

bildet sich Quecksilberoxydulsalz auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Nur wenn freie Säure nicht zugegen ist, erhält man exacte Sauerstoffbestimmungen ¹⁾.

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des Wassers wird nach diesem Verfahren mit einer Genauigkeit von 0.1 ccm per Liter bestimmt. Es eignet sich deshalb vorzüglich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens des Wassers für diese Gase. In dem folgenden Aufsatz findet man eine Reihe solcher Bestimmungen von K. Sondén und mir. Vergleichende Analysen nach dem Verfahren a (Apparat Fig. 1) und b (Apparat Fig. 2) ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Bestimmungen mit dem offenen Apparate (Fig. 1) differiren jedoch etwas mehr unter einander als die Bestimmungen nach dem Verfahren b und zeigen die Tendenz ein wenig höher auszufallen als diese. Als Beispiel mögen folgende Analysen hier Platz finden.

	Destillirtes Wasser			Mälar-Wasser		
	N	O	pCt. O	N	O	pCt. O
Apparat 1	14.5 ccm	7.3 ccm	33.4	18.7 ccm	9.1 ccm	32.7
» 2	14.37 »	7.24 »	33.5	18.34 »	8.92 »	32.8

Die Glastheile zu beiden Apparaten fertigt Hr. F. Müller in Bonn.

282. Otto Pettersson und K. Sondén: Ueber das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reines Wasser absorbirt pro Liter nach Bunsen's Bestimmungen und Formeln ²⁾:

bei	0° C. und 760 mm	8.62 ccm Sauerstoff	und	16.09 ccm Stickstoff
bei + 5° »	» » » »	7.60 »	»	14.18 »
bei + 10° »	» » » »	6.81 »	»	12.70 »
bei + 15° »	» » » »	6.26 »	»	11.68 »
bei + 20° »	» » » »	5.92 »	»	11.09 »

¹⁾ Schwefelsäure ist auch aus dem Grund auszuschliessen, weil dieselbe auch in sehr verdünntem Zustand beim Kochen über Quecksilber etwas schweflige Säure entwickelt.

²⁾ Gasometrische Methoden. 2. Aufl. p. 209, 220—225.

Die Zusammensetzung der absorbirten Luft ist nach Bunsen stets dieselbe, also im Mittel:

Sauerstoff	34.91 pCt.
Stickstoff	65.09 »

Diese Zahlen bedürfen aber in hohem Grade einer Revision. Man findet auch, dass seit dem Erscheinen von Bunsen's »Gasometrische Methoden« das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase mehrmals Gegenstand für wissenschaftliche Untersuchungen geworden ist. Die Frage der Stickstoffabsorption des reinen Wassers und des Meerwassers kann man jetzt als erledigt betrachten durch die Arbeiten von Jacobsen ¹⁾, Tornoe ²⁾, Dittmar ³⁾ und Hamberg ⁴⁾.

Der in Wasser gelöste Stickstoff lässt sich natürlich direct nur gasvolumetrisch bestimmen und muss zu diesem Zweck zuerst durch Auskochen aus der Wasserprobe entfernt werden. Verschiedene Methoden dafür sind ausgearbeitet von Bunsen, Jacobsen und Behrens, Reichardt ⁵⁾, Hamberg u. A. Die Analyse des gekochten Gasgemenges geschah entweder durch eudiometrische Verbrennung (Jacobsen, Tornoe, Dittmar u. A.) oder durch Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali (Hamberg u. A.). Trotz der Verschiedenheit des Verfahrens stimmen die Resultate von Tornoe, Dittmar und Hamberg sehr gut überein. 1 L destillirtes Wasser absorbt aus atmosphärischer Luft von 760 mm Druck:

	nach Dittmar	nach Hamberg
bei 0° C.	19.29 ccm	19.14 ccm
bei + 5° »	17.09 »	16.93 »
bei + 10° »	15.36 »	15.14 »
bei + 15° »	13.95 »	13.73 »
bei + 20° »	12.80 »	12.63 »
bei + 25° »	11.81 »	11.80 »

Auch die von uns erhaltenen unten mitgetheilten Resultate sind nur um einen kleinen Betrag höher als die oben angeführten Zahlen.

Meerwasser hat für sämmtliche Gase der Atmosphäre ein geringeres Absorptionsvermögen als reines Wasser. Tornoe hat die Stickstoffabsorption eines Meerwassers von ziemlich hohem, aber nicht näher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167.

