

Über die Einwirkung des flüssigen Broms auf die Zellulose

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Eingelangt am 14. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1934)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Joddampfsorption von Pflanzenfasern¹ haben wir unter anderem auch Baumwolle mit Jod im geschlossenen Röhrechen erhitzt. Anknüpfend stellten wir nun entsprechende Versuche mit Brom an, wobei sich ergab, daß die Baumwollzellulose unter geeigneten Bedingungen von flüssigem Brom vollständig aufgelöst wird.

1. S c h r i f t t u m.

Nach den Angaben des Schrifttums, die kurz angeführt seien, war dieses Verhalten nicht vorauszusehen.

1. Nach FRANCHIMONT² wirkt Brom bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit auf Zellulose nicht ein.

2. JEANMAIRE³ bezeichnet Bromwasser als ein im Vergleich mit Natriumhypochlorit harmloses Fleckwasser. Das Zellulosebestimmungsverfahren nach HUGO MÜLLER⁴ beruht geradezu darauf, daß die Nichtzellulosestoffe der Pflanzenfasern durch Brom angegriffen werden, während die Zellulose selbst im wesentlichen unverändert bleibt.

3. Nach FABER und TOLLENS⁵ wird Baumwolle durch mehrtägige Behandlung mit Bromwasser bei Gegenwart von Kalziumkarbonat in Oxyzellulose verwandelt.

4. Lösungen von Brom in Chloroform (FRANCHIMONT²) und Tetrachlorkohlenstoff (WALTER FUCHS⁶) greifen die Zellulose nicht an.

2. V e r s u c h s a n o r d n u n g.

Zu den Vorversuchen verwendeten wir Glasröhrechen verschiedener Abmessungen, e, mit wechselnden Mengen Brom und

¹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 41, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 695.

² FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. 2, 1883, S. 91, zit. nach SCHWALBE, Chemie der Zellulose, Berlin 1918, S. 131.

³ JEANMAIRE, Bull. Mulhouse 62, 1892, S. 39; nach SCHWALBE, S. 132.

⁴ HUGO MÜLLER, Die Zellulosefaser, S. 27; nach SCHWALBE, S. 132, 617.

⁵ FABER und TOLLENS, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 2591.

⁶ WALTER FUCHS, Brennstoffchemie 9, 1928, S. 348.

Zellulose beschickt, zu einer Spitze ausgezogen und in einem siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Die bei der Reaktion entstehenden Gase zersprengen bisweilen die Röhren mit heftiger Detonation, weshalb wir Messinghülsen anwendeten, was aber den Nachteil hat, daß der Reaktionsverlauf nicht mit dem Auge verfolgt werden kann.

Hält man die folgenden Bedingungen ein, so kann man auch ohne Hülsen ungefährdet erhitzen: Länge etwa 15 cm, lichte Weite 5 mm (Normalröhren). — Beschickung nicht mehr als 0·1 g Baumwollzellulose und 0·5 g Brom (Normalfüllung). — Die Röhren müssen untertauchen, Siedeverzug muß vermieden werden.

Wiederholte Versuche, größere Mengen zu verarbeiten, z. B. unter Verwendung von Glasröhren größeren Durchmessers, schlugen fehl, was im 5. Abschnitt erklärt wird.

3. Reaktionsverlauf.

Beschickung: Normalfüllung, Zellulose in Form lufttrockener Brunsscher Watte. Der Faserbausch wurde mit einem Glasstab in das Brom gedrückt, das er zum großen Teile aufsaugt.

Die Auflösung der Zellulose setzt im siedenden Wasserbade nach 5—7 Minuten plötzlich ein und ist in wenigen Minuten vollzogen. Während der Auflösung schäumt die Flüssigkeit, aus der auch noch nach halbstündigem Erhitzen Gasblasen entweichen. Besondere Versuche ergaben, daß sich der Überdruck (2) erst im Augenblicke der sichtbaren Auflösung der Zellulose bildet.

Von zwei gleichzeitig erhitzten Röhren wurde das eine kurz vor der zu erwartenden, das zweite nach der eben erfolgten Auflösung geöffnet: das erste wies keinen Überdruck auf, das zweite stand unter starkem Druck.

Das Reaktionsergebnis ist eine bei gewöhnlicher Temperatur sirupartig zähe, klarrotbraune Flüssigkeit. Der Gasinhalt erscheint schwach bromfarbig.

Die Versuchsergebnisse sind durchaus reproduzierbar. — Außer Baumwolle lösen sich auch Viskose-Kunstseide, Flachs, Ramie, Jute und Kapokfasern auf, Kapok übrigens merklich rascher als Baumwolle. — Sorgfältig gereinigte und getrocknete Baumwolle verhält sich ebenso wie die lufttrockene Watte mit 4·6% Wasser.

