

Beiträge zur Chemie des Meerwassers

von

Axel Hamberg.

Leipzig,

Druck von Metzger & Wittig.

Separat-Abdruck aus dem

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge, Band 33.

1886.

Beiträge zur Chemie des Meerwassers¹⁾;

von

Axel Hamberg.

II. Ein Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases und der Kohlensäure im Meerwasser.

Zur Untersuchung des Stickstoff- und Sauerstoffgases im Meerwasser ist Jacobsen's Methode²⁾ die einzige, die sich als einigermaßen anwendbar erwiesen hat. Sie ist einfach und man kann sich derselben ohne Schwierigkeit an Bord eines Schiffes bedienen, doch nimmt sie viel Zeit in Anspruch, und die Ergebnisse derselben können keineswegs genau genannt werden. Zu Bestimmungen des Verhältnisses der absorbirten Sauerstoff- und Stickstoffmengen ist sie zwar geeignet; aber die Angaben der absoluten Stickstoffmengen, welche sie liefern kann, sind gewiss weniger zuverlässig. Und doch ist die Kenntniss von der absoluten Stickstoffmenge für die Hydrographie unvergleichlich wichtiger.

Ich glaubte daher, dass es möglicherweise der Mühe werth wäre, eine neue Methode zu versuchen, die zunächst den Zweck hätte, genaue Bestimmungen der absoluten Stickstoffmenge zu liefern. Da aber, wie ich in einem folgenden Aufsatz zeigen werde, der Kohlensäuregehalt des Meerwassers mit Temperatur und Druck in hohem Grade veränderlich ist, und eine befriedigende Bestimmung desselben mit derselben Vorsichtsmassregel, wie eine genaue Stickstoffgasbestimmung gemacht werden muss, so beschloss ich diese neue Methode auch für Bestimmungen der Kohlensäure im Meerwasser nutzbar zu machen.

Der Apparat³⁾, der hier unten beschrieben wird, hat zwei wesentliche Eigenschaften, die ihn von den älteren Methoden unterscheidet.

1) Der Apparat kann — wie oben erwähnt — sowohl

¹⁾ Theil I, s. S. 140.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 12.

³⁾ Bei der Construction dieses Apparates ist Hr. Prof. Pettersson zu Stockholm mir behülflich gewesen.

zu Stickstoff- als auch zu Kohlensäurebestimmungen angewandt werden.

2) Das Auskochen und die Analyse des ausgekochten Gases können und müssen unmittelbar nach einander in demselben Apparate Statt finden.

Weil das Auskochen der im Meerwasser absorbirten Gase gleich nach dem Aufsammeln des Wassers geschehen muss, so ist dieser Apparat dazu bestimmt, ohne wesentliche Veränderungen bei schwachem Seegang an Bord angewandt werden zu können.

Der Apparat, welcher hier in Stockholm aus Glasmaterial von Geissler in Bonn zusammengesetzt wurde, findet sich auf der Tafel III schematisch dargestellt. Eine Photographie, die das Stativ, die Anordnung des Ganzen u. s. w. veranschaulicht, befindet sich auf der Tafel IV.

Wie man sieht, besteht der Apparat aus zwei verschiedenen Theilen: der eine ist zum Kochen des Wassers bestimmt, der andere zum Messen und zur Analyse des ausgekochten Gases; zwischen diesen beiden Haupttheilen ist während des jedesmaligen Auskochens eine luftdichte Verbindung hergestellt.

Zu dem ersten dieser Theile gehört der Auskochungsballon *B*, dessen unteres Ende mit dem dickwandigen Schlauche *S*₁ und dem Quecksilberbehälter *R*₁ in Verbindung steht. Das obere Ende trägt den Hahn 3 und den Trichter *Tr* und ist theilweise im Wasserbade *V*, durch welches ein Strom frischen Wassers geleitet werden kann, eingeschlossen. Uebrigens ist *B* fast ganz und gar in ein Becherglas *U*, welches mit Wasser gefüllt ist, eingesetzt. *U* seinerseits befindet sich in einem Wasserbad, dessen unterer Theil *P* von Kupfer und dessen oberer Theil *G* von Glas ist. Um im Wasserdampfbad soviel Wasserdampf wie möglich zu behalten, sind die Kanten von *G* mit dicken, ihrer ganzen Länge nach aufgeschnittenen Gummischläuchen versehen. Das Wasserbaddach *D* ist von Kupfer, die Kante von *D*, welche um *B* herumliegt, ist mit Kork bekleidet, der dicht an *B* schliesst. *D* besteht aus zwei symmetrisch gleichen Theilen, welche von den Vorsteckern *i* zusammengehalten werden. Nimmt

man diese weg, so kann *D* geöffnet und von *B* entfernt werden. *B* kann ungefähr 40 Ccm. fassen.

Der Theil des Apparates, der zum Messen und zur Analyse des ausgekochten Gases bestimmt ist, besteht aus dem Manometer (*M*₁ + *M*₂), welches einerseits mit dem Schlauche *S*₂ und dem Quecksilberbehälter *R*₂, andererseits mit dem System der Hähne 4, 5 und 6 und der Glocke *K* in Verbindung steht. *M*₁ und *M*₂ sind zwei gleichlaufende, in jeder Horizontalfläche der ganzen Länge der Graduierung nach gleiche in Millimeter getheilte Glasröhren. Die beiden Glasröhren liegen einander so nahe wie möglich. *M*₁ ist an seinem oberen Theile zu einer kleinen Kugel ausgeblasen, die etwas weniger als die kleinste Quantität, welche man glaubt messen zu können, fasst. Damit der Apparat sowohl für Kohlensäure — wie auch für Luftbestimmungen anwendbar sein soll, ist der untere Theil der beiden Röhren weiter als der obere. Die ersten 41 Centimeter fassen ungefähr 0,017 Ccm. per Centimeter, die letzten 26 dagegen ungefähr 0,075 Ccm. *M*₁ ist vom Zeichen *m* am Hahn 5 bis zum Schlusse der Graduierung genau calibriert.

Aus der Tafel IV ersieht man, dass das Manometer und die Röhre mit den Hähnen 4, 5 und 6 am Stativ gut estgeschroben sind. *R*₂ und *R*₁ können nach Belieben erhöht und gesenkt werden. Der Aussiedeball mit den Hähnen 1, 2 und 3 ist nicht nur in der Horizontal- und Vertikalfläche beweglich, sondern kann auch leicht abgelöst werden, wenn der Gummischlauch bei *g* von der Röhre *l* abgezogen wird.

Eine durchaus luftdichte, Frankland'sche Verbindung zwischen dem Manometer und dem Auskochungsballon bewirkt man dadurch, dass man anf die Spitze von *h* ein kleines Stück Gummischlauch zieht, dessen Kanten ein wenig über die des Glases stehen, *Tr* mit Quecksilber füllt, *B* erhöht und festschraubt, so dass der Boden von *Tr* hart gegen das mit Gummi bekleidete Ende von *h* gepresst wird.

Eine ähnliche Zusammenfügung findet sich auch bei *f* zwischen *M*₁ und der Hahnröhre. Dieselbe spielt dort keine andere Rolle, als dass die Anfertigung der Messröhre da-

durch minder schwierig und das Hantieren weniger gefährlich ist, wenn der Glasapparat und das Stativ auseinander genommen werden.

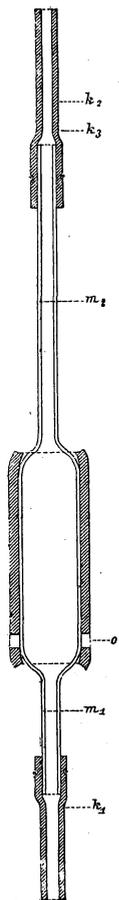
Eine Analyse der Gase im Meerwasser wird folgendermassen ausgeführt.

Anordnung. Alle Theile des Apparates, welche mit dem Meerwasser oder der ausgekochten Luft in Berührung kommen sollen, müssen mit destillirtem Wasser sorgfältig abgespült sein. Wie man bei diesem Spülen verfährt, ist leicht einzusehen.

Das Wasser, welches untersucht werden soll, kann entweder aus dem Wasserschöpfapparat direct in das Aussiedegefass gegossen oder erst in einer Pipette wie nebenstehende Figur zeigt, gemessen werden. Im ersteren Falle, den man als den sichersten annehmen muss, nimmt man *B* von dem Apparate los, zieht den Schlauch bei *g* von dem Rohre *l* ab, welchen man durch ein Stück Glasstab ersetzt. In *B* thut man soviel Quecksilber hinein, dass *B* ausserdem noch ungefähr 30 Ccm. fassen kann. Das Ende *a* befestigt man mit einem Gummischlauch an den Hahn des Wasserschöpfapparats, hält *B*¹⁾ in schiefer Richtung, um den Gegendruck des Quecksilbers zu vermindern, öffnet alle Hähne und füllt *B* mit Wasser. Während des Aufbewahrens bei einer Temperatur, die höher ist als der natürliche Wärmegrad des Wassers, muss *B* in senkrechter Stellung gehalten werden; der Hahn 3 muss geschlossen, aber die beiden übrigen offen sein. Das Wasser, welches *B* enthält, wird nach dem Kochen gemessen. Es wird durch den Hahn 2 und den Quetschhahn 9 abgezapft.

