Ueber das Glycerin, seine Geschichte, Bereitung, Prüfung und Anwendung.

An den Verein für Gewerbeleiß in Berlin abgelieferte Con-
currenzarbeit

von Apotheker Blass in Felsberg.

Mit Zustimmung des Herrn Verfassers im Auszug gegeben

von A. Burgemeister,
Assistent am chem. pharmac. Institut zu Jena.

Geschichtliches.

Das Glycerin oder Scheel'sche Süß (auch Oelsüß, Oelzucker, Lipyloxydhydrat, Glycerylalkohol, Glyceryloxydhydrat etc. genannt) steht mit der Seife in nächster Beziehung. So lange wie diese bekannt ist, wurde Glycerin abgeschieden, ohne jedoch eine weitere Beachtung zu erlangen. Durch Erkenntniss der Fette wurde zwar der Verseifungsprocess rationeller betrieben, die Producte blieben aber dieselben, und hätte das Glycerin auf dieselbe Weise wie heute aus der Mutterlauge der Seife- und Stearinfabriken gewonnen werden können, wenn man dieselbe früher weiter untersucht hätte. Die erste klare Einsicht über die Fette und den Verseifungsprocess verdanken wir den umsichtigen Untersuchungen von Scheele und Chevreul.

Scheele bemerkte 1779, als er Fette mit Bleioxyd kochte und das entstandene Bleipflaster mit Wasser durchknetete, einen im Wasser gelösten eigenthümlichen Körper, welcher weder alkalisch noch sauer reagirte und den er seines süßsen Geschmacks wegen „Oelsüß“ nannte. Wegen der wenig hervorragenden Eigenschaften wurde dieser neue Körper kaum von den Chemikern beachtet. Die späteren Untersuchungen von Chevreul über die Fette bewiesen erst, dass das Oelsüß ein beständiges Product der Verseifung sei, und dass man die natürlichen Fette als Salze zu betrachten habe, d. h. als Verbindungen einer oder mehrer Fettsäuren mit wasserfreiem Glycerin, welche durch Alkali in fettsaures Alkali (Seife) und Glycerin gespalten werden.

Obleich man hierdurch die Quellen der Glycerinbildung kannte, schreckte man doch vor den Schwierigkeiten der Reindarstellung aus den verdünnten unreinen Mutterlaugen zurück; die ersten dargestellten Sorten waren noch mit allen möglichen Unreinigkeiten behaftet.

Chevreul wies auf die Analogie der Fette und der zusammengesetzten Aetherarten hin. Berthelot entdeckte 1857 die Umwandlungsfähigkeit des Glycerins in eigentlichen Zucker und stellte viele Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren (künstliche Fette) dar, welche durch Alkalien wieder in fettsaure Alkalien und Glycerin zerlegt wurden, eine Bestätigung der Chevreul'schen Theorie über die Constitution der Fette. Pasteur wies nach, dass Glycerin ein constantes Product der geistigen Gährung sei.

Bereitung:

I. Nach Scheele kocht man Olivenöl unter Wasserzusatz mit Bleioxyd bis zur vollständigen Verseifung, zieht dann diese Seife — gewöhnlich Bleipflaster genannt — öfter mit heissem Wasser aus, entfernt durch Schwefelwasserstoffgas das gelöste Bleioxyd aus den Filtraten, dampft ein, und entfärbt das dabei braungewordene Glycerin mit Thierkohle. Ausbeute 4,5—5%. Der Geruch des Bleipflasters haftet aber hartnäckig an.

II. Riegel schlug vor, die Unterlaugen der Seifen mit Schwefelsäure zu neutralisiren, zum Syrup einzudampfen und mit Alkohol auszuziehen, den glycerinhaltigen Alkohol mit Thierkohle zu entfärben und zu verdunsten; wiederholte Behandlung mit Alkohol und Kohle liefert wasserhelles Glycerin. Wenig davon abweichend ist die Cap'sche Methode.

III. Rochleder leitete Chlorwasserstoffgas in Ricinusöl, schüttelte es mit Wasser und liess absetzen, die untere Schicht enthielt das noch mit Fettsäuren verunreinigte Glycerin, das durch Aether von denselben befreit wurde. Dieses Glycerin enthält stets etwas Chlorhydrin.

