

Analyse des Ostseewassers.

Da der Salzgehalt des Wassers in den großen offenen Meeren im allgemeinen höher ist als in den engeren eingeschlossenen, so schien es mir von Interesse zu sein, das Wasser unserer Ostsee auf seinen Salzgehalt zu untersuchen. Ich habe das dazu gebrauchte Wasser bei Loppenhnen unmittelbar am Ufer geschöpft und dasselbe in verschlossenen Gefäßen von der unbedeutenden Menge Pflanzenreste und Sandkörner sich abklären lassen. — Von diesem Wasser habe ich nun das spezifische Gewicht und den Salzgehalt bestimmt.

I. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts schien es mir am zweckmäßigsten, den Gewichtsverlust eines Körpers im reinen Wasser und im Seewasser zu ermitteln. Eine hohle, mit wenig Quecksilber gefüllte Glas- kugel wurde mittelst eines dünnen Drahtes an die Wage gehängt und tarirt; darauf wurde ein Glas da- runter gestellt und so weit mit destillirtem oder Seewasser gefüllt, daß die Kugel vollständig und der Draht bis zu einer bestimmten Marke einsank und der dabei stattfindende Gewichtsverlust bestimmt. Die Tempe- ratur war dabei immer dieselbe 11° R. Zur Controle habe ich 2 verschieden große Glasfugeln *A* und *B* gebraucht.

<i>A</i> verlor im destillirten Wasser	1492,65 Gran
im Seewasser	1500,09
<i>B</i> verlor im destillirten Wasser	262,19
im Seewasser	263,56

Hieraus ergibt sich das spezifische Gewicht = 1,00499 und = 1,0052. Man wird hiernach als das spezifische Gewicht anzunehmen haben 1,0050.

II. Qualitative Analyse. Da die im Seewasser zu erwartenden Salze anderweitig bekannt sind, so konnte es nur darauf ankommen, festzustellen, welche Salze hier nicht vorkommen. Eine Portion von etwa 22 Unzen wurde eingedampft, dabei zeigten sich namentlich gegen den Schluß der Operation starke Dämpfe von Salzsäure. Der trockne Salzurückstand wurde mit wenig Salpetersäure befeuchtet und vollständig getrocknet bei starker Erhitzung. Darauf wurde die ganze Salzmasse in Wasser aufgelöst, und der übrig bleibende unlösliche Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen. Es blieb auch dann noch ein sehr unbe- deutender Rückstand, der aber seiner großen Weichheit wegen nicht Kieselsäure sein konnte, sondern Gips war, da er sich in vielem Wasser schließlich doch auflöste und durch Drallsäure sowohl als durch Chlorbaryum Niederschläge gab. Zu der gesammten mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde Salmiak und Aegam-

moniak gesetzt. Da die Flüssigkeit klar blieb, so enthielt sie weder Eisen, noch Thonerde. Auch war durch das empfindlichere Kaliumeisencyanur keine Spur von Eisen zu finden. Dagegen wurde Kalk durch Oxalsäure und Magnesia durch phosphorsaures Natron in reichlicher Menge nachgewiesen. Schwefelsäure ließ sich durch Chlorbaryum in nicht unbeträchtlicher Menge erkennen. Chlor war unzweifelhaft vorhanden. Phosphorsäure konnte wegen des Kalkgehalts nicht da sein. Da Natrium mit Sicherheit einen Hauptbestandtheil des Salzes bilden muß, so blieb nur noch übrig, den etwaigen Kaligehalt zu prüfen. Um zu diesem Zweck die Alkalien von den übrigen Basen zu trennen und an Chlor gebunden darzustellen, habe ich außer dem bei der quantitativen Analyse angewandten Verfahren auch folgenden Weg eingeschlagen, auf dem man zwar kaum alles Alkali ausscheidet, aber das ausgeschiedene jedenfalls rein erhält. Aus der wässrigen Lösung des Seesalzes wird durch Chlorbaryum alle Schwefelsäure ausgeschieden. Dann wird aller Kalk und die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt; endlich die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak. Das nun erhaltene Filtrat kann nur noch Chloralkalien, Ammoniaksalze und namentlich überschüssiges phosphorsaures Ammoniak enthalten. Um die Phosphorsäure zu entfernen wird Essigsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, dann die Phosphorsäure durch Eisenchlorid gefällt und gefocht; aus dem Filtrat endlich das überschüssige Eisen durch Ammoniak niederschlagen. Dampft man das nunmehr erhaltene Filtrat ein und glüht den erhaltenen Rückstand bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind, so hat man nur noch Chloralkalien. — In einer ziemlich concentrirten Auflösung des so erhaltenen Salzes brachte Weinsäure auch nach 24 Stunden keine Spur eines Niederschlages hervor; dagegen wurde doch durch Platinchlorid eine schwache Trübung bewirkt.

