

CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN IM ÖSTLICHEN MITTELMEER

VON

DR. KONRAD NATTERER

I. REISE S. M. SCHIFFES „POLA“ IM JAHRE 1890.

(AUS DEM K. K. UNIVERSITÄTS-LABORATORIUM DES PROF. AD. LIEBEN.)

(Mit 1 Karte.)

(VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 9. JULI 1891.)

Als das Expeditionsschiff »Pola«, Commandant Herr Corvetten-Capitän W. Mörth, am 10. August 1890 den Centralhafen der österreichisch-ungarischen Kriegsmarine zu Pola verliess,¹ waren Vorbereitungen getroffen worden, um während der Fahrt unmittelbar nach dem Schöpfen diejenigen Bestandtheile des Meerwassers quantitativ bestimmen zu können, von welchen eine Änderung bei der Aufbewahrung zu befürchten ist.

Nach den von dem k. und k. Marine-Oberingenieur Herrn F. Krainer entworfenen und von dem k. und k. Schiffsbau-Ingenieur Herrn M. Dymet durchgeführten Plänen war in die $4.5 \times 6.5 m$ grosse Ladeluke des gewöhnlich zu Transporten verwendeten Schiffes eine Hütte eingebaut worden, deren obere Hälfte über das Verdeck emporragte. Die Hütte wurde durch eine Querwand in zwei, nahezu gleich grosse Räume getheilt, wovon der vordere Raum als zoologisches und der achtere als chemisches Laboratorium eingerichtet wurde. Jedes Laboratorium hatte einen Eingang, vier Fenster und zwei Oberlichten; aus dem chemischen Laboratorium führte eine zweite Thüre über einige Stufen ins Zwischendeck, wo grössere Apparate und Reservegegenstände aufbewahrt wurden, und wo auch die Kisten mit den Glasflaschen verstaut waren, in welchen Wasserproben nach Hause mitgenommen werden sollten.

Im chemischen Laboratorium standen an den freien Wänden circa $\frac{1}{2} m$ breite Arbeitstische mit Randleisten. Senkrecht aufgeschraubt waren auf den Tischen circa $1 cm$ starke eiserne Stangen, deren obere Enden untereinander und mit der Wand verbunden waren, so dass sie ein vollkommen festes Gerüst darstellten, an welchem die verschiedenen, zumeist aus Glas bestehenden chemischen Apparate mittelst eisernen Klammern befestigt wurden.

¹ Die erste Mittheilung über das Zustandekommen der Expedition erfolgte in der feierlichen Sitzung der kais. Akademie der Wissenschaften am 21. Mai 1890.

Bald nach Beendigung der vorjährigen Fahrt erschien im »Anzeiger« für die Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe vom 9. October 1890 eine kurze Notiz über chemische Ergebnisse, sowie über die Expedition überhaupt.

Zwei auf dem Dache des Laboratoriums aufgestellte eiserne Behälter lieferten durch Röhrenleitungen Wasser, der eine Süss-, der andere See-Wasser.

Alle vorbereitenden Versuche für die chemischen Arbeiten während der Tiefsee-Expedition, sowie auch späterhin die Aufarbeitung der mitgebrachten Wasserproben wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben an der Wiener Universität vorgenommen. Dasselbst waren auch die Titer-Flüssigkeiten bereitet worden, welche zu den quantitativen Bestimmungen am Bord der »Pola« benützt wurden.

Zur Bestimmung des im Meerwasser enthaltenen freien Sauerstoffes wurde die von L. W. Winkler im Laboratorium des Prof. C. v. Than in Budapest für Trinkwasser ausgearbeitete Methode¹ benützt. Selbe beruht darauf, dass Manganhydroxyd (Manganoxydulhydrat) bei Gegenwart von Sauerstoff zu Manganoxyhydroxyd (Manganoxydhydrat) wird, welches beim Ansäuern aus Jodkalium eine dem Sauerstoff äquivalente Menge von Jod frei macht; dieses titirt man mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Zur Ausführung des Versuches wurde eine 254 cm³ fassende Stöpselflasche mit dem zu prüfenden Wasser in der Art gefüllt, dass unter Anwendung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens das Wasser durch das eine Glasrohr bis an den Boden der Flasche geleitet und durch das andre, knapp unter dem Stopfen abgeschnittene austreten gelassen wurde. Indem man einige Zeit Wasser hindurchfliessen liess, wurde ein störender Einfluss des Luftsauerstoffes vermieden; das abfliessende Wasser diente selbstverständlich zu anderweitigen Untersuchungen. Nun wurde der Stopfen mit den beiden Glasröhren entfernt und rasch mittelst dünnstieliger Pipetten knapp ober dem Boden der Flasche zuerst 2 cm³ alkalische Jodkaliumlösung (in 100 cm³ 36 g NaOH aus Natriummetall und 10 g JK enthaltend) und 1 cm³ Manganochloridlösung (in 100 cm³ 40 g MnCl₂ · 4H₂O enthaltend) eingeführt; man verschliesst die Flasche mit der Vorsicht, dass keine Luftblase zurückbleibt und wendet sie einige Mal um, damit sich ihr Inhalt mische. Es schwimmt ein flockiger Niederschlag (Gemenge von Magnesium- und Manganhydroxyd) in der Flüssigkeit, welcher sich bald bräunlich färbt; es wird noch einige Mal umgewendet, dann absetzen gelassen; 1/2 Stunde nach der Fällung des freien Sauerstoff aus dem Wasser aufnehmenden Niederschlages werden 6 cm³ Salzsäure (1 : 1) zugegeben, wodurch der Niederschlag gelöst wird und eine von Jod gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Nun wird in eine andere, etwas grössere Stöpselflasche umgeleert und aus einer eingetheilten Glasröhre (Bürette) so lange eine titirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zufließen gelassen bis das Jod wieder verschwunden ist, wobei ein paar Tropfen Stärkelösung als Indicator dienen.

Die zur Sauerstoffbestimmung verwendete Lösung von unterschwefligsaurem Natrium war erhalten worden durch Auflösen 10 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 1 l Wasser. Anderseits war eine Lösung von Jod in Jodkalium hältigem Wasser hergestellt von der Art, dass das in einem bestimmten Volum enthaltene Jod durch das gleiche Volum der Na₂S₂O₃-Lösung zum Verschwinden gebracht wurde.

Zur Feststellung des Titors dieser beiden Lösungen wurden 2 · 5 g K₂Cr₂O₇ genau abgewogen und in 1 l Wasser gelöst; 1 cm³ der erhaltenen Lösung enthielt demnach 0 · 0025 g K₂Cr₂O₇, entsprechend 0 · 00646 g Jod und 0 · 000406 g Sauerstoff. 10 cm³ dieser Lösung wurden in eine circa 350 cm³ fassende Stöpselflasche gebracht, 10 cm³ Schwefelsäure (1 : 3) und 5 cm³ Jodkaliumlösung (1 : 10) zugethan, 1/4 Stunde lang verschlossen stehen gelassen, nunmehr 3/4 voll gefüllt und obige Na₂S₂O₃-Lösung aus einer Bürette bis zum Verschwinden des, aus dem Jodkalium durch die Chromsäure frei gemachten Jods zufließen gelassen, einige Tropfen Stärkelösung zugegeben und mit obiger Jodlösung aus einer Bürette bis zum Auftreten der Blaufärbung versetzt. Das Volum der zugesetzten Jodlösung wurde abgezogen von dem Volum der zugesetzten Na₂S₂O₃-Lösung, um die wirklich verbrauchte Na₂S₂O₃-Lösung zu erfahren. In drei Versuchen wurden verbraucht: 12 · 43, 12 · 48 und 12 · 48 cm³, im Mittel 12 · 46 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung. Daraus ergibt sich, dass einem cm³ der Na₂S₂O₃-Lösung, sowie auch der Jodlösung 0 · 000326 g Sauerstoff entspricht. — Die

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XXI., 2843. (1888.)

$K_2Cr_2O_7$ -Lösung wurde an Bord mitgenommen, um mit ihr die beiden anderen Titerflüssigkeiten auf eine eventuelle Änderung des Titers prüfen zu können.

Zur Controle waren $0.0646g$ Jod (so viel als den $10cm^3$ der obigen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung entspricht) abgewogen, in JK-Lösung gelöst und mit obiger $Na_2S_2O_3$ -Lösung zusammengebracht worden; es wurden $12.3cm^3$ der letzteren Lösung verbraucht. Nach diesem Versuche kommen auf $1cm^3$ der $Na_2S_2O_3$ -Lösung $0.000330g$ Sauerstoff.

