

Das Verhalten der Zellulose gegen flüssiges Chlor, Jod und Jod-(1)-Chlorid

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel
in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 27. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 6. 1935)

Die bemerkenswerte Einwirkung des *flüssigen Broms* auf die *Zellulose*, die Gegenstand einer früheren Untersuchung war¹, veranlaßte uns, ihr Verhalten gegen *flüssiges Chlor* und *Jod* zu prüfen. Die auffallende Ähnlichkeit der Eigenschaften des Broms und des *Jod-(1)-Chlorides* ließ uns schließlich auch dieses in den Kreis unserer Betrachtungen einbeziehen.

1. Flüssiges Chlor.

Versuchstechnik: Zur *Chlorverflüssigung* diente der von H. RHEINOLDT beschriebene Apparat². Durch den oberen Ansatz des Chlorverflüssigers wurde das flüssige Chlor unmittelbar in die Glasröhrchen gegossen, die in einer Kältemischung (Kohlendioxydschnee und Azeton) steckten. 0.1 g besonders gereinigte³ und bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Baumwolle wurde mit einem Draht so in die Röhrchen geschoben, daß die Fasern vollständig untertauchen. Die Röhrchen waren 15—20 cm lang und hatten eine lichte Weite von 4—8 mm. Sie wurden in einer Sauerstoffgebläseflamme zugeschmolzen.

Verlauf der Versuche: a) Bei *Zimmertemperatur* war selbst nach vier Monaten keine äußerliche Veränderung der in flüssiges Chlor getauchten Fasern wahrzunehmen.

b) Allmähliches *Erhitzen im Wasserbade* bewirkte von etwa 50° an Gasentwicklung und bei etwa 90° *Dunkelgraufärbung* des Faserbausches; aber auch nach halbstündigem Verbleiben der Röhrchen im siedenden Wasser waren keine Anzeichen einer *Auflösung*, so wie sie im Brom erfolgte, wahrzunehmen.

¹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 557, bzw. Mh. Chem. **65** (1935) 205.

² H. RHEINOLDT, Chem. Unterrichtsversuche, **1934**, 16.

³ Wie bei K. HESS, Chemie der Zellulose, S. 228 f.

c) Um den Inhalt des Röhrchens noch höheren Temperaturen aussetzen zu können, wurde schließlich ein *Paraffinölbad* angewendet. Die kritische Temperatur des Chlors liegt nach den Literaturangaben⁴ zwischen 141 und 148°. Wir konnten schon bei einer Badtemperatur von 140° den vollständigen Übergang des Chlors in den Gaszustand beobachten. Wenig oberhalb dieser Temperatur verschwand die Graufärbung der Fasern und machte einer *rötlich-gelben* Platz. Zweistündiges Erhitzen auf 140—150° bewirkte keine weitere Veränderung.

Eigenschaften des Reaktionsproduktes: Zu einer Untersuchung wurden die Röhrchen unter Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln zerschlagen, wobei sich das Chlor sofort verflüchtigte. Der nach zweistündiger Einwirkung des Chlors bei 140° zurückbleibende Faserbausch (c) ist sehr mürbe, zerreiblich, rötlich-gelb und fluoresziert im filtrierten ultravioletten Licht mäßig hell ockerfarben. Chlor ist in den Fasern mit der Beilstein-Probe nachzuweisen; ob es chemisch gebunden ist, läßt sich jedoch angesichts der Empfindlichkeit dieser Probe nicht aussagen. FEHLING^SCHE Lösung wird reduziert.

Mikroskopische Untersuchung: Unter dem Mikroskop erscheinen die Fasern zum Teil *sattgelb*, zum Teil *farblos*. Morphologisch sind sie wenig verändert; die Korkzieherwindungen sind an



Fig. 1.

den Faserbruchstücken deutlich erhalten. Die zwischen zwei *Deckgläschen* ausgeführte *Mikrotrockendestillation*⁵ hatte folgendes Ergebnis: Die Fasern bräunen sich schon bei verhältnismäßig schwachem Erhitzen; ihre Form bleibt dabei im allgemeinen erhalten, doch entdeckt man bei näherer Durchmusterung solche, die *von Bläschen durchsetzt* sind. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, daß das Reaktionsprodukt an einzelnen Stellen geschmolzen sein muß (Fig. 1).

Diese Tatsache führt im Verein mit der gelben Farbe und der Fluoreszenz zu dem Schluß, daß die Baumwollfaser, obwohl sie ihrer Gestalt nach wenig verändert erscheint, durch die Einwirkung des Chlors doch tiefgreifend umgewandelt wurde.

⁴ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 6 (1927) 38.

