

## GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“

Fulda, 29. bis 30. Mai 1962

### Aus den Vorträgen:

#### Untersuchungen der Radioaktivität in Talsperrenwässern

K. Haberer, Karlsruhe

Proben zur Radioaktivitätsmessung wurden aus sieben deutschen Trinkwassertalsperren seit Herbst 1958 zunächst in 14-tägigem Abstand, seit September 1961 in dichterer Folge, jeweils an verschiedenen Punkten entnommen: aus dem Hauptzufluß kurz vor der Einmündung in den Stausee, aus der Oberflächenschicht (in etwa 50 cm Tiefe), von dem aus größerer Tiefe stammenden Rohwasser vor der Aufbereitung und von dem aufbereiteten Reinwasser. Die Gesamt- $\beta$ -Aktivitäten wurden nach der Eindampfmethode bestimmt.

Die höchsten Aktivitätswerte wurden in den aus der Talsperrenoberfläche entnommenen Proben gefunden. Die im allgemeinen niedrigere Aktivität der Zuflüsse war stets sehr großen, vermutlich meteorologisch bedingten Schwankungen unterworfen. Den stetigsten Gang wiesen die Aktivitäten der Roh- und Reinwasserproben auf.

Im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung sind zwei die Aktivität des Wassers vor seiner Verwendung als Trinkwasser reduzierende Einflüsse von besonderer Bedeutung. Die infolge der Bodenretention eintretende natürliche Dekontamination des der Talsperre zufließenden Wassers und die künstliche Dekontamination bei der Trinkwasseraufbereitung. Ein Vergleich der Monatsmittelwerte der spezifischen Zuflussaktivitäten mit den spezifischen Aktivitäten der Niederschläge (aus Monatsmittelwerten der Meßstellen Aachen, Essen, Hannover und Königstein des Deutschen Wetterdienstes gemittelt) ergab, daß in Zeiten erhöhten Fallouts, also beim Vorliegen jüngerer Spaltgemische, diese etwa bei 1% (Bereich: 0,5 bis 2%), in Zeiten geringer spezifischer Niederschlagsaktivitäten etwa bei 10% (zwischen 5 und 20%) liegen. Werden die Monatsmittelwerte der spezifischen Aktivitäten sämtlicher Talsperrenzuflüsse  $A_Z$  über den zugehörigen mittleren Niederschlagsaktivitäten  $A_N$  aufgetragen, so ergibt sich etwa die Funktion  $A_Z = 0,6 \cdot \sqrt[3]{A_N}$ . Entsprechende Einzelbestimmungen, die sich aus den seit September 1961 aufgenommenen Aktivitätsmessungen der an den Talsperren gesammelten Niederschlägen ergaben, gehorchen angenähert ebenfalls dieser Beziehung.

Die künstliche Dekontaminierung durch die Aufbereitung des Talsperrenwassers – in sämtlichen Fällen mittels Aluminiumoxydhydrat-Flockung und anschließender Schnellfiltration – brachte zwischen Oktober 1958 und Juni 1961 eine Reduzierung der Gesamt- $\beta$ -Aktivität um 30 bis 60% bei einem Mittel von etwa 50%. Auch hier wurde eine günstigere Dekontaminierung bei höheren Rohwasseraktivitäten und in Zeiten stärkeren Fallouts festgestellt.

Die bei der Aufbereitung entnommene Aktivität findet sich in stark angereicherter Form im Filterschlamm wieder, der bei den Filterspülungen in großen Mengen anfällt. Daran angestellte  $\gamma$ -Messungen und  $\gamma$ -spektrometrische Untersuchungen zeigten deutlich den Eintritt junger Spaltprodukte in die Aufbereitungsanlage etwa am 20. Oktober 1961 als Folge der am 1. September wieder aufgenommenen Kernwaffenversuche und den nachfolgenden Anstieg der Aktivität. An den spezifischen  $\gamma$ -Impulsraten der Filterschlammproben kann ein treppenförmiger Anstieg der langlebigen Aktivität in den zur Aufbereitung gelangenden Talsperrenrohwässern festgestellt werden. Die Summenkurve der an der gleichen Talsperre dem

Erboden zugeführten Aktivität besitzt einen gleichartigen Verlauf. Es hat den Anschein, als ob die im Untersuchungszeitraum Oktober 1961 bis April 1962 der Talsperre zugeführten Aktivitäten jeweils schon nach wenigen Tagen zu einer Aktivitätserhöhung des die Aufbereitungsanlage passierenden Rohwassers führten.