IV. Campbell Morfit verseifte Talg mit 15% Kalk unter Anwendung gespannter Wasserdämpfe, und entfernte

den im wässrigen Glycerin gelösten Kalk durch Kohlensäure. Von Mège-Mouriès wurde dieses Verfahren modificirt; die Fette wurden vor der Verseifung mit Eigelb, Eiweiss oder Seifenwasser in eine gleichmässige Emulsion gebracht und dann erst die Kalkmilch zugesetzt. — Pelouze machte ein Verfahren bekannt, nach welchem er die Fette bei 100° im papinianischen Topfe durch gewöhnliche Seife zersetzte. Die Kalkmenge wurde dadurch von 25 auf 5% herabgesetzt, der Process schneller ausführbar und das Glycerin als reineres Nebenproduct gewonnen.

V. Wilson liess in der Stearinkerzenfabrik von Price in London Wasserdämpfe von 250—300° C. bei 10—12 Atmosphären auf Palmöl wirken, welches dadurch zerlegt wurde in Glycerin und Fettsäuren, die beide überdestillirten; die untere Schicht des Destillats enthält das wässrige Glycerin. Bei dieser Operation muss die Temperatur constant bleiben und es darf kein Mangel an Wasserdämpfen eintreten, sonst bildet sich Acrolein. Das Glycerin wird erst über offenem Feuer, dann im Wasserbad bis zum spec. Gew. 1,24 = 94% wasserfreies Glycerin eingedampft. — Die Wasserdämpfe zersetzen bei 150—160° und den hohen Druck die neutralen Fette durch Aufnahme von Wasser in eine saure und eine sehr basische Seife, letztere wirkt auf eine neue Quantität Fett gleichsam wie freies Alkali, und so schreitet der Process fort, bis die Verseifung vollständig erfolgt ist.

Richard Tilghman in Philadelphia soll dieses Verfahren schon 1844 angewandt haben.

VI. Boiserole und Schauer zersetzten die Fette mit Schwefelsäure von 66° B. und Salpetersäure von 32° B. in einem 90' langen, im Zickzack gewundenen, durch Dampf geheizten Canal mit doppeltem Boden. Die erwärmten Fette kommen, indem sie langsam durch diesen Canal fliessen, mit den erwärmten Säuren zusammen; das Gemisch läuft durch den Canal und sammelt sich in einem Behälter, durch welchen ein Luftstrom getrieben wird. Ist auf diese Weise die Zersetzung der Fette vollständig bewirkt, so wird die Masse mit Wasser ausgewaschen und das Glycerin abgeschieden.

In den ölhaltigen Samen wird das Oel durch die beigemengten Eiweisskörper schon zerlegt, namentlich in den zerquetschten Samen. Werden Oelsamen frisch zerrieben und sogleich ausgepresst oder durch ein Lösungsmittel das Oel ausgezogen, so erhält man neutrales säurefreies Oel; werden dagegen die gequetschten Samen erst nach längerer Zeit ausgepresst, so erhält man ein saures Oel, welches je nach der Temperatur und der Dauer der Aufbewahrung wechselnde Mengen freien Glycerins und freie Fettsäuren enthält.

Zusammensetzung des Glycerins.

Die natürlichen Fette waren nach Chevreul's Erklärung Verbindungen der verschiedenen Fettsäuren, der Stearin-, Margarin- und Oleïnsäure mit Glycerin, welche durch Behandeln mit Alkalien oder Metalloxyden sich in der Weise zersetzen, dass das betreffende Metalloxyd mit den verschiedenen Säuren in Verbindung tritt und Glycerin sich als schwache Basis ausscheidet.

So viel die Annahme, dass Glycerin in den natürlichen Fetten fertig gebildet sei und bloss ausgeschieden werde, für sich hatte, zumal diese Behauptung noch dadurch unterstützt wurde, dass es aus seinen Verbindungen durch stärkere Basen ausgeschieden, und eine Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure entdeckt wurde; so fand sie doch darin keine Unterstützung, da man bereits aus einer Menge von Körpern ein und denselben Stoff durch eine ganz analoge Behandlung gewonnen hatte, ohne gerade auf einen gemeinschaftlichen Bestandtheil schliessen zu können. So geben z. B. viele Körper bei trockner Destillation: Essigsäure, ölbildendes Gas; andere beim Behandeln mit Salpetersäure oder Kali in erhöhter Temperatur Oxalsäure u. s. w., ohne dass man annehmen könnte, die Producte, wie Essigsäure, Oxalsäure, wären in den angewandten Stoffen fertig enthalten gewesen. Vergleicht man ausserdem die langsame Abscheidung des Glycerins und die hohe Temperatur, bei welcher die Zersetzung der Fette erst stattfindet, mit der leichten Zersetzbarkeit anderer Körper, von denen man weiss, dass sie in den Verbindungen,

aus welchen man sie abscheiden will, fertig gebildet vorkommen, so muss man einsehen, dass hier nicht eine einfache Zersetzung stattfindet, sondern ein neuer Körper gebildet wird. Wäre Glycerin eine schwache Basis, so würde es ohne Wärmeanwendung durch starke Basen, wie Kalk oder Bleioxyd, sofort ausgeschieden werden; da dies jedoch nicht der Fall ist, so musste man annehmen, dass auch hier, wie bei allen langsamen Zersetzungen, ein neuer Körper gebildet wird. Ich erinnere hierbei an die Gährung und die Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch basische Oxyde.

