

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).

300° C in 20 Min. etwa 80% der gesamten organischen Substanzen gefällt. Während bei 150° C und Anwendung eines Ätzkalküberschusses (pH 12) keine wesentliche Abnahme des Ligninmethoxyls festzustellen ist, erfolgt in Temperaturbereichen über 200° C eine rasche Abspaltung von Methoxylgruppen aus den gefällten organischen Substanzen. Es werden dabei phenolische Spaltprodukte gebildet, die ein starkes Bromaufnahmevermögen besitzen und zu einem großen Teil in organischen Lösungsmitteln (Äthylalkohol, Äthyläther) löslich sind. Tabelle 1 zeigt den Verlauf der Methoxylabspaltung bei verschiedenen Temperaturen und einständiger Erhitzungszeit.

In den Reaktionsgemischen wurden kleine Mengen von Methylalkohol, Äthylen und flüchtigen Alkylsulfiden aufgefunden. Die Bildung dieser dampf- und gasförmigen Spaltprodukte bei den Fällungsreaktionen ist die Ursache für die Entwicklung verhältnismäßig hoher, weit

über dem der betreffenden Temperatur entsprechenden Wasserdampfdruck liegender Drücke in den Reaktionsgemischen. Im Temperaturbereich von 300° C wurden z. B. bei einständiger Erhitzungszeit Gesamtdampfdrücke von 100 Atm. und darüber gemessen.

Gleichzeitig mit der Methoxylabspaltung verläuft eine Abspaltung von Sulfongruppen aus den Ligninsulfonsäuren, wobei Calciumsulfit gebildet wird. Bemerkenswerterweise sind in den hohen Temperaturbereichen die Schwefelgehalte der gefällten organischen Substanzen bei längeren Erhitzungszeiten höher als bei kürzeren. Es wurde festgestellt, daß bei Temperaturen über 250° C wesentliche Teile des bei der Sulfongruppenabspaltung gebildeten Sulfits zu Sulfid reduziert werden, wobei die gefällten organischen Substanzen in sekundärer Reaktion Sulfidschwefel aufnehmen. Besonders deutlich wird dies, wenn die thermische Abblaugenfällung statt mit Ätzkalk mit kaustischem Magnesiumoxyd vorgenommen wird, da in diesem Falle wegen der höheren Löslichkeit des Magnesiumsulfit mehr Sulfid durch Reduktion gebildet wird. Bei der Kalkfällung von Sulfitablaugen in hohen Temperaturbereichen erfolgen demnach gleichzeitig zwei verschiedene und gegenläufig wirkende Reaktionen, die Abspaltung von Sulfongruppen einerseits und die Aufnahme von Sulfidschwefel andererseits. Letztere ist vergleichbar mit der Schwefelligninbildung beim Sulfatkochprozeß² des Holzes bzw. mit der Schwefelaufnahme von Holzsubstanz und Lignin aus wäßrigen, gepuffer-

Tabelle 1.

Temperatur ° C	Methoxylgehalt der gefällten aschefreien organischen Substanz %
150	15,2
200	14,7
250	10,8
300	2,0
350	0,5

² E. Hägglund, Holz als Roh- und Werkstoff 4, 233 (1941).

ten Schwefelwasserstofflösungen³. Die Bildung phenolischer⁴ Ligninspaltprodukte begünstigt diese Aufnahme von Sulfidschwefel. Letztere kann durch Zufügen von unlösliche Sulfide bildenden Metallsalzen zu den Reaktionsgemischen verhindert werden. Die gefällte organische Substanz enthält dann nur sehr geringe Mengen gebundenen Schwefels in der Größenordnung von etwa 0,1%.

Die bei höheren Temperaturen gefällten organischen Substanzen haben thermoplastische Eigenschaften und eignen sich für die Herstellung von thermisch härtbaren Preßstoffen. Sie zeigen zum Teil Reaktionsfähigkeit für chemische Umsetzungen und können daher für gewisse industrielle Verwendungen ein neuartiges und wertvolles Rohmaterial darstellen.

Vom Standpunkt technischer Anwendung gesehen, erscheinen die hohen, bei der Sulfitablaugenfällung auftretenden Dampfdrücke als nachteilig. Durch weitere Untersuchungen wurde gefunden, daß dies vermieden werden kann, wenn die Fällung bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (120 bis 150° C) vorgenommen wird, die Niederschläge von der restlichen Flüssigkeit abgetrennt und in einer Atmosphäre überhitzten Wasserdampfes oder anderer inerte Dämpfe oder Gase bei verhältnismäßig geringen Überdrücken (2 bis 3 Atm.) kurze Zeit auf entsprechend hohe Temperaturen (200 bis 300° C) erhitzt werden. Es zeigte sich, daß die Spaltungsreaktionen der organischen Substanzen im wesentlichen Temperaturfunktionen und weitgehend druckunabhängig sind.

Die Teilchengröße von renaturiertem Seidengel aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung.

(Kurze Mitteilung).

Von

O. Kratky, G. Porod und A. Sekora.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. September 1954.)

In Fortführung der Studien an renaturiertem Seidengel¹ wurde der Versuch unternommen, aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung

³ *T. Enkvist* und *E. Hägglund*, Festkr. J. Arvid Hedvall 1948, 149; Ref. Chem. Abstr. 42, 7526 (1948). — *T. Enkvist*, Svensk Papperstidn. 52, 517 (1949).

⁴ *T. Enkvist* und *M. Moilanen*, Svensk Papperstidn. 55, 668 (1952).

¹ *O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Mh. Chem. 85, 461 (1954).