### Stand des Detergentienproblems

W. Husmann, Essen

Nach Erhebungen des Bundeswirtschaftsministeriums wurden in der Bundesrepublik 1960 etwa 100000 t Detergentien hergestellt, die zu 60% von Haushalten und zu 40% von der Industrie verbraucht wurden. Man rechnet mit 80% anionaktiven Detergentien sowie 20% kationaktiven und nichtionogenen. Das Tetrapropylenbenzolsulfonat nimmt unter den anionaktiven etwa 80% ein. Es ist in den konventionellen biologischen Kläranlagen sowie im Gewässer biologisch schwer abbaubar. Das Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln besagt, daß ab 1964 nur solche anionaktiven Detergentien in den Handel gebracht werden dürfen, die eine möglichst hohe biologische Abbaubarkeit besitzen. Der 1959 gegründete Hauptausschuß „Detergentien und Wasser“ hält eine biologische Abbaubarkeit der anionaktiven Detergentien von mindestens 80% für erforderlich und erfüllbar. Die Industrie wird 1964 in der Lage sein, solche neuen, leicht abbaubaren Waschrohstoffe in ausreichender Menge herzustellen. Wird angenommen, daß die Menge an Detergentien von 1961 bis 1964 nicht ansteigt, der Abbaugrad der anionaktiven Detergentien nicht mehr 20%, sondern ab 1964 80% beträgt und der Bau von biologischen Kläranlagen in stetem Maß vor sich geht, so werden von insgesamt 76000 t Detergentien/Jahr, die 1961 noch in die Vorflut abflossen, im Jahre 1964 noch 60000 t/Jahr erwartet. Mit der Umstellung ist der erste Schritt getan, dem der Bau von biologischen Kläranlagen mit normalen, heute üblichen Behandlungszeiten folgen muß, um das Detergentienproblem einer endgültigen Lösung zuzuführen. Mit Rücksicht auf den biologischen Detergentienabbau muß davor gewarnt werden, die Behandlungszeiten in den biologischen Kläranlagen weiter herunterzusetzen. Die neuen Detergentien werden im Gewässer wesentlich schneller biologisch abgebaut als die heute verwendeten.

### Zur Bestimmung von Heizölen und flüssigen Treibstoffen in Wasser

P. Ladendorf, Essen

Der quantitative Kohlenwasserstoff-Nachweis in Wasser nach Vorschrift H 17 der „Deutschen Einheitsverfahren“ befriedigt nicht. Benzine werden zu weniger als 5%, Dieselskraftstoffe und EL-Heizöle zu 65–90%, mittlere und schwere Heizöle sowie Rohöle zu 60–80% erfaßt. Benzin kann in Wasser durch Trägergasverdampfung, Adsorption an Aktivkohle und durch Wägung des Adsorptionsrohres mit einer Blindwertunsicherheit von  $\pm 0,1 \text{ mg/l}$  bestimmt werden. Das Verfahren ist jedoch bei Serienanalysen recht zeitraubend und nur beschränkt anwendbar.

Der infrarot-analytische Kohlenwasserstoffnachweis vermag noch am ehesten den analytischen Problemen der Gewässerverölung gerecht zu werden. Der IR-Methode vergleichbar

ist die vom Vortr. [1] entwickelte 1.1.2.2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Extraktions-Pyknometer-Methode, die einen erheblich geringeren apparativen Aufwand voraussetzt und gegenüber der IR-Methode Vorteile, jedoch auch Nachteile, zeigt. Die Methode beruht auf der einstufigen Extraktion von gepufferten 5-l-Wasserproben mit 20 ml Lösungsmittel und nachfolgender Dichtebestimmung der getrockneten Extraktionslösung; die

[1] Dissertation Aachen 1961.

Reproduzierbarkeit beträgt  $\pm 0,1$  mg/l, die untere Nachweisgrenze 0,3 mg Kohlenwasserstoffe/l. In Modellwässern, die eingewogene Mengen an Benzin, Dieselkraftstoff, leichtem, mittlerem oder schwerem Heizöl enthielten, wurden im Mittel 101,6 % der Einwaagen wiedergefunden. Alle Analysenergebnisse lagen im Bereich von 85-115 % der Einwaagen und für den Konzentrationsbereich von 0,4-50 mg Kohlenwasserstoffe/l errechnete sich eine Standardabweichung von  $\pm 8,9$  % der Einwaagen.

[VB 602]

## Verein der Textilchemiker und Coloristen

### 6. bis 9. Juni 1962 in Baden-Baden

In Würdigung der fundamentalen Bedeutung der makromolekularen Chemie für die Textilforschung wurde Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Brsg. mit der Goldmedaille des Vereins ausgezeichnet. Die Ehrenmitgliedschaft wurde Dir. C. Zuber, Creil (Oise) und Dr. P. Rabe, Leverkusen, verliehen.

Aus den Vorträgen:

#### Beobachtungen an „Modifier“-Fasern

W. Kling, Düsseldorf

Zwischen normalen Viscose-Mantelfasern und entspr. Fasern die unter Zusatz von sog. Modifizieren (höhermolekulare Amine) gesponnen wurden, zeigen sich charakteristische Unterschiede im Quellungsverhalten beim Behandeln mit Jaymeschem Reagenz (Eisen-Weinsäure-Komplex): Modifiz.-Zusatz verhindert unter bestimmten Bedingungen die Auflösung. Eine Deutung des Phänomens ist bis jetzt nicht möglich.