Ist die natürliche Temperatur des Meerwassers nicht allzuviel niedriger als der Wärmegrad, bei welchem man

¹⁾ *B* muss, so lange es sich auf dem Deck befindet, gut geschützt sein, z. B. in einem Holzklotz eingefalzt.



arbeitet, so braucht man sich nicht die Mühe zu geben *B* loszumachen. Man kann das Wasser dann erst in einer Pipette (Figur) aufbewahren, bis es untersucht werden soll. Um jegliche Abscheidung von Gasblasen in der Pipette zu verhindern, kann man auf eine einfache Weise einen hinreichenden Druck in derselben herstellen. Man braucht nur, wenn die Pipette gefüllt ist und Quetschhähne bei *k*₁ und *k*₂ angebracht sind, noch einen dritten Quetschhahn bei *k*₃ anbringen. Wenn das Wasser aus der Pipette abgelassen wird, darf es keine all zu hohe Temperatur haben. Wenn das Wasser untersucht werden soll, zieht man den Schlauch *k*₁ (Figur) über die Röhre *a* (Taf. III). Die Quetschhähne bei *k*₁, *k*₂ und *k*₃ werden entfernt, und der Theil des Meerwassers, welcher der Menge entspricht, welche sich oberhalb *m*₂ und unterhalb *m*₁ befindet, wird durch den Hahn 1 und den Quetschhahn 9 herausgelassen, den Theil aber, welcher mit dem Volum (= 30 Ccm.) zwischen *m*₁ und *m*₂ gleich ist, giesst man in *B* durch die Hähne 1 und 2. Das Wasser, welches in der Röhre *a-g-l* zurückbleibt, zapft man durch den Quetschhahn 9 ab und ersetzt dasselbe mit Quecksilber, wonach man so viel Quecksilber in *B* einfliessen lässt, dass das Wasser durch den Hahn 3, ungefähr bis *d* im Boden von *Tr* hinaufsteigt.

Beabsichtigt man sowohl Stickstoff und Sauerstoff wie auch Kohlensäure auszukochen, so giesst man in *Tr* eine abgemessene Menge Schwefelsäure¹⁾, die man in *B* hineinführt, füllt darauf *Tr* bis zur Hälfte mit Quecksilber und lässt etwas davon durch den Hahn 3 gehen, so dass die unterere Fläche des Quecksilbers ungefähr bei *n* steht. Das Wasser, welches untersucht werden soll, befindet sich nun zwischen einer oberen und einer unteren Quecksilbersäule.

Darauf hebt man den ganzen Ballon *B*, so dass der Boden von *Tr* hart gegen die mit Kautschuk bekleidete Spitze von *h* gepresst wird. Das Eudiometer *M*₁, die Glocke *K* mit der Hahnröhre sammt dem kleinen Becher *H* müssen dann erst mit Quecksilber gefüllt sein.

¹⁾ Ich pflegte zu 30 Ccm. gewöhnlichen Meerwassers 0,2 Ccm. einer Lösung, die ungefähr 7 Proc. H₂SO₄ enthielt, anzuwenden.

Das Wasserbaddach D wird fest auf B gesetzt und das Wasserdampfbad $P + G$ mit dem Wasserbade U unter D hinauf geschoben. Nun ist der Apparat zum Beginne des Auskochens fertig und hat ungefähr das Aussehen wie Tafel IV zeigt.

Das Auskochen. Bevor man mit dem Auskochen beginnt, muss man genau prüfen, ob die Verbindung bei d und die Hähne 3—6 dicht sind. Man muss ferner genau nachsehen, dass der Hahn 3 oder 4 sowie Hahn 1 und der Quetschhahn 9 gut geschlossen, aber der Hahn 2 und der Quetschhahn 8 offen sind. Das Wasser in P wird bis zum Sieden erhitzt, der Dampf erwärmt das Wasser in U ¹⁾ und somit auch das Quecksilber und das Wasser in B . Nach einer Weile senkt man R_1 so weit herunter, dass das Wasser in B zu kochen anfängt. Wenn die obere Fläche des Wassers ungefähr bis p gesunken ist, wird der Hahn 2 zugedreht. R_2 wird darauf gesenkt, die Hähne 6 und 7 geschlossen gehalten, 3, 4 und 5 werden mit Vorsicht geöffnet, damit die ausgekochte Luft aus dem oberen Theil von B in die Messröhre M_1 geleitet wird. Da es nicht möglich ist, alle Luft und Kohlensäure als eine gesammte Gasmasse auf einmal auszukochen, sondern zu wiederholten Malen und für jedes Mal immer kleinere Partien, so bedient man sich der Glocke K als Reservoir für die gesammelte, ausgekochte Gasmenge, d. h. jede grössere oder kleinere Gasmenge wird erst von B in die Messröhre M_1 und von da — nachdem man den Hahn 4 geschlossen — in die Glocke K hinübergeführt.

Man muss immer darauf acht geben, dass keine unnöthige

¹⁾ Wasserdampf hat auf Glas eine sehr schädliche Wirkung; es wird davon zerbrechlich und zerspringt leicht von selbst. Dagegen habe ich Veranlassung zu glauben, dass warmes Wasser nicht denselben schädlichen Einfluss hat, wenigstens nicht in gleich hohem Grade. Anstatt den Wasserdampf direkt auf den Ballon B wirken zu lassen, habe ich gegen Ende meiner in dem Folgenden beschriebenen Experimente diese Wirkung durch das mit Wasser gefüllte Becherglas U vermittelt. Ob diese Anordnung die gewünschte Wirkung hat, kann ich jedoch für den Augenblick nicht angeben.

und schädliche Wassermenge mit in K und M_1 , deren Glaswände nur feucht sein müssen, hineinkommt. Jede ausgekochte Gasblase in der Hahnröhre $n - d$ muss sich unmittelbar unter dem Quecksilber von B befinden, und wenn man die Blase nach M_1 hinüberführt, hat man darauf zu achten, dass das Wasser aus B nicht weiter als bis e kommt.

Eine Hülfe beim Kochen erhält man, wenn man einen schwachen Strom kalten Wassers durch das Wasserbad V leitet. Der Druck des Wasserdampfes im oberen Theile von B wird dadurch vermindert, das Kochen geht schneller von Statten, die Gasblasen werden kleiner, gegen Ende des Kochens so klein, dass sie ungehindert in die Hahnröhre oberhalb n hinaufsteigen können, wenn das Quecksilber aus R_2 nicht weiter als bis zum Hahn 3 geführt wird. Es muss immer darauf geachtet werden, dass die zuletzt ausgekochten Gasportionen sich in der feinen Röhre unter dem Hahn 3 sammeln, nicht in dem oberen Theile von B , damit sie mit der möglichst kleinsten Flüssigkeitsfläche in Berührung seien.

Das Auskochen der Luft erfordert gewöhnlich ungefähr 15—30 Minuten, das der Kohlensäure dagegen 1—2 Stunden.

Abmessen und Analyse des ausgekochten Gases. Wenn das Gas, welches gemessen werden soll, sich in K befindet, führt man es nach M_1 über. Das Quecksilber oder die Flüssigkeit von K bringt man bis zu dem Strich m beim Hahn 5; enthält K einige Absorptionsflüssigkeit, so muss man genau darauf achten, dass dieselbe den Hahn 5 nicht überschreitet. Der Hahn 7 wird geöffnet. Wenn man R_2 in einem angemessenen Verhältniss erhöht oder senkt, so dass die Quecksilberfläche in M_2 in gleiche Höhe mit der entsprechenden Fläche in M_1 gestellt wird, so kann das Gas unter demjenigen Drucke, den ein in der Nähe hängendes Barometer anzeigt, gemessen werden. Die Temperatur in dem Wasserbad, welches M_1 und M_2 umgiebt, wird beobachtet.

Alle Absorptionen werden in der Glocke K vorgenommen. Die Absorptionsflüssigkeit führt man entweder mittelst einer kleinen gekrümmten Röhre unter K hinein, oder auch durch h und die Hähne 4 und 6, nachdem die Verbindung

zwischen B und h durch die Senkung von B unterbrochen worden ist. Die Kohlensäure wird durch starke Kalilauge absorbiert, der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali. Bei Anwendung dieses letzteren Absorptionsmittels erhält man nach Cloëz¹⁾ und Boussingault²⁾ wegen der Bildung von ein wenig Kohlenoxyd die Stickstoffmenge um ungefähr 0,2 Proc. zu hoch und die Sauerstoffmenge um ungefähr 0,4 Proc. zu niedrig. Dieser Fehler dürfte, was die Stickstoffmenge betrifft, ohne Berücksichtigung gelassen werden.