⁵ Vgl. E. BEUTEL, Kunststoffe, 3, 1913.

Legt man die Fasern längere Zeit in Wasser, so lösen sich weiße Häutchen von ihrer Oberfläche ab. Lauge beschleunigt diesen Vorgang außerordentlich; denn schon mit $n/1000$ Natriumhydroxydlösung beobachtet man eine rasche Einwirkung. Die Fasersubstanz scheint sich unter Hinterlassung eines faltigen Schlauches aufzulösen. Mit $2n$ Natronlauge erfolgt die Auflösung so rasch, daß sie sich im Bilde kaum mehr festhalten läßt. Auch Ammoniak löst rasch.

Löslichkeit in Natronlauge ist für die „Hydrozellulose“⁶ kennzeichnend. Mit der Bildung von Hydrozellulose ist aber unter den gegebenen Umständen zu rechnen, denn vermutlich entsteht bei der Einwirkung des Chlors auf die Zellulose Salzsäuregas. Aus dem Verhalten gegen Lauge allein könnte man daher keine weitergehenden Schlüsse ziehen. Das gleiche gilt für das Verhalten gegen Wasser und gegen Azeton, das nun beschrieben werden soll.

Legt man einige Fasern des Reaktionsproduktes auf einem Objektträger in destilliertes Wasser und läßt dieses verdunsten, so erscheint die Fläche, die der Tropfen einnahm, von einem klaren, wachsartigen Film überzogen. Einen ähnlichen Film erhält man, wenn man die Fasern mit Azeton behandelt hat. Die Fasern sind somit in Wasser und Azeton teilweise löslich, indes trifft dies auch, wie wir feststellen konnten, für Hydrozellulose zu, die durch Erhitzen von Baumwolle in Chlorwasserstoff entstand.



Fig. 2.

Die nur bis zur Graufärbung mit Chlor erhitze Baumwolle (*b*) zeigt ebenfalls das Verhalten der Hydrozellulose. Unter dem Mikroskop erweist sich der graue Filz als uneinheitlich; neben undurchsichtigen schwarzen Fasern, sind farblose zu erkennen. Auch kommen Fasern vor, die nur teilweise geschwärzt sind (Fig. 2).

Auch die bei Zimmertemperatur in flüssiges Chlor tauchende Baumwolle (*a*) erweist sich, obwohl sie der Farbe und der Gestalt nach nicht verändert erscheint, als „Hydrozellulose“: die Fasern sind zerreiblich, werden von Lauge angegriffen und von Wasser teilweise gelöst.

⁶ Die Bezeichnung „Hydrozellulose“ soll im Sinne von Hess, a. a. O., S. 450, gebraucht werden.

2. Flüssiges Jod.

Um das Verhalten der Zellulose gegen flüssiges Jod zu untersuchen, bedienten wir uns gleichfalls der Einschmelzröhrchen, die wir in einem Paraffinölbad bis auf 150° erhitzten. Um ein vollständiges Eintauchen der Fasern zu erreichen, mußte eine verhältnismäßig große Jodmenge ($2\text{ g}/0.05\text{ g}$ Zellulose) angewendet werden. Da das geschmolzene Jod bei der der Röhrchenweite entsprechenden Schichtdicke vollkommen lichtundurchlässig ist, kann man nicht unmittelbar beobachten, ob eine Einwirkung stattfindet, sondern ist auf eine nachträgliche Untersuchung angewiesen.

Beim Öffnen der Röhrchen nimmt man einen eigenartigen, säuerlichen Geruch wahr; ein nennenswerter Überdruck ist nicht vorhanden. Zur *Untersuchung des Inhaltes* wurde das Röhrchen zer schlagen, das überschüssige Jod mit Jodkaliumlösung herausgelaut und durch Zusatz von Thiosulfatlösung gebunden; die in der Lösung schwebenden Fasern wurden durch Zentrifugieren gesammelt und mikroskopiert. Im mikroskopischen Bild fallen neben zahlreichen unveränderten Faserbruchstücken unregelmäßig begrenzte, blätterige Massen auf, deren Ausdehnung ein Vielfaches der Faserbreite beträgt und die mit zahlreichen kleineren und größeren Blasen durchsetzt sind, was zu der Vorstellung führt, daß gewisse Mengen eines Reaktionsproduktes entstanden sind, das vorübergehend zu einer zähen Flüssigkeit geschmolzen war.

Löst man das überschüssige Jod nicht mit Kaliumjodid, sondern mit Alkohol, so bleibt auch nach Zusatz der Thiosulfatlösung noch eine schwache Braunfärbung bestehen.

