee nur wenige, für die westliche Ostsee dagegen gar keine Untersuchungen über die Verteilung des Ca-Gehaltes vorliegen, war hier eine empfindliche Lücke auszufüllen. Zu diesem Zwecke wurden eine größere Anzahl von Proben, und zwar in der Hauptsache aus der Kieler und Mecklenburger Bucht untersucht, wo die stärkste Durchmischung des ausströmenden Ostseewassers mit dem einströmenden Nordseewasser stattfindet. Ferner wurde mit einer Reihe von Proben aus Gotland-, Bornholm- und Arkona-Becken der Anschluß an die eigentliche Ostsee einerseits und durch Proben aus Kattgat und Skagerrak der Übergang zur Nordsee andererseits gewonnen (vgl. Abb. 1).

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

1. Untersuchungen über die Verteilung des Ca-Gehaltes,
2. Untersuchungen über die Verteilung der Alkalinität,
3. die Beziehung zwischen den Anomalien der Alkalinität und des Ca-Gehaltes,
4. ist die KNUDSEN'SCHE Relation für die ganze Ostsee gültig?

II. Die untersuchten Gebiete.

Die aus dem westlichen Teil der Ostsee bearbeiteten Wasserproben wurden auf Ausfahrten des Instituts für Meereskunde an der Universität Kiel entnommen. Für die Überlassung der Proben aus der mittleren und östlichen Ostsee und der zugehörigen Cl-Gehalte bin ich Herrn Prof. Dr. B. SCHULZ (Hamburg) zu großem Dank verpflichtet. Die Entnahme der Proben für den Schnitt Oslo—Kiel besorgte ein norwegischer Dampfer. Im einzelnen wurden folgende Gebiete untersucht:

a) Hauptgebiete.			b) Nebengebiete.		
Gebiet	Fahrzeug	Datum	Gebiet	Fahrzeug	Datum
Oslo—Kiel	„Kong Dag“	Dez. 1938	Eckernförder Bucht	„Heinr. Schnoor“	Juni 1938
Kieler Bucht	„Poseidon“	Febr. 1938	„ „	„ „	Sept. 1938
„ „	„Heinr. Schnoor“	April 1938	„ „	„Poseidon“	Nov. 1938
„ „	„Poseidon“	Juli 1938	„ „	„Heinr. Schnoor“	Febr. 1939
„ „	„	Nov. 1938	Kieler Förde	Fördedampfer u. Fischkutter	Febr. bis Aug. 1938
Mecklenb. Bucht	„	Febr. 1938	Schwentine-Münd.	„	„
„ „	„	Juli 1938	Rügensche Gewässer	Fischkutter	Juni 1938
„ „	„	Nov. 1938			
Arkona-Becken	„	Okt. 1938			
Bornholm-Becken	„	März 1938			
„	„	Juli 1938			
Östliche Ostsee	„	Juli 1938			

Die Bearbeitung der Nebengebiete ergab sich aus rein äußeren Gründen. Die drei erstgenannten Gebiete sind vom Untersuchungsort Kiel-Kitzeberg aus leicht zu erreichen. Die Proben aus den Rügenschcn Gewässern entnahm Herr Dr. KRÜGER bei einer Fahrt der Fischereibiologischen Abteilung des Instituts für Meereskunde, Kitzcberg. Bei dem Schnitt Oslo—Kiel und in der Schwentinemündung wurden nur Oberflächenproben entnommen, aus allen anderen Gebieten Proben aus verschiedenen Tiefen.

An allen untersuchten Proben wurde der Chlorgehalt und das Kalzium bestimmt. In den allermeisten Fällen, soweit die vorhandene Wassermenge reichte, auch die Alkalinität.

III. Bestimmungsmethoden.

a) Die Chlor-Bestimmung.

Die Cl-Bestimmungen wurden nach der MOHR'SCHEN Methode ausgeführt. Aus später noch näher angeführten Gründen wurden die g/kg-Werte nach der bequemen Tabelle von KALLE (KALLE 1935) in g/Liter umgerechnet.

b) Die Bestimmung des Kalziums.

Die am häufigsten angewandte Methode zur quantitativen Bestimmung des Kalziums ist die Fällung als Oxalat. Der entstehende Niederschlag wird filtriert und ausgewaschen. Dann kann man ihn entweder glühen und als CaO wägen oder bei 105° trocknen und als Oxalat wägen, oder er wird in H₂SO₄ gelöst und die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt.

Dieses Verfahren bietet jedoch im Seewasser einige Schwierigkeiten wegen der gleichzeitig vorhandenen Mg-Ionen, die die Kalzium-Ionen um das Fünffache ihres Äquivalentes übertreffen. Diese Mg-Ionen bilden zwar mit dem Oxalat einen löslichen Komplex, der aber zum Teil dissoziiert und bei der Fällung leicht vom Ca-Niederschlag okkludiert wird und dann zu hohe Werte bewirkt.

Das Kalzium wurde im Seewasser von einer großen Anzahl von Autoren bestimmt. (Näheres hierüber bei THOMPSON und WRIGHT 1930.) Zur Vermeidung der Mitfällung von Mg werden verschiedene Vorschläge gemacht. DITTMAR (1884) fällt zwar seine Proben nur einmal, vereinigte jedoch später die Niederschläge, prüfte sie noch einmal durch doppelte Fällung, um zu einem brauchbaren Mittelwert zu kommen. THOMPSON und WRIGHT halten eine mindestens 3fache Fällung für notwendig. KIRK und MOBERG (1933) erhielten dagegen schon bei doppelter Fällung brauchbare Werte. Doch gibt sogar eine einfache Fällung befriedigende Resultate, wenn man nur gewisse Vorsichtsmaßregeln anwendet. Hierüber stellten T. W. RICHARDS (RICHARDS 1901), HAHN und WEILER (HAHN und WEILER 1927), POPOFF und WALDBAUER (POPOFF und WALDBAUER 1932) eine Reihe von Versuchen an. Speziell für Seewasser wurden die Bedingungen aber erst ganz kürzlich eingehend von STINA GRIPENBERG untersucht (GRIPENBERG 1937).

Bei Ca-Bestimmungen im Seewasser sind danach folgende Punkte besonders zu beachten:

1. Die Lösung muß sehr verdünnt sein.
2. Der Ca-oxalat-Niederschlag muß möglichst langsam ausfallen, damit nicht Mg eingeschlossen wird.
3. Oxalat muß in solchem Überschuß zugegeben werden, daß es sowohl für den gesamten Mg-Komplex (ein Mg⁺⁺ bindet dabei mehr als eine Oxalation), als auch für das vorhandene Kalzium ausreicht.
4. Da der Mg-Gehalt des Oxalat-Niederschlages mit steigendem pH wächst, ist es besser, die Lösung nicht alkalisch zu machen. Man fällt daher in essigsaurer Lösung, bei der das pH zwischen 4 und 5 liegt.

Auf Grund dieser Feststellungen arbeitete ST. GRIPENBERG eine Ca-Bestimmung mit einmaliger Fällung aus, die bei der geringen Menge des zur Bestimmung nötigen Ca eine Halbmikromethode darstellt. Der Gang der Analyse ist im wesentlichen folgendermaßen:

Etwa soviel Seewasser, wie 4—5 mg Kalzium entspricht, wird auf 75 cm³ mit aq. dest. verdünnt, mit 5 cm³ 2 n HCl und 5 cm³ 2,5%igem NH₄-oxalat versetzt und auf dem Wasserbad bis zum Dampfen erhitzt. Dann gibt man 5—6 cm³ Na-acetat auf einmal dazu, schüttelt um und läßt ungefähr 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen. Nach einstündigem Abkühlen wird der Niederschlag durch ein Asbestfilter filtriert, ausgewaschen, in H₂SO₄ aufgelöst und mit KMnO₄ titriert.

Dieses Verfahren, das gegenüber den früheren eine Reihe von Vorteilen bot, wandte ich im Prinzip bei meinen Proben an. Die Fällungsbedingungen wurden in systematischen Vorversuchen geprüft, über die im folgenden kurz berichtet sei. Ferner wurden einige technische Änderungen vorgenommen.

ST. GRIPENBERG gibt in ihrer Vorschrift keine bestimmte Fällungstemperatur an. Daher wurde untersucht, ob die Temperatur, die die Probe bei der Fällung hat, wesentlich ist für die Ergebnisse. Zu diesem Zweck wurden gleiche Seewasserproben gefällt, einmal bei Zimmertemperatur, einmal bei 80°. Die Resultate waren:

Temperatur:	18°	18°	80°	80°
mg Ca:	4,38	4,40	4,40	4,39

Die Temperatur bei der Fällung ist also ohne Einfluß auf die Resultate.

Weiterhin sollte festgestellt werden, welchen Einfluß die Verdünnung des Seewassers innerhalb gewisser Grenzen hat. 10 cm³ Ozeanwasser (439 mg Ca/L.) wurden auf 40, auf 75 und auf 100 cm³ verdünnt.

Verdünnung auf:	40	75	100 cm ³
mg Ca/L.:	467,5	439,5	430,5

Anscheinend ist also die genaue Einhaltung der Verdünnung ein sehr wesentlicher Faktor, da eine stärker konzentrierte Lösung zu hohe, zu starke Verdünnung dagegen zu niedrige Werte ergibt. Jedoch erwies sich bei weiteren Versuchen, daß außerdem die Zeit des Digerierens auf dem Wasserbad ausschlaggebend ist und den Einfluß der Verdünnung kompensieren kann. Als Optimum der Zeit ergab sich bei einer Verdünnung auf 40 cm³ ¾ Stunde, auf 75 cm³ 1½ Stunde, auf 100 cm³ 3 Stunden. Als Beispiel sei folgende an einer CaCl₂-Lösung durchgeführte Serie herausgegriffen:

Verdünnung auf:	40	40	75	75	75	100	100 cm ³
mg Ca:	4.11	4.09	4.11	4.10	4.11	4.09	4.10
Zeit:	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	2	2 Stunden

Obgleich sich also gezeigt hat, daß die Stärke der Verdünnung gleichgültig ist, wenn man nur dazu auch die richtige Zeit des Digerierens wählt, wurde doch aus technischen Gründen die von ST. GRIPENBERG angegebene Verdünnung auf 75 cm³ beibehalten, da es bei einer Verdünnung auf 40 cm³ infolge Eindampfens auf dem Wasserbad leicht zu einer zu starken Konzentration kommt, während andererseits eine Verdünnung auf 100 cm³ eine unnötige Zeitvergeudung bedeutet.

Um zu prüfen, ob wirklich kein Mg mitgerissen wird, wurden Vergleichsversuche gemacht an einer Ca Cl₂-Lösung mit bekanntem Ca-Gehalt und einer Lösung mit gleichem Ca-Gehalt, die außerdem aber noch Mg in solcher Menge enthielt, daß das Verhältnis von Ca : Mg ungefähr gleich war wie im Seewasser. Die Bestimmungen des Kalziums an diesen Lösungen hatten folgendes Ergebnis:

Lösung:	CaCl ₂	CaCl ₂ + 5MgCl ₂
mg Ca:	1. 4,00	1. 4,00
	2. 3,97	2. 3,97

Somit ist erwiesen, daß tatsächlich bei dieser Methode kein Mg mitgefällt wird.

Um noch eine weitere Vorsichtsmaßregel zu treffen, wurde statt Na-acetat NH₄-acetat angewandt, da die Anwesenheit von NH₄-Ionen die Löslichkeit des Magnesium-oxalats erhöht, die Möglichkeit eines Einschlusses in den Ca-Niederschlag also noch geringer wird.

Eine Prüfung des hiesigen gewöhnlichen destillierten Wassers ergab zeitweise einen gewissen Ca-Gehalt, so daß es sich als nötig erwies, nicht bloß die Verdünnung, sondern auch das Ansetzen sämtlicher Reagentien mit selbst destilliertem Wasser vorzunehmen.

Da der Ca-oxalat-Niederschlag in H₂O nicht unlöslich ist, kann man nicht zum Auswaschen des Niederschlages reines destilliertes Wasser nehmen. ST. GRIPENBERG gibt folgende Vorschrift für ein einwandfreies Waschwasser an: 30 cm³ Eisessig und 68 g Na-acetat werden in 2 L. aq. dest. gelöst. Diese Lösung wird einige Zeit mit gefällttem und ausgewaschenem Ca-oxalat erhitzt und einige Tage stehen gelassen. Vor dem Gebrauch muß sie filtriert werden und soll ungefähr 15 mg Ca/L. enthalten.

Man kann sich die Herstellung des Waschwassers jedoch erleichtern, wenn man zu dest. Wasser außer der angegebenen Menge Eisessig und Na-acetat soviel CaCl₂-Lösung zugibt, wie 15 mg Ca/L. entspricht, und von einer bekannten Na-oxalat-Lösung die äquivalente Menge Oxalat. Ein Filtrieren der Waschlösung ist dann nicht nötig.

Zum Filtrieren des Ca-oxalat-Niederschlages empfiehlt ST. GRIPENBERG einen Glas-trichter mit einer durchlöcherten Platinplatte, auf die eine dünne Schicht Asbest als Filter kommt. Zwar stört für gewöhnlich dieser Asbest, der nach der Filtration zusammen mit dem Niederschlag und dem Platinfilter wieder in das Glas gespült wird, nicht bei der Titration; doch ist es bei einer Bestimmung mit Permanganat immer wünschenswert, möglichst keine fremden Stoffe in der Lösung zu haben. Außerdem nimmt das sorgfältige Präparieren des Asbestes einige Zeit in Anspruch.

Da nun das Filtrat nicht benutzt wird, ist es möglich, mit Filtrierstäbchen zu arbeiten und damit das Filtrieren erheblich zu vereinfachen. Gute Resultate wurden mit Frittenfiltern erzielt, und zwar sowohl mit G_3 als auch G_4 von Schott & Gen., Jena. Am saubersten und bequemsten in Handhabung, Reinigung, Schnelligkeit des Absaugens erwies sich jedoch ein Filterstäbchen mit Platinfilter nach NEUBAUR, wie es von EMICH angegeben wurde¹⁾.

Dieses Platinfilter wird in die Lösung mit dem Niederschlag getaucht und mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Wenn die überstehende Lösung abgesaugt ist, wird mehrere Male ausgewaschen und durch leichtes Schiefstellen des Becherglases möglichst trocken gesaugt. Nachdem das Vakuum abgestellt ist, wird der Niederschlag von dem fast blanken Platinfilter mit dest. Wasser abgespritzt und das Filter mit Schwefelsäure 1 : 1 und Wasser nachgespült.

Es kann dann gleich die nächste Probe filtrieren. Nach jeder Serie (7 Proben) wird es mit Chromschwefelsäure gereinigt.

Im folgenden sei das angewandte Verfahren zusammengefaßt dargestellt:

Bei einem Cl-Gehalt zwischen 3 und 5‰ wurden 25 cm³, zwischen 5 und 10‰ 20 cm³, zwischen 10 und 15‰ 15 cm³ und bei noch höheren Cl-Gehalten 10 cm³ Seewasser angewandt. Diese Menge wurde dann auf 75 cm³ verdünnt, mit 5 cm³ 2nHCl und 5 cm³ 2,5%igem NH₄-oxalat versetzt und aufs Wasserbad gebracht; nach 10 Minuten gibt man 6—7 cm³ 2nNH₄-acetat hinzu, schüttelt um und läßt 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen. Dann läßt man die Proben etwa eine Stunde abkühlen, filtriert und titriert. 7 Proben wurden zu einer Serie vereinigt. Nach 1½ Stunden wurde die nächste Serie angesetzt. An einem Tage konnten 4—5 Serien, d. h. 28—35 Proben, verarbeitet werden.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Genauigkeit der Methode eingegangen. STINA GRIPENBERG stellt fest, daß Proben der gleichen Serien meist sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigen, Proben aus zwei verschiedenen Serien dagegen gelegentlich voneinander abweichen. Die gleiche Erscheinung habe ich auch beobachtet, ohne jedoch einen Grund hierfür zu finden. Doppelbestimmungen, die bei den meisten Analysen vorgenommen wurden, wurden daher in zwei verschiedenen Serien gemacht und daraus das Mittel genommen. ST. GRIPENBERG gibt für die Methode eine Genauigkeit von $\pm 0,7\%$ an. Auf Grund eigener Untersuchungen muß man mit einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$ rechnen.

c) Die Bestimmung der Alkalinität.