²⁾ Den Norske Nordhaas-Expedition 1876—78. Chemie, p. 72.

³⁾ Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger, Vol. I, part. 1.

⁴⁾ Bihang K. V. Akad. Handl. Bd. 10. (1885.) (Abgedruckt im Journ. für prakt. Chemie.)

⁵⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. II, 271.

angegebenem Salzgehalt bestimmt, und Dittmar theilt in dem Chalengerreport ähnliche Bestimmungen mit, welche an einer künstlich dargestellten Salzlösung gemacht sind, die in ihrer Zusammensetzung dem Meerwasser möglichst gleichkommen soll. Am vollständigsten ist die Stickstoffabsorption des Meerwassers von A. Hamburg behandelt worden, der mit natürlichem Meerwasser in 4 verschiedenen Stufen der Verdünnung arbeitete und in seiner schon erwähnten Arbeit eine graphische Darstellung des Absorptionsvermögens des Wassers für Stickstoff giebt, woraus man für jede Temperatur und jeden Salzgehalt die in dem Wasser lösliche Stickstoffquantität genau berechnen kann. Für Oceanwasser (sp. Gew. ungefähr 1.027) stimmen Hamburg's und Tornoe's Zahlen beinahe überein. Meerwasser absorbirt nämlich aus Luft von 760 mm an Stickstoff:

	nach Tornoe	nach Dittmar	nach Hamburg
bei 0°	14.40 ccm	15.60 ccm	14.85 ccm
bei + 5°	13.25 »	13.86 »	13.32 »
bei + 10°	12.10 »	12.47 »	12.06 »
bei + 15°	10.95 »	11.34 »	11.04 »
bei + 20°	—	10.41 »	10.25 »
bei + 25°	—	9.62 »	9.62 »

Der in Wasser gelöste Sauerstoff lässt sich in vielerlei Weise sowohl gasvolumetrisch als maassanalytisch durch Titriren bestimmen. Es würde zu weit führen, hier alle dazu vorgeschlagenen Methoden besonders zu erwähnen. Wir begnügen uns damit, auf einige Arbeiten hinzuweisen, worin man vergleichende Untersuchungen über die Leistung der verschiedenen Methoden findet, nämlich:

Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs von F. Tiemann und C. Preusse, diese Berichte XII, 1768.

Ueber die Bestimmung des freien in Wasser gelösten Sauerstoffs von J. König und C. Krauch, Zeitschr. für analyt. Chem. 19, 259.

Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes von L. W. Winkler, diese Berichte XXI, 2843.

In den beiden zuerst genannten Arbeiten wird gezeigt, dass ansehnliche Differenzen zwischen den Resultaten der gasometrischen und titrimetrischen Methoden sich vorfinden. In dieser Unsicherheit über die wahre Grösse des Absorptionsvermögens des Wassers für Sauerstoff lassen Tiemann und Preusse die aus Bunsen's Bestimmungen berechneten Zahlen als entscheidend gelten. König und Krauch finden aber in den Erfahrungen, welche sie beim Arbeiten mit dem Apparat von Jacobsen und Behrens gemacht, hinlänglichen Grund für die Ansicht, »dass die von Bunsen berechneten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser nicht unter allen Umständen Geltung haben«.

Neulich ist es Winkler in seiner eben citirten Arbeit gelungen, vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Bestimmungen von gelöstem Sauerstoff auf rein chemischem und auf physikalischem Wege zu erhalten und damit auch den wirklichen Betrag der Sauerstoffabsorption des reinen Wassers bei 16.87° C., 23.64° C. und 24.24° C. zu bestimmen. Der in Lösung gehaltene Sauerstoff beträgt

bei 16.87° C.	6.84 ccm	titrimetrische	Bestimmung	(im Mittel)
bei 23.64° »	5.99 »	»	»	»
bei 24.24° »	5.91 »	gasvolumetrische	»	»

Ueber die Zusammensetzung der gelösten Luft macht Winkler die wichtige Beobachtung, dass dieselbe nicht — wie Bunsen meint — von der bei der Sättigung herrschenden Temperatur unabhängig ist: bei Steigerung der Temperatur fällt der Sauerstoffgehalt. Derselbe ist annähernd ¹⁾:

bei 0°	35.1 pCt.
bei 10°	34.8 »
bei 20°	34.3 »
bei 25°	33.7 »