Zur Ausrechnung des Sauerstoffgehaltes des Meerwassers wurde das Mittel aus den beiden Versuchen verwendet, nämlich $0.000328g$ oder $0.23cm^3$ Sauerstoff bei 0° und $760mm$ Druck (als einem cm^3 der $Na_2S_2O_3$ -Lösung entsprechend).

Bei der Sauerstofftitration, sowie bei den übrigen Titrationsen dünkte es mir verlässlicher, auf das Auftreten einer Färbung als auf das Verschwinden einer solchen hinzuarbeiten. Es wurde daher zuerst mit überschüssiger $Na_2S_2O_3$ -Lösung versetzt, und dann bis zur Blaufärbung der Stärke mit Jodlösung zurücktitriert.

Um das Füllen der verschiedenen Büretten mit den entsprechenden Titerflüssigkeiten zu erleichtern, war am unteren Ende einer jeden Bürette eine einfache, je nach der Natur der Titerflüssigkeit aus Glas oder aus Kautschuk bestehende Hahnvorrichtung angebracht, welche einerseits die Verbindung mit dem etwas erhöht angebrachten jeweiligen Vorrathsgefäß gestattete, aus welcher man andererseits die Titerflüssigkeit aus der Bürette zur Titration ausfliessen lassen konnte. In jeder Bürette befand sich ein Erdmann'scher Schwimmer, d. h. ein hohler Glaskörper mit Marke, an welcher auch bei bewegter See ein genaues Ablesen des Niveaustandes der Titerflüssigkeit möglich war.

Die Bestimmung der im Meerwasser enthaltenen Kohlensäure geschah im Wesentlichen nach A. Classen¹ und so, wie H. Tornøe mit den von der norwegischen »Vøringen«-Expedition im nördlichen atlantischen Ocean geschöpften Wasserproben verfahren war.²

Nachgewiesen wurde einerseits, wie viel Kohlensäure durch Kochen mit Salzsäure ausgetrieben werden konnte, andererseits wie viel Salzsäure vom kochenden Meerwasser neutralisirt wurde. Letzteres gibt ein Mass ab für die Menge der (zu Einfach-Carbonat) ganz gebundenen Kohlensäure. Diese von der Gesamt-Kohlensäure abgezogen, besagt, wie viel halbgebundene (mit Einfach-Carbonat zu Doppel-Carbonat verbundene) Kohlensäure zugegen war.

Ein lothrecht eingespannter Liebig'scher Kühler (in der von Classen empfohlenen Form) trug am unteren Ende einen Kautschukstopfen, an dem ein mit $10cm^3$ titrirter Salzsäure (siehe unten) beschickter Kochkolben angesteckt werden konnte. Durch eine zweite Bohrung des Kautschukstopfens ging ein dünnes Glasrohr bis an den Grund des Kolbens, durch welches man kohlenstofffreie Luft, sowie auch das in einer $300cm^3$ -Pipette abgemessene Meerwasser eintreten lassen konnte. Das obere Ende des Liebig'schen Kühlers war mit einer etwas nach abwärts führenden Glasröhre verbunden, die zu unterst einen Kautschukstopfen von circa $2cm$ Durchmesser trug. An demselben konnte ein vorstossartiges, circa $7cm$ langes Glasrohr angesteckt werden, welches sich unten verengte und mittelst eines circa $8cm$ langen Kautschuk-schlauches in Verbindung stand mit einem starkwandigem Geissler'schen Kugelapparate, in dem $20cm^3$ eines titrirten Barytwassers enthalten waren und dessen erste Kugel so gross war, dass sie die ganze zur Titration kommende Flüssigkeitsmenge fassen konnte.

Nachdem die einzelnen Theile des Apparates zusammengestellt waren, wurde das Meerwasser zur Salzsäure in dem Kochkolben gebracht und darin $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, wobei der Liebig'sche Kühler den Wasserdampf condensirte und das condensirte Wasser immer wieder in den Kochkolben zurückführte; ein Aspirator saugte während des Kochens durch den ganzen Apparat CO_2 -freie Luft, welche die aus dem Meerwasser ausgetriebene Kohlensäure mit sich führte und im Geissler'schen Kugelapparat, wo sie vier-

¹ Zeitschr. f. analyt. Chemie, XV., 288. (1876.)

² Aus dem norwegisch und englisch geschriebenen Berichte über diese Expedition auch erschienen im Journal für praktische Chemie. Neue Folge. XX., 44. (1879.)

mal durch das Barytwasser glücken musste, zur Absorption brachte. Zum Erhitzen diente eine Berzelius-Lampe, deren Alkoholreservoir die Flamme ringförmig umgab, so dass bei Seegang ein Herausfließen von Alkohol nicht möglich war. Die als Aspirator verwendeten, je circa 6l fassenden Gefässe waren beide festgemacht, das eine am Boden des Laboratoriums, das andere in Tischhöhe; zum jedesmaligen Gebrauche wurde das Wasser aus dem unteren in das obere Gefäss gepresst, worauf ein am Schlauche angebrachter Quetschhahn ein Reguliren des Zurückfliessens des Wassers und somit ein Reguliren des in das obere Gefäss hineingehenden Luftstromes gestattete.

Nachdem das angesäuerte Meerwasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht hatte, wurde im CO_2 -freien Luftstrom erkalten gelassen.

Um zu erfahren, wie viel Barytwasser durch die aus dem Meerwasser ausgetriebene Kohlensäure neutralisirt worden ist, wird das mit dem Kaliapparat zusammenhängende vorstossartige Glasrohr an einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen angesteckt, durch dessen eine Bohrung die Ausflussspitze der die titrirte Salzsäure enthaltenden Bürette hindurchgeht, und dessen andere Bohrung zuerst zu einem Natronkalk-Rohr, dann zu einem Kautschukballen von circa 6cm Durchmesser führt, dessen Inneres durch ein kleines Loch mit der freien Luft in Verbindung steht. Am anderen Ende des Kaliapparates werden — auch mittelst dünner Kautschukschläuche — ein gleiches Natronkalk-Rohr und ein gleicher Kautschukballen angebracht. Mittelst dieser Vorrichtung ist ein störender Einfluss der Luft-Kohlensäure während des Titirens vermieden; ferner kann man durch Zusammendrücken des einen der beiden Kautschukballen (unter gleichzeitigem Verschliessen des Loches) mit der Hand das zu titrende Barytwasser zum Zwecke des Mischens beliebig im Kugelapparat und im vorstossartigen Glasrohr hinundherleiten, zumal dann, wenn man den Kugelapparat umdreht, was dadurch ermöglicht ist, dass er ja an beiden Seiten an dünnen Kautschukschläuchen hängt; für gewöhnlich war er mit einer Klammer festgehalten. Bei der Titration wurde als Indicator Phenolphthalein angewandt, das in der titrirten Salzsäure gelöst war. Nachdem beim Zufließenlassen der titrirten Salzsäure zu dem im Kaliapparat befindlichen Barytwasser die zuerst aufgetretene Rothfärbung wieder verschwunden war, wurde mit titrirtem Barytwasser bis zur schwachen Röthung zurücktitrirt. Zu dem Behufe trug auch die Barytwasser-Bürette einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit Natronkalkrohr und durchlöcherter Kautschukballen, so dass nach Anstecken des vorstossartigen Glasrohres an diesen Kautschukstopfen auch das Zurücktitriren im Geissler'schen Kugelapparat vorgenommen werden konnte.

So erfuhr man, wie viel Cubikcentimeter des titrirten Barytwassers durch die gesammte Kohlensäure der 300cm^3 Meerwasser neutralisirt worden sind.

Um zu erfahren, wie viel Cubikcentimeter der titrirten Salzsäure beim Austreiben der Kohlensäure aus dem Meerwasser zur Zerlegung von einfach-kohlensaurem Salze verbraucht worden sind, wurde mittelst des titrirten Barytwassers die übrig gebliebene Salzsäure im Kochkolben bestimmt.

Das zu den Kohlensäurebestimmungen verwendete Barytwasser war durch Auflösen von 31.5g Ätzbaryt in 1l Wasser bereitet worden. Die Salzsäure war derart hergestellt, dass ein Volum von ihr genau das gleiche Volum des Barytwassers neutralisirte. Zur Titerstellung waren 50cm^3 der Salzsäure mit Silberlösung gefällt worden; es ergaben sich 1.1472g AgCl. 1cm^3 Salzsäure enthält also 0.005836g ClH, entsprechend 0.00352g oder 1.79cm^3 CO_2 bei 0° und 760mm Druck. Ebensoviele CO_2 wurde durch einen Cubikcentimeter Barytwasser absorbirt.

Zur Controle waren 10.073g ganz reine Oxalsäure in einem Liter Wasser gelöst worden; 15cm^3 der Lösung brauchten, mit etwas Phenolphthalein versetzt, so wie zu erwarten, 15cm^3 des obigen Barytwassers zum Auftreten der Rothfärbung.