Hiernach sind also die Basen der im Seewasser enthaltenen Salze nur Kalk, Magnesia, Natron und wenig Kali; die Säuren aber: Salzsäure und Schwefelsäure. —

Um endlich noch zu prüfen, ob etwa eine merkliche Spur Jod vorhanden sei, setzte ich zu einer ziemlich concentrirten Auflösung des Seesalzes stark verdünnten Stärkekleister und sehr behutsam schwaches Chlorwasser hinzu; es trat aber nicht die geringste Bläuung ein, so daß also kein Jod nachzuweisen ist.

III. Quantitative Analyse. Um die Gesamtmenge der im Seewasser enthaltenen Salze zu finden, reicht das bloße Eindampfen und Trocknen nicht aus, weil schon unter der Siedetemperatur ein nicht unbedeutlicher Gewichtsverlust durch das Entweichen von Salzsäure entsteht. Ich habe daher nach der Anweisung von Fresenius dem einzudampfenden Seewasser soviel geglühtes kohlensaures Natron zugesetzt, als nach einer vorläufigen Ermittlung des Magnesiumgehaltes vollkommen ausreichen mußte, um alles im Magnesium gebundene Chlor zu fixiren, die gesammte Salzmasse im Porcellantiegel erhitzt und dieses Erhitzen so oft wiederholt bis das Gewicht sich nicht weiter verringerte. Aus 14903 Gr. Seewasser mit 15,13 Gr. geglühtem kohlensauren Natron erhielt ich 115,33 Gr. Salzmasse im Ganzen. Nach Abzug des zugesetzten kohlensauren Natrons sind es also 100,20 Gr. wirkliches Seesalz und das beträgt 0,6723 Procent.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschah nun in folgender Weise.

1. Chlor. Die oben angegebene aus 14903 Gr. Seewasser gewonnene Salzmasse wurde in Wasser und der Rest in Salpetersäure aufgelöst (der dann noch übrig bleibende Gips kam nicht weiter in Betracht). Von der gesammten Lösung wurde genau der 4te Theil abgewogen und hierin das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt. (Die übrigen $\frac{3}{4}$ wurden zu anderweitigen controlirenden Bestimmungen benutzt). Ich erhielt 57,52 Gr. Chlor Silber.

2. Kalk, Magnesia und Alkalien. Eine neue Portion Seewasser von 12774 Gr. wurde ohne irgend einen Zusatz eingedampft und getrocknet; das gewonnene Salz mit Wasser aufgelöst, der Rückstand wiederholentlich mit Wasser ausgezogen und schließlich in Salpetersäure aufgelöst. Es blieb dann noch ein ungelöster Rückstand von 0,40 Gr. Gips. Die salpetersaure Lösung (*B*) wurde mit Ammoniak neutralisirt und dann nach Zusatz von Salmiak der Kalk durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt, der erhaltene oxalsaure Kalk durch Glühen in kohlensauren verwandelt, aus dem Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak gefällt. Die wässrige Lösung (*A*) wurde ebenfalls so behandelt, dann aber die von der phosphorsauren Magnesia abfiltrirte Lösung mit Chlorbaryum versetzt, um alle Phosphorsäure und Schwefelsäure zu fällen; aus dem nunmehr erhaltenen Filtrat wurde die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt und das Filtrat endlich eingedampft und geglüht, um alle Ammoniaksalze zu verjagen — der Rest konnte dann nur noch Chlornatrium und Chlorkalium enthalten

