

Correspondenzen.

221. C. W. Blomstrand, aus Lund am 24. Juli.

Prof. J. L. Ekman in Stockholm hat (Wetenskaps Akademiets-Handlingar 1870) die Beschaffenheit des Meerwassers an der Küste von Bohuslän zum Gegenstande einer äusserst sorgfältigen Untersuchung gemacht. Es wurden vier Proben mit gleichförmig zunehmendem spec. Gewicht, von dem niedrigsten zu dem höchsten gefundenen, ausgewählt, und einerseits zur Correction der spec. Gewichtsbestimmung auf ihre Volumvermehrung bei verschiedenen Temperaturen genau untersucht, andererseits chemisch analysirt. Der gefundene Salzgehalt, bei überall fast gleicher Zusammensetzung des Gelösten, war dem spec. Gewicht sehr genau proportional. Es liess sich also für die ganze Menge der übrigen Proben (etwa 140 Stück von 20 verschiedenen Localitäten bei verschiedener Meerestiefe von 0—600 Fuss) nur das spec. Gewicht bestimmen, und durch einfache Berechnung daraus der Salzgehalt herleiten. War das spec. Gewicht mit Beihülfe von besonders berechneten Correctionstabellen bestimmt, so hatte man nur die vier Decimalziffern mit der Zahl 0.013 zu multipliciren, um den Salzgehalt annähernd richtig auf $\frac{1}{100}$ pCt. zu erhalten (z. B. spec. Gew. bei 15° 1,0166 giebt Salzgehalt zu 2,16). Diese Methode ist einfacher und giebt genauere Resultate als die von A. Erman (Pogg. Ann. 101. 577) vorgeschlagene.

Es hat sich nun hieraus das interessante Resultat ergeben, dass der Salzgehalt an der Westküste Schwedens in höherem Grade wechselt, als für irgend ein anderes Meeresbassin bekannt ist, wenn er auch andererseits in grösseren Tiefen sich constant zeigt, und so ziemlich derselbe, wie in den grossen Weltmeeren ist. In der Lage dieser Küstenstrecke zwischen zwei Wassergebieten so verschiedenen Salzgehaltes wie der Nord- und Ostsee, neben dem Einflusse der verschiedenen Wassertiefen und Strömungen, wird ohne Frage mit vollem Recht die Ursache dieses Verhaltens gesucht. In Rücksicht hierauf lässt sich das fragliche Meer in zwei Abschnitte, etwa durch eine Linie von Skagen nach Marstrand, theilen, d. h. in Skagerack, wo die Nordsee frei hereinströmt, und Kattigat, wo der südliche Strom aus der Ostsee vorherrscht. In jenem nördlichen Theile ist der Salzgehalt an der Oberfläche im Mittel unter 2 pCt., das Wasser von 2,5 pCt. ist zu 60 Fuss, dasjenige von 3 pCt. zu 90 Fuss Tiefe heruntergedrückt. Im nämlichen Theile ist der Salzgehalt an der Oberfläche 2,5 pCt. Wo er an der Nord- und Südgrenze durch das Wasser der grossen Flüsse verringert wird, findet sich schon in 12 Fuss Tiefe dieser Gehalt von 2,5 wieder; bei 60 Fuss trifft man überall, öfters schon bei 25—30 Fuss 3 pCt. Bei 90 Fuss ist der Salzgehalt unver-

änderlich 3,35 pCt. und steigt darnach sehr langsam, so dass er erst bei 600 Fuss Tiefe 3,5 pCt. erreicht. Auch in den engen Meerbusen zeigt sich derselbe Einfluss der Tiefe, z. B. in „Gullmarfjorden“, wo sich doch der grösste Strom Bohusläns (Qvistrun) eingiesst, war der Salzgehalt $1\frac{1}{4}$ Meile vor der Mündung in 300 Fuss Tiefe 3,46 pCt., im offenen Meere an den Kosterinseln bei derselben Tiefe auch 3,46, bei 600 Fuss Tiefe 3,501 pCt.