Zur Bestimmung des Ammoniak wurden 40cm^3 Meerwasser mit etwas Magnesia an einem Liebig'schen Kühler zu $\frac{1}{4}$ abdestillirt; zu dem, in einer Eprouvette mit 10cm^3 -Marke aufgefangenen Destillat wurde $\frac{1}{2}\text{cm}^3$ Nessler'sches Reagens (alkalische Lösung von Quecksilber-Kaliumjodid) gegeben und aus der Stärke der eingetretenen Gelbfärbung auf die Menge des überdestillirten Ammoniak geschlossen in der Art, dass man in ebensolchen Eprouvetten mit 10cm^3 -Marke wechselnde Mengen einer titrirten Salmiak-

lösung aus einer in $\frac{1}{100}$ getheilten 1 *cm*-Pipette brachte, bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnte und mit $\frac{1}{2}$ *cm*³ Nessler'schem Reagens versetzte; dort wo die gleiche Gelbfärbung auftrat wie beim Meerwasserversuch war auch die gleiche Ammoniakmenge wie in den 40 *cm*³ Meerwasser.

3·15 *g* Salmiak waren in einem Liter Wasser aufgelöst, 10 *cm*³ der Lösung zu einem Liter verdünnt worden. Diese verdünnte Salmiaklösung, die zu den Ammoniakbestimmungen benützt wurde, enthielt also in einem Cubikcentimeter 0·00001 *g* oder 0·013 *cm*³ Ammoniak bei 0° und 760 *mm* Druck.

Um zu erfahren, wie viel organische Substanz in leicht oxydirbarer Form im Meerwasser enthalten ist, wurde auf zweierlei Art vorgegangen.

Es wurde einerseits das sich bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium bildende Ammoniak, andererseits der bei eben dieser Oxydation von der organischen Substanz aufgenommene Sauerstoff bestimmt:

1. wurde der Destillationsrückstand von der Ammoniakbestimmung (s. oben) mit 5 *cm*³ einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium (100 *g* KOH und 4 *g* KMnO₄ in $\frac{1}{2}$ *l* Wasser gelöst, $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und wieder auf $\frac{1}{2}$ *l* aufgefüllt) versetzt und neuerdings destillirt, bis 10 *cm*³ übergegangen waren; das Destillat wurde wieder colorimetrisch mit Nessler'schem Reagens und mit titrirter Salmiaklösung auf den Gehalt an Ammoniak geprüft. Dieser Art erhielt man einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Menge von stickstoffhaltigen (eiweissartigen) Stoffen des Meerwassers, insoweit dieselben ihren Stickstoff als Ammoniak abgeben.

2. Wurden 100 *cm*³ Meerwasser mit 1 *cm* Natronlauge (300 *g* NaOH aus Natriummetall im Silbertiegel frisch geschmolzen und in 600 *g* Wasser gelöst) und 10 *cm*³ einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kalium in einem lose verschlossenen Kólbehen 10 Minuten lang von Wasserdampf umspült gehalten. Nach dem Erkalten auf circa 50° wurden 10 *cm*³ einer der KMnO₄-Lösung gleichwerthigen Oxalsäure und 5 *cm*³ Schwefelsäure (1 : 3) zugegeben, worauf sich die Flüssigkeit entfärbte, indem dasjenige übermangansaure Kalium, welches noch nicht durch die organische Substanz des Meerwassers verbraucht worden, einen Theil der Oxalsäure oxydirte. Indem man nunmehr aus einer Bürette wieder titrirte Lösung von übermangansaurem Kalium bis zum Auftreten einer schwachen bleibenden Röthung zufließen liess, erfuhr man wie viel Oxalsäure unverändert geblieben ist, beziehungsweise wie viel Sauerstoff die organische Substanz des Meerwassers aus den Anfangs zugesetzten 10 *cm*³ der titrirten Lösung von übermangansaurem Kalium aufgenommen hat. Vollständige Oxydation der organischen Substanz trat dabei gewiss nicht ein; die Resultate sind also etwas zu niedrig, jedoch vergleichbar. Es sei noch bemerkt, dass bei grossem Gehalt an organischer Substanz das Meerwasser mit der doppelten Menge von titrirter KMnO₄-Lösung und von Natronlauge erhitzt wurde. — Die beiden titrirten Lösungen waren auf folgende Art bereitet worden: Die $\frac{1}{100}$ normale Oxalsäure war gewonnen durch Verdünnen von 93·7 *cm*³ der oben bei der Bestimmung der Kohlensäure erwähnten Oxalsäurelösung auf $1\frac{1}{2}$ *l*. Diese ganz verdünnte Lösung war in kleinen Flaschen vertheilt, hermetisch verschlossen und $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt worden, um sie haltbarer zu machen. Andererseits war übermangansaures Kalium (0·52 *g*) in $1\frac{1}{2}$ *l* Wasser gelöst und die Lösung gleichfalls $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt worden; hiernach brauchten 20 *cm*³ der $\frac{1}{100}$ normalen Oxalsäure zum Auftreten der Rothfärbung 19 *cm*³ der Lösung von übermangansaurem Kalium; zu 1450 *cm*³ der letzteren Lösung wurden demnach noch 76·3 *cm*³ Wasser gegeben, um eine Lösung zu erhalten, von der ein Cubikcentimeter genau einen Cubikcentimeter der Oxalsäure oxydirte, indem er 0·00008 *g* oder 0·056 *cm*³ Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Druck abgab.

Die Menge der salpetrigen Säure in den frisch geschöpften Meerwasserproben war so gering, dass sie an der Grenze der Bestimmbarkeit stand. Zu ihrer Schätzung wurden 20 *cm*³ Meerwasser mit 1 *cm*³ Jodzinkstärkelösung (4 *g* Weizenstärke mit 20 *g* Chlorzink und wenig Wasser gekocht, nach Zugabe von 2 *g* Jodzink auf 1 *l* verdünnt und filtrirt) und 1 *cm*³ Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, worauf man die nach einiger Zeit eintretende ganz schwache Blaufärbung verglich mit Färbungen, welche sich einstellten bei ebensolcher Behandlung von Lösungen, deren Gehalt an salpetriger Säure bekannt war, genau so wie bei der Ammoniakbestimmung. — Durch Fällen einer heissen Lösung von 0·406 *g* salpetrigsaurem Silber mit Chlornatrium und Verdünnen auf 1 *l* war eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium bereitet worden; 100 *cm*³ davon waren

abermals zu 11 verdünnt worden, so dass 1 cm^3 der so erhaltenen und zur annähernden Bestimmung der salpetrigen Säure verwendeten Lösung 0.00001 g oder 0.0029 cm^3 salpetrige Säure N_2O_3 bei 0° und 760 mm Druck enthielt.

Mit Diphenylamin und concentrirter Schwefelsäure gab das frisch geschöpfte Meerwasser nur eine kaum sichtbare Bläuung, die auch von der salpetrigen Säure herrühren konnte. Salpetersäure war also in nachweisbarer Menge nicht da.

Ebensowenig gelang es, Schwefelwasserstoff nachzuweisen mit alkalischer Bleilösung und mit Nitroprussidnatrium.

Die Resultate der am Bord ausgeführten Bestimmungen finden sich unten in der Tabelle I zusammengestellt, und zwar als Zahlen, die anzeigen, wie viel Cubikcentimeter der »gasförmigen Bestandtheile« des Meerwassers (Sauerstoff, Kohlensäure, vorhandenes und bei Oxydation entstehendes Ammoniak, von organischer Substanz in Anspruch genommener Sauerstoff, salpetrige Säure), bei der Normaltemperatur von 0° und dem Normaldruck von 760 mm abgelesen gedacht, auf 11 Meerwasser kommen.

Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wurden Meerwasserproben¹ nach Hause genommen in braunen Literflaschen mit dem Fritzner'schen Verschluss, der darin besteht, dass ein Porzellanknopf mit Kautschukring durch zwei Drahtstücke an den Rand des Flaschenhalses angepresst wird.

Die Analysen wurden, wie schon gesagt, im Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben vorgenommen, dessen Unterstützung ich mich jederzeit zu erfreuen hatte.

Bestimmt wurde der Gehalt des Meerwassers an Chlor, Schwefelsäure und Brom, an Natrium, Magnesium, Calcium und Kalium, ferner die Gesamtmenge der gelösten Salze, sowie auch das Gewicht des beim Abrauchen mit Schwefelsäure bleibenden Sulfat-Rückstandes.

