

# Über die Fluorescenz von Fichtenrinde, Fichtenholz, Sulfit-Zellstoff und -Ablauge.

Bemerkungen zu der Arbeit von E. Hägglund und T. Johnson: Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe.

Von Prof. Dr. O. GERNROSS.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.  
(Eingeg. 21. Oktober 1927.)

Vor einiger Zeit wurde anlässlich des Studiums der Fluorescenzerscheinungen künstlicher Gerbstoffe die Beobachtung gemacht, daß auch die als eine Art künstlicher Gerbstoff verwendeten Sulfitzellstoff-Ablaugen bei der Bestrahlung mit dem fast monochromatischen Ultraviolettlicht von  $365\mu\mu$  der Analysenquarzlampe eine charakteristische violette Fluorescenz aufweisen, welche in alkalischer Lösung in Grün umschlägt<sup>1)</sup>. Bald darauf berichteten H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe<sup>2)</sup>, daß auch ungebleichter Sulfitzellstoff eine derartige violette Fluorescenz und auch einen ähnlichen Farbenumschlag nach Grün beim Alkalischmachen äußert wie die Zellstoff-Ablaugen. Sie schrieben diese Fluorescenz einer Lignosulfosäure zu, die noch nicht vollkommen aus dem Verbande mit der Cellulose abgespalten ist, während von anderer Seite die Ansicht geäußert wurde, daß kolloider Schwefel Ursache dieser Fluorescenz sei<sup>3)</sup>. Mittlerweile war festgestellt worden, daß in der Fichtenrinde ein schon durch kaltes Wasser extrahierbarer, prachtvoll violett fluorescierender Stoff enthalten ist, der durch eine auffallende Affinität für Cellulose ausgezeichnet ist, die ihn begierig und irreversibel aufnimmt und dabei die lebhafte violette Fluorescenz der sekundären Fichtenrinde selber annimmt<sup>4)</sup>. Da dieser Fluorescenzstoff außerdem wie der des Sulfitzellstoffes einen Farbenumschlag nach Grün beim Alkalischmachen zeigt, ferner mit ihm auch noch die Alkali- und Oxydationsempfindlichkeit gemeinsam hat, wurde in unserer ersten Arbeit vermutet, daß diese Fluorescenz „offenbar im nahen Zusammenhang mit der ihr völlig gleichenden Fluorescenz des ungebleichten Sulfitzellstoffes steht“<sup>5)</sup>.

Spätere Untersuchungen, die sich alsdann speziell mit der Beziehung der Fluorescenz der Fichtenrinde und der des Sulfitzellstoffes beschäftigten, führten — nachdem wir die Theorie, daß kolloider Schwefel die Ursache der Fluorescenz des Sulfitzellstoffes sei, experimentell widerlegt hatten — dazu, der Ansicht Kirmreuthers und seiner Mitarbeiter, daß die Fluorescenz durch eine Lignosulfosäure veranlaßt sei, eher beizupflichten.

In einem Aufsatz: „Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe“ in dieser Zeitschrift<sup>6)</sup> beschäftigten sich nun E. Hägglund und T. Johnson auch mit den von meinen Mitarbeitern und mir mitgeteilten Ergebnissen. Sie sind der Ansicht, daß ihre eigenen Versuche, welche die obenerwähnte Lignosulfosäuretheorie bestätigen sollen, zu wesentlich anderen Resultaten geführt haben als die

<sup>1)</sup> O. Gerngross, N. Bán u. G. Sándor, Collegium 1925, 565.

<sup>2)</sup> H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe, Papierfabrikant 1926, 108 (Heft 7).

<sup>3)</sup> C. W. Leupold, Papierfabrikant 1926, 397 (Heft 26).

<sup>4)</sup> O. Gerngross u. G. Sándor, Collegium 1926, 1.

<sup>5)</sup> O. Gerngross, N. Bán u. G. Sándor, Ztschr. angew. Chem. 39, 1031 [1926].

<sup>6)</sup> O. Gerngross, Papierfabrikant 1927, 49 (Heft 4).

