

Fachverband „Wasserchemie“ der Chemischen Gesellschaft in der DDR

12. bis 14. Mai 1960 in Dresden

Wasserchemische Probleme der Elbe standen im Mittelpunkt der Tagung, die durch Zahlenwerte von Elbwasseruntersuchungen im ungewöhnlich trocknen 2. Halbjahr 1959 besonderes Interesse gewann. J. Kaeding und Mitarbeiter konnten sich außer auf routinemäßig von örtlichen Untersuchungsstellen gewonnenes Material insbesondere auf die Ergebnisse einer Bereisung der Elbe vom 3.—11. 8. 1959 (Institut für Wasserwirtschaft Berlin) im Gebiet der DDR mit Probeentnahme an beiden Ufern und in der Strommitte stützen.

Die für die Belastung mit organischen, abbaufähigen Stoffen in erster Linie maßgebenden Sauerstoff-Gehalte lagen danach bei Schmilka bei 5,7—6,3 mg/l, während bei Wittenberge 3,9—6,1 mg/l ermittelt wurden. Der Tiefpunkt lag unterhalb Dresdens mit nur 1,2 mg/l. Der in der Elbe wegen der Einleitung der Abwässer zahlreicher Zellstoff-Fabriken abnorm hohe KMnO_4 -Verbrauch stieg von etwa 50 mg/l bei Schmilka bis auf etwa 90 mg/l bei Magdeburg. Speziell die analytisch schwer faßbaren, bei der Aufbereitung des Elbwassers für Trinkwasserzwecke zu Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen führenden Verbindungen konnten durch die Angabe charakterisiert werden, daß im ungünstigsten Fall noch bei einer Verdünnung von 1:15 ein deutlicher Geruch und Geschmack wahrnehmbar war.

Die Mulde und weit mehr noch die Saale tragen zu einer merklichen Versalzung der Elbe bei, die sich 1959 besonders stark auswirkte. Der Cl-Gehalt stieg von 30—40 mg/l bei Schmilka auf etwa 350 mg/l bei Magdeburg; dabei wies die Saale selbst etwa 660 mg Cl/l auf. Das Ca : Mg-Verhältnis, das im Oberlauf etwa 5,5:1 betrug, änderte sich durch diesen Einfluß (2,7:1) auf etwa 3,7:1 bei Tangermünde. Der u. a. für die Radioaktivitätsmessungen, die bisher in keinem Fall höhere Werte als $1,0 \cdot 10^{-7} \mu\text{C}/\text{ml}$ erbrachten, bedeutsame K-Gehalt der Elbe nahm von 5—10 mg/l auf mehr als 30 mg/l zu. Die für Magdeburg als zumutbare Grenze im aufbereiteten Trinkwasser angesehene Cl-Menge von 250 mg/l wurde 1959 an nicht weniger als 75 Tagen zum Teil merklich überschritten.

Wegen der Unabhängigkeit von der Wasserführung sind in vielen Fällen Angaben über den absoluten Stofftransport noch wichtiger als die bisher gemachten Konzentrationsangaben. Im Gebiet der DDR nahm danach der „ KMnO_4 -Transport“ von 260 t auf 600 t täglich zu; für Na betragen die entsprech. Zahlen 330 und 5500, für K 82 und 460, sowie für den Abdampfrückstand 4100 und 34000. Welche Verschlechterung die Elbe in den letzten Jahrzehnten erfahren hat, geht schließlich aus der Zunahme des KMnO_4 -Verbrauches des Elbwassers bei Magdeburg hervor. Während hier in den zwanziger Jahren durchweg nur wenig über 10 mg/l liegende Werte ermittelt wurden, waren es in den Zeiträumen 1930—39 und 1940—49 bereits bis zu 50 mg/l und mehr. In den Jahren 1950 bis 1957 wurden im Mittel sogar 75 mg/l festgestellt und 1959 über längere Zeiträume bis zu 90 mg/l.

Ergänzende Angaben, insbes. im Hinblick auf die Trinkwasser- aufbereitung des Elbwassers, speziell bei Magdeburg, hat W. Christ gemacht. Danach wurde 1959 erstmalig bereits im Rohwasser der bekannte Chlorphenol-Geschmack festgestellt, der sonst erst nach der Behandlung mit Chlor, und zwar zuerst 1954, beobachtet wurde. Zu seiner Bekämpfung hat sich ClO_2 gut bewährt, während A-Kohle weniger gute Erfolge zeigte. Vorversuche, die Entphenolung mit Wofatit E vorzunehmen, sind positiv zu beurteilen.