Nach Forckhammer ist der mittlere Salzgehalt der Weltmeere 3,44 pCt.; im Atlantischen Ocean, von dem Aequator bis zu $55-60^\circ$, an der Oberfläche 3,606, in Tiefen von 500—10,000 Fuss 3,578 pCt.

In einer sehr umfassenden Abhandlung (Sv. Läkareallskapets Handl.) sucht Prof. A. Almén in Upsala die Frage zu beantworten: Wie soll die Güte eines Trinkwassers vom Sanitätsstandpunkte aus beurtheilt werden?

Nach sorgfältiger Prüfung der verschiedenen, bei Wasserbestimmungen angewandten Methoden, sind 80 verschiedene Wasser, Quellen-, Brunnen-, Fluss-, See- und nebenbei auch Meerwasser analysirt worden, und daraus als allgemeines Resultat der Schluss gezogen, dass nur die Zerstörung der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganat zum fraglichen Zwecke eine genügend einfache und sichere Methode abgibt. Die Menge der festen Bestandtheile und zwar besonders die s. g. Härte des Wassers entscheiden nicht über die Anwendbarkeit zum Trinken.

In Bezug auf die Chamäleonmethode wird besonders hervorgehoben, dass die organischen Substanzen vollständig zerstört werden müssen, was in keiner Weise durch das früher angewandte Verfahren beim Erhitzen auf 60° , sogar nicht nach der Methode von W. Kubel (Anleitung zur Untersuchung von Wasser 1866) beim 5 Minuten langen Kochen erreicht wird. 1 Liter Wasser (oder wenn organische Stoffe in grösserer Menge vorhanden sind, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Liter mit destillirtem Wasser vermischt, bis das Ganze 1 Liter wird, wird mit titrirter Chamäleonlösung stark roth gefärbt und 5 Minuten gekocht, darauf wird noch mehr Chamäleonlösung zugesetzt, weitere 5 Minuten gekocht und nach Entfärben mit Oxalsäure dasselbe Verfahren noch einmal wiederholt. Uebrigens kann man durch Multipliciren der verbrauchten Sauerstoffmenge mit 20 den Gehalt an organischer Materie berechnen, aber freilich nur ganz relativ. Noch weniger giebt der Glühverlust die organischen Substanzen annähernd richtig an.

Es wird nun schliesslich Folgendes als allgemeine Regel gegeben: Ein Trinkwasser muss, um gut zu sein, bei vollständiger Oxydation höchstens 0,30 pCt. (100,000 Theile), um anwendbar zu sein, höchstens 0,60 pCt. Sauerstoff verbrauchen.

Als das beste von den untersuchten Wassern wurde das von der

berühmten Eriksquelle in Upsala geschätzt, mit Sauerstoffverbrauch von 0,036 bei 28,92 pCt. festem Bestandtheile.

Bemerkenswerth ist die Reinheit des Wassers in den grösseren Seen und Flüssen Schwedens. So enthält der Wenern-See von festen Bestandtheilen nur 3,62 pCt., der Wetteren-See 5,17, Klar-elfven-See 3,66, Dal-elfven-See 5,16 pCt., während z. B. der Züricher See 14, Genfer See 15, die Elbe 13, der Rhein 16 - 29 pCt. enthalten soll. Ausser Regen- und Schneewasser (1,33 und 0,70 pCt.) wurden nur Gletscherwasser von Spitzbergen reiner befunden (1,92 und 3,40).

Merkwürdig ist auch besonders das Wetterenwasser wegen seiner für ein Seewasser allerdings ungewöhnlichen Freiheit von organischen Materien, nämlich Sauerstoffverbrauch 0,129 pCt., während z. B. Wasser von frisch gefallenem Schnee 0,131 pCt. verbrauchte.

In der Zeitschrift Hygiea (1871) theilt N. P. Hamberg Beobachtungen mit über die Carbolsäure. Derselbe war nämlich in den Stand gesetzt, von der Fabrik F. C. Calvert's in Bradford bei Manchester die Säure chemisch rein zu erhalten und durch sorgfältig angestellte Versuche dieselbe mit der gewöhnlich im Handel vorkommenden zu vergleichen.