Zur Chlorbestimmung wurden gegen 50 cm^3 Meerwasser genau abgewogen, wozu in einer Anzahl von Fällen ein Pyknometer diente, so dass diese Wägung gleich das specifische Gewicht des Meerwassers ergab. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde mit Silbernitrat gefällt und der aus viel Chlorsilber und

¹ Es sei hier kurz erwähnt, auf welche Art das Meerwasser geschöpft wurde:

Oberflächlich wurde Wasser mittelst eines Kübels vom Vorderdeck aus genommen. — Aus geringer Tiefe (bis 10 m) holte man es in einer Literflasche mit Korkstopfen, die beide knapp oberhalb des Senkbleies an der Lothleine derart befestigt waren, dass man nach dem Versenken der verschlossenen Flasche bis in die gewünschte Tiefe durch einen kräftigen Zug den Stopfen entfernen, also das Wasser eintreten lassen konnte; das Aufsteigen von Luftblasen bewies, dass sich die Flasche füllte; sobald dies vorüber, wurde rasch emporgezogen. Diese Vorrichtung, so wie der für alle grössere Tiefen fast ausschliesslich verwendete H. A. Meyer'sche Schöpfapparat finden sich beschrieben in den Berichten der Commission zur Erforschung der deutschen Meere (»Pommeriana«-Expedition 1871 und 1872). Der Meyer'sche Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Ventilplatten von circa 12 cm Durchmesser, die in einer Entfernung von circa 30 cm durch Messingstangen mit einander verbunden sind, und aus einem Mantelrohr, das in der Verticalen verschiebbar ist und dessen Ränder genau auf die Conusse der Ventilplatten passen; zum Gebrauche wurde dieses Mantelrohr am oberen Ende des Apparates derart aufgehängt, dass beim Hinablassen bis zur gewünschten Tiefe, was bis 400 m zumeist mit Hanfseil, darunter mit Drahtseil geschah, das Wasser sowohl zwischen den Ventilplatten, als im Mantelrohr frei circuliren konnte; dann liess man am Seil ein Gewicht nachgleiten, damit es beim Aufstossen an dem Apparate das Mantelrohr auslöse, welches auf die Ventilplatten fällt und so das Wasser zwischen denselben absperrt. Heraufgeholt wurde der über 2 l fassende Apparat entweder mit einer Handwinde oder — bei Verwendung des Drahtseiles — mit der Dampfwinde. — Bei den mittelst eines Stahldrahtes von 0.9 mm Durchmesser ausgeführten Lothungen wurde meistens auch Wasser in einem kleinen, nicht einmal $\frac{1}{2}\text{ l}$ fassenden Sigbee'schen Apparat heraufgefördert. Dieser von der amerikanischen »Blake«-Expedition (1877—1880) herrührende Schöpfapparat stellt eine Röhre dar, deren Enden durch zwei mit einander durch einen Stab verbundene und zusammen leicht bewegliche Metallscheiben verschliessbar sind; beim Hinablassen werden die beiden als Ventile wirkenden Scheiben durch den Widerstand des Wassers etwas gehoben, so dass das Wasser durch die Röhre fliessen kann; beim Einholen schliessen sie sich durch ihr eigenes Gewicht und durch den nun entgegengesetzten Widerstand des Wassers und werden dann noch durch eine Schraube niedergedrückt, die durch einen kleinen Propeller in Gang gebracht wird. — Das mit einer Eisenkugel von 27 kg beschwerte Belknap-Loth (hinabgelassen an dem Stahldraht, der sich von einer mit Tourenzähler versehenen Rolle abwickelte) nahm am Meeresgrund in einem beiderseits durch Ventile verschliessbaren Messingrohr etwas Grundprobe und Wasser auf; bei dem mit Dampfkraft erfolgenden Heraufholen des Lothes blieb die gusseiserne Kugel am Meeresgrunde liegen; das nebst der Grundprobe im Messingrohr enthaltene Wasser (circa $\frac{1}{4}\text{ l}$) wurde einige Mal analysirt, obwohl ein Schliessen der Ventile wegen der darin leicht gelagerten festen Grundth eilchen nicht mit Sicherheit zu erwarten war.

wenig Bromsilber bestehende Niederschlag gewogen. Es wurde immer die Menge des blossen Chlor ausgerechnet, entweder mittelst der für Brom an dem betreffenden Wasser direct gefundenen Zahl oder mittelst des Mittelwerthes aus allen Brombestimmungen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde circa $\frac{1}{4}$ l Meerwasser abgewogen, mit Salzsäure angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt, mehrere Stunden am Wasserbad, dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryum wurde einmal mit ganz verdünnter Salzsäure, dreimal mit Wasser ausgekocht, dann gegläht und gewogen. Ausgerechnet wurde die Menge des Schwefelsäurerestes SO_4 .

In mehreren Fällen wurde aus den am Bord ausgeführten Kohlensäurebestimmungen und aus den in Wien vorgenommenen Bestimmungen des specifischen Gewichtes berechnet, wie viel von dem mit Metallen zu einfach-kohlensaurem Salz verbundenen Kohlensäurerest CO_2 in 1000g Meerwasser enthalten ist.

Das Brom wurde zumeist nach Berglund¹ aus dem mit saurem schwefelsaurem Kalium und mit übermangansaurem Kalium versetzten Meerwasser durch einen Luftstrom ausgetrieben, in verdünnter Natronlauge absorbirt und als Bromsilber gewogen.

Zur Ausführung dieser Brombestimmung wurde $\frac{1}{2}$ l Meerwasser gewogen und bis auf 200cm^3 abdestillirt. Von diesen 200cm^3 wurden nacheinander je 50cm^3 mit 15cm^3 einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium (1 : 10) und mit 5cm^3 einer Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 50) in einer ganz aus Glas bestehenden Drechsel'schen Waschflasche zusammengebracht, welche mit einem, Natronlauge (1 : 50) enthaltenden Varrentrapp-Will'schen Absorptionsrohr verbunden war und durch welche mittelst eines Sprengel'schen Wassergebläses² jedesmal 4 Stunden lang Luft durchgeleitet wurde. Nachdem so das ganze Brom nebst ein wenig Chlor des halben Liter Meerwasser in der Natronlauge des Varrentrapp-Will'schen Rohres vereinigt war, wurde diese Natronlauge zur Reduction von gebildetem unterbromigsaurem Natrium mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, nach dem Abkochen des Ammoniaküberschusses mit Schwefelsäure neutralisirt, in der Drechsel'schen Waschflasche auf 50cm^3 verdünnt, nach dem Zusatze von 15cm^3 der HKSO_4 -Lösung und von 5cm^3 der KMnO_4 -Lösung, und nachdem das mit frischer Natronlauge gefüllte Varrentrapp-Will'sche Rohr vorgelegt worden war, $1\frac{1}{2}$ Stunden lang einem Luftstrom ausgesetzt, wobei nur mehr Brom mitgeführt wurde. Darnach liess man zum Inhalt des Absorptionsrohres zuerst wieder etwas Ammoniak zutropfen, säuerte dann mit Salpetersäure an und bestimmte das Gewicht des mit Silbernitrat gefällten Bromsilber.

Drei Brombestimmungen geschahen zur Controle nach Fehling-Dittmar³ durch unvollständige Fällung mit Silbernitrat und durch Feststellung der Gewichtsabnahme, welche der alles Brom und einen Theil des Chlors enthaltende Niederschlag beim Erhitzen im Chlorstrom erleidet.

$\frac{1}{2}$ l Meerwasser wurde in einer Stöpselflasche abgewogen, mit 100cm^3 einer angesäuerten Silberlösung (im Liter 17g AgNO_3 und 20cm^3 HNO_3 enthaltend) versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Darnach wurde die klare Flüssigkeit in eine andere Stöpselflasche abgegossen, der Niederschlag durch Decantation gewaschen, die Waschwässer mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt, der Niederschlag bei 100° unter Ausschluss des Lichtes getrocknet, in ein kleines Kugelrohr aus Kaliglas übertragen, darin im trockenen Luftstrom geschmolzen und gewogen; nunmehr wurde er in einem Strom von trockenem Chlorgas $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschmolzen, erkalten gelassen und wieder gewogen. Zu der vom Niederschlag abgegossenen, mit den Waschwässern vereinigten Flüssigkeit gab man neuerdings 100cm^3 der angesäuerten Silberlösung und verfuhr mit dem hierbei entstehenden Niederschlag, der noch die letzten Reste vom Brom des Meerwassers mitreisst, ebenso wie mit dem ersten Silberniederschlag.

¹ Zeitschr. f. analyt. Chemie, XXIV., 184, (1885) u. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., XVIII. 2888. (1885).

² Ann. Phys. Chem., CXII, 634. (1861).

³ Voyage of H. M. S. »Challenger«, Physics and Chemistry, I, 89. (1884.)

