

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

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

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 21. Oktober 1927.)

Vor einiger Zeit wurde anlässlich des Studiums der Fluoreszenzerscheinungen 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 μ der Analysenquarzlampe eine charakteristische violette Fluoreszenz aufweisen, welche in alkalischer Lösung in Grün umschlägt¹⁾. Bald darauf berichteten H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe²⁾, daß auch ungebleichter Sulfitzellstoff eine derartige violette Fluoreszenz und auch einen ähnlichen Farbenumschlag nach Grün beim Alkalischemachen äußert wie die Zellstoff-Ablaugen. Sie schrieben diese Fluoreszenz 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 Fluoreszenz sei³⁾. Mittlerweile war festgestellt worden, daß in der Fichtenrinde ein schon durch kaltes Wasser extrahierbarer, prachtvoll violett fluoreszierender Stoff enthalten ist, der durch eine auffallende Affinität für Cellulose ausgezeichnet ist, die ihn begierig und irreversibel aufnimmt und dabei die lebhaft violette Fluoreszenz der sekundären Fichtenrinde selber annimmt⁴⁾. Da dieser Fluoreszenzstoff außerdem wie der des Sulfitzellstoffes einen Farbenumschlag nach Grün beim Alkalischemachen zeigt, ferner mit ihm auch noch die Alkali- und Oxydationsempfindlichkeit gemeinsam hat, wurde in unserer ersten Arbeit vermutet, daß diese Fluoreszenz „offenbar im nahen Zusammenhang mit der ihr völlig gleichenden Fluoreszenz des ungebleichten Sulfitzellstoffes steht“⁵⁾.

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

In einem Aufsatz: „Über Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe“ in dieser Zeitschrift⁶⁾ 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

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“⁷⁾, welche, wie der Titel sagt, sich fast ausschließlich mit Gerbstoffen beschäftigt und die Frage der Fluoreszenz des Sulfitzellstoffes nur flüchtig berührt. Meinespäterer Arbeit: „Über die Fluoreszenz von Holz-zellstoffen und pflanzlichen Gerbest-extrakten“⁸⁾, in welcher die Zellstoff-fluoreszenz 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 Flüssigkeitsfluoreszenz der Sulfitzellstoff-Ablaugen mit den Ergebnissen der genannten Autoren nicht differieren:

„Nichts spricht jedoch dagegen, als Ursache der lila „Flüssigkeitsfluoreszenz“⁹⁾ eine Lignosulfosäure anzunehmen; die Sulfitzellstoff-Ablaugen würden sich damit im konstitutiv chemischen Sinne nur den anderen fluorescierenden synthetischen Gerbstoffen¹⁰⁾ (Tabelle I) nähern“¹¹⁾.

Auch in bezug auf die Ursache der Fluoreszenz 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 Hägglund¹²⁾, die allerdings nichts mit der Zellstofffluoreszenz zu tun hatten, — fanden, daß violett fluoreszierende Zellstoffe auch nach energischem Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln und heißem Wasser stets offenbar organisch gebundenen Schwefel enthielten¹³⁾. 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, Sulfitcellulosen geben, die durch starke violette Fluoreszenz ausgezeichnet sind:

„Zunächst müssen wir allerdings feststellen, daß die lila Fluoreszenz des Zellstoffes keineswegs auf die Fichten- und Lärchenholzcellulose beschränkt ist, deren Rinden den fraglichen Stoff enthalten. Wir konnten zeigen, daß Tannen-, Kiefern-, Pappel- und Lindenholzspäne¹⁴⁾ — die Rinden dieser Pflanzen enthalten keinen violetten Fluoreszenzstoff — mit Bisulfitlauge in oben beschriebener Weise behandelt, dennoch Cellulosefasern ergeben, deren Fluoreszenz, 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“¹⁵⁾.

¹⁾ O. Gerngroß, N. Bán u. G. Sándor, Collegium 1925, 565.

²⁾ H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe, Papierfabrikant 1926, 106 (Heft 7).

³⁾ C. W. Leupold, Papierfabrikant 1926, 397 (Heft 26).

⁴⁾ O. Gerngroß u. G. Sándor, Collegium 1926, 1.

⁵⁾ O. Gerngroß, N. Bán u. G. Sándor, Ztschr. angew. Chem. 39, 1031 [1926].

