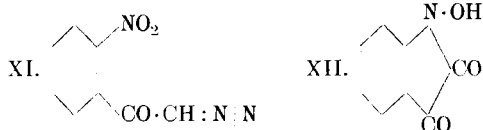


aldehyds zu erklären, an, daß dieser Aldehyd als solcher in einer tautomerer Hydroxyform, die unter struktureller Mitwirkung der Nitrogruppe zustande kommen soll, auftreten könne. Solche Tautomerie-Annahme findet aber in dem Verhalten gegen Diazomethan keine Stütze, da sie die Bildung des Methyläthers der tautomerer aciden Form erwarten ließe.

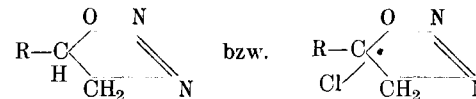
Auch *o*-Nitrobenzoylchlorid verhält sich gegen Diazomethan anders als andere Säurechloride. Das normale Reaktionsprodukt,  $\omega$ -Chlor-*o*-nitroacetophenon, entsteht nur zu einem geringen Bruchteil; das Hauptprodukt ist  $\omega$ -Diazoo-*o*-nitroacetophenon XI. Das Diazomethan reagiert hier



also so, wie nach Staudingers Untersuchungen<sup>11)</sup> sonst nur Diazoessigester mit Säurechloriden reagiert. Anscheinend übt die Nitrogruppe denselben stabilisierenden Einfluß auf die Diazogruppe aus wie das

<sup>11)</sup> Staudinger, Becker u. Hirzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1978 [1916].

Carbonyl im Diazoessigester. Da aber Nitro- und Diazo-Gruppe sich ursprünglich in verschiedenen Molekeln befinden, so muß man sich der schon von Schlotterbeck und Nierenstein gemachten Annahme anschließen, daß bei all diesen Reaktionen zunächst Zusammenlagerung zu einem dihydrierten Furodiazol stattfindet:



Im vorliegenden Falle bewirkt dann der Einfluß der Nitrogruppe, daß statt Stickstoff Chlorwasserstoff austritt und das entstehende echte Furodiazol sich in das Diazo-keton XI umlagert.

Bei Einwirkung von verdünnter Säure auf das Diazo-keton XI entsteht statt des zu erwartenden *o*-Nitrobenzoylcarbinols, wiederum unter Eingreifen der Nitrogruppe, glatt *N*-Oxy-isatin XII. Dieser interessante Stoff wird hierdurch zum ersten Male in reinem Zustande und in bequemer Weise zugänglich.

Es soll versucht werden, ob, entsprechend der Analogie zwischen Chloral und *o*-Nitrobenzaldehyd, auch Trichlor-acetylchlorid mit Diazomethan ein Diazo-keton liefert. [A. 103.]

## Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe.

(VII. Mitteilung über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung<sup>1)</sup>.)

VON ERIK HÄGGLUND UND TORSTEN JOHNSON. Institut für Holzchemie der Akademie Åbo.

(Eingeg. 7. Februar 1927.)

In einem früheren Aufsatz<sup>2)</sup> hat der eine von uns (H.) gezeigt, daß das Rotwerden der Sulfitzellstoffe auf die Anwesenheit der im Zellstoff vorhandenen festen Lignosulfonsäure zurückzuführen war. Wird diese Säure vom Kohlenhydratanteil hydrolytisch abgespalten, so wird der zurückgebliebene Stoff bei der Oxydation nicht mehr rot. Die Rotfärbung beruht nicht auf der Sulfid-addition an das Lignin an sich, sondern auf einer nicht näher bekannten Veränderung des Lignins infolge der Säurewirkung der Kochflüssigkeit. Es lag nahe, die zuerst von S. J. Lewis<sup>3)</sup> beobachtete, aber erst eingehender von H. Kirmreuther und Mitarbeitern<sup>4)</sup> studierte Eigenschaft der Sulfitzellstoffe, beim Beleuchten mit ultravioletten Strahlen stark violett zu fluorescieren, mit dem Ligningehalt und somit auch mit dem Rotwerden der Sulfitzellstoffe in Beziehung zu bringen. Die Vermutung von Kirmreuther und seinen Mitarbeitern, daß der fluoreszierende Stoff irgendwie mit Lignosulfonsäure zu tun hatte, wurde durch die Entdeckung, daß Sulfitzellstoff eine feste Lignosulfonsäure enthält, sehr wahrscheinlich<sup>5)</sup>.