Es ist im Anfang dieses Aufsatzes erwähnt worden, dass bei dem hier beschriebenen Apparat darauf Rücksicht genommen wurde, denselben ohne wesentliche Veränderungen an Bord bei schwachem Seegang anwenden zu können. Da will ich denn vor Allem erwähnen, dass meiner Ueberzeugung und Erfahrung nach, Glasapparate keineswegs unbrauchbar oder verloren sind, sobald sie an Bord eines Schiffes kommen. Mit einiger Gewohnheit benutzt man Glashähne und dergl. mit derselben Sicherheit als auf dem festen Lande. Doch ist es nothwendig, dass der ganze Apparat unverrückt festgeschraubt und gegen alle losen Gegenstände, die denselben beschädigen können, geschützt ist.

Um ein abgeschlossenes Gasvolumen zu messen, muss man bekanntlich Kenntniss von dem Drucke haben, welchem dasselbe ausgesetzt ist. Diesen Druck zu messen, scheint mir die grösste Schwierigkeit bei der Gasanalyse an Bord zu sein. Der Druck wird ja gewöhnlich mit einer Quecksilbersäule gemessen. Je länger diese ist, sei es, dass sie vertical oder horizontal ist, desto mehr Bewegungen macht sie, wenn das Fahrzeug schwankt. Die Kunst ist also, eine möglichst kurze Säule anzuwenden.

Es scheint mir, als wäre das Messen des Druckes in diesem Apparat glücklich gewählt. Wenn das Quecksilberniveau in M_1 sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilberniveau in M_2 befindet und der Quetschhahn 10 geschlossen ist, und wenn die Röhren M_1 und M_2 sich einander so nahe

¹⁾ Compt. rend. 57, 870.

²⁾ Das. 57, 885.

wie möglich befinden, so müssen die Schwankungen bei ungleicher Neigung des Arbeitstisches sehr unbedeutend sein. Wenn man nun den Apparat so stellt, dass die Durchschnitsfläche der Röhren M_1 und M_2 mit dem Kiel des Schiffes parallel ist, so dürften die Bewegungen, welche das Schwanken des Fahrzeugs verursachen könnte, vollständig ausgeglichen sein.

Eine gute Vorstellung von der Genauigkeit der hier beschriebenen Methode kann man durch die Beobachtungen, welche in den folgenden Aufsätzen erwähnt werden, erhalten. Nach diesen dürfte der Mittelfehler für Stickstoffgas- und Kohlensäurebestimmungen kaum $\pm 0,2$ Proc. von der bestimmten Quantität übersteigen. Bei der Arbeit an Bord muss man natürlich den Fehler etwas grösser annehmen, doch dürfte dieser Apparat in allen Fällen, hinsichtlich des Stickstoffgases und der Kohlensäure, sichere Ergebnisse als die früher angewandten Methoden geben können. Was aber das Sauerstoffgas betrifft, so dürfte das Verhältniss umgekehrt sein.

Bunsen¹⁾ hat gezeigt, dass sauerstoffhaltiges Wasser, welches mit Quecksilber in Berührung steht, immer die Entstehung von etwas Quecksilberoxydul verursacht. Die Menge desselben ist zwar immer klein, doch hinreichend, um den Sauerstoffgehalt des Wassers um einige Procente zu vermindern. Da in dem hier beschriebenen Apparate das Wasser, welches untersucht werden soll, stets mit dem Quecksilber in Berührung ist, so kann derselbe hinsichtlich der Sauerstoffmenge kein zuverlässiges Resultat geben.

Um das Verhältniss zwischen den absorbierten Stickstoff- und Sauerstoffmengen zu untersuchen, dürfte man Jacobson's Methode mit Erfolg anwenden können. Zu diesem Zweck ist die absolute Menge der ausgekochten Luft von geringer Bedeutung.

III. Ueber das Stickstoffgas des Meerwassers.

Lange hat der Irrthum geherrscht, dass der Luftgehalt in den tieferen Theilen des Meeres ungeheuer gross sei und

¹⁾ Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877. S. 221.

einigermaßen dem enormen Druck entsprechen. Aber für eine solche Annahme haben alle neueren Untersuchungen auf diesem Gebiete keine Stütze gebracht.

Der Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser ist derselbe, den dieses Wasser, als es sich zuletzt an der Oberfläche befand, absorbiert hatte. Dagegen ist die Menge des Sauerstoffes durch oxydirbare organische Stoffe und die lebenden Thiere stets etwas verringert. Die Menge des Stickstoffgases, welche ein Meerwasser absorbiert, hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, weil die kleinen Schwankungen des Druckes von weniger Bedeutung sind. Kennt man daher den Absorptionscoefficienten des Stickstoffgases für das Meerwasser und ausserdem den Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser, so kann man mit einiger Sicherheit die Temperatur berechnen, die dieses Wasser hatte, als es sich das letzte Mal an der Oberfläche befand. Mit Anwendung dieses Satzes, gelangte Tornøe¹⁾ zu höchst interessanten Resultaten hinsichtlich der Circulation in dem norwegischen Nordmeere.

Der mit der Temperatur wechselnde Absorptionscoefficient des Stickstoffgases im Meerwasser ist sowohl von Tornøe²⁾ als auch von Dittmar³⁾ untersucht worden, doch ist die Uebereinstimmung zwischen ihren Resultaten keineswegs gut. Bunsen⁴⁾ und Dittmar haben den entsprechenden Coefficienten in reinem Wasser bestimmt, und die Uebereinstimmung ihrer Angaben ist noch schlechter. Dass die Ungleichheiten wirklich bedeutend sind, ersieht man daraus, dass, wo Tornøe 14,40 gefunden, Dittmar 15,60, und wo Bunsen 20,35, Dittmar 24,40 gefunden hat.

Da ich während der Expedition des Freih. von Norden-skiöld 1883 ein kleines Material von Bestimmungen des Stickstoffgases im Meerwasser gesammelt hatte, musste ich

¹⁾ The norwegian North-Atlantic Expedition 1876—1878. Chemi etc. by Hercules Tornøe S. 72.

²⁾ Das. S. 17.

³⁾ Raport on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger etc. London 1884. Vol. I. S. 160.

⁴⁾ Gasometrische Methoden, S. 192—209.

zu deren Verwerthung einige Normalbestimmungen haben, um sie damit zu vergleichen. Je mehr ich in die Kritik von Bunsen's, Dittmar's und Tornøe's Bestimmungen hineinkam, desto mehr wurde ich überzeugt, dass diese ganze Frage einer Revision bedürfe. Unter anderem hielt ich es für nothwendig, nicht nur die Wirkung der Temperatur, sondern auch die des Salzgehaltes auf die Menge des Stickstoffgases zu untersuchen.

Die Absorptionsversuche, welche weiter unten erwähnt werden, sind hauptsächlich nach einer neuen Bestimmungsmethode gemacht worden, indem der oben beschriebene Apparat angewandt wurde. Die Versuche wurden mit Wasser von den Salzgehalten 0 Proc., 1,7784 Proc., 2,6580 Proc. und 3,5126 Proc. und bei den Temperaturen 0°, +10° und +20° vorgenommen.

Die Wasserprobe, welche untersucht werden sollte, befand sich während der Absorption selbst in dem Aussiedeballon *B*, und dieser war in ein ziemlich grosses, gut isolirtes Wasserbad, dessen Temperatur constant gehalten wurde, niedergesenkt. Die angewandte Luft wurde aus dem Freien genommen und durch sauergemachtes Wasser, Baumwolle und eine Kugelhöhre geleitet, die Wasser von demselben Salzgehalt und derselben Temperatur, wie das Absorptionswasser, enthielt. Zuletzt wurde diese Luft in feinen Bläschen durch den Aussiedeballon (*B*) geleitet, in welchem die Flüssigkeit, die der Gegenstand der Untersuchung war, sich befand. Das Durchsaugen der Luft wurde durch eine Wasserluftpumpe bewirkt. Der obere Theil des Aussiedeballons stand mit einem offenen Quecksilbermanometer in Verbindung. Es dürfte unnöthig sein hinzuzufügen, dass das Barometer bei jeder Absorption beobachtet, und dass der Druckunterschied, welchen das Manometer angab, von dem abgelesenen Barometerstande subtrahirt wurde.

Das Aussieden wurde in Uebereinstimmung mit dem, was in der Beschreibung über den Apparat erzählt ist, vorgenommen. Bei der Analyse des ausgekochten Gases wurde zuerst die Kohlensäure mit Kalilauge, darauf das Sauerstoffgas mit pyrogallussaurem Kali absorbiert. Dieses Ab-

sorptionenmittel würde eine Stickstoffgasmenge ungefähr um 0,2 Proc. zu hoch geben, welcher Fehler ohne Berücksichtigung gelassen werden könnte, besonders da wohl immer ein kleiner Rest von Gas in dem ausgekochten Wasser zurückbleibt.

In der untenstehenden Tabelle sind die Resultate sämtlicher Absorptionen vereinigt. Die abgelesenen Gasvolumen sind bis auf 0° und 760 Mm. und zur Absorption bei 760 Mm. trockenem Luftdruck reducirt.

