

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 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 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 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 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 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 fluoreszierenden 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 fluoreszierende 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 fluoreszierenden 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).