

Aus den
Berichten der Commission für Erforschung
des östlichen Mittelmeeres.¹

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 Kartenskizze.)

(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,² 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 $4\cdot5 \times 6\cdot5$ m grosse Ladeluke des gewöhnlich zu Transporten verwendeten Schiffes eine Hütte eingebaut worden, deren obere Hälfte über das Verdeck emporragte. Die Hütte wurde durch

¹ Denkschriften, Bd. LIX.

² 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.

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 eiserner Klammern befestigt wurden.

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 Manganohydroxyd (Manganoxydulhydrat) bei Gegenwart von Sauerstoff zu Manganihydroxyd (Manganoxydhydrat) wird, welches beim Ansäuern aus Jodkalium eine dem Sauerstoff äquivalente Menge

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

von Jod frei macht; dieses titriert man mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Zur Ausführung des Versuches wurde eine 254 cm^3 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 andere, 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 cm^3 alkalische Jodkaliumlösung (in 100 cm^3 36 g NaOH aus Natriummetail und 10 g JK enthaltend) und 1 cm^3 Manganochloridlösung (in 100 cm^3 40 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ 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; $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Fällung des den freien Sauerstoff aus dem Wasser aufnehmenden Niederschlages werden 6 cm^3 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 titrierte 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser. Andererseits 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zum Verschwinden gebracht wurde.

Zur Feststellung des Titers dieser beiden Lösungen wurden $2 \cdot 5 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ genau abgewogen und in 1 l Wasser gelöst; 1 cm^3 der erhaltenen Lösung enthielt demnach $0 \cdot 0025 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, entsprechend $0 \cdot 00646 \text{ g}$ Jod und $0 \cdot 000406 \text{ g}$ Sauerstoff. 10 cm^3 dieser Lösung wurden in eine circa 350 cm^3 fassende Stöpsel- flasche gebracht, 10 cm^3 Schwefelsäure (1:3) und 5 cm^3 Jod- kaliumlösung (1:10) zugethan, $\frac{1}{4}$ Stunde lang verschlossen stehen gelassen, nunmehr $\frac{3}{4}$ voll gefüllt und obige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 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 abge- zogen von dem Volum der zugesetzten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, um die wirklich verbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu erfahren. In drei Versuchen wurden verbraucht: $12 \cdot 43$, $12 \cdot 48$ und $12 \cdot 48 \text{ cm}^3$, im Mittel $12 \cdot 46 \text{ cm}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daraus ergibt sich, dass einem cm^3 der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, sowie auch der Jodlösung $0 \cdot 000326 \text{ g}$ Sauerstoff entspricht. — Die $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung wurde an Bord mitgenommen, um mit ihr die beiden anderen Titer- flüssigkeiten auf eine eventuelle Änderung des Titers prüfen zu können.

Zur Controle waren $0 \cdot 0646 \text{ g}$ Jod (so viel als den 10 cm^3 der obigen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung entspricht) abgewogen, in JK- Lösung gelöst und mit obiger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zusammen- gebracht worden; es wurden $12 \cdot 3 \text{ cm}^3$ der letzteren Lösung verbraucht. Nach diesem Versuche kommen auf 1 cm^3 der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung $0 \cdot 000330 \text{ g}$ Sauerstoff.

Zur Ausrechnung des Sauerstoffgehaltes des Meerwassers wurde das Mittel aus den beiden Versuchen verwendet, nämlich $0 \cdot 000328 \text{ g}$ oder $0 \cdot 23 \text{ cm}^3$ Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck (als einem cm^3 der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprechend).

Bei der Sauerstofftitration, sowie bei den übrigen Titra- tionen dünkte es mir verlässlicher, auf das Auftreten einer Färbung als auf das Verschwinden einer solchen hinzuarbeiten. Es wurde daher zuerst mit überschüssiger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -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 10 cm^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 kohlensäurefreie Luft, sowie auch das in einer 300 cm^3 -Pipette abgemessene Meerwasser eintreten lassen konnte. Das obere Ende des Liebig'schen Kühlers war mit einer etwas

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.)

nach abwärts führenden Glasröhre verbunden, die zu unterst einen Kautschukstopfen von circa 2 *cm* Durchmesser trug. An demselben konnte ein vorstossartiges, circa 7 *cm* langes Glasrohr angesteckt werden, welches sich unten verengte und mittelst eines circa 8 *cm* langen Kautschukschlauches in Verbindung stand mit einem starkwandigem Geissler'schen Kugelapparate, in dem 20 *cm*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 viermal durch das Barytwasser glucksen 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 6 *l* 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 Kugelapparat 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 6 *cm* Durchmesser führt, dessen Inneres durch ein kleines Loch mit der freien Luft in Verbindung steht. Am anderen Ende des Kugelapparates 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 titirende Barytwasser zum Zwecke des Mischens beliebig im Kugelapparat und im vorstossartigen Glasrohr hin- und herleiten, 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 Phenolphthaleïn angewandt, das in der titrirten Salzsäure gelöst war. Nachdem beim Zufließenlassen der titrirten Salzsäure zu dem im Kugelapparat befindlichen Barytwasser die zuerst aufgetretene Rothfärbung wieder verschwunden war, wurde mit titrirtem Barytwasser bis zur schwachen Röthung zurücktitirt. Zu dem Behufe trug auch die Barytwasser-Bürette einen doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen mit Natronkalkrohr und durchlöcherter Kautschukballen, so dass nach Anstecken des vorstossartigen Glasrohres an diesen Kautschukstopfen auch das Zurücktitiren im Geissler'schen Kugelapparat vorgenommen werden konnte.