<sup>7)</sup> E. Hägglund u. T. Johnson, Ztschr. angew. Chem. 40, 1101 [1927].

unseren. Sie berücksichtigen dabei nur unsere erste, den Gegenstand betreffende Publikation in dieser Zeitschrift: „Über die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen“<sup>8)</sup>, welche, wie der Titel sagt, sich fast ausschließlich mit Gerbstoffen beschäftigt und die Frage der Fluorescenz des Sulfitzellstoffes nur flüchtig berührt. Meine spätere Arbeit: „Über die Fluorescenz von Holzzellstoffen und pflanzlichen Gerbeextrakten“<sup>9)</sup>, in welcher die Zellstofffluorescenz eingehend experimentell geprüft und diskutiert wurde, erwähnen sie leider nicht. Es darf wohl durch Zitierung des folgenden Satzes aus der betreffenden Arbeit gezeigt werden, daß meine Anschauung bezüglich der Ursache der von mir entdeckten Flüssigkeitsfluorescenz der Sulfitzellstoff-Ablaugen mit den Ergebnissen der genannten Autoren nicht differieren:

„Nichts spricht jedoch dagegen, als Ursache der lila Flüssigkeitsfluorescenz<sup>10)</sup> eine Lignosulfosäure anzunehmen; die Sulfitzellstoff-Ablaugen würden sich damit im konstitutiv chemischen Sinne nur den anderen fluorescierenden synthetischen Gerbstoffen<sup>11)</sup> (Tabelle I) nähern“<sup>12)</sup>.

Auch in bezug auf die Ursache der Fluorescenz des Sulfitzellstoffes selber habe ich auf Grund meiner späteren Experimente die Anschauung, daß sie durch eine Lignosulfosäure veranlaßt sei, in Betracht gezogen, besonders nachdem wir in Bestätigung von Versuchen von Hägglund<sup>13)</sup>, die allerdings nichts mit der Zellstofffluorescenz zu tun hatten, — fanden, daß violett fluorescierende Zellstoffe auch nach energischem Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln und heißem Wasser stets offenbar organisch gebundenen Schwefel enthielten<sup>14)</sup>. Hägglund und Johnson übersehen ferner, daß ich selber bei der unparteiischen Diskussion der in Frage stehenden Theorien ein wichtiges Argument gegen meine Hypothese vorbrachte, indem ich zeigen konnte, daß auch solche Hölzer, deren Rinden nicht violett fluorescieren, Sulfitecellulosen geben, die durch starke violette Fluorescenz ausgezeichnet sind:

„Zunächst müssen wir allerdings feststellen, daß die lila Fluorescenz des Zellstoffes keineswegs auf die Fichten- und Lärchenholzcellulose beschränkt ist, deren Rinden den fraglichen Stoff enthalten. Wir konnten zeigen, daß Tannen-, Kiefern-, Pappel- und Lindenholzspäne<sup>15)</sup> — die Rinden dieser Pflanzen enthalten keinen violetten Fluorescenzstoff — mit Bisulfitlauge in oben beschriebener Weise behandelt, dennoch Cellulosefasern ergeben, deren Fluorescenz, wie Sie hier sehen, kaum derjenigen der Fichte nachstehen. Diese Beobachtung ist keineswegs eine Stütze für unsere Theorie, wenngleich es ja durchaus möglich ist, daß das Auftreten des Naturstoffes an der Cellulose allgemein, das in der Rinde jedoch auf gewisse Pflanzen beschränkt ist<sup>16)</sup>.“

<sup>8)</sup> O. Gerngross, Papierfabrikant 1927, 49 (Heft 4).

<sup>9)</sup> Auch im Original gesperrt gedruckt.

<sup>10)</sup> I. c. S. 51.

<sup>11)</sup> E. Hägglund, Svensk papperstidning 28, 183 [1925].

<sup>12)</sup> I. c. S. 52.