Die Frage der Fluorescenz der ungebleichten Sulfitzellstoffe haben ferner O. Gerngross und Mitarbeiter, und zwar im Zusammenhang mit dem Studium der Fluorescenz von Gerbstoffen berührt<sup>6)</sup>; der fluores-

zierende Stoff wäre demnach in der Pflanze vorgebildet. Aus der Rinde läßt sich ein Stoff durch Extraktion mit kaltem Wasser ausziehen. Dieser fluoreszierende Stoff wäre auch nach Gerngross im Holze zu finden, „allerdings viel fester und in einer noch nicht geklärten Weise gebunden“. Nach der Ansicht derselben Forscher rührt die Fluorescenz nicht von solchen Begleit-substanzen des Holzes, wie Harz- und Gerbstoffe, her; auch die Cellulose oder das Lignin des Holzes bzw. das im Cambialsaft vorhandene Coniferin sind nicht die Träger der Fluorescenz.

Bei unseren schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Ursache der erwähnten Fluorescenzerscheinung sind wir zu wesentlich anderen Ergebnissen als Gerngross und seine Mitarbeiter gekommen.

Zunächst ist folgendes hervorzuheben: Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, sind zwei verschiedene Arten von Violettfärbung zu unterscheiden, die bei Belichtung mit der Analysen-Quarzlampe hervortreten, nämlich eine leuchtend violette und eine nicht leuchtende, etwas dunklere violette.

Erstere ist sowohl im Zellstoff als auch in der Sulfid-ablage leichter als letztere zu beseitigen. Schon durch Behandlung mit verdünnten Alkalien, wobei bekanntlich die Farbe in leuchtendes Grüngelb umschlägt, und durch nachfolgendes Wiederansäuern tritt die ursprünglich leuchtende Farbe gar nicht oder in beschränktem Grade in Erscheinung. Statt dessen erscheint die beleuchtete Substanz mehr oder weniger kräftig violett, aber nicht mehr leuchtend.

Auch durch Einwirkung von starken Säuren, wozu auch die Behandlung in relativ stark saurem Mittel in der Hitze zu rechnen ist, verschwindet die leuchtende violette Farbe.

Man wäre vielleicht im ersten Augenblick geneigt zu glauben, daß es sich hier um zwei verschiedene Stoffe

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, Svensk Kem. Tidskr. 36, 133 [1924].

II. " " " " 36, 284 [1924].

III. " " " " 37, 116 [1925].

IV. " " " " 38, 177 [1926].

V. " " Papierfabrikant 23, 775 [1926].

VI. " " Svensk Papperstidning 29, 659 [1926].

<sup>2)</sup> Svensk Papperstidning 28, 183 [1925].

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 34, 167; 37, 201; 38, 76, 99; 40, 29, 111.

<sup>4)</sup> Papierfabrikant 1926, H. 7, S. 106.

<sup>5)</sup> E. Hägglund, Svensk Kem. Tidskr. 37, 119 [1925].

<sup>6)</sup> O. Gerngross, N. Bán und G. Sandor, Ztschr. angew. Chem. 39, 1028 [1926].

handle, aber eine solche Annahme ist nicht unbedingt notwendig. Es ist durchaus denkbar, daß ein und dieselbe Substanz unter den angeführten Bedingungen durch Umlagerung usw. Veränderungen unterworfen wird, so daß die anfangs leuchtende Farbe in ein nicht leuchtendes Violett übergeht oder in extremen Fällen sogar ganz verschwindet. Wir haben uns vorläufig nicht zur Aufgabe gemacht, diese Sache aufzuklären, sondern zunächst die einstweilen wichtigere Frage zu beantworten, ob die Fluoreszenz mit dem Lignin, und zwar in diesem Zusammenhang mit der Lignosulfonsäure in Beziehung steht oder nicht.

Wir glauben Belege dafür geben zu können, daß dies der Fall ist. Wir führen folgende Versuche an.

Vers. 1. Sulfitablauge, die eine sehr starke Fluoreszenz zeigte, wurde in bekannter Weise mit  $\beta$ -Naphthylamin-Chlorhydrat versetzt. Die leuchtende Farbe der Lösung verschwand vollkommen. Auch zeigte die Lösung keine violette Farbe mehr. Die Fällung, das Anil der Lignosulfonsäure<sup>7)</sup>, zeigte keine Fluoreszenz und war auch nicht violett gefärbt.

