

wurden, und nach der Lagerung noch den gleichen Rongalitgehalt zeigten. Es müssen also neben Zersetzung noch rein physikalische Erscheinungen (Kristallisation, Entmischung) für die Ausgiebigkeit der Druckpasten eine Rolle spielen.

H. RATH, Tübingen-Lustnau: Die Faserschädigung durch Rongalitätzen und ihre Verhinderung.

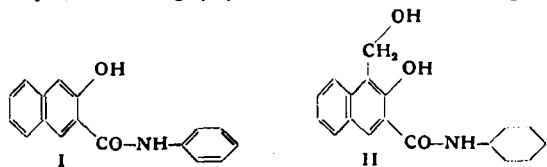
Die Cellulose-Faserschädigung beim feuchten und warmen Lagern ist sowohl oxydativer wie hydrolytischer Natur. Gemessen wurde die Abnahme des DP an den geätzten Stellen gegenüber der Fondfärbung. Z. B. Bombergseide Fondfärbung DP=370, geätzte Stellen DP=285. Die Zersetzung des Rongalits verläuft nach Gleichung I und II.

- I. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3$
 $\text{NaHSO}_3 + \text{O}_2 = \text{NaHSO}_4 + \text{O}_2$ (oxydative Schädigung)
- II. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3^- + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 (hydrolytische Schädigung)

Vorgang I wird durch Alkali zurückgedrängt. Durch Zusatz von Puffern oder Alkali zusammen mit Antioxydantien kann die Faserschädigung praktisch vollständig verhindert werden. Kupfer-Spuren katalysieren die oxydative Schädigung. Durch Komplexbildner wird diese Katalyse verhindert.

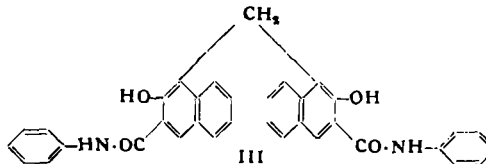
R. LÖWENFELD, Offenbach/M.: Über die Wirkung des Formaldehyds bei der Naphtol AS-Färbung von Polyamid und Acetatseide.

Naphtol AS (I) geht bei Anwesenheit von Formaldehyd in eine 1-Methylol-Verbindung (II) über. Auf Baumwolle bringt diese



Methylol-Verbindung gegenüber dem Naphtol AS eine verbesserte Luftbeständigkeit der Grundierungen mit sich. Bei der Grundierung auf Acetatseide und Perlon geht jedoch die Methylol-Ver-

bindung in eine Methylen-Verbindung (III) über, deren Entstehung stark verringerte Farbstoffausbeuten auf diesen Fasern bedingt.



Das unterschiedliche Verhalten auf diesen Fasern wurde durch die Funktion der hydrophoben Faser als organisches Lösungsmittel für den Farbstoff erklärt. Praktische Bedeutung kommt der Formaldehyd-Wirkung bei der Färberei von Naphtol AS mit Ofna-perl Salz RRA, einer stabilisierten Diazoverbindung, auf Gemischen von hydrophilen mit hydrophoben Fasern zu.

B. KRAMER, Stuttgart: Das Färben von Polyamiden mit Küpen- und Metallkomplexfarbstoffen im Lichte der Diffusionsvorgänge.

Die färberischen Eigenschaften der auf Polyamid-Fasern ziehenden Farbstoffe lassen sich dann unter einem einheitlichen Gesichtspunkt verstehen, wenn man zu ihrer Charakterisierung eine Größe benutzt, die möglichst alle Faktoren implizit enthält, die das Verhalten des Farbstoffes auf der Faser bestimmen. Als solche Größe wurde der Diffusionskoeffizient genannt. Sein Wert ist bestimmt durch Molekulargewicht, Form der Farbstoffmolekel, Affinität zur Faser, Zahl der salzbildenden Gruppen usw.

Zur Kombination sind nur Farbstoffe mit ähnlichen Diffusionskoeffizienten geeignet. Die Naßechtheiten liegen höher bei niedrigem Diffusionskoeffizienten, während das Ausgleichsvermögen auf der Faser und die Abhängigkeit der Egalität von Verstreckung und Titer der Faser, bei hohem Diffusionskoeffizienten günstiger liegen.

