

Aus den
Berichten der Commission für Erforschung
des östlichen Mittelmeeres.

Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer

von

Dr. Konrad Natterer.

III. Reise S. M. Schiffes „Pola“ im Jahre 1892.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Mit 1 Karte.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Die Aufgabe der vorjährigen Reise des Kriegsschiffes »Pola« war die Erforschung des östlichsten, zwischen Kleinasien, Syrien und dem Nildelta gelegenen Theiles des mittelländischen Meeres.

Einer chemischen Untersuchung wurden Wasser- und Grundproben unterzogen. Die diesbezüglichen Versuche habe ich wieder theils in dem auf dem Expeditionsschiff errichteten Laboratorium, theils in Wien vorgenommen.

Die angewandten analytischen Methoden waren fast durchwegs die gleichen wie bei der Aufarbeitung des in den beiden Vorjahren gesammelten Materiales, und verweise ich betreffs derselben auf meine beiden ersten Abhandlungen über das mehr centrale Gebiet des östlichen Mittelmeeres.¹

Die ausgeführten chemischen Analysen habe ich wieder in Tabellen eingereiht, und zwar einerseits unter Angabe der Sammelstellen der einzelnen Wasser- und Grundproben,

¹ Denkschriften LIX., Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres, III und IV. — Auch erschienen in den Monatsheften für Chemie XIII, 873 und 897 (1892).

hierbei mittelst der Stationsnummern auf die angeheftete Kartenskizze verweisend, anderseits mit dem Bestreben ihre chemische Zusammensetzung in übersichtlicher Weise zum Ausdruck zu bringen.

Die Tabellen II, III und VIII zeigen den zur chemischen Untersuchung eingeschlagenen Weg an und enthalten die dabei gewonnenen entweder cm^3 oder g ausdrückenden Originalzahlen.

Zu den Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Meerwasserproben diente dasselbe, mit eingeschliffenem Thermometer versehene Pyknometer wie in den beiden Vorjahren. Bei $17.5^\circ C.$ fasste es $36.6698 g$ destillirtes Wasser.

Die Pyknometerwägungen sowohl als überhaupt alle Meerwasserwägungen wurden selbstverständlich auf den luftleeren Raum bezogen.

Zur Bestimmung des, sich nach den vorjährigen Untersuchungen an der afrikanischen Küste so auffallend vermin-dernden Broms wurde diesmal immer die im ersten Jahre nur einige Male zur Controle benützte Fehling-Dittmar'sche Methode angewandt, nach welcher in dem filtrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Meerwasser durch eine zur vollständigen Fällung des Chlor unzureichende, zur vollständigen Fällung des Brom aber genügende Menge von salpetersaurem Silber ein Niederschlag bewirkt wird, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen im Chlorstrom einen durch seinen Gehalt an Brom bedingten Gewichtsverlust erleidet.

Sowie im vorigen Jahre, suchte ich die Summe der im Meerwasser enthaltenen Salze durch Wägen des drei Stunden lang auf 175° erhitzten Abdampfungsrückstandes einer bestimmten Menge Meerwasser zu erfahren. Wurden zur Controle des so direct erhaltenen Werthes alle einzelnen Mineralbestandtheile des Meerwassers bestimmt und dann summirt, so ergab sich im letzteren Falle — sowie im vorigen Jahre — wieder ein mehr oder weniger bedeutender Fehlbetrag.

Im Verfolg des in meiner zweiten Abhandlung ausgesprochenen Gedankens, dass es sich hiebei um wechselnde Mengen von im Meerwasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Substanzen handeln möge, trachtete ich derselben habhaft zu werden.

Vorversuche zeigten die Möglichkeit, durch geeignete Fällungs- oder Lösungsmittel aus dem Meerwasser selbst oder aus seinem Abdampfungsrückstand Substanzen zu erhalten, welche beim Erhitzen verkohlen und brenzlich riechende Dämpfe entwickeln, jedoch auch die Schwierigkeit, diese Substanzen vollständig abzuscheiden, und die bei den verschiedenen Abscheidungsarten gewonnenen, sichtlich verschiedenen, immer amorphen Substanzen zu charakterisiren. Diese Substanzen rühren jedenfalls daher, dass Eiweiss, Fette und Kohlenhydrate der Weichtheile von Pflanzen und Thieren unter dem Einfluss des alkalisch reagirenden Meerwassers und dem des darin gelösten Sauerstoffes Zersetzungen erlitten haben, bei welchen in Wasser lösliche Producte entstanden.

Zu einer diesbezüglichen vergleichenden Untersuchung von zehn, theils in einer Tiefe von 50 *m*, theils knapp ober dem Meeresgrund geschöpften, theils mittelst der von Beiknap her rührenden Lothvorrichtung aus dem Meeresgrunde selbst gehalten, von den festen Grundproben abfiltrirten Wasserproben wandte ich folgende, auf die annähernde Gewichtsbestimmung des in vorwiegender Menge dem Meerwasser eigenen Theiles organischer Substanzen abzielende Methode an.

Durchschnittlich 2 *l* Meerwasser wurden auf $\frac{1}{4}$ Volum eingekocht, der Rückstand zur Fällung von Calcium und Magnesium noch heiss mit einer heiss gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natrium (auf 1 *l* Meerwasser 30 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) versetzt, dann in einer Schale auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft, mit Alkohol angerührt, filtrirt. Das alkoholische Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand mit Alkohol verrieben, filtrirt; das Filtrat wieder abgedampft, der immer noch vorwiegend aus anorganischem Salz (zumeist Chlornatrium) bestehende Rückstand bei 100° getrocknet, rasch in eine tarirte, trockene Eprouvette übertragen, darin gewogen, dann über freiem Feuer erhitzt. In wechselnder Stärke trat immer ein deutlicher Akroleïngeruch auf, wie er überhitzten Fett- und Glycerindämpfen eigen ist. Der Salzurückstand und der schwerstflüchtige Theil des immer nur geringen Destillates verkohlten bei noch stärkerem Erhitzen. Um die so abgeschiedene Kohle wegzubrennen, und um über-

haupt nur das Anorganische zurückzuhalten, wurde die ganze Eprouvette bis zum beginnenden Erweichen des Glases erhitzt, dann erkalten gelassen und wieder gewogen. Auf 1 l Meerwasser bezogen, ergaben sich so die folgenden wechselnden Mengen organischer Substanz.

Ein 50 *m* Wasser von Stationsnummer 231 (südlich von Cypern) gab 0·02 *g* solches »Organisches«, ein 50 *m* Wasser von Stationsnummer 255 (westl. von Cypern) und ein ebenfalls in der Tiefe von 50 *m* geschöpftes Wasser von Stationsnummer 274 (bei der Südwest-Ecke von Kleinasien) gaben je 0·01 *g* »Organisches«.

Eine Mischung von knapp über dem Meeresboden geschöpften Wasserproben von acht Stellen zwischen Stationsnummer 209 (nördlich von Port Said) und 238 (südlich von der Nordost-Ecke Cyperns) und eine ebensolche von sieben Stellen an der Südküste von Kleinasien, zumeist aus dem Canal von Cypern, gaben je 0·01 *g* »Organisches«.

Eine Lothwassermischung von den Stationsnummern 167, 170 und 173 (im Süden von Griechenland) gab — immer auf 1 l bezogen — 0·04 *g* »Organisches«.

Eine Lothwassermischung von den Stationsnummern 209, 212, 215 und 217 (vor Palästina) gab 0·05 *g*, eine ebensolche Mischung von den Stationsnummern 231 und 236 (im Südosten von Cypern) 0·03 *g* »Organisches«.

Von sieben Stellen des Meeresgrundes in dem Canal zwischen Kleinasien und Cypern mit dem Loth emporgeholtes Wasser lieferte 0·01 *g*, während die Lothwassermischung von sieben Stationen südlich von Lykien gar nur 0·005 *g* in Wasser und Alkohol lösliches, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, beim starken Erhitzen Akroleïngeruch aufweisendes »Organisches« ergab.

Ich bemühte mich nun, eine grössere Menge dieser organischen Substanz zu gewinnen, und zog hierzu von allen drei Reisen S. M. Schiffes »Pola« im östlichen Mittelmeer herführende Wasserproben heran, mich jedoch auf die an der Meeresoberfläche oder knapp darunter (bis 50 *m* Tiefe) geschöpften beschränkend. Einerseits hatte die Umständlichkeit, grösseren Tiefen Wasser zu entnehmen, auf allen Beobach-

tungspunkten des Expeditionsschiffes zur vorwiegenden Berücksichtigung der obersten Meeresschichten genöthigt, anderseits wollte ich die geringen, bei den bereits ausgeführten chemischen Analysen erübrigten Reste der am Meeresgrund oder in, 50 *m* unter der Meeresoberfläche überschreitenden Zwischentiefen gesammelten Wasserproben, von welchen ersteren überdies zufällig eine — wegen Anhäufung grösserer Mengen verwesender Thier- oder Pflanzenleichen auf dem Meeresgrund — besonders reich an organischen Substanzen sein konnte, dem an der Oberfläche oder knapp darunter geschöpften Wasser nicht beimischen.

Wie arm die obersten Schichten des Meeres an gelöster organischer Substanz der obigen Art sind, zeigte eine Mischung von auf der vorjährigen Überfahrt von Kreta nach Alexandrien gesammelten Wasserproben, welche im Liter nur 0·002 *g* davon enthielt.

Es wurden 200 *l*, sich über das ganze bisher von S. M. Schiff »Pola« untersuchte östliche Mittelmeer vertheilenden, zumeist der Oberfläche und 5 oder 10 *m* Tiefe entnommenen Meerwassers partienweise in Glaskolben auf ein kleines Volum eingekocht, der Rückstand wieder mit phosphorsaurem Natrium gefällt, dann jedoch ohne weiter abzdampfen, filtrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Das klare, ein wenig phosphorsaures Magnesium MgHPO_4 in Lösung haltende Filtrat wurde bei vorgelegtem Kühler weiter eingekocht. Beim Heisswerden liess dieses Filtrat einen Niederschlag von neutralem phosphorsaurer Magnesium $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ herausfallen, indem gleichzeitig die Flüssigkeit wegen der Bildung von zweifach saurem Salz $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2$ stark sauer wurde. Beim Destilliren ging mit den Wasserdämpfen in ganz geringer Menge eine Substanz über, welche auf dem Wasser der nach Art der Florentinerflaschen eingerichteten Vorlage in kleinen, weissen, geruchlosen, sich mit Wasser nicht benetzenden, fettigen, festen Theilchen aufschwamm.

Diese Substanz, von welcher nur wenige Centigramme erhalten wurden, besass noch folgende Eigenschaften: an freier Luft erhitzt, verbrannte sie mit Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; in einem engen, einerseits offenen

Röhrchen erhitzt, entwickelte sie Dämpfe von dem Geruch überhitzter Palmitin- und Stearinsäure. Im Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes erhitzt, begann die Substanz bei 62° , dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure, zu erweichen, wurde auffallend weicher, unter fortschreitendem Schwinden der weissen, festen Theilchen bei 69° , dem Schmelzpunkt der Stearinsäure, war jedoch erst bei 85° fast ganz, bei 98° ganz geschmolzen.

Ich glaube die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass die dem Verwesungsprocess den stärksten Widerstand leistenden Fette der abgestorbenen Meeresbewohner durch das alkalisch reagirende Meerwasser verseift werden, wobei sowohl das Glycerin, als auch die Fettsäuren in Lösung gehen, letztere in Form von Salzen, wobei die sonstige Unlöslichkeit dieser fettsauren Kalksalze durch die Gegenwart der grossen Salzmenngen des Meerwassers bis zu einem gewissen Grade aufgehoben wird. Von einem wechselnden Gehalt an solchen fettsauren Salzen stammt vielleicht das in verschiedenen Meeresgebieten verschieden starke Schäumen des Meerwassers bei Seegang, in der Brandung oder in Berührung mit sich rasch darauf bewegendem festen Körpern.

Sobald die obige kochende Flüssigkeit wegen der zunehmenden Salzabscheidung allzusehr zu stossen begann, unterbrach ich die Destillation und liess den Rückstand in einer Porzellanschale weiter eindampfen, nicht ohne wiederholt von ausgeschiedenem Salz zu filtriren, dabei das Salz mit etwas Alkohol nachwaschend. Zuletzt wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, filtrirt; zur möglichst vollständigen Entfernung des Salzes wurde das alkoholische Filtrat abgedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet, mit Alkohol verrieben und neuerdings filtrirt. Die so erhaltene alkoholische Lösung hinterliess beim Verjagen des Alkohols nur wenige Decigramme einer schwach bräunlichen, syrupdicken Flüssigkeit, zumeist aufgesaugt von den darin liegenden kleinen Salzkristallen. Diese Flüssigkeit erwies sich beim Erhitzen mit Natrium und darauf folgendem Prüfen auf eventuell gebildetes Cyannatrium als stickstofffrei. So wie bei den entsprechenden organischen

Substanzen der oben beschriebenen vergleichenden Gewichtsbestimmungen trat beim Erhitzen für sich (zugleich mit dem darin enthaltenen Salz) Akroleïngeruch auf. Die kleine noch übrige Menge der Substanz wurde auf den Grund einer trockenen, etwas dickwandigen Eprouvette gebracht, darin längere Zeit auf 100° erhitzt, um das von der syrupösen Flüssigkeit beim Stehen an der Luft angezogene Wasser zu entfernen. Nachdem dann in der Eprouvette mittelst einer Wasser-Luftpumpe ein nahezu luftleerer Raum geschaffen worden war, wurde die Substanz stärker erhitzt, wobei ein nur wenige Centigramme betragendes, dickes, fast farbloses Destillat von ganz schwachem brenzlichen Geruch und Geschmack (unreines Glycerin?) auftrat.

Nach einer alten, durch Laboratoriumsversuche Engler's¹ und durch Beobachtungen von Fraas, Figari und neuerdings von Sickenberger in einigen Buchten des Rothen Meeres² sehr wahrscheinlich gemachten Vorstellung entsteht Petroleum bei langem Lagern von Fetten, mit oder ohne Berührung mit Meerwasser und bei höherer Temperatur, in starker Sonnenwärme, unter dem Einfluss der Erdwärme und vielleicht auch unter dem Einfluss jener Wärme, welche bei der Verwesung der zugleich mit den Fetten abgelagerten, leichter zersetzlichen organischen Substanzen frei wird, und zwar in der Art, dass entweder die Fette direct, oder ihre Verseifungsproducte (Glycerin und Fett- und Ölsäuren) unter Abspaltung von Wasser und vielleicht auch von Kohlensäure Kohlenwasserstoffe geben.