Die reine Carbolsäure (Calvert's Acid. carbolic No. 1) bildet eine krystallinische Masse von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Geruch kampherartig, an Steinkohlentheer nicht erinnernd. Spec. Gew. 1,066. Schmilzt bei $40-41^{\circ}$, erstarrt bei 39° , kocht bei $180-180,5^{\circ}$. Löst sich bei $16-17^{\circ}$ in 15 Th. Wasser, ebenso bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht zu einer klaren Lösung, die doch bei $17-18^{\circ}$ milchig wird. Hielt sich (ohne noch bei 37° zu schmelzen) in geschmolzenem Zustande im Becherglas, mit einem Uhrglase bedeckt, 14 Tage und mehr, fast ganz unverändert.

Die unter dem Namen „Acid. carbol. chryst. medic. purissimum“, s. g. reine Säuren der Fabriken, in platten Flaschen aufbewahrt, mit dem Namen der Fabrikanten im Glase eingedrückt, war dem Aeusseren nach auch ganz hübsch und farblos, aber von unangenehmem Geruch; fängt bei 26° zu schmelzen an und ist bei $34-35^{\circ}$ vollständig flüssig. Bei der Destillation ging bei 176° eine farblose, leicht flüssige, übelriechende, bei $18-19^{\circ}$ nicht erstarrende Flüssigkeit über (wenige pCt.); das bei $180-183^{\circ}$ Uebergelassene erstarrte sogleich, das bei $189-191^{\circ}$ blieb flüssig, je nach dem zunehmenden Gehalt von Kresol und anderen Homologen. Die Verunreinigungen wurden zu etwa 20 pCt. geschätzt.

1 Theil löst sich nicht klar in 20 Theilen Wasser, auch nicht in 2 Vol. Ammoniak (von 0,96). In oben erwähneter Weise der Luft ausgesetzt, war die Säure nach 14 Tagen hellflüssig und der Schmelzpunkt von 34 zu $26-28^{\circ}$ gesunken.

Ein Krankheitsfall von vermutheter Carbolsäurevergiftung her-

rührend, hatte zunächst diese Untersuchung veranlasst. Es wurden auch Versuche angestellt, um die bis jetzt wenig bekannten Wirkungen der Carbonsäure und ihrer Verunreinigungen auf den Organismus etwas genauer zu studiren.

Von reiner Säure wurden einem kleinen Hunde 0,5, 1, 2 - 3 Grm. nach einigen Tagen Zwischenzeit, mit Oel ohne Mehl und Wasser gemischt, eingegeben. Es wurden keine Abweichungen vom Normalen bemerkt.

Mit dem, für Kresol gewonnenen, bei höherer Temperatur erhaltenen Destillat, gaben ähnliche Versuche dieselben Resultate.

Von roher Carbonsäure mit 50 pCt. kresolhaltiger Säure und 30 pCt. Theeräther wurden einem mittelgrossen Hunde 3 Grm. gegeben. Nach einer Stunde traten Muskelzuckungen in Augenbraunen, Lippen und Extremitäten, endlich Lahmheit in den letzteren ein. Nach einigen Stunden schien doch das Thier wieder gesund.

Von dem unter 176^o erhaltenen flüssigen Destillate brachten 2 Grm. dieselben Wirkungen, aber schon nach wenigen Minuten, hervor.

Es scheint also dieser flüchtigere, übelriechende Theil die namhaft schädlichen Wirkungen auf den Organismus auszuüben.

Jedenfalls ist für medicinische Zwecke die Reinheit der Säure von grosser Wichtigkeit.

A. W. Cronander liefert (Oefvers. af Vet. Akademiets Forh. 1870) „Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Phosphoroxchlorids und ähnlicher Oxychloride“. Gegen die jetzt gewöhnliche Ansicht sucht er zu beweisen, der genannte Körper sei nicht $\text{PO}^2 \text{Cl}^3 (\text{POCl}^3)$, sondern $(2\text{PO}^5)3\text{PCl}^5$, d. h. wie es Berzelius annahm, durch Paarung des Superchlorids mit der Säure, nicht durch Substitution entstanden. Es werden folgende Gründe angeführt:

1) Das Oxychlorid mit Silberacetat behandelt giebt (nach Béchamps und Pierre) nicht c-, sondern a- PO^5 . $\text{PO}^2 \text{Cl}^3$, kann also nicht das Chlorid von cPO^5 , d. h. von $(\text{PO}^2)\text{O}^3$ sein.