Die Abwägung ergab außer den 0,40 Gr. Gips noch:

$C\ Ca$	0,71 aus <i>B</i> , und	1,90 aus <i>A</i>
$P\ Mg^2$	0,40 „ <i>B</i> und	13,64 „ „
	und $Cl\ Na$ und K	66,37 „ „

3. Schwefelsäure und Alkalien. Eine dritte Portion Seewasser von 13306 Gr. wurde ohne allen Zusatz eingedampft und das gewonnene Salz stark und wiederholentlich geglüht. Als nun von diesem Salz eine wässrige Auflösung (*A*) gemacht wurde, blieb ein bedeutender Rückstand, der möglichst sorgfältig ausgewaschen und dann mit Salpetersäure aufgelöst wurde (*B*). Die Alkalien konnten dann nur in *A*, die Schwefelsäure aber in *A* und *B* und in dem selbst in Salpetersäure ungelöst bleibenden Gipsrückstand enthalten sein. Es wurde daher zu *A* sowohl als *B* Chlorbaryum gesetzt, um alle Schwefelsäure auszuscheiden, der Niederschlag von beiden Auflösungen auf demselben Filtrum gesammelt, und das Filtrat von *A* mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und gekocht, um den Kalk und die überschüssige Baryterde zu entfernen. Das nunmehr erhaltene Filtrat konnte außer Ammoniaksalzen nur noch Chloralkalien und etwas Magnesia enthalten. Dasselbe wurde daher eingedampft und im Platintiegel heftig geglüht, dann nach der Vorschrift von Berzelius mit Wasser befeuchtet und bei Zufügung eines Stückchens kohlensauren Ammoniake im bedeckten Platintiegel wieder geglüht und dieses Verfahren sechsmal wiederholt, wobei sich denn endlich kein weiterer Gewichtsverlust kund gab. Die Salzmasse wurde dann in Wasser aufgelöst wobei die reduzirte Magnesia ungelöst zurück blieb. Die Auflösung gab dann nach dem Eindampfen 71,38 Gr. Salz. Um zu prüfen, ob dieses Salz keine Magnesia mehr enthalte, löste ich es wieder in Wasser auf und setzte Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak hinzu; es entstand in der That noch ein Niederschlag, der geglüht und gewogen 0,97 Gr. $P\ Mg^2$ betrug. Da dieses einem Gewicht von 0,83 Gr. $Cl\ Mg$ entspricht, so ist dieses von dem oben angegebenen Gewicht der Chloralkalien in Abzug zu bringen. Auf diese Weise war aus 13306 Gr. Seesalz gefunden

	außer	0,20 Gr. Gips
	noch	16,37 Gr. $S\ Ba$
	und	70,55 Gr. $Cl\ Na$ und K .

Reducirt man die in Nr. 2 und 3 gefundene Menge der Alkalien auf 1000 Theile Seewasser, so beträgt dieselbe bei Nr. 2 5,196, bei 3 aber 5,302. Ich vermüthe daher, daß bei der Methode in Nr. 2 5,196 trotz aller Sorgfalt bei dem Auswaschen der Niederschläge einiges Alkali zurückgeblieben ist, und nehme das Resultat in Nr. 3 für das richtigere.