Zur Bestimmung von Magnesium und Calcium wurde $\frac{1}{2}$ l Meerwasser abgewogen, mit 6 cm^3 einer 20procentigen Salzsäure zur Vertreibung der Kohlensäure $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten mit 65 cm^3 eines 10procentigen Ammoniak und mit 210 cm^3 einer Lösung von oxalsaurem Ammonium, die $36\text{ g C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Liter enthielt, zusammengebracht, über Nacht stehen gelassen, filtrirt; der alles Calcium und etwas Magnesium enthaltende Niederschlag wurde in heisser Salzsäure gelöst, und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak und etwas oxalsaurem Ammonium versetzt, wobei kein Magnesium mehr gefällt wurde. Nachdem sich der Niederschlag durch mehrstündiges Stehenlassen am Wasserbad zusammengeballt hatte, wurde die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der Niederschlag zweimal mit Wasser ausgekocht, dann aufs Filter gebracht, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, im Platintiegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang zur Weissgluth erhitzt und als Calciumoxyd gewogen. Das nach der zweiten Fällung des Calcium erhaltene Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand zur Vertreibung der Ammoniumsalze geglüht, in wenig Salzsäure gelöst und die Lösung mit dem ersten, die Hauptmenge des Magnesium enthaltenden Filtrat vereinigt. Dann wurde das Magnesium durch Zufügen von 200 cm^3 des 10procentigen Ammoniak, von 130 cm^3 einer Lösung von phosphorsaurem Natrium-Ammonium, die $107\text{ g HNaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Liter enthielt, und durch zwölfstündiges Stehenlassen niedergeschlagen, aufs Filter gebracht, mit Ammoniak (1:3) gewaschen, geglüht und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen.

Zur Bestimmung des Sulfat-Rückstandes und des Kalium, sowie zur Ausrechnung des Natrium wurden 50 cm^3 Meerwasser genau abgewogen, mit 10 cm^3 einer Schwefelsäure, die $0.1816\text{ g H}_2\text{SO}_4$ im Cubikeentimeter enthielt, in einer Platinschale am Wasserbad eingedampft, dann von überhüssiger Schwefelsäure zuerst durch vorsichtiges Erhitzen mit kleiner Flamme, zuletzt durch schwaches Glühen unter Zuhilfenahme einiger Stückchen Ammoniumcarbonat befreit. Dabei war als Schutz gegen das Verspritzen auf die Platinschale ein nach Dittmar aus dünnem Platinblech gefertigter Deckel aufgesetzt, unter dessen, in der Mitte befindlichem rundem Loch von circa 1 cm Durchmesser in einer Entfernung von circa 2 mm mittelst dreier schmaler Streifen eine Scheibe von circa 2 cm Durchmesser angeschweisst war.

Das Gewicht des alle Metalle als Sulfate enthaltenden Glührückstandes wurde in den folgenden Tabellen einerseits direct angegeben, anderseits diente es zur Ausrechnung des Natrium, sobald einmal die übrigen darin vorhandenen Metalle (Mg, Ca, K) bestimmt waren. Auf die nur spurenweise im Meerwasser enthaltenen Salze wurde dabei keine Rücksicht genommen.

In diesem Sulfat-Rückstande wurde nach Finkener¹-Dittmar das Kalium bestimmt, indem zunächst mit circa 25 cm^3 Wasser behandelt, vom Ungelösten (Gyps) abfiltrirt, mit 1 cm^3 einer salzsauren Platinchloridlösung (1g Platin enthaltend) versetzt, am Wasserbad bis fast zur Trockene abgedampft, erkalten gelassen, zuerst mit 10 cm^3 Alkohol, dann mit 5 cm Äther verrieben und über Nacht wohlbedeckt stehen gelassen wurde; hiernaeh wird der aus Kaliumplatinchlorid und aus Sulfaten bestehende Niederschlag mit einer Mischung von 2 Volumen Alkohol und 1 Volum Äther gewaschen, getrocknet und in einer Porzellanschale, über die ein Triichter gestülpt ist, $\frac{1}{4}$ Stunde lang in einem Strom von Wasserstoffgas, das durch das Triichterrohr eintritt, auf circa 300° erhitzt; das dabei reducirte Platin wird durch Behandeln mit Wasser und Salzsäure von den Salzen getrennt, gewogen und auf Kalium umgerechnet.

Am wenigsten zuverlässig ist die directe Bestimmung des Gewichtes der gesammten im Meerwasser gelösten Salze. Einerseits ist es nicht möglich das Wasser durch Hitze vollständig zu vertreiben, ohne dass auch die ganze Kohlensäure und ein Theil der Salzsäure weggingen; anderseits zieht der getrocknete Salzrückstand mit grosser Begierde wieder Wasser aus der Luft an. Ich entschloss mich, die Gesammtmenge der Salze nach H. Törnøe² in der Art zu bestimmen, dass der Abdampfungsrückstand eines bestimmten Gewichtes Meerwasser (100 cm^3) in einem grossen Porzellantiegel bei aufgelegtem Deekel durch 5 Minuten mit einfacher Bunsen-Flamme geglüht, dann aber nicht bloss gewogen, sondern auch — durch

¹ Ann. Phys. Chem., CXXIX., 637. (1866.)

² Aus dem schon oben erwähnten Berichte der norwegischen »Vøringen«-Expedition auch erschienen in den Monatsheften für Chemie, I., 525. (1880.)

Auflösen in titrirter Schwefelsäure ($1\text{ cm}^3 = 0.00872\text{ g H}_2\text{SO}_4$) und Zurücktitriren mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator — auf den Gehalt an Magnesiumoxyd geprüft wurde, welches aus MgCO_3 und MgCl_2 beim Abdampfen und Glühen entstanden ist. Das gefundene MgO wurde wegen der geringen CO_3 -Menge nur auf MgCl_2 umgerechnet und die Differenz $\text{MgCl}_2 - \text{MgO}$ zum Gewichte des Glührückstandes hinzuaddirt.

Die erste der folgenden Tabellen bringt neben den auf 1L, respective auf 1000g bezogenen gasförmigen- und Mineralbestandtheilen des Meerwassers die zur Charakteristik der Wasserproben dienenden Daten.

Die Abhandlung des Physikers der Expedition, des Herrn Prof. J. Luksch, enthält Näheres über die Zeit- und Witterungsverhältnisse während des Schöpfens, über die in den einzelnen Fällen angewandten Schöpfapparate und über die Reiseroute. Die in der zweiten Columne der ersten Tabelle aufgeführten Zahlen bedeuten die Beobachtungspunkte der »Pola« und finden sich einerseits auf der der vorliegenden Abhandlung beigegebenen Kartenskizze, anderseits auf den Karten und Tabellen Luksch's, erleichtern also die Orientierung.

Herr Linienschiffs-Lieutenant E. Körber hat die geographischen Ortsbestimmungen ausgeführt.

Herr Linienschiffs-Lieutenant K. Koss nahm die Lothungen mit dem, vom Fürsten Albert von Monaco verbesserten Le Blanc'schen Lothapparat vor.

Prof. Luksch, reich an Erfahrungen von früheren Expeditionen¹ her, hat in den allermeisten Fällen das Schöpfen der Wasserproben besorgt. Ihm verdanke ich auch die Mittheilung der theils mit Miller-Casella'schen Minimum-Thermometern, theils mit Negretti-Zambra'schen Umkehrthermometern gemessenen Temperaturen.

Den Berechnungen derjenigen Sauerstoffmengen, welche das aus verschiedenen Tiefen geschöpfte Meerwasser bei den dort herrschenden Temperaturen an der Meeresoberfläche aufnehmen könnte, liegen die Absorptionsbestimmungen von Dittmar zu Grunde.

Bei den knapp ober dem Meeresgrund geschöpften Wasserproben ist der Schöpftiefe ein B (Boden) beigelegt. Das mit dem Loth vom Meeresgrund selber heraufgeholt Wasser ist durch ein beigelegtes L (Loth) gekennzeichnet.

Einer Anregung C. v. Than's² Folge leistend, sind in einer Anzahl von Fällen die in 1000g Meerwasser gefundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile durch die Atomgewichte (bei Atomgruppen durch die Summe der einzelnen Atomgewichte) dividirt worden; die erhaltenen Werthe wurden dann auf 100.000 Atome Chlor bezogen.

Die in den folgenden Tabellen dargelegten, bei den Mineralbestandtheilen äusserst geringfügigen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers hängen wahrscheinlich mit geologischen und biologischen Vorgängen, sowie mit bald stärkeren, bald schwächeren Strömungen zusammen. Ein solcher Zusammenhang kann sich erst ergeben, wenn grössere Theile des östlichen Mittelmeeres untersucht sein werden.

Ich beschränke mich auf zwei Vermuthungen allgemeiner Art, ausgehend von der am Grund des jonischen Meeres gefundenen Anhäufung von gelöster organischer Substanz und von dem daselbst in grösserer Menge entstehenden Ammoniak.