Nr.	Bezeichnung des Wassers	Cl in Grm. per Lit.	Spec. Gewicht bei 0°/4° (berechn.)	Proc. Cl	Proc. Salz	Temp. (Cels.)	Cubik-Centim. Stickstoffgas per Lit.	Dauer der Absorption (Stund.)
1	a	0,000	0,99987	0,0000	0,0000	0°	19,177	5
2	"	"	"	"	"	"	19,101	16
3	"	"	"	"	"	+10°	15,145	4
4	"	"	"	"	"	"	15,142	4
5	"	"	"	"	"	+20°	12,639	4½
6	"	"	"	"	"	"	12,617	6
7	b	9,998	1,01436	0,9831	1,7784	0°	16,685	16
8	"	"	"	"	"	"	16,697	12½
9	"	"	"	"	"	"	16,758	7
10	"	"	"	"	"	+10°	13,459	6½
11	"	"	"	"	"	"	13,448	5
12	"	"	"	"	"	+20°	11,339	6
13	"	"	"	"	"	"	11,299	4½
14	c	15,007	1,02139	1,4693	2,6580	0°	15,732	16
15	"	"	"	"	"	+10°	12,729	4½
16	"	"	"	"	"	+20°	10,750	3
17	d	19,965	1,02815	1,9418	3,5126	0°	14,856	8
18	"	"	"	"	"	"	14,889	14½
19	"	"	"	"	"	"	14,793	13
20	"	"	"	"	"	"	14,776	16½
21	"	"	"	"	"	"	14,827	10½
22	"	"	"	"	"	"	14,893	7
23	"	"	"	"	"	"	14,865	14½
24	"	"	"	"	"	"	14,848	17
25	"	"	"	"	"	"	14,792	5
26	"	"	"	"	"	+10°	12,058	5
27	"	"	"	"	"	"	12,060	5½
28	"	"	"	"	"	"	12,019	4½
29	"	"	"	"	"	+20°	10,304	4
30	"	"	"	"	"	"	10,165	6½

Insofern die angewandte Methode mit keinen grösseren constanten Fehlern behaftet ist, dürfte obige Tabelle eine ziemlich wahre Vorstellung von der grösseren oder geringeren Zuverlässigkeit der Experimente geben können. Der Durchschnittsfehler für jede einfache Bestimmung beläuft sich bis auf $\pm 0,0276$ Ccm. oder ungefähr 0,2 Proc. von der bestimmten Quantität.

In der untenstehenden Tabelle sind die Durchschnittszahlen für Wasser mit demselben Salzgehalt und von derselben Temperatur auf eine anschaulichere Weise aufgestellt.

	Bezeichnung	Proc. Salz	Cubik-Centim. Stickstoffgas per Lit. bei 0°	Differ.	Cubik-Centim. Stickstoffgas per Lit. bei +10°	Differ.	Cubik-Centim. Stickstoffgas per Lit. bei +20°
	a	0,0000	19,139	3,995	15,144	2,516	12,628
Diff.		1,7784	2,426		1,690		1,309
	b	1,7784	16,713	3,259	13,454	2,135	11,319
Diff.		0,8796	0,981		0,725		0,569
	c	2,6580	15,732	3,003	12,729	1,979	10,750
Diff.		0,8546	0,893		0,683		0,515
	d	3,5126	14,839	2,793	12,046	1,811	10,235

Aus Obigem ergibt sich, welchen grossen Einfluss nicht nur die Temperatur, sondern auch der Salzgehalt auf die Stickstoffabsorption hat. Der Salzgehalt des Meeres ist zwar wenig variabel, aber auch diese kleine Variation ist nicht zu vergessen. Ein Unterschied von 0,2 in dem Salzprocent entspricht einem Unterschied von ungefähr 0,15 bis 0,2 Ccm. in dem Stickstoffgehalt.

Die Variation der Stickstoffmenge mit dem Salzgehalt bei der Temperatur 0°, +10° und +20° kann durch folgende Interpolationsformeln ausgedrückt werden:

Bei	absorbirt Wasser vom Salzgehalt s Proc. bei 760 Mm. trockenem Luftdruck aus atmosphärischer Luft die Stickstoffmenge	Formel Nr.
0°	$19,139 - 1,5078 \cdot s + 0,080762 \cdot s^2$	1
+10°	$15,144 - 1,0204 \cdot s + 0,039412 \cdot s^2$	2
+20°	$12,628 - 0,79254 \cdot s + 0,031681 \cdot s^2$	3

Beim Ausrechnen dieser Formeln habe ich die Bestimmungen für das Wasser c ausgenommen, welche nicht sowie die übrigen aus mehreren einfachen Beobachtungen berechnete Durchschnittszahlen sind. Für dieses Wasser (Salzgehalt = 2,658 Proc.) geben die Formeln folgende Stickstoffmengen:

Temp.	Berechnete Stickstoffmenge	Beobachtete Stickstoffmenge
0°	15,702	15,732
+10°	12,710	12,729
+20°	10,745	10,750

Ebenso wie die oben stehenden Formeln für die Abhängigkeit der Stickstoffmenge von dem Salzgehalt, können natürlich auch Formeln für die Wirkung der Temperatur berechnet werden. Eine solche, direct aus den Beobachtungen ausgesuchte Formel für destillirtes Wasser, würde folgendes Aussehen haben:

$$N = 19,139 - 0,4735 t + 0,0074 t^2.$$

Diese Formel ist für Temperaturen, welche nur unbedeutend höher als +20° sind, völlig unbrauchbar, weil das dritte Glied allzu schnell wächst. Für eine Temperatur von beinahe +40° giebt die Formel einen mit der Temperatur steigenden Stickstoffgehalt an. Aber nimmt man an, dass die Stickstoffmenge bei 100° = 0 Ccm. ist, und berechnet eine neue Formel mit einem vierten Glied, so erhält man

$$N = 19,139 - 0,48616 t + 0,009301 t^2 - 0,00006353 t^3,$$

welche für Temperaturen über +20° ziemlich wahrscheinliche Werthe giebt und für Temperaturen zwischen 0° und 20° Werthe, die mit denen, welche die erste Formel giebt, beinahe identisch sind. Mit Hilfe der Formeln Nr. 1, 2 und 3 sammt der obenerwähnten Annahme habe ich für

die Salzgehalte 0, 1, 2, 3 und 3,5 Proc. die untenstehenden Formeln berechnet.

Wasser vom Salzgehalt	absorbirt bei 760 Mm. trockenem Luftdrucke und der Temperatur t aus atmosphärischer Luft die Stickstoffmenge	Formel Nr.
0,0	$19,139 - 0,48616 t + 0,009301 t^2 - 0,00006353 t^3$	4
1,0	$17,712 - 0,42828 t + 0,0078736 t^2 - 0,00005362 t^3$	5
2,0	$16,446 - 0,38260 t + 0,0068794 t^2 - 0,00004698 t^3$	6
3,0	$15,342 - 0,34922 t + 0,0063180 t^2 - 0,00004360 t^3$	7
3,5	$14,851 - 0,33720 t + 0,006200 t^2 - 0,00004313 t^3$	8

Diese Formeln sind der Tabelle, welche hier unten mitgetheilt wird, zu Grunde gelegt. Die Stickstoffmengen für Temperaturen unter 0° habe ich durch das Aussuchen von den wahrscheinlichsten Differenzen erhalten.

Tabelle

zeigend, wie viele Cubikcentimeter Stickstoffgas (bis auf 0° und 760 Mm. reducirt) ein Liter Wasser von unten stehenden Salzgehalten und Temperaturen bei 760 Mm. trockenem Luftdruck absorbiren kann.