Da ferner Glycerin ein ganz indifferenter Stoff ist, mit dem aus Mangel an Verbindungen nicht einmal die Elementaranalyse angestellt werden konnte, so war die basische Natur desselben nicht länger zu behaupten, und selbst die von Pelouze dargestellte Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure konnte diese Theorie nicht weiter unterstützen.

Pelouze gab für das Glycerin die Formel $C^6H^7O^6$, Chevreul $C^6H^8O^6$.

Pelouze stellte später die Formel des Glycerins $= C^6H^7O^5, HO$, und des wasserfreien (Glycerinäther) $= C^6H^7O^5$ auf. Letztere wurde durch wiederholte Versuche, welche Playfair über Myristin und Stenhouse über Palmöl anstellten, abermals widerlegt, so dass Pelouze sich nochmals veranlasst sah, eine Analyse von völlig farblosem, bei $120-130^\circ$ getrockneten Glycerin vorzunehmen. Aus dem Mittel von 3 Analysen berechnete er die Formel $C^6H^8O^6$. Man betrachtete hiernach, nachdem festgestellt war, dass die Fettsäuren und das Glycerin, welche man bei der Verseifung irgend eines Fettes erhielt, stets 3 Atome Wasser mehr enthalten, als das angewandte Fett, das Glyceryloxyd $= C^6H^5O^3$ als eine dreisäurige Base. Nach dieser Ansicht sind die Fette ternäre organische Verbindungen, welche beim Behandeln mit unorganischen Oxyden zerlegt werden in fette Säure, gebunden an das betreffende Oxyd, und Glyceryloxyd, welches unter Aufnahme von 3 Atomen Wasser in Glyceryloxydhydrat oder Glycerin übergeht.

Eigenschaften:

Das Glycerin ist eine wasserhelle, öartige, geruchlose Flüssigkeit von angenehm süßem Geschmack. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, in Aether unlöslich. Es fühlt sich schlüpfrig an, verdunstet an der Luft nicht und zersetzt sich erst in hoher Temperatur; im concentrirten Zustand ist es als weisser Dampf ohne Zersetzung flüchtig, fängt aber hierbei leicht Feuer, brennt mit heller Flamme und hinterlässt eine schwerverbrennliche Kohle. In starker Hitze, besonders wenn es mit Wasser verdünnt ist, tritt eine theilweise Zersetzung unter Verlust von $4\text{H}_2\text{O}$ ein, unter Bildung von Acrolein, dessen Dampf die Augen heftig reizt.

Bei -40° wird es gummiartig, ohne zu krystallisiren. — Hellbraunes Glycerin, welches in Fässern von je 8 Ctr. Gehalt aus Deutschland bezogen war, war bei seiner Ankunft in London zur fast weissen Krystallmasse mit wenig dunkler Mutterlauge erstarrt. Die Krystallmasse glich dem Candiszucker mit aufsitzenden, anscheinend octaedrischen Krystallen von Erbsengrösse, glänzend, lichtbrechend, hart und zwischen den Zähnen knirschend. Sie schmolz in kleinen Mengen rasch zu flüssigem Glycerin, welches bei -18° nicht wieder erstarrte, aber ein mehrer Ctr. wiegender Block schmolz im warmen Raume erst nach Tagen völlig, wobei die Temperatur auf $7^\circ,2$ stehen blieb.

Lebende Gewebe werden durch Glycerin schlüpfrig und geschmeidig, ohne fettig zu werden. Es wird weder für sich, noch in seinen Lösungen ranzig und geht niemals spontan in Gährung über; mit Hefe liefert es bei $20-30^\circ$ neben Ameisensäure und Essigsäure viel Propionsäure.

Mit Kalihydrat erhitzt, liefert Glycerin neben Wasserstoff ameisensaures und essigsaures Kali:

Gleiche Zersetzung erleidet es durch Braunstein und Schwefelsäure. Casein und Kreide bewirken bei 40° eine Zersetzung des Glycerins in Alkohol und etwas Buttersäure. — Glycerin löst arsenige Säure leicht auf und wird dickflüssig, beim Kochen mit Wasser wird die arsenige Säure wieder ausgeschieden.