4. Einfluß der Temperatur.

Bei 90° erfolgt die Auflösung nach etwa 20, bei 80° nach 70 Minuten, es besteht also eine große Temperaturabhängigkeit

der Auflösungsgeschwindigkeit. Nimmt man den Temperaturkoeffizienten mit 3 an, so errechnet sich für 20° eine Einwirkungszeit von etwa 31 Tagen; tatsächlich lösen sich 0.1 g getrockneter Baumwollzellulose in 0.5 g Brom nach etwa sechs Wochen im Druckrohr glatt auf. 10 g Brom lösten 0.1 g Zellulose in einem Wägegläschen in etwa vier Wochen, die vorausberechnete Zeit ist also größenordnungsmäßig richtig.

5. Einfluß der Mengen- und Raumverhältnisse.

a) Zellulose löst sich in der zehnfachen Brommenge bei 100° ungefähr ebenso rasch wie in der fünffachen Menge auf. Die erste Lösung ist bedeutend dünnflüssiger als die zweite, der Gasinhalt ist durch Brom tief gefärbt. Beide verhalten sich gegen Wasser etwas verschieden (Abschnitt 7 b).

b) 0.5 g Brom lösen bei 100° 0.2 g Zellulose nicht mehr oder nur teilweise auf. Der Faserbausch bleibt erhalten, ist jedoch schwarz, wie verkohlt (7 c). Der ungefärbte Gasinhalt läßt erkennen, daß das Brom vollständig verbraucht wurde. Eine Verkohlung wurde auch dann beobachtet, wenn Bromdampf aus der Kapillare austreten konnte. In dem Maße, als die Bromfärbung des Pfropfens infolge der Verflüchtigung des Broms verschwand, färbte er sich von unten her s c h w a r z. Auch bei Versuchen mit Röhren, die länger oder weiter waren als die Normalröhren, trat meist die Schwarzfärbung ein, und schließlich erfolgte die Verkohlung auch dann, wenn sich der Faserbausch nicht im flüssigen Brom, sondern im Dampfraum befand oder wenn Kalziumkarbonatpulver zugegen war.

Diese Beobachtungen ergaben, daß sich die Baumwollzellulose nur dann glatt auflöst, wenn eine *genügende Menge flüssigen Broms* vorhanden ist, während sie vom Bromdampf in der Weise angegriffen wird, daß schwarz gefärbte, in Brom unlösliche Stoffe entstehen⁷. Je größer bei gleichbleibender Bromeinwaage der Reaktionsraum ist, desto mehr Brom befindet sich in der Dampfphase, desto ungünstiger liegen also die Verhältnisse für die Auflösung der Zellulose.

Der Einfluß des Kalziumkarbonatpulvers ist in ähnlicher Weise zu erklären: infolge seiner großen Oberfläche saugt es Brom auf und verringert dadurch die Menge, die für die Auflösung der Zellulose zur Verfügung steht.

⁷ Ob der in den Röhren noch enthaltene Luftsauerstoff dabei eine Rolle spielt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

6. Druckentlastung.

Das Öffnen der Röhren erfordert wegen der Explosionsgefahr große Vorsicht (Glasmesser, Tiegelzange). — Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf Normalröhren mit Normalfüllung (2).

Unmittelbar nach der Druckentlastung entweicht zunächst brenzlich riechender weißer Rauch in geringer Menge. Die Flüssigkeit beginnt nun stark zu schäumen, wodurch ihr Volumen auf das Mehrfache des ursprünglichen ansteigt. Taucht man das Röhren mit der Öffnung nach unten in Wasser, so steigt dieses rasch auf und erfüllt das Röhren meist vollkommen; es ist also ein in Wasser leicht lösliches Gas entstanden; es konnte leicht als Bromwasserstoff erkannt werden.

Die zähe, braune Flüssigkeit erstarrt in Berührung mit Wasser zu einer zunächst schaumigen, äußerst klebrigen, fadenziehenden Masse (M_1) von hell- bis dunkelbrauner Farbe. Ihre Menge und Beschaffenheit wechselt und scheint unter anderem von der *Viskosität* der ursprünglichen Lösung und von dem vorhandenen *Bromüberschuß* abzuhängen (wobei beides vielleicht in ursächlichem Zusammenhang steht). Je mehr freies Brom die Lösung enthielt und je dünnflüssiger sie war, desto feiner ist der entstehende Niederschlag in der Flüssigkeit verteilt und desto weniger läßt sich davon gewinnen. M_1 riecht eigenartig würzig, welcher Geruch in den wässrigen Anteil übergeht und daher von einem löslichen Stoffe zu stammen scheint.