4. Bestimmung des Kaligehaltes. Von den in Nr. 3 erhaltenen Chloralkalien wurde die Hälfte 33,18 Gr. in Wasser aufgelöst, zu der ziemlich concentrirten Auflösung reichlich Platinchlorid gesetzt, dann bei gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand mit Alkohol und Wasser, zu gleichen Theilen gemischt, aufgenommen und durch wiederholtes Behandeln mit solcher Mischung ausgewaschen. Es blieb ein Rückstand von 0,59 Gr. *K Cl, Pt Cl*. Dieses entspricht einer Menge von 0,18 *K Cl* d. h. von den aus dem Seewasser ausgeschiedenen Chloralkalien beträgt das Chlorkalium 0,54 Procent.

In Betreff der Wägung bemerke ich schließlich im allgemeinen, daß ich die auf einem Filtrum gesammelten Niederschläge immer nach vollständiger Trocknung möglichst sorgfältig vom Papier entfernte und dann nach den bekannten Vorschriften glühete, das Filter mit dem Rest des Niederschlags besonders einäscherte, alles zusammen wog und schließlich die Asche des Papiers in Abzug brachte. Jedes Filter wurde daher vor dem Gebrauch getrocknet und gewogen und durch eine besondere Einäscherung war ermittelt, daß 10 Gr. Filtrirpapier 0,21 Gr. Asche giebt.

IV. Berechnung der Analyse. Aus den in III. angegebenen Abwägungen ergeben sich die in 100 Gr. Seewasser enthaltenen Basen und Säuren. Legt man dabei die von Fresenius angegebenen Äquivalentwerthe zu Grunde, so sind die Resultate folgende:

Schwefelsäure . . .	0,04319	} in 100 Theilen Seewasser.
Chlor	0,3818	
Kalk	0,01275	
Magnesia	0,04027	
Natron	0,2795	
Kali	0,0018	

Was nun die Zusammengehörigkeit der Basen und Säuren betrifft, so hat man den Kalk als mit Schwefelsäure und den Rest der Schwefelsäure als mit Natron verbunden anzusehen und die übrigen Basen als Chlormetalle zu berechnen. Es bleibt bei dieser Berechnung noch überschüssiges Chlor, das als freie Salzsäure bildend betrachtet werden muß. Hiernach sind in 100 Th. Seewasser folgende Salze enthalten:

Schwefelsaurer Kalk	0,03096
Schwefelsaures Natron	0,04432
Chlormagnesium	0,09388
Chlornatrium	0,4908
Chlorkalium	0,0029
dazu freie Salzsäure	0,0137
Summa	0,6766

Ursprünglich war die Summe aller Salze gefunden = 0,6723 und das stimmt mit der Rechnung gut genug überein, um so mehr, da bei der Eindampfung nothwendig einige Kohlensäure aus dem zugefügten kohlenfauren Natron entweichen muß. Die Gegenwart der freien Salzsäure schien sich mir auch dadurch zu bestätigen, daß ich weniger Chlor fand, als ich eine besondere Portion Seewasser ohne kohlenfaures Natron

nicht bis zur Trockenheit, sondern nur so lange bei gelinder Wärme eindampfte, bis die größte Masse des Salzes herauskrystallisirt war; nämlich nur 0,03772 Procent Chlor.

Zur Vergleichung füge ich noch einige Angaben über andere Seewasser hinzu, wie sie von Arago (sämmliche Werke Bd. 9) mitgetheilt sind

die mittlere Dichtigkeit im arktischen Ocean	1,02664
in den Aequatorealmeeren	1,02777
in den südlichen Meeren	1,02920
im mittländischen Meere	1,0293
in der Ostsee im Sund	1,01600
der Salzgehalt im arkt. Ocean	2,83
nördl. atlant. Ocean	4,26
südl. " "	4,12
stillen Ocean	3,429
indischen Ocean	3,669
Mittelmeer	4,07
Ostsee	0,66

Die Angaben für die Dichtigkeit und den Salzgehalt in der Ostsee stimmen hier schlecht zusammen.

v. Behr.