Vers. 2. Die Lignosulfonsäure-Naphthylamin-Verbindung wurde durch gründliches Waschen von der Lösung befreit und danach in schwach alkalischer Lösung aufgeschwemmt. Abgespaltetes Naphthylamin wurde durch wiederholtes Ausschütteln in Äther aufgenommen, worauf die zurückbleibende wässrige Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert wurde. Die Lösung zeigte violette Farbe, war aber nicht mehr leuchtend.

Vers. 3. Naphthylaminverbindungen der Lignosulfonsäure von Fichten- und Kiefernholz wurden mit zweifachnormaler Natronlauge behandelt und das ausgeschiedene Naphthylamin mit Äther aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft und mit Alkohol versetzt. Die Fällung wurde abfiltriert, mit 70%igem Alkohol gewaschen, nochmals in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag von Lignosulfonsäure wurde in Wasser gelöst und auf nicht fluoreszierendes Filterpapier gestrichen. Die mit der Lösung bestrichenen Stellen waren violett gefärbt.

Vers. 4. Sulfitablauge mit stark leuchtend violetter Fluoreszenz wurde mit Natronlauge versetzt und eine Zeitlang stehengelassen. Darauf wurde die Lösung wieder angesäuert. Die leuchtende Fluoreszenz kam nicht wieder zum Vorschein; statt dessen zeigte die Lösung eine nicht leuchtende violette Farbe.

Vers. 5. Sulfitablauge von Fichtenholz wurde mit geschlämmter Kreide neutralisiert und mit Bariumchlorid versetzt. Die Lösung wurde filtriert, eingedampft und danach mit Kochsalz gesättigt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und dann in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 37%iger Salzsäure versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und nochmals gefällt. Die auf diese Weise erhaltene Lignosulfonsäure wurde mit Kreide neutralisiert und filtriert und die Lösung mit Alkohol versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Die Fällung wurde nach Waschen mit 70%igem Alkohol in Wasser gelöst und die Lösung auf Filterpapier oder Watte gestrichen. Dabei trat an den bestrichenen Stellen violette Farbe auf. Auch auf Ton wurde die Lösung gestrichen, wobei eine noch stärkere violette Farbe erschien.

Vers. 6. Sulfitablauge wurde mit gesättigter Calciumchloridlösung versetzt, wobei in bekannter Weise das Calciumsalz der Lignosulfonsäure ausgesalzen wird. Die Fällung wurde wiederholt mit Calciumchloridlösung gewaschen und abzentrifugiert. Die Lösung fluorescierte violett leuchtend mit unveränderter Stärke. Der Niederschlag wurde darauf in Wasser gelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Die Fällung wurde wiederholt mit Kochsalzlösung gewaschen, ohne daß die leuchtend violette Fluoreszenz der Lösung abnahm.

<sup>7)</sup> E. Hägglund, Cellulosechemie 6, 29 [1925].

Diese Versuche zeigen deutlich, daß die Fluoreszenz der Sulfitablauge auf die Anwesenheit der Lignosulfonsäure zurückzuführen ist. Durch Aussalzen wird die leuchtende Fluoreszenz nicht beeinträchtigt. Durch Behandlung der Sulfitablauge oder der Lignosulfonsäure mit Alkalien oder starken Säuren verschwindet die leuchtende Farbe. Statt dessen tritt mehr oder weniger stark eine nichtleuchtende violette Farbe hervor, sowohl in Lösung als auch auf Papier, Watte oder Ton gestrichen. Die Farbe konnte durch Waschen mit Wasser von der Watte entfernt werden.

Wie bereits hervorgehoben wurde, und was schon früher beobachtet worden ist, schlägt die violette Farbe in alkalischer Lösung in grüngelbe um. Diese Farbe war in allen obenerwähnten Fällen, auch wenn die violett leuchtende Farbe verschwunden war, ja sogar, wenn eine violette Farbe kaum wahrnehmbar war, intensiv fluoreszierend. Diese alkalische Fluoreszenz ist offenbar für Lignosulfonsäure wesentlich charakteristischer als die violette.

