

Das Röntgendiagramm des Diäthylacetamido-Cellulosexanthats.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. Schurz*.

Aus dem Laboratorium der Vereinigte Glanzstoff-Fabr. A. G., Forschung V;
Oberbruch (Bez. Aachen).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. August 1954.)

Diäthylacetamido-Cellulosexanthat (DA-Xanthat) ist die bekannteste Verbindung aus der Klasse der Xanthogenfettsäuren; diese entstehen, wenn man Cellulosexanthat mit Halogenfettsäuren oder deren Derivaten reagieren läßt. Es hat größere praktische Anwendung gefunden in der Gammazahl-Bestimmungsmethode von *Fink*, *Stahn* und *Matthes*¹ (Gammazahl: Anzahl der Xanthatgruppen pro 100 Glukoseresten). Diese Verbindungsklasse ist überdies ganz allgemein von großem Interesse für die Viskoseforschung, weil sie gewissermaßen stabilisierte Xanthate vorstellt.

Außer in einer kurzen Notiz von *Schramek*² wurden bis jetzt nach unserem Wissen noch keine röntgenographischen Untersuchungen an DA-Xanthat beschrieben. *Schramek* untersuchte Produkte von sehr niedriger Gammazahl und fand dabei Interferenzen, die er als der Hydrat-cellulose zugehörig erkannte. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, herauszufinden, ob DA-Xanthat ein eigenes Röntgendiagramm gibt. Zu diesem Zwecke stellten wir DA-Xanthate von verschiedener Gammazahl her und führten zunächst von einem pulverförmigen Präparat *Debye-Scherrer*-Aufnahmen im *Keesom*-Röhrchen durch. Ferner versuchten wir, Ramiefasern, die unter Erhaltung des Faserverbandes xanthogeniert waren³, im Faserverband in das DA-Xanthat überzuführen, was uns auch in Suspension in gesättigter Elektrolytlösung (NH₄Cl oder NaCl) gelang⁴; solcherart erhaltene orientierte Bündel aus DA-Xanthat wurden hierauf durchstrahlt. Schließlich lösten wir pulverförmiges DA-Xanthat in Äthylenchlorhydrin oder Pyridin und stellten daraus Filme für die röntgenographische Untersuchung her. Orientierungsversuche an diesen

*-Anschrift ab 1. 9. 1954: Inst. f. theor. u. physik. Chemie, Universität Graz, Halbärthg. 5.

¹ *H. Fink*, *R. Stahn* und *A. Matthes*, *Angew. Chem.* **47**, 602 (1934).

² *W. Schramek*, *Jahresbericht des Vereines der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure*, S. 119 (1937).

³ *K. Hess*, *H. Kiessig* und *W. Koblitz*, *Z. Elektrochem.* **55**, 697 (1951).

⁴ *J. Schurz*, *Das Papier* (im Druck).

Filmen führten erst dann zu einem Erfolg, als wir fanden, daß diese Filme bei Temperaturen von 100 bis 150° C sich leicht um zirka 50% verstrecken ließen. Diese Verstreckung blieb aber nur erhalten, wenn die Filme in gestrecktem Zustand abgekühlt wurden. In der Hitze erwies sich die Verstreckung als reversibel; es trat eine Art Kautschukelastizität auf.

Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden in einer Vakuumkamera nach *Kiessig*⁵ ausgeführt; zur Verwendung kam Nigefilterte CuK α -Strahlung; flacher Film; Abstand Film-Präparat 80 mm. Die Belichtungsdauer betrug bei 40 kV und 20 mA etwa 15 Std. Als Abstandsindikator wurde Graphitpulver mitaufgenommen.

Bis zu Gammazahlen von etwa 30 fanden wir das Diagramm der Hydratcellulose, wie auch schon *Schramek* berichtet hat. Bei höheren Gammazahlen bis zu etwa 90 erhielten wir Mischdiagramme, bestehend aus den Interferenzen der Hydratcellulose und einem zusätzlichen inneren Ring. Bei Gammazahlen über 90 endlich erhielten wir ein Diagramm, das aus zwei Ringen bestand, und das wir als das Röntgendiagramm von DA-Xanthat mit der Gammazahl ~ 100 ansprechen möchten. Höhere Gammazahlen als 100 wurden von uns nicht untersucht.