2) PO^5 mit PCl^5 erhitzt giebt, wie es Schiff gegen Persoz und Block richtig angab, das Oxy- (oder eher Aci-) chlorid. Es sollte also nach der Formel

$$2(\text{PO}^2 \cdot \text{O}^3) + 3(\text{PCl}^2 \cdot \text{Cl}^3) = 2(\text{PO}^2 \cdot \text{Cl}^3) + 3(\text{PO}^2 \cdot \text{Cl}^3)$$

extraradicaler Sauerstoff der Säure intraradicales Chlor des PCl^5 ersetzen, was kaum annehmbar wäre. Ausserdem giebt PO^5 mit Wasser Metasäure, kann also nicht PO^2 enthalten.

3) Das Superchlorür PCl^3 über PO^5 bei starker Rothglühbitze geleitet, gab unter Abscheidung von rothem Phosphor ein Product, worin auch das Acichlorid einzugehen schien. Diese Entstehungsweise soll sehr entschieden gegen die Formel POCl^3 sprechen. Tauscht PO^5 mit PCl^5 seinen Sauerstoff gegen Chlor aus, so giebt's

keinen Grund, warum nicht PCl^3 es thun solle: nach der Formel: $\text{PO}^2 \cdot \text{O}^3 + \text{PCl}^3 = \text{PO}^2 \text{Cl}^3 + \text{PO}^3$. Viel einfacher nach der andern Ansicht: PCl^3 zerfällt, unter Mitwirkung von PO^5 in P und PCl^5 , das sich mit PO^5 zum Acichlorid vereinigt.

4) Die Zersetzung von PCl^5 mit wenig Wasser. Die zunächst entstehende PO^5 vereinigt sich mit dem unzersetzten.

5) Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Doppelchloride des Acichlorids.

a) Die Zinnchloridverbindung von Casselman: $\text{PO}^2 \text{Cl}^3 + \text{SnCl}^2$ (Ann. 83, 257) wird $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5 + 6\text{SnCl}^2$ geschrieben. Jene Formel fordert 20,82, diese 22,89 pCt. Ziun, gefunden 21,77 pCt. Die Darstellung macht aber einen Ueberschuss von PCl^5 wahrscheinlicher.

Diese Acichloridverbindung wird auch erhalten, wenn die Chloridverbindung Casselmans $\text{PCl}^5 + 2\text{SnCl}^2$, worin nach der Formel des Verf. P und Sn dieselbe Relation zeigen, mit PO^5 behandelt wird, was sich also durch einfache Addition erklären lässt.

b) Auch für die übrigen von Casselman und Weber (Ann. 125, 78) dargestellten Verbindungen giebt Verfasser veränderte Formeln, nämlich statt: $\text{PO}^2 \text{Cl}^3$ mit $\text{Al}^2 \text{Cl}^3$, SbCl^5 , 2MgCl und 2TiCl^2 , das gemeinschaftliche $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5$ mit $6\text{Al}^2 \text{Cl}^3$, 6SbCl^5 , 9MgCl und 9TiCl^2 .

Die Ergebnisse der Analysen lassen auch hier mit ziemlich demselben Recht beiden Formeln Raum.

6) PCl^5 mit Sauerstoff geblüht, giebt das Acichlorid, PO^5 und Chlor (Baudimont, compt. rend. 51, S. 823). Es wird erklärt nach der Formel: $\text{PCl}^5 + \text{O}^5 = \text{PO}^5 + \text{Cl}^5$, worauf sich die Säure mit PCl^5 verbindet.