In dem Laufe der letzten zwei Jahre haben wir eine ausgedehnte Untersuchung über die in dem Wasser der Ostsee und des Mälarsees, sowie auch in dem Wasserleitungswasser der Stadt Stockholm gelösten Gase ausgeführt mit Hülfe der im vorigen Aufsatz beschriebenen Methoden. Die Resultate, welche wir dabei erhielten, stimmten so wenig überein mit den von Bunsen u. A. früher berechneten Absorptionscoëfficienten, dass wir veranlasst wurden, das Absorptionsvermögen des reinen Wassers für atmosphärische Luft bei den in unserem Klima gewöhnlich vorkommenden Temperaturen zu untersuchen. Wir benutzten zu diesen Bestimmungen den in Fig. 2 der vorigen Abhandlung abgebildeten Apparat. Man kann damit in einem Experiment zwar nur Stickstoff und Sauerstoff bestimmen (nicht Kohlensäure), man bekommt aber völlig constante und fast absolut genaue Resultate, da die zu analysirende Wasserquantität durch Quecksilber abgesperrt ist und folglich niemals mit der äusseren Luft in Berührung kommt. Ausserdem kann man das Auskochen beliebig lang und energisch fortsetzen und man kann sich ferner durch regelmässig fortgesetzte Beobachtungen nach den Volumbestimmungen überzeugen, in wiefern eine messbare Rückabsorption der Gase stattfindet oder nicht. Da die Methode also die Garantie eines möglichst vollkommenen Auskochens der gelösten Gase und einer controllirbaren Volumbestimmung derselben bietet, liegen die Fehler, welche den folgenden Zahlen an-

¹⁾ Die Experimente, woraus Winkler die folgenden Zahlen berechnet, sind von ihm noch nicht veröffentlicht.

haften können, nicht an der Methode, sondern an der Schwierigkeit, die Temperatur einer grösseren Wassermasse während der Sättigung mit Luft vollkommen constant zu erhalten. Wir liessen einige Liter frisch destillirtes Wasser mehrere Tage in einem flachen, offenen Glasgefäss in einem gut ventilirten aber ungeheizten und sonst nicht benutzten Zimmer von selbst constante Temperatur annehmen. Sobald — was aber nur bei günstigen, äusseren Witterungsverhältnissen geschah — wir bemerkten, dass die Temperatur des Wassers während 5 bis 6 Stunden sich nicht um mehr als 0.1° C. änderte, gossen wir das Wasser mehrmals in einem feinen Strahl aus einem Gefäss in ein anderes. Danach wurde die Temperatur nochmals während ein paar Stunden beobachtet und, wenn dieselbe sich innerhalb 0.1° fortwährend constant erhielt, das Wasser in den Apparat, Fig. 2, gefüllt und ausgekocht. Wir fanden dabei die folgenden Zahlen, berechnet in ccm in 1 L Wasser.

Temperatur des Wassers	Gefunden			Berechnet für Absorption unter normalem Druck = 760		Sauerstoff- procent
	$^{\circ}$ C.	Baro- meter	N	O	N	
						$100 \frac{O}{N+O}$
0	772	19.85	10.15	19.53	10.01	33.88
+ 6.00	771	16.58	8.39	16.34	8.28	33.60
+ 6.32	741	16.20	8.18	16.60	8.39	33.55
+ 9.18	729	14.96	7.60	15.58	7.90	33.60
+ 13.70	771	14.37	7.24	14.16	7.14	33.51
+ 14.10	770	14.35	7.15	14.16	7.05	33.24

Diese Zahlen ergänzen in sehr befriedigender Weise die oben angeführten Angaben von Winkler, nämlich

bei $+ 16.87^{\circ}$ C.	6.84 ccm O
» $+ 23.16^{\circ}$ »	5.99 » »
» $+ 24.27^{\circ}$ »	5.91 » »

Den Sauerstoffprocent haben wir aber viel constanter gefunden, als Winkler angiebt. Zwar nimmt derselbe auch in unserer Versuchserie mit steigender Temperatur allmählich ab, aber viel langsamer als in der oben citirten Tabelle von Winkler.

¹⁾ Um uns zu überzeugen, ob die Relation zwischen gelöstem Stickstoff und Sauerstoff dieselbe ist für Meerwasser wie für reines Wasser, bestimmten wir die Sauerstoffprocente für Meerwasser von Skagerack (spec. Gew. = 1.024) bei $+ 6.11^{\circ}$ C. Wir fanden die Zahl 33.50, als das Wasser bei $+ 6.22^{\circ}$ C. mit Luft gesättigt wurde.