Damit ist gezeigt, daß DA-Xanthat ein eigenes Röntgendiagramm liefert. Die Interferenzen sind recht unscharf. Versuche, sie durch Tempern schärfer zu erhalten, führten zu keinem Erfolg; bei zu intensivem Tempern zersetzte sich das DA-Xanthat und wir erhielten wieder ein Mischdiagramm mit Hydratcellulose. Aus der im Faserverband umgesetzten Ramie erhielten wir, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten, schön orientierte Präparate. Auch die heißverstreckten Filme, die im Gegensatz zum unverstreckten Film stark doppelbrechend waren, zeigten schöne Orientierung, während die unverstreckten Filme nur *Debye-Scherrer*-Ringe aufwiesen. Abb. 1 zeigt ein typisches DA-Xanthat-

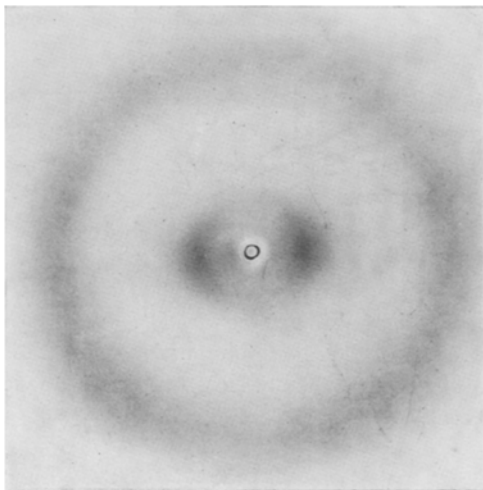


Abb. 1. Röntgendiagramm eines orientierten DA-Xanthat-Filmes (heißverstreckt, Gammazahl ~ 100).

⁵ H. *Kiessig*, Kolloid-Z. 98, 213 (1942).

Diagramm; es stammt von einem heißverstreckten Film. Man sieht, daß die innere Interferenz viel stärker orientiert ist als die äußere, was vielleicht als ein Blättcheneffekt im Sinne *Kratkys* gedeutet werden kann⁶. Die Abstände der Interferenzen, insbesondere der inneren, wiesen merkbliche Streuungen auf; die Mittelwerte aus 16 Aufnahmen waren:

außen: $4,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$; innen: $16,38 \pm 0,05 \text{ \AA}$,

während wir als Extremwerte fanden:

außen: $4,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$; innen: $18,5 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

Es liegt die Vermutung nahe, daß im DA-Xanthat die Gitteraufweitung des Cellulosexanthats³ stabilisiert ist; in der Tat zeigen die Röntgendiagramme von Xanthat und DA-Xanthat eine gewisse Ähnlichkeit. Die genauere Deutung dieser Experimente, insbesondere die Errechnung einer plausiblen Gitterzelle, bedarf indessen noch ausführlicherer experimenteller Untermauerung.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. *H. Kiessig* für Hilfe bei den Röntgenaufnahmen, Herrn Dr. *W. Koblitz* für Unterstützung bei den präparativen Arbeiten und vor allem Herrn Prof. Dr. *K. Hess* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele Ratschläge und wertvolle Diskussionen.

Über Kalkfällung von Sulfitablaugen bei hohen Temperaturen.

(Kurze Mitteilung*.)

Von

Th. N. Kleinert, Montreal, Canada.

Aus dem Pulp and Paper Research Institute of Canada.

(Eingelangt am 26. August 1954.)

In einer vorhergehenden Veröffentlichung¹ wurde über die bei der Kalkfällung von Sulfitablaugen bei 150°C verlaufenden Reaktionen berichtet. Ergänzend dazu wurden nun die Fällungsreaktionen im Temperaturbereich zwischen 150 und 350°C näher untersucht.

Es zeigte sich, daß die Fällung der organischen Substanzen mit steigender Temperatur begünstigt wird. So werden im Bereiche von

⁶ *O. Kratky, G. Porod* und *E. Treiber*, *Kolloid-Z.* **121**, 1 (1951).

* Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint im *Pulp and Paper Magazine of Canada*.

¹ *Th. Kleinert*, *Das Papier* **7**, 82 (1953).