Aussprache:

Wie sind die Diffusionskoeffizienten bestimmt worden? Vortr.: Durch Ausmessen der Wanderung des Farbstoffes in Polyamidklötzchen. Genauigkeit ca. 10–15%. — Erhebliche färberische Unterschiede ergeben sich jedoch erst, wenn sich die Diffusionskoeffizienten sich um 25–30% unterscheiden.

—Z. u. L. [VB 580]

GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

am 8. und 4. Mai 1954 in Bad Dürkheim

H. STACH, Aachen: Ionenaustauscher und ihre Bewertung.

Ionenaustauscher werden zunehmend zur Lösung sehr verschiedenartiger Aufbereitungsprobleme herangezogen. Mit der Entwicklung leistungsstarker Austauscher auf Polyvinyl-Basis zeichnet sich ein gewisser Abschluß in der Erzeugung von Ionenaustauschern ab, woraus man die Berechtigung zur Aufstellung von technischen Bewertungsgrößen und Methoden ableiten mag. Die Bewertung muß sich vor allem auf die bei technischen Filterprozessen ausnutzbare Volumen- oder Gewichtskapazität bei verschiedenen spez. Filterbelastungen erstrecken. Da diese Größen als Funktion sowohl der spez. Oberfläche, der Totkapazität und der Geschwindigkeit der Ionenpermutation als auch der aus- und einzutauschenden Ionenart erscheinen, wird vorgeschlagen, das Verhältnis von nutzbarer zu totaler Kapazität und die unter genau festzulegenden Bedingungen ermittelte Halbwertszeit für verschiedene technisch bedeutsame Ionenkonvertierungsvorgänge in die Bewertung einzuschließen. Überdies müssen bei der Bewertung zahlenmäßig berücksichtigt werden: die Neigung zur Quellung und Solvatation bei verschiedenen p_{H} -Werten, die Temperaturabhängigkeit dieses Vorganges, die Form der p_{H} -Titrationskurven, die Empfindlichkeit gegenüber Chlor-haltigen Wässern, die Fähigkeit zur Bildung nicht mehr permutierbarer Schwermetallverbindungen, welche ebenso kapazitätsvermindernd wirkt, wie die zum Hofmannschen Abbau neigende stark basische Hydroxyl-Form der austauschaktiven quartären Ammonium-Gruppe von Anionenaustauschern. Solche Bewertungsmethoden können dem Hersteller von Ionenaustauschern überdies Hinweise zu deren Weiterentwicklung geben.

HERMANN HOFFMANN, Hamburg: Allgemeiner Überblick über den Stand der Dosierung und Meßtechnik in Deutschland und Amerika und die spezielle Verwendung in der Wasser-aufbereitung¹⁾.

Als interessante Neuerungen sind die Meßwertmultiplikationen von Trübung mit Wassermenge und p_{H} -Wert mit Wassermenge zur Steuerung von Dosiermaschinen zu erwähnen. Kaum be-

¹⁾ Vgl. hierzu auch Chemie-Ing.-Techn. 26, 401 [1954].

kannt dürfte auch die kontinuierliche Herstellung von aktivierter Kieselsäure sein, wobei mehrere Dosierpumpen einer wasser-mengenabhängig-gesteuerten Dosiermaschine nicht nur die Zuzumessung der Einzelmedien übernehmen, sondern diese auch gleichzeitig mischen.

B. NIETSCH, Wien: Der Nachweis von Erdölprodukten in natürlichen Wässern durch Fluoreszenz.

Im Anschluß an eine Arbeit von F. Dangl und B. Nietsch²⁾ wird über den Ausbau der Methodik berichtet. Ein mikrochemischer Nachweis durch Auftropfen des zu prüfenden Wassers auf Tüfelpapier und dessen Betrachtung unter der UV-Lampe ist nur bei geringeren Verdünnungen möglich und zwar bei 1:10⁴ sehr deutlich und bei 1:10⁵ noch erkennbar. Der Nachweis höherer Verdünnungen ist abhängig a) von der Art des Erdölproduktes, b) von der verarbeiteten Probemenge (maximal 500 cm³ waren bei den folgenden Versuchen ausreichend), c) von der Methode.