Unter Alkalinität versteht man in der Meereskunde den an schwache Säuren gebundenen Basenüberschuß der im Meerwasser vorhandenen Ionen. Als schwache Säure kommt hauptsächlich die Kohlensäure in Betracht, in geringem Maße auch noch die Borsäure. Ein Maß für die Menge der Karbonate erhält man durch direkte oder indirekte Bestimmung der Menge Säure, die nötig ist, um die gesamte als Karbonat und Bikarbonat gebundene CO₂ zu vertreiben.

¹⁾ Geliefert von W. C. Heräus, Hanau.

WATTENBERG hat in seiner Arbeit über die Titrationsalkalinität und den Kalziumkarbonatgehalt des Seewassers (H. WATTENBERG 1933) eine Übersicht über die verschiedenen Bestimmungsmethoden der Alkalinität gegeben. Nach der dort erwähnten Methode von FOX (Rücktitration mit Barytwasser und Phenolphthalein als Indikator) führte BUCH (K. BUCH 1917) seine Untersuchungen im Bottnischen und Finnischen Meerbusen aus. Das Phenolphthalein ist zwar als Indikator nicht zulässig wegen der Einwirkung der Borsäure. Da aber bei den niedrigen Salzgehalten der von BUCH untersuchten Gebiete nur geringe Mengen Borsäure vorhanden sind, entstehen hier durch Anwendung von Phenolphthalein nur minimale Fehler.

Eine Abänderung des FOX'SCHEN Verfahrens wandten RUPPIN (RUPPIN 1910) und auch später B. SCHULZ (SCHULZ 1921) in der Ostsee an, indem sie die überschüssige HCl jodometrisch zurücktitrieren.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde nach der von WATTENBERG ausgearbeiteten Bestimmungsmethode gearbeitet, und zwar nach der kürzlich veröffentlichten, etwas modifizierten Form (WATTENBERG und WITTIG 1939).

Die angewandte Menge Seewasser betrug im allgemeinen 100 cm^3 , die Stärke der Säure $0,05\text{ n}$, die der Lauge $0,02\text{ n}$. Wenn infolge Mangel an genügender Wassermenge nur 50 cm^3 Seewasser angewandt wurden, wurde mit $0,01\text{ n}$ Lauge titriert. Nach Hinzufügen der Salzsäure zum Seewasser wurde die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, die Probe unter der Wasserleitung gekühlt und sofort titriert. Durchleiten von CO_2 -freier Luft ist nicht notwendig, wenn man als Indikator den von WATTENBERG vorgeschlagenen Mischindikator (3 Teile Bromkresolgrün und 1 Teil Methylrot, beides in 96% igem Alkohol gelöst) verwendet. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0,1$ bis $0,2\%$. Es werden also auch kleine Schwankungen mit erfaßt, und bei einiger Übung ist die Methode sehr bequem und schnell auszuführen.

Die zu den Alkalinitätsbestimmungen verwendeten Wasserproben enthielten keine festen Bestandteile. Falls sich bei der Messung mit dem Pulfrichphotometer eine merkliche Trübung herausstellte — die Proben dienten auch zur Bestimmung der Nährstoffe —, wurde das Wasser durch Membranfilter filtriert. E. GOEDECKE (1936, 1939) hat kürzlich erneut darauf hingewiesen, daß getrübe Proben eine erheblich höhere Alkalinität besitzen können und daß daher eine vorherige Filtration unbedingt notwendig ist. Auf diesen Punkt wurde in der Arbeit von WATTENBERG und WITTIG nicht besonders eingegangen, da es sich nur um Klarlegung der rein chemischen Arbeitsvorschrift handelte. Der Vorschlag von GOEDECKE, für die an unfiltrierten Wasserproben bestimmte Alkalinität den Ausdruck „Gesamtkalkgehalt“ einzuführen, dürfte jedoch nicht sehr vorteilhaft sein, da einmal nach neueren Untersuchungen die Identifizierung von Alkalinität und Kalkgehalt jedenfalls in den küstennahen Gebieten nicht statthaft ist, und da ferner leicht eine Verwechslung mit dem Gesamtkalziumgehalt vorkommen kann.

Es sei an dieser Stelle noch kurz auf den Ausdruck „Spezifische Alkalinität“ eingegangen. Da für den offenen Ozean die Alkalinität eine bestimmte Funktion des Gesamtsalzgehaltes ist, kann man von Änderungen in der Alkalinität erst dann sprechen, wenn eine Abweichung von dieser Funktion eintritt. Man muß daher die

Alkalinität in Beziehung zum Salzgehalt bzw. Cl-Gehalt setzen. WATTENBERG hat hierfür den Ausdruck „Spezifische Alkalinität“ eingeführt. Nun werden aber gewöhnlich die Alkalinität in Milliäquivalenten/Liter, der Cl-Gehalt dagegen in Gramm/kg ausgedrückt. Um nun die Beziehung von A : Cl eindeutig zu machen, wurden, wie bereits erwähnt, die Cl-Werte alle auf gr/L. umgerechnet.

IV. Kalzium-Gehalt des Ostseewassers.

a) Bisherige Untersuchungen.

Es müssen zum Verständnis des Folgenden zunächst einige Definitionen gegeben werden:

1. Ca-Gehalt = Gesamt-Ca-Gehalt, ausgedrückt in mg/L.
2. Relativer Ca-Gehalt = Ca-Gehalt im Verhältnis zum Cl-Gehalt = Ca : Cl.
3. Kalkgehalt = Gehalt an CaCO_3 .
4. Relativer Kalkgehalt = CaCO_3 : Cl.

Im offenen Ozean sind Abweichungen in Ca : Cl durch Änderungen im CaCO_3 -Gehalt bedingt. Sie ergaben sich indirekt aus den Bestimmungen der Titrationsalkalinität, die im Ozean dem Kalkgehalt gleichzusetzen ist. Schon DITTMAR (1884) stellte an Analysen der Challenger-Expedition eine Zunahme der spezifischen Alkalinität über dem Boden fest. BRENNECKE (W. BRENNECKE 1921) fand bei Proben der Deutschland-Expedition Erhöhung der Alkalinität im Bodenwasser. Diese Ergebnisse wurden bestätigt durch die eingehenden Untersuchungen, die WATTENBERG 1925—27 auf der „Meteor“-Expedition anstellte. Die Ursache für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß CaCO_3 aus dem Sediment herausgelöst wird.

Eine zweite Möglichkeit der Vermehrung des Kalziums ist durch die Zufuhr von Süßwasser gegeben. Bei der großen Anzahl von einmündenden Flüssen und der im Gegensatz zur Größe des Areals geringen Verbindung mit dem offenen Meer bietet die Ostsee für die Feststellung von Konzentrationsänderungen im Ca-Gehalt ein besonders geeignetes Untersuchungsobjekt.

Einzelne Untersuchungen über die Ca-Gehaltsverhältnisse in der Ostsee wurden schon früh gemacht. ANDRES v. BRANDT gibt eine Übersicht über die älteren Arbeiten (BRANDT 1936); doch sind diese Analysen infolge der Schwierigkeit der Bestimmungsmethode wohl ziemlich ungenau. Zudem wurden die gefundenen Werte nur absolut, d. h. in keiner Beziehung zum Salzgehalt angegeben und sind daher für eine Beurteilung der Änderung des relativen Ca-Gehaltes unbrauchbar.

Umfassende Beobachtungen wurden erst in neuester Zeit veröffentlicht.

A. v. BRANDT untersuchte in der angegebenen Arbeit eine Reihe von Oberflächenproben, die er auf verschiedenen Fahrten von Königsberg nach Helsinki einerseits und nach Swinemünde (bzw. Kiel) andererseits entnahm, auf ihren Ca-Gehalt. Über den Einfluß des Flußwassers sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung im Rigaschen Meerbusen und vor der lettischen Küste berichten ZARINS und OZOLINS (E. ZARINS u. J. OZOLINS 1935). STINA GRIPENBERG bestimmte den Ca-Gehalt an Proben aus dem Bottnischen und Finnischen Meerbusen (GRIPENBERG 1937).

Im folgenden muß kurz auf diese Arbeiten eingegangen werden, da ihre Ergebnisse später benutzt oder verglichen werden. A. v. BRANDT stellt fest, daß in der Ostsee der Ca-Gehalt als eine Komponente des Salzgehaltes in gleicher Richtung wie der Salzgehalt abnimmt. Durch die Zufuhr von Süßwasser wird jedoch der Faktor Ca : Cl größer und der relative Ca-Gehalt wächst in der Richtung, wie der absolute abnimmt. Für die gesamte mittlere Ostsee nimmt BRANDT das Verhältnis von Ca : Cl mit 0,0265 an. Zur Bestimmungsmethode des Ca gibt BRANDT nur an, daß in essigsaurer Lösung als Oxalat gefällt und der Niederschlag titrimetrisch mit KMnO_4 bestimmt wurde. Angaben über Doppelfällungen oder Kontrollbestimmungen fehlen. Da bei graphischer Darstellung der erhaltenen Werte sich eine große Streuung ergibt (vielleicht zum Teil zu hohe Ergebnisse durch Mitreißen von Mg), ist es wohl nicht möglich, wie es BRANDT tut, die auf den einzelnen Fahrten erhaltenen verschiedenen Proportionalitätsfaktoren auf verschiedene, jahreszeitlich bedingte, hydrographische Zustände zurückzuführen. Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten zweier Fahrten sind meist nicht größer als die mittlere Abweichung vom Mittelwert einer Fahrt.

ZARINS und OZOLINS untersuchten das schon erwähnte Gebiet auf eine Anzahl wichtiger Bestandteile und Eigenschaften des Seewassers. Die Bestimmungen erstreckten sich auf die Temperatur, die Wasserstoffionenkonzentration, die Titrationsalkalinität, Sauerstoff, organische Stoffe, Chlor, Jod, Sulfat, Phosphat, Nitrat, Ammoniak, Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium und Bor. Während nun die einzelnen Salzkomponenten in gleichem Maße wie der Gesamtsalzgehalt wachsen, bilden nur das Kalzium (und z. T. das Magnesium) und die Titrationsalkalinität eine deutliche Ausnahme. Die spezifische Alkalinität nimmt sowohl mit der Entfernung von der Küste als auch von der Oberfläche zur Tiefe ab. Ebenso ist es mit dem relativen Ca-Gehalt. Beides ist durch den Zufluß ziemlich karbonatreicher Flüsse in den Rigaschen Meerbusen bedingt. Durch die andere Salzzusammensetzung des Flußwassers ändert sich bei der Mischung mit dem Ostseewasser auch das Verhältnis von Ca zum Gesamtsalzgehalt. Die KNUDSEN'SCHE Formel wird daher von den Verfassern etwas abgeändert.

In der Gotlandmulde sind nach ZARINS und OZOLINS in vertikaler Richtung drei Wasserkörper zu unterscheiden:

Die oberste Schicht, die sich von 0—70 m erstreckt, weist einen besonders erhöhten Ca- und A-Gehalt auf. So werden für Ca : Cl Werte bis zu 0,0265 und für A : Cl 0,396 angegeben statt 0,02156 und 0,123 im offenen Ozean. Unverkennbar sind diese Abweichungen durch Wasser bedingt, das aus dem Rigaschen Meerbusen in die Baltische See einströmt. Wasser aus dem Bottnischen und Finnischen Meerbusen zeigt in dieser Hinsicht keine abnorm hohen Werte.

Ab 70 m soll eine Zwischenschicht beginnen, in der sich durch das Kattegat einströmendes Nordseewasser mit Wasser aus dem Baltischen Meer mischt. Diese Schicht ist dadurch gekennzeichnet, daß der relative Ca-Gehalt sinkt. Diese Abnahme ist bis 120 m Tiefe zu verfolgen.

Ab 120 m nehmen ZARINS und OZOLINS Nordseewasser an. Zwar ändert sich von 20 m Tiefe bis zum Boden der relative Ca-Gehalt nicht mehr; doch ist der Schluß,

daß es sich hier um Nordseewasser handle, wohl nicht zulässig, da das Verhältnis von Ca : Cl bedeutend höher ist als in der Nordsee.

Auf Grund des in der Oberschicht gefundenen Ca-Gehaltes nehmen die Verfasser das Verhältnis $\text{Ca} : \text{Cl} = 0,0265$ als für das gesamte Baltische Meer geltend an. Im Folgenden wird jedoch gezeigt, daß diese Beziehungen nicht so einfach wiedergegeben werden können.

STINA GRIPENBERG untersuchte 1935 eine Anzahl von Proben, die dem Bottnischen und Finnischen Meerbusen und dem nördlichen Teil des Baltischen Meeres entnommen waren. Zur Bestimmung des Kalziums wandte sie die von ihr eigens für Seewasser ausgearbeitete Methode an. Sie machte von allen Proben mindestens zwei Bestimmungen und die Ergebnisse dürfen als sehr exakt angesehen werden, da die Abweichungen im Mittel nicht mehr als $\pm 0,7\%$ betragen. Bei der Darstellung der gefundenen Werte, wobei sowohl nach Gebieten als auch nach Oberflächen- und Tiefenproben getrennt wurde, ergaben sich genau lineare Beziehungen zwischen Ca- und Cl-Gehalt. Doch läßt sich das Verhältnis nicht einfach durch einen Proportionalitätsfaktor ausdrücken, sondern es kommt noch ein additives Glied hinzu. Dieses Glied besagt, daß das Ostseewasser mit einem Wasser, das schon einen erhöhten relativen Ca-Gehalt hat, gemischt wird, wenn auch nicht immer direkt. ST. GRIPENBERG weist nach, daß der Versuch von BRANDT und ZARINS u. OZOLINS, eine einfache direkte Proportionalität zwischen Ca und Cl zu finden, vergeblich ist, da schon in der Bottenwiek mit sehr geringer Ca-Zufuhr der Faktor Ca : Cl von 0,0278 bis 0,0264 variiert.

Stellt man die erhaltenen Werte graphisch dar, indem man den Ca-Gehalt als Abszisse, den Cl-Gehalt als Ordinate aufträgt, so ergibt sich also bei ST. GRIPENBERG zwar eine lineare Beziehung, aber bei $\text{Cl} = 0$ liegt der Ca-Wert nicht auch im Nullpunkt. Dieser schon bei $\text{Cl} = 0$ vorhandene Gehalt ergibt das additive Glied, so daß die Beziehung die allgemeine Form hat:

$$\text{Ca} = \text{Ca}_0 + f \times \text{Cl}.$$

Bei der Diskussion der vier für die verschiedenen Gebiete aufgestellten Gleichungen findet die Verfasserin, daß nur die Linie für Bodenwasser in der mittleren Ostsee die Linie für Ozeanwasser schneidet, und zwar bei einem Cl-Gehalt von $18,8\text{‰}$, wie er im offenen Ozean auftritt. Alle anderen Kurven schneiden die Kurve für Ozeanwasser nicht, das Wasser ist also nicht durch direkte Vermischung mit Atlantikwasser entstanden. Es wird später im Anschluß an die in der übrigen Ostsee durchgeführten Untersuchungen noch näher auf die Bedeutung dieser Gleichungen eingegangen.

b) Die Ergebnisse der Ca-Bestimmungen.

Der salzreiche Unterstrom, der durch das Kattegat in die Ostsee einströmt, bringt eine bestimmte Menge Kalzium mit. Diese Menge entspricht in ihrer Beziehung zum Salzgehalt genau den Verhältnissen des offenen Ozeans. Mit dem Oberstrom fließt Wasser aus der Ostsee heraus. Dieses Wasser ist salzarm und enthält bedeutend geringere Mengen Ca. Salzarm ist es, weil es durch eine große Menge von Flußwasser verdünnt ist. Das Flußwasser ist praktisch frei von Chlorionen, enthält jedoch teilweise beträchtliche Mengen von Ca-Ionen, die beim Durchfließen von kalkhaltigem Gestein in Lösung gegangen sind. Durch diese Zufuhr von Ca-Ionen ändert sich das Verhältnis

von Ca : Cl, der relative Ca-Gehalt steigt. Je weiter nun das Nordseewasser in die Ostsee eindringt, um so geringer wird der Ca-Gehalt mit der Abnahme des Gesamt-salzgehaltes, aber desto größer wird der relative Ca-Gehalt. In dem westlichen Teil der Ostsee liegen die Verhältnisse besonders kompliziert, da hier zeitweilig, je nach der Wetterlage, nicht bloß in der Tiefe, sondern auch an der Oberfläche Wasser aus der Nordsee eindringt. Der Anteil des Ozeanwassers ist also hier größer als in den anderen Gebieten der Ostsee und dies muß sich auch für das Kalzium bemerkbar machen.