Ferner haben diese Autoren, wie sie schreiben, sich vergeblich bemüht, meine Versuche zu wiederholen, durch heißes Wasser unter Druck einen violett fluoreszierenden Stoff zu extrahieren. Meine diesbezügliche Mitteilung lautete:

... daß es gelingt, bei achtstündigem Erhitzen von 2 g etwa 3 cm langer, 0,3 cm breiter und 0,03 cm dicker, also sehr zarter Holzspäne junger Fichten im Einschlußrohr mit 20 ccm Wasser auf 115° eine Lösung zu bekommen, welche deutliche violette Faserfluorescenz ergibt. Hier kann also von einer Sulfosäure nicht die Rede sein."

Ich kann die Herren Hägglund und Johnson nur ersuchen, den Versuch nochmals zu probieren, denn außer von mir selber und im Laboratorium der Zellstofffabrik Waldhof-Mannheim (Dir. Dr. Hottenroth) ist diese Druckextraktion des an Watte stark violett fluoreszierenden Stoffes aus sorgfältig von der Rinde befreiten Fichtenhölzern verschiedenen Alters zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen meiner Mitarbeiter (den Herren Dr. H. Heidrich, Dr. K. Tsou, Dipl.-Ing. O. Graf Triang) auch neuerdings immer wieder bestätigt worden<sup>13)</sup>). Dehnt man die Druckextraktion auf 15 Stunden aus, so erhält man auch eine stark blauviolette Fluorescenz der Lösung. Hägglund und Johnson teilen nun die Beobachtung mit, daß sie durch kurzes Kochen von Fichtenholzspänen mit 1%iger Salzsäure eine violette Fluorescenz des Holzes hervorbrachten. Wir können diese Versuche<sup>14)</sup> bestätigen. Auch die so erhaltenen verdünnten Salzsäurelösungen fluorescieren schwach rötlich violett. (2 g Holzspänen mit 40 ccm 1%iger Salzsäure etwa 10 Minuten unter Rückfluß gekocht, geben das Maximum der Erscheinung.) Wirft man nun in diese Salzsäurelösung eine Flocke Watte und spült sie nachher mit Wasser ab, so nimmt sie genau die gleiche starke violette Fluorescenz an wie aus der durch Druckextraktion des Holzes erhaltenen rein wässrigen Lösung. Ca. 11% Stickstoff enthaltende Nitrocellulose adsorbiert den Stoff jedoch ebensowenig wie den aus Fichtenrinde<sup>15)</sup>.

Diese so aus Holzextrakten erzeugten Fluorescenzen an Watte unterscheiden sich aber in sehr scharfer Weise von der Wattefluorescenz, die man aus Fichtenrindenextrakten erhält. Wie bereits früher eingehend erörtert<sup>16)</sup>), erzeugt Alkali bei den Holzextrakt-Fluorescenzen einen Farbenumschlag von Violett nach Blaugrün, während dieser Farbenumschlag bei der Fichtenrindenextrakt-Fluorescenz unter der Lampe gelbgrün ist. Die Feststellung ist vielleicht interessant, daß der Farbenumschlag des violett fluoreszierenden Sulfitzellstoffes mit Alkali eher dem der Celluloseadsorbate der Fichtenrindenextrakte

<sup>13)</sup> Nach einer ausdrücklichen Mitteilung, die Herr Dr. Kirmreuther, Königsberger Zellstoff-Fabriken, mir persönlich machte, haben er und seine Mitarbeiter ebenfalls wiederholt beobachtet, daß durch heißes Wasser aus dem Fichtenholze in der Flüssigkeit und an Watte violett fluoreszierende Stoffe extrahiert werden.

<sup>14)</sup> Laut einer mir vorliegenden Mitteilung des Herrn Dr. Hottenroth aus Waldhof-Mannheim vom 31. 7. 1926 wurde die leichte Extrahierbarkeit des violett fluoreszierenden Stoffes durch SO<sub>2</sub>-haltiges Wasser schon früher dort beobachtet.

