

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 15.

Über die Ursache  
der von Simonsen beobachteten Unvoll-  
ständigkeit der Vergärung der aus Holz  
bereiteten Zuckerflüssigkeiten.

Von  
B. Tollens.

Mit begreiflichem Interesse habe ich die in der Zeitschr. f. angew. Chemie 1898 S. 195 und 219 befindliche schöne Abhandlung von Simonsen über „Spiritus aus Cellulose und Holz“ gelesen, und ich füge hinzu, dass ich den Fleiss und die Ausdauer des Verfassers, welcher seine zahlreichen Versuche höchst umsichtig angestellt hat, bewundere.

Simonsen hat aus Cellulose (Sulfitecellulose S. 225) durch Aufschliessen mit verdünnter Schwefelsäure unter hohem Druck zuckerhaltende Flüssigkeiten bekommen, welche, mit Hefe in Gärung versetzt, annähernd die dem vorhanden gewesenen Zucker entsprechende Menge an Alkohol geliefert haben, beim Arbeiten mit Holz (Fichtenholzsägespäne) dagegen entsprachen die durch Gärung erhaltenen Alkoholmengen keineswegs dem Zucker, welcher mittels Fehling'scher Lösung bestimmt war, denn (s. S. 228) es wurden nur 57 bis 62 Proc. der Alkoholquantität, welche der Zucker hätte liefern können, factisch erhalten.

Über die Ursache dieser geringen Ausbeute an Alkohol äussert sich der Verfasser nicht, nur sagt er auf S. 228, dass der Verlust „vielleicht durch die Hefe verursacht“ sei, doch hat ein neuer Versuch mit „bester Hefe“ keine Vermehrung der Ausbeute hervorgebracht.

Mir scheint, dass die beschriebene Erscheinung sehr einfach zu erklären ist, nämlich durch die Gegenwart von Pentosen im Holz und von Pentosen in den betreffenden, der Gärung unterworfenen Aufschlussflüssigkeiten, und ich verweise in dieser Hinsicht auf die Untersuchungen, welche von Feilitzen und ich über die Gärung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten aus Torf angestellt haben (s. Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2571, 2577; Journ. f. Landwirthsch. 1898, 17, 23)<sup>1)</sup>.

Aus Torf haben wir — ähnlich wie Simonsen aus Holz, nur bei nicht so hohen Temperaturen und Drucken — durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Flüssigkeiten erhalten, welche bei der Gärung viel weniger Alkohol lieferten, als man nach den Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung erwarten konnte, z. B.:

Torf- probe	Gesamtzucker, vor der Vergärung, bestimmt mit Fehling'scher Lösung	Hierauf berechnete Menge an Alkohol (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> : 2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	Factisch erhaltene Menge an Alkohol
	Proc. des Torfes	Proc. des Torfes	Proc. des Torfes
I	27,87	14,24	6,79
II	22,71	11,10	5,46
III	11,22	5,73	1,48

Es ist uns völlig gelungen, die Ursache dieser Minderausbeute aufzuklären, denn wir haben nachgewiesen, dass die Substanzen der Torfauszüge, welche aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheiden, und welche sämmtlich früher als Traubenzucker (Dextrose) angesprochen wurden, keineswegs lediglich Traubenzucker sind, und wir haben gefunden, dass sie zum grossen Theil Pentosen (Xylose oder vielleicht andere Pentosen oder auch Substanzen unbekannter Natur) sein müssen, welche Fehling'sche Lösung zwar reduciren, aber welche der gewöhnlichen Alkoholgärung mit Hefe nicht zugänglich sind.

Wir haben dies daraus geschlossen, dass die Torfflüssigkeiten die charakteristischen Reactionen der Pentosen lebhaft geben, und wir haben hier die Hauptreaction der Pentosen, d. h. die Bildung von Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew., nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt, indem wir die furfurolhaltenden Destillate mit Phloroglucin fällten und die gewogenen Niederschläge nach den von Krüger und mir gegebenen Regeln auf Pentosen umrechneten.

Durch Abzug der so ermittelten Pentosen von der mit Fehling'scher Lösung gefundenen Menge an Gesamtzucker erhalten wir die vorhanden gewesene Menge an vergärbarem Zucker, und nun

der Spiritusfabrikation auf diese Ursache der von Simonsen erhaltenen geringen Spiritusausbeuten hin.