⁶⁾ O. Gerngroß, Papierfabrikant 1927, 49 (Heft 4).

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

⁸⁾ O. Gerngroß, Papierfabrikant 1927, 49 (Heft 4).

⁹⁾ Auch im Original gesperrt gedruckt.

¹⁰⁾ l. c. S. 51.

¹¹⁾ E. Hägglund, Svensk papperstidning 28, 183 [1925].

¹²⁾ l. c. S. 52.

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

... daß es gelingt, bei achtsündigem 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 cm Wasser auf 115° eine Lösung zu bekommen, welche deutliche violette Faserfluoreszenz 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 Zellstoffabrik Waldhof-Mannheim (Dir. Dr. Hottenroth) ist diese Druckextraktion des an Watte stark violett fluorescierenden 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 Triangi) auch neuerdings immer wieder bestätigt worden¹³⁾. Dehnt man die Druckextraktion auf 15 Stunden aus, so erhält man auch eine stark blauviolette Fluoreszenz der Lösung. Hägglund und Johnson teilen nun die Beobachtung mit, daß sie durch kurzes Kochen von Fichtenholzspänen mit 1%iger Salzsäure eine violette Fluoreszenz des Holzes hervorbrachten. Wir können diese Versuche¹⁴⁾ bestätigen. Auch die so erhaltenen verdünnten Salzsäurelösungen fluorescieren schwach rötlich violett. (2 g Holzspänchen mit 40 cm 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 Fluoreszenz an wie aus der durch Druckextraktion des Holzes erhaltenen rein wässerigen Lösung. Ca. 11% Stickstoff enthaltende Nitrocellulose adsorbiert den Stoff jedoch ebenso wenig wie den aus Fichtenrinde¹⁵⁾.

Diese so aus Holzextrakten erzeugten Fluoreszenzen an Watte unterscheiden sich aber in sehr scharfer Weise von der Wattefluoreszenz, die man aus Fichtenrindenextrakten erhält. Wie bereits früher eingehend erörtert¹⁶⁾, erzeugt Alkali bei den Holzextrakt-Fluoreszenzen einen Farbumschlag von Violett nach Blaugrün, während dieser Farbumschlag bei der Fichtenrindenextrakt-Fluoreszenz unter der Lampe gelbgrün ist. Die Feststellung ist vielleicht interessant, daß der Farbumschlag des violett fluorescierenden Sulfitzellstoffes mit Alkali eher dem der Celluloseadsorbate der Fichtenrindenextrakte

als dem der wässerigen und salzsauren Holzextrakte gleicht. Die Fluoreszenz, 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 Fluoreszenz der wässerigen und salzsauren Holzextrakte.

Man sieht, daß die Verhältnisse ziemlich verwickelt liegen, und ich möchte hier meine öfters geäußerte Ansicht¹⁷⁾ wiederholen, daß die so bequemen Beobachtungen der Fluoreszenzen 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-Fluoreszenz 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 Fluoreszenzstoff ist in Wasser leicht löslich. Die so erhaltene blaue Fluoreszenz 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 Fluoreszenz 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 Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe von der festen Lignosulfonsäure 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 Violett färbung 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.

¹⁷⁾ O. Gerngroß u. M. Schulz, Chem.-Ztg. 51, 501 [1927]. — O. Gerngroß, Wissen u. Fortschritt 1, 123 [1927].

¹³⁾ Nach einer ausdrücklichen Mitteilung, die Herr Dir. 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 fluorescierende Stoffe extrahiert werden.

¹⁴⁾ Laut einer mir vorliegenden Mitteilung des Herrn Dr. Dr. Hottenroth aus Waldhof-Mannheim vom 31. 7. 1926 wurde die leichte Extrahierbarkeit des violett fluorescierenden Stoffes durch SO₂-haltiges Wasser schon früher dort beobachtet.

¹⁵⁾ O. Gerngroß, Papierfabrikant 1927, 50 (Heft 4). — O. Gerngroß, G. Sándor u. K. Tsou, Collegium 1927, 21.

¹⁶⁾ O. Gerngroß, K. Tsou, Papierfabrikant 1926, 499 (Heft 33). — O. Gerngroß, Papierfabrikant 1927, 52 (Heft 4).