Im Zusammenhalt mit dieser Vorstellung lässt die sich aus dem Obigen ergebende Gegenwart von Verseifungsproducten der Fette im Meerwasser vermuthen, dass es an solchen Stellen des Meeresgrundes, an welchen sich so grosse Mengen von fettreichen Thier- und Pflanzenresten befinden, dass das Meerwasser nicht im Stande ist, alles Fett zu verseifen und in gelöstem Zustande wegzuführen, zur Petroleumbildung kommen mag.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XXI, S. 1816. (1888.)

² Chemiker-Zeitung, XV, S. 1582. (1891.)

In der That besass das vom Meeresgrund emporgeholt Wasser einige Male deutlichen Petroleumgeruch.

Bei dem zwischen den beiden Ventilen der hohlen Lothvorrichtung aufgenommenen Gemenge von fester Grundprobe (mehr oder weniger zähem, lehmartigem Schlamm) und Wasser war dies der Fall auf den Stationsnummern 231, 232, 236, 237 und 240, die vier ersteren Stationsnummern südöstlich und östlich von Cypren, die letzte wenige Seemeilen nordwestlich von Cap Andrea, der Nordost-Ecke Cyprens. Die jedenfalls nur in ganz geringer Menge vorhandenen petroleumartigen Kohlenwasserstoffe waren im Wasser gelöst, was sich daraus ergab, dass das vom Schlamm abfiltrirte Wasser denselben Geruch besass, während der Schlamm bei nachträglichem Auswaschen mit gewöhnlichem Meerwasser den Geruch verlor.

Bloss in den noch unbekanntem tieferen Lagen des Meeresgrundes, welche der Auslaugung durch das frei bewegliche Meerwasser entzogen sind, kann das gebildete Petroleum erhalten bleiben. Das mit einer 27 *kg* wiegenden Eisenkugel beschwerte Lothrohr konnte natürlich nur in die oberste Schicht des Meeresgrundes eindringen, aus welcher das Petroleum wegen seines geringen specifischen Gewichtes an der Wassergrenze emporsteigen muss.

An drei Stellen, nämlich auf den Stationsnummern 231, 232 und 240, wies nicht nur der Lothinhalt, sondern auch das mittelst des Sigsbee'schen Apparates knapp ober dem Meeresgrund geschöpfte Wasser Petroleumgeruch auf.

Sowohl die nach Petroleum riechenden Wasserproben, als auch die auf Stationsnummer 250 vor dem Cap Anamur an der Südküste von Kleinasien knapp ober dem Meeresgrund geschöpfte, nach faulen Fischen riechende, waren nach mehrmonatlichem Aufbewahren in gut verschlossenen Glasflaschen geruchlos. Dies und die enge Begrenzung der petroleumhaltigen, von Meeresströmungen durchspülten Tiefe weisen auf eine bedeutende selbstreinigende Kraft des Meerwassers hin.

Um auf die früher erwähnte Gewichts-differenz zwischen dem bei 175° getrockneten Abdampfungsrückstand des Meerwassers und dem durch Summiren der Einzelbestimmungen berechneten anorganischen Gesamtsalz zurückzukommen, so

ist dieselbe in der That auf die im Meerwasser enthaltenen nicht flüchtigen organischen Substanzen zurückzuführen und kann ein Mass abgeben für die Menge derselben, jedoch mit der Einschränkung, dass gewiss der grösste Theil des Differenzbetrages auf Rechnung des mit grosser Zähigkeit vom Abdampfungsrückstande festgehaltenen Wassers zu schieben ist.

Bei dem zur Untersuchung der Wasserproben des ersten Expeditionsjahres gewählten Verfahren (nämlich Wägen des schwach geglühten Abdampfungsrückstandes unter Anbringung einer von Fall zu Fall festgestellten Correctur für das dabei gebildete Magnesiumoxyd) hatten sich immer nur ganz unbedeutende Differenzen zwischen dem direct gefundenen und dem durch Summiren der Einzelbestimmungen berechneten Gesamtsalz ergeben. Bei dem 5 Minuten anhaltenden schwachen Glühen im zugedeckten Porzellantiegel musste eben der Abdampfungsrückstand das Wasser ganz, die organische Substanz fast ganz an die Atmosphäre abgeben.

Das im vorigen Jahre und heuer gewählte Verfahren (Wägen des durch drei Stunden auf 175° erhitzten Abdampfungsrückstandes) ist mit der Gefahr verbunden, dass etwas Wasser zurückgehalten wird; besonders gilt dies von dem im Abdampfungsrückstand enthaltenen schwefelsauren Magnesium, welches sein letztes Molekül Krystallwasser so schwer abgibt. Der bei 175° getrocknete und gewogene Abdampfungsrückstand lieferte in der That, rasch in eine trockene Eprouvette übertragen und darin stark erhitzt, immer Wasser (zugleich mit Chlorwasserstoff). Doch war es einerseits fraglich, inwieweit dieses Wasser von dem bei dem starken Erhitzen eingetretenen Zerfall der organischen Substanzen herrührt, anderseits konnte ein eben solcher, zum Theil auf Oxydation beruhender Zerfall auch schon bei sehr langem Erhitzen auf $175\text{--}180^{\circ}$, der Maximaltemperatur, bis zu welcher das Gemenge von Chlornatrium und Chlormagnesium erhitzt werden kann, ohne Magnesiumoxyd zu bilden, stattfinden.

Der bei 175° getrocknete Abdampfungsrückstand des Meerwassers war nur zum Theil krystallinisch. In einem bei den einzelnen Wasserproben verschiedenen Grade sah er, besonders am Rande der Schale, amorph, zusammengebacken

und schaumig aus.¹ Diese Oberflächenverringerung des zu trocknenden Salzgemisches konnte der Wasserabgabe hinderlich sein. Desshalb zerrieb ich die bereits durch drei Stunden auf 175° erhitzten und gewogenen Abdampfungsrückstände von sechs Wasserproben mit einem kleinen Glaspistill zu einem feinen Pulver, wobei sich die einzelnen Rückstände als verschieden hart erwiesen; dann wurde neuerdings durch drei Stunden auf 175° erhitzt und gewogen.

Es geschah dies mit den Wasserproben Nummern² 166 (Oberflächenwasser von der Stationsnummer 188, NNO von Alexandrien), 176 (gleich nach der Ausfahrt aus dem Hafen von Port-Saïd geschöpftes Oberflächenwasser), 188 (in der Tiefe von 1000 *m* geschöpftes Wasser von Stationsnummer 220, vor Palästina), 194 (Oberflächenwasser von Stationsnummer 225, vor Beyrut), 211 (Oberflächenwasser von Stationsnummer 248, an der Nordküste von Cypern), 226 (1000 *m* Wasser von Stationsnummer 272, bei der Südwest-Ecke von Kleinasien).

Nach dem ersten dreistündigen Erhitzen auf 175° zeigten sich von den sechs Abdampfungsrückständen diejenigen von den Wasserproben 194 und 211 am wenigsten amorph (zusammengebacken und schaumig) und liessen sich am leichtesten pulvern.

Die Gewichtsunterschiede zwischen den, drei Stunden lang auf 175° erhitzten Abdampfungsrückständen und den durch Summieren der Einzelbestimmungen berechneten Gesamtsalzen waren in diesen sechs Fällen, bezogen auf 1000 *g* Meerwasser: 1·339, 1·265, 1·473, 1·495, 1·478 und 1·967 *g*. Nach dem Zerreiben der Trockenrückstände und neuerlichem dreistündigen Erhitzen auf 175° hatten sich diese Zahlen verringert zu den Werthen: 0·480, 0·408, 0·198, 0·719, 0·466 und 0·687.

¹ Köttstorfer führt in Bezug auf die Adria an, dass durch drei Stunden auf 180° erhitzte Trockenrückstände von Oberflächenwasser mehr amorph, solche von Wasserproben aus tieferen Schichten deutlich krystallinisch waren. (Bericht an die königl. ungarische Seebehörde in Fiume über die an Bord der Dampfyacht »Deli« durchgeführten physikalischen Untersuchungen im Adriatischen Meere. Fiume 1878.)

² Siehe die angehefteten Tabellen, besonders die Tabelle V/2.

Während die bei der Division der auf 1000 Gewichtstheile Wasser bezogenen Trockenrückstände durch die specifischen Gewichte der Meerwasserproben weniger Eins erhaltenen Coëfficienten nach dem ersten dreistündigen Erhitzen auf 175° 1355, 1364, 1376, 1357, 1360 und 1376 waren, ergaben sich dafür nach dem Zerreiben und neuerlichen Erhitzen die Zahlen: 1326, 1325, 1333, 1331, 1326 und 1332. Die bei der Division der mittelst Summirens der Einzelbestimmungen erhaltenen Gesamtsalze durch die um 1 verminderten specifischen Gewichte herauskommenden Coëfficienten waren: 1310, 1307, 1326, 1307, 1311 und 1309. — In den Océanen und in der Adria hatten sich für diese, das Verhältniss zwischen specifischem Gewicht und Salzgehalt anzeigenden Coëfficienten Zahlen ergeben, die um 1310 nur ganz unbedeutend (nur um Einheiten) schwanken.

Nach dem zweiten dreistündigen Erhitzen auf 175° zeigten sich die gepulvert gewesenen Salzmassen körnig, waren also wieder zusammengebacken. Nach dem Wägen wurden sie rasch in eine trockene Eprouvette übertragen und darin stark erhitzt; es schlug sich wieder, wenn auch in schwächerem Grade, sowie bei dem in anderen Fällen vorgenommenen Erhitzen von nur einmal (durch 3 Stunden) getrockneten Abdampfungsrückständen im kalten Theile der Eprouvette salzsäurehaltiges Wasser nieder; neben dem Chlorwasserstoff trat noch ein anderer scharf riechender Körper, vermuthlich Akroleïn, auf.

Bei den oben beschriebenen Versuchen konnten nur ganz geringe Mengen von organischen Substanzen gefunden werden. Gleichwohl glaube ich, dass sie bei den Bestimmungen der Trockenrückstände von Meerwasserproben eine bedeutende Rolle zu spielen im Stande waren, dadurch, dass sie — entweder an sich flüssig oder beim Erhitzen sich verflüssigend — in diesen Trockenrückständen die anorganischen Salze derart einhüllten, dass dieselben ihr Krystallwasser nur unvollständig an die Atmosphäre abgeben konnten.

Sowie in den beiden früheren Jahren, habe ich auch diesmal in keiner Wasserprobe freie Kohlensäure gefunden, auch nicht in dem den schlammigen Meeresgrund durchsetzenden

Wasser. In letzterem zeigte Phenolphthaleïn wieder eine etwas schwächere alkalische Reaction an, offenbar wegen etwas grösseren darin enthaltenen Mengen halb gebundener Kohlensäure, beziehungsweise wegen unbedeutender Verringerung der ganz gebundenen Kohlensäure.

Damit, dass nirgends freie Kohlensäure gefunden wurde, stimmt überein, dass die im Grundschlamm in wechselnden Mengen vorhandenen kleinen Muscheln immer vollkommen scharfe Kanten und dünne Spitzen aufwiesen, überhaupt nicht vom Meerwasser corrodirt waren.¹

Andererseits kann mit voller Sicherheit behauptet werden, dass durch Oxydation der auf dem Meeresgrunde und darunter befindlichen thierischen und pflanzlichen Reste ziemlich bedeutende Mengen von Kohlensäure entstehen.

Die Erklärung für das Fehlen freier Kohlensäure im Meeresgrunde ist darin zu suchen, dass — wie ich schon auf dem Grunde des jonischen Meeres beobachtet hatte — bei obiger Oxydation ausser Kohlensäure auch Ammoniak und zwar annähernd in äquivalenter Menge gebildet wird.

Der bei der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen auftretenden, mehr oder weniger der Zusammensetzung des kohlen-sauren Ammonium entsprechenden Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak bin ich geneigt, die grösste Rolle bei den im Meerwasser erfolgenden Fällungen zuzuschreiben, und zwar sowohl in Bezug auf die Abscheidung von geformtem kohlen-sauren Kalk und geformter Kieselsäure bei lebenden Organismen, als auch in Bezug auf die Bildung theils lehmartiger, theils steinartiger Niederschläge auf dem Meeresgrunde.²

Bei solchen Fällungen mineralischer Bestandtheile des Meerwassers kommt natürlich nicht die relative Menge der einzelnen im Meerwasser gelösten Salze, sondern nur die mehr

¹ Über die geringe Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes verschiedener Muschelgattungen in dem alkalisch reagirenden Meerwasser im Gegensatz zu der bedeutend grösseren im Süsswasser siehe: Thoulet, Comptes rendus CX, 652. (1890.)

² Den Grundstock unserer Kenntniss von Meeresablagerungen bildet das Werk: Report on Deep-Sea Deposits based on the Specimens collected during

oder weniger leichte Fällbarkeit derselben in Betracht. So kann es geschehen, dass im Meerwasser nur spurenweise vorhandene Substanzen sich gerade besonders reichlich abscheiden. Ferner können Nebenumstände die Fällungen beeinflussen, wie z. B. bei Eisenoxydul- und Mangansalzen die Gegenwart oder das Fehlen von freiem Sauerstoff. Vor Allem jedoch dürfte das Fällungsmittel in verschiedenen lebenden Organismen und in verschiedenen Lagerstätten verwesender Thiere und Pflanzen von einander abweichen. Es kann einerseits das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Ammoniak Schwankungen unterliegen, anderseits ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich Zwischenproducte der Oxydation organischer Substanzen mit betheiligen. In letzterer Beziehung denke ich an Oxalsäure und an stark reducirend wirkende organische Substanzen, welche Schwermetalle als solche oder als niedrige Oxyde (beide eventuell einer nachträglichen Änderung zugänglich) abzuscheiden vermögen. Auch die in der Zeiteinheit an dem Fällungsorte sich vorbeibewegende Wassermasse wird von grosser Bedeutung sein. Endlich können verschiedene Fällungen nach einander eintreten; z. B. könnte zuerst gefälltes Calciumcarbonat Anlass geben zur Fällung von basischen Salzen des Aluminiums und Eisenoxydes.

Dass neben derartigen chemischen Fällungen kohlen-sauren Kalkes, kieselsaurer Thonerde, freier Kieselsäure u. s. w. — wenigstens in den meisten Meerestheilen — der durch trübes Süsswasser oder durch die Brandung ins Meer getragene und sich langsam auf dem Meeresgrund absetzende Detritus der Festländer nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, ergibt sich aus Folgendem:

Vor Allem wurde — sowie in den Oceanen — in allen Tiefen des östlichen Mittelmeeres (natürlich mit Ausnahme der nächsten Umgebung von Flussmündungen) unmittelbar nach

the Voyage of H. M. S. »Challenger« in the years 1872 to 1876 by John Murray and Rev. A. F. Renard. London 1891.