Den Unterlauf der Elbe und seine Beeinflussung im Hamburger Raum behandelte W. Niemitz, Hamburg. Während die leicht abbaubaren organischen Stoffe aus Mitteldeutschland weitgehend mineralisiert sind, wirken sich die Geruchs- und Geschmacksstoffe, die Versalzung und zur Zeit der Zuckerkampagne auch die von den Zuckerfabriken herührenden Abwässer bis in den Hamburger Raum hinein aus. Hier folgt eine weitere erhebliche Belastung des Stromes durch allerdings in Kürze ausreichend gereinigte städtische Abwässer, durch Abwässer der Hafenindustrie, besonders der großen Ölfraffinerien, und durch die Schifffahrt. Während oberhalb Hamburgs die Sauerstoff-Sättigung etwa 70—80% beträgt und der BSB 5 im Mittel 4 mg/l, werden unterhalb Hamburgs im langjährigen Mittel nur 50% Sättigung und BSB 5-Werte bis zu 10 mg/l festgestellt. 1959 sank hier der Sofort-Sauerstoff-Gehalt teilweise auf 2 mg/l und weniger ab. Die Erhöhung des KMnO_4 -Verbrauches im Hamburger Raum ist nicht merklich, da beispielsweise hier keine weiteren Zellstofffabrikabwässer zugeführt werden. Auch die Erhöhung des Ammonium-Gehaltes ist nicht so wesentlich, wie man vermuten könnte. Dagegen ist die bakteriologische Verschlechterung des Elbwassers im Hamburger Raum eindeutig. Der Gesamtphosphor-Gehalt liegt bei 0,2—0,3 mg/l, in gleicher Höhe bewegt sich zur Zeit der Gehalt an synthetischen Detergentien, bez. auf Na-Dodecylsulfat. Trotz der großen Mengen öl- und

phenol-haltiger Abwässer ist in der freien Elbe weder Öl noch Phenol quantitativ einwandfrei feststellbar. Die Werte für die Radioaktivität geben bisher zu keiner Besorgnis Anlaß und liegen durchweg bei $0,1—0,2 \cdot 10^{-7} \mu\text{C}/\text{ml}$. [VB 334]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

26. bis 28. Mai 1960 in Bad Godesberg

Aus den Vorträgen:

G. OTTO, Ludwigshafen: Über die Bedeutung ladungaktiver Körper für die Praxis der Nachgerbung von Chromoberläder.

Chromare Oberläder erfordern zur Qualitätsverbesserung vielfach eine Nachgerbung, die sich vorzugsweise auf die Narbenschicht (höchstens 25 % der Lederdicke) erstreckt. Dadurch soll die Lederstruktur verdichtet und der als „Losnarbigkeit“ bekannte Lederfehler vermieden werden. Die Strukturverdichtung läßt sich durch Aufsetzen einer mit Wasser gefüllten Kapillare von 1 mm Ø auf das Leder testen. Die Eindringzeit einer bestimmten Wassermenge variiert mit der Art der Behandlung des Leders und mit dem Ausmaß der Strukturverdichtung. Leder, welche die technisch erwünschte Strukturverdichtung haben, saugen $4,6 \text{ mm}^3$ etwa in 250—550 sec auf. Die günstigsten Nachgerbeffekte erhält man, wenn man die Leder nacheinander mit mehreren Nachgerbstoffen bzw. Fettungsmitteln verschiedener Ladungaktivität (anionische Mittel: natürliche Pflanzengerbstoffe, synthetische Gerbstoffe, anionische Harze, sulfonierte Fette usw.; kationische Mittel: Cr- und Al-Salze, kationische Harzgerbstoffe, kationisch emulgierte Fettewulsionen) behandelt, und zwar derart, daß jeweils auf eine kationische Behandlung eine anionische und umgekehrt folgt. Man kann aber auch mit Mischungen von kationischen und anionischen Nachbehandlungsmitteln, die allerdings ziemlich lösungsunstabil sind, den gleichen Effekt erzielen.