So erfuhr man, wie viel Cubikcentimeter des titrirten Barytwassers durch die gesammte Kohlensäure der 300 *cm*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 31·5 *g* Ätzbaryt in 1 *l* Wasser bereitet worden. Die Salzsäure war derart hergestellt, dass ein Volum von ihr genau das gleiche Volum des Barytwassers

neutralisirte. Zur Titerstellung waren 50 cm^3 der Salzsäure mit Silberlösung gefällt worden; es ergaben sich 1.1472 g AgCl . 1 cm^3 Salzsäure enthält also 0.005836 g ClH , entsprechend 0.00352 g oder 1.79 cm^3 CO_2 bei 0° und 760 mm Druck. Ebensoviele CO_2 wurde durch einen Cubikcentimeter Barytwasser absorbiert.

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

Zur Bestimmung des Ammoniak wurden 40 cm^3 Meerwasser mit etwas Magnesia an einem Liebig'schen Kühler zu $\frac{1}{4}$ abdestillirt; zu dem, in einer Eprouvette mit 10 cm^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 10 cm^3 -Marke wechselnde Mengen einer titrirten Salmiaklösung aus einer in $\frac{1}{100}$ getheilten 1 cm -Pipette brachte, bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnte und mit $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ Nessler'schem Reagens versetzte; dort wo die gleiche Gelbfärbung auftrat wie beim Meerwasser-versuch 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 KMnO_4 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 Kölbchen 10 Minuten lang von Wasserdampf umspült gehalten. Nach dem Erkalten auf circa 50° wurden 10 cm^3 einer der KMnO_4 -Lösung gleichwerthigen Oxalsäure und 5 cm^3 Schwefelsäure (1:3) zugegeben, worauf sich die Flüssigkeit entfärbte, indem dasjenige übermangansaurer 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 KMnO_4 -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 $1\frac{1}{2}\text{ l}$ 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 1 l 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 »gas-

förmigen 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 1 l 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.

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 absperret. 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

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 spezifische Gewicht des Meerwassers ergab. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde mit Silbernitrat gefällt und der aus viel Chlorsilber und 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 $\frac{1}{4}\text{ l}$ 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,

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 Grundtheilchen nicht mit Sicherheit zu erwarten war.

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 1000 g Meerwasser enthalten ist.

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

Zur Ausführung dieser Brombestimmung wurde $\frac{1}{2}$ l Meerwasser gewogen und bis auf 200 cm^3 abdestillirt. Von diesen 200 cm^3 wurden nacheinander je 50 cm^3 mit 15 cm^3 einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium (1:10) und mit 5 cm^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 50 cm^3 verdünnt, nach dem Zusatz von 15 cm^3 der H_2SO_4 -Lösung und von 5 cm^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 Absorptions-

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

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

rohres 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-Dittmar¹ 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 100 cm^3 einer angesäuerten Silberlösung (im Liter 17 g AgNO_3 und 20 cm^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 100 cm^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.

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 g $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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

¹ Voyage of H. M. S. »Challenger«, Physics and Chemistry, I, 89. (1884.)

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 Cubikcentimeter enthielt, in einer Platinschale am Wasserbad eingedampft, dann von überschüssiger 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 (1 g Platin enthaltend) versetzt, am Wasserbad bis fast zur Trockene abgedampft, erkalten gelassen, zuerst mit 10 cm^3 Alkohol, dann mit 5 cm^3 Äther verrieben und über Nacht wohlbedeckt stehen gelassen wurde; hiernach 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 Trichter gestülpt ist, $\frac{1}{4}$ Stunde lang in einem Strom von Wasserstoffgas, das durch das Trichterrohr 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; andererseits zieht der getrocknete Salzrückstand mit grosser Begierde wieder Wasser aus der Luft an. Ich entschloss mich, die Gesammtmenge der Salze nach H. Tornøe² in der Art zu bestimmen, dass der Abdampfungsrückstand eines bestimmten Gewichtes Meerwasser (100 cm^3) in einem grossen Porzellantiegel bei aufgelegtem Deckel durch 5 Minuten mit einfacher Bunsen-Flamme geglüht, dann aber nicht bloss gewogen, sondern auch — durch Auflösen in titrirter Schwefelsäure (1 $cm^3 = 0.00872$ g H_2SO_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 $MgCl_2 - MgO$ zum Gewichte des Glührückstandes hinzuaddirt.

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.)

Die erste der folgenden Tabellen bringt neben den auf 1 l, respective auf 1000 g 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 Orientirung.

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.

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).

Einer Anregung C. v. Than's¹ 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 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 Ver gleiche 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.

¹ 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.