Um eine rohe Bilanz über die *gasförmigen Reaktionsprodukte* aufstellen zu können, wurden zunächst einige Röhren vor und nach dem Öffnen gewogen. (Im zweiten Falle wurde durch Anbringen einer kleinen Leinenhaube dafür gesorgt, daß etwa entstehende Glassplitter nicht verlorengingen.) Der Gewichtsverlust war bei drei Versuchen 0·25, 0·24 und 0·24 g. Da die Beschickung sich aus 0·1 g Zellulose und 0·5 g Brom zusammensetzte, war es klar, daß dieser Gewichtsverlust vor allem durch als Bromwasserstoff entweichendes Brom bedingt ist.

Danach wurde untersucht, wieviel durch Wasser nicht absorbierbares Gas nach der Reaktion vorhanden ist. Zu diesem Zwecke wurden einige Röhren in einer pneumatischen Wanne unter einem Meßglase geöffnet. Bei drei Versuchen wurden 3·8, 2·8 und 2·5 cm^3 Gas erhalten. Da die Röhren etwa 5 cm^3 Rauminhalt hatten, ist nicht anzunehmen, daß außer der eingeschlossenen Luftmenge auch nichtabsorbierbare Gase entstehen.

7. Die Reaktionsprodukte.

a) Die wässrige Lösung.

Die wässrige, würzig riechende Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Silbernitrat einen in Ammoniak löslichen Niederschlag, sie enthält somit Bromwasserstoffsäure. Sie ist schwach rechtsdrehend und reduziert FEHLINGSCHES Lösung. Dampft man sie auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen braunen, karamelartigen Rückstand. Alkalien färben die Lösung braun.

Nach alledem dürfte die wässrige Lösung *Glukose* enthalten, die sekundär durch die hydrolytische Wirkung der Bromwasserstoffsäure entstanden sein mag.

Eine durch überschüssiges Brom kreß gefärbte Lösung wurde mit Natriumkarbonat versetzt; sie entfärbte sich vorübergehend, wobei gleichzeitig *Bromoformgeruch* auftrat⁸, färbte sich dann aber wieder braun.

b) Die plastische Masse (M_1).

Zersetzt man die viskose Lösung, die man durch Erhitzen von 0.1 g Zellulose mit 0.5 g Brom erhält, mit Wasser, so entsteht eine *zusammenhängende, zähe und sehr klebrige braune Masse* (M_1), die sich unter Wasser mit einem Glasstabe verkneten und so bis zu einem gewissen Grade reinigen läßt. Mit der BEILSTEIN-Probe ist in ihr Brom nachzuweisen, ob dieses gebunden oder nur adsorbiert vorliegt, läßt sich vorläufig aber kaum entscheiden. In siedendem Wasser wird M_1 wohl etwas leichter beweglich, aber nicht ausgesprochen flüssig. In Wasser unlöslich, *löst sich M_1 leicht in Alkohol*, Äther, Azeton, Äthylazetat, Amylazetat und Essigsäureanhydrid. Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht oder nur wenig.

Läßt man die noch feuchte Masse einige Zeit offen stehen, so bildet sich ein Hof, in dem einzelne, anscheinend monokline, farblose Kriställchen mit freiem Auge zu erkennen sind.

Bei der trockenen Destillation (Mikrodestillationskölbchen nach EMICH⁹, Schwefelsäureheizbad) gingen erst bei einer Badtemperatur von 120° Dämpfe über, deren Temperatur von 58° allmählich bis auf 107° stieg. Sie kondensierten sich in dem knieförmigen Ansatz des Kölbchens zu einer hellbraunen, scharf und

⁸ Vgl. hierzu J. NORMAN COLLIE, Chem. Centr. 1894, I, S. 579, der die Bildung von Tetrabromkohlenstoff beim Erwärmen von Kohlehydraten mit alkalischen Hypobromiten beobachtete und Bromoform als Zwischenprodukt annimmt.

⁹ F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, München 1931, S. 36.

brenzlich riechenden, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, die bisher nicht näher untersucht wurde. Der Destillationsrückstand ist koksartig.

Versetzt man die alkoholische M_1 -Lösung mit Wasser, so entsteht kein zusammenhängender Niederschlag, sondern eine Emulsion, aus der erst durch Zentrifugieren eine braune, zähe Masse abgeschieden wird.

Auch aus den Lösungen, die mit größerem Bromüberschusse hergestellt wurden (0.1 g Zellulose und 0.5 g Brom), wird durch Wasser der Niederschlag nicht als zusammenhängende Masse, sondern in Form von Flocken oder Häuten ausgefällt, die sich unter dem Mikroskope in zahlreiche, zum Teil sehr kleine Tröpfchen auflösen, die schwächer lichtbrechend sind als Wasser.

c) Die schwarzen Reaktionsprodukte.