Temp.	Salzgehalt = 0,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 1,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 2,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,5 Proc.	Temp.
-3°	20,69	1,63	19,06	1,40	17,66	1,21	16,45	0,52	15,93	-3°
-2	20,15	1,55	18,60	1,36	17,24	1,17	16,07	0,52	15,55	-2
-1	19,64	1,49	18,15	1,31	16,84	1,14	15,70	0,51	15,19	-1
0	19,14	1,43	17,71	1,26	16,45	1,11	15,34	0,49	14,85	0
+1	18,66	1,37	17,29	1,22	16,07	1,07	15,00	0,48	14,52	+1
2	18,20	1,31	16,89	1,18	15,71	1,04	14,67	0,47	14,20	2
3	17,76	1,26	16,50	1,14	15,36	1,01	14,35	0,46	13,89	3
4	17,34	1,22	16,12	1,10	15,02	0,98	14,04	0,44	13,60	4
5	16,93	1,17	15,76	1,06	14,70	0,95	13,75	0,43	13,32	5
6	16,54	1,13	15,41	1,02	14,39	0,92	13,47	0,43	13,04	6
7	16,17	1,09	15,08	0,99	14,09	0,90	13,19	0,41	12,78	7
8	15,81	1,05	14,76	0,96	13,80	0,87	12,93	0,40	12,53	8
9	15,47	1,01	14,46	0,93	13,53	0,85	12,68	0,39	12,29	9
10	15,14	0,98	14,16	0,90	13,26	0,82	12,44	0,38	12,06	10
11	14,83	0,95	13,88	0,87	13,01	0,80	12,21	0,38	11,83	11
12	14,53	0,92	13,61	0,85	12,76	0,77	11,99	0,37	11,62	12
13	14,25	0,89	13,36	0,83	12,53	0,76	11,77	0,35	11,42	13
14	13,98	0,87	13,11	0,80	12,31	0,74	11,57	0,34	11,23	14

Temp.	Salzgehalt = 0,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 1,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 2,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,5 Proc.	Temp.
15	13,73	0,85	12,88	0,78	12,10	0,72	11,38	0,34	11,04	15
16	13,48	0,82	12,66	0,77	11,89	0,70	11,19	0,32	10,87	16
17	13,25	0,81	12,44	0,74	11,70	0,68	11,02	0,32	10,70	17
18	13,03	0,79	12,24	0,73	11,51	0,66	10,85	0,31	10,54	18
19	12,82	0,77	12,05	0,71	11,34	0,65	10,69	0,30	10,39	19
20	12,63	0,76	11,87	0,70	11,17	0,63	10,54	0,29	10,25	20
21	12,44	0,75	11,69	0,68	11,01	0,62	10,39	0,28	10,11	21
22	12,27	0,74	11,53	0,67	10,86	0,61	10,25	0,27	9,98	22
23	12,10	0,73	11,37	0,65	10,72	0,60	10,12	0,27	9,85	23
24	11,95	0,72	11,23	0,65	10,58	0,58	10,00	0,27	9,73	24
25	11,81	0,72	11,09	0,64	10,45	0,57	9,88	0,26	9,62	25

Auf der Tafel V findet sich obenstehende Tabelle graphisch dargestellt, welches mit Vortheil angewandt werden kann, wenn es sich um Stickstoffmengen, Temperaturen und Salzgehalte, die zwischen den in der Tabelle aufgenommenen liegen, handelt. Um die Interpolation zwischen den gezeichneten Curven zu erleichtern, giebt es eine „Scala“ für das Abnehmen der Stickstoffmenge mit zunehmendem Salzgehalt und constanter Temperatur, wie auch für das Abnehmen der Temperatur mit zunehmendem Salzgehalt und constanter Stickstoffmenge.

Wie schon erwähnt, war es im Anfang dieser Untersuchung mein Wunsch, nur Bunsen's, Tornöe's und Dittmar's widersprechende Angaben beurtheilen zu können. Um ihre Resultate mit den meinigen zu vergleichen, habe ich die folgende Tabelle aufgestellt.

Die Zahlen, welche ich für reines Wasser gefunden, habe ich, um den Vergleich mit denjenigen von Bunsen und Dittmar zu erleichtern, auf Absorption von reinem Stickstoffgas reducirt, indem ich sie mit 0,7905 dividirt habe. Der Stickstoffgehalt der angewandten Luft wurde zu 79,05 Volumenprocent angenommen.

Bei d. Temp.	unter dem Drucke von 760 Mm. absorbirt ein Liter reines Wasser aus reinem Stickstoffgas untenstehende Cubikcent. Stickstoff nach						Temp.
	Bunsen	Dittmar	Hamberg	Tornöe	Dittmar	Hamberg	
0°	20,35	24,40	24,21	14,40	15,60	14,85	0°
+5	17,94	21,62	21,42	13,25	13,86	13,32	+5
10	16,07	19,43	19,15	12,10	12,47	12,06	10
15	14,78	17,65	17,37	10,95	11,34	11,04	15
20	14,03	16,19	15,98	—	10,41	10,25	20
25	—	14,95	14,94	—	9,62	9,62	25

Die Differenzen sind im Allgemeinen bei den niederen Temperaturen am grössten. Was reines Wasser betrifft, so dürfte die Tabelle die ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Dittmar's und meinen Bestimmungen darthun, während die von Bunsen gefundenen Absorptionscoëfficienten für Stickstoffgas allzu niedrig sind.

In Bezug auf das Meerwasser zeigen meine Bestimmungen dagegen eine viel bessere Uebereinstimmung mit denjenigen von Tornöe als deren Dittmar's. Deswegen will ich an Folgendes erinnern:

Dass Tornöe bei der niedrigsten Temperatur (0°) einen relativ sehr niedrigen Stickstoffgehalt gefunden, dürfte sich theils aus dem Grunde erklären lassen, dass er die Absorption nicht in demselben Gefäss vorgenommen, in welchem das Aussieden geschah, theils auch durch die von ihm angewandte Methode Jacobsen's. Der Druck, unter welchem die Flüssigkeit in Jacobsen's Apparat kocht, ist höher bei grösseren Mengen ausgekochten Gases, während die Wärmequelle ungefähr dieselbe ist. Deshalb kann man nicht erwarten, aus einer grösseren Menge absorbirten Gases im Vergleiche ebensoviel ausgetrieben zu erhalten, als aus einer kleineren.¹⁾

Weder Tornöe noch Dittmar haben genau angegeben,

¹⁾ Dass Tornöe einen zu niedrigen Stickstoffgehalt bei 0° gefunden, dürfte zu dem von ihm ausgesprochenen unrichtigen Satze, dass die Stickstoffmenge der Temperatur proportional ist, Veranlassung gegeben haben.

von welchem Salzgehalt das Wasser war, welches sie bei den Absorptionen anwandten. Tornöe sagt, dass er sich eines Meerwassers von einigemassen hohem specifischen Gewicht bedient habe. Dittmar dagegen hat ein sehr problematisches, von ihm selbst bereitetes Meerwasser angewandt. Er sagt jedoch, dass er sich Mühe gegeben, eine Salzlösung hervorzubringen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung so nahe wie möglich dem Meerwasser komme.

Für 0°, die Temperatur, bei welcher die Unterschiede zwischen Tornöe's, Dittmar's und meinen Resultaten am grössten sind, ist die Zahl, welche ich gefunden, die Durchschnittszahl von neun einfachen, gut mit einander übereinstimmenden Bestimmungen. Dieselbe muss deshalb eine gewisse Glaubwürdigkeit haben, insofern die Methode, die ich angewandt, mit keinen constanten, mir unbekanntem Fehlerquellen behaftet ist.

IV. Von der Kohlensäure im Meerwasser.

Von allen Bestandtheilen des Meerwassers hat keiner sich so schwer mit Sicherheit bestimmen lassen, als die Kohlensäure. Ich glaube behaupten zu dürfen, dass man jetzt noch keinen richtigen Begriff von dem wahren Kohlensäuregehalt des Meeres oder von den Schwankungen desselben hat. Und ebenso unsicher wie man die Kenntniss von der Quantität der Kohlensäure ansehen kann, ebenso schwankend ist die Auffassung von den Bindemitteln, welche die Kohlensäure im Meerwasser zurückhalten. Ein kurzer Rückblick auf die Ansichten in Betreff dieser Frage, welche in letzterer Zeit aufgeworfen ist, dürfte daher nicht ohne Interesse sein.

Jacobsen¹⁾, der Chemiker der deutschen Pommerania-Expedition, pflegte, um die Kohlensäure im Meerwasser zu bestimmen, dasselbe bis zur Trockne zu destilliren und die Kohlensäure im Destillat zu bestimmen. Er fand in dem Wasser der Nordsee im Durchschnitt ungefähr 0,1 Grm. CO₂ pro Liter, welche Angabe der Wahrheit einigemassen entspricht. Jacobsen meint, dass nur ein geringer Theil der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 1.

Kohlensäure im Carbonat gebunden sei; der grösste Theil werde auf eine eigenthümliche Weise von dem im Meerwasser aufgelösten Chlormagnesium zurückgehalten.

Buchanan¹⁾, der Chemiker der englischen Challenger-Expedition, schrieb diese problematische Eigenschaft, statt dem Chlormagnesium, den Sulfaten zu. Daher fällt er vor jeder Bestimmung die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Aber dieses Verfahren hatte keinen günstigen Einfluss auf seine Ergebnisse. Die Kohlensäuregehalte, welche er angiebt, sind im Allgemeinen nur halb so hoch wie sie sein sollten.

Tornöe²⁾, Chemiker der norwegischen Nordmeere Expedition, zeigte das Unrichtige in Jacobsen's und Buchanan's Auffassung, wie auch in den Methoden, welche sie angewandt. Tornöe meint, dass die Kohlensäure im Meerwasser ganz und gar von Basen gebunden sei; um dieselbe befriedigend bestimmen zu können, müsse man dasselbe sauer machen. Tornöe pflegte deshalb das Meerwasser mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt in einem Strom kohlensäurefreier Luft zu kochen und die ausgetriebene Kohlensäure in Barytwasser zu absorbiren. Durch Titiren des angesäuerten Meerwassers mit Natronlauge und des Barytwassers mit Oxalsäure erhielt er für ersteres die Menge der neutralgebundenen Kohlensäure, für letzteres die Gesamtmenge der Kohlensäure. Den Unterschied zwischen diesen beiden Quantitäten nennt er die sauergebundene Kohlensäure. Da die Menge der sauergebundenen Kohlensäure immer kleiner ist als die der neutralgebundenen, und deshalb das Carbonat, welches das Meerwasser enthält, stets ein unvollständiges Bicarbonat ist, so — meint er — ist es überhaupt nicht möglich, dass freie Kohlensäure im Meerwasser vorkommt. Er scheint sogar der Ansicht zu sein, dass das Meerwasser nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt ist.