7) PS^5 giebt nach Carius (Ann. 106, S. 826) mit dem Oxychloride Sulfochlorid und Säure. Nach der Formel: $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5 + 2\text{PS}^5 = 2\text{PO}^5 + 5\text{PCl}^3\text{S}^2$ wäre die Reaction eine einfache Freimachung von PO^5 durch PS^5 . Wenn nach der Formel: $5(\text{PO}^2 \cdot \text{Cl}^3) + 2\text{PS}^5 = 5(\text{PS}^2 \cdot \text{Cl}^3) + 2\text{PO}^5$ Sauerstoff des Radicales gegen Schwefel vertauscht wird, warum denn nicht ebensowohl gegen Chlorvertauschung?

8) In ähulicher Weise muss z. B. das Selenoxychlorid (SeO^2) SeCl^2 statt SeOCl geschrieben werden, weil es aus SeCl^2 mit SeO^2 oder mit wenig Wasser entsteht. Ebenso das Wolframoxychlorid aus demselben Grunde $(2\text{WO}^3)\text{WCl}^3$ statt $\text{WO}^2 \cdot \text{Cl}$. Hierzu kommt noch die Existenz des Oxychlorides WOCl^2 . Nimmt man in jenem WO^2 als Radical an, so müsste man dieses $(\text{W}^{\text{O}}_{\text{Cl}})\text{Cl}$ schreiben. Die Zusammensetzung der Molybdenoxychloride; $\text{MoCl}^3 + 2\text{MoO}^3$ und

$\text{MoCl}^3 + \text{MoO}^3$ spricht auch sehr entschieden gegen die Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicales MoO^2 .

Dass die Superchlorüre und Chloride leicht Chlor gegen Sauerstoff austauschen und zwar eben den Theil, der dem Radicale zugehören sollte ($\text{SeCl} \cdot \text{Cl} + \text{HO} = \text{SeO} \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$); dass sie sich direkt mit der Säure zum Oxychloride vereinigen, und speziell die Zusammensetzung der W- und Mo-oxychloride, würden also die Hauptgründe sein, derentwegen die älteren Formeln der Oxychloride den neueren vorgezogen werden müssen.

Ich möchte hierzu von meinem Standpunkte aus einige kurze Bemerkungen machen.

Ich habe es meinerseits nie versäumt, die hohe Bedeutung der von Berzelius festgestellten allgemeinen Principien, wie z. B. der hier fraglichen Radical- und Paarungsbegriffe, hervorzuheben. Aber ich habe nicht umhin können, sie immer im Lichte der neueren Forschung, welche überall die Gesetzmässigkeit nur noch höher schätzt und schätzen muss, zu sehen.

Gepaart sind mir also, derselben gemäss, diejenigen Körper, worin mehratomig wirkende Atome an einander gebunden als gemeinschaftliches Ganze wirken, z. B. wenn sich Pt mit P zu basisch wirkenden Complexen vereinigt. Ganz anderer Art wären die in Rede stehenden Oxychloride, wenn wir sie, bei der älteren Schreibweise, gepaart nennen wollen. Es wird hier einfach die Frage sein: Müssen wir diese Körper zu denjenigen, immer seltneren Ausnahmen zählen, wo es noch keine Möglichkeit giebt, die Art der Bindung atomistisch zu erklären?

Nur wenn man, wie es der Verf. noch zu thun scheint, auch die Verbindungen der Radicale als molekulare Zusammenlagerungen annimmt, kann man in den Beziehungen derselben zu den daran gebundenen Substanzen den Grund zu der Berechtigung der einfachen und atomistisch leicht zu verstehenden, ausserdem auch den Volumgesetzen entsprechenden Formeln POCl^3 , WO^2Cl^2 u. s. w. finden; zu zweifeln ist aber in keiner Weise daran, wenn man, wie ich es gethan habe, auch den Begriff der Radicale unseren jetzigen Kenntnissen anzupassen sucht.