Im Blindversuch (im Einschmelzröhrchen ohne Jod erhitzt) bleibt die Baumwolle noch bei 200° morphologisch unverändert.

3. Jod-(1)-Chlorid.

Die Verbindung ClJ ist, was ihre physikalischen Eigenschaften betrifft, dem elementaren Brom so ähnlich, daß es nahelag, auch deren Verhalten gegen Zellulose zu prüfen. In der Tat ergab sich, daß *Baumwolle von flüssigem Jod-(1)-Chlorid ebenso gelöst wird wie vom Brom*, was um so bemerkenswerter erscheint, als, wie eben gezeigt wurde, weder flüssiges Chlor noch flüssiges Jod die Zellulose zu lösen vermögen.

Die Füllung der Röhrchen, die die üblichen Abmessungen hatten, bestand aus 0.1 g Baumwolle und 1 g ClJ. Die Herstellung

des Jodchlorides erfolgte nach den Angaben von CORNOG und KARGES⁷ durch Eintragen von Jod in flüssiges Chlor.

Die Auflösung der Fasern ist wegen der starken Lichtabsorption des Jodchlorides mit dem Auge nicht verfolgbar, so daß auch die Lösungsgeschwindigkeit nicht genau angegeben werden kann. Da jedoch die Auflösung bei 90° schon nach fünf Minuten vollzogen war, während das Brom bei derselben Temperatur die Fasern erst nach 20 Minuten löst, kann man sagen, daß die Zellulose von Jodchlorid rascher angegriffen wird als vom Brom.

Nach dem Erkalten des Röhrchens erscheint ein Teil des Jodchlorides an den Wandungen auskristallisiert, der Rest liegt als zähe Flüssigkeit vor. Ist das Röhrchen an einem Ende geöffnet worden, so steigt Alkohol oder Äther in ihm bis fast zur Spitze auf: offenbar ist ebenso wie bei der Einwirkung des flüssigen Broms Halogenwasserstoffsäure gebildet worden.

Die alkoholische Lösung ist klar und durch überschüssiges Chlorjod rotbraun gefärbt. Läßt man sie auf dem Wasserbade eindunsten, so verbleibt ein zähflüssiger Rückstand, der nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zu einer harzartigen, spröden, farblosen bis gelben Masse erstarrt.

Im Glühröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz zunächst unzer setzt und schäumt dann auf, wobei sie saure Dämpfe ausstößt. Schließlich hinterbleibt ein blasiger Koks. Als Destillat erhält man eine geringe Menge eines braunen Teers.

4.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf die Beobachtungen von O. RUFF und Mitarbeitern über das Verhalten von Fluor, Chlor-(1)-Fluorid und Chlor-(3)-Fluorid gegen Zellulose hingewiesen: Watte verbrennt in Fluor beim Erwärmen; in Chlor-(1)-Fluorid erfolgt die Verbrennung schon bei Zimmertemperatur⁸, Chlor-(3)-Fluorid entflammt die Watte sofort⁹. Fluor und seine Chlorverbindungen verhalten sich demnach der Zellulose gegenüber wesentlich anders als die übrigen Halogene.

Zusammenfassung.

1. Im Gegensatz zu flüssigem Brom vermögen weder flüssiges Chlor noch flüssiges Jod bei Temperaturen bis zu 150° die Baumwollfaser aufzulösen.

⁷ J. CORNOG und R. A. KARGES, J. Amer. chem Soc. **54** (1932) 1882.

⁸ O. RUFF und E. ASCHER, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 258.

⁹ O. RUFF und H. KRUG, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 276.

2. Dagegen löst sie sich in flüssigem Jod-(1)-Chlorid bei 90° rasch.

3. In flüssigem Chlor färbt sie sich bei etwa 90° dunkelgrau. Oberhalb der kritischen Temperatur des Chlors verschwindet die Graufärbung wieder und macht einer rötlichgelben Platz.

4. Das rötlichgelbe Reaktionsprodukt fluoresziert ockerfarben. Bei der Mikrotrockendestillation verhält es sich anders als Baumwolle: teilweises Schmelzen und Blasenbildung sind zu beobachten. Selbst in sehr verdünnter Natronlauge lösen sich die mit Chlor behandelten Fasern unter Zurücklassung weißer Häute auf.

5. Die mit Jod geschmolzenen Fasern sind teilweise in blätterige, stark blasige Massen verwandelt, so daß eine chemische Einwirkung des flüssigen Jods anzunehmen ist.

6. Das mit Jod-(1)-Chlorid gebildete Reaktionsprodukt ist in Alkohol klar löslich. Die Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen harzartigen Rückstand.