Das Ammoniak dürfte, indem es entweder für sich oder im Vereine mit der Kohlensäure im Meerwasser Niederschläge hervorruft, mitwirken bei der Bildung von Erdschichten.

Dort, wo der von organischer Substanz beanspruchte Sauerstoff an Menge den gefundenen übertrifft könnte Schwefelmetall, respective Schwefelwasserstoff entstehen, wenn — bei sehr langem Abschluss des

¹ J. Wolf's und J. Luksch's physikalische Untersuchungsfahrten im adriatischen und sicilisch-jonischen Meere auf den Schiffen »Nautilus«, »Deli« und »Hertha« (1874 — 1876, 1880).

² v. Than: Die chemische Constitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben; aus den Sitzungsberichten der kgl. ungarischen Akademie vom Jahre 1890 erschienen in Tschermak's mineralogischen und petrographischen Mittheilungen.

betreffenden Meerwassers von der Luft — der freie Sauerstoff verbraucht und dann zur weiteren Oxydation der organischen Substanz der gebundene Sauerstoff der Sulfate herangezogen würde. Ein solcher Abschluss von der Luft könnte z. B. eintreten, wenn durch Zufluss von viel Süßwasser das specifische Gewicht der oberen Schichten des Meeres, im Vergleiche zu dem der unteren Schichten, derart verkleinert würde, dass weder im Winter durch Erkaltung, noch im Sommer durch Verdunstung Oberflächenwasser in die Tiefe gelangen kann.

Tabelle I.

Table with columns for station number, geographic coordinates, depth, temperature, gas composition (Sauerstoff, Kohlensäure, Ammoniak), mineral composition (Cl, SO4, CO3, Br, Na, Mg, Ca, K), and various coefficients and atomic weights. The table contains 80 rows of data.

Tabelle III.

Originalzahlen, erhalten bei den am Bord S. M. Schiffes »Pola« ausgeführten Bestimmungen.

Nr.	Das dem Sauerstoff von ... cm ³ Meerw. äquivalente Jod verbrauchte ... cm ³ titr. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. — 1 cm ³ = 0.23 cm ³ O ₂ b. 0° u. 760 mm.	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. KMnO ₄ -Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten 100 cm ³ Meerw. ... cm ³ titr. KMnO ₄ -Lsg. — 1 cm ³ = 0.056 cm ³ O ₂ b. 0° u. 760 mm.	Die mittelst titr. Salzsäure von ... cm ³ Meerw. neutralisirte ... cm ³ titr. Barytw., während zur Neutral. d. Meerw. nothwendig waren ... cm ³ titr. Salzs. — 1 cm ³ Barytw. = 1 cm ³ Salzs. = 1.79 cm ³ CO ₂ b. 0° u. 760 mm.	Das aus 40 cm ³ Meerw. durch Destill. ausgetriebene Ammoniak gab mit Nesslerischem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie ... cm ³ titr. NH ₄ Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung. — 1 cm ³ = 0.013 cm ³ NH ₃ b. 0° u. 760 mm.	Der Destill.-Rückst. v. d. NH ₃ -Best. m. alkal. KMnO ₄ -Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. d. organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nesslerischem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab, wie ... cm ³ titr. NH ₄ Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung. — 1 cm ³ = 0.013 cm ³ NH ₃ b. 0° u. 760 mm.	Salpetrige Säure: 20 cm ³ Meerw. m. Jodzinkstärke u. H ₂ SO ₄ versetzt, gaben dieselbe Violet- oder Blaufärbung wie ... cm ³ titr. NaNO ₂ -Lsg. — 1 cm ³ = 0.0029 cm ³ N ₂ O ₃ b. 0° u. 760 mm.	
1	254	5.20	5.50	300 8.43 4.55	0.2	1.0	—
6	254	5.14	2.75	300 8.08 3.90(?)	0.4	1.0	—
9	—	—	8.25	—	0.2	0.7	—
10	254	5.05	4.85	300 8.32 4.63	0.3	0.5	—
14	254	4.82	2.35	300 8.30 4.70	1.3	0.6	—
16	254	5.49	3.60	300 8.00 4.82	0.6	0.9	—
19	—	—	2.67	—	0.3	0.3	—
21	254	5.90	3.90	300 8.45 4.55	0.2	0.8	—
22	254	5.09	3.07	300 8.73 4.75	0.25	0.3	—
23	—	—	1.50	—	0.3	0.3	—
24	254	5.12	3.57	300 8.89 4.74	0.15	0.7	—
25	254	5.12	2.58	300 8.35 4.98	0.2	0.4	ca. 0.01
26	254	6.12(?)	2.33	300 7.97 4.65	0.2	0.4	0.01
27	254	5.13	3.20	300 8.49 4.77	0.2	0.5	0.01
28	254	5.28	2.00	300 8.15 4.91	0.2	0.4	0.005
29	254	5.38	2.30	300 8.73 5.00	0.15	0.3	0.10
30	254	5.08	2.29	—	0.2	0.5	0.10
31	254	5.26	3.10	300 8.44 4.96	0.3	0.5	0.05
34	—	—	3.27	300 8.44 4.73	0.2	0.5	0.05
36	254	5.44	2.27	300 8.47 4.83	0.2	0.4	0.02
37	254	5.45	2.27	300 8.43 4.80	0.3	0.3	0.05
38	254	5.13	5.32	300 8.45 4.72	0.3	0.7	0.25
39	—	—	—	300 8.56 4.72	—	—	—
40	254	5.21	3.87	300 8.42 4.80	0.3	0.7	0.125
41	254	5.33	3.50	300 8.50 4.85	0.3	0.5	0.125
42	254	5.40	2.80	300 8.35 4.72	0.4	0.6	0.125
46	—	—	4.00	—	0.4	0.6	0.25
50	254	4.78	2.80	300 8.68 4.77	0.3	0.4	0.25
51	254	5.28	4.80	—	0.2	0.4	0.25
52	—	—	3.17	300 8.20 4.70	0.4	0.4	0.17
53	254	5.27	4.10	300 8.25 4.72	0.25	0.5	0.25
55	254	5.50	2.80	—	0.1	0.2	0.25
56	254	5.00	3.00	300 8.50 4.70	0.15	0.3	0.25
57	—	—	3.00	—	0.3	0.3	0.25
58	—	—	9.40	—	1.5	4.0	0.125
60	254	5.37	2.10	—	0.1	0.7	0.40
61	254	5.27	2.00	300 8.53 4.70	0.1	0.2	0.25
62	254	5.30	3.00	300 8.34 4.70	0.1	0.5	0.25
64	—	—	2.20	—	0.1	0.3	0.25
65	—	—	—	150 3.72 1.95	2.0	6.0	0.125
66	254	4.82	3.00	300 8.40 4.75	0.1	0.25	0.50
67	—	—	2.20	—	0.15	0.3	0.40
68	133.5	2.77	6.00	—	1.0	1.0	0.25
69	—	—	—	—	—	—	0.25
70	133.5	2.36	11.00	—	1.5	1.5	0.125
71	—	—	2.70	—	0.2	0.3	0.25
72	133.5	1.53	—	—	1.5	1.0	0.125
73	—	—	3.70	—	0.1	0.4	0.25
74	—	—	5.00	200 5.66 3.30	0.9	0.9	0.125
76	—	—	2.57	—	0.1	0.3	—
77	—	—	4.00	—	0.8	0.7	—
79	—	—	2.50	—	0.25	0.25	0.40
80	—	—	5.30	—	0.9	1.0	0.25

Tabelle IV.

Mineralbestandteile des Meerwassers, bezogen auf Cl = 100.