Es wurde geprüft (Vergleich mit entspr. Blindproben): 1.) Adsorption des Öles an frisch gefälltes Al(OH)₃ und an feinst verriebenes MgO (DAB VI), Filtrieren der mit dem Adsorbens gut durchgeschüttelten Probe und Ausbreiten des Filters auf ein Uhrglas. 2.) Ausschütteln der Probe mit Äther pro analysi bzw. mit Petroläther (rein, DAB VI, $d_{20} = 0,645-0,655$).

Al(OH)₃ bewirkt offenbar zu starke Einhüllung der Ölspeuren, so daß nur relativ stärkere Konzentrationen, bis 1:10⁵, noch eine merkbare Fluoreszenz zeigen. MgO (ca. 0,02 g je 100 cm³ Probe) ermöglichte bei einer als Auto-Öl 12–14/50 °E bezeichneten Sorte den Nachweis bis zu einer Verdünnung von 1:10⁶ und bei einer als Schlier-Rohöl bezeichneten Sorte bis 1:10⁸. Ausschüttelung mit Äther p. a. (gewöhnlicher Äther hat zu starke Eigenfluoreszenz) bzw. mit dem mehr zu empfehlenden Petroläther zeigte bei dem „Auto-Öl“ einen deutlichen bzw. noch erkennbaren Effekt bis zu einer Verdünnung von 1:10⁶, beim „Schlier-Rohöl“ nur bis 1:10⁶. Die Fluoreszenz-Intensität ist bei Verdünnungen bis 1:10⁷ noch mit dem bloßen Auge mit Standardreihen vergleichbar.

²⁾ Vgl. Mikrochemie 39, 333 [1952].

Die Versuche erscheinen nicht nur für Wasserversorgungsanlagen in der näheren und weiteren Umgebung erdölverarbeitender Industrien, sondern auch für die Kesselspeisewasserpflge und Abwasseruntersuchung von Bedeutung.

J. HOLLUTA und U. UNGER, Karlsruhe: Keimtötungsgeschwindigkeit verschiedener Wasserdesinfektionsmittel bei *Bact. coli* Esch. und das Geschwindigkeitsgesetz der Chlorung.

Der p_{H} -Einfluß auf die Geschwindigkeit der indirekten Chlorung beruht auf der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes der HOCl. Die Verschiebung dieses Gleichgewichtes bei der Zugabe von Entkeimungslösung zu infiziertem Wasser und die langsame Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes des Chlors bewirken eine starke Erhöhung der Keimtötungsgeschwindigkeit unter den Bedingungen der praktischen Chlorung gegenüber der Badewasser-Chlorung. Dadurch wird auch der von L. Popp³⁾ festgestellte Zweiphasen-Verlauf der Chlorung erklärt. Das Geschwindigkeitsgesetz der Chlorung ist bestimmt durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{C_{\text{Cl}_2} \vartheta} \ln \frac{KZ_0}{(KZ_0 - x)} = \frac{k_{\text{HOCl}} \cdot C_{\text{H}^+} + k_{\text{ClO}^-} \cdot K_{\text{D}}}{K_{\text{D}} + C_{\text{H}^+}}$$

ϑ = Zeit in Minuten, KZ_0 = Anfangskeimzahl; $(KZ_0 - x)$ = Keimzahl zur Zeit ϑ , C_{Cl_2} = Chlor-Ausgangskonzentration bzw. Chlor-Restgehalt, k_{HOCl} , k_{ClO^-} = Teilgeschwindigkeitskonstanten der Keimtötungsreaktion durch HOCl bzw. ClO^- , C_{H^+} = H^+ -Konzentration, K_{D} = Dissoziationskonstante der HOCl, k = Geschwindigkeitskonstante der Keimtötung.