E. HEIDEMANN, Darmstadt: Untersuchungen über die Chromwarmgerbung.

Durch Temperatursteigerung wird die Hydrolyse der basischen Chromsalzlösung erhöht, und dadurch nicht nur eine beschleunigte, sondern auch erhöhte Chrom-Ablagerung erzielt. Um die Übergerbung der Narbenschicht der Haut zu vermeiden, muß die Angebung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, die Temperatursteigerung auf 65°C folgt anschließend während des Walkens der Häute im Gerbfaß. Bei der bisher üblichen, bei Zimmertemperatur geführten Chromgerbung wurde das Abbinden der Chromsalze durch die Hautsubstanz durch Abstumpfen der Chromlösung mit Soda herbeigeführt (End-pH ca. 4,2). Im Gegensatz dazu entsteht bei der Chromwarmgerbung infolge Hydrolyse Säure (End-pH 2,8). Durch die Chromgerbung im höheren Temperaturbereich wurden außer einer besseren Chrom-Ausnutzung und Zeitverkürzung gewisse gerbtechnische Effekte, z.B. eine bessere Füllung des Leders erreicht. Bei erhöhter Temperatur wurde auch das vor der Gerbung nicht entfernte Hautfett flüssig und gleichmäßig in der Haut verteilt, so daß es hierdurch zu einer besseren Verteilung der Chromgerbstoffe im Leder kommt. Zur Aufheizung von Gerbbrühen im Faß wurde z.B. ein Edelstahlgerbfaß mit einer wasser durchströmten Außenwand vorgeschlagen.

S. HÖRIG, Ludwigshafen: Die Wirkung von Sulfhydrat-Zusätzen im Äscher.

Im Äscher laufen Haarentfernung und Hautaufschluß, d.h. Quellung und Lösung von Interfibrillarsubstanzen ab. Gegenüber den üblicherweise verwendeten Na_2S und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann auch partiell Na_2S durch NaSH ersetzt werden. Bei kleinem Na_2S -Gehalt (bis 4% 60%iges Na_2S vom Blößengewicht, bei 400% Wasser) wird durch NaSH wegen der Erhöhung der OH^- -Konzentration die Quellung verstärkt. Bei großem Na_2S -Gehalt wird dagegen die Quellung durch NaSH — vermutlich nach dem Prinzip eines Neutralsalzeffektes — ein wenig zurückgedrängt. Durch die Verwendung von NaSH läßt sich die oft nicht gewünschte starke Quellung der Hautsubstanz bei voller Entfaltung der Enthaarungswirkung lenken.

W. PAUCKNER, Reutlingen: Neuere Untersuchungen über die Verarbeitbarkeit von Leimleder.

Das in der Leim- bzw. Gelatine-Industrie verarbeitete Maschinenleimleder (d.i. das maschinell entfernte, z.T. fettreiche Unterhautbindegewebe der Tierhaut) kann für den Fall der Übersättigung des Marktes mit diesem Abfallprodukt von Lederfabriken auf dem Weg über Tierkörperverwertungsanstalten zu Düngemittel oder auch Futtermitteln verarbeitet werden. Es enthält gewöhnlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Na_2S und ist daher stark gequollen (bis zu 85% H_2O). Eine technische Aufarbeitung in HEB-Anlagen (azeotrope

Destillation mit Perchloräthylen) und in Hartmann-Anlagen (Druckaufschluß) in Verbindung mit Fütterungs- und Düngungsversuchen mit den dabei gewonnenen Verkochungsrückständen zeigten, daß zu Fütterungszwecken das weitgehend aufgeschlossene und zu Düngezwecken das möglichst wenig aufgeschlossene Material am besten geeignet ist. Das sofort nach der Schlachtung gewonnene, noch nicht mit $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{S}$ zum Quellen gebrachte Material hatte einen geringeren Wassergehalt (65 %), doch läßt sich auch das alkalisch-behandelte Material mechanisch (Schneckenpressen) bis auf diesen H_2O -Gehalt entwässern. Der Sulfidgehalt sinkt bei dem Aufschluß so weit, daß er physiologisch nicht mehr schädlich ist. Das Fett läßt sich befriedigend abtrennen, ist aber bei der Gewinnung aus gekälkttem Material von minderer Qualität. Das Leimleder läßt sich unter geeigneten Bedingungen in relativ kurzer Zeit (3 Monate) zu einem stark stickstoff-haltigen Dünger verkompostieren. Dagegen ist eine Vergärung zu Methan-Gas nicht lohnend.