Um die Änderungen des Ca-Gehaltes von Westen nach Osten und Norden zu verfolgen, wurden die gefundenen Werte nach Gebieten getrennt. Die Ergebnisse sind in Tabellenform am Schluß der Arbeit wiedergegeben. Es sollen nun der Reihe nach die Verhältnisse in den einzelnen Gebieten kurz erörtert werden.

1. Schnitt Oslo—Kiel.

An den auf dieser Strecke in ungefähr gleichen Abständen entnommenen 13 Proben läßt sich gut der Übergang von Skagerrak durch Kattegat und Großen Belt bis in das stark durchmischte Gebiet der Kieler Bucht erkennen. Die graphische Darstellung der absoluten Ca-Werte als Funktion vom Cl-Gehalt ergibt eine lineare Beziehung dieser beiden Größen. Wird zum Vergleich die Linie für Ozeanwasser eingetragen, die durch die Proportion $Ca = 0,02156 \times Cl$ gegeben ist, so ist deutlich zu erkennen, daß bei niedrigen Cl-Gehalten die Abweichung von den ozeanischen Verhältnissen am größten ist. Bei zunehmendem Cl-Gehalt nähern sich die Werte den ozeanischen, bis sich schließlich zwischen 19 und 20‰ die beiden Linien schneiden. Die im Skagerrak liegende Station 4 (58° 20' N 10° 40' E) erreicht daher mit einem Cl-Gehalt von 18,75‰ und 409 mg/L. fast das ozeanische Verhältnis Ca : Cl. Die für das Gebiet geltende Gleichung lautet:

$$Ca \text{ mg/L.} = 23 + 20,4 \times Cl.$$

2. Kieler Bucht.

Während die Tiefenwerte die gleiche Beziehung aufweisen wie bei dem Schnitt Oslo—Kiel, macht sich bei den Werten der Oberschicht der Süßwassereinfluß durch weitere Erhöhung des relativen Ca-Gehaltes schon stärker bemerkbar. Da bei der Trennung nach Jahreszeiten für die einzelnen Fahrten fast alle Ergebnisse immer entweder positive oder negative Abweichung von einem Mittelwert zeigen, könnte es sich hier vielleicht um einen jahreszeitlich bedingten Gang im Ca-Gehalt handeln. Doch wäre für einen exakten Beweis dieser Vermutung eine größere Anzahl von Analysen nötig. Es wurde daher nur eine einzige mittlere Beziehung aufgestellt.

$$\text{Für die Oberfläche: } Ca \text{ mg/L.} = 18 + 20,8 \times Cl$$

$$\text{Für die Tiefe: } Ca \text{ mg/L.} = 23 + 20,4 \times Cl$$

Die Abweichungen sind bei zwei Werten ganz besonders hoch. Es sind dies 5 m-Probe und Tiefenprobe der gleichen Station, zur gleichen Zeit entnommen. Da diese Station nahe der Mündung der Kieler Förde liegt, sind die besonders hohen Ca-Werte vielleicht auf Einfluß der bei Bülk ausfließenden Abwässer der Stadt Kiel zurückzuführen, die bei starken Westwinden bis weit in die Kieler Bucht hineingetrieben werden. Die Alkalinitätswerte der beiden Proben zeigen die gleiche Abweichung.

3. Mecklenburger Bucht.

Die Unterschiede zwischen Oberflächen- und Tiefenproben werden noch deutlicher. Für die Tiefe bleibt die Beziehung die gleiche wie in der Kieler Bucht. Bei den Werten aus der Oberschicht wächst dagegen die Abweichung von den Ozeanwerten und nimmt weiter nach Osten, im

4. Arkona-Becken

noch mehr zu bei wiederum unveränderter Relation der Tiefenproben.

Oberfläche:	Meckl. Bucht	Ca mg/L. = $16 + 21,2 \times \text{Cl}$
„	Arkona-Becken	Ca mg/L. = $14 + 22,8 \times \text{Cl}$
Tiefe:	Meckl. Bucht	Ca mg/L. = $23 + 20,4 \times \text{Cl}$
„	Arkona-Becken	Ca mg/L. = $23 + 20,5 \times \text{Cl}$

5. Bornholm-Becken.

Im Bornholm-Becken ist dann für die Ca-Werte die Gleichung gültig, die ST. GRIPENBERG auf Grund ihrer Untersuchungen für „Oberflächenwasser im Baltischen Meer“ angegeben hat.

$$\text{Ca mg/L} = 8 + 23,8 \times \text{Cl}.$$

Die verhältnismäßig wenigen, dem östlichen Zentralbecken entnommenen Proben wurden zusammen mit den Werten aus dem Bornholm-Becken aufgetragen und fügen sich ihnen gut ein. Die aufgestellte Gleichung gilt also nach Einbeziehung der GRIPENBERG'SCHEN Untersuchungen bis zum Golf von Finnland einschließlich. Die Gleichung für das Tiefenwasser bleibt dieselbe wie in den westlichen Teilen der Ostsee.

6. Bottnischer Meerbusen.

Für den Bottnischen Meerbusen fehlen eigene Untersuchungen, doch fand ST. GRIPENBERG dort andere Beziehungen als im Zentralbecken.

$$\text{Ca mg/L.} = 1,8 + 25,7 \times \text{Cl}.$$

Diskussion der Ergebnisse.

I. Hauptgebiete der Ostsee.

Für die Hauptgebiete der Ostsee sind von Westen nach Osten und Norden folgende Regionalbeziehungen zwischen Kalzium und Chlor gültig.

	Oberfläche:	Tiefe:
Oslo—Kiel:	Ca mg/L. = $23 + 20,4 \times \text{Cl}$	—
Kieler Bucht:	Ca mg/L. = $18 + 20,8 \times \text{Cl}$	Ca mg/L. = $23 + 20,4 \times \text{Cl}$
Mecklenburger Bucht:	Ca mg/L. = $16 + 21,1 \times \text{Cl}$	Ca mg/L. = $23 + 20,4 \times \text{Cl}$
Arkona-Becken:	Ca mg/L. = $14 + 22,8 \times \text{Cl}$	Ca mg/L. = $23 + 20,5 \times \text{Cl}$
Bornholm-Becken, Östliches Zentralbecken:	Ca mg/L. = $8 + 23,8 \times \text{Cl}$	Ca mg/L. = $23 + 20,5 \times \text{Cl}$
Bottnischer Meerbusen (nach GRIPENBERG):	Ca mg/L. = $1,8 + 25,7 \times \text{Cl}$	

Für das Tiefenwasser gilt also von der Beltsee durch die ganze westliche Ostsee bis zum Golf von Finnland mit ganz geringen Schwankungen eine einzige Gleichung, die sich mit der von ST. GRIPENBERG für „baltic bottom water“ ermittelten deckt. Zwar gibt ST. GRIPENBERG die Menge Kalzium in gr/kg an; da aber das Chlor auch in gr/kg ausgedrückt ist, bleibt die Beziehung gleich, wenn beides pro Liter berechnet wird.

Für den offenen Ozean läßt sich die Menge Ca aus einer direkten Proportion zum Cl-Gehalt errechnen. Eine Darstellung dieser Beziehung gibt also eine Kurve, die durch den Nullpunkt geht, da für $Cl=0$ Ca auch null ist. Die Kurve für Tiefenwasser in der Ostsee verläuft dagegen nicht durch den Nullpunkt. Sie konvergiert mit der Ozeankurve, die sie bei Chlorgehalten, wie sie im offenen Ozean vorkommen, schneidet. Für $Cl=0$ liegt der Ca-Wert bei 23 mg. Daraus schließt ST. GRIPENBERG: „Baltic bottom water may thus be regarded as Atlantic water diluted with fresh water containing about 23 mg of calcium per Kilogramme“ (ST. GRIPENBERG 1937, S. 298).

Am schönsten ist diese fortschreitende Veränderung mit der Verdünnung bei dem Schnitt Oslo—Kiel zu verfolgen, dessen Proben mit 6,5—19‰ Cl den ganzen Salzgehaltsbereich umfassen, in dem diese Gleichung gültig ist. Bis zum Golf von Finnland ist also im Tiefenwasser ein Anteil von Atlantikwasser festzustellen. „It is remarkable, that the content of Atlantic water can be traced in the bottom water as far north as in the central depression“ (ST. GRIPENBERG 1937, S. 298).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Oberflächenproben. Hier tritt nicht mehr direkte Durchmischung ein, sondern bereits gemischtes Wasser wird wieder mit neuem Süßwasser vermischt. Dies läßt sich gut an Hand der Gleichungen erkennen. Mit zunehmender Entfernung von den Belten nimmt für die einzelnen Gebiete das additive Glied ab, die Proportionalität zum Chlor dagegen zu. Die Kurven schneiden also nicht mehr die Linie für Ozeanwasser.

Betrachtet man den relativen Zuwachs des Ca-Gehaltes, also den Zuwachs gegenüber dem aus der für den Ozean gültigen Gleichung $Ca = f \times Cl$ berechneten Ca-Menge, so ergibt sich eine wachsende Abweichung von der Kieler über die Mecklenburger Bucht zum Arkona-Becken, wo der Höchstwert erreicht wird. Etwas geringer sind die Werte im Bornholm-Becken bis hinauf zum Golf von Finnland (Abb. 3 u. 5). Eine stärkere Abnahme tritt im Bottnischen Meerbusen ein.

Die im Verhältnis zum Zentralbecken kleineren Abweichungen im Bottnischen Meerbusen erklären sich nach ST. GRIPENBERG durch den niedrigen Ca-Gehalt der hier einmündenden Flüsse. Weiter nach Süden findet Zufluß von relativ kalkreicherem Süßwasser statt, lettische Flüsse, Weichsel, Oder. Dadurch wachsen die positiven Anomalien im Ca-Gehalt. Ihre Abnahme in der westlichen Ostsee erklärt sich erstens aus dem mangelnden Zufluß an größeren Süßwassermengen in diesem Gebiet und zweitens aus dem stärkeren Einfluß des hier oft weit vordringenden Nordseewassers.

Die Frage, ob bei dem relativ hohen Ca-Gehalt des Ostseewassers ein Herauslösen von $CaCO_3$ aus dem Sediment stattfindet, hat ST. GRIPENBERG verneint. Es müßte dann über dem Boden Erhöhung der relativen Ca-Werte festgestellt werden. Dies trifft aber nach ST. GRIPENBERG'S Feststellungen selbst für den Bottnischen Meer-

busen, wo die Sedimente relativ reich an Kalk sind, nicht zu. Auch in den von mir untersuchten Gebieten konnte keine derartige Erhöhung festgestellt werden. Eine Ausnahme bildet die Eckernförder Bucht, die nun bei den Nebengebieten behandelt werden soll.

II. Randgebiete der Ostsee.

Die untersuchten Randgebiete lassen sich nicht ohne weiteres in das allgemeine Bild einfügen. Hier sind die Verhältnisse infolge morphologischer oder hydrographischer Eigentümlichkeiten anders als in den großen Teilgebieten der Ostsee.

Eckernförder Bucht.

Die Werte in der Eckernförder Bucht zeigen eine besonders große Streuung. Merkwürdigerweise haben die Tiefenproben trotz des höheren Salzgehaltes einen viel höheren relativen Ca-Gehalt als die zugehörigen Oberflächenwerte. Die Menge des Ca muß also hier ganz besonders erhöht sein. Wahrscheinlich liegt der Grund für diese Anomalie in den morphologischen Verhältnissen. Die Eckernförder Bucht weist Tiefen bis zu 26 m auf, ist jedoch durch einen flachen Riegel von der Kieler Bucht abgetrennt, so daß das Wasser nicht dauernd erneuert wird. Sauerstoffarmut und niedriges pH sind charakteristisch für das Tiefenwasser. Vielleicht findet infolge des hohen CO₂-Gehaltes eine Auflösung von CaCO₃ aus Muschelschalen und dem Sediment statt. Doch genügt diese Vermutung nicht zur vollständigen Erklärung, da die Alkalinitätswerte normal sind und keine außerordentliche Erhöhung zeigen. Es wird später noch auf diese besonderen Verhältnisse eingegangen. Die Gleichungen für die Eckernförder Bucht lauten:

$$\begin{aligned} \text{Oberfläche: Ca mg/L.} &= 14 + 21,9 \times \text{Cl} \\ \text{Tiefe: Ca mg/L.} &= 25 + 22,0 \times \text{Cl} \end{aligned}$$

Kieler Förde und Schwentine.

Wegen des äußerst stark wechselnden Salzgehaltes ist in der Kieler Förde der Bereich der Oberflächen- und Tiefenproben nicht zu trennen. Für beide wurde daher nur eine einzige Kurve gezeichnet, die in ihrem Geltungsbereich von 7,5—12‰ Cl der Gleichung entspricht:

$$\text{Ca mg/L.} = 25 + 20,3 \times \text{Cl.}$$

Im eigentlichen Mündungsgebiet der in die Kieler Förde einfließenden Schwentine liegen die Verhältnisse dagegen ganz anders. (Eine Übersicht über die Lage der Stationen gibt Abb. 2.) Die Cl-Gehalte der hier genommenen Proben liegen zwischen 0,06 und 7‰. Der Ca-Gehalt des reinen Schwentinewassers beträgt 55—57 mg/L. Weiter nach außen, der Mündung zu, wächst der Chlor- und absolute Ca-Gehalt, der relative Ca-Gehalt sinkt (vgl. dagegen die Alkalinitätswerte). Erst bei einem Chlorgehalt von 12,5‰ schneidet die Kurve der Schwentinemündung die der Kieler Förde. Ein Vergleich dieser beiden Kurven zeigt, daß der Einfluß der Schwentine in der Kieler Förde äußerst gering ist. Aus den Cl-Werten allein läßt sich dieser Schluß nicht ziehen. Die Mischungskurve der Kieler Förde ist ungefähr gleich der der Kieler Bucht. Nur einige niedrige Cl-Werte weisen im Ca-Gehalt Einfluß des Schwentinewassers auf. Im allgemeinen muß man jedoch annehmen, daß niedrige Salzgehalte in der Kieler

Förde im wesentlichen durch Zustrom von außen hervorgerufen werden und nicht durch die Schwentine. Für Schwentine und Kieler Förde gelten folgende Gleichungen:

$$\text{Kieler Förde: Ca mg/L.} = 25 + 20,3 \times \text{Cl}$$

$$\text{Schwentine: Ca mg/L.} = 57 + 17,9 \times \text{Cl}$$

Rügensche Gewässer.

Die untersuchten Proben stammen von Stationen vor der Odermündung, rund um Rügen und aus den Mündungsarmen der Oder, Swine und Peene.

Für Swine und Peene wurde eine besondere Beziehung aufgestellt, da hier der relative Ca-Gehalt ganz bedeutend erhöht ist. Bei Cl-Gehalten zwischen 0,70 und 2,10‰ liegen die absoluten Ca-Gehalte bei 70 und 90 mg. Zeichnet man die für diese Werte gültige Kurve, so ergibt sich für Cl = 0, also reines Oderwasser, ein Ca-Gehalt von 60 mg/L.

Vor der Odermündung und um Rügen nehmen dann die relativen Ca-Gehalte mit zunehmenden Cl-Werten ab. Doch sind die Ca-Gehalte größer als im Arkona-Becken, so daß für dieses Gebiet eine eigene Beziehung gilt.

$$\text{Swine—Peene: Ca mg/L.} = 60 + 14,0 \times \text{Cl}$$

$$\text{Stationen um Rügen: Ca mg/L.} = 40 + 18,4 \times \text{Cl}$$

V. Die Alkalinität des Ostseewassers.

a) Bisherige Untersuchungen.

Im Gegensatz zum Ca liegen für die Alkalinität eine große Anzahl von Bestimmungen vor, die sich über sämtliche Gebiete der Ostsee erstrecken. Auch sind selbst die in früheren Jahren gemachten Analysen gut mit den heutigen vergleichbar, da nicht nur die absolute Alkalinität bestimmt, sondern die gefundenen Werte auch in Beziehung zum zugehörigen Salzgehalt gesetzt wurden. Erst dann kann man aber bei der starken Änderung des Salzgehaltes etwas über die allgemeine Verteilung aussagen.