<sup>1)</sup> Auch Märcker weist auf S. 368 der soeben erschienenen siebten Auflage seines Handbuchs

stimmen (wie die folgende Tabelle es zeigt) die wirklich erhaltenen Mengen Alkohol mit den aus dem vergährbaren Zucker berechneten so gut überein, wie man es bei Gährversuchen verlangen kann.

dieser Reaction doch noch recht mangelhaft unterrichtet. Zwei Fragen schienen mir vor Allem der Prüfung sehr zu benötigen, nämlich erstens: wie verläuft im Einzelnen die Hydrolyse der Triglyceride; wird jedes

Torf- probe	1. Gesamtzucker vor der Vergährung, bestimmt mit Fehling'scher Lösung	2. Pentosen, bestimmt durch Salzsäure- Destillation und Fällung mit Phloroglucin	3. Vergärbarer Zucker. Gesamtzucker minus Pentosen	4. Berechnete Menge an Alkohol (aus Col. 3)	5. Gefundene Menge an Alkohol
	Proc. des Torfes	Proc. des Torfes	Proc.	Proc.	Proc.
I	27,87	14,49	13,38	6,84	6,79
II	22,71	11,08	11,63	5,94	5,46
III	11,22	6,67	4,55	2,33	1,48

Da nun im Fichtenholz, wie im Torf, erhebliche Mengen von Pentosanen (7 bis gegen 10 Proc.<sup>2)</sup>) enthalten sind und diese mehr oder weniger vollständig beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck als Pentosen in Lösung geben, und dann diese Pentosen ganz ähnlich wie Traubenzucker auf Fehling'sche Lösung reducirend wirken, so ist klar, dass in den von Simonsen beschriebenen Fällen ein grosser Fehlbetrag an Alkohol sich zeigen muss, denn die Pentosen, welche sich gegen Fehling'sche Lösung wie Traubenzucker verhalten, nehmen an der Spiritusgährung mit Hefe nicht Theil<sup>3)</sup>.

kleinste Theilchen derselben sofort in Glycerin und Fettsäure gespalten, oder entstehen intermedial etwa Di- und Monoglyceride? Und zweitens: wie verhalten sich bei der Verseifung die Gemische von Triglyceriden, die uns die Natur in den Ölen und Fetten liefert? Werden die Ester gewisser Säureraden, etwa der höchstmolekularen oder der gesättigteren oder der Oxsäuren, leichter oder schwerer angegriffen als die übrigen Componenten, lässt sich mit anderen Worten bei der Verseifung eine Differenzierung der einzelnen Säuregruppen mehr oder weniger leicht durchführen<sup>2)</sup>? Die übliche warme Verseifung mit alkoholischem Alkali schien allerdings für eine befriedigende Lösung dieser beiden Fragen wenig geeignet zu sein. Geben doch die zumeist in Alkohol kaum löslichen Ausgangsstoffen erst im Laufe der Operation in Lösung, um dann jedenfalls leicht und wenig regelmässig völlig aufgespalten zu werden. Bessere Resultate versprach dagegen die von mir in einer Reihe von Veröffentlichungen<sup>3)</sup> ausgearbeitete und empfohlene sog. kalte Verseifung zu geben. Hier geht in einem völlig homogenen Flüssigkeitsgemisch die Spaltung verhältnismässig langsam und in der Kälte vor sich, sie wird deshalb unbeeinflusst von unberechenbaren Factoren verlaufen und sich in jedem einzelnen Stadium unschwer festhalten lassen. Ich habe deshalb versucht, nach dieser Methode Öle und Fette partiell zu verseifen, d. h. ihnen nur so viel Alkali hinzuzufügen, dass lediglich ein Theil der Fettsäuren abgespalten werden kann, um mich dann über die Natur der jedesmaligen Spaltprodukte und des unverseift Gebliebenen zu unterrichten.

Dass bei dieser Operation nicht einfach einerseits Glycerin und Fettsäuren, anderer-

## Über partielle Verseifung von Ölen und Fetten.<sup>1)</sup>

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

So altbekannt und vielbearbeitet auch das Problem der Verseifung der Öle und Fette — allgemeiner gesprochen: der Triglyceride — mittels alkoholischer Alkalilauge ist, so sind wir über den näheren Verlauf

<sup>2)</sup> S. Journ. f. Landwirthschaft 1896, 179 bis 180, wo über die Resultate von Counciller sowie über solche aus meinem Laboratorium berichtet worden ist.

<sup>3)</sup> Wenn die Gährung nicht wie bei der Spiritusbereitung nur 3 bis 4 Tage dauert, sondern einige Wochen, kann auch mit Hefe eine gewisse Zersetzung der Pentosen stattfinden, wie Versuche von Cross und Bevan (über furfurolgebende Stoffe) sowie Versuche, welche Cand. Schöne in meinem Laboratorium angestellt hat, gezeigt haben, doch bildet sich hierbei stets recht wenig Alkohol.

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung war bereits im Druck, als die interessante Arbeit Fahrions (d. Z. 1898, 267) erschien, an deren Schluss der Verf. ähnliche Versuche verspricht und sich vorbehält, wie die hier beschriebenen es sind. Die dort gestellten Fragen sind daher grossenteils schon durch die vorliegende Arbeit beantwortet worden.

<sup>2)</sup> Versuche in ähnlicher Richtung hat schon Thum (d. Z. 1890, 482) unternommen, der zwar nicht die partielle Verseifung, wohl aber eine partielle Absättigung der Fettsäuren näher studirte.

<sup>3)</sup> d. Z. 1895, 721; 1896, 221, 423; 1897, 366, 398.