G. REICH und H. LEGUTKE, Freiberg/Sa.: Über Teilchengröße und Gerbgeschwindigkeit pflanzlicher Gerbstoffe.

Die mittleren Teilchengewichte von nicht fraktionierten technischen Auszügen von Fichtenrinde (18800), Mimosarinde (11700), Eichenholz (6400), Quebracho (5200), Kastanienholz (3500) wurden osmotisch nach der Kompensationsmethode von Sörensen bestimmt. Die daraus errechneten Teilchendurchmesser (unter der Voraussetzung einer Kugelform) liegen zwischen 33,6 und 19,4 Å. Mit steigender Konzentration nimmt die Teilchengröße in Auszügen von Fichtenrinde und Mimosarinde stark, in den anderen Gerbstofflösungen nur wenig zu. pH-Erhöhung verringert, Salzzusatz erhöht die Teilchengröße. Wenn trotzdem die Diffusionsgeschwindigkeit in die Haut durch Salzzusatz erhöht wird, so ist das auf eine Entquellung der Hautfibrillen durch das Salz zurückzuführen. Beim Vergleich der osmotisch ermittelten Werte mit dem Verhalten bei der Diffusion der Gerbstoffe in die Haut zeigt sich, daß außerdem die spezifische Affinität (Adstringenz) der Gerbstoffe zum Hautprotein berücksichtigt werden muß.

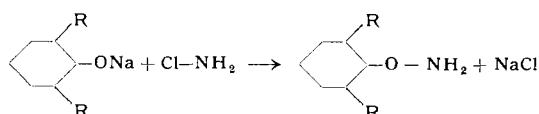
[VB 338]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

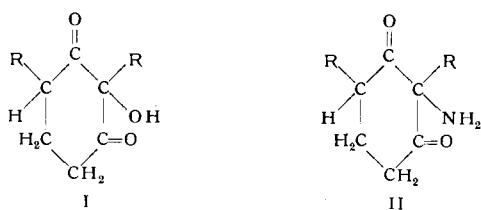
am 13. Mai 1960 in Tübingen

W. THEILACKER, Hannover: O-Aryl-hydroxylamine und ihre Umlagerung¹⁾.

Durch Umsetzung von Chloramin mit Phenolaten, die in o,o'-Stellung substituiert sind, konnten O-Aryl-hydroxylamine hergestellt werden:



Die Phenole brauchen in p-Stellung nicht substituiert zu sein, haben sie jedoch eine freie o-Stellung, so entstehen o-Amino-phenole. Auf diese Weise konnten O-2,4,6-Trimethyl-, O-2,6-Dimethyl-, O-2,6-Diäthyl- und O-2,6-Diisopropyl-phenylhydroxylamin dargestellt werden. Diese O-Aryl-hydroxylamine sind sehr schwache Basen, sie lassen sich nicht acetylieren und auch nicht mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Durch wässrige Mineralsäuren werden sie verändert: Es entstehen unter Abspaltung von Ammoniumsalzen Verbindungen, die drei Sauerstoff-Atome im Molekül enthalten und sehr wahrscheinlich 2-Hydroxy-2,6-dialkyl-cyclohexandione-(1,3) (I) sind. Mit Chlorwasserstoff in Butanol entsteht neben



viel Harz eine stickstoff-haltige Substanz, wahrscheinlich II. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde diskutiert. [VB 340]

¹⁾ Vorgetragen vor der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 10.5.1960, vor der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 12.5.1960.

GDCh-Ortsverband München

am 3. Mai 1960

N. J. LEONARD, Urbana, Illinois (USA), z. Zt. Basel: Enamine Chemistry.

Enamine (α,β -ungesättigte tert. Amine) können als nucleophile (und ihre Salze als elektrophile) Agenten viele Reaktionen eingehen. Die beiden wesentlichen Synthesewege zu ihrer Darstellung sind die selektive Oxydation tert. Amine und die Mannich-Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit sek. Aminen.