Außerdem bot die Bestimmung der Titrationsalkalinität nicht die Schwierigkeiten wie die Ca-Bestimmung, so daß sich Fehler infolge verschiedener Bestimmungsmethoden kaum bemerkbar machen.

1907 machte E. RUPPIN (RUPPIN 1907) eine Reihe von Alkalinitätsbestimmungen, bei denen er gewisse Abweichungen im Verhältnis zum Ozeanwasser feststellte. Auch ergaben seine Analysen im Zentralbecken bei gleichem Salzgehalt Unterschiede in der Alkalinität zwischen den Werten vor der schwedischen Küste einerseits und der deutschen und russischen andererseits.

K. BUCH (BUCH 1917) untersuchte 1911 bis 1913 die Alkalinität im Bottnischen und Finnischen Meerbusen.

Eine Zusammenstellung über die Alkalinitätsverhältnisse in der gesamten Ostsee gab BR. SCHULZ (SCHULZ 1921) auf Grund eigener und der vorher genannten Beobachtungen. Neuerdings wurden von SCHULZ auf den „Poseidon“-Fahrten ins Bornholm-Becken systematische Untersuchungen der Alkalinität vorgenommen, deren Ergebnisse jedoch noch unveröffentlicht sind.

b) Die Ergebnisse der Alkalinitätsbestimmungen.

Die eigenen Untersuchungen erstrecken sich auf die schon bei den Ca-Bestimmungen erwähnten Gebiete und sind in den Tabellen am Schluß der Arbeit angegeben. Die gefundenen Alkalinitätswerte wurden graphisch dargestellt, und zwar wurde der Cl-Gehalt wieder auf der Ordinate, die Alkalinität auf der Abszisse aufgetragen. Hierbei fällt zunächst auf, daß die Einzelwerte eine viel stärkere Streuung aufweisen als die Ca-Werte. Da jedoch die Genauigkeit der Alkalinitätsbestimmung $\pm 0,1-0,2\%$ beträgt, die Abweichungen aber bedeutend größer sind, muß es sich um regelrechte Anomalien handeln und nicht um Fehler, die in der Bestimmung begründet sind. ST. GRIPENBERG stellte für die nördliche Ostsee schon die Tatsache fest, daß die Alkalinitätswerte nicht so gut linearen Beziehungen folgen wie die Ca-Werte. Dieser Befund trifft also auch für die übrige Ostsee zu.

Bei getrennter Darstellung der einzelnen Untersuchungsfahrten könnte man ebenso wie beim Ca auf jahreszeitlich bedingte Unterschiede im Alkalinitätsgehalt schließen. Doch wurde aus den bereits angeführten Gründen wieder nur eine einzige mittlere Kurve konstruiert.

Die vielen Zuflüsse von Süßwasser in die Ostsee verändern die Alkalinität in starkem Maße. Je nach ihrem Durchzugsgebiet bringen die Flüsse eine mehr oder weniger große Menge gelöster Karbonate mit. So fand E. RUPPIN schon 1907 in der Schwentinemündung so hohe absolute Alkalinitätswerte, wie sie im offenen Ozean vorkommen. Durch diese Zufuhr von Karbonat mit dem Süßwasser wird in der ganzen Ostsee die Alkalinität erhöht, so daß die im offenen Ozean durch eine einfache Proportion zum Salzgehalt ausgedrückte Beziehung hier keine Gültigkeit mehr hat. Aber der Einfluß des Süßwassers macht sich nicht regellos bemerkbar, sondern es zeigt sich, daß auch in der Ostsee die Größe der Alkalinität aus einer linearen Funktion vom Cl-Gehalt zu berechnen ist. Nur kommt zu einem Proportionalitätsfaktor noch ein additives Glied hinzu, und dieses additive Glied gibt, genau wie beim Ca, den Alkalinitätswert des zugeführten Süßwassers an. Daß dieses additive Glied tatsächlich der mittleren Alkalinität des jeweiligen Süßwassers entspricht, weist K. ВУСН (1917) sehr schön in seiner Arbeit über den Bottnischen und Finnischen Meerbusen nach, wo er neben den Alkalinitätsbestimmungen auch Untersuchungen der einmündenden Flüsse vornahm.

Unterschiede im Karbonatgehalt der verschiedenen Flüsse müssen sich also in der Alkalinität bemerkbar machen. Die schon erwähnten Differenzen in der Alkalinität bei gleichem Salzgehalt zwischen Proben vor der deutsch-russischen und der schwedischen Küste erklären sich aus der Verschiedenheit der Zuflüsse. Die schwedischen durchfließen karbonatarmses Urgestein, während die deutschen und russischen Flüsse relativ karbonatreich sind.

Es sollen nun wie beim Ca die Veränderungen der Alkalinität durch die ganze Ostsee besprochen werden (vgl. Abb. 4 u. 6).

I. Hauptgebiete der Ostsee.

1. Oslo—Kiel.

Die mit $18,75\%$ Cl im Skagerrak liegende Station 4 ($58^{\circ}20' N$, $10^{\circ}40' E$) hat einen noch fast ozeanischen Alkalinitätswert. Bei weiterem Vordringen in die Ostsee werden

mit abnehmendem Cl-Gehalt die Abweichungen von den ozeanischen Verhältnissen immer größer. Es gilt für diesen Schnitt die Gleichung:

$$A \text{ Mill. Äq./L.} = 1,26 + 0,056 \times \text{Cl.}$$

2. Kieler Bucht.

In der Kieler Bucht zeigen Oberflächen- und Tiefenproben, wenn auch schwach ausgeprägt, verschiedene Beziehungen. Schon für die Tiefe, in noch stärkerem Maße aber in der Oberschicht, wachsen die positiven Anomalien in der Alkalinität:

$$\text{Oberfläche: } A = 1,20 + 0,066 \times \text{Cl}$$

$$\text{Tiefe: } A = 1,22 + 0,064 \times \text{Cl}$$

3. Mecklenburger Bucht.

In der Mecklenburger Bucht ändern sich diese Beziehungen nicht.

4. Arkona-Becken.

Im Arkona-Becken tritt dagegen, ebenso wie beim Ca eine erhebliche Erhöhung der spezifischen Alkalinität in der Oberschicht ein. Die Tiefenschicht ist unverändert wie in der Beltsee.

$$\text{Oberfläche: } A = 0,90 + 0,145 \times \text{Cl}$$

$$\text{Tiefe: } A = 1,22 + 0,064 \times \text{Cl}$$

5. Bornholmbecken, östliches Zentralbecken.

In der Oberschicht liegen die Cl-Gehalte zwischen 3,75 und 4,20‰, ändern sich also nur in einem sehr kleinen Bereich. Infolge der starken Streuung der Alkalinitätswerte ist es daher schwierig, eine eindeutige Beziehung aufzustellen. Aus Mittelwerten wurden die Gleichungen berechnet:

$$\text{Oberfläche: } A = 0,90 + 0,150 \times \text{Cl}$$

$$\text{Tiefe: } A = 1,22 + 0,073 \times \text{Cl}$$

6. Bottnischer Meerbusen.

Für den Bottnischen Meerbusen wurde von K. BUCH eine lineare Beziehung ermittelt, wobei er keine Trennung zwischen Oberflächen- und Tiefenproben machte:

$$A = 0,24 + 0,337 \times \text{Cl.}$$

Für die Hauptgebiete der Ostsee lassen sich also die Alkalinitätswerte nach folgenden Gleichungen berechnen:

	Oberfläche:	Tiefe:
Oslo—Kiel:	$A = 1,26 + 0,056 \times \text{Cl}$	—
Kieler Bucht:	$A = 1,20 + 0,066 \times \text{Cl}$	$A = 1,22 + 0,064 \times \text{Cl}$
Mecklenburger Bucht:	$A = 1,20 + 0,066 \times \text{Cl}$	$A = 1,22 + 0,063 \times \text{Cl}$
Arkona-Becken:	$A = 0,90 + 0,145 \times \text{Cl}$	$A = 1,22 + 0,064 \times \text{Cl}$

Oberfläche:	Tiefe:
Bornholm-Becken, östliches Zentralbecken: $A = 0,90 + 0,150 \times Cl$	$A = 1,22 + 0,073 \times Cl$
Bottnischer Meerbusen: $A = 0,24 + 0,337 \times Cl$	$A = 0,24 + 0,337 \times Cl$

Ähnlich wie beim Ca ändern sich auch hier fortschreitend die Beziehungen in der Oberschicht, während die Unterschicht nur geringe Abweichungen zeigt. Die Kurve für das Gebiet Oslo—Kiel schneidet die Kurve für Ozeanwasser bei $18,8\text{‰}$ Cl, das Wasser kann also als Atlantikwasser, verdünnt mit Süßwasser einer bestimmten Alkalinität, angesehen werden. Die Kurven der dann folgenden Gebiete zeigen eine immer schwächere Neigung zu der Kurve für Ozeanwasser, bis schließlich im Bottnischen Meerbusen Divergenz eintritt. Auch an den Alkalinitätsbeziehungen ist also zu erkennen, daß in der ganzen Oberschicht dieser Gebiete keine direkte, sondern eine stufenweise Durchmischung von Atlantikwasser stattfindet.

II. Randgebiete.

Genau wie beim Ca müssen auch hier die Nebengebiete gesondert betrachtet werden.

Eckernförder Bucht:

Die Tiefenwerte streuen ganz besonders stark, aber im Mittel sind die absoluten Abweichungen vom Ozeanwert nicht größer als für die Oberflächenproben. Für Oberfläche und Tiefe läßt sich eine einzige Gleichung aufstellen:

$$A = 1,35 + 0,052 \times Cl$$

Kieler Förde:

In der Kieler Förde sind die absoluten Abweichungen von den nach der Ozeanformel berechneten Werten bedeutend größer als in der Kieler Bucht. Auch die Kurve für die Alkalinität verläuft nahezu parallel der Ozeankurve. Für die hier vorkommenden Cl-Werte von $7,5\text{—}12\text{‰}$ beträgt die Abweichung von der für Ozeanwasser gültigen Gleichung ungefähr 0,8 Milliäquivalente. Die manchmal außerordentlich starken Abweichungen sind auf Einfluß von Industrieabwässern der Stadt Kiel zurückzuführen. Die für Oberfläche und Tiefe geltende Gleichung lautet:

$$A = 1,00 + 0,10 \times Cl$$

Schwentine:

Die Kurve für die Schwentinemündung verläuft genau entgegengesetzt wie alle anderen. Mit steigendem Cl-Gehalt nehmen nicht bloß die relativen, sondern auch die absoluten Alkalinitätswerte ab. Die zwischen A und Cl gültige Beziehung lautet:

$$A = 2,80 - 0,125 \times Cl$$

In der eigentlichen Schwentine, bei einem Cl-Gehalt von 0, ist also die Alkalinität = 2,80 Milliäquivalente.

An den Proben aus den Rügenschcn Gewässern konnten wegen unzureichender Wassermenge keine Alkalinitätsbestimmungen gemacht werden.

VI. Die Beziehungen zwischen Kalziumgehalt und Alkalinität.

a) Einleitung.

Ist in der Ostsee der Zuwachs in der Alkalinität mit dem Zuwachs an Kalzium identisch, d. h., ist die Alkalinität als CaCO_3 aufzufassen?

VON BRANDT versucht, über die Beziehung zwischen Alkalinität- und Ca-Zuwachs an Hand der Untersuchungen von ZARINS und OZOLINS Klarheit zu bekommen. Er vergleicht die A- und Ca-Werte auf einigen Stationen im Rigaschen Meerbusen.

Stat.	Cl ‰	A	Ca	Stat.	Cl ‰	A	Ca
2	2,78	1,74	83,1	4	3,69	1,54	99,5
3	2,79	1,72	80,9	4a	3,70	1,57	98,1
3a	3,01	1,70	87,5	5	3,63	1,54	96,2

Mit zunehmender Entfernung von der Küste (Station 2—5) sinkt die Alkalinität, der Gesamt-Ca-Gehalt aber steigt. Hieraus schließt v. BRANDT, daß aus der Alkalinität nichts über die Schwankungen im Gesamt-Ca-Gehalt ausgesagt werden kann.

Ähnliche Verhältnisse zeigt im westlichen Teil der Ostsee das Mündungsgebiet der Schwentine in die Kieler Förde. Auch hier wurden bei zunehmendem Cl-Gehalt, von der eigentlichen Schwentine bis zur Mündung, steigende Werte im Gesamt-Kalzium und fallende Alkalinitätswerte gefunden.

Station	Cl ‰	A	Ca
Schwentine	0,06	2,64	57,8
Neumühlen	2,74	2,61	107,1
Dietrichsdorf	3,65	2,53	122,3
Wellingdorf	6,90	2,31	178,1

Das sind jedoch extreme Fälle. Man darf nicht übersehen, daß in beiden Fällen durch die direkte Einwirkung des Süßwassers Verhältnisse entstehen, die nicht ganz einfach zu überblicken sind.

Die Frage, ob für die gesamte Ostsee die Schwankungen der Alkalinität denen des Gesamt-Kalziums gleichzusetzen sind oder nur einen Teil der Veränderungen ausmachen, bedarf einer genaueren Betrachtung.

Im Ozean steht sowohl der Ca-Gehalt, als auch die Alkalinität, immer in einem bestimmten Verhältnis zum Cl-Gehalt. Den Gesamt-Ca-Gehalt kann man sich aufgeteilt denken auf die Anionen starker Säuren, $\text{Cl}'\text{SO}_4''$ einerseits und auf die schwachen Säuren, also vor allem CO_3'' andererseits. Wie WATTENBERG gezeigt hat und vor ihm schon DITTMAR vermutete, sind der Gesamtmenge der Karbonate nur Ca-Ionen zuzuordnen, da beim Konzentrieren der Lösung CaCO_3 als das bei weitem schwerst lösliche Karbonat ausfallen würde. Wenn nun das in Lösung befindliche Karbonat als gelöstes CaCO_3 aufgefaßt werden kann, so darf außerdem kein anderes Karbonat vom Seewasser gelöst oder ihm auf andere Weise zugeführt werden. Dies ist im Ozean tatsächlich der Fall. Man kann daher der Alkalinität immer die äquivalente Menge Ca gleichsetzen. Änderungen der Alkalinität geben somit im Ozean direkt Schwankungen im Ca-Gehalt an.

Wie liegen nun diese Beziehungen in der Ostsee? Die bisherigen Untersuchungen geben darüber keine Auskunft.

V. BRANDT bestimmte an seinen Proben nur den Gesamt-Ca-Gehalt, ZARINS und OZOLINS machten zwar sowohl Alkalinitäts- als auch Gesamt-Ca-Untersuchungen; doch sind bei ihren Ergebnissen nur wenige Werte aus der offenen Ostsee, so daß aus ihnen keine allgemein gültigen Beziehungen abgeleitet werden können. Die Alkalinitätsbestimmungen von ST. GRIPENBERG sind noch unveröffentlicht.

Um Aufschluß zu gewinnen über den Zusammenhang zwischen Alkalinitäts- und Ca-Gehalts-Schwankungen wurden bei fast allen von mir bearbeiteten Proben sowohl Ca- als auch Alkalinitäts-Analysen durchgeführt.

Bezeichnet man mit ΔCa die Abweichungen im Ca-Gehalt, mit ΔA die Abweichungen in der Alkalinität von den im Ozean gültigen Beziehungen und berechnet sowohl ΔCa als auch ΔA in Milliäquivalenten/L., so ergeben sich beim Vergleich verschiedene Möglichkeiten:

$$1. \Delta Ca = \Delta A$$

Anomalien des Ca und der A sind wie im Ozean äquivalent, ein Alkalinitätszuwachs ist ausschließlich einer Zufuhr von $CaCO_3$ zuzuschreiben.

$$2. \Delta Ca > \Delta A$$

Die Zufuhr an Ca-Ionen ist größer als die der Karbonat- und Bikarbonat-Ionen (Alkalinität). Außer $CaCO_3$ muß also Ca noch in anderer Form, etwa $CaSO_4$ zugeführt sein.

$$3. \Delta Ca < \Delta A$$

Die Menge der mit dem Flußwasser zugeführten Karbonat-Ionen ist größer als die der Ca-Ionen. Es kann also z. B. außer $CaCO_3$ auch $MgCO_3$ ins Meer gelangt sein.