Über die Rolle der Organismen bei den Meeresablagerungen handeln besonders die Seiten 26, 32, 175—183, 188—222 249—256, 277, 397 dieses Werkes.

dem Schöpfen klares, jedenfalls von suspendirten Mineralbestandtheilen freies Wasser gefunden.¹

Nach mehrmonatlichem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur hatten sich in einer Anzahl von Wasserproben geringe flockige, weissliche bis gelblich-röthliche Niederschläge gebildet, in welchen Calcium, Aluminium, Eisen, Kohlensäure und Kieselsäure nachgewiesen werden konnten.

Das Auftreten solcher Niederschläge habe ich bei den in den letzten drei Jahren ausgeführten Meerwasseranalysen wiederholt wahrgenommen. So in einer circa 30 Seemeilen nordwestlich von Alexandrien an der Meeresoberfläche geschöpften Wasserprobe, ferner in dem auf Stationsnummer 272 (im Süden von Makri in Kleinasien) aus einer Tiefe von 1000 *m* (bei 3590 *m* Meerestiefe) geförderten Wasser, endlich in knapp ober dem Meeresgrund geschöpften Wasserproben folgender Stationsnummern: 7 (südwestlich von Zante), 43 (bei dem Ras Hilil genannten Vorgebirge der afrikanischen Küste), 76 (»Pola«-Tiefe, südwestlich vom Peloponnes), 120 und 121 (an der afrikanischen Küste, westlich von Alexandrien).

In allen diesen Wasserproben hatten sich jedoch nur kaum wägbare Niederschläge gebildet — entsprechend den ganz geringen darin vorhanden gewesenen und der Oxydation verfallenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, neben deren rein chemischer Einflussnahme noch die während des Auf-

¹ Um bei den auf den »Pola«-Expeditionen mittelst des Sigsbee'schen Apparates knapp ober dem Meeresgrunde vorgenommenen Probenahmen klares Wasser zu bekommen, musste man das Aufstossen des Apparates auf dem Meeresgrunde, wodurch der dort gelagerte feine Schlamm aufgewühlt wird, vermeiden. Ich glaube, dass nur wegen Ausserachtlassung dieser Vorsicht bei den englischen »Porcupine«- und »Shearwater«-Expeditionen in den Jahren 1870 und 1871 im westlichen Mittelmeer, im südöstlichen Theil des Jonischen Meeres und in der Nähe des Golfes von Solum, an der Grenze von Egypten und Barka aus der untersten Meeresschicht trübes Wasser erhalten worden war. Diese vermeintliche Überladung mit suspendirten Mineraltheilchen schrieb W. B. Carpenter, der Oceanograph der Expeditionen, dem durch die Rhone und andere Flüsse ins Meer getragenen feinen Sand zu und hielt sie für die Ursache der im Vergleich zu den Oceanen auffallenden Thierarmuth der Tiefen des Mittelländischen Meeres. — Proceedings of the Royal Society of London, XIX, 146 ff. (1871) und XX, 535 ff. (1872).

bewahrens der Wasserproben stark wechselnde Temperatur in untergeordnetem Grade störend auf das in frisch geschöpftem Meerwasser herrschende Gleichgewicht der gelösten Salze eingewirkt haben mag.

Bedeutend mehr von diesen organischen Substanzen ist in den aus dem Meeresgrunde mittelst der Lothvorrichtung heraufgeholtten und von den festen Grundproben abfiltrirten Wässern vorhanden. In diesen sind wirklich öfters etwas grössere Mengen flockiger, ebenfalls Kalk, Thonerde, Eisen, Kohlensäure und Kieselsäure, vielleicht auch Spuren von Mangan enthaltender Niederschläge entstanden.

Es war dies bei folgenden Lothwässern der Fall: Bei dem einzigen, im ersten Expeditionsjahr nach Wien mitgenommenen Lothwasser, welches eine Mischung der auf den Stationsnummern 71, 69 und 66 (im Jonischen Meere) erhaltenen darstellte. Von den im Sommer 1891 gesammelten und nach Wien genommenen 39 Lothwasserproben schieden bei drei- bis fünfmonatlichem Liegen diejenigen der nachbenannten 10 Stationsnummern flockige Niederschläge ab: 73 (bei Cap Santa Maria di Leuca, Südostspitze von Italien), 76 und 77 (»Pola«-Tiefe), 92 und 98 (zwischen Kreta und Santorin), 108 (circa 2 Breitengrade nordnordwestlich von Alexandrien), 124 (vor dem Golf von Solum an der afrikanischen Küste), 130 (südlich von Kreta), 140 (bei Selino Castelli an der Südküste von Kreta) und 145 (südlich von Cerigo). Die entstandenen Niederschläge waren weisslich, enthielten nur Spuren von Eisen; bloss das auf Stationsnummer 140 aus einer Tiefe von 1290 *m* knapp unter Land mit dem Loth heraufgeholtte und von der aus grauem feinen Sand bestehenden Grundprobe abfiltrirte Wasser setzte einen gelblichen, ziemlich stark eisenhaltigen Niederschlag ab. — Von den fünf auf Mineralbestandtheile untersuchten Lothwässern der dritten Expedition schieden zwei Niederschläge ab, nämlich das von Stationsnummer 229 (zwischen Beyrut und der Südspitze von Cypern) und das von Stationsnummer 277 (zwischen Makri und Rhodus). Das von Stationsnummer 229 aus einer Tiefe von 2050 *m* stammende, von graubraunem Schlamm abfiltrirte Lothwasser schied von allen den stärksten Niederschlag ab. Es war ein flockiger,

schmutzig gelblich-röthlicher Niederschlag, der auf ein Filter gebracht, mit destillirtem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen wurde. Auf 1 l Wasser kamen 0·019 g geglühter Niederschlag.

Die Thatsache, dass sich aus dem Meerwasser an vielen Stellen des Meeres — theils durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren, theils von selbst, d. h. durch Wechselwirkung der im Meerwasser enthaltenen Substanzen — Mineralbestandtheile abscheiden, schliesst eine Sättigung des Meerwassers mit den betreffenden Mineralbestandtheilen aus und lässt unter Berücksichtigung der bis in die grössten Meerestiefen reichenden Strömungen mit Zuversicht erwarten, dass an solchen Stellen des Meeres, an welchen die chemischen Fällungsmittel fehlen, und an welchen dem Meerwasser eben dieselben Mineralbestandtheile zur Lösung dargeboten werden, diese Lösung wirklich erfolgen wird.

Solche Stellen sind wohl in erster Linie die Mündungen jener Flüsse und Ströme, welche zugleich mit Süsswasser feinvertheilte feste Gestein- und Mineralbestandtheile in das Meer tragen. Schon der Umstand, dass dieses trübe Wasser wegen seines geringen specifischen Gewichtes auf dem Meerwasser aufschwimmt, noch mehr aber vor den Mündungen herrschende Meeresströmungen werden sehr rasch die einzelnen festen Theilchen mit grossen Mengen Meerwasser zusammenbringen und je nach der Grösse der Theilchen und je nach der Löslichkeit der sie bildenden Substanzen mehr oder weniger rasch ihre Auflösung bewirken.

Wie gering die Menge suspendirter Stoffe speciell vor den Nilmündungen, selbst im Spätsommer, wo das Wasser der tropischen Regen aus dem centralen Afrika anlangt, ist, beweist die Untersuchung zweier im Osten der Nilmündungen, wohin alles Nilwasser sofort nach seinem Eintritt ins Meer durch die von Westen kommende Meeresströmung abgelenkt wird, geschöpfter Wasserproben.

Die eine war nach der Ausfahrt aus dem künstlichen Hafen von Port-Saïd (am Nordende des Suêz-Canales), und zwar unmittelbar nach Passirung des an der Westseite des zum Hafen führenden Fahrwassers zum Schutze gegen die

Versandung desselben errichteten Steindammes an der Meeresoberfläche geschöpft worden. Das schwach getrübtte Wasser — dessen natürlich erst nach der Filtration vorgenommene Analyse in den Tabellen als Nummer 176 angeführt ist — setzte bei mehrmonatlichem Liegen einen geringen feinflockigen, an verschiedenen Stellen hellgelblichen bis bräunlichen Niederschlag ab, der auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Es wurden auf 1 l Meerwasser $0\cdot0178\text{ g}$ gefunden. Nun wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag in einem Platintiegel schwach geglüht, wobei vorübergehende Verkohlung eintrat und — ebenfalls auf 1 l Wasser berechnet — $0\cdot0086\text{ g}$ zurückblieben, also bedeutend weniger als bei dem Niederschlag, welcher in dem vom Schlamme abfiltrirten Lothwasser der Stationsnummer 229 bei mehrmonatlichem Liegen erschienen war. Der Glührückstand des Bodensatzes aus dem Wasser vor Port-Said war stark eisenhaltig. Die beim Glühen dieses Bodensatzes eingetretene Gewichtsabnahme zeigt, dass beiläufig die Hälfte des Bodensatzes organischer Natur war. Es ist wahrscheinlich, dass sich die mineralischen und organischen suspendirten Theilchen wegen ihres verschiedenen specifischen Gewichtes und wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit im Meerwasser bald von einander getrennt hätten, wenn die vor Port-Said geschöpfte Wasserprobe der gegen Osten drängenden Meeresströmung überlassen geblieben wäre. Das flockige, an die Niederschläge aus den obigen, nach dem Schöpfen klaren Wasserproben erinnernde Aussehen dieses aus einem trüben Wasser abgeschiedenen Bodensatzes lässt vermuthen, dass dieser Bodensatz wenigstens zum Theile daher rührte, dass in dem vor Port-Said geschöpften Wasser durch bei der Oxydation von organischen Substanzen entstandenes Ammoniak, beziehungsweise Kohlendioxyd, während des Aufbewahrens Fällungen hervorgerufen worden sind, entweder von bereits während des Schöpfens gelösten Mineralbestandtheilen oder von solchen, welche während des Schöpfens in feinvertheiltem Zustande im Meerwasser schwebten, zuerst in Lösung gingen und bei der fortschreitenden, in den einzelnen Stadien Kohlensäure und Ammoniak in ungleichen Verhält-

nissen liefernden Oxydation von organischen Substanzen wieder herausfielen.

Eine an Nilwasser noch reichere trübe Wasserprobe habe ich an der sogenannten tanitischen Nilmündung, eine Reitstunde westlich von Port-Said am 7. September 1892 gegen Abend bei mässig starker Brandung des Meeres geschöpft. Diese tanitische Nilmündung ist eine Unterbrechung des schmalen Landstreifens zwischen dem Meere und dem, die kleinen östlichen Arme des Nil aufnehmenden Mensaleh-See. Während der Mensaleh-See nur geringe Mengen von Nilwasser aufnimmt, und diese jedenfalls unter Zurückhaltung eines Theiles der darin suspendirten festen Theilchen an das Meer abgibt, strömt an der Aussenseite jenes schmalen Landstreifens in einer nur wenige Seemeilen betragenden Breite das durch die Aufnahme des Wassers der Hauptmündungen des Nil bei Rosette und Damiette getrübe Meer vorbei, welchem demnach vergleichsweise bei Port-Said und bei der tanitischen Nilmündung Wasser entnommen worden ist.

Die chemische Analyse des filtrirten Meerwassers von der tanitischen Nilmündung ist in den Tabellen unter Nr. 175 angeführt. Das unfiltrirt aufgehobene Wasser hatte nach mehrmonatlichem Liegen einen zumeist sandigen, theilweise flockigen Bodensatz abgeschieden, welcher wieder auf ein Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Es kamen auf 1 l 0·0851 g. Beim Glühen in einem Platintiegel trat zuerst Schwarzfärbung (Verkohlung), dann stellenweises Verglimmen ein. Es blieben — ebenfalls auf 1 l Wasser berechnet — 0·0804 g. Dieser wie »Seesand« aussehende Glührückstand war stellenweise durch Eisenoxyd röthlich gefärbt und enthielt einige kleine Muschelreste. Offenbar waren diese letzteren, sowie auch die übrigen, die Hauptmasse ausmachenden grösseren Theilchen des sandigen Bodensatzes durch die an der Schöpfstelle herrschende Brandung vom Ufer losgelöst worden.

Nach der oben ausgesprochenen Vorstellung wird der durch Flüsse und Ströme in das Meer geführte ganz feine Schlamm nur zum geringsten Theil unmittelbar abgelagert, sondern geht zumeist erst in Lösung, dabei die ohnedies

schon gelöst vom Süßwasser mitgebrachten Mineralbestandtheile noch vermehrend und so lange gelöst bleibend, bis seine Atome an irgend einer nahen oder fernen Stelle des Meeres, zu welcher eine Strömung führt, und an welcher durch lebende Organismen oder durch Verwesungsproducte der abgestorbenen chemische Fällungen eingeleitet werden, in neuer Anordnung wieder zur Abscheidung kommen. Die Hauptrolle dürften dabei die in grossen Massen auftretenden niederen und kleinen Organismen spielen.

Eine solche Abscheidung von gelösten Mineralbestandtheilen aus dem Meerwasser führt zur Bildung von Korallenriffen und Korallenbänken, unterstützt die mechanische Wirkung der Ebbe und Fluth und der Brandung bei dem Aufbau der Dünen, erzeugt im offenen Meere, zumal in seinen obersten Schichten, die vielen Panzer, Skelette und Schalen von frei beweglichen Thieren und Pflanzen.

Diese anorganischen Theile der letzteren Organismen werden nach deren Absterben zugleich mit den der Verwesung anheimfallenden organischen Theilen oder im Falle der Trennung von einander je nach dem Verhältniss der beiderseitigen specifischen Gewichte zu Boden sinken, wobei es von dem Betrag der Meerestiefe und von dem Maasse, in welchem die einzelnen Theile von den horizontal oder in schwach geneigter Richtung verlaufenden Meeresströmungen fortgetragen werden, abhängt, ob sie vollkommen gelöst werden, oder ob sie früher oder später den Meeresgrund erreichen, wo sie der lösenden Kraft des Meerwassers in Folge von Einbettung ganz entzogen oder so weit vor ihr geschützt sind, dass sie ihrerseits entweder durch einfache Umsetzung ihrer anorganischen Verbindungen mit im Meerwasser gelösten Mineralbestandtheilen oder durch die Bildung neuer Fällungsmittel Niederschläge aus dem Meerwasser hervorrufen können.