Beide Arten von Fluoreszenz, die violette und die grüngelbe, verschwinden vollkommen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. 3%iger Wasserstoff-superoxydlösung, ganz besonders schnell in der Wärme.

Da nun, wie der eine von uns (H.<sup>8)</sup> nachgewiesen hat, im Sulfitzellstoff eine feste Lignosulfonsäure vorkommt, die durch Hydrolyse in Lösung gebracht werden kann, so ist klar, daß die beobachtete Fluoreszenz davon herrührt.

Um die Fluoreszenz während der Kochung zu studieren, wurden Kochversuche sowohl mit Calcium- wie mit Magnesiumbisulfitlösungen vorgenommen, und zwar in äquimolarer Konzentration. Sowohl die Zellstoffe (Holzrückstände) als auch die „Kochlaugen“ wurden auf ihre Fluoreszenz hin getrennt geprüft. Es stellte sich dabei folgendes heraus.

Bis zu einer Temperatur von etwa 105° steigt die Fluoreszenz der Holzrückstände (Zellstoffe) zu einem Maximum an, um später im Verlaufe der Kochung allmählich abzunehmen. Sehr weit aufgeschlossene Zellstoffe, die nicht „überkocht“ sind, zeigen eine relativ schwache Fluoreszenz. Von dem Augenblick an, wo das Überkochen der Zellstoffe eintritt, verschwindet die Fluoreszenz schnell, und beim Schwarzkochen ist keine violette Fluoreszenz mehr zu sehen. Die entsprechenden Sulfitkochlaugen zeigen im allgemeinen erst bei etwa 105° eine starke Fluoreszenz, die im Verlauf der Kochung noch weiter gesteigert werden kann. Diese Steigerung ist aber auch von der Zusammensetzung der Kochsäure und den Kochungsbedingungen stark abhängig. Hier zeigt sich wiederum, daß durch Überkochen, die bekanntlich mit einer starken Verdunkelung der Sulfitlauge verbunden ist, die violette Fluoreszenz stark beeinträchtigt wird und schließlich, wenn Schwarzkochen eintritt, ganz verschwindet. Wie früher nachgewiesen wurde, ist der Farbenumschlag der Sulfitlauge, wie man zu sagen pflegt, mit dem Verschwinden des „disponiblen Sulfits“ verknüpft<sup>9)</sup>. Dabei tritt eine wesentliche Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration ein<sup>10)</sup>, was letzten Endes eine irreversible Umlagerung des Lignosulfonsäuremoleküls zur Folge hat. Letzteres ergibt offenbar keine violette Fluoreszenz. Diese Umlagerung geht gegebenenfalls auch in der festen Phase unter den angeführten Umständen vorstatten. Dadurch wird es erklärlich, weshalb zum Schluß, d. h. bei Schwarzkochen, sowohl der Zellstoff wie

<sup>8)</sup> E. Hägglund a. a. O.

<sup>9)</sup> II. Mitteilung. <sup>10)</sup> IV. Mitteilung.

die Lauge keine violette Fluoreszenz mehr zeigen. Die grüngelbe Fluoreszenz bleibt aber auch unter den angeführten Bedingungen lange fast ungeschwächt.

Was nun die Frage betrifft, ob es möglich ist, auf Grund der Stärke der violetten Fluoreszenz den Aufschlußgrad der Zellstoffe zu beurteilen — dies wird von Kirmreuther<sup>11)</sup> und seinen Mitarbeitern für möglich gehalten —, so möge hervorgehoben werden, daß das nur in beschränktem Maße der Fall ist. Dies gilt sowohl für die Lauge als auch für die Zellstoffe selbst.

Für Zellstoffe, die nicht ganz frisch hergestellt sind, sondern eine Zeitlang gelagert haben, kann man die erwähnte Fluoreszenzprobe zur Beurteilung des Aufschlußgrades auf keinen Fall benutzen, denn, wie wir gefunden haben, werden die betreffenden fluoreszierenden Gruppen allmählich durch Luftoxydation, ganz besonders aber bei Belichtung zum Verschwinden gebracht.

Als eine Kontrollprobe im Laboratorium dürfte die Fluoreszenzbestimmung immerhin einen gewissen Wert behalten, ganz besonders für den Fall, daß weitgehend aufgeschlossene Zellstoffe unter Vermeidung von Überkochen hergestellt werden sollen. Die verschiedenen Grade des „starken“ Sulfitstoffes kann man aber auf diese Weise nicht exakt feststellen.

