

Der Kolloidsee bei Witzzenhausen a. d. Werra.

Von E. WEDEKIND und A. STRAUBE.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Forstlichen Hochschule, Hann.-Münden.

(Eingeg. 24./4. 1922.)

Etwas unterhalb der Kuppe des Bilsteins, der höchsten Erhebung des Kaufunger Waldes (640 m), liegt auf dem Wege nach Witzzenhausen a. d. Werra ein kleiner See, der schon vor einer Reihe von Jahren dadurch entstanden ist, daß ein in den Wegekarten als Hässelbühl bezeichneter Basaltsteinbruch durch unerwartet aus der Tiefe kommendes Quellwasser ersoffen ist. Dieser See überrascht den Wanderer durch seine merkwürdige rote Farbe, welche von den grauweißen bis gelbweißen steilen Felswänden eigenartig absticht, und deren Farbenton am besten mit demjenigen einer Tomatensauce verglichen werden kann. Nähere Untersuchungen über die Tiefenverhältnisse sowie über den Ursprung des roten Wassers sind von geologischer Seite in Aussicht genommen; hier sei nur erwähnt, daß die Tiefe nicht unerheblich ist, indem vorläufige Lotungen an einzelnen Stellen zu Tiefen bis zu fast 7 m führten.

Für den Chemiker bietet dieser „rote See“ deswegen besonderes Interesse, weil hier eine natürliche kolloidale Lösung vorliegt. Schon die ersten im Laboratorium geprüften Proben ließen hierüber keinen Zweifel: das Wasser geht durch gewöhnliches Filtrierpapier glatt hindurch, es zeigt die charakteristische Schlierenbildung in ausgeprägter Weise, in sehr starker Verdünnung noch das Tyndall-Phänomen und die Erscheinung der Wanderung im elektrischen Potentialgefälle, und zwar wandern die kolloid gelösten Teilchen zur Anode; letztere sind also negativ geladen. Die Beständigkeit ist relativ groß; erst allmählich setzen sich die Teilchen ab, ohne daß aber die oberen Schichten vollständig entfärbt würden. Besonders bemerkenswert ist, daß Elektrolyte, die gewöhnlich zum Koagulieren kolloidaler Lösungen benutzt werden, wie Chlorammonium, Mineralsäuren usw. nicht fälschlich wirken, selbst beim Kochen nicht. Das feste Hydrosol gewinnt man am besten durch Eindampfen in einer Porzellanschale und Trocknen auf dem Wasserbade; auch durch Ausfrieren bildet sich in der Natur das feste Hydrosol, wie durch eine zufällige Beobachtung gelegentlich einer winterlichen Exkursion festgestellt werden konnte: in der Höhlung einer Eisscholle fand sich eine beträchtliche Menge eines roten Schlammes, der sich beim Schütteln mit viel Wasser zum großen Teil wieder kolloidal löste. Das Wasser des roten Sees läßt sich durch ein de Haen'sches Membranfilter ultrafiltrieren, und man erhält eine absolut klare und farblose Flüssigkeit, welche auffallend wenig Elektrolyte enthält. Der bei 100° getrocknete Eindampfungsrückstand aus 1 l ultrafiltriertem Wasser beträgt durchschnittlich 0,1180 g, so daß das von den kolloid gelösten Teilchen befreite Wasser 0,0118% echt lösliche Bestandteile enthält. Dementsprechend ist die elektrische Leitfähigkeit sowohl des unveränderten Seewassers, als auch des ultrafiltrierten Wassers außerordentlich gering. Einen Anhaltspunkt hierfür gaben folgende Beobachtungen, die in einem gewöhnlichen U-Rohr von 1,5 cm Durchmesser bei einem Abstand der Platinelektroden von 14 cm und bei gewöhnlicher Temperatur angestellt wurden: bei Anlegen einer Spannung von 12 Volt gingen durch das Wasser des roten Sees 0,1 Mill.-Amp., mit 120 Volt 1,0 Mill.-Amp., während das zum Vergleich benutzte hiesige Leitungswasser bei 12 Volt 0,16 Mill.-Amp. und bei 120 Volt 1,85 Mill.-Amp. hindurchließ. Es sei bemerkt, daß das Wasser auch so gut wie geschmacklos ist. Was die Gesamtkonzentration an gelösten Bestandteilen des Seewassers anbetrifft, so wurde dieselbe nur roh durch Eindampfen bestimmter Volumina und Wägen des bei Wasserbadtemperatur getrockneten Rückstandes ermittelt. Sie ergab sich zu rund 1%.

Wir wandten uns nun zur Aufklärung der chemischen Natur des kolloid gelösten Anteils, welchem auch die Färbung des Wassers zu verdanken ist, zu; die qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von Eisen, Silicium und Aluminium; Calcium und Magnesium konnte nicht nachgewiesen werden. Die quantitative Analyse bereitet zunächst dadurch eine gewisse Schwierigkeit, daß das feste Hydrosol das Wasser außerordentlich hartnäckig zurückhält; es gibt das Wasser nur sehr allmählich ab. Nach einstündigem Trocknen bei 130° ist zwar schon ein Verlust von 4,67% eingetreten und bei 209° im Vakuum tritt nach dreistündigem Trocknen Gewichtskonstanz ein, aus welcher sich ein Wassergehalt von 6,19% berechnet, aber die Substanz ist noch immer hygroskopisch und verliert bei noch höherer Temperatur abermals Wasser. Es mußte bis auf 700° gegangen werden, um alles Wasser zu vertreiben und zu einer abermaligen Gewichtskonstanz zu gelangen. Aber selbst nach dem Trocknen bei dieser Temperatur zeigt die Substanz auf der Wage noch eine langsame, aber deutliche Gewichtszunahme; selbst nach dem Aufbewahren im Exsikkator tritt über Nacht eine geringe Gewichtszunahme ein, so daß die Substanz immer direkt nach erreichter Gewichtskonstanz bei 700° sofort zur Analyse gebracht werden mußte. Der durchschnittliche Wassergehalt ergab sich bei den durch direktes