Kurz nach Tornöe zeigte auch Schloesing³⁾, dass

¹⁾ Proc. R. Soc. 22.

²⁾ The Norwegian North-Atlantic Expedition 1876—1878. Chemistry. 2.

³⁾ Compt. rend. 90, 410.

die Kohlensäure im Meerwasser zu einem beinahe vollständigen Bicarbonat gebunden ist. Schloesing hatte durch eine vorhergehende Untersuchung¹⁾ dargelegt, dass, wenn man kohlen-sauren Kalk in einem Gefäss mit Wasser hat und eine kohlen-säurehaltige Atmosphäre in Contact mit der Oberfläche desselben, die Menge Bicarbonat, die sich bildet und in Lösung geht, von der Spannung der Kohlensäure in der Gasmischung abhängig ist. In Uebereinstimmung damit meint er, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers von dem Kohlensäuregehalt der Luft abhängig ist, und dass das Meer, welches viel mehr Kohlensäure als die Luft enthält ein Reservoir und Regulator für die Kohlensäure in der Luft sein müsse.

Dittmar²⁾ stellt sich ungefähr auf denselben Standpunkt, wie Tornøe und hebt hervor, dass das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthält. Aus Buchanan's unzuverlässigen Kohlensäurebestimmungen am Bord des Challenger wagt er folgenden Schluss zu ziehen.

„Free carbonic acid in sea-waters is the exception. As a rule the carbonic acid is less than the proportion corresponding to bicarbonate.

In surface waters the proportion of carbonic acid increases when the temperature falls, and vice versa.

Within equal ranges of temperature it seems to be lower in the surface water of the Pacific than it is in the surface water of the Atlantic ocean.“

Unter den Proben von Meerwasser, welche ich während der Expedition des Baron Nordenskiöld nach Grönland 1883 Gelegenheit hatte zu schöpfen, wählte ich eine besondere kleine Sammlung für Kohlensäurebestimmungen aus. Dieselbe wurde in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt und nach der Rückkehr mit Hilfe des auf Seite 433 beschriebenen Apparates untersucht.

Da sich diese Methode hinsichtlich der Genauigkeit

¹⁾ Compt. rend. 74, 1553.

²⁾ Rep. on the scient. res. of the voyage of H. M. S. Challenger etc. Vol. 1. Part. 1, S. 103 u. 209. London 1884.

älteren Verfahrungsarten bedeutend überlegen erwiesen hatte, so erwartete ich aus meinen Beobachtungen im Gegensatz zu denen früherer Beobachter bestimmte Schlüsse über die Variationen der Kohlensäure ziehen zu können; aber darin hatte ich nicht viel Glück. Dies beruhte keineswegs auf irgend einer ausserordentlichen Uebereinstimmung im Kohlensäuregehalt zwischen den verschiedenen Wassern. Im Gegentheil differirten diese sehr bedeutend; ja die Differenzen waren sogar ungefähr 50 Mal so gross wie der doppelte Durchschnittsfehler für jede einfache Bestimmung.

Wie ich mir dies erklären sollte, wusste ich anfangs nicht; inzwischen kam ich auf den Gedanken, dass die Kohlensäure in einem Meerwasser möglicherweise variabel sein könnte. Ich beschloss daher zu untersuchen, welchen Einfluss die Veränderungen der Temperatur und des Drucks¹⁾ haben könnten.

Schon aus den vorläufigen Versuchen zeigte es sich, dass ein Meerwasser mehr Kohlensäure chemisch zu binden vermag, wenn die Temperatur vermindert oder der Kohlensäuregehalt der Luft erhöht wird. So konnte z. B. ein Meerwasser, welches bei + 18,5° 47,2 Ccm. CO₂ per Liter enthielt, ungefähr 5 Ccm. mehr bei 0° aufnehmen, wenn es nämlich in beiden Fällen mit gewöhnlicher Zimmerluft in Berührung stand. Aber wenn es später — fortwährend bei 0° — während einiger Stunden mit kohlen-säurefreier Luft behandelt wurde, sank der Kohlensäuregehalt bis auf 44,8 Ccm.

Da die Temperatur des Meerwassers sehr veränderlich, aber die Kohlensäure der reinen atmosphärischen Luft nach den Untersuchungen von Schulze, Reiset²⁾, Müntz und Aubin²⁾ u. a. ziemlich constant ist, so glaubte ich, dass es vielleicht der Mühe werth wäre, wenigstens den Einfluss der Temperatur auf den Kohlensäuregehalt des Meerwassers etwas genauer zu untersuchen. Bei den Beobachtungen, welche ich zu diesem Zweck anstellte, verfuhr ich auf dieselbe Weise,

¹⁾ Als ich hiermit beschäftigt war, kannte ich Schloesing's Abhandlung noch nicht, und Dittmar's Werk war noch nicht herausgegeben.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 26, 1882.

wie bei den Bestimmungen des Wechsels der absorbierten Stickstoffmenge mit Temperatur und Salzgehalt. Wie damals wurde auch jetzt der auf Seite 436 beschriebene Apparat in Anwendung gebracht. Das Hauptprincip bei den Experimenten war folgendes:

Eine abgemessene Menge (30 Ccm.) Meerwasser wurde bei einer für jeden Versuch constanten Temperatur mit einem Strom reiner Luft, mit Feuchtigkeit gesättigt und von gewöhnlichem Kohlensäuregehalt, behandelt. Wenn ich annehmen konnte, dass Gleichgewicht zwischen der Kohlensäure der Luft und der des Wassers herrschte, wurde die Absorption abgebrochen, und der Kohlensäuregehalt ermittelt.

Solche Absorptionsversuche wurden bei 0°, +10° und +20° vorgenommen. Die dabei angewandte Luft wurde von einem freien und offenen Platze genommen. Sie hatte einen Kohlensäuregehalt von ungefähr 0,027 Vol. Proc. und konnte als reine atmosphärische Luft angesehen werden.

Die Alkalinität des Wassers wurde in folgender Weise bestimmt: 200 Ccm. Meerwasser wurden mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt sauer gemacht, in einem Strom kohlensäurefreier Luft gekocht und mit Natronlauge zurücktitriert (Phenolphthalëin als Indicator).

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Dauer der Absorption (Stunden)	Procent Salz	Alkalinität, äquivalent mit Gramm neutralgeb. Kohlensäure	Temperatur Celsius	Ccm. Kohlensäure pro Liter	Grm. Kohlensäure pro Liter	Mittelzahl	Differenz
1	10 $\frac{1}{2}$	3,482	0,05093	0°	47,44	0,09330	0,09340	0,00295
2	14 $\frac{1}{2}$	"	"	"	47,54	0,09350		
3	5 $\frac{1}{2}$	"	"	+10°	46,12	0,09070	0,09045	0,00470
4	5	"	"	"	45,86	0,09019		
5	3 $\frac{1}{2}$	"	"	+20°	43,64	0,08583	0,08575	
6	4	"	"	"	43,56	0,08567		
7	15 $\frac{1}{2}$	3,513	0,05297	0°	49,11	0,09658	0,09681	0,00414
8	5	"	"	"	49,34	0,09704		
9	4 $\frac{1}{2}$	"	"	+10°	47,12	0,09267	0,09267	0,00533
10	6 $\frac{1}{2}$	"	"	+20°	44,49	0,08734		

Diese Tabelle zeigt, welchen bedeutenden Einfluss die Temperatur auf den Kohlensäuregehalt hat. Eine Differenz von 10° in der Temperatur entspricht einer Differenz von 3 bis 6 Proc. im Kohlensäuregehalt. Der Einfluss der Temperatur ist grösser bei höherer Temperatur als bei niederer.

Wenn nun die im Meerwasser gebundene Kohlensäure so veränderlich ist, so muss man an jede Bestimmung derselben die unbedingte Forderung stellen, dass sie unter genau denselben Vorsichtsmassregeln wie die Luftbestimmungen gemacht wird. Den Kohlensäuregehalt in heimgebrachten Wasserproben — seien sie in zugeschmolzenen Glasröhren, oder in Flaschen mit noch so gut eingeschliffenen Stöpseln verwahrt — zu untersuchen, ist ebenso nutzlos, wie den Luftgehalt darin zu bestimmen.