Wir kommen nun auf die Verwandtschaft zwischen dem Rotwerden der Sulfitzellstoffe und ihrer Fluoreszenz zurück. Zwischen diesen beiden Erscheinungen bestehen, wie wir gefunden haben, sehr nahe Beziehungen.

Durch Oxydation des Zellstoffs nimmt zunächst die leuchtende Fluoreszenz ab und verschwindet. Die Farbe geht in mehr oder weniger starkes Dunkelviolett über und wird schließlich braun. Die Veränderung geht bei Anwendung von stark wirkenden Oxydationsmitteln, wie z. B. 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung, sehr rasch vor sich. Sehr langsam verläuft die Oxydation, wenn der Stoff an der Luft liegt. Man kann sich von der Oxydationswirkung der Luft leicht überzeugen, wenn man die Fluoreszenz der Oberfläche mit der im Inneren von Sulfitzellstoffpappen vergleicht, die eine Zeitlang gelagert haben. Im Licht, insbesondere im Sonnen- oder Quarzlampe Licht, wird die Luftoxydation beschleunigt. Es hat den Anschein, als ob diese Oxydation bis zu einem gewissen Grade bei schlecht aufgeschlossenen Zellstoffen rascher vor sich gehe.

Fast ebenso verhält es sich mit dem Rotwerden der Sulfitzellstoffe. Die Zellstoffe, welche die stärkste Fluoreszenz zeigen, geben auch bei der Oxydation die stärkste Rotfärbung. Zellstoffe, die nicht mehr rot werden, zeigen auch keine violette Fluoreszenz.

Folgende Versuche sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert.

Vers. 1. Ein schwer bleichbarer technischer Sulfitzellstoff (Bromzahl 0,102), der starke Fluoreszenz zeigte, wurde mit 1%iger Salzsäure bei 120° während einer Stunde hydrolysiert. Die Fluoreszenz des Stoffes ging dadurch sehr stark zurück. Der Zellstoff zeigte auch nachher bei der Oxydation mit 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung wesentlich schwächere Rotfärbung.

Vers. 2. Derselbe Zellstoff wurde mit 1%iger Salzsäure während vier Stunden gekocht. Der resultierende Zellstoff fluorescierte sehr schwach. Die Rotfärbung ging ebenfalls zurück.

Vers. 3. Derselbe Zellstoff wurde neun Stunden mit Quarzlampe Licht belichtet. Bei feuchtem und auch trockenem

Material verschwand die Fluoreszenz auf der Seite der Zellstoffpappen, die belichtet worden war. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxydlösung zeigte diese Seite des Zellstoffes keine Rotfärbung mehr.

Es liegt auf Grund dieser Beobachtungen nahe anzunehmen, daß es dieselben Gruppen des Lignins sind, welche das Rotwerden der Sulfitzellstoffe und auch die Fluoreszenz verursachen. Zu bemerken ist aber, daß die fluoreszierenden Gruppen wesentlich empfindlicher sind als der Ligninanteil, der das Rotwerden verursacht.

Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse hat folgendes ergeben. Die leuchtende violette Fluoreszenz verschwindet bei der Oxydation und geht in nicht leuchtendes Dunkelviolett über. In demselben Maße werden die Zellstoffe, im Tageslicht betrachtet, rot gefärbt.

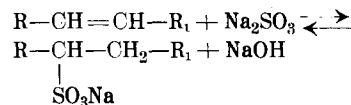
In alkalische Lösung getaucht, zeigen die Zellstoffe die ganze Zeit im Quarzlampe Licht eine leuchtend grüngelbe Fluoreszenz. Diese wird allmählich in demselben Grade schwächer, wie die rote Farbe der Zellstoffe (im Tageslicht betrachtet) abnimmt. Wenn die Rötung des Zellstoffes verschwunden ist, kann die grüngelbe Fluoreszenz nicht wieder hervorgerufen werden.

Solange die Zellstoffe in alkalischem Mittel grüngelb fluoreszieren, kann man auch in saurer Lösung eine mehr oder weniger deutliche dunkelviolette Färbung im Quarzlampe Licht wahrnehmen.