Ein merklicher Chlor-Verbrauch zur Keimtötung selbst findet nicht statt. Ebenso ist die Zeit 100proz. Keimtötung in weitem Umfang unabhängig von der Anfangskeimzahl. Die Temperaturabhängigkeit von k ist durch die Gleichung

$$\ln k = \frac{8780}{RT} + 13,7$$

gegeben. Unter den Bedingungen der Praxis findet weitgehende Keimtötung schon am Ort des Chlor-Zusatzes statt. Zeiten 100 %iger Keimtötung und Restchlormengen, die im praktischen Chlorungsbetrieb bei bestimmten p_{H} -Werten und Temperaturen einzuhalten sind, werden angegeben. — NH_3 -Gehalt des Wassers und oxydierbare organische Substanzen hemmen die Geschwindigkeit der Chlorung nicht in dem bisher angenommenen Ausmaß. — Die Keimtötung durch Chlordioxyd tritt unter sonst gleichen Bedingungen rascher ein als die durch Cl_2 bes. bei alkalischem p_{H} . Geringere Zusätze als bei Cl_2 sind erforderlich. Die Verwendung von ClO_2 empfiehlt sich insbes. in alkalischer Lösung und bei geruchbelasteten Wässern. — Ozon ist das am stärksten unabhängig von p_{H} und Keimzahl wirksame Desinfektionsmittel, wenn es in freiem Zustand im Wasser vorhanden ist. Es bildet mit sonstigen Inhaltsstoffen des Wassers leicht Ozonid- bzw. Peroxyd-artige Verbindungen, die viel langsamer keimtötend wirken als freies O_3 selbst. Jedes Wasser hat eine bestimmte Ozon-Zehrung. Bei der Dosierung sind Zersetzlichkeit des O_3 und dessen hohe Bindungsfähigkeit an organische Substanzen zu berücksichtigen, da sonst stets mehr oder weniger Keime überleben.

Geschwindigkeitsbestimmend ist für alle untersuchten Desinfektionsmittel im wesentlichen die Diffusionsgeschwindigkeit des keimtötenden Agens durch die Zellmembran. Reaktionen der Desinfektionsmittel mit Aufbaustoffen der Membran sind wahrscheinlich. Der Testorganismus *Bact. coli* Esch. zeigt bei allen in der Wasserentkeimung in Betracht kommenden p_{H} -Werten eine positive Eigenladung und verliert dieselbe nach der Abtötung.

F. STEINIGER, Hannover: Über die Notwendigkeit einer Berücksichtigung freilebender Typhus-Paratyphus-Keime in der Abwassertechnik.

Keime der Typhus-Paratyphus-Enteritisgruppe (= *Salmonella*-Gruppe) vermehren sich im Wasser, wenn eiweißhaltige Substanzen in dieses hineingelangen, die meistens nicht oder nicht in erster Linie gelöst, sondern gröber oder feiner suspendiert sind oder flottieren. Eine Desinfektion des eiweißhaltigen Abwassers ist nicht geeignet, das Salmonellen-Wachstum zu verhindern, da jede Desinfektionswirkung bei entspr. Verdünnungsgrad im Vorfluter aufhört und dort vorhandene suspendierte Eiweißsubstanzen auch sekundär durch Vögel oder Fische mit Salmonellen „beimpft“ werden können. Aussichtsreich sind daher nicht die Desinfektionsverfahren, sondern alle Methoden einer Fällung von

Schwimmstoffen im zugeführten Abwasser, z. B. bei der Faulgasgewinnung. — Im Wasser sind Salmonellen-Titer von 10–100 Salmonellen im cm^3 für Badende auf Grund langfristiger umfangreicher Erfahrung anscheinend ungefährlich, während erst durch Salmonellen-Verunreinigung von Nahrungsmitteln, die Salmonellen viel stärker anreichern, Krankheitsfälle zustande kommen (z. B. nach Geschirrspülen in Salmonellen-haltigem Wasser und späterem Einbringen von Milch, Kuchenteig usw.). — Der Salmonellen-Titer ist für die Beurteilung eines Wassers wichtiger als der *Coli*-Titer. Die Arten-Zusammensetzung der im Wasser oder bei Vögeln, Fischen, Nagetieren usw. aufgefundenen Salmonellen entspricht überraschend weitgehend der Häufigkeit von Salmonellen, die bei Krankheiten der Menschen und Haustiere in der gleichen Gegend nachgewiesen werden.