Dass ich aus meinen auf Seite 453 erwähnten Analysen keine Schlüsse ziehen konnte, war natürlich die Folge davon, dass die verschiedenen Wasser, als sie eingeschmolzen und die zugeschmolzenen Röhren geöffnet wurden, nicht dieselbe Temperatur wie im Meere hatten und nicht mit Luft von gewöhnlichem Kohlensäuregehalt, sondern mit der kohlensäurereichen Atmosphäre eines eingeschlossenen Zimmers in Berührung kamen.

Aehnlich wird es sich erklären, dass es Tornöe nicht gelungen ist, aus seinen 78 Bestimmungen der Kohlensäure im Wasser des norwegischen Nordmeeres einige Schlüsse über gesetzmässige Variationen in dem Kohlensäuregehalt des Meerwassers zu ziehen, sei es, dass er die Tiefe oder die geographische Lage zum Ausgangspunkt nahm. Seine Bestimmungen sind an und für sich die genauesten, die es bisher gegeben; aber die Wasserproben, welche ihnen zu Grunde lagen, waren längere Zeit verwahrt worden und deshalb untauglich.

Meines Wissens giebt es augenblicklich keine zuverlässigen Beobachtungen über den Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Dass man jedoch von künftigen Untersuchungen auf diesem Gebiet etwas mehr als ein resultatloses Analysiren zu erwarten hat, dürfte nicht zu kühn sein anzu-

nehmen. Wie schon Dittmar angenommen, sollen die Polarwasser reicher an Kohlensäure als die Wasser der tropischen Meere sein, und dies dürfte vielleicht nicht ohne Einfluss auf die Kohlensäure der atmosphärischen Luft sein. Die warmen Flächenströme, welche in der Richtung nach den Polen fließen, müssen während ihrer Fahrt nach den kälteren Gegenden immer mehr und mehr Kohlensäure aus der Luft absorbieren. Wenn man die grossen Unterschiede, welche nach obiger Tabelle in dem Vermögen des Meerwassers, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Kohlensäure zu binden, vorzukommen scheinen, in Erwägung zieht, so wird man möglicherweise einen Erklärungsgrund finden zu dem relativ niedrigen Kohlensäuregehalt in der Atmosphäre, welchen die französische Expedition nach Cap Horn 1882 bis 1883 in der Nähe des südlichen Eismeres beobachtete.¹⁾

Noch interessanter scheint mir die von derselben Expedition gemachte Beobachtung, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft des Nachts kleiner als am Tage war, kleiner bei niederen Temperaturen als bei höheren. Um diese Erscheinungen zu erklären, weisen Müntz und Aubin auf die Wirkung des nahe liegenden Meeres hin. Die Richtigkeit dieser Erklärung dürfte kaum zu bezweifeln sein.

Sowohl Tornøe wie auch Dittmar wiederholen bei mehreren Gelegenheiten, dass das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthält²⁾, weil das darin vorkommende Carbonat kein vollständiges Bicarbonat ist. Meine Absorptionsversuche zeigten mir, dass, wenn die Kohlensäurespannung so niedrig wie in gewöhnlicher Luft ist, das Meerwasser niemals soviel Kohlensäure, wie einem vollständigen Bicarbonat entspricht, zu binden vermag.³⁾ Doch muss man es wohl im Verhältniss zu dieser Spannung als völlig gesättigt

¹⁾ Compt. rend. 98, 8. (1884.)

²⁾ Schloesing scheint einer anderen Ansicht zu sein.

³⁾ Die Tabelle auf Seite 454 dürfte zeigen, dass die doppelte Alkalinität immer grösser ist als der durch Experiment gefundene Kohlensäuregehalt.

ansehen. Und wenn dies der Fall wäre, warum sollte das Meerwasser nicht die Fähigkeit haben, Kohlensäure zu absorbieren, da es Sauerstoff und Stickstoff absorbieren kann? Bei einem Versuch mit sauregemachtem Meerwasser zeigte es sich, dass dies aus normaler atmosphärischer Luft ungefähr 0,4 Ccm. CO₂ pro Liter bei 0° absorbirte. Aber wenn sauregemachtes Meerwasser diese Fähigkeit hat, warum sollte gewöhnliches Meerwasser sie nicht haben?

Um dieser, wie es mir schien, interessanten Frage näher zu treten und um eine mit den chemischen Theorien übereinstimmende Erklärung über die Kohlensäure im Meerwasser zu geben, habe ich die Beobachtungen gemacht, welche im Folgenden dargelegt werden sollen.

Es schien mir, dass, wenn das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthielte, ein Wasser, welches bis zur Hälfte seines Salzgehaltes verdünnt und mit gewöhnlicher kohlen-säurehaltiger Luft gesättigt wurde, genau die Hälfte von dem Kohlensäuregehalt des nicht verdünnten Wassers enthalten würde, oder vielleicht sogar noch etwas weniger. Enthielte es dagegen etwas mehr, so müsste dies ein Zeichen sein, dass freie Kohlensäure vorhanden war.

Bei diesen Verdünnungen zeigte es sich am vortheilhaftesten und sichersten, ein schwach alkalisches destillirtes Wasser von bekanntem Kohlensäuregehalt anzuwenden. Das von mir gebrauchte, destillirte Wasser, welches sicherlich von Ammoniak ziemlich frei war, enthielt nach Behandlung mit kohlen-säurehaltiger Luft 1,48 Ccm. gebundene Kohlensäure auf einen Liter.

Mit Anwendung dieses Wassers und eines Meerwassers vom Salzgehalt 3,513 stellte ich nun zwei neue Wasserproben dar, welche von den Salzgehalten 2,6580 und 1,7784 waren. Diese Salzgehalte verhalten sich zu einander ungefähr wie 4 : 3 : 2.

Die Absorptionsversuche mit gewöhnlicher Luft, welche ich mit diesen Wasserproben gemacht habe, wurden ganz und gar in Uebereinstimmung mit denen auf Seite 454 erwähnten, ausgeführt.

2. das Verhältniss zwischen dem freien Alkali des Meerwassers und der mechanisch absorbirten Kohlensäure ein solches ist, dass keine weiteren Moleküle Carbonat und Bicarbonat entstehen können.

Die in der Tabelle auf S. 458 aufgenommenen Bestimmungen, welche sich auf Absorptionsversuche von hinreichender Dauer gründen, um die Verhältnisse im Gleichgewichtszustande zu zeigen, sind in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung in untenstehender Tabelle aufgeführt.

Der Deutlichkeit wegen will ich folgende Erklärungen über die Bedeutung einiger Columnen vorausschicken.

δ = die Alkalinität des Wassers = eine mit dem freien Alkali und mit der Quantität von Basen, welche die Kohlensäure bindet, äquivalente Menge neutralgebundener Kohlensäure.

ι = die Totalmenge Kohlensäure, welche das Wasser bei der Temperatur α aus einer Luft, deren Kohlensäuregehalt κ ist, aufzunehmen vermag.

ϑ = die freie Kohlensäure, welche der Temperatur α , dem Salzgehalt γ und der Kohlensäurespannung κ entspricht. Weil die Einwirkung des Meerwassersalzes auf die mechanische Absorption der Kohlensäure ins Wasser nicht bekannt ist, habe ich die Quantitäten ϑ mit Hülfe der Untersuchungen Bunsen's über das Vermögen des reinen Wassers und derjenigen Setschenow's¹⁾ über das Vermögen der Salzlösungen, Kohlensäure zu absorbiren, berechnet.

¹⁾ Mem. Akad. St. Petersburg. [7]. 22., Nr. 6.

²⁾ Hinsichtlich der Zuverlässigkeit dieser Berechnungen muss ich folgendes erwähnen. Ich habe angenommen: 1. Dass der Salzgehalt ausschliesslich aus Chlornatrium bestehe. 2. Dass die Menge Kohlensäure, welche Chlornatriumlösungen nach Setschenow absorbiren können, ausschliesslich freie Kohlensäure sei. 3. Dass die Variationen in der Einwirkung des Salzgehaltes gesetzmässig mit abnehmender Temperatur grösser werden, welche Annahme, obgleich die Beobachtungen Setschenow's nicht auf niedrigere Temperaturen als +15,2° sich erstrecken, eine wahrscheinliche Berechnung möglich gemacht hat.