Die relative Menge von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure in dem natürlichen Wasser giebt wichtige Andeutungen über die Herkunft und Beschaffenheit des Wassers so wie auch über die Brauchbarkeit desselben als Trinkwasser u. s w. Hoffentlich wird man künftighin grösseres Gewicht legen auf die Bestimmung der gelösten Gase bei wissenschaftlichen und technischen Wasseranalysen.

Da der Sauerstoff dem Wasser sowohl durch allerlei Oxydationsprocesse wie auch durch den Einfluss des Thier- und Pflanzenlebens entzogen wird, so findet man selten das Wasser in der Natur vollkommen damit gesättigt. Schon Humboldt und Gay-Lussac beobachteten einen kleineren Sauerstoffprocentgehalt in Fluss- und Regenwasser, als in dem mit Luft künstlich gesättigten destillirten Wasser. Sie fanden¹⁾

in destillirtem Wasser	32.8 pCt. Sauerstoff
in Wasser aus der Seine	31.9 » »
in Regenwasser	31.0 » »

Sehr oft beobachtet man eine beträchtliche Verringerung des Sauerstoffgehalts, besonders in Brunnen- und Quellwasser. Dieses »Sauerstoffdeficit des Wassers« ist vor allen Dingen zu ermitteln bei jeder Untersuchung, welche zu sanitären Zwecken angestellt wird. Hat man den Stickstoff- und Sauerstoffgehalt nach Pettersson's Methode bestimmt, so berechnet man den normalen Sauerstoffgehalt, welcher in dem Wasser gelöst sein sollte, nach der oben gegebenen Relation zwischen Stickstoff und Sauerstoff²⁾. Die Differenz zwischen der berechneten normalen und der gefundenen Menge in ccm pro Liter ist das Sauerstoffdeficit. Dabei ist aber wohl zu bemerken, dass man bisweilen in Brunnenwasser — selten in Wasser aus Seen oder Teichen — Grubengas, CH₄, zusammen mit Stickstoff gelöst findet. Dieses Gas wird bei dem früher beschriebenen Verfahren zusammen mit Stickstoff gemessen. Sobald man einen grösseren Stickstoffgehalt findet, als dem Sättigungsvermögen des Wassers bei der fraglichen Temperatur entspricht, muss man das nach der Analyse zurückgebliebene Gasvolum in einen gasanalytischen Apparat einführen und mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrennen, um die dabei entstandene Kohlensäure zu bestimmen. In dieser Weise fanden wir zu verschiedenen Zeiten in einem Brunnen des Wasserleitungswerkes von Stockholm folgende Mengen Grubengas:

0.7	0.4	0.6	0.5 ccm.
-----	-----	-----	----------

¹⁾ Humboldt und Gay-Lussac, »Sur les moyens eudiometriques etc.« . . . (Journ. de Phys. T. LX, p. 169.)

²⁾ Auch für Meerwasser lässt sich in dieser Weise das »Sauerstoffdeficit« berechnen, da die Relation zwischen Stickstoff und Sauerstoff nicht merklich von dem Salzgehalt abhängig ist.

Später hat der Eine von uns (Sondén) Grubengas in kleiner Menge (ca. 0.2 ccm pro Liter) in dem Wasser des Hammaibyses nachgewiesen.

Eine Uebersättigung von Wasserleitungswasser mit Stickstoff kann aus rein mechanischen Gründen entstehen, falls das Wasser — wie hier in Stockholm — in Gegenwart von Luft einem hohen Druck ausgesetzt wird. In die Regulatoren des Wasserleitungswerkes wird, um Stossen zu vermeiden, Luft eingepresst. Der Druck darin kann bis auf 4 Atmosphären steigen. Natürlich wird das Wasser nicht unter diesem Druck mit Luft gesättigt, man findet jedoch in dem Wasserleitungswasser 20 bis 25 pCt. mehr Stickstoff, als dem Sättigungsvermögen des Wassers bei normalem Druck entspricht. Dagegen haben wir niemals eine Uebersättigung mit Sauerstoff wahrgenommen.

Das Sauerstoffdeficit des Wasserleitungswassers fanden wir im Winter (Februar—März) = 1.0 bis 1.7 ccm pro Liter, im Spätsommer (September) = 2.8 bis 3.0 ccm.