W. OHLE, Plön/Holstein: Sulfat als „Katalysator“ des limnischen Stoffkreislaufes.

Die Sulfat-Ionen stellen in zweifacher Hinsicht wichtige Nährstoffe für die Vegetation der Binnengewässer dar, erstens — unter aeroben Bedingungen — als Schwefel-Spender für die autotrophe Flora und zweitens — bei Sauerstoff-Mangel — als Wasserstoff-Acceptor für die Sulfat-reduzierenden Bakterien. Der Sulfid-Gehalt des Schlammes kann erheblich von dem Wert abweichen, der auf Grund des Sulfat-Verbrauches der Gewässer zu erwarten wäre. Dieser Verlust an Schwefel-Verbindungen ist darauf zurückzuführen, daß Schwefelwasserstoff an die Atmosphäre abgegeben wird. In tiefen Seen wird er im Gewässer selber oxydiert und führt zu Sulfat-Maxima, die zusammen mit vergrößerten elektrolytischen Leitfähigkeiten auftreten. Der Transport gelöster und suspendierter Stoffe vom Schlamm aus in obere Gewässerregionen durch Methangas-Blasen wird als bedeutsam erkannt und erhält die Bezeichnung „Methan-Konvektion“. Die Schwefelwasserstoff-Produktion ist der Sulfat-Konzentration proportional; es werden jedoch keine Äquivalentverhältnisse erreicht. Die durch Sulfid- und Schwefelwasserstoff-Bildung des Schlammes ausgelöste Phosphat-Mobilisation bleibt häufig sogar im Kontakt mit Sauerstoffreichem Wasser bestehen und bedingt starke Eutrophierung. Da andererseits in tiefen Gewässern ein weitgehend geschlossener Redoxkreislauf vom Sulfat ausgehend über Schwefel, Schwefelwasserstoff und rücklaufend besteht, stellt das Sulfat eine Art „Katalysator“ des limnischen Stoffwechsels dar.

G. EBELING, Karlsruhe: Zur Frage der Sauerstoff-Übersättigung in stehenden und fließenden Gewässern.

Sauerstoff-Übersättigung eines Gewässers ist in der Mehrzahl der Fälle durch die Assimilation des Phytoplanktons und auch der größeren, untergetauchten, grünen Wasserpflanzen bedingt. Hohe Sauerstoff-Übersättigung ist vielfach ein Zeichen für ein Überangebot an Nährstoffen für die Pflanzenwelt. Solch hoher Sauerstoff-Überschuß muß für das betr. Gewässer ungünstig beurteilt werden, da ihm allzu leicht das Gegenteil, nämlich plötzlicher Sauerstoff-Schwund, z. B. beim Absterben des Planktons, folgen kann.

Regelmäßige Übersättigungen geringeren Ausmaßes (etwa bis 25 % des Sättigungswertes) können in bestimmten Fällen für das betr. Gewässer, z. B. im Hinblick auf den Abbau von Abwässerstoffen, von Vorteil sein. Dies wurde am Beispiel des Rheins von Konstanz bis Iffezheim (337 Flußkilometer) gezeigt. In der warmen Jahreszeit, wenn die Abbauvorgänge lebhafter verlaufen — der Sauerstoff-Verbrauch also höher ist — bewirkt auf dieser Strecke der zum großen Teil vom Plankton des Bodensees stammende Sauerstoff-Überschuß, daß für den Abbau zugeführter Abwässerstoffe der von der Temperatur abhängige, gelöste Sauerstoff noch nicht in Anspruch genommen wird. Dieser Sauerstoff steht dann noch ganz für die weitere Strecke ab Iffezheim zur Verfügung. In der kälteren Jahreszeit lag keine Übersättigung vor. Die übrige chemische Beschaffenheit des Rheinwassers zeigte auf dieser oberen Rheinstrecke aber nicht das gleiche günstige Bild, wie der Sauerstoff-Gehalt.

Jedes Überangebot an Nährstoffen (z. B. ungenügend geklärte und gereinigte Abwässer) muß für das Gewässer vermieden werden. Votr. schlägt weiter vor, den Sauerstoff-Haushalt gefährdeter Flüsse dadurch zu unterstützen, daß in ihrem Oberlauf, also im weitgehend unverunreinigten Flußgebiet, Stauhaltungen geschaffen werden, in denen sich gesundes Plankton entwickeln kann.

A. KAESS, Düsseldorf-Oberkassel: Wasserwirtschaft biologisch gesehen.

Votr. gab einen zusammenfassenden Überblick über wesentliche Schadensquellen und schlug biologische Hilfsmaßnahmen vor. [V 581]

³⁾ Gas- u. Wasserfach 95, 100 [1954].