Hieraus ergibt sich, dass die Werthe ϑ keineswegs genau sind; aber ein Fehler von 2—3 Proc. dürfte zum fraglichen Zwecke von geringer Bedeutung sein.

$$\zeta = 2\delta - (\iota - \vartheta)$$

$$\eta = 2\delta - 2\zeta = \iota - (\vartheta + \zeta).$$

Temperatur α	Sign. β	Proc. Salz γ	Alkalinität, äquiv. n. Grm. neutralgeb. Kohlensäure pro Lit. δ	Grm. Kohlensäure in neutral. Carbonat gebunden ζ	Grm. Kohlensäure in saur. Carbonat gebunden η	Freie Kohlensäure (Grm. pro Lit.) ϑ	Die Totalmenge Kohlensäure (Grm. p. Lit.) ι	Der Kohlensäuregeh. der Luft (Vol. Proc.) κ
0°	a	1,778	0,02646	0,00264	0,04764	0,00082	0,05110	0,027
	b	2,658	0,03982	0,00687	0,06590	0,00078	0,07355	"
	a	3,513	0,05297	0,00988	0,08618	0,00075	0,09681	"
+10°	a	1,778	0,02646	0,00448	0,04396	0,00057	0,04901	"
	b	2,658	0,03982	0,00879	0,06206	0,00054	0,07139	"
	a	3,513	0,05297	0,01379	0,07839	0,00052	0,09267	"
+20°	a	1,778	0,02646	0,00572	0,04148	0,00045	0,04765	"
	b	2,658	0,03982	0,01079	0,05806	0,00043	0,06928	"
	a	3,513	0,05297	0,01901	0,06792	0,00041	0,08734	"

Der auf Seite 458 ausgesprochene Satz, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers mit der Verdünnung wächst, ist leicht mit Hülfe oben stehender Tabelle zu erklären. Wenn z. B. die Temperatur 0° ist und die Kohlensäurespannung der Luft 0,027 Vol. Proc., so hat das Wasser a:

$$\vartheta = 0,00075$$

$$\eta = 0,08618$$

$$\zeta = 0,00988$$

$$\iota = 0,09681$$

Wenn man 500 Ccm. von diesem Wasser mit reinem Kohlensäurefreiem Wasser bis zu einem Liter verdünnt, so enthält dieses neue Wasser (c) an Volumeneinheit im ersten Augenblicke genau die Hälfte von dem Kohlensäuregehalt des nicht verdünnten Wassers.

$$\vartheta = \frac{1}{2} 0,00075 = 0,00038$$

$$\eta = \frac{1}{2} 0,08618 = 0,04309$$

$$\zeta = \frac{1}{2} 0,00988 = 0,00494$$

$$\iota = \frac{1}{2} 0,09681 = 0,04841$$

Das Verhältniss zwischen Molekülen freier Kohlensäure, saurem Carbonat und neutralem Carbonat dürfte anfangs ungefähr so wie in dem ursprünglichen Wasser sein. Wenn aber die Temperatur und der Druck constant sind, und die Communication mit der Luft frei ist, so muss dieses neue Wasser schon vom Augenblick der Verdünnung an den

physischen Absorptionsgesetzen zu folgen streben und seine freie Kohlensäuremenge ungefähr zu verdoppeln suchen. Aber diese Vermehrung in der Masse der freien Kohlensäure im Verhältniss zur Alkalinität verändert das ursprüngliche Gleichgewicht und zwingt (eine gewisse Menge freien Alkalis¹⁾ in Carbonat und) eine gewisse Menge des letzteren in Bicarbonat überzugehen, damit Gleichgewicht wieder eintreten kann.

$$\begin{array}{r} \vartheta = 0,00038 + 0,00044 = 0,00082 \\ \eta = 0,04309 + 0,00455 = 0,04764 \\ \zeta = 0,00494 - 0,00288 = 0,00206 \\ \hline \epsilon = = 0,05112. \end{array}$$

Die Totalmenge Kohlensäure relativ zu der Alkalinität und dem Salzgehalt ist in dieser Weise vermehrt worden.

Die Einwirkung der Verdünnung kann in folgendem, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen geltenden, allgemeinen Satze ausgesprochen werden:

Wenn das Verhältniss zwischen der freien Kohlensäure und der Alkalinität ($\vartheta:\delta$) wächst, so wächst das Verhältniss zwischen Molekülen sauren Carbonats und neutralen Carbonats ($\eta:\zeta$); aus diesen beiden Ursachen folgt, dass auch das Verhältniss zwischen der Totalmenge Kohlensäure und der Alkalinität ($\epsilon:\delta$) wächst.

Diese Regel ist der hauptsächlichste Erklärungsgrund zu allen Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt des Meerwassers.

Bekanntlich hat Schloesing die Ansicht ausgesprochen, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers von dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abhängig ist. Dies beruht natürlich darauf, dass die freie im Meerwasser absorbirte Menge der Kohlensäure dem Partialdruck in der über der Flüssigkeitsfläche stehenden Gasmischung proportional variiert. Wenn nun die Temperatur und die Verdünnung

¹⁾ Das freie Alkali ist wahrscheinlich eine so unbedeutende Quantität, dass selbst eine relativ grosse Vermehrung oder Verminderung derselben ohne grössere Bedeutung sein dürfte.

constant sind, der Partialdruck aber wächst, so wird die mechanisch absorbirte Kohlensäure vermehrt, das Verhältniss zwischen der freien Kohlensäure und der Alkalinität wächst, Moleküle Carbonat gehen in Bicarbonat über, und deshalb wächst auch die Totalmenge Kohlensäure.

Wie auf Seite 454 gezeigt wurde, ist der Kohlensäuregehalt des Meerwassers auch mit der Temperatur veränderlich. Dieses Verhältniss hängt wahrscheinlich von zwei Ursachen ab.

1. Die freie, mechanisch absorbirte Kohlensäure folgt den Absorptionsgesetzen; ihre Menge nimmt zu, wenn die Temperatur fällt, und dieser Zuwachs hat den gewöhnlichen Einfluss auf die Totalmenge Kohlensäure.

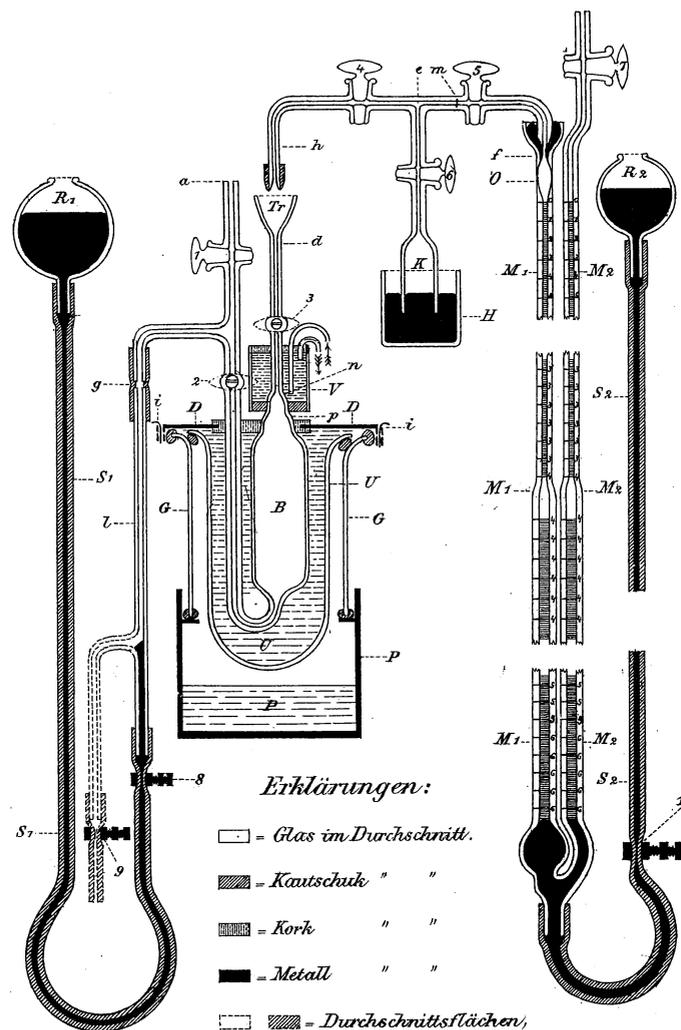
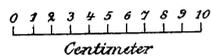
2. Hier kommt wahrscheinlich noch die Ursache dazu, dass die Affinität zwischen dem Alkali und der Kohlensäure des Meerwassers mit sinkender Temperatur etwas zunimmt.

Ein Umstand, der hier ausser Acht gelassen wurde, ist die dissociirende Einwirkung der Verdünnung. Nach Arrhenius¹⁾ würde diese für Vereinigungen zwischen starken Basen und schwachen Säuren höchst bedeutend sein. Aber die Carbonate des Meerwassers müssen davon eine Ausnahme machen. Darauf deutet das Verhältniss, dass nur ein Procent von dem totalen Kohlensäuregehalt des Meerwassers, welcher sich bis auf ungefähr 0,01 Procent von dem Gewicht des Wassers beläuft, als freie Kohlensäure auftritt. Vielleicht beruht dies theilweise darauf, dass die Kohlensäure im Vergleich mit anderen schwachen Säuren keine Neigung, Hydrat zu bilden, hat.

Aber auch diese kleine Dissociation ist hinreichend, um oben erwähntes Gesetz in einigen Fällen, wenn nämlich sowohl Verdünnung als auch Druck oder Temperatur gleichzeitig variiren, ungültig zu machen.

Stockholm, September 1885.

¹⁾ Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handlingar 8, Nr. 14. S. 30.



Erklärungen:

- = Glas im Durchschnit.
- = Kautschuk " "
- = Kork " "
- = Metall " "
- = Durchschnitflächen,
die nicht in der Ebene des Papiers liegen.
- = Wasser.

Hamburg.

Lith. W. Schlachter, Stockholm.