Im elektronenmikroskopischen Bild zeigen unter Zusatz von sogen. Viscose-Ölen dop-gesponnene Fasern eine charakteristische Längsorientierung. Bei Zusatz von Modifizieren wird die gleiche Orientierung beobachtet, es treten aber charakteristische Einschlüsse bzw. Vakuolen mit Längsorientierung auf.

#### Zur Reaktionsweise von Reaktivfarbstoffen

W. Beckmann, D. Hildebrand und H. Pesenecker, Leverkusen

Reaktivfarbstoffe reagieren unter Färbebedingungen bevorzugt mit der Faser und nur wenig mit dem bei der Färbung vorhandenen Wasser. Eine allgemein anerkannte Deutung dieser fundamentalen Tatsache fehlt bis heute.

Vortr. konnte die Hydrolysenkonstante des Farbstoffes auf der Faser und im Färbebad bestimmen und an Dichlortriazin-Farbstoffen zeigen, daß eine sterische Hinderung der Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes kaum für die bevorzugte Reaktion mit der Faser verantwortlich sein kann.

Die Annahme, daß lediglich Anionen mit dem Farbstoff reagieren und Cellulosehydroxyle wegen stärkerer Dissoziation gegenüber Wasser bevorzugt reagieren, läßt sich nach Auffassung des Vortr. nicht beweisen. Seine kinetischen Messungen deuten darauf hin, daß keine reine Reaktion II. Ordnung vorliegen kann und daß farbstoffspezifische Faktoren eine wesentliche Rolle spielen sollten. Alle Meßergebnisse lassen sich zwangsläufig deuten, wenn man die gegenüber Wasser ausgeprägte Nucleophilie der nicht dissozierten Cellulosehydroxyle für die bevorzugte Reaktion verantwortlich macht. Die Reaktion mit dem Cellulose-Anion ist als Nebenreaktion nicht ausgeschlossen.

Die bekannte pH-Abhängigkeit der Farbstoff-Faser-Reaktion ergibt sich nach der Deutung des Vortr. aus der Eigenschaft der Hydroxyl-Ionen als Protonenacceptoren.

#### Betrachtungen über kinetische Messungen an Reaktions-Farbstoffen

U. Baumgarte und F. Feichtmayr, Ludwigshafen

Nach Messungen des Vortr. reagieren manche Reaktivfarbstoffe, z. B. solche mit Chlormethyl-Gruppen, nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus, andere, z. B. Dichlortriazin- und Chlortriazin-Farbstoffe, nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus.

Vortr. schließt aus seinen Messungen, daß Cellulose-Anionen mit dem Reaktivfarbstoff reagieren. Die gegenüber der Hydrolyse bevorzugte Reaktion der praktisch brauchbaren Reaktivfarbstoffe mit Cellulose wird durch eine spezielle Solvathülle gedeutet, die den pK-Wert der mehrwertigen Alkohole senkt und damit die Ionenzahl innerhalb der Cellulose erhöht. Gleichsinnig soll die Alkaliadsorption der Faser wirken. In der Diskussion wurde der Unterschied zu den Auffassungen von W. Beckmann (siehe voriges Referat) herausgestellt.

#### Eigenschaften der Bindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose

Hch. Zollinger, Zürich (Schweiz)

Beim mikrobiologischen Abbau von Cellulosefasern, die mit Reaktivfarbstoffen vorgefärbt worden waren, konnten neben Farbstoff, der an Glucose und Cellulobiose gebunden vorliegt, auch Oligomere der Cellulose isoliert werden, die Farbstoff gebunden enthielten.

Vortr. untersuchte die Beständigkeit der Farbstoff-Faser-Bindung im pH-Bereich von 1,5 bis 10,5 bei Reaktivfarbstoffen mit folgenden reaktiven Gruppen: Mono- und Dichlortriazin (I), Trichlortriazin (II),  $\beta$ -Hydroxyäthyl-sulfon-schweifelsäureester (III),  $\beta$ -Hydroxyäthylsulfonamido-schweifelsäureester (IV). Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden jeweils Farbstoffe verwendet, die sich von der Bromoaminoäure ableiten. Jede Farbstoffart zeigt bei einem spezifischen pH-Wert ein Stabilitätsmaximum, woraus sich die unterschiedlichen Echtheitseigenschaften erklären lassen. In den Hydrolysaten sind auch Spaltstücke enthalten, die zeigen, daß nicht nur die Bindung Farbstoff-Faser hydrolysiert wird. I und II haben ihr Stabilitätsmaximum im alkalischen, III und IV im schwach sauren Gebiet.

#### Levafix-Farbstoffe, Chemismus und Praxis

K. G. Kleb, Leverkusen

#### Reaktivfarbstoffe mit der Gruppierung

SO<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H (I) (<sup>3</sup>Levafix) reagieren mit nucleophilen Partnern, z. B. mit Hydroxyl-Gruppen der Cellulose. In Gegenwart von Protonen-Acceptoren tritt Alkylierung ein. Nach Befunden des Vortr. wirkt die Gruppierung R-SO<sub>2</sub>NH- (II) im dissoziierten Zustand oberhalb pH 9,5 aktivierend. Substitution des Sulfamidwasserstoffs in II