Vortr. hat vor allem die Einwirkung von $\text{Hg}(\text{II})$ -acetat auf tert. Amine untersucht. Die entstehenden Produkte, gewöhnlich Enamine, forderten die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der zum Stickstoff-Atom α,β -ständigen Doppelbindung und zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung, wenn eines der α -Kohlenstoff-Atome einen Substituenten trägt, das andere hingegen nicht. Die Salze der Enamine liegen gewöhnlich in der ternären Iminium-Form vor ($>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}< \leftrightarrow >\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{N}<$), sofern solche Strukturen sterisch begünstigt sind. In Strukturbestimmungen und in Synthesen haben sich die Reaktionen der unkonjugierten ternären Iminium-Gruppierung mit nucleophilen Reagenzien, einschließlich Grignard-Verbindungen, Lithiumalkylen, Metallhydriden, Mercaptiden, Cyanide und Formiate als nützlich erwiesen.

Die synthetischen Anwendungen über Enamine verlaufender $\text{Hg}(\text{II})$ -acetat-Oxydationen tert. Amine umfassen neue Synthesewege zu substituierten cyclischen Aminen sowie dimeren und trimeren Enaminen, Ringöffnungsreaktionen, strukturelle und stereochemische Veränderungen an Alkaloiden und anderen Heterocyclen, Ringschlüssereaktionen einschließlich der leichten Bildung von Oxazolidinen, Tetrahydro-1,3-oxazinen und cyclischen Amino-ketonen. [VB 325]

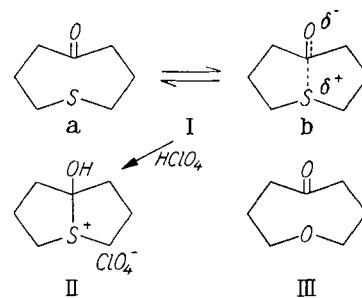
GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 6. Mai 1960

N. J. LEONARD, Urbana, Illinois (USA), z. Zt. Basel: New Findings in Transannular Interactions.

Typisch für carbocyclische und heterocyclische Ringe mittlerer Größe (8–11 Glieder) ist nicht nur ihre schwierige Bildung, welche zum Teil auf die sterische Wechselwirkung innerhalb der Ringe zurückzuführen ist, sondern, wenn sie einmal entstanden sind, ihre Tendenz in bicyclische Systeme überzugehen, um diese sterische Spannung herabzusetzen. Meist ist damit eine Entropiezunahme verbunden. In Übereinstimmung damit zeigte sich, daß transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen gegenüberliegenden funktionellen Gruppen in mittleren Ringen stattfinden, was zu teilweiser oder vollständiger transannularer Bindung führt.

Die Sulfid-Carbonyl-Wechselwirkung wurde im 1-Thiacyclooctan-5-on (I) bestimmt. Die Existenz sowohl der Form Ia als auch Ib des 8-gliedrigen Ringes wurde in Lösung mit Hilfe des IR-Spektrums von I im 6- μ -Bereich nachgewiesen. Dabei fand Vortr.,



dass das Gleichgewicht beider Konformationen eine Funktion der Polarität des Lösungsmittels ist. Die Ladungsstrennung, die bei dieser Wechselwirkung auftritt, wird durch Anregung der Moleküle mit UV-Licht verstärkt. Dabei ist die Überführungsenergie (bei 226–242 μm , ϵ 2400–2800) ebenfalls eine (lineare) Funktion der Lösungsmittelpolarität, was mit Hilfe des Z-Parameters (von Kosower) gemessen wurde. Ein weiterer Beweis für die transannulare S–C_{co}-Wechselwirkung wird durch Dipolmomentmessung geliefert. Ein chemischer Beweis für die abnormale Elektronenverteilung wird erbracht durch Isolierung einiger bicyclischer Sulfonylsalze (II), die in transannularer Reaktion entstehen. Das Studium dieser Salze führt zu einer neuen Chemie der Schwefel-Verbindungen. In der Sauerstoff-Verbindung 1-Oxacyclooctan-5-on (III) ist im Gegensatz zur Schwefel-Verbindung keine O–C_{co}-Wechselwirkung nachweisbar. Die Untersuchungen an Kombinationen schwacher Lewis-Säuren und -Basen wird fortgesetzt. [VB 326]