Dort, wo sich immerfort neue Reste von Organismen aus den oberen Meeresschichten ablagern, wird diese Fällung zwischen den einzelnen abgelagerten und sich eben ablagernden, organischen und anorganischen, geformten und ungeformten Theilchen der Decke des Meeresgrundes stattfinden, kann also der Raum- und Zeitbegrenzung entsprechend nur zur Bildung

feiner amorpher Niederschläge führen, wobei jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass es an begünstigten Stellen zu grösseren, bei dem Fangen und Aufziehen im Schleppnetz, wegen des Drückens und Schiebens des in Hauptmenge darin enthaltenen muschlig-sandigen lehmartigen Schlammes die Form weicher Knollen annehmenden Anhäufungen von flockigen Niederschlägen und zur Neubildung kleiner Mengen krystallinischen Gesteines kommt. Hierbei wird es unter sonst gleichen Umständen von der relativen Schnelligkeit des Fällungsprocesses abhängen, ob sich plastische oder compacte Abscheidungen ergeben.

Dort, wo früher Ablagerung von Thier- und Pflanzenleichen stattgefunden hat, eine solche jetzt aber — wenigstens was die hier in erster Linie in Betracht kommenden, zahlreichen, kleinen und leichten Organismen betrifft — etwa durch eine darüber jetzt vorhandene stärkere Meeresströmung verhindert ist, oder sich (wegen der beim Zubodensinken vorausgegangenen Los- oder Auflösung der anorganischen Überreste) auf Zufuhr rein organischer Substanzen beschränkt, sind Verhältnisse zu erwarten, welche zur Bildung von Steinkrusten führen, und zwar zu um so härteren, je langsamer ihre Bildung erfolgt.

Derartige Steinkrusten wurden an einigen von S. M. Schiff »Pola« untersuchten Stellen des Meeresgrundes im östlichen Mittelmeer wirklich gefunden.

Es ist wahrscheinlich, dass an jenen Stellen des Meeresgrundes, auf welchen das Loth aufstiess, ohne eine Grundprobe zu fassen, und von welchen dann das mit einem schweren eisernen Rande versehene Schleppnetz zugleich mit dem die Tiefen des Mittelmeeres gewöhnlich allein bedeckenden, mit kleinen Muscheln untermischten lehmartigen Schlamm steinharte, auf der einen Seite graue, auf der anderen, sowie durch die ganze Masse hindurch hellgelbliche bis fast weisse, in der chemischen Zusammensetzung sich nur unwesentlich von dem durch Anrühren mit Wasser gewonnenen feinsten Theil des Schlammes unterscheidende Krusten heraufbrachte, das in einer früheren Periode durch Oxydation des stickstoffhaltigen Theiles abgelagerter thierischer und pflanzlicher Überreste entstandene Ammoniak, beziehungsweise kohlen-

saure Ammonium der tieferen Schichten des Meeresgrundes durch Diffusion an die Oberfläche des Meeresgrundes gelangt, daselbst mit dem freibeweglichen Meerwasser zusammentrifft und so über mehr oder weniger ausgedehnte Flächen hin die Bildung eines compacten, mehr oder weniger dicken, den vorhandenen Unebenheiten des Meeresgrundes angepassten, vorwiegend aus kohlensaurem Kalk, kieselsaurer Thonerde und freier Kieselsäure bestehenden Niederschlages in der Form eben jener Steinkrusten veranlasst.

Bei den mit dem Schleppnetz heraufgeholtten Stücken der auf dem Meeresgrund nur unter Anwendung eines starken Zuges in Brüche gegangenen Steinkrusten klebten auf der einen, der hellen Seite Klumpen von lehmartigem Schlamm, die bei mehrtägigem hohlen Liegen in warmem destillirten Wasser nicht abfielen, wohl aber durch Bearbeiten mit der Bürste unter einem Wasserstrahl ziemlich leicht entfernt werden konnten, während die andere, graue Seite blank war. Es ist kaum ein Zweifel, dass auf dem Meeresgrunde die graue Seite oben, die helle unten war, die letztere direct aufsitzend auf dem lehmartigen Schlamm.

Sobald sich einmal eine noch so dünne Steinkruste gebildet hatte, war der darunter befindliche Schlamm von der unmittelbaren Berührung mit dem freibeweglichen Meerwasser abgeschlossen, es konnte ein Austausch von Wasser, respective von den darin gelösten Substanzen nur durch diese, wie eine Membran wirkende Steinkruste erfolgen.

Dass speciell der freie Sauerstoff des Meerwassers durch Diffusion nicht diese Steinkruste durchdringt, sondern vielmehr an der Oberfläche der Steinkruste zur Fällung der in dem darunter gelagerten Schlamm und in den unteren Schichten der Steinkrusten durch die Ammoniumsalze gelösten und daraus hinaufdiffundirenden geringen Mengen von Manganoxydul und Eisenoxydul verbraucht wird, zeigt die Thatsache, dass sich nur zu oberst grössere Mengen von Mangan und Eisen finden, was gleichzeitig darauf hinweist, dass sich die Anhäufung dieser beiden Elemente in dem Maasse, als die Steinkruste dicker wird, nach oben vorschiebt.

Hiebei ist nun ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem Mangan und Eisen. Während sich das Mangan an der Oberfläche der Steinkruste selbst als braunsteinartiges höheres Oxyd ansammelt und ihr die nur mit einem Stahlmeissel abschabbare schwärzliche Farbe ertheilt, scheidet sich das Eisenoxyd als wenig haftender, rostfarbener, ebenfalls nur dünner Überzug einzelner Stellen der grauen Oberfläche der Steinkruste ab. Und zwar findet sich dieser rostfarbene Überzug vorwiegend in den die Steinkrusten, und zwar zumeist in schiefer Richtung durchsetzenden, ebenfalls grau ausgekleideten Bohrlöchern von Anneliden (Ringelwürmern).

Diese Verschiedenheit in der Abscheidung des Mangan und Eisens rührt — glaube ich — daher, dass sich die durch Ammoniumsalze in der ammoniakalischen, durch die Steinkrusten nach aufwärts diffundirenden Flüssigkeit in geringen Mengen gelöst gehaltenen Mangan- und Eisenoxydule beim Zusammentreffen mit dem freien Sauerstoff und kohlen-saure Salze enthaltenden Meerwasser verschieden verhalten, indem das erstere als höheres Oxyd oder als kohlen-saures Oxydul sofort gefällt wird, während das letztere zunächst noch in Lösung bleibt, und erst durch die allmählig vom freien Sauerstoff des Meerwassers bewirkte Umwandlung in Oxyd abgeschieden wird. Dies setzt in Bezug auf das Mangan voraus, dass entweder in dem durch die Steinkruste nach aufwärts diffundirenden Wasser trotz seines Gehaltes an Carbonaten (darunter kohlen-saures Ammonium) wegen Umsetzung derselben mit den daneben in bedeutend grösserer Menge vorhandenen Chloriden das Mangan in Form eines Ammonium-doppelsalzes gelöst bleibt, oder dass wenigstens zeitweise die nach aufwärts diffundirende ammoniakalische Flüssigkeit frei von kohlen-saurem Ammonium und anderen Carbonaten ist, da sonst schon diese das Mangan herausfällen würden. Das auf der Oberfläche der Steinkruste zuerst abgeschiedene kohlen-saure Manganoxydul kann sich unter langsamer Einwirkung von freiem Sauerstoff auch zu höherem, dunkelgefärbtem Oxyd oxydiren, welches in dem Maasse, als die Steinkruste dicker wird, nach oben rückt, wahrscheinlich deshalb, weil die immerfort nachdiffundirende ammoniakalische, eisenoxydul-

hältige Flüssigkeit das höhere Oxyd des Mangan wieder zu Oxydul reducirt, auflöst und oben neuerdings abscheidet.

Das bei dem letzteren Vorgang im Innern des Krustensteines niedergeschlagene Eisenoxyd und das vorher abgelagerte und der Oxydation entgangene (in Lösungen von Ammoniumsalzen so gut wie unlösliche) Mangancarbonat erklären den im hellgelblichen Krustenstein selbst gefundenen, geringen Eisen- und Mangangehalt.

Das auf der grauen Oberfläche der Steinkrusten lose abgelagerte Eisenoxyd wird in dem Maasse, als die Dicke der Steinkruste wächst, einfach nach oben geschoben.

Diese letztere einfachste Erklärung für die Constanz des Eisenmaximums in der rostfarbenen Ablagerung auf der grauen oberen Fläche der Steinkruste kann auch für die Constanz des Manganmaximums in dieser grauen Fläche selbst herangezogen werden, nämlich dann, wenn man annimmt, dass die bei dem Zusammentreffen der beiderseitig durch die Steinkruste auf dem Meeresgrunde diffundirenden Salzlösungen eintretende, sich zumeist auf kohlen-sauren Kalk, Kieselsäure und kieselsaure Thonerde erstreckende Hauptfällung nicht auf der grauen Oberfläche der Steinkruste, sondern in ihrem Innern oder an ihrer untersten Fläche stattfindet.

Wie schon oben erwähnt, wurden Eisenoxydabsätze vorwiegend in den von Anneliden herrührenden Löchern und Gängen der Steinkrusten und zwar in sehr wechselnder Stärke beobachtet. Oft fanden sich die Erbauer dieser Wohnungen darin noch vor.

Schmelck, der die chemische Untersuchung der von der norwegischen Vøringen-Expedition im nördlichen Polarmeer stammenden Grundproben durchführte,¹ ist geneigt, die dort beobachtete Abscheidung von rothem Eisenoxyd in von Anneliden ausgehöhltem Schlamm der Lebensthätigkeit dieser Thiere zuzuschreiben.

Wenn ein solcher Zusammenhang bestünde, würde die bei der Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd freiwerdende

¹ The Norwegian North-Atlantic-Expedition 1876—1878. Chemistry II. On Oceanic Deposits by L. Schmelck, p. 49. Christiania 1882.

Wärme den Thieren zu gute kommen. Ferner könnte durch die Umwandlung des stark basischen Eisenoxydul in das schwach basische Eisenoxyd die mit ersterem zu einem Salz verbunden gewesene Säure in Freiheit gesetzt werden. Am ehesten ist dies von kohlensaurem Eisenoxyd zu erwarten, das sich mit Wasser so leicht zu Eisenoxydhydrat und freier Kohlensäure umsetzt, welch' letztere durch ihre lösende Kraft die rein mechanische Arbeit der Anneliden bei dem Durchbohren der Steinkrusten unterstützen kann. Oder es könnte sich irgend ein gelöstes Eisenoxydsalz bei dem Zusammentreffen mit dem kohlensauren Kalk der Steinkruste umsetzen in Eisenoxydhydrat unter Bildung eines löslichen Kalksalzes und freier Kohlensäure. Endlich ist noch die Möglichkeit vorhanden, dass sich nicht kohlensaures Eisenoxyd mit Wasser zu Eisenoxydhydrat umsetzt, sondern dass dies ein anderes, eventuell durch Vermittlung fremder, Doppelsalze bildender Salze entstandenes Eisenoxydsalz thut und dabei seine Säure abgibt. Diesbezüglich kommt, glaube ich, in erster Linie die Schwefelsäure in Betracht, deren Eisenoxydsalze, besonders als mit Alkalien gebildete Doppelsalze mit Wasser so leicht Eisenoxydhydrat in Form von basischem Salz abscheiden. So liefert Eisenalaun schon beim Auflösen in Wasser, noch mehr bei längerem Stehen und beim Erwärmen der wässerigen Lösung freie Schwefelsäure — unter Bildung, beziehungsweise Abscheidung von basischem Salz. In der salzsauren Lösung der in Anneliden-Bohrlöchern gefundenen rostfarbenen Niederschläge liess sich Schwefelsäure nicht nachweisen. Man müsste also noch fernerhin annehmen, dass im Organismus der Anneliden die Abspaltung der Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd vollständig war, vielleicht unter Vermittlung von freier Kohlensäure und Kieselsäure, welche sich vorübergehend mit dem Eisenoxyd verbanden, schliesslich jedoch zur Bildung von reinem Eisenoxydhydrat führten.² So oder auf andere Art gebildete freie Schwefelsäure würde natürlich den

² Über Versuche, die in Gastropoden, besonders *Dolium galea* vor sich gehende Bildung freier Schwefelsäure zu erklären, siehe: Maly, Monatshefte für Chemie I, 205. (1880.)

Thieren die Arbeit der Gesteinsdurchbohrung sehr erleichtern, da diese Steinkrusten bei der Behandlung mit Salzsäure oder schwefelsäurehaltigem Meerwaaser in ein die unlöslichen Bestandtheile darstellendes Pulver zerfällt, welches sich leicht mechanisch entfernen lässt.

Auf eine Schwefelsäureabsonderung der Anneliden und auf eine hernach folgende Bildung und theilweise Ablagerung von Gyps oder einem basischen Sulfat des Aluminium oder Eisens im Innern der Steinkrusten ist vielleicht die Thatsache zurückzuführen, dass sich die salzsaure Lösung von Theilen der Steinkrusten immer reicher an Schwefelsäure erwiesen hat, als die von, den Grund des Mittelländischen Meeres zumeist bedeckendem lehmartigen Schlamm.

Von allen gefundenen Krustensteinen enthielten diejenigen am meisten Schwefelsäure, welche am 26. August 1892 südlich von der Insel Cerigo (auf dem Wege nach Alexandrien) auf Stationsnummer 172¹ aus einer Tiefe von 982 *m* in dem Schleppnetz heraufgebracht worden waren. Ganz nahe derselben Stelle der durch ihren relativen Reichthum an Thieren ausgezeichneten südlichen Umgebung von Cerigo war in den Sommern 1890 und 1891 gedredt worden, ohne auf Steinkrusten zu stossen.

Dass an der vorjährigen Stelle entweder nur enge begrenzte Theile des Meeresgrundes von einer Steinkruste bedeckt waren, oder dass die Steinkruste von lehmartigem Schlamm überlagert war, beweist der Umstand, dass — sowie auch bei den im Sommer 1891 zwischen Kreta und der afrikanischen Küste auf den Stationsnummern 101 und 117 vorgenommenen Operationen — das Loth Schlamm (diesmal gelblich-grauen) heraufgebracht hatte, während sonst gewöhnlich dort, wo bei dem auf das Lothen folgenden Dredschen Steinkrusten gefunden wurden, das Loth leer heraufgekommen war.