Genau genommen ist es nicht möglich, von einer Zufuhr von Salzen zu sprechen, da im See- und im Flußwasser nur Ionen vorhanden sind. Zugeführte Ca-Ionen können also sowohl als $CaCO_3$ als auch als $CaSO_4$, und überschüssige Karbonat-Ionen als $CaCO_3$ oder $MgCO_3$ in Lösung gegangen sein. Hier gibt es eine Reihe von Kombinationsmöglichkeiten. Wichtig ist nur die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Ca^{++} und $CO_3^{--} + HCO_3^{-}$.

b) Die Beziehung zwischen ΔCa und ΔA in den einzelnen Gebieten.

Die Anomalien ΔCa und ΔA wurden in jedem Gebiet für den Chlorbereich, in dem beobachtet war, nach der aus den Einzelwerten ermittelten Gleichung berechnet. Dann wurde die Differenz $\Delta A - \Delta Ca$ gebildet. Als allgemeines Ergebnis sei vorweggenommen, daß in der offenen Ostsee die Differenzen positiv sind, also der oben erwähnte Fall 3 zutrifft.

An dem Schnitt Oslo—Kiel ist klar zu erkennen, daß die Differenzen zwischen Alkalinitäts- und Ca-Abweichungen mit zunehmendem Cl-Gehalt abnehmen und bei ozeanischen Verhältnissen = 0 werden.

In den übrigen Gebieten der Ostsee sind die Differenzen größer und liegen durchschnittlich zwischen 0 und 0,25 Milliäquivalenten. Besondere Gesetzmäßigkeiten für die Teilgebiete lassen sich infolge der starken Streuung der Alkalinitätswerte nicht feststellen.

Cl ‰	ΔCa	ΔA	ΔA - ΔCa	Cl ‰	ΔCa	ΔA	ΔA - ΔCa	Cl ‰	ΔCa	ΔA	ΔA - ΔCa
Oslo—Kiel:				Kieler Bucht:				Arkona-Becken:			
6	0,80	0,88	0,08	8	0,59	0,77	0,18	4	0,95	0,10	0,05
7	0,74	0,81	0,07	9	0,56	0,72	0,16	4,5	0,98	0,10	0,02
8	0,68	0,75	0,07	10	0,52	0,66	0,14	5	0,10	0,10	0,00
9	0,62	0,67	0,05	11	0,48	0,61	0,13	Bornholm-Becken:			
10	0,57	0,62	0,05	12	0,44	0,55	0,11	3,8	0,82	0,10	0,02
11	0,51	0,56	0,05	Mecklenburger Bucht:				4,0	0,84	0,10	0,02
12	0,45	0,49	0,04	4	0,71	0,98	0,27	4,2	0,87	0,10	0,01
13	0,39	0,43	0,04	5	0,68	0,93	0,25	Bottn. Meerbusen*):			
14	0,33	0,37	0,04	6	0,66	0,87	0,21	1,0	0,30	0,45	0,15
15	0,27	0,30	0,03	7	0,64	0,82	0,18	1,5	0,41	0,56	0,15
16	0,22	0,24	0,02	8	0,62	0,77	0,15	2,0	0,52	0,67	0,15
17	0,15	0,17	0,02	9	0,59	0,71	0,12	2,5	0,63	0,78	0,15
18	0,10	0,11	0,01	10	0,57	0,66	0,09	3,0	0,73	0,89	0,16
19	0,04	0,05	0,01					3,5	0,84	0,10	0,16

*) Ca nach GRIPENBERG, A nach BUCH berechnet.

Da die Menge der durch Süßwasser zugeführten Ca-Ionen in den oben erwähnten Gebieten geringer ist als die der zugeführten Karbonat-Ionen, müssen zur Neutralisierung der überschüssigen $\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'$ noch andere Kationen zur Verfügung stehen, die ebenfalls vom Flußwasser geliefert werden.

In Frage kommen hauptsächlich Mg-Ionen und an Hand von Flußwasser-Analysen wäre nachzuweisen, daß durch die Zuflüsse der Ostsee tatsächlich nennenswerte Mengen von Mg zugeführt werden.

Nun haben ZARINS und OZOLINS, als sie die Zusammensetzung des Wassers im Rigaschen Meerbusen untersuchten, auch Magnesium-Bestimmungen gemacht. Wie die Verfasser betonen, ist der Rigasche Meerbusen vom offenen Meer ziemlich abgeschlossen, der Einfluß des Süßwassers macht sich also hier besonders stark bemerkbar. Wenn durch die Flüsse Magnesium zugeführt wird, muß das Verhältnis Mg : Cl, das im Ozeanwasser durch einen bestimmten Proportionalitätsfaktor gegeben ist, sich zugunsten des Mg verschieben. Das ist tatsächlich der Fall. Und zwar ergeben Mittelwerte von Stationen innerhalb des Rigaschen Meerbusens bei $\text{Cl} = 3,7\text{‰}$ einen Faktor $\text{Mg} : \text{Cl} = 0,070$ entgegen $0,067$ im Ozean. Aber auch in der offenen Ostsee, bei den von ZARINS und OZOLINS untersuchten Stationen in der Gotland-Mulde, macht sich der Einfluß des zugeführten Magnesiums noch bemerkbar. Hier beträgt der Faktor $\text{Mg} : \text{Cl}$ noch $0,0695$. Die zugeführte Menge Magnesium reicht also bei weitem aus, um die überschüssigen Karbonat-Ionen zu neutralisieren.

Leider waren für die übrigen Zuflüsse zur Ostsee keine Analysen erhältlich; doch muß aus der durch die ganzen Hauptgebiete der Ostsee zu verfolgenden überschüssigen CO_3 -Mengen auch mit einer beträchtlichen Menge Mg-Ionen für alle Zuflüsse gerechnet werden

Für die Randgebiete sind die Beziehungen zwischen ΔA und ΔCa wieder anders als in den Hauptgebieten.

Cl	ΔCa	ΔA	$\Delta A - \Delta Ca$	Cl	ΔCa	ΔA	$\Delta A - \Delta Ca$	Cl	ΔCa	ΔA	$\Delta A - \Delta Ca$
Kieler Förde:				Schwentine:				Eckernförder Bucht:			
7	0,80	0,86	0,06	0	2,85	2,80	0,05	7	0,81	0,87	0,06
8	0,75	0,84	0,09	1	2,66	2,55	0,11	8	0,83	0,81	-0,02
9	0,68	0,82	0,14	2	2,48	2,31	0,17	9	0,85	0,73	-0,12
10	0,62	0,80	0,18	3	2,30	2,06	0,23	10	0,87	0,66	-0,21
11	0,56	0,78	0,22					11	0,89	0,60	-0,29
12	0,50	0,76	0,26					12	0,91	0,53	-0,38
								13	0,93	0,47	-0,46
								14	0,95	0,40	-0,55

Bei allen bisher aufgeführten Gebieten sind die Differenzen nur für die Oberschicht berechnet, da bei den in der Tiefe höheren Salzgehalten die Abweichungen kleiner und somit auch die Differenzen geringer sind. In der Eckernförder Bucht treten jedoch besondere Verhältnisse auf, so daß hier auch die Tiefenwerte berücksichtigt werden müssen.

Eckernförder Bucht (Tiefenschicht).

Cl	ΔCa	ΔA	$\Delta A - \Delta Ca$
11,5	1,49	0,57	-0,92
12,0	1,51	0,53	-0,97
12,5	1,52	0,50	-1,02
13,0	1,53	0,46	-1,06
13,5	1,54	0,43	-1,10

Die Kieler Förde stellt insofern einen Sonderfall dar, als hier zwar die Differenzen positiv sind, sie aber im Gegensatz zu den Hauptgebieten mit steigendem Cl-Gehalt zunehmen.

In der Schwentine und Eckernförder Bucht sind die Differenzen negativ. Die Abweichungen im Ca sind größer als die der Alkalinität, es muß also Ca noch in anderer Form außer als $CaCO_3$ zugeführt werden. Bei der Schwentine sind es wahrscheinlich Fabrikabwässer, die Ca-Ionen zuführen.

Für die Eckernförder Bucht liegen die Verhältnisse vermutlich folgendermaßen: Die Ca-Menge ist durch Auflösen von Muschelschalen und $CaCO_3$ aus dem Sediment bedeutend erhöht. Infolge der seltenen Wassererneuerung wird im Bodenwasser H_2S gebildet, der an der Bodenoberfläche durch zugeführten Sauerstoff oxydiert wird. Hierbei entsteht freie Schwefelsäure, die erniedrigend auf die Alkalinität wirkt, die deshalb nicht die großen Abweichungen zeigt wie das Ca.

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß für die ganze Ostsee Differenzen zwischen ΔA und ΔCa , mögen sie nun positiv oder negativ sein, bestehen. Es darf also hier nicht Titrationsalkalinität = $CaCO_3$ gesetzt werden.

VII. Ist die KNUDSEN'SCHE Relation für die Ostsee gültig?

Mit der Zufuhr von Salzen durch das Süßwasser ändert sich die Zusammensetzung des Gesamtsalzgehaltes, also auch die Beziehung $Cl : \Sigma S$. Das additive Glied in der KNUDSEN'SCHEN Relation $S = a + f \times Cl$ soll dieser Tatsache Rechnung tragen. Allerdings ist dieses Glied nur als mittlerer Wert aufzufassen, da die Formel für das gesamte Weltmeer gilt.

ZARINS und OZOLINS haben gezeigt, daß diese Formel für ihr Untersuchungsgebiet nicht zutrifft. Die Menge der durch das Süßwasser zugeführten Salze ist bei weitem größer. So geben die Verfasser für den Rigaschen Meerbusen als additives Glied 0,130 und auf Grund der Untersuchungen in der Gotlandmulde 0,115 für das Baltische Meer an. Diese Verallgemeinerung von der einen Station auf die gesamte Ostsee ist jedoch nicht zulässig:

Wenn man annähme, daß mit dem Flußwasser nur $CaCO_3$ zugeführt wird und man die Abweichungen im Ca-Gehalt in mg $CaCO_3$ umrechnet, so ergibt sich für das ganze Gebiet östlich der Kieler Bucht ein bedeutend größeres additives Glied als 30 mg/L. Im Arkona-Becken ist bei einem Cl-Gehalt von 4,2‰ schon ein Zuwachs an $CaCO_3$ von 48 mg festzustellen. Aber auch bei dem Schnitt Oslo—Kiel, wo die Abweichungen im Ca relativ gering sind, würde nach dieser Berechnung bei einem mittleren Cl-Gehalt von 12‰ das additive Glied bereits 22,5 mg betragen. Nun muß man aber, wie im vorigen Kapitel erörtert wurde, annehmen, daß außer den Ca- und CO_3 -Ionen noch Magnesium in beträchtlicher Menge und vielleicht auch noch Sulfat-Ionen durch das Süßwasser zugeführt werden. Dadurch wird das additive Glied erhöht, und zwar in bedeutendem Maße, wie die Analysen von ZARINS und OZOLINS zeigen.

Es ist also für das ganze Baltische Meer die Salzzufuhr durch das Süßwasser zum Teil erheblich größer als 0,03 gr/L. Jedoch wird es nicht möglich sein, ein, wenn auch höheres, additives Glied für die gesamte Ostsee geltend anzunehmen, wie ZARINS und OZOLINS es tun. Da, wie früher ausgeführt wurde, schon die durch das Flußwasser bedingten Abweichungen im Ca-Gehalt große Unterschiede in den einzelnen Gebieten erkennen lassen, wäre es nötig, für jedes Gebiet gesondert aus Bestimmungen wenigstens von Ca, Mg, A und SO_4 die Beziehung zwischen Cl und ΣS festzustellen.

VIII. Zusammenfassung.

Es wurden an einer größeren Anzahl von Wasserproben aus der Ostsee zwischen Skagerrak und Gotland gleichzeitig Alkalinitäts- und Ca-Bestimmungen durchgeführt, deren wichtigste Ergebnisse sind:

1. In der ganzen Ostsee ist der Ca- und A-Gehalt höher als der für den Ozean gültigen Beziehungen $Ca : Cl$ bzw. $A : Cl$ entspricht.
2. Der Zuwachs an Ca- und Karbonat-Ionen ist durch Zufluß von Ca- und karbonatreichem Landwasser verursacht.
3. Die Veränderungen im Ca-Gehalt sind nicht für die ganze Ostsee gleich, für jedes Gebiet ist eine eigene Gleichung gültig.
4. Die Beziehungen zwischen Ca und Cl sind linear und folgen der allgemeinen Gleichung:

$$Ca = Ca_0 + f \times Cl.$$

5. Die Anomalien erreichen im Arkona-Becken einen Höchstwert und nehmen im Zentralbecken und Bottnischem Meerbusen wieder ab.

6. Für die Förden und kleineren Buchten gelten andere Beziehungen als für das betreffende Hauptgebiet.

7. Für die Alkalinität ($\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'$) liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Kalzium.

8. Der Zuwachs an Ca-Ionen ist aber nicht äquivalent den zugeführten Karbonat- und Bikarbonat-Ionen. Es wird daher nicht nur CaCO_3 durch die Flüsse zugeführt. Im allgemeinen übertrifft der Zuwachs an Karbonat-Ionen den der Ca-Ionen, so daß man annehmen muß, daß außer CaCO_3 noch Mg CO_3 zugeführt wird.

9. Das additive Glied in der KNUDSEN'SCHEN Relation zwischen Cl- und Salzgehalt, das die Zufuhr der Salze durch das Süßwasser mit 30 mg/L. angibt, nimmt für die ganze Ostsee höhere Werte an.

IX. Tabellen.

a) Chlorgehalt, Kalziumgehalt und Alkalinität.

In den Tabellen ist: Cl = Cl g/L., Ca = Ca mg/L., A = A mill. Äq./L.

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A	Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
I. Oslo—Kiel.											
B 1	0	17. 12. 38	10,02	218,8	1,442	K 3	5	23. 2. 38	10,80	239,2	1,960
B 2	0	"	11,76	260,6	1,588		25	"	14,98	329,8	2,245
B 3	0	"	15,08	336,4	2,163		5	15. 7. 38	8,64	199,8	1,830
B 4	0	"	18,76	409,0	2,308		27	"	12,94	289,5	2,065
B 5	0	"	14,80	327,0	2,084	K 4	5	13. 4. 38	11,58	257,5	1,980
B 6	0	18. 12. 38	14,14	311,6	2,062		35	"	14,75	319,5	2,140
B 7	0	"	13,43	296,7	2,000		5	15. 7. 38	8,57	196,0	1,785
B 8	0	"	12,21	277,1	1,943		37	"	13,15	292,5	2,124
B 9	0	"	8,39	192,0	1,723		5	7. 11. 38	10,57	243,8	1,848
B 10	0	"	7,38	170,8	1,687		34,5	"	12,65	284,8	1,981
B 11	0	"	6,73	164,5	—	K 5	5	"	10,90	254,0	1,877
B 12	0	"	6,36	149,0	1,616		34	"	12,94	295,8	2,010
B 13	0	"	8,77	204,2	1,756	K 6	5	8. 11. 38	10,98	252,0	1,891
II. Kieler Bucht.											
K 1	5	12. 4. 38	11,90	268,0	1,972		34	"	13,08	295,8	2,020
	29	"	13,26	291,0	2,074	K 7	5	23. 2. 38	9,72	221,7	1,973
	5	24. 2. 38	10,13	230,5	1,940		33	"	15,25	326,4	2,185
	29	"	15,14	333,8	2,263	K 8	5	24. 2. 38	11,07	246,5	—
	5	15. 7. 38	7,00	165,9	1,723		25	"	14,68	317,5	2,210
	25	"	12,61	274,5	2,071		5	13. 4. 38	11,97	266,5	2,050
K 2	5	23. 2. 38	10,98	245,0	2,015		29	"	13,43	299,0	2,045
	24	"	14,54	319,0	2,175		5	15. 7. 38	8,78	203,5	1,830
	5	13. 4. 38	11,97	266,0	2,010		27	"	11,84	267,3	2,040
	24	"	13,34	292,0	2,085		5	8. 11. 38	10,54	241,0	1,864
	5	15. 7. 38	8,37	191,8	1,785		29	"	12,83	288,6	2,006
	24	"	12,29	272,3	2,024	K 9	5	24. 2. 38	10,97	243,8	—
	5	7. 11. 38	10,74	245,6	—		25	"	14,48	318,6	—
	25	"	12,54	282,8	1,960		5	15. 7. 38	8,71	202,4	1,791
							27	"	12,19	271,4	2,038
						K 10	5	13. 4. 38	11,49	260,0	1,964