<sup>15)</sup> O. Gerngross, Papierfabrikant 1927, 50 (Heft 4). — O. Gerngross, G. Sándor u. K. Tsou, Collegium 1927, 21.

<sup>16)</sup> O. Gerngross, K. Tsou, Papierfabrikant 1926, 499 (Heft 83). — O. Gerngross, Papierfabrikant 1927, 52 (Heft 4).

als dem der wässrigen und salzsäuren Holzextrakte gleicht. Die Fluorescenz, die man durch Eintauchen von Watte in nicht zu stark verdünnte Sulfitzellstoff-Ablauge nach gründlichem Spülen mit Wasser erhält, ähnelt dagegen in ihrem Charakter mehr der Fluorescenz der wässrigen und salzsäuren Holzextrakte.

Man sieht, daß die Verhältnisse ziemlich verwickelt liegen, und ich möchte hier meine öfters geäußerte Ansicht<sup>17)</sup> wiederholen, daß die so bequemen Beobachtungen der Fluorescenzen unter der Analysenquarzlampe wohl wertvolle Indizien geben können, aber mit Vorsicht zu gebrauchen sind. Wie weitgehend man die sichere Feststellung, daß mit heißem Wasser und mit Säuren aus dem Fichtenholz ein Stoff extrahierbar ist, der in der Lösung und an Cellulose violett fluoresciert, gegen die Lignosulfosäure-Theorie der Sulfitzellstoff-Fluorescenz werten will, ist z. B. nach alledem nicht leicht zu entscheiden.

Es sei übrigens noch erwähnt, daß das Holz, das in der oben beschriebenen Weise mit Wasser unter Druck extrahiert wurde, eine charakteristische rote Färbung im gewöhnlichen Licht annimmt, ohne unter der Lampe zu fluorescieren. Macht man diese Späne jedoch alkalisch, so fluorescieren sie blau. Dieser blaue Fluorescenzstoff ist in Wasser leicht löslich. Die so erhaltene blaue Fluorescenz des alkalischen Wassers verschwindet beim Ansäuern und teilt sich der Cellulose nicht mit.

[A. 131.]

#### Bemerkung zu dem obenstehenden Aufsatz von O. Gerngross.

Von ERIK HÄGGLUND und TORSTEN JOHNSON.

Nachdem uns die Schriftleitung Gelegenheit gegeben hat, unmittelbar auf die obigen Ausführungen von Gerngross zu antworten, möchten wir, obwohl in sachlicher Hinsicht eine Entgegnung überflüssig erscheint, da ja Gerngross in den wesentlichsten Punkten mit uns einer Meinung ist, noch folgendes hervorheben.

Die erwähnte zweite Arbeit von Gerngross konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr angeführt werden. — Berücksichtigen wir aber nunmehr diese Abhandlung, so müssen wir feststellen, daß auch hier Gerngross nicht zu einem eindeutigen Schluß kommt, daß das Lignin der Träger der Fluorescenz ist, obwohl er offenbar von seiner früheren kategorischen Auffassung, daß das Lignin mit dieser Erscheinung nichts zu tun habe, Abstand genommen hat.

Wir haben dagegen in unserer Arbeit mit Bestimmtheit nachgewiesen, daß die leuchtende Fluorescenz der Sulfitzellstoffe von der festen Lignosulfosäure derselben herrührt.

Nach unseren Erfahrungen muß man diese Erscheinung von der unterscheiden, welche bei der Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren auftritt und sich in einer Violettfärbung des Materials äußert. Wir wollen nicht bestreiten, daß es unter geeigneten Bedingungen gelingt, bei der Druckerhitzung mit Wasser eine solche Färbung hervorzurufen. Es kann sich aber in diesem Falle nicht um eine Extraktion im wahren Sinne des Wortes handeln, sondern um eine Hydrolyse, die infolge der abgespaltenen organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, wohl eintreten kann.

<sup>17)</sup> O. Gerngross u. M. Schulz, Chem.-Ztg. 51, 501 [1927]. — O. Gerngross, Wissen u. Fortschritt 1, 123 [1927].