Die auf Stationsnummer 172 aufgefundenen Krustensteine waren in mancher Beziehung von den sonst gefundenen ver-

¹ Die Position dieser Stationsnummer war: 36°0'12" n. Br., 22°59'6" ö. L. v. Gr. — Die Positionen aller anderen Beobachtungspunkte, von welchen chemische Analysen vorliegen, sind in den Columnen 2, 3 und 4 der Tabelle I verzeichnet.

schieden. Vor Allem war ihre Dicke viel beträchtlicher (circa 8 *cm* statt circa 1 $\frac{1}{2}$ *cm*), dann waren sie viel mehr von Anneliden-Bohrlöchern durchzogen. Nach dem Waschen und Austrocknen des zwei Kilogramme schweren, von mir nach Wien mitgenommenen Stückes klebte die graue (obere) Seite, so wie immer, fast gar nicht an der Zunge; dagegen war dies, und zwar in stärkerem Maasse als sonst, bei der hellen (unteren) Seite der Fall. Beim Aufgiessen kleiner Wassermengen auf die helle Seite konnte man direct sehen, um wie viel schneller die Steinkruste von der Umgebung Cerigo's Wasser aufsaugte, als die anderen. Nur bei ersterer hatte das Austrocknen an der Luft die Bildung von Sprüngen und Rissen veranlasst, und zwar nur auf der hellen Seite, dort aber zahlreiche, mitunter 1 *cm* tiefe. Mit dem Hammer liess sie sich bedeutend leichter zerschlagen. Ausser den auch sonst im Innern von Steinkrusten beobachteten einzelnen weissen glänzenden, wenige Millimeter langen Nadelchen waren diesmal Muschelreste eingebettet. Bei mehrtägigem Liegen eines Bruchstückes in destillirtem Wasser zerfiel der grösste Theil davon in ein grobes lehmiges Pulver, während nur die der grauen Fläche zunächst liegende Schicht in einer Dicke von 2—6 *mm* compact blieb.

Ich glaube, dass die Hauptmasse der Steinkruste in der Nähe von Cerigo ein Mittelding darstellt zwischen dem gewöhnlichen lehmartigen Schlamm des Mittelmeeres und den an einzelnen Stellen desselben gefundenen, bei den Stücken von der Dredschung bei Cerigo nur die obersten Schichten ausmachenden steinharten Krusten. Auch in Bezug auf die Zeit und Art der Bildung auf dem Meeresgrunde dürfte diese leicht zu zerschlagende, bei langem Liegen in destillirtem Wasser zerfallende Hauptmasse in der Mitte stehen zwischen dem zu unterst gelagerten Schlamm und der zu oberst befindlichen dünnen Schicht wirklicher, harter, oberflächlich grauer Steinkruste.

Es wurde von der einen Hälfte des ganzen Stückes der Steinkruste aus der südlichen Umgebung von Cerigo diese härteste Schicht bis zu einer Tiefe von 1—2 *mm* mit einem Stahlmeissel abgestemmt, dann fein zerrieben, mit etwas Wasser gewaschen, lufttrocken werden gelassen und zu der unter

Nummer XXV A auf den Tabellen VII—IX aufgeführten Analyse verwendet. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden 3.112 g mit 25 cm^3 Salzsäure (1:1) eine Viertelstunde lang gekocht, noch heiss mit lauwarmem Wasser auf circa 100 cm^3 verdünnt, über Nacht stehen gelassen, filtrirt, gut nachgewaschen, das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 0.0246 g BaSO_4 erhalten. Demnach waren in der obersten Schicht des Krustensteines 0.27% SO_3 enthalten; auf 100.000 Atome Silicium kamen 1867 SO_3 -Gruppen.

Es sei noch bemerkt, dass während der Expedition im Jahre 1892 nur hier (im Süden von der Insel Cerigo) Krustensteine aufgefunden wurden, an einer Stelle des Meeresgrundes, wo — wie bei allen Fundorten derselben im Jahre 1891 — eine starke Strömung des darüber befindlichen Meerwassers, die das Niederfallen neuer kleiner Thier- und Pflanzenreste erschwert, mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen ist. Diese Strömungen können zeitlichen Änderungen unterworfen sein.

Die Fundorte von Steinkrusten im Jahre 1891 waren:¹ Stationsnummer 88 (vor der Suda-Bai der Insel Kreta) in 805 m Tiefe; Stationsnummer 101 (etwas SSO von der Ostküste Kreta's) in 3310 m Tiefe; Stationsnummer 117 (WNW von Alexandrien) in 2055 m Tiefe; Stationsnummer 121 (an der afrikanischen Küste halbwegs zwischen Alexandrien und Ras al Milhr) in 1974 m Tiefe; Stationsnummer 132 (bei der kleinen Insel Gaudo, südlich von Kreta) in 1274 m Tiefe. Auf den Stationsnummern 108 und 109 (circa 2 Breitengrade NNW von Alexandrien) stiess das Loth in einer Tiefe von 3068 , respective 2840 m auf dem Meeresgrunde auf, ohne eine Grundprobe zu fassen. Es ist möglich, dass dort Steinkrusten waren. Eine starke »todte« See verhinderte das Hinablassen des Schleppnetzes.

Der zugleich mit den Stücken der Steinkrusten im Schleppnetz heraufgebrachte lehmartige Schlamm, dessen feinsten, von den geformten anorganischen Überresten von Organismen möglichst getrennter Theil, wie schon gesagt, ziemlich dieselbe

¹ In Bezug auf die genaue Lage dieser Fundorte verweise ich auf die Kartenskizze meiner zweiten Mittelmeer-Abhandlung.

Zusammensetzung aufwies, wie die Steinkrusten, war ebenso wie diese frei von Schwefelwasserstoff, respective Schwefelmetall. Es beweist dies, dass in der obersten Schicht des von den Steinkrusten bedeckten lehmartigen Meeresgrundes Oxydationen auf Kosten des Sauerstoffes von schwefelsauren Salzen nicht stattfinden. Vielleicht gelangt durch die Bohrlöcher der Anneliden etwas freier Sauerstoff aus dem Meerwasser in den Schlamm und verhindert die Bildung von Schwefelmetallen.

Von allen bisher im östlichen Mittelmeer gesammelten Grundproben enthielt überhaupt nur eine, nämlich die auf Stationsnummer 217 (vor der Bucht von Akka oder St. Jean d'Acre, in welche sich der Kison ergiesst) aus einer Tiefe von 758 *m* mit dem Schleppnetz heraufgeholt Schwefelmetall.¹ Dieselbe stellte eine knetbare, von vielen Anneliden durchsetzte fast schwarze, schwach erdig riechende Masse dar, welche bei Zugabe von Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelte. Der in einem fast vollen Pulverglas mit eingeriebenem Glasstopfen aufbewahrte Theil der Grundprobe war nach zwei Monaten an der Oberfläche — wegen Oxydation des Eisens und Abscheidung desselben als Oxydhydrat — schwach röthlich und wies beim Öffnen des Pulverglases ganz schwachen Schwefelwasserstoffgeruch auf. Es wurde nun aus dem Innern der dunkelgrauen Masse mit einem Hornlöffel etwas herausgenommen, wiederholt mit je einem Liter destillirten Wassers angerührt, je eine Minute gewartet, das im Wasser suspendirt Bleibende auf ein Filter gebracht und daselbst nachgewaschen. Im Schlämmrückstand blieb beiläufig ein Sechstel der Grundprobe, zum Theil sandig, zum Theil aus kleinen Muscheln bestehend. Das auf das Filter Gekommene hatte — wegen Oxydation des Eisens — schon über Nacht die dunkle Farbe verloren und besaß nun die am Schlamm des östlichen Mittelmeeres gewöhnlich beobachtete gelbliche (»yellow«) Farbe. Die Analyse dieses (lufttrockenen) Filterrückstandes ist in den Tabellen unter Nr. XXXIII aufgeführt.

¹ Das nur ganz wenig im Meeresgrund eindringende Loth hatte auch an dieser Stelle eine von Schwefelmetall freie Grundprobe heraufgebracht. Hier findet also sichtlich nur in den etwas tieferen Lagen des Meeresgrundes Reduction von Sulfaten statt.

Während alle anderen Grundproben beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Prüfen der Lösung mittelst molybdänsäurem Ammonium fast nur Spuren von Phosphorsäure ergaben, lieferte diese vor Akka gewonnene Grundprobe einen etwas bedeutenderen, aber auch nur geringen Niederschlag. In ihrer salzsauren Lösung zeigte Chlorbaryum nur Spuren von Schwefelsäure an. Die Gegenwart des schwarzen Schwefel-eisens in dem frischen Schlamme liess vermuthen, dass daneben elementarer Schwefel (entstanden bei der Reduction von Eisenoxydsalz durch Schwefelwasserstoff oder lösliche Schwefelmetalle) vorhanden sei. Dass dies nur in sehr beschränktem Maasse der Fall ist, zeigte folgender Versuch, bei welchem gleichzeitig die Phosphorsäure quantitativ bestimmt wurde: 2·866 g der auf obige Art durch Schlämmen gewonnenen Substanz wurden mit 12 g KNaCO_3 und 3 g KNO_3 im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure behandelt, in einer Porzellanschale unter zeitweisem Zugeben von frischer Salzsäure wiederholt zur Trockene abgedampft, zuletzt verdünnte Salzsäure aufgegossen und filtrirt. (Der Filterrückstand war fast reine Kieselsäure; der beim Abrauchen mit Flusssäure verbleibende, kaum merkliche Rest gab beim Schmelzen mit KNaCO_3 , Auslaugen mit reinem Wasser, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Versetzen mit Chlorbaryum keinen Niederschlag von Schwefelsäure — in der Grundprobe war also kein Baryum.) Das salzsaure Filtrat wurde mit Chlorbaryum gefällt, wonach 0·0202 g BaSO_4 gewogen wurden. In der Grundprobe war also nur 0·10⁰/₀ Schwefel, von dem überdies, wie die spurenweise in der unmittelbaren salzsauren Lösung der Grundprobe mit Chlorbaryum erhaltene Schwefelsäurereaction beweist, ein Theil in der Form von Schwefelsäure vorhanden war. Auf 100.000 Atome Silicium kamen 407 Atome Schwefel. — Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wurde wiederholt mit Salpetersäure abgedampft, bis keine Salzsäure mehr nachweisbar war. Dann wurde die salpetersaure Lösung mit molybdänsäurem Ammonium 10 Stunden lang bei circa 50° stehen gelassen, filtrirt, der geringe gelbe Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Magnesiummischung 5 Stunden stehen gelassen, der Nieder-

schlag auf ein Filter gebracht, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. So wurden $0.0054 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten, entsprechend 0.12% P_2O_5 . Auf 100.000 Atome Silicium kamen in der Grundprobe 114 P_2O_5 -Gruppen.

Weniger Phosphorsäure als in dieser Probe, jedoch immerhin mehr als blosse Spuren, wurden noch in zwei Grundproben gefunden, nämlich in dem auf Stationsnummer 245 (halbwegs zwischen Mersina an der Südküste von Kleinasien und der Nordküste von Cypren) aus einer Tiefe von 920 *m* in dem Loth heraufgebrachten lehmigen, nur äusserst wenige kleine Muscheln enthaltenden Schlamm und in dem auf Stationsnummer 215 (in der Nähe des, Palästina vorgelagerten Berges Karmel) aus einer Tiefe von 1020 *m* mit dem Schleppnetz heraufgeförderten gelblich-braunen zähen Schlamm, welcher so reich an leicht assimilirbaren organischen Substanzen war, dass sich darauf nach dem Waschen mit destillirtem Wasser beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande reichliche Schimmelvegetation einstellte.

Mehr oder Weniger von organischen Substanzen wurde in allen Grundproben gefunden.¹ Während die an Bord S. M. Schiffes »Pola« bald nach dem Heraufkommen der Grundproben durch Erhitzen mit Lösungen von übermangansaurem Kalium ausgeführten quantitativen Bestimmungen nur die leichtoxydablen Theile von organischen Substanzen anzeigten und nur unter einander vergleichbare Werthe gaben, lieferte das Verhalten der bei 100° getrockneten Grundproben beim Glühen in einem Kohlensäurestrom, d. h. das Verhältniss des dabei weggehenden, hinterher gewogenen Wassers zu dem eintretenden Gewichtsverlust einen Anhaltspunkt zur annähernden

¹ Auch Schmelck gibt in Bezug auf die im nördlichen Polarmeer gesammelten Grundproben in der schon früher citirten Abhandlung (S. 46 und 56) an, dass sie beim Erhitzen starken ammoniakalischen und empyreumatischen Geruch entwickeln.

In dem obigen »Challenger«-Bericht ist auf S. 222 die Elementaranalyse eines nördlich von Neu-Guinea aus einer Tiefe von 3390 *m* gehalten, von vielen Resten pelagischer Foraminiferen erfüllten Schlammes angeführt, wonach organisch gebundener Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss darinnen waren wie im Eiweiss.

Schätzung des Procentgehaltes an organischen Substanzen, insoferne als bei dem Glühen im Kohlensäurestrom leichtflüchtige, zumeist aldehyd- oder ketonartig riechende Körper entstanden, welche durch das vorgelegte gewogene Chlorcalciumrohr mehr oder weniger vollständig hindurchgingen. Ein derartiger Geruch war besonders stark aufgetreten bei weichen knetbaren blauschwarzen Knollen, besser gesagt, bei dem durch Abschlämmen gewonnenen Theile derselben,¹ welche von der im Sommer 1891 auf Stationsnummer 111 (circa $1\frac{1}{2}$ Breitengrade NNW von Alexandrien) vorgenommenen Dredschung herrührten. Etwas schwächerer aldehyd- oder ketonartiger Geruch zeigte sich bei den auf Stationsnummer 172 (südlich von Cerigo) gefundenen grünlich-grauen weichen Knollen, sowie bei der von Stationsnummer 245 (zwischen Kleinasien und Cypem) stammenden lehmartigen Grundprobe. — In der Kugel des Chlorcalciumrohres, zum Theil auch in dem mit Chlorcalcium gefüllten *U*-Rohre schlugen sich Flüssigkeitströpfchen (einmal bei der Grundprobe XLII auch ein Paar Kryställchen) nieder, welche sichtlich vom Wasser verschieden, vor Allem schwer flüchtig waren. Vor der zweiten Wägung des Chlorcalciumrohres wurde — sowie schon im vorigen Jahre — durch gelindes Erwärmen des mit Chlorcalcium gefüllten Theiles des Rohres und durch starkes Erhitzen der Kugel, welche die schwerstflüchtigen, nachher in der Hitze manchmal verkohlenden, bei der trockenen Destillation entstandenen organischen Substanzen aufgenommen hatte, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Luftstromes in der entgegengesetzten Richtung, als vorher unter gelindem Erwärmen des ganzen Chlorcalciumrohres der Kohlensäurestrom hindurchgegangen war, dafür gesorgt, dass möglichst nur Wasser im Chlorcalciumrohr zur Wägung kam. In stärkstem Maasse war dies nothwendig bei dem mit der Dredsche auf Stationsnummer 111 (NNW von Alexandrien) heraufgeholtten gelblichen Lehm. Bei diesem Ausblasen des Chlorcalciumrohres trat immer zuerst pyridinartiger, dann an

¹ Im Schlämmrückstand waren einige ganz kleine, ziemlich harte, unregelmässig geformte Steinchen geblieben, welche wie Bruchstücke von Steinkrusten aussahen.

verbrannten Leim erinnernder Geruch auf. Dass sich auch Pyrrol beim Erhitzen der Grundproben bildet, lehrt die Rothfärbung eines in die entweichenden Dämpfe gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes.