Die nach 5 b erhaltene schwarze Masse, M_2 , hat eine blättrig-faserige Struktur. Die sehr mürben „Blätter“ erscheinen unter dem Mikroskope braun durchsichtig, ungleichmäßig dick und stark mit Blasen durchsetzt. Die ursprünglichen Fasern sind nicht mehr zu erkennen. Trocknet M_2 an der Luft, so erhält man ein schwarz-braunes Pulver, das sich in Natronlauge mit brauner Farbe löst.

M_2 steht daher den Huminsäuren nahe, die u. a. auch durch Erhitzen von Kohlehydraten mit Säuren entstehen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß FENTON und GOSTLING, die die Bildung von Brommethylfurool bei der Einwirkung von ätherischen oder chloroformischen Lösungen der Bromwasserstoffsäure auf Zellulose beobachteten¹⁰, angeben, daß 40% des Ausgangsstoffes als schwarzer faseriger Rückstand verbleiben¹¹.

8. Keratin.

Einige orientierende Versuche wurden auch über das Verhalten des flüssigen Broms gegen Keratin angestellt. Sie zeigten, daß sich das Keratin (Hornspäne) schon bei Zimmertemperatur in einem entsprechenden Überschusse von Brom rasch und vollständig auflöst.

¹⁰ FENTON und GOSTLING, Journ. Chem. Soc. London 79, 1901, S. 361.

¹¹ GOSTLING, Zeitschr. f. Farben u. Textilind. 3, 1903, S. 191; zit. nach SCHWALBE, S. 343.

9. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Frägt man nach den chemischen Vorgängen, die zur Auflösung der Zellulose führen, so wird man durch die Tatsache der Bromwasserstoffentwicklung dazu geführt, eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Brom anzunehmen. So wie bei der Einwirkung von Brom auf Benzol Brombenzol und Bromwasserstoff entsteht, könnte hier unter gleichzeitiger Bromwasserstoffbildung eine bromierte Zellulose entstehen.

Auch die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt in überschüssigem Brom löslich ist, wäre dann verständlich, denn, soweit Fälle einer Löslichkeit in Brom bekannt sind, handelt es sich fast durchwegs um organische oder anorganische Bromverbindungen¹². Gleichzeitig findet wahrscheinlich ein mehr oder weniger weitgehender Abbau der Zellulose statt, der zum Teil auch auf die Wirkung der bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoffsäure zurückgehen mag.

Es ist vorauszusehen, daß eine etwa gebildete gebromte Zellulose durch Wasser zersetzt werden würde, doch läßt sich kaum voraussagen, zu welchen Produkten eine solche Hydrolyse führt. In Anbetracht der kolloiden und uneinheitlichen Natur der Reaktionsprodukte ist eine Entscheidung über die geäußerten Vermutungen auf Grund von Analysendaten einstweilen nicht möglich.

10. Zusammenfassung.

1. Entgegen früheren Angaben, daß die Zellulose von Brom kaum angegriffen würde, wird festgestellt, daß flüssiges Brom unter geeigneten Bedingungen Zellulosefasern vollständig aufzulösen vermag.

2. In ein 15 *cm* langes und 5 *mm* weites Röhrchen eingeschmolzen, löst sich 0.1 *g* Zellulose in 0.5 *g* Brom bei 100° in etwa 5—7 Minuten zu einer zähen Flüssigkeit.

3. Die Auflösung geht nicht allmählich vor sich, sondern setzt plötzlich ein. Mit sinkender Temperatur sind zunehmend längere Zeiten zur Auflösung erforderlich, bei Zimmertemperatur bereits mehrere Wochen.

4. Ist im Verhältnis zum Volumen des Faserbausches oder des Rohres zu wenig flüssiges Brom vorhanden, so tritt statt der

¹² Vgl. GMELIN'S Handbuch, Brom, S. 156.

Auflösung der Zellulose Huminisierung ein (Bildung schwarzer, in Alkali löslicher Massen).

5. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wird Bromwasserstoff gebildet, der im Röhrchen unter starkem Drucke steht.

6. Wird die viskose Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so entsteht eine äußerst klebrige, fadenziehende, plastische Masse, die in Alkohol, Äther, Azeton und einigen anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist und, der trockenen Destillation unterworfen, ein in den Grenzen 58—107° siedendes Öl liefert.

7. Auch Keratin ist in überschüssigem flüssigem Brom vollständig löslich.

Der Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel ist der Akademie der Wissenschaften für eine Dotation aus den Erträgnissen der TREITEL-Stiftung zu großem Danke verpflichtet, den er hiemit zum Ausdruck bringt.