In diesem Zusammenhang ist es nun von Interesse, zu erfahren, ob die Fluoreszenz durch die Sulfonierung hervorgerufen wird. Die Rotfärbung ist, wie wir früher gefunden haben<sup>12)</sup>, nicht oder wenigstens nicht ausschließlich auf diese Reaktion zurückzuführen, denn Holz, mit verdünnter Salzsäure behandelt, zeigte auch bei der Oxydation starke Rotfärbung.

Um die Fluoreszenz unter den gleichen Bedingungen zu untersuchen, wurde folgender Versuch gemacht.

20 g Fichtenholz wurden mit 120 ccm neutraler Natriumsulfitlösung, 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthaltend, 3 Stunden bei 160° behandelt. Das Holz konnte, wie nach der Theorie zu erwarten war, unter solchen Verhältnissen nicht aufgeschlossen werden. Eine Sulfitaddition findet aber bis zu einem gewissen Grade statt. Es tritt aber bald ein Gleichgewicht ein, das folgendermaßen zu erklären ist:



Die Holzstücke zeigten nach der Behandlung schwach violette Farbe, aber keine Fluoreszenz. Wurde aber das so behandelte Holz mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so fluorescierte sowohl das Holz wie auch die Lösung deutlich violett. Bei alkalischer Reaktion trat die leuchtende grüngelbe Fluoreszenz hervor. Lignosulfonsäure konnte als  $\beta$ -Naphthylamin-Verbindung gefällt werden.

Aus diesem Versuch geht also hervor, daß für das Zustandekommen der violetten Fluoreszenz zunächst eine in saurem Mittel erfolgende intramolekulare Umlagerung des Lignins eintreten muß.

Gerngroß behauptet, es sei ihm gelungen, durch Extraktion mit Wasser unter Druck den fluoreszierenden Stoff zum geringen Teil in Lösung zu bringen. Wir verfahren wie er in der Weise, daß Fichtenholz und Kiefernholz mit Wasser auf 120° während zwei Stunden und länger erhitzt wurden. Weder die Extrakte noch das Holz zeigten nach dem Erhitzen Fluoreszenz. Wurde das Holz aber während kurzer Zeit mit 1%iger Salz-

<sup>11)</sup> A. a. O.

<sup>12)</sup> Hägglund und Hedman, a. a. O.

säure unter Atmosphärendruck gekocht, so zeigte das Holz im Quarzlampe Licht violette Färbung. Bei alkalischer Reaktion fluorescierte das Holz und die Lösung grüngelb. Wird das Holz noch länger oder unter Druck erhitzt, so verschwindet die erwähnte violette Farbe völlig.

Im Sulfitzellstoffprozeß finden wir zu dieser Erscheinung, wie bereits hervorgehoben worden ist, ein Analogon.

Beim Aufschluß des Holzes mit sauren Sulfiten wird im Falle der Schwarzkochung, wobei hauptsächlich infolge der Schwefelsäurebildung die Acidität der Sulfitkochsäure stark ansteigt, die violett fluorescierende Gruppe des Lignins beseitigt, so daß keine Fluoreszenz mehr eintritt.

Wir können die erwähnten Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

Die violette Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe verschwindet bei ihrer Oxydation und in demselben Maße, wie diese Fluoreszenz aufhört, kommt die Rotfärbung (im Tageslicht) der Stoffe zum Vorschein. Im Quarzlampe Licht betrachtet, zeigt der Sulfitzellstoff, solange seine Rotfärbung besteht, zunächst stark violette Farbe, die immer dunkler wird. In alkalischem Mittel besteht, solange die Rotfärbung andauert, ebenfalls eine starke grüngelbe Fluoreszenz. Sowohl die violette Farbe als auch die grüngelbe Fluoreszenz kommen nicht mehr zum Vorschein, wenn die Zellstoffe aufgehört haben, sich rot zu färben.

Diese Ergebnisse berechtigen folgende Schlüsse zu ziehen:

Die violette Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe und der Sulfitablauge ist auf eine gewisse Gruppe oder einen konstitutionellen Bestandteil der Lignosulfonsäure zurückzuführen. Durch die Sulfitierung des Lignins während des Sulfitkochprozesses wird diese Gruppe gebildet oder freigelegt. Diese Gruppe wird leicht, z. B. durch Oxydation, sogar durch Luftsauerstoff, Einwirkung von Alkalien oder verdünnten Säuren bei hoher Temperatur irreversibel verändert, so daß es nicht mehr gelingt, die leuchtende Fluoreszenz wieder hervorzurufen.