Nach dem Wägen der im Kohlensäurestrom geglühten Grundproben wurde das sie enthaltende Porzellanschiffchen wieder in das schwer schmelzbare Glasrohr eingeschoben und nun im Sauerstoffstrom (wieder nur schwach) geglüht. Die dabei eintretende Gewichtsänderung war meistens nur gering; sie war einerseits bedingt durch die Verbrennung nicht flüchtiger organischer Substanzen (eine sichtbare Verkohlung der Grundproben bei dem vorausgegangenen schwachen Glühen im Kohlensäurestrom war nie eingetreten), anderseits durch die Umwandlung von Eisenoxydul in Eisenoxyd. In dem über die glühende Grundprobe gestrichenen Sauerstoff wurde oft Joddampf bemerkt, am Geruch und an der auf vorgehaltenem feuchten Stärkepapiere bewirkten Blaufärbung.

Schon im vorigen Jahre hatte ich zufällig bei der zuletzt untersuchten Grundprobe, nämlich bei dem durch Schlämmen gewonnenen feinsten Theil der weichen blauschwarzen Knollen von Stationsnummer 111 (NNW von Alexandrien) Jodgeruch wahrgenommen. Heuer wurden von den acht auf die Mineralbestandtheile untersuchten Grundproben nur zwei frei von Jod gefunden, nämlich die südlich von der Insel Cerigo mit dem Schleppnetz aufgeholte Steinkruste und die sandige graue Grundprobe von Stationsnummer 277 zwischen Kleinasien und Rhodus. Am meisten Jod zeigte sich bei den Grundproben XXXI und XXXIII (vor der Küste von Palästina gesammelt), am wenigsten in den Grundproben XXXVII und XLII (erstere aus der Nähe von Beyrut, letztere von dem steilen unterseeischen Abhang Lykiens stammend).

Das Auftreten freien Jods beim Glühen von Grundproben im Sauerstoffstrom kann von der Umwandlung eines Metalljodids in Metalloxyd oder von der Verbrennung jodhaltiger organischer Substanzen herrühren. Für das letztere spricht der Umstand, dass durch Behandeln der Grundproben mit Salzsäure, salpetrigsäurem Kalium und Stärkelösung keine Jodreaction zu erhalten war.

Was nun die in den Tabellen VII—IX niedergelegten quantitativen Analysen von Grundproben betrifft,¹ so wurde fast durchaus das im vorigen Jahre gewählte Verfahren beibehalten.

Die Bestimmung der Kohlensäure nahm ich diesmal nicht an Bord, sondern in Wien vor, und zwar in der Art, dass ich die durch Kochen mit Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure in einem Liebig'schen Kaliapparate auffing und wog.

Die feinpulvrige, gewaschene, lufttrockene Substanz wurde in einem circa $\frac{1}{4}$ l fassenden Kochkolben abgewogen, circa 100 cm^3 kohlenstoffsaurefreies destillirtes Wasser aufgegossen, darauf der Kolben an einem Classen'schen Rückflusskühler² angesteckt, dessen oberes Ende zu einem, Gaspelren und Schwefelsäure enthaltenden Trockenrohr, zu dem gewogenen Kaliapparat und zu einem Aspirator führte. Durch eine zweite Bohrung des am unteren Kühlerende angebrachten Stopfens führte eine Glasröhre bis an den Grund des Kolbens, während das herausragende Ende dieser Glasröhre mit Hilfe eines T-Rohres und dreier kleiner Stücke Kautschukschlauches einerseits mit einem durch einen Quetschhahn abgesperrten Trichterrohr, andererseits mit einem seitwärts, etwas über der Höhe des Trichterrandes angebrachten Natronkalkrohr verbunden war. Durch das Natronkalkrohr strömte in continuirlichem langsamen Strome Luft ein, durch das Trichterrohr konnte man durch Öffnen des Quetschhahnes beliebig Salzsäure (spec. Gew. 1·12) in den Kolben einlassen. —

Von den schlammartigen Grundproben wurde der chemischen Analyse jener feinste, zwischen den Zähnen nicht oder fast nicht knirschende Theil davon unterworfen, welcher sich nach dem Anrühren mit viel destillirtem Wasser und nach eine Minute langem Warten nicht zu Boden gesetzt hatte. Die trübe Flüssigkeit wurde filtrirt, das, was auf das Filter gekommen, mit destillirtem Wasser gewaschen, das letztere dann bei zugedektem Trichter vollkommen ablaufen gelassen.

¹ Die Untersuchung der Grundproben habe ich vom rein chemischen Standpunkte aus in Angriff genommen und durchgeführt. Ihre mikroskopisch pterographische Untersuchung von anderer, berufener Seite steht in Aussicht

² Zeitschr. f. analyt. Chemie XV, 288. (1876.)

An Bord wurde dieser feuchte, mehr oder weniger plastische Filtrückstand ohne Weiteres verwendet, in Wien liess ich ihn vor der Analyse lufttrocken werden, wobei sich von vielen Sprüngen durchsetzte krümelige Massen bildeten, die in einer Reibschale leicht zu einem zarten Pulver zerdrückt werden konnten.

Diese feinsten Theile der lehmartigen Grundproben aus dem Meere zwischen dem Nildelta, Syrien und Kleinasien weichen in ihrer Zusammensetzung etwas von den entsprechenden Theilen der weiter westwärts gesammelten, ebenfalls lehmartigen Grundproben ab.

Sie enthalten im Allgemeinen mehr Wasser, sowohl von dem beim Liegen der feuchten Proben an der Luft weggehenden, als auch von dem erst durch Erwärmen auf 100° und durch Glühen austreibbaren.

Wegen ihres grösseren Gehaltes an organischen Substanzen und an Eisenoxydulsalzen nehmen sie mehr Sauerstoff aus Übermangansäure auf.

Sie enthalten mehr beim Kochen mit Wasser und Magnesia überdestillirendes, jedoch nicht mehr von dem sich beim nachträglichen Kochen mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium bildenden Ammoniak.

Der stickstoffhältige Theil der in der obersten Schichte des schlammigen Meeresgrundes enthaltenen organischen Substanzen ist offenbar im östlichsten Mittelmeer bereits an Ort und Stelle unter Ammoniakentwicklung viel mehr oxydirt worden als in dem südlich von Griechenland gelegenen Meerestheil. Vielleicht deshalb, weil die sich dort ablagernde organische Substanz von Thier- und Pflanzenresten der Ammoniak liefernden Oxydation durch den Sauerstoff des Meerwassers leichter zugänglich ist als die sich im Westen ablagernde.

Dass das gebildete Ammoniak oder Ammoniumsalz von dem Schlamme trotz der Berührung mit dem darüber gelagerten, wahrscheinlich in langsamer Bewegung begriffenen Meerwasser zurückgehalten wird, steht im Einklang damit, dass es ja auch bei dem Waschen auf dem Filter nicht in das destillirte Wasser überging, ferner mit dem grossen Bestreben der Ackererde Ammoniumsalze aufzunehmen und festzuhalten, endlich mit

der von Watson¹ gemachten Beobachtung, dass bei der Bestimmung des Ammoniaks in einem trüben unfiltrirten Süsswasser mehr Ammoniak gefunden wird als nach vorhergegangener Filtration, und zwar sind nach Watson die geringen Mengen feinvertheilter fester, auf dem Filter bleibender Theilchen im Stande, circa $\frac{1}{5}$ des gesammten Ammoniaks zurückzuhalten.

An der Südküste von Kleinasien und noch mehr an der syrischen Küste erwiesen sich die feinsten Theile der schlammigen Grundproben ärmer an kohlenurem Kalk, als in der im Vorjahre untersuchten Umgebung von Kreta.

In derselben Abstufung lösten sich kleinere Theile der Grundproben in kochender Salzsäure auf, jedoch nicht, weil die Grundproben für Salzsäure schwerer angreifbar waren, sondern wegen ihres grösseren Gehaltes an kieselsauren Salzen, wie das nachträgliche Kochen mit Sodalösung zeigte, in welcher sich die beim Kochen mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure löste.

Die Grundproben des östlichsten Mittelmeeres enthielten grössere in Salzsäure und Sodalösung unlösliche (als Silicate vorhandene) Mengen von Kalk und Magnesia, waren reicher an Thonerde, von welcher fast in demselben Maasse wie in den Grundproben des mehr centralen Mittelmeeres annähernd die eine Hälfte in Salzsäure sich löste, die andere darin unlöslich war.

Endlich waren die Grundproben im Osten reicher an Eisen, von welchem sich auch mehr in Salzsäure löste, etwas reicher an Mangan, ebenso arm an Kalium und Natrium wie die aus dem mehr centralen Theile des Mittelmeeres stammenden Grundproben.

Die Art und der Grad dieser Abweichungen in der Zusammensetzung des feinen Schlammes weisen auf eine Einflussnahme des Nils hin, dessen gelöste und suspendirte, in das Meer gelangende feste Bestandtheile durch Meeresströmung zuerst nach Osten, dann nach Norden, hierauf gegen Westen getragen werden mögen. Dabei ist zu bemerken, dass es für

¹ Chemical News XLIII, 137. (1881).

die Zusammensetzung des schliesslichen Niederschlages ganz gleichgiltig sein kann, ob die vom Nil ins Meer getragenen festen suspendirten Bestandtheile sich direct ablagern oder zuerst in Lösung gehen und dann durch chemische Fällungsmittel zur Abscheidung kommen.¹

Dass das Meerwasser östlich von den Nilmündungen reicher als gewöhnlich an gelösten Mineralbestandtheilen ist, welche durch kohlen-saures Ammonium, wie es sich auf dem, von diesem Wasser früher oder später auf dem Wege absteigender Meeresströmungen erreichten Meeresgrunde durch die Oxydation des stickstoffhaltigen Theiles organischer Substanzen bildet, gefällt werden können, beweisen die auf den Tabellen I und IV—VI bei den Nummern 175 und 176 für Calcium eingesetzten Werthe. Dieselben sind ausgerechnet aus den Gewichten der durch Fällung der filtrirten Wasserproben mittelst Ammoniaks und oxalsauren Ammoniums erhaltenen, zur Weissgluth erhitzten Niederschläge, welche jedoch — wie immer — nicht reinen Kalk darstellten, sondern kleine Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Eisen enthielten.

Das in den Grundproben in wechselnder Menge gefundene und darin wahrscheinlich in der Form organischer Verbindungen enthaltene Jod steht vielleicht im Zusammenhang mit dem geringen Bromgehalt mancher Meerwasserproben.

¹ Im Londoner Laboratorium A. W. Hofmann's sind acht in verschiedenen Theilen des Nilthales ausgegrabene Bodenproben analysirt worden, wobei für die procentische Zusammensetzung die folgenden Mittelwerthe erhalten wurden:

Si O ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ca CO ₃	Ca SO ₄	Ca O	Mg O	K ₂ O
54·59	20·22	11·66	3·72	0·25	1·91	0·76	0·47
			Na ₂ O	Organ. Subst.			
			0·55	5·70			

Fast dieselben Zahlen ergaben sich bei der Analyse des Bodensatzes eines bei Kairo geschöpften Nilwassers.

In einem Liter dieses Wassers waren 1·6 g feste Theilchen suspendirt gewesen. Philosophical Magazine [4] IX, 469. (1855.)

Es ist wahrscheinlich, dass sich Organismen, welche Brom in gleicher Weise in ihrem Körper aufzunehmen vermögen, wie es Algen und Tange mit dem Jod thun, an solchen Stellen, wo ihnen längere Zeit dieselbe Meerwassermenge zur Verfügung steht, besonders stark entwickeln, beziehungsweise vermehren und so den Bromgehalt in einem für die Analyse nachweisbaren Grade herabdrücken. Es ist ferner anzunehmen, dass diejenigen Organismen, welche in erster Linie das Brom aus den im Meerwasser gelösten Brommetallen aufnehmen, pflanzlicher Natur sind, was nicht ausschliesst, dass auf dem Wege der Nahrung und mechanischen Ablagerung Brom auch in Thierkörper, wie es thatsächlich der Fall ist, gelangt. Die Abscheidung von Jod und Brom durch einige Pflanzenarten möchte ich in eine Reihe stellen mit der von allen Pflanzen bewirkten Bildung von freiem Sauerstoff. In den ersteren wird gewissermassen nur ein Theil dieses Sauerstoffes als solcher frei, ein anderer Theil wird verbraucht zur Oxydation von Brom- und Jodwasserstoff, respective von Brom- und Jodmetall unter Bildung von Brom, Jod und Wasser, respective Metall-oxyd. Brom und Jod treten im Entstehungszustande in organische Verbindungen ein, das Metalloxyd wird den betreffenden Pflanzen oder den von ihnen als Parasiten bewohnten Thieren durch Vermittlung von Kohlensäure die Fällung von kohlen-saurem Kalk erleichtern.

Man weiss von den Algen, um welche selbst, oder um deren Verwandte es sich hier handelt, dass nur wenige unmittelbar an der Meeresoberfläche vegetiren, und dass deren grösste Menge sich einige Meter unter dem Meeresniveau entwickelt. Lorenz hat im quarnerischen Golfe (vor Fiume) gefunden, dass diese Pflanzen am besten in den Tiefen von der durchschnittlichen Ebbegrenze bis zu circa 30 *m* Tiefe gedeihen.¹

Auf Stationsnummer 198 (circa 15 Seemeilen NNO von der Damiette-Mündung des Nils, noch nicht im Bereich des Nilwassers; Meerestiefe = 58 *m*) wurde am 6. September 1892

¹ Zweiter Bericht der ständigen Commission für die Adria, S. 112. Wien 1871.

um 5 Uhr Abends an der Oberfläche, sowie in 10 und in 20 *m* Tiefe Wasser geschöpft. In 1000 *g* Oberflächenwasser wurden 0·070 *g* Brom gefunden, das heisst fast ebensoviel, als im Ocean und im grössten Theile des mittelländischen Meeres enthalten ist. Das Wasser aus 10 *m* Tiefe ergab bei der Analyse nur 0·061, das aus 20 *m* Tiefe gar nur 0·049 *g* Brom in 1000 *g*.