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A	Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
K 10	21	13. 4. 38	12,31	275,0	2,043	M 12	5	17. 7. 38	4,56	115,4	1,530
K 11	5	8. 11. 38	10,63	241,6	1,864		21	„	10,28	232,5	1,880
	25	„	12,54	285,0	1,961	M 13	5	28. 2. 38	4,59	114,8	1,565
K 12	5	13. 4. 38	11,41	260,5	1,985		29	„	11,35	248,5	1,975
	26	„	13,57	303,0	2,165		5	17. 7. 38	4,33	109,0	1,531
K 13	5	15. 7. 38	8,68	201,0	1,826		30	„	10,42	235,5	1,967
	25,5	„	12,31	272,0	20,65		5	4. 11. 38	8,17	188,4	1,786
K 14	5	8. 11. 38	10,88	249,0	1,857		30	„	8,18	185,6	1,715
	27	„	12,53	289,3	1,977	M 14	5	28. 2. 38	4,59	109,6	1,570
K 15	5	24. 2. 38	10,25	241,5	2,022		15	„	9,58	211,5	1,910
	23	„	13,54	313,8	2,268	M 15	5	17. 7. 38	4,47	112,8	1,480
K 16	5	12. 4. 38	11,24	251,5	1,855		23,5	„	12,98	284,0	2,081
K 17	5	8. 11. 38	11,05	253,8	1,876	M 16	5	6. 11. 38	9,34	215,6	1,751
	17	„	11,99	268,2	1,941		24	„	10,22	271,9	—
III. Großer Belt, Fehmarnbelt, Mecklenburger Bucht.						M 17	5	25. 2. 38	4,68	119,3	1,562
M 1	10	7. 11. 38	10,98	254,3	1,878		24	„	13,68	297,5	2,105
M 2	5	25. 2. 38	7,05	171,4	1,780		5	17. 7. 38	4,58	116,2	1,514
	27,5	„	14,05	313,0	2,095		23	„	12,15	272,4	2,000
	5	14. 7. 38	5,43	130,3	1,610	M 18	5	26. 2. 38	7,71	174,7	1,712
	26,5	„	16,38	353,0	2,240		23	„	13,69	294,8	2,100
M 3	5	25. 2. 38	7,33	171,4	1,798		5	16. 7. 38	6,48	152,8	1,640
	24,5	„	13,98	309,0	2,174		23	„	11,97	267,5	2,018
	5	12. 4. 38	10,84	247,3	1,905	M 19	5	26. 2. 38	8,35	188,3	1,790
	26	„	12,62	280,0	2,030		23	„	13,10	283,0	1,995
	5	14. 7. 38	7,04	166,5	1,720		5	16. 7. 38	6,75	158,5	1,684
	28	„	16,52	359,0	2,245		23	„	11,17	250,5	1,954
M 4	5	7. 11. 38	10,22	234,8	1,828		5	5. 11. 38	9,74	222,2	1,854
	26,5	„	12,87	297,0	2,004		23,5	„	11,42	258,7	1,955
M 5	5	12. 4. 38	11,66	259,5	2,015	M 20	5	26. 2. 38	8,57	195,5	1,812
M 6	5	„	10,16	231,0	1,940		23	„	11,23	251,8	1,950
M 7	5	25. 2. 38	7,05	168,8	1,725		5	16. 7. 38	6,98	165,0	1,690
	39	„	14,38	310,5	2,100		22	„	10,18	235,0	1,976
	5	14. 7. 38	6,68	155,0	1,680	M 21	5	5. 11. 38	9,94	223,6	1,861
	36	„	15,33	330,0	2,174		21,5	„	11,48	258,2	1,943
M 8	5	6. 11. 38	10,40	238,0	1,825	M 22	5	„	10,79	243,8	1,943
	30	„	12,59	283,2	1,960		19,5	„	11,49	257,2	1,965
M 9	5	25. 2. 38	6,59	156,5	1,335	IV. Arkona-Becken.					
	29	„	14,27	315,8	2,000	A 1	0	30. 10. 38	4,21	113,0	1,508
	5	16. 7. 38	4,68	115,2	1,580		20	„	4,42	114,8	1,530
	28	„	12,98	288,5	2,043		30	„	4,64	116,6	1,520
	5	6. 11. 38	9,77	224,2	1,806		40	„	10,35	236,5	1,832
	25,5	„	11,97	268,0	1,930		43	„	10,40	237,2	1,915
M 10	5	26. 2. 38	5,58	134,2	1,584	A 2	0	„	4,00	106,0	1,494
	26	„	13,97	307,0	2,345		20	„	4,08	107,3	1,470
	5	16. 7. 38	4,60	111,8	1,564		30	„	4,21	111,0	1,480
	26	„	14,09	310,8	2,125		40	„	4,61	118,0	1,522
M 11	5	6. 11. 38	9,89	227,0	1,770		46	„	10,40	239,8	1,920
	24,5	„	12,30	278,0	1,882	A 3	0	„	4,05	107,4	1,510
M 12	5	28. 2. 38	4,57	112,0	1,490		30	„	4,40	114,8	1,572

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A	Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
A 4	0	30. 10. 38	4,12	108,7	—	Z 5	20	14. 3. 38	3,95	101,2	—
	20	„	4,64	117,8	1,495		40	„	5,04	—	1,680
	35	„	7,82	188,8	1,750		60	„	7,75	180,5	1,785
	41	„	9,33	217,2	1,818	Z 6	0	„	3,94	100,3	1,545
A 5	0	„	4,39	116,3	—		20	„	3,94	100,4	1,500
	5	„	4,39	116,2	1,570		40	„	5,19	122,0	1,615
	10	„	4,42	112,3	—		60	„	7,33	180,8	1,780
	15	„	4,45	113,4	1,515	Z 7	0	15. 3. 38	4,02	102,9	1,540
	20	„	4,67	—	1,530		20	„	4,00	100,4	1,510
	25	„	4,97	—	1,570		40	„	4,01	108,4	1,545
	30	„	5,64	139,2	1,610		60	„	7,79	179,0	1,790
	35	„	8,59	202,9	1,758		80	„	9,57	218,5	1,910
	40	„	10,90	243,8	1,900	Z 8	0	„	3,86	101,0	1,560
	45	„	11,85	270,8	1,980		20	„	3,96	104,2	1,530
A 6	0	31. 10. 38	4,16	110,9	—		40	„	3,99	102,2	1,555
	10	„	4,54	116,9	1,538		60	„	7,79	181,0	1,845
	20	„	4,67	120,0	1,476?		80	„	9,39	215,0	1,910
	30	„	5,56	138,2	1,605	Z 9	0	„	3,85	98,4	1,510
	40	„	11,13	253,5	1,971		20	„	4,00	104,8	1,505
	46	„	11,67	260,8	2,015		40	„	4,00	103,2	1,540
A 7	0	„	4,04	109,7	1,462		60	„	8,65	197,5	1,845
	10	„	4,04	108,8	1,515	Z 10	0	„	3,98	101,4	—
	20	„	4,05	104,6	1,430?		20	„	3,98	101,2	1,540
	30	„	8,19	194,4	1,784		40	„	3,98	102,2	1,540
	40	„	9,71	225,8	1,814	Z 11	0	„	3,96	100,8	1,525
	45	„	11,05	254,8	1,934		20	„	3,96	102,8	1,505
							40	„	3,98	102,0	1,555
							80	„	9,22	210,4	1,910
V. Bornholm-Becken.											
Z 1	0	14. 3. 38	3,80	96,8	1,555	Z 12	0	„	4,00	104,9	1,530
	20	„	3,98	101,3	1,545		20	„	4,00	105,0	1,505
	40	„	4,00	97,5	1,576		40	„	4,00	102,8	1,540
	60	„	7,69	174,4	1,805		60	„	7,48	219,0	1,695
	80	„	9,58	221,3	2,005		80	„	9,36	213,0	1,875
Z 2	0	„	3,99	100,8	1,545	Z 13	40	16. 3. 38	5,84	137,3	—
	20	„	4,00	102,8	1,565		60	„	8,60	196,0	1,835
	40	„	4,02	100,0	1,540		80	„	9,64	209,0	1,905
	60	„	7,30	178,5	1,780	Z 14	0	„	4,02	102,8	1,490
	80	„	9,49	216,8	1,887		60	„	7,57	177,0	1,790
Z 3	0	„	4,02	104,0	1,530	Z 15	0	„	4,01	103,0	1,550
	20	„	4,02	106,8	1,535		40	„	4,62	—	1,590
	40	„	4,05	113,8	1,545		60	„	7,80	178,5	1,815
	60	„	7,80	175,8	1,780		80	„	9,10	209,5	1,885
	80	„	9,22	210,4	1,870	Z 16	20	„	4,04	105,2	1,545
	100	„	9,48	219,5	1,935		40	„	5,86	142,3	1,640
Z 4	0	„	4,02	105,3	1,435		60	„	8,38	190,5	1,800
	20	„	4,02	99,2	1,570		80	„	9,56	215,0	1,865
	40	„	5,70	137,0	1,705	Z 17	0	„	4,00	99,5	1,525
	60	„	8,53	194,5	—		20	„	4,00	103,3	1,540
	80	„	9,18	211,0	1,910		80	„	9,13	203,0	1,880
Z 5	0	„	3,95	100,7	1,545	Z 18	0	22. 7. 38	4,04	105,0	1,480

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A	Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
Z 18	30	22. 7. 38	4,04	101,0	1,505	O 7	0	27. 7. 38	3,83	97,8	1,450
	50	"	4,64	116,2	1,510		30	"	3,94	103,2	1,455
	67	"	8,54	197,2	1,790		50	"	3,96	102,9	1,500
Z 19	0	"	3,92	100,4	1,430		70	"	5,29	132,6	1,520
	30	"	3,94	98,4	1,480		90	"	6,01	148,5	1,590
	50	"	3,95	104,4	1,515		100	"	6,19	150,2	1,670
	59,6	"	6,50	155,9	1,680		120	"	6,48	157,4	1,680
Z 20	20	"	3,98	102,4	1,480		140	"	6,64	160,9	1,720
	40	"	4,00	105,2	1,490		172	"	6,82	165,9	1,760
	60	"	7,63	180,0	1,795	O 8	0	"	3,70	95,2	1,430
	79	"	9,19	213,2	1,880		50	"	3,98	103,8	1,480
Z 21	30	"	3,97	101,0	1,515		100	"	6,19	151,2	1,690
	50	"	4,38	111,2	1,500		140	"	6,70	163,4	1,735
	70	"	8,98	205,9	1,815		180	"	6,96	167,8	1,770
	87,5	"	9,55	222,8	1,880		200	"	7,08	167,8	1,765
Z 22	0	23. 7. 38	3,91	101,4	1,480		230	"	7,18	—	1,650
	30	"	3,94	99,8	1,490	O 9	30	28. 7. 38	3,64	92,4	1,430
	50	"	4,28	109,0	1,490		50	"	3,90	102,4	1,470
	68,5	"	8,83	201,7	1,840		70	"	4,74	121,8	1,560
							90	"	5,37	135,3	1,650
							140	"	5,71	164,0	1,640
							250	"	5,92	149,0	1,730
							350	"	5,96	152,0	1,735
VI. Östliche Ostsee.											
O 1	0	24. 7. 38	3,90	103,8	1,480						
	30	"	3,92	100,6	1,465						
	50	"	3,94	—	1,480						
	70	"	4,95	124,3	1,560						
	85,5	"	8,42	198,7	1,790						
O 2	0	26. 7. 38	3,77	100,4	1,565						
	30	"	3,89	99,8	1,490						
	50	"	3,92	101,0	1,495						
	70	"	5,54	138,8	1,610						
	90	"	7,07	170,2	1,740						
	100	"	7,27	171,4	1,750						
O 3	0	"	3,88	101,0	—						
	50	"	3,94	101,6	1,460						
	70	"	5,69	138,0	1,610						
	90	"	7,13	168,2	1,695						
	100	"	7,47	177,5	1,770						
O 4	120	27. 7. 38	6,50	156,6	1,730						
O 5	0	"	3,79	97,0	1,470						
	30	"	3,94	101,6	1,495						
	50	"	3,98	104,3	1,530						
	60	"	4,13	109,8	1,530						
	70	"	4,94	117,5	1,580						
O 6	0	"	3,82	94,6	1,440						
	30	"	3,94	103,8	1,480						
	50	"	3,96	104,3	1,490						
	70	"	4,86	123,1	1,570						
	90	"	5,64	145,2	1,670						
	120	"	6,54	158,7	1,660						
	140	"	6,70	160,8	1,710						
VII. Eckernförder Bucht.											
E 1	5	8. 6. 38	7,80	178,0	1,72						
	25,5	"	12,47	305,5	2,21						
E 2	5	21. 2. 39	9,95	237,5	1,511						
	8,5	"	10,23	258,2	1,875						
E 3	5	8. 6. 38	8,32	190,5	1,84						
	24	"	12,31	269,0	2,26						
	5	7. 9. 38	7,39	172,0	1,70						
	25	"	12,91	288,2	2,14						
	5	21. 2. 39	9,83	230,3	1,710						
	23,5	"	13,59	327,6	2,051						
	0	22. 2. 39	9,91	237,2	1,884						
	5	"	9,97	238,5	1,879						
	10	"	10,59	246,4	1,652						
	15	"	12,63	295,4	1,627						
	20	"	13,47	315,2	1,888						
	24	"	13,62	326,1	2,062						
E 4	5	9. 6. 38	8,35	187,2	1,82						
	23,5	"	12,42	273,0	2,21						
	5	8. 9. 38	7,40	177,5	1,69						
	25	"	12,44	288,2	2,11						
	5	22. 2. 39	9,93	239,5	1,872						
	24	"	13,49	308,5	2,090						
E 5	5	9. 6. 38	8,22	189,1	1,92						
	18	"	9,81	220,0	2,11						
	5	8. 9. 38	7,37	171,0	1,75						

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
E 5	20	8. 9. 38	11,83	263,5	2,03
	5	22. 2. 39	9,86	232,7	1,870
	20	„	13,23	315,2	—
E 6	5	8. 11. 38	11,57	262,0	1,915
	20	„	12,45	283,3	1,964
E 7	5	„	12,02	270,6	1,902
	23	„	12,56	283,2	1,954
E 8	5	„	11,23	257,4	1,906
	22	„	12,42	281,9	1,956
	5	21. 2. 38	10,03	234,5	1,873
	20,5	„	13,12	314,4	2,039
E 9	5	8. 11. 38	11,93	274,3	1,937
	24	„	12,68	286,0	1,993
E 10	5	„	12,07	276,2	1,917
	25	„	12,61	285,0	1,977
E 11	5	21. 2. 39	10,15	238,0	1,870
	16,5	„	12,31	302,9	2,045
E 12	5	„	10,16	240,3	1,870
E 13	5	„	9,99	236,9	1,884
	28	„	13,61	322,9	2,062
E 14	0	22. 2. 38	9,82	229,3	1,802
	5	„	9,96	235,3	1,867
	10	„	10,94	252,6	1,875
	15	„	12,50	287,0	1,892
	20	„	13,49	310,0	1,997
	25	„	13,49	314,5	2,048

VIII. Kieler Förde.					
Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
F 1	0	16. 2. 38	9,83	224,1	1,435
	18	„	11,00	237,5	2,075
	0	18. 3. 38	10,11	232,5	2,160
	20	„	12,58	286,5	2,395
	0	12. 4. 38	11,02	253,0	2,198
	15	„	11,75	266,0	2,210
	0	23. 6. 38	7,68	181,0	1,890
	17	„	9,56	224,6	2,514
	0	11. 8. 38	8,01	185,0	1,720
	17,5	„	9,43	236,0	2,360
F 2	0	16. 2. 38	7,02	178,3	1,995
	7	„	11,41	250,4	2,225
	0	18. 3. 38	8,71	206,5	2,175
	0	12. 4. 38	9,96	230,0	2,152
	7,5	„	11,45	259,0	2,110
	0	23. 6. 38	5,84	153,1	1,924
	7	„	7,69	180,6	2,085
	0	11. 8. 38	7,52	181,0	1,895
	7	„	8,11	186,3	1,790
F 3	0	16. 2. 38	11,00	244,0	1,790
	0	18. 3. 38	10,88	248,0	2,024
	12,5	„	11,52	260,0	2,115

IX. Schwentine-Stationen.					
Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
F 3	0	12. 4. 38	10,90	250,5	2,165
	12,5	„	11,71	263,0	2,041
	0	23. 6. 38	7,60	182,8	1,850
	15	„	8,62	195,4	—
	0	11. 8. 38	8,13	187,0	1,895
	13,5	„	9,34	218,4	1,923
F 4	15,75	16. 2. 28	12,38	271,0	1,853
	0	18. 3. 38	10,87	240,5	2,025
	15	„	12,35	277,5	2,134
	16,5	12. 4. 38	11,57	257,0	2,014
	0	23. 6. 38	7,66	184,5	1,823
	15	„	9,00	212,4	1,960
	0	11. 8. 38	7,98	185,2	1,800
	16	„	9,37	213,0	1,914
F 5	15	16. 2. 38	13,57	289,5	1,945
	0	18. 3. 38	10,83	243,0	2,012
	15	„	11,10	285,0	2,115
	0	12. 4. 38	10,69	244,0	2,132
	16	„	11,63	260,5	2,015
	0	23. 6. 38	7,64	176,0	1,825
	16	„	8,78	201,8	1,914
	16	11. 8. 38	9,48	216,0	1,864

X. Gewässer um Rügen.					
Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
R 1	0	24. 5. 38	4,35	120,0	—
	11	„	4,48	122,9	—
R 2	0	„	4,67	126,0	—
	15	„	4,72	126,8	—
R 3	0	25. 5. 38	5,08	141,8	—
R 4	0	26. 5. 38	4,36	119,4	—
	20	„	4,53	121,1	—
	25	„	4,44	114,6	—

Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A	Stat.	Tiefe m	Datum	Cl	Ca	A
R 4	30	26. 5. 38	6,10	148,1	—	R 7	8	28. 5. 38	3,85	110,2	—
R 5	0	28. 5. 38	3,75	107,2	—	R 8	5	29. 5. 38	1,29	80,9	—
R 6	0	„	3,67	106,9	—	R 9	2,5	„	0,85	73,2	—
	10	„	3,99	111,8	—	R 10	5,5	„	2,14	91,0	—
R 7	0	„	0,69	69,2	—						

b) Lage der Stationen.