Die Schwankungen des Kohlensäuregehalts gehen in entgegengesetzter Richtung. Das Maximum von Kohlensäure = 27.4 bis 29 ccm fanden wir im September gleichzeitig mit dem Minimum von Sauerstoff. Im Februar—März fanden wir das Minimum des Kohlensäuregehalts = 16.8 bis 18 ccm. Die von der Sommerwärme begünstigten Oxydationsprocesse der organischen Substanzen im Wasser haben also einen sehr bemerkenswerthen Einfluss auf die Zusammensetzung der darin gelösten Gase.

Von besonderem Interesse war es, die Abstammung der Kohlensäure des Stockholmer Trinkwassers zu erforschen. Das Wasserleitungswasser stammt theils aus einem Theil des Mälarsees, Årstaviken, theils aus 7 mächtigen Quellen oder Brunnen an dem sandigen östlichen Ufer der genannten Bucht. Der verschiedene Charakter des Quellen- und des Seewassers zeigt sich folgendermassen:

Das Mälärwasser (ausserhalb Årstaviken) enthält wenig Kohlensäure (nur etwa 10 bis 11 ccm im September).

Das Mälärwasser ist zu jeder Jahreszeit mit Stickstoff vollkommen und mit Sauerstoff nahezu gesättigt. Die Sauerstoffprocente betragen 31.5 bis 32.3. Nur die tiefsten, beinahe stillstehenden Wasserschichten am Boden des Sees zeigen ein beträchtliches Sauerstoffdeficit (Sauerstoffprocent nur etwa 18).

Das Wasser von Årstaviken enthält viel mehr Kohlensäure als der übrige Theil von Mälaren, nämlich 15 bis 19 ccm pro Liter. Wir schlossen daraus, dass Årstaviken unter ihrem Wasserspiegel verborgene Zuflüsse von kohlensäurereichem Quellwasser haben muss.

Die Quellen oder Brunnen am Ufer des Sees zeigen nämlich einen zwar wechselnden, aber doch immer ziemlich bedeutenden Kohlensäuregehalt (von 23 ccm bis 57 ccm pro Liter). Aehnliche

Quellen müssen sich auch an dem Boden von Årstaviken vorfinden, eine Annahme, welche sowohl durch die geognostische Beschaffenheit der Ufer als durch das Vorhandensein von kalten Strömungen in verschiedenen Theilen des Sees sehr begünstigt wird.

Der relativ hohe Kohlensäuregehalt und der Mangel an Sauerstoff des Wasserleitungswassers muss zum Theil auch Oxydationsprocessen während der Filtrirung des See- und Quellenwassers durch mächtige Sandlagen zugeschrieben werden. In der warmen Jahreszeit wirkt diese Oxydation viel energischer als in der kalten. Dadurch werden die oben besprochenen Schwankungen des Kohlensäure- und Sauerstoffgehalts des Trinkwassers mit den Jahreszeiten erklärlich.

Auch die Gase in Kloakenwassern lassen sich durch das oben genannte Verfahren bequem analysiren. Kloakenwasser reagirt alkalisch, enthält wenig Sauerstoff und viel Kohlensäure (in einem Versuch mehr als 83 ccm pro Liter) und schäumt stark während des Aufkochens.

Da die nämlichen Methoden ein bequemes Mittel darbieten, die physiologischen Probleme der Respiration der in Wasser lebenden Pflanzen und Thiere so wie auch die Assimilation von Kohlenstoff der Algen zu studiren, sind einige Versuchsserien zu solchem Zweck in Stockholms Högskola angeordnet.

283. Robert Otto: Zur Wahrung der Priorität der Entdeckung der normalen Tricyanide (Alkylderivate des hypothetischen »Tricyanwasserstoffs«).

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 5. Juni.)

In dem am 8. April d. J. ausgegebenen Hefte dieser Berichte findet sich auf S. 803—811 eine »Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden« betitelt Abhandlung der Herren F. Krafft und A. v. Hansen, in welcher dieselben über Versuche der Einwirkung von Chloriden verschiedener Fettsäuren auf Benzonnitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Bericht erstatten und behaupten, dass die unter diesen Umständen entstehenden Verbindungen eine neue Körperreihe, nämlich die der bislang vergeblich gesuchten normalen Tricyanide, repräsentiren.

Dieser Behauptung gegenüber sehe ich mich zu nachstehenden Darlegungen genöthigt.