Vermuthlich würde überall, wo sich eine Verringerung des Bromgehaltes von Meerwasser herausgestellt hat, eine noch bedeutendere Verringerung des Jodgehaltes nachzuweisen sein wenn eben nicht die verschwindend kleine im Meerwasser überhaupt enthaltene Menge des letzteren Elementes darauf abzielende quantitative Bestimmungen unmöglich machen würde.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass alles oder fast alles Brom und Jod, welches in den dem Sonnenlichte zugänglichen Schichten des Meeres in Organismen aufgespeichert worden, nach dem Tode derselben¹ früher oder später auf dem Strande oder auf dem Meeresgrunde zur Ablagerung kommt, je nachdem bis wohin die zumeist ganz kleinen Pflanzen- und Thierleichen durch Meeresströmungen getragen, beziehungsweise am Zubodensinken gehindert werden. Beiläufig in derselben Richtung, jedoch viel weiter wird sich der Mindergehalt des Meerwassers an Brom (und Jod) ausbreiten.

Das Minimum an Brom wurde in Wasserproben gefunden, welche während der zweiten Expedition S. M. Schiffes »Pola« an der afrikanischen Küste im Westen von Alexandrien bis zum Ras al Milhr an der Oberfläche und in 50 *m* Tiefe geschöpft worden waren.²

Von dieser Minimumsstelle aus erstreckt sich der Mindergehalt des Meerwassers an Brom (im Vergleich zum Wasser des Oceans und der Hauptmasse des Mittelmeeres) gegen

¹ Korallenfischer von der nordafrikanischen Küste berichten, dass gegen den Herbst zu das Wasser der oberen Meeresschichten derart trübe werde, dass man auf dem seichten Meeresgrunde der Korallenbänke nichts mehr sehen könne. Ob dies nicht mit einem Entwicklungsstadium oder mit dem Tode vieler kleiner, vorher fast durchsichtiger Organismen zusammenhängt?

² Siehe die Zahlen in den Tabellen meiner zweiten Mittelmeerabhandlung (Monatshette für Chemie, XIII, 897; 1892) und meine Bemerkungen im Anzeiger der Sitzung vom 7. Juli 1892.

Osten und Nordosten und liess sich in einer Tiefe von 1000 *m* vor der phöniciſchen Küſte, in knapp ober dem Meeresgrunde geſchöpftem Meerwasser in der Nähe der Südküſte von Cypren ſowie auch noch zwiſchen Kleinaſien und Rhodus nachweiſen.

Von vielen Waſſerproben wurde — ſo wie in den beiden Vorjahren — zur vergleichenden Schätzung der immer nur in ganz geringer Menge vorhandenen ſalpetrigen Säure eine kleine Partie unmittelbar nach dem Schöpfen in einem Stöpsel-fläſchchen mit Jodzinkſtärkelöſung und Schwefelſäure verſetzt und eine Stunde lang verſchloſſen ſtehen gelassen.

Die auf den Stationsnummern 188 (NNO von Alexandrien), 195, 209, 212, 215, 216, 219, 222, 225, 228, 235, 237, 245, 255, 257, 259, 264, 268, 277 und 278 (bei Rhodus) mit dem Loth aus dem Meeresgrunde heraufgeholt, von den feſten Grundproben abfiltrirten Waſſerproben gaben zumeiſt — ebenſo wie die im Jahre vorher auf ſalpetrige Säure geprüften Lothwäſſer — eine mehr oder weniger ſchwache Violettfärbung. Nur in den Lothwäſſern von den Stationen 109 (NNW von Alexandrien; II. Expedition), und 195 (aus einer 1022 *m* betragenden Tiefe nahe dem Mündungsgebiete des Nils) iſt faſt keine, in dem Lothwaſſer von Stationsnummer 212 (gegen die phöniciſche Küſte zu) keine Färbung eingetreten.

Während ſich zwiſchen Kreta und der afrikanischen Küſte das frei bewegliche Meerwaſſer in allen Schichten noch ärmer an ſalpetriger Säure gezeigt hatte als die Lothwäſſer, wurde im öſtlichſten Theile des mittelländiſchen Meeres, zwiſchen dem Nildelta, Syrien und Kleinaſien, das auf den Beobachtungspunkten 185, 222, 228, 235, 236, 237, 242, 245, 253, 259, 263, 267 und 268 knapp ober dem Meeresgrunde geſchöpfte Waſſer etwas reicher an ſalpetriger Säure gefunden; es trat nämlich unter den obigen Umſtänden eine ganz ſchwache Blaufärbung ein.

Nach den folgenden Prüfungen erſtreckte ſich dieſer etwas gröſſere Gehalt an ſalpetriger Säure bis in groſſe Entfernungen vom Meeresgrunde. Ein aus 400 *m* unter der Oberfläche ſtammendes Waſſer von der Stationsnummer 271 (im Süden

von Lykien; Meerestiefe = 2600 *m*) gab ein kaum merkliches Blau, die auf den Stationsnummern 264 und 272 (beide ebenfalls im Süden von Lykien; Meerestiefe = 2950 und 3590 *m*) in Tiefen von 600, respective 1000 *m* unter der Oberfläche geschöpften Wasserproben gaben ein ganz schwaches Blau. Dagegen gab das auf Stationsnummer 220 (vor der syrischen Küste; Meerestiefe = 1830 *m*) in einer Tiefe von 1000 *m* unter der Oberfläche geschöpfte Wasser nur ein ganz schwaches Violett.

Die auf salpetrige Säure geprüften Oberflächenwässer erwiesen sich als so gut wie frei davon, auch die gleich nach der Abfahrt von Port Said geschöpfte, von Nilwasser getrübe und von der Trübung abfiltrirte Wasserprobe.

Ebenfalls keine oder fast keine Färbung stellte sich bei den in einer Tiefe von 50 *m* unter der Oberfläche geschöpften Wasserproben der folgenden Beobachtungspunkte ein: 191, 195, 212, 215, 219, 225, 231, 248 und 255. Eine geringe Färbung, nämlich kaum sichtbares Violett erfolgte in dem 50 *m*-Wasser von Stationsnummer 222 (halbwegs zwischen Port Said und Cypern), eine relativ starke Färbung, nämlich ganz schwaches Blau, im 50 *m*-Wasser von Stationsnummer 274 (zwischen Kleinasien und Rhodus).

In Bezug auf den Gehalt an salpetriger Säure weist das im Sommer 1890 untersuchte Ionische Meer¹ ähnliche Verhältnisse auf wie der zwischen Ägypten, Syrien und Kleinasien gelegene östlichste Theil des mittelländischen Meeres. Im Allgemeinen ist in beiden, fast durchaus sehr tiefen Meerestheilen das über dem Meeresgrund und einige hundert Meter unter der Meeresoberfläche befindliche Wasser am reichsten an salpetriger Säure. Etwas ärmer daran waren in beiden Meerestheilen die mit dem Loth dem Meeresgrund selber entnommenen Wasserproben; sehr viel ärmer daran oder so gut wie frei davon waren — wenigstens in den meisten Fällen — die an der Oberfläche und in einer Tiefe von 50 *m* unter der Oberfläche geschöpften Wasserproben.

¹ Siehe die Zahlen in der Tabelle I meiner ersten Mittelmeerabhandlung. Monatshefte für Chemie, XIII, 873. (1892.)

Hierbei zeigen sich nun interessante Unterschiede zwischen den beiden Meerestheilen.

Dort wo das Ionische Meer an das ägäische grenzt (bei der Insel Cerigo) und wo sich ein Meeresstrom aus dem ägäischen Meere herausbewegt, kamen ganz geringe Werthe für den Gehalt an salpetriger Säure zum Vorschein, in Übereinstimmung mit den auf der II. Reise S. M. Schiffes »Pola« im südwestlichen Theile des ägäischen Meeres (zwischen Kreta einerseits und Milo und Santorin anderseits) gefundenen geringen Mengen.

Zwischen Rhodus und Kleinasien hingegen, wo das Wasser (wenigstens in überwiegender Menge) in das Ägäische Meer hineinströmt, wurde ein wenig unter der Oberfläche (in 50 *m* Tiefe) derselbe relative Reichthum an salpetriger Säure gefunden, wie er sonst zwischen dem Nildelta und der Südküste von Kleinasien nur in grossen Tiefen herrscht.

Die ganze Wassermasse dieses östlichsten Theiles des mittelländischen Meeres ist charakterisirt durch den äusserst geringen Grad der in ihr vor sich gehenden strömenden Bewegung. Dass gerade hier fast regelmässig das Oberflächenwasser und das Wasser aus 50 *m* Tiefe so gut wie frei von salpetriger Säure gefunden wurden, dass hingegen das in grossen Tiefen befindliche Wasser, welches jedenfalls schon lange nicht in der Nähe der Oberfläche war und welches höchstwahrscheinlich früher einmal in einem von salpetriger Säure fast freien Zustande gegen Osten strömend die Strecke zwischen Kreta und der afrikanischen Küste passirt hat, relativ reich an salpetriger Säure sich gezeigt hat, deutet darauf hin, dass das den obersten Schichten des Meeres allein in grösserer Menge zukommende Sonnenlicht durch bestimmte pflanzliche Organismen die Bildung der salpetrigen Säure verhindert oder immer wieder rückgängig macht.

Aus der von anderen Organismen gelieferten oder sonstwie entstandenen salpetrigen Säure kann der Stickstoff von pflanzlichen Organismen entweder durch Aufnahme in organische Verbindungen zum Bau ihres Körpers verwendet oder aber als Ammoniak abgespalten werden, so wie unter Umständen in

Schimmel- und Pilzvegetationen arsenige Säure zu Arsenwasserstoff reducirt wird.¹

Im Meerwasser scheint nun nach dem Obigen eine derartige Reduction nur unter dem Einflusse des Lichtes vor sich zu gehen, wahrscheinlich in der Art, dass Wasser (H_2O) in seine Elemente zerfällt, der Sauerstoff frei wird, der Wasserstoff dagegen sich mit dem Sauerstoff, respective Stickstoff der salpetrigen Säure verbindet.

Bei Ausschluss des Lichtes oder bei sehr geringem Vorhandensein desselben — also in grossen Meerestiefen — bildet sich salpetrige Säure und bleibt erhalten, bis das betreffende Wasser durch aufsteigende Strömungen in die obersten, dem Lichte ausgesetzten Schichten des Meeres gelangt.²

Mit Hilfe photographischer Glasplatten (Bromsilbergelatine, halbstündige Exposition und Pyrogallussäure-Entwicklung) konnte noch in einer Tiefe von 500 *m* Licht nachgewiesen werden. Erhebliche, für die meisten Pflanzengattungen nothwendige Lichtmengen sind aber nur in den obersten Schichten des Meeres vorhanden; schon in circa 50 *m* Tiefe ist zu wenig, dem menschlichen Auge wahrnehmbares Licht, als dass man eine dort befindliche horizontale weisse Scheibe von 1 *m* Durchmesser in den Mittagsstunden bei glatter See sehen könnte. Gleichwol unterliegt es kaum einem Zweifel, dass man,

¹ Selmi, Berichte der deutsch. chem. Ges. VII, 1642. (1874.)

Schlössing hat die Ansicht ausgesprochen, dass die durch Flüsse in das Meer geführten Nitrate daselbst durch organische Wesen in Ammoniak verwandelt werden, welches dann in die Atmosphäre diffundirt. Comptes rendus, 80, 175. (1875.)

² Bei dem Aufbewahren von Wasserproben, welche unmittelbar nach dem Schöpfen so gut wie frei von salpetriger Säure und Salpetersäure waren, habe ich auch einen erheblichen Unterschied bemerkt, je nachdem, ob sie im Dunkeln gehalten oder dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Im ersteren Fall hatten sich öfters schon nach wenigen Tagen relativ grosse Mengen von salpetriger Säure gebildet, dagegen war auch nach einem Jahre noch keine Salpetersäure entstanden. In letzterem Falle, in den dem Lichte ausgesetzten Wasserproben bildete sich keine oder fast keine salpetrige Säure, dafür aber Salpetersäure. Die Salpetersäure trat ganz langsam auf, doch entstanden von ihr bei einjährigem Stehen des Wassers ziemlich bedeutende Mengen, vielleicht deshalb, weil in diesen mitunter geöffneten Flaschen aus Luftkeimen stammende Organismen die Oberhand gewonnen hatten.

beispielsweise durch jahrelanges Exponiren photographischer Platten in den grössten Meerestiefen noch im Stande wäre, Spuren von Sonnenlicht aufzufinden. Solche Spuren von dem Meerwasser durchdringendem Lichte könnten auf dem Meeresgrunde, wo sie wahrscheinlich so gut wie vollständig absorbirt und nicht reflectirt werden, doch wieder einen merklichen Einfluss üben und wieder durch pflanzliche Organismen, geradeso wie in den obersten Meeresschichten, jedoch in einem unendlich geringeren Grade die salpetrige Säure reduciren. Vielleicht rührt die im Ionischen Meere und im Meere zwischen dem Nildelta und Kleinasien gefundene Verringerung des Gehaltes an salpetriger Säure in dem den Meeresgrund durchsetzenden Wasser im Vergleich zu dem des knapp darüber befindlichen Wassers von einer solchen ganz geringen Lichtwirkung her.

Es ist nun interessant, dass in der starken Verengerung des Mittelmeerbeckens zwischen Kreta und der afrikanischen Küste das mit dem Loth aus dem Meeresgrunde emporgeholt Wasser beiläufig ebenso arm an salpetriger Säure war wie das westlich und östlich von dieser Verengerung untersuchte Grundwasser, jedoch reicher daran als das an derselben Stelle sonstwie geschöpfte Meerwasser. Wahrscheinlich wird das im Süden des mittelländischen Meeres von Westen nach Osten strömende Wasser, indem es aus dem weiten, sehr tiefen und gleichmässig tiefen Becken des Ionischen Meeres, in welchem sich die übereinander gelagerten Wasserschichten ziemlich parallel zu einander, also vorwiegend horizontal vorwärts bewegen mögen, in die Verengerung zwischen der afrikanischen Küste und Kreta tritt, derart durchmischt, dass nach und nach alle seine Theile an die Meeresoberfläche oder wenigstens in die obersten Meeresschichten kommen und daselbst ihres Gehaltes an salpetriger Säure durch Reduction derselben mehr oder weniger vollständig beraubt werden. Diese Durchmischung wird ausser durch die verringerte Breite des Meeresbeckens auch durch die geringere Tiefe, vor allem jedoch durch die unregelmässige Gestaltung des von unterseeischen Höhen durchzogenen Meeresbodens zwischen der afrikanischen Küste und Kreta bedingt sein. Auch die durch starke Verdampfung an der afrikanischen Küste bewirkte Vergrösserung des speci-

fischen Gewichtes des Oberflächenwassers und das darauf folgende Hinabsinken desselben befördern diese Durchmischung. — Dass hier nur im Grundwasser salpetrige Säure erhalten bleibt, von der Meeresströmung also nicht oder fast nicht berührt wird, weist vielleicht darauf hin, dass sich im schlammigen oder sandigen Meeresgrund das Wasser gerade so selbstständig (unter der Wirkung der Schwerkraft und Capillarität) weiterbewegt, wie es auf dem Festlande mit der Gebirgsfeuchtigkeit und dem Grundwasser auch in der Nachbarschaft von Flüssen und Strömen der Fall ist. Die salpetrige Säure in dem den Meeresgrund zwischen der afrikanischen Küste und Kreta durchsetzenden Wasser könnte demnach — wenigstens theilweise — sowohl aus dem Westen als aus dem Osten stammen, aus Meerestheilen, deren Tiefenwasser relativ reich an salpetriger Säure ist, dort von dem Meeresgrunde aufgesaugt wird und sich dann bis hierher beständig im Meeresgrunde weiterbewegt.