Die leuchtend violette Fluoreszenz ist also scharf von der violetten Farbe zu unterscheiden, die man durch Behandlung von Holz mit Säuren oder

sauer reagierenden Flüssigkeiten hervorrufen kann, und die auch nach Beseitigung der violetten Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe oder der Lignosulfonsäure durch Oxydation auftritt. Die violette Farbe schlägt bei alkalischer Reaktion in fluorescierenden Grün gelb um. Die Gruppe des Lignins, die diese Erscheinung hervorrufft, ist offenbar dieselbe, die die Rötung der Sulfitzellstoffe verursacht.

Es ist möglich, daß es sich in den beiden oben geschilderten Fällen, wobei zunächst violette Fluoreszenz und später violette Farbe erscheint, um dieselbe Atomgruppe des Lignins handelt, die verschiedenen Umlagerungen unterworfen ist, wobei die erste Gruppierung der Atome sehr labil ist, so daß sie durch Oxydation, Alkalibehandlung usw. in eine stabilere Gruppierung übergeht, die bei weiterer Oxydation auch letzten Endes abgebaut wird. Die Abnahme der Rötung des Zellstoffes sollte demnach mit der letzten Phase identisch sein.

Die obenerwähnten Ergebnisse wurden nicht nur für Fichtenholz bzw. daraus hergestellten Sulfitzellstoff, sondern auch für Kiefernholz und Kiefernholzsulfitzellstoff als gültig befunden.

Bei der Untersuchung des letzteren wurden einige Befunde gemacht, die bei der ersten Betrachtung nicht mit der oben entwickelten Theorie übereinstimmten. Es stellte sich nämlich heraus, daß Kernholz von Kiefer Sulfitzellstoffe lieferte, die eine helle, blauweiße Fluoreszenz ergaben. Auch die Ablaugen zeigten dieselbe helle leuchtende Fluoreszenz. Wurde aber das Holz vor der Kochung mit gewissen Lösungsmitteln extrahiert, so zeigten die Zellstoffe und auch die Laugen die bekannte violette Fluoreszenz. Als Lösungsmittel kann Benzol verwandt werden. Besser wirken aber Alkohol und Aceton.

Sulfitzellstoffe aus Splintholz von Kiefer zeigten nicht die erwähnte blauweiße Fluoreszenz, sondern fluorescierten rein violett.

Es scheint, als ob im Kernholz ein Stoff vorhanden ist, der diese helle Fluoreszenz hervorrufft, der aber in den genannten Lösungsmitteln löslich ist.

Die durch diesen Stoff hervorgerufene Fluoreszenz unterscheidet sich von der gewöhnlichen violetten auch darin, daß sie nicht oder in sehr geringem Grade durch Oxydation des Zellstoffes mit 3%igem Wasserstoffsperoxyd beeinflußt wird. Die Zellstoffe zeigen dabei in der bekannten Weise Rotfärbung.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden wir bei einigen Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Sundström unterstützt; wir möchten an dieser Stelle bestens dafür danken.

[A. 15.]

## Der chemische Aufbau der Braunkohlen.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

Staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 15. Februar 1927.)

Braunkohlen enthalten durchschnittlich 69 % Kohlenstoff, 5,5% Wasserstoff, 25% Sauerstoff und 0,8% Stickstoff (bezogen auf Reinkohle).

Im Verfolg der Untersuchungen über die Vorgänge bei der Vermoderung des Holzes und bei der Torfbildung ist es jetzt ermöglicht, einen tieferen Einblick in den chemischen Aufbau der Braunkohlen zu gewinnen. Als Bestandteile der Braunkohlen sind neben Wasser und Mineralstoffen erkannt: Wachse, Harze, freie Huminsäuren, Huminsäureanhydride, Huminketone,

wasserlösliche Carbonsäuren, Essigsäure, Lignin und Cellulose. Die Trennung dieser Bestandteile voneinander und ihre quantitative Bestimmung erfolgt folgendermaßen:

Zunächst werden mit Tetrachlorkohlenstoff Wachs- und Harzstoffe ausgezogen. Tetra hat von allen bekannten Solventien für Braunkohlenbitumen das größte Lösungsvermögen. Die Trennung von Wachs und Harz geschieht mit Äther-Alkohol bei erniedrigter Temperatur; die Wachsstoffe bleiben ungelöst. Aus der ent-