Eindampfen gewonnenen Proben auf diese Weise zu 10,22%. Das durch Ultrafiltration gewonnene feste Hydrosol, welches bei 150° vortrocknet war, zeigte nach eingetretener Gewichtskonstanz bei 700° einen Wassergehalt von 9,05% an, während das durch Ausfrieren entstandene feste Hydrosol (der oben erwähnte auf einer Eisscholle gewonnene Schlamm) schon bei 600° konstant wurde, und einen Wassergehalt von 5,25% hatte.

Die so scharf getrocknete Substanz läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure nur schwierig aufschließen; das Eisenoxyd geht zwar sichtbar allmählich in Lösung, und es gelingt auch mitunter, einen fast farblosen Rückstand von Kieselsäure festzustellen; ein vollkommener Aufschluß¹⁾ für die quantitative Analyse ließ sich aber nur durch Schmelzen mit einem Gemenge von trockener Pottasche und Soda ausführen, wozu aber die 20–30fache Menge dieses Gemisches und $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen im Platintiegel erforderlich war. Die weitere Aufarbeitung der Schmelze erfolgte in bekannter Weise; die Kieselsäure wurde nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure und Trocknen bei 150° unlöslich gemacht und ihr Prozentgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure ermittelt. In dem durch Eindampfen gewonnenen festen Hydrosol wurde das Eisen titrimetrisch bestimmt, während in der durch Ultrafiltration gewonnenen Substanz Eisen und Aluminium durch Kalilauge getrennt, das Ferrihydroxyd in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt wurde; das Aluminium kam im Filtrat vom Eisen in bekannter Weise zur Bestimmung.

Wir führen nur die Analysenergebnisse des durch Ultrafiltration gewonnenen festen Hydrosols an:

- I. 0,3215 g Substanz gaben 0,1790 g (korr.) SiO_2 , 0,0386 g Fe_2O_3 und 0,0947 g Al_2O_3 .
II. 0,3236 g Substanz gaben 0,1824 g (korr.) SiO_2 , 0,0388 g Fe_2O_3 und 0,1022 g Al_2O_3 .

	I.	II.
SiO_2	55,67%	56,36%
Fe_2O_3	12,01%	11,99%
Al_2O_3	32,66%	31,58%
	100,34%	99,93%

Der auf der Eisscholle gefundene Schlamm ergab einen etwas höheren SiO_2 -Gehalt = 62,07%. Derselbe ist offenbar durch Kieselsäure anderer Herkunft verunreinigt und wurde deswegen nicht weiter analysiert.

Ob das vorstehend charakterisierte Hydrosol des Kolloidsees ein Eisenaluminiumsilikat oder eine Adsorptionsverbindung von Eisenhydroxyd mit Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd darstellt, läßt sich einstweilen nicht entscheiden; diese Frage bleibt späteren Versuchen²⁾ vorbehalten.

Was den im Ultrafiltrat befindlichen kristalloiden Anteil des Gelösten betrifft, so war seine Menge, wie oben angeführt, sehr gering, so daß einstweilen von einer quantitativen Analyse abgesehen werden mußte. Es besteht aus einem Gemenge von Chlornatrium und Natriumsulfat. Calcium und Magnesium konnten auch hier nicht aufgefunden werden. [A. 101.]

Über die gegenseitige Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und flüssiger schwefliger Säure.

Von E. ZERNER, H. WEISZ und H. OPALSKI, Wien.

(Eingeg. 17./2. 1922.)

In neuerer Zeit hat die flüssige schweflige Säure durch die elegante Raffinationsmethode Edeleanus¹⁾ für die Erdölindustrie Interesse bekommen. Dieses Verfahren hat bekanntlich vor den übrigen üblichen Raffinationen den Vorteil, daß die zu entfernenden Beimengungen nicht zerstört, sondern konserviert werden. Edeleanu fand nämlich, daß ungesättigte und aromatische Bestandteile des Erdöls durch flüssige schweflige Säure herausgelöst werden, während die gesättigten Anteile, also Paraffine und Naphthene, ungelöst bleiben. In der Folgezeit haben sich verschiedene Autoren, wie Browery²⁾, Tausz³⁾, mit der Einwirkung von flüssiger schwefliger Säure auf Mineralölfractionen beschäftigt, jedoch sind eingehende Löslichkeits-

¹⁾ Auch mit geschmolzenem Ätzkali im Silbertiegel kann man den Aufschluß und anschließend die Trennung des Eisens vom Aluminium bewirken.

²⁾ Es ist noch eine physiko-chemische und eine pharmakologische Untersuchung in Aussicht genommen.

³⁾ D. R. P. 216 459.

⁴⁾ Petr. Rev. 36, 251, 385, 401 [1917].

⁵⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1919, 176.