Mit obiger Erklärung des Mangels an salpetriger Säure in dem frei beweglichen Wasser zwischen der afrikanischen Küste und Kreta stimmt noch folgendes überein:

Dort, wo die Verengerung des südlichen Ionischen Meeres beginnt, und wo sich dem aus Westen kommenden Meeresstrom der steile von Südwest nach Nordost streichende unterseeische Abhang des Plateau's von Barka in den Weg stellt, wurden — im ersten Expeditionsjahre — an der Oberfläche des Meeres ebenso hohe Werthe für salpetrige Säure gefunden wie sonst nur in grossen Tiefen. Dieses Oberflächenwasser war eben wahrscheinlich vor relativ kurzer Zeit in der Tiefe gewesen und nur durch die von Westen immerfort nachrückende Wassermasse an diesem einseitigen steilen Ufer emporgedrückt worden.

Etwas ganz Analoges zeigte sich zwischen Rhodus und Kleinasien, wo man also auch annehmen kann, dass Tiefenwasser, diesmal aus dem Meere zwischen Kleinasien und dem Nildelta stammend, emporgedrückt wird. —

Salpetersäure und Schwefelwasserstoff wurden in keiner Wasserprobe gefunden.

In Bezug auf den im Meerwasser gelösten freien Sauerstoff haben alle in den Ozeanen und im Mittelländischen Meere ¹ angestellten Untersuchungen ergeben, dass der Gehalt daran unabhängig von dem in den einzelnen, übereinander gelagerten Meeresschichten herrschenden Druck, allein abhängig von der dort herrschenden Temperatur und immer dem an der Meeresoberfläche herrschenden Luftdruck entsprechend ist. Es weist dies darauf hin, dass der Sauerstoff aller Meeresschichten an der Oberfläche des Meeres absorbiert worden ist, und dass die während dieser Absorption dem Wasser eigene Temperatur nachträglich keine nennenswerthe Änderung erlitten hat.

In dem mit dem Lothe aus dem Meeresgrunde heraufgebrachten, zum Zwecke der Sauerstoffbestimmung unter möglichstem Ausschluss der Luft mittelst eines heberartig wirkenden Filtrirröhrchens filtrirten Wasser kann unter Umständen der Sauerstoffgehalt erheblich hinter dem nach der obigen Regel berechneten zurückbleiben. So habe ich im ersten Expeditionsjahre in der Mitte des Ionischen Meeres in einer Tiefe von 3700 *m* ein Grundwasser gefunden, das weniger als die Hälfte von der nach der dortigen Temperatur zu erwartenden Menge freien Sauerstoffes enthielt.

Noch geringere Sauerstoffmengen haben Buchanan und Dittmar in einigen von der »Challenger«-Expedition auf dem Grunde des Ozeans geschöpften Wasserproben gefunden.²

Ein solcher geringer Sauerstoffgehalt gehört jedoch zu den Ausnahmen und ist einerseits durch an manchen Stellen des Meeresgrundes in besonders reichlicher Menge vorhandene und verwesende organische Substanzen von Pflanzen- und

¹ In den Tiefen des wegen starken Süßwasserzuflusses und wegen dadurch bedingten Mangels absteigender Meeresströmungen eine Ausnahmestellung einnehmenden Schwarzen Meeres fehlt freier Sauerstoff, wie aus dem dort durch die russische »Tschernomoretz«-Expedition im Jahre 1890 erbrachten Nachweis von Schwefelwasserstoff, respective Schwefelmetall folgt. *Comptes rendus*, III, 930. (1890.)

² Voyage of H. M. S. »Challenger«. Physics and Chemistry, I, 193 ff., 226 und 227. London 1884.

Thierleichen, anderseits durch langsamen Wasseraustausch an denselben Stellen bedingt.

Die freibewegliche Wassermasse der Meere weist in allen Tiefen eben so viel oder um ein Unbedeutendes weniger Sauerstoff auf, als der Voraussetzung von der Oberflächenabsorption entspricht, ein Beweis, dass der dort, insbesondere auf dem Meeresgrunde verbrauchte Sauerstoff durch die bis in die grössten Tiefen reichenden Meeresströmungen immer wieder erneuert wird.

Im östlichen Mittelmeere wurden diesbezüglich einige Abweichungen gefunden, zunächst insoferne, als gegen Syrien zu knapp ober dem Grunde und in einer Tiefe von 1000 *m* (bei einer Meerestiefe von 1830 *m*, respective 3590 *m*; Näheres siehe Tabelle I) nur circa zwei Drittel jener Sauerstoffmenge vorhanden waren, welche der dort herrschenden Temperatur von 13°6—13°7 C. entsprechen würden, was auf eine Verlangsamung der Meeresströmungen in den Tiefen dieses Meerestheiles hinweist. — Vergleicht man jedoch die dort gefundenen geringeren Sauerstoffmengen mit dem durch eine Wassertemperatur von 24—28° bedingten Sauerstoffgehalt des Oberflächenwassers im östlichen Mittelmeer während der Sommermonate, so sieht man, dass sie nur um circa ein Fünftel kleiner sind als dieser.

Auffallender ist die Thatsache, dass sich an einigen Stellen der obersten Schichten des östlichen Mittelmeeres der Sauerstoffgehalt grösser herausstellte, als die daselbst herrschende Temperatur erwarten liess.

Dasselbe wurde von Tornøe an einigen Stellen des nördlichen Atlantischen Oceans beobachtet¹ und hat sich auch bei einer Anzahl von Analysen jener Gasproben ergeben, welche Buchanan auf der »Challenger«-Expedition durch Auskochen von Wasserproben erhalten hatte, die theils an der Oberfläche, theils in einer Tiefe von 50 *m* unter den verschiedensten Breite-

¹ Journal für praktische Chemie, N. F, XIX, 401. (1879). Aus: The Norwegian North-Atlantic Expedition. Chemistry. I. On the air in sea-water. By H. Tornøe, p. 19.

graden im Atlantischen, Indischen und Stillen Ocean geschöpft worden waren.¹

Bei Oberflächenwasser ist ein derartiger Überschuss von Sauerstoff deshalb möglich, weil ein solcher nur sehr langsam an die Atmosphäre abgegeben wird.² Aus demselben Grunde behält das unter der Meeresoberfläche geschöpfte Wasser bei der während des Heraufziehens eintretenden Druckabnahme einen geringen, dort vorhanden gewesenen Überschuss an Sauerstoff vollkommen zurück.

Während der beiden ersten Expeditionen S. M. Schiffes »Pola« hatte ich nur zweimal, und zwar in ganz geringem Grade in aus 50 *m* Tiefe stammenden Wasserproben mehr Sauerstoff gefunden, als der Wassertemperatur entsprach. Während der vorjährigen Expedition konnte ich in sieben Fällen einen derartigen Überschuss von Sauerstoff wahrnehmen, in sechs Fällen im Osten und Nordosten der Nilmündungen und in einem Falle nahe der Westküste von Cypern. Im Maximum wurde im Liter Meerwasser um 0.37 cm^3 mehr Sauerstoff gefunden als der Temperatur entsprach (5.27 cm^3 Sauerstoff bei 0° und 760 *mm*).

Bei dem vor Port Said geschöpften Oberflächenwasser könnte der grössere Sauerstoffgehalt durch seinen geringeren Salzgehalt und durch sein entsprechend grösseres Absorptionsvermögen für den Sauerstoff der Luft bedingt sein. Die anderen, sämtlich aus einer Tiefe von 50 *m* stammenden Wasserproben mit grösserem Sauerstoffgehalt wiesen das normale spezifische Gewicht des Mittelmeerwassers auf. Deshalb und weil gerade in dem vor Port Said geschöpften, durch Nilwasser verdünnten und getrübten Meerwasser eine ziemlich starke Übersättigung mit Sauerstoff gefunden wurde, fast so viel als in dem vor der

¹ Report on Researches into the Composition of Ocean-Water, collected by H. M. S. »Challenger« during the years 1873—1876. By W. Dittmar. London 1884, p. 177.

² Ausser älteren Beobachtungen liegt die Angabe von Seyler vor, dass Wasser, welches bei niederer Temperatur mit Sauerstoff gesättigt ist, auch wenn es längere Zeit bei höherer Temperatur an der Luft stehen bleibt, kein Gas abgibt; dies geschieht erst bei heftigem Schütteln mit Luft. Chemical News, LVII, 87. (1893.)

phönischen Küste beobachteten Maximalfall, und viel mehr als der geringen Verminderung des specifischen Gewichtes entspricht, dürfte eine gemeinsame Ursache diesen sämtlichen Fällen zu Grunde liegen, und bin ich geneigt, dieselbe einer von kleinen pflanzlichen Organismen herrührenden Sauerstoffproduction zuzuschreiben. Eine solche Sauerstoffproduction findet gewiss in allen Meeren, soweit als Licht eindringt, was bis 50 *m* besonders in Bezug auf die chemisch wirksamen Strahlen noch der Fall ist, statt. In den meisten Fällen wird der producirt Sauerstoff von Meeresbewohnern wieder aufgebraucht oder, da ja durch die vielen aufsteigenden Meeresströmungen auch das Wasser der unteren Schichten an die Oberfläche gelangen kann, bald früher bald später an die Atmosphäre abgegeben werden.

Dass im centralen Mittelmeer eine solche Sauerstoffproduction fehlt oder nur ganz gering ist, dagegen im östlichsten Theile des Mittelmeeres, besonders in dessen südöstlicher Ecke (beiläufig zu dem in Océanen beobachteten Maximum) ansteigt, deutet auf eine Einflussnahme des Nils hin.

Vielleicht führt der Nil dem an Pflanzenleben armen Mittelmeere Organismen, beziehungsweise Keime von Organismen zu, welche getragen von Meeresströmungen sich in bestimmten Richtungen und mit verschiedener Schnelligkeit ausbreiten, dabei mehr oder weniger Sauerstoff producirend, zuletzt aber aus den obersten Meeresschichten verschwinden oder derart selten werden, dass sich ihre Sauerstoffproduction der Beobachtung entzieht.

Oder es ist vielleicht die Aufeinanderfolge der in den letzten Abschnitten dieser Schrift dargelegten Reduction der salpetrigen Säure, Assimilation von Brom und Überproduction von freiem Sauerstoff, wie sie sich bei dem Vorrücken des Untersuchungsgebietes S. M. Schiffes »Pola« von der Verengung des Mittelmeeres bei dem Plateau von Barka an der afrikanischen Küste bis zur syrischen Küste ergeben hat, ein Ausdruck für die Geneigtheit von in allen Meeren enthaltenen pflanzlichen, zu ihrem Gedeihen auf die obersten Meeresschichten angewiesenen Keimen, je nach den dargebotenen mechanischen Verhältnissen dieser obersten Schichten — als da

sind: eine rasche Erneuerung ihres Wassers durch den Zufluss von benachbartem Tiefenwasser; ein nur über den Sommer, d. h. die Zeit der intensiven Verdampfung und gleichzeitigen starken Erwärmung anhaltendes Verweilen von Meerwasser an der Oberfläche (die Erhöhung des specifischen Gewichtes wird während dieser Zeit durch die Wärmeausdehnung des Wassers überwogen, bewirkt aber bei Erniedrigung der Lufttemperatur im Herbst ein rasches, vielleicht fast senkrechtes Hinabsinken der oberflächlichen Wassermassen); endlich wie in dem Winkel des Mittelmeeres zwischen dem Nildelta und Palästina (und in der Ostsee, wo nach Hensen's Planktonstudien ebensoviel belebte Materie producirt wird, wie auf einer ihrer Oberfläche gleichen Wiese) eine wegen Zuflusses von Süßwasser oder wegen Anderem das ganze Jahr vorwiegend horizontal, also in Bezug auf die obersten Schichten im Sonnenlichte erfolgende Weiterbewegung des Meerwassers, — diejenigen Arten aus ihrer Mitte zu voller Thätigkeit sich entfalten zu lassen, welche die günstigsten Lebensbedingungen vorfinden.

Zum Schlusse noch einige Worte über die Thierarmuth des mittelländischen Meeres im Allgemeinen und seiner Tiefen insbesondere.

Es konnte bis jetzt an keiner Stelle des Mittelmeeres eine Thatsache gefunden werden, die sich mit thierischem Leben nicht vereinbaren liesse. Es sind also überall — vom rein chemischen Standpunkte — die Existenzbedingungen für Thiere vorhanden.

Dass es nur einer kleinen, äusseren Änderung dieser Existenzbedingungen bedarf, um neben fast sterilen Wassermassen ein reichliches Leben zu schaffen, beweisen einzelne Theile des mittelländischen Meeres, so zum Beispiel der nördliche Theil der Adria, verschiedene Theile des westlichen Mittelmeeres, die Strasse von Messina, manche Stellen an der afrikanischen Küste, der Meeresgrund in der Nähe der Inseln Cerigo und Milo. In allen belebteren Meerestheilen kann man eine raschere strömende Bewegung des Meerwassers beobachten oder mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, in

Anbetracht der in der Umgebung herrschenden Gegensätze in Bezug auf Temperatur und Salzgehalt des Meerwassers.

Es ist also wahrscheinlich, dass in erster Linie die Langsamkeit, mit der sich im allergrössten Theile des mittelländischen Meeres das Wasser strömend bewegt, einer reichlichen Entwicklung des Thierlebens hinderlich ist, des Thierlebens, welches im Gegensatz zu dem, kraft des unter allen Umständen bis zu einer gewissen Tiefe im Meere eindringenden Sonnenlichtes gewissermaassen sich selbst schaffenden, in ruhigem Wasser am besten gedeihenden Pflanzenleben nur dort bestehen kann, wo Sauerstoff und als Nahrungsmittel geeignete Körper in hinlänglicher Menge dargeboten, durch Strömungen zugeführt werden.