Stat.	Position		Stat.	Position		Stat.	Position	
	N	E		N	E		N	E
	Oslo—Kiel.		M 7	54°36'	11° 1'	Z 15	54°58',5	15°27'
B 1	Dröbak		M 8	54 35,9	11 5	Z 16	55 1,5	15 45
B 2	Fulehuk		M 9	54 32,5	11 20	Z 17	55 7,7	15 59
B 3	Persgrund		M 10	54 29	11 30	Z 18	55 25	16 21
B 4	58°20' N, 10°40' E		M 11	54 26	11 44	Z 19	55 17,5	16 28
B 5	Skagen		M 12	54 23,7	12 7,5	Z 20	55 12,5	16 14,5
B 6	Kjörholm		M 13	54 27	12 11,5	Z 21	55 14,5	16 2,5
B 7	Østreflak		M 14	54 19,5	12 7	Z 22	54 51,5	15 19
B 8	Tangen Boje		M 15	54 20,5	11 44		Östliche Ostsee.	
B 9	Schultz Grund		M 16	54 18	11 34	O 1	55 16	17 35
B 10	Revsnäs		M 19	54 15,1	11 31,4	O 2	54 47	19 30
B 11	Sprogö		M 18	54 10,5	11 21	O 3	54 49	19 20
B 12	Tranekjär		M 19	54 7	11 10	O 4	56 27,5	19 4
B 13	Gulstav Flak		M 20	54 3,5	11 —	O 5	56 30	18 51
	Kieler Bucht.		M 21	54 3	10 56	O 6	56 44	19 8,5
	N	E	M 22	54 1,9	10 48,9	O 7	56 53,3	19 22,5
K 1	54°41'	10°29',5		Arkona-Becken.		O 8	57 21,5	20 2,5
K 2	54 43	10 15	A 1	55 13	14 30	O 9	58 38,5	18 16,5
K 3	54 48.	10 10	A 2	55 16,5	14 23		Eckernförder Bucht.	
K 4	54 50	10 14,4	A 3	55 19,5	14 16	E 1	54 32,5	10 5,5
K 5	54 57	10 7,5	A 4	55 16,75	13 49,5	E 2	54 30,75	10 4
K 6	55 1,7	10 2,3	A 5	55 8,5	13 48	E 3	54 30	10 1
K 7	54 50	10 13	A 6	55 0	13 45,5	E 4	54 29	9 57
K 8	54 45,5	10 4	A 7	54 54	13 45,5	E 5	54 28	9 52,5
K 9	54 41,5	10 9,5		Bornholm-Becken.		E 6	54 31	10 1,5
K 10	54 37,8	10 6,7	Z 1	55 28	15 49	E 7	54 30,3	9 59
K 11	54 36,7	10 7,2	Z 2	55 24,5	15 30	E 8	54 30,3	10 5
K 12	54 32,7	10 5,7	Z 3	55 17,5	15 18	E 9	54 29	10 0
K 13	54 32,5	10 5,5	Z 4	55 22,5	15 13	E 10	54 28,2	9 56,3
K 14	54 32,5	10 5,7	Z 5	55 20	14 53,5	E 11	54 30	10 12,5
K 15	54 29,5	10 17,5	Z 6	55 16,5	15 3	E 12	54 30	10 8,5
K 16	54 29,5	10 17	Z 7	55 20	15 37,5	E 13	54 32,5	10 2,5
K 17	54 26,4	10 12,6	Z 8	55 21,5	16 0	E 14	54 29	9 59
	Mecklenburger Bucht.		Z 9	55 25	16 21		Kieler Förde.	
M 1	54 51,6	10 50,2	Z 10	55 18	16 27,5	F 1	Seegarten—Gaarden	
M 2	54 43,5	10 46	Z 11	55 12,5	16 14,5	F 2	Schwentinemündung	
M 3	54 41	10 46	Z 12	55 14,5	16 4,5	F 3	Möltentort—Friedr'ort	
M 4	54 40,3	10 37,5	Z 13	55 11,5	15 37	F 4	Leuchtturm	
M 5	54 34,3	10 45,2	Z 14	55 7	15 13,5	F 5	Falkenstein—Laboe	
M 6	54 37,6	10 54,5						

Stat.	Position	Stat.	Position	Stat.	Position
	Schwentine.		Gewässer um Rügen.	R 5	54° 6,5 N, 13° 58,5 E
S 1	Schwentine	R 1	54° 16,5 N, 13° 37' E	R 6	53 57,7 14 16,3
S 2	Neumühlen	R 2	54 17,5 13 10,2	R 7	Swinemünder Hafen
S 3	Dietrichsdorf	R 3	54 28 13 6,8	R 8	53 48,8 14 20,1
S 4	Wellingdorf	R 4	54 39 13 45,5	R 9	54 2 13 49,8
				R 10	54 9,8 13 44,9

X. Literaturverzeichnis.

1. v. BRANDT, ANDRES. Zum Kalkgehalt der Ostsee. (Mit Angaben von älteren Arbeiten über den Ca-Gehalt der Ostsee.) *Journal du Conseil*, Vol. XI, No. 1. Kopenhagen 1936.
2. BUCH, KURT. Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Helsingfors 1917.
3. —, HARVEY, H. W., WATTENBERG, H., GRIPENBERG, ST. Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. *Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer*. Kopenhagen 1932.
4. BRENNER, WILHELM. Die ozeanischen Arbeiten der Deutschen Antarktischen Expedition 1911—1912. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte. Hamburg 1921.
5. DITTMAR, W. Report on the Scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. *Physics and Chemistry* 1884, Bd. I.
6. GOEDECKE, ERICH. Der Kalkgehalt im Oberflächenwasser der Unterelbe und Deutschen Bucht. Hamburg 1936.
7. —. Die Bedeutung der quantitativen Filtration von Wasserproben für die Bestimmung der Titrationsalkalinität. *Annalen der Hydrographie und Maritimen Meteorologie*, Juli 1939.
8. GRIPENBERG, ST. A Study of the Sediments of the North Baltic and Adjoining Seas. Helsingfors 1934. *Fennia* 60, No. 3.
9. —. On the Determination of Excess Base in Sea Water. Helsingfors 1936. Vth Hydrological Conference of the Baltic States. Finland, June 1936.
10. —. A Simplified Method for the Determination of Calcium in Sea Water. *Journ. d. Cons.*, Vol. XII, No. 3. Kopenhagen 1937.
11. —. The Calcium Content of Baltic Water. *Journ. d. Cons.*, Vol. XII, No. 3. Kopenhagen 1937.
12. HAHN, F. L. u. WEILER, G. *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, Band 70, 1927.
13. KALLE, K. Zur Frage der Maßeinheiten in der meereskundlichen Chemie. *Ann. der Hydr. u. Mar. Meteorologie*. Hamburg 1935.
14. KIRK, P. L. u. MOBERG, E. G. Microdetermination of Calcium in Sea Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 25, März 1933.
15. KNUDSEN, MARTIN. *Hydrographische Tabellen*. Kopenhagen und Hamburg 1901.
16. —. Berechnung der hydrographischen Tabellen und Diskussion der Ergebnisse. *Wiss. Meeresuntersuchungen*, N.F., 6. Band, Kiel und Leipzig 1902.
17. KRÜMMEL, O. *Handbuch der Ozeanographie*. Stuttgart 1907.
18. POPOFF, S., WALDBAUER, L. u. MCCANN, D. C. *Industr. Eng. Chem.*, Band 4, 1932.
19. RICHARDS. *Zeitschr. für anorganische Chemie*, Bd. 28, 1901.
20. RUPPIN, ERNST. Die Alkalinität des Meerwassers. *Wiss. Meeresunters. N.F.*, 11. Band, Kiel u. Leipzig 1910.
21. SCHULZ, BR. Methoden und Ergebnisse der Untersuchung des Kohlensäuregehaltes im Meerwasser. *Annalen der Hydrographie*, Jahrg. 1921, Heft 9.
22. —. Hydrographische Beobachtungen, insbesondere über die Kohlensäure in der Nord- und Ostsee im Sommer 1921. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte, Hamburg 1922.
23. —. Hydrographische Untersuchungen, besonders über den Durchlüftungszustand in der Ostsee im Jahre 1922. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte, Hamburg 1923.
24. THOMPSON, TH. G. u. WRIGHT, C. Ionic Ratios of Waters of the North Pacific Ocean. *Journ. of the American Chemical Soc.*, Band 52, 1930.

25. WATTENBERG, H. Über die Titrationsalkalinität und den CaCO_3 -Gehalt des Meerwassers. Wiss. Ergebnisse d. Deutschen Atlantischen Exped. auf „Meteor“. 1933. Band VIII, 2. Teil.
 26. — u. TIMMERMANN, E. Über die Sättigung des Seewassers an CaCO_3 und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten. Ann. d. Hydrogr. 1936, Band 64.
 27. —. Kohlensäure und Kalziumkarbonat im Meere. Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. Berlin 1936. 20. Band.
 28. — u. WITTIG, H. Über die Bestimmung der Titrationsalkalinität des Seewassers. Kieler Meeresforschungen, Bd. III, 1939.
 29. ZARINS, E. u. OZOLINS, J. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Meerwassers im Rigaschen Meerbusen und an der lettländischen Küste des Baltischen Meeres. Journ. d. Cons. Vol. X, No.3. Kopenhagen 1935.
-

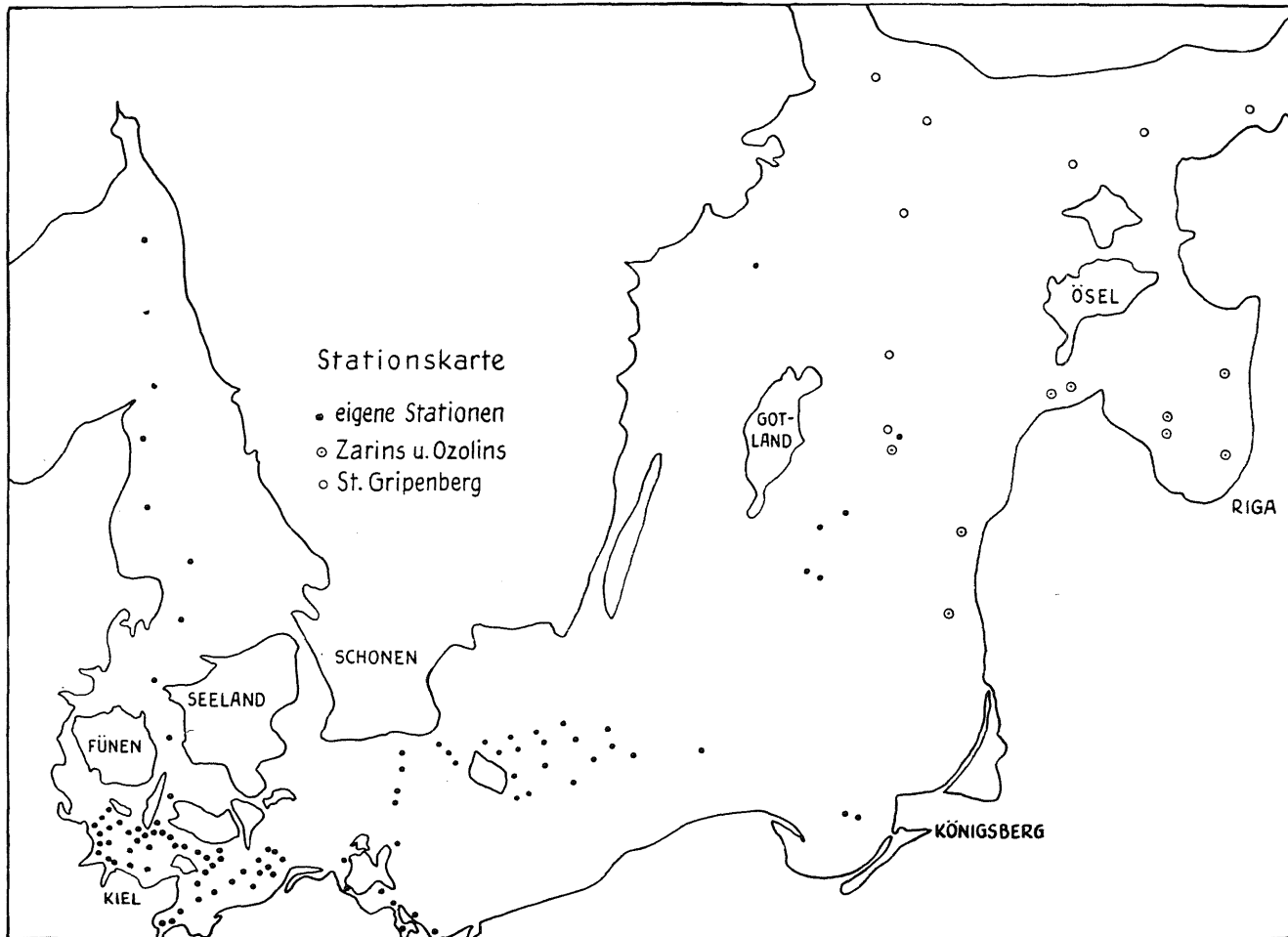


Abb. 1. Übersichtskarte der Stationen.