Wir nehmen, meiner Ansicht nach, die Radicale noch als thatsächlich gegeben an, aber nur insofern, dass uns die Erfahrung unzweideutig zeigt, dass z. B. in einem Sauerstoffcomplexen in Bezug auf die chemische Wirkungsart des Ganzen je nach der besonderen Natur des Elementes die Sauerstoffatome in verschiedener Weise gebunden sind; z. B., wenn wir die Anhydride N^2O^5 , P^2O^5 , As^2O^5 rationell schreiben wollen, bietet sich von selbst die Formel: $\text{NO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}^2$, $\text{PO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}^2$ u. s. w. an. Aber als Radicalformel ist diese Formel an sich ziemlich werthlos, weil wir thatsächlich nichts darüber wissen, wie sich in den Anhydriden die Atome binden. Mit Wasser

entsteht aber aus N^2O^5 nur das Hydrat von NO^2 ; von P^2O^5 zunächst $PO^2 \cdot O \cdot H$, schliesslich das allein beständige $PO \cdot O^3 \cdot H^3$; von As^2O^5 nur das der letzteren Formel entsprechende. Wir sagen demnach, weil es ausserdem ganze Reihen von Verbindungen desselben Baues giebt: NO^2 ist das Radical der Salpetersäure, in der Phosphorsäure wirkt dagegen PO normal als Radical, während PO^2 von untergeordneter Bedeutung ist u. s. w. In PCl^5 von einem besonderen Radicale zu sprechen, ist durch nichts veranlasst, gleichwie es überhaupt keinen Grund giebt, dem Chlor dieselbe Bedeutung als Radicalbilder anzurechnen wie dem Sauerstoff. Ist aber dem so, kann es uns in keiner Weise auffallend scheinen, dass P^2O^5 , mag das Anhydrid aus P und O oder aus $POCl^3$ entstanden sein, mit Wasser ebensowohl a- wie c-Phosphorsäure geben kann (1. 2. 3.), oder dass PCl^5 leicht in $POCl^3$ übergeht (2. 4. 6.). Die Formel: $P^2O^5 + 3 PCl^5 = 5 POCl^3$ (2) bietet kaum was Bemerkenswerthes; auch die Formel: $P^2O^5 + 5 PCl^5 = 5 POCl^3 + P^2$ könnte einen genügenden Ausdruck geben für die nur bei starker Glühhitze vor sich gehende Zersetzung des Phosphorchlorüres (3).

Bei anderen Elementen macht sich die Bedeutung des Radicales weniger entschieden geltend. Bei Kenntniss der wechselnden Sättigungscapacität der Wolfram- und Molybdän-Säure kann es kein Wunder nehmen, dass neben WO^2Cl^2 auch $WOCl^4$, neben MoO^2Cl^2 auch eine Verbindung wie $\begin{matrix} Mo & OCl^3 \\ Mo & O & OCl^3 \end{matrix}$ u. s. w. existiren könne. Uebrigens bin ich der Letzte zu behaupten, dass wir mit den vielen eigenthümlichen Oxychloriden des Molybdäns noch völlig im Reinen sind. Es möchten wenige Untersuchungen mit so besonderen Schwierigkeiten verknüpft sein, wie die über das Verhalten dieses Metalles zum gleichzeitig wirkenden Chlor und Sauerstoff.

Das einzige, was sich nach der atomistischen Auffassung noch schwierig erklären lässt, ist die unter 5a) erwähnte Ueberführung der Zinnchloridverbindung des PCl^5 zu derjenigen des Oxychlorides durch directe Einwirkung von P^2O^5 . Die molekularen Formeln des Verf. bieten hier ganz besondere Vortheile. Vielleicht sind doch die tatsächlichen Verhältnisse noch nicht ganz endgültig festgestellt. Jedenfalls ist die Zusammensetzung der Körper noch unsicher.

Ich bemerke schliesslich nur, dass Berzelius allerdings seine Formeln molekular schrieb, aber, was wohl zu beachten, nur deshalb, weil man noch nicht einsehen konnte, wie sich die Atome bei der Zusammenschliessung umlagern (Ch. d. 7c). Es fehlt übrigens bei den fraglichen Paarungsformeln an der Hauptbedingung für die wahrhaft gepaarten Körper. $2PO^2 \cdot 3PCl^5$ ist nicht wie z. B. C^2O^3 C^2Cl^3 eine gepaarte Säure, nicht chemisch thätige Phosphorsäure mit unwirksamem Paarling.