Nr.	SO ₄	CO ₃	Br	Na	Mg	Ca	K	Sulfat-Rückstand	Gesamtsalz	
									a direct gefunden	b berechnet durch Summieren
1	13.977	0.335	—	55.490	6.912	2.156	2.097	217.603	181.03	181.296
2	13.727	—	—	—	6.883	2.158	—	—	—	—
3	13.763	—	—	—	6.878	2.156	—	—	182.30	—
4	13.853	—	0.337	—	6.814	2.156	—	—	182.26	—
5	13.812	—	0.338	—	6.758	2.152	—	—	182.43	—
6	13.963	0.285 (?)	0.328	55.133	6.889	2.166	2.163	216.623	181.03	180.927
7	13.466	—	0.326	—	6.713	2.118	—	—	178.28	—
8	13.781	—	0.341	—	6.815	2.159	—	—	182.00	—
10	13.866	—	—	—	6.888	2.156	—	—	183.00	—
11	13.802	—	—	—	6.885	2.142	—	—	182.70	—
12	—	—	—	54.922	6.884	2.164	2.500	216.703	—	—
13	13.831	—	0.340	—	6.931	2.143	—	—	181.77	—
14	13.205	0.328	0.321	—	6.530	2.060	—	—	173.87	—
15	13.870	—	0.327	—	6.807	2.129	—	—	179.55	—
16	—	0.353	—	55.201	6.889	2.162	2.130	216.740	181.40	181.050
17	14.024	—	—	55.225	6.910	2.146	2.071	216.744	—	—
18	13.399	—	—	—	6.567	2.062	—	—	181.40	—
20	13.881	—	—	—	6.838	2.151	—	—	174.40	—
21	14.035	0.334	0.336	—	6.964	2.156	—	—	183.20	—
22	14.061	0.345	0.332	—	6.910	2.151	—	—	181.90	—
24	13.067	0.329	0.321	—	6.884	2.052	—	—	182.40	—
25	13.965	0.302	0.330	—	6.944	2.166	—	—	173.80	—
27	13.944	0.347	0.324	—	6.948	2.174	—	—	181.50	—
30	13.998	—	0.330	—	6.933	2.154	—	—	182.05	—
32	14.068	—	—	—	6.943	2.164	—	—	183.10	—
33	14.055	—	—	—	6.955	2.175	—	—	182.50	—
34	14.031	0.345	0.330	—	—	—	—	—	182.82	—
35	14.044	—	—	—	6.956	2.166	—	—	182.40	—
36	14.042	0.348	0.327	—	6.937	2.162	—	—	182.86	—
37	14.067	0.348	—	—	6.942	2.150	—	—	182.50	—
40	14.072	0.346	0.331	—	6.943	2.151	—	—	182.50	—
41	13.004	0.352	0.327	55.117	6.936	2.162	2.166	216.672	181.49	181.005
42	14.045	0.343	—	55.161	6.935	2.172	2.132	216.889	181.90	181.118
43	—	—	—	55.218	6.880	2.138	2.097	216.601	—	—
44	14.027	—	—	—	6.941	2.148	—	—	183.20	—
45	13.959	—	—	55.127	6.910	2.159	2.066	216.467	181.00	180.895
47	13.922	—	—	55.157	6.932	2.155	2.023	216.562	182.24	180.863
48	13.923	—	—	55.079	6.964	2.163	2.120	216.726	182.15	180.923
49	13.988	—	—	55.145	6.945	2.155	—	216.810	182.02	181.028
50	13.961	—	0.330	—	6.944	2.159	2.079	216.946	181.05	181.038
51	13.969	0.347	0.333	—	6.938	2.161	—	—	182.95	—
53	14.025	0.351	0.335	—	6.932	2.164	—	—	182.94	—
54	14.021	—	—	55.211	6.915	2.162	2.042	216.709	182.35	181.025
55	14.092	—	0.331	55.437	6.937	2.170	2.053	217.566	183.00	181.364
56	13.965	0.342	0.329	55.164	6.920	2.167	2.077	216.688	182.00	180.964
59	13.882	—	—	55.448	6.707	2.166	2.250	216.878	181.90	181.127
60	14.034	—	—	55.166	6.958	2.170	1.982	216.680	182.08	180.982
61	14.015	—	—	55.092	6.954	2.156	2.115	216.685	182.73	180.999
62	13.947	0.342	0.325	—	6.932	2.160	—	—	182.29	—
63	13.891	0.341	0.301	—	6.094	2.165	—	216.715	181.70	181.012
66	13.980	0.346	0.328	55.013	6.929	2.162	2.091	216.595	181.30	180.952
75	13.993	—	—	55.161	6.954	2.160	2.056	216.776	182.00	180.998
78	14.018	—	—	55.348	6.908	2.152	2.126	217.250	—	181.226

Tabelle V.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Gesamtsalz = 100.

Nr.	Cl	SO ₄	CO ₃	Br	Na	Mg	Ca	K	Summe	Sulfat-Rückstand
1	55·240	7·721	0·185	—	30·652	3·818	1·191	1·159	100·147	120·236
3	54·860	7·551	—	—	—	3·773	1·183	—	—	—
4	54·866	7·601	—	0·185	—	3·739	1·183	—	—	—
5	54·817	7·571	—	0·185	—	3·704	1·180	—	—	—
6	55·276	7·718	0·158 (?)	0·182	30·475	3·808	1·197	1·195	100·009	119·741
7	50·092	7·553	—	0·183	—	3·766	1·188	—	—	—
8	54·939	7·571	—	0·187	—	3·745	1·186	—	—	—
10	54·645	7·577	0·185	—	—	3·655	1·178	—	—	—
11	54·743	7·556	—	—	—	3·709	1·173	—	—	—
13	55·015	7·620	—	0·187	—	3·813	1·179	—	—	—
14	57·515	7·629	0·189	0·185	—	3·756	1·188	—	—	—
15	55·695	7·725	—	0·182	—	3·825	1·186	—	—	—
17	55·140	7·733	—	—	30·451	3·810	1·183	1·142	99·831	119·512
18	57·345	7·684	—	—	—	3·766	1·183	—	—	—
20	54·581	7·576	—	0·184	—	3·732	1·174	—	—	—
21	54·980	7·716	0·184	—	—	3·829	1·185	—	—	—
22	54·820	7·708	0·189	0·182	—	3·788	1·179	—	—	—
24	57·544	7·519	0·189	0·185	—	3·789	1·181	—	—	—
25	55·087	7·693	0·200	0·182	—	3·825	1·193	—	—	—
27	54·931	7·660	0·191	0·178	—	3·817	1·194	—	—	—
29	—	7·698	0·199	—	—	3·770	1·182	—	—	—
30	54·815	7·673	—	0·180	—	3·801	1·181	—	—	—
32	54·623	7·684	—	—	—	3·792	1·182	—	—	—
33	54·792	7·701	—	—	—	3·811	1·192	—	—	—
34	54·710	7·674	0·189	0·181	—	—	—	—	—	—
35	54·830	7·700	—	—	—	3·814	1·187	—	—	—
36	54·686	7·679	0·190	0·179	—	3·794	1·182	—	—	—
37	54·787	7·707	0·191	—	—	3·804	1·178	—	—	—
40	54·783	7·709	0·190	0·182	—	3·804	1·178	—	—	—
41	55·099	7·716	0·194	0·180	30·369	3·821	1·192	1·160	99·731	119·384
42	54·984	7·723	0·188	—	30·330	3·813	1·194	1·172	99·586	119·255
44	54·577	7·656	—	—	—	3·788	1·172	—	—	—
45	55·069	7·687	—	—	30·358	3·805	1·189	1·138	99·618	119·206
47	54·874	7·640	—	—	30·267	3·804	1·182	1·110	99·249	118·835
48	54·899	7·643	—	—	20·230	3·823	1·188	1·164	99·327	118·980
49	54·939	7·685	—	—	30·296	3·815	1·184	—	99·456	119·114
50	55·051	7·686	0·191	0·182	30·398	3·823	1·188	1·145	99·664	119·431
51	54·059	7·935	0·192	0·182	—	3·792	1·181	—	—	—
53	54·683	7·669	0·189	0·183	—	3·790	1·183	—	—	—
54	54·841	7·689	—	—	30·278	3·792	1·185	1·120	99·277	118·844
55	54·647	7·701	—	0·181	30·295	3·791	1·186	1·122	99·113	118·893
56	54·944	7·673	0·188	0·181	30·309	3·802	1·191	1·141	99·429	119·057
59	54·970	7·631	—	—	30·480	3·687	1·190	1·237	99·567	119·217
60	54·922	7·708	—	0·180	30·299	3·822	1·192	1·089	99·402	119·005
61	54·722	7·609	0·187	0·178	30·147	3·806	1·180	1·157	99·546	118·573
62	54·858	7·651	0·187	0·165	—	3·803	1·185	—	—	—
63	55·047	7·647	—	0·181	30·614	3·685	1·192	—	99·644	119·296
66	55·147	7·709	0·191	0·181	30·395	3·821	1·192	1·153	99·789	119·445
75	54·944	7·689	—	—	30·308	3·821	1·187	1·130	99·451	119·105

Tabelle VI.