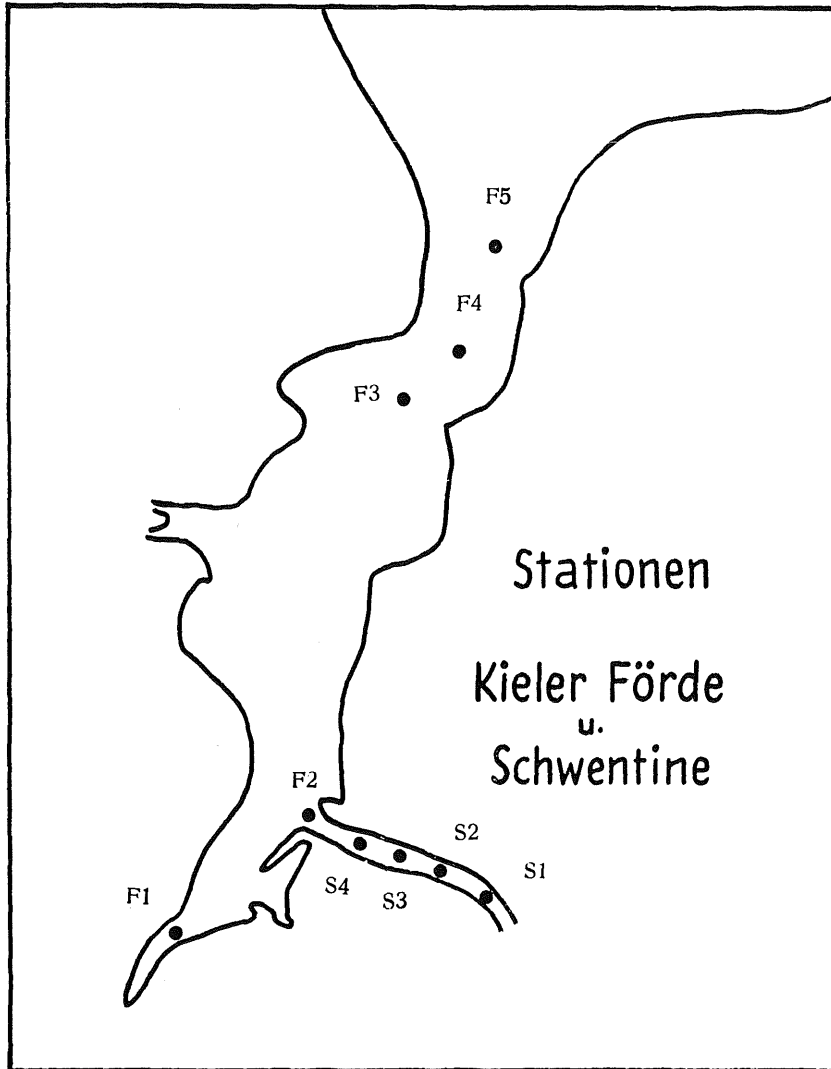


Abb. 2. Die Stationen in der Kieler Förde und Schwentine.

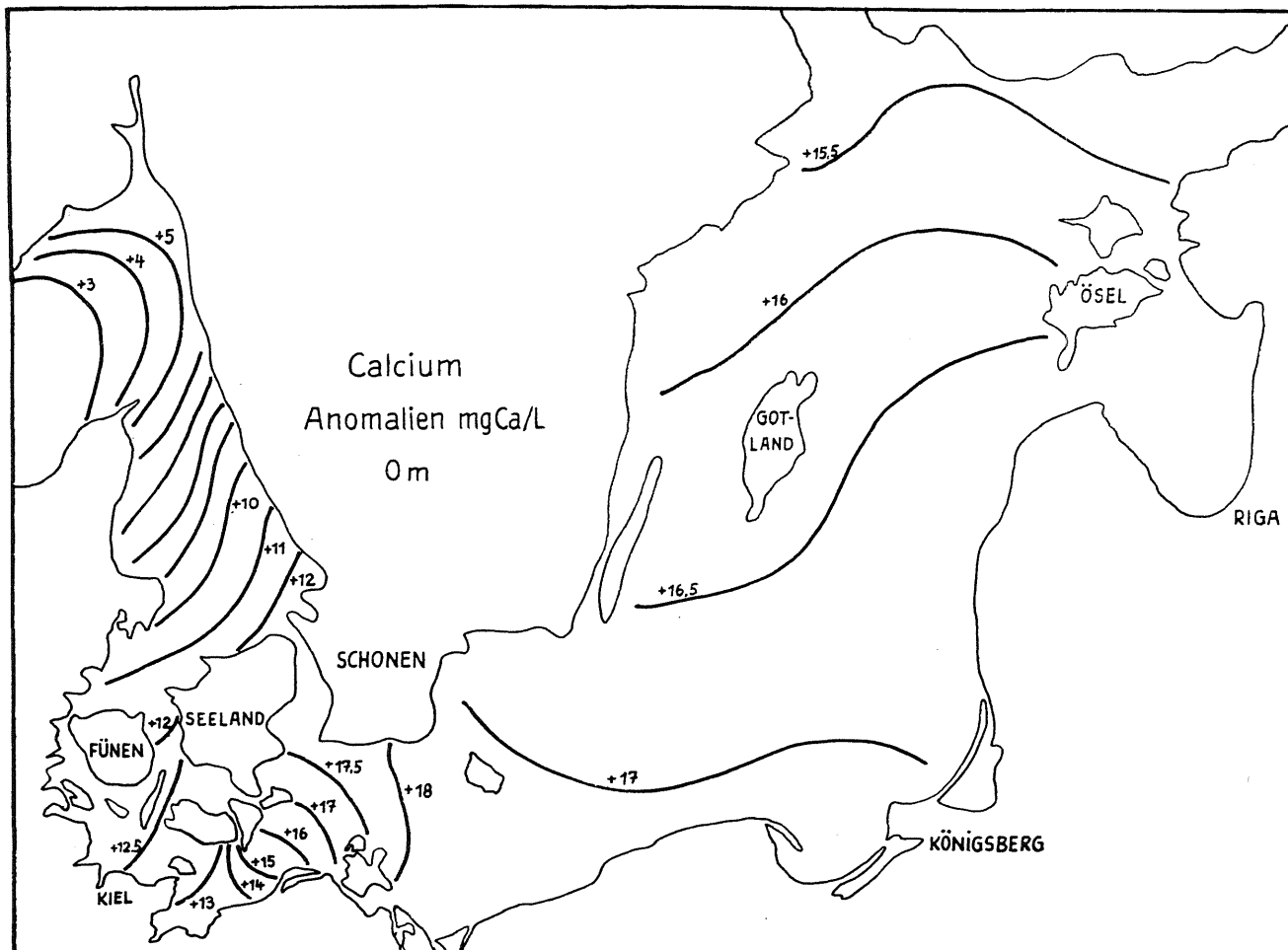


Abb. 3. Anomalien des Kalziums an der Oberfläche der Ostsee. Die Zahlen geben die Menge Kalzium (in mg/Liter) an, um die die gefundene Ca-Menge größer ist, als der für den Ozean gültigen Beziehung $Ca = Cl \times 0,02156$ entspricht.

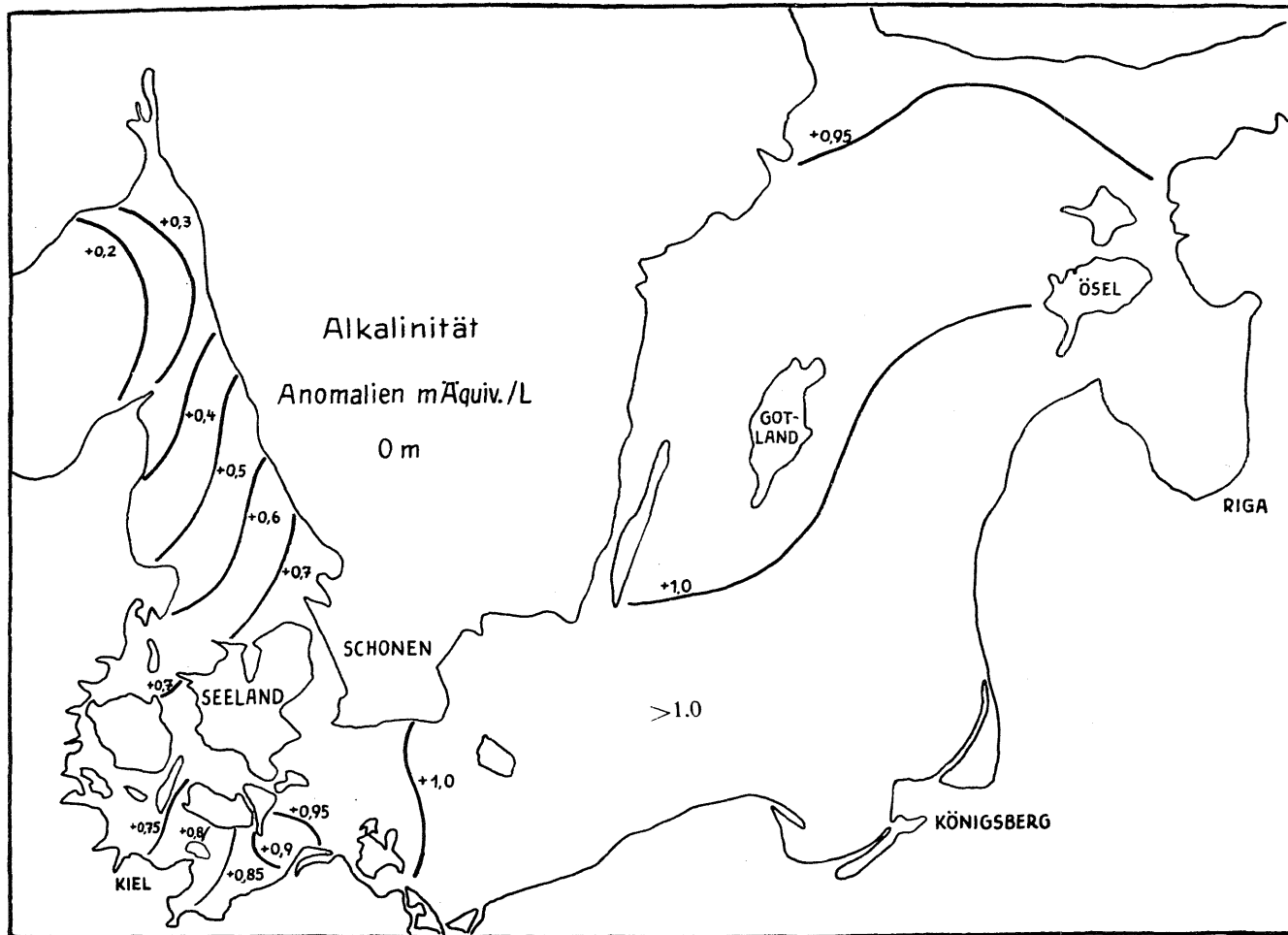


Abb. 4. Anomalien der Alkalinität an der Oberfläche der Ostsee. Die Zahlen geben die Milliäquivalente an, um die die Alkalinität größer ist als der für den Ozean gültigen Beziehung $A = Cl \times 0,123$ entspricht.

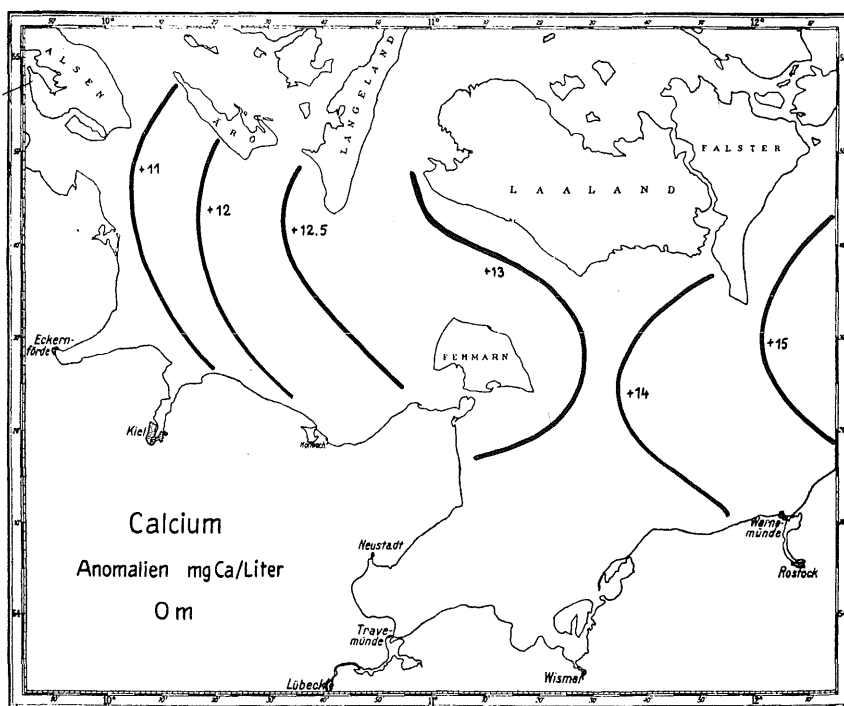


Abb. 5. Anomalien des Kalziums in der Kieler und Mecklenburger Bucht.

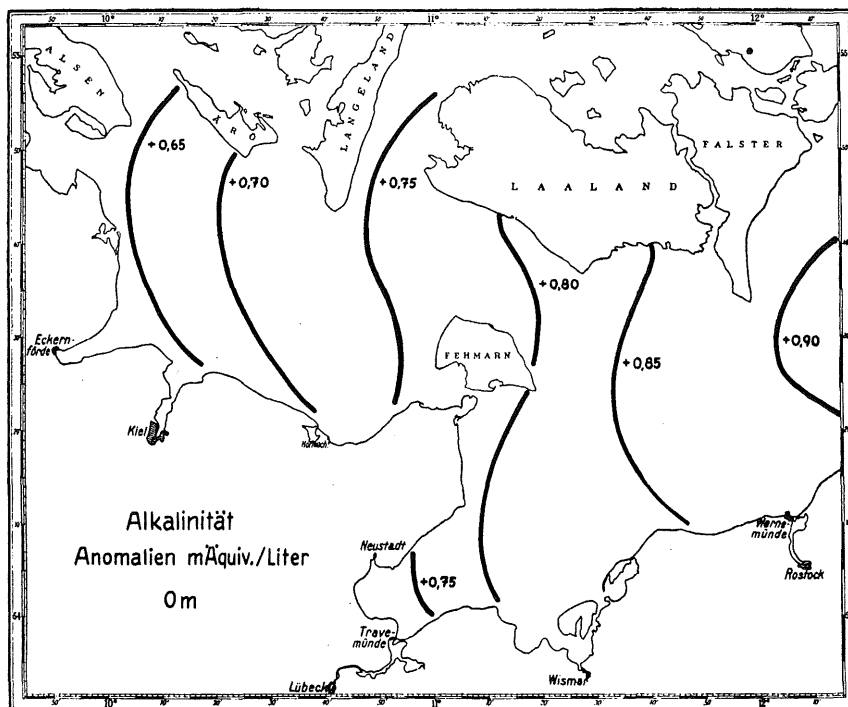


Abb. 6. Anomalien der Alkalinität in der Kieler und Mecklenburger Bucht.

Berichtigungen.

1. C. HOFFMANN: Die praktische Bedeutung der Meeresalgen. K.M. Band III, Heft 1.

Seite 178: Tabelle 4. Die Angaben des Jodgehälfes nach TROFIMOW als % des Frischgewichtes sind um eine Zehnerpotenz zu hoch.

„ 185: Abb. 2 gehört als Abb. 3 nach Seite 193.

„ 193: Abb. 3 gehört als Abb. 2 nach Seite 185.

„ 215: Absatz 3, Zeile 7 ist zu streichen: Laminaria und Fucus.

„ 216: Absatz 2, Zeile 2 ist zu streichen: Normacol.

2. H. WITTIG: Über die Verteilung des Kalziums und der Alkalinität in der Ostsee. K.M. Band III, Heft 2.

Auf Seite 481 und 482 sind die tabellarischen Zusammenstellungen für Arkona-, Bornholmbecken, Bottnischen Meerbusen und Schwentine durch die folgenden zu ersetzen:

Cl ‰	Δ Ca	Δ A	Δ A— Δ Ca	Cl ‰	Δ Ca	Δ A	Δ A— Δ Ca	Cl ‰	Δ Ca	Δ A	Δ A— Δ Ca
Arkona-Becken:				Bottnischer Meerbusen:				Schwentine:			
4	0,95	1,00	0,05	1,0	0,30	0,45	0,15	0	2,85	2,80	—0,05
4,5	0,98	1,00	0,02	1,5	0,41	0,56	0,15	1	2,66	2,55	—0,11
5	1,00	1,00	0,00	2,0	0,52	0,67	0,15	2	2,48	2,31	—0,17
Bornholm-Becken:				2,5	0,63	0,78	0,15	3	2,30	2,06	—0,24
3,8	0,82	1,00	0,18	3,0	0,73	0,89	0,16				
4,0	0,84	1,00	0,16	3,5	0,84	1,00	0,16				
4,2	0,87	1,00	0,13								