Auf 100.000 Atome Chlor kommen:

Nr.	Atom- gruppen SO ₄	Atom- gruppen CO ₃	Atome Br	Atome Na	Atome Mg	Atome Ca	Atome K	Summe der Atome und Atom- gruppen	Basische Valenzen	Saure Valenzen	Zu viel bas. Val.	Summe der Valenzen
1	5.159	198	—	85.334	10.212	1.911	1.901	204.801	111.481	110.860	621	222.341
6	5.154	169 (?)	146	84.785	10.178	1.920	1.960	204.312	110.941	110.792	149	221.733
17	5.177	—	—	84.927	10.210	1.901	1.877	204.441	111.026	110.906	120	221.932
41	5.170	208	145	84.761	10.247	1.917	1.908	204.356	110.997	110.901	96	221.898
42	5.185	202	—	84.828	10.246	1.925	1.932	204.464	111.102	110.920	182	222.022
45	5.153	—	—	84.780	10.212	1.912	1.874	204.280	110.902	110.858	44	221.760
47	5.139	—	—	84.823	10.241	1.910	1.834	204.296	110.959	110.830	129	221.789
48	5.139	—	—	84.702	10.288	1.917	1.921	204.316	111.033	110.830	203	221.863
49	5.163	—	—	84.803	10.260	1.910	—	204.406	111.064	110.878	186	221.942
50	5.153	205	147	84.915	10.260	1.913	1.884	204.477	111.145	110.863	282	222.008
54	5.175	—	—	84.904	10.217	1.916	1.850	204.411	111.020	110.902	118	221.922
55	5.202	—	147	85.253	10.249	1.923	1.860	204.837	111.457	110.957	500	222.414
56	5.155	202	146	84.833	10.224	1.920	1.882	204.362	111.003	110.860	143	221.863
59	5.124	—	—	85.209	9.909	1.919	2.039	204.609	110.964	110.800	164	221.764
60	5.180	—	145	84.836	10.280	1.923	1.796	204.363	111.038	110.911	127	221.949
61	5.173	202	144	84.721	10.275	1.911	1.917	204.343	111.010	110.894	116	221.904
63	5.128	—	146	85.523	9.890	1.919	—	204.605	110.937	110.808	129	221.745
66	5.160	204	146	84.759	10.237	1.916	1.895	204.317	110.960	110.874	86	221.834
75	5.165	—	—	84.828	10.274	1.915	1.863	204.394	111.069	110.882	187	221.951
78	5.175	—	—	85.115	10.206	1.907	1.927	204.679	111.268	110.902	366	222.170

Bemerkungen zu Tabelle VI.

1. Bei der Berechnung der Summen wurden wieder für CO₃, Br und K, falls sie nicht bestimmt waren, Mittelwerthe, respective benachbarte Werthe benützt.

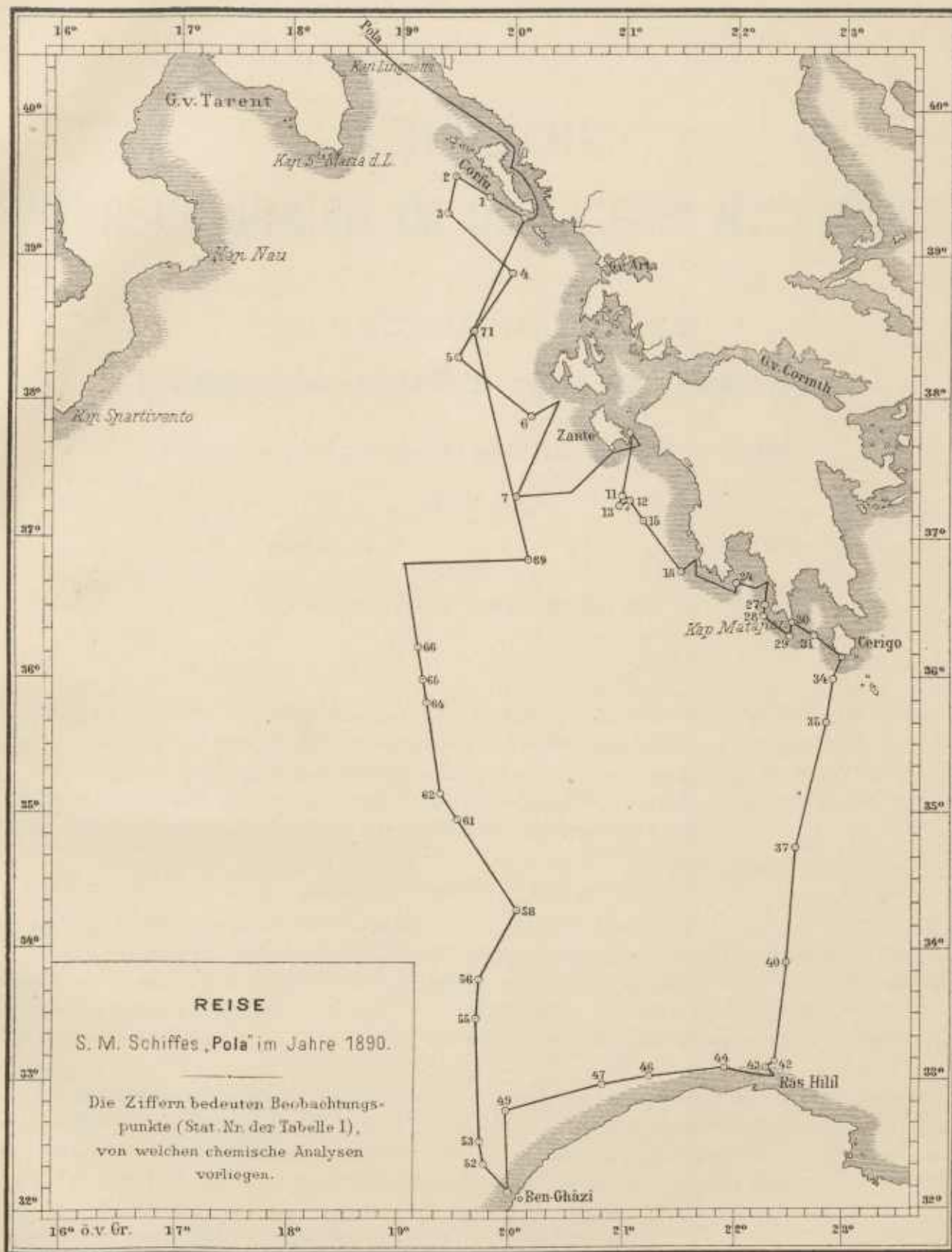
2. Beispielsweise seien für Nr. 42 die Atomverhältnisse der gasförmigen Bestandtheile des Meerwassers angeführt: Es kommen auf 100.000 Atome Chlor 71 Atome freien Sauerstoffs, von denen 26 verbraucht würden zur Oxydation der organischen Substanz, ferner 300 Moleküle Kohlensäure, wovon 202 zu Einfach-Carbonat gebunden, ferner 1 Molekül Ammoniak, wozu bei Oxydation noch 1½ Moleküle Ammoniak treten, endlich 1/8 Molekül salpetrige Säure (N₂O₃). Wassermoleküle kommen rund 8,900.000 auf 100.000 Atome Chlor.

3. Ob es blosser Zufall ist, dass annähernd gleichviel Calcium- und Kaliumatome im Meerwasser enthalten sind?

4. Das Meerwasser reagirt gegen empfindliche Lakmuslösung und gegen andere Indicatoren schwach alkalisch; ganz freie Kohlensäure kann also nicht darin sein. Das Verhältniss zwischen halb und ganz gebundener Kohlensäure wurde schon in der Tabelle I bei den gasförmigen Bestandtheilen des Meerwassers ausgedrückt. Deshalb ist unter den Mineralbestandtheilen die Kohlensäure nur aufgenommen, insoferne sie von Basen zu Salz gebunden ist, sei es nun zu M₂CO₃ oder zu MHCO₃ (M = einwerthiges Metallatom). Die Werthe für den in den Tabellen eingesetzten Kohlensäurerest CO₃ bedeuten nur die ganz gebundene Kohlensäure; das durch Vereinigung dieser CO₃-Gruppen mit Metallatomen gebildete Salz ist also im Meerwasser zum Theil noch mit (halb gebundener) Kohlensäure verbunden.

5. Dass immer zu viel basische Valenzen gefunden wurden, dürfte darauf hindeuten, dass ein Theil der Metall- (Mg-) Atome des Meerwassers (mit Sauerstoff verbunden) durch Bildung basischer (gegen Lakmus und Phenolphthalein neutraler) Salze die Rolle von sauren Atomen oder Atomgruppen übernimmt. Es wäre demnach im Meerwasser halb gebundene Kohlensäure und halb gebundene Base, was vielleicht das Eintreten chemischer Reactionen begünstigt.

K. Natterer: Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer 1890.



Lith. Anstalt v. J. Barth, Pörfhaus, Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Denkschriften der Akademie der Wissenschaften.Math.Natw.Kl. Früher: Denkschr.der Kaiserlichen Akad. der Wissenschaften. Fortgesetzt: Denkschr.oest.Akad.Wiss.Mathem.Naturw.Klasse.](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [59B](#)

Autor(en)/Author(s): Natterer Konrad

Artikel/Article: [Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. I. Reise S.M. Schiffes "Pola" im Jahre 1890.\(Mit 1 Karte.\) 83-100](#)