Prüfung:

Glycerin kann Chlorcalcium, Chlornatrium, Gyps, Bleioxyd u. s. w. enthalten, die Nachweisung dieser Verunreinigungen geschieht ohne Schwierigkeiten durch die bekannten Reagentien.

Nicht so einfach ist es, betrügerischer Weise zugesetzten Zucker zu constatiren. Da das Glycerin optisch unwirksam ist, kann man die Art sowohl, als auch die Quantität des zugemischten Zuckers mit Hülfe des Polarisationsapparates nachweisen. In Ermangelung eines solchen kann man sich der Schwefelsäure und der Kalilauge bedienen; erstere verkohlt den Zucker, schwärzt also das verfälschte Glycerin; mit Traubenzucker vermisches Glycerin färbt sich beim Kochen mit Kalilauge braun, nach Cap und Corrow soll diese Probe sogar sehr empfindlich sein.

Glycerin kommt auch ameisensäure- und oxalsäurehaltig vor, es erzeugt dann bei längerem äusserlichen Gebrauch Pusteln auf der Haut; nach Hager erkennt man ein solches an der Gasentwicklung, die nach dem Vermischen mit gleichem Volum concentrirter Schwefelsäure eintritt.

Aus ranzigen Fetten dargestelltes Glycerin enthält nicht geringe Mengen Buttersäure; beim Erwärmen mit Alkohol und conc. Schwefelsäure wird dieselbe an dem Geruch nach Ananas erkannt. Zur Entfernung derselben digerirt man das Glycerin mit Thierkohle; aus der Kohle kann man durch Weingeist den buttersauren Kalk gewinnen und zur Darstellung von reiner Buttersäure oder von Butteräther verwerthen.

Gegen Veilchensaft und Lackmus soll das Glycerin indifferent sein, beim Vermischen mit gleichem Volum Alkohol, der 0,01% Schwefelsäure enthält, klar bleiben, eine Trübung würde auf Kalk deuten; beim Vermischen mit 2 Volumen Aetheralkohol würde etwaiger Zucker als schwere Schicht unter der leichten Lösung sich abscheiden.

Anwendung des Glycerins:

a) Im praktischen Leben:

Zum Conserviren von Früchten, Gemüse, Fleisch u. s. w., zum Ausziehen feiner Gerüche aus Blumen, die durch Destillation zerstört werden; in der Mikroskopie zur Darstellung von Präparaten und zum Durchsichtigmachen von Geweben. Zum Füllen der Gasuhren, weil Glycerin nicht gefriert; eine Mischung von 1 Th. mit 3 Th. Wasser genügt für diesen Zweck schon. Als Schmiermittel für feine Maschinen. Beim Bleichen der Leinwand mit Aetzkalken soll durch einen Zusatz von Glycerin die Zerstörung der Pflanzenfaser gemildert werden; auf 60 Th. Aetznatron, 30 Th. kohlenensaures Natron und 15 Th. Glycerin. In der Mousselinweberei zur Bereitung einer Schlichte aus 15 Th. Glycerin, 5 Th. Dextrin, 7 Th. schwefelsaurer Thonerde und 30 Th. Wasser. Als Zusatz zu Leimen und Kitten, um dieselben geschmeidig und plastisch zu erhalten. In der Weinverbesserung als Ersatz des Zuckers; in der Färberei; zur Darstellung von transparenten Seifen.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Glycerin zur Darstellung des Nitroglycerins (Glonoins), das von Sobrero zuerst dargestellt wurde. Es ist zu betrachten als Glycerin, in dem 3H durch 3NO⁴ ersetzt sind (richtiger als 3fach salpetersaures Glycerin):

ist schwachgelb, geruchlos, von 1,6 spec. Gewicht, schmeckt süß; in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser; durch Schlag explodirt es heftig. Es wird dargestellt durch Eintröpfeln von Glycerin in eine durch Eis gekühlte Mischung

von Schwefelsäure und Salpetersäure. Nobel wandte es zuerst 1864 als Sprengmittel an. (Nobel's Sprengöl, Dynamit).

b) In der Pharmacie, Medicin und Chirurgie.

Als Lösungsmittel für Salze, Extracte u. s. w., worüber Cap, Garot und Abl eine grössere Tabelle zusammengestellt haben; als Zusatz zum Collodium, auf 100 Th. dess. 2 Th. Glycerin; zu Pillenmassen und Salben u. s. w.

Ueber die innerliche Anwendung des Glycerins sind die Ansichten der Aerzte noch sehr getheilt, und wird ihm ein therapeutischer Werth von manchen Seiten ganz abgesprochen.

Als äusserliches Mittel ist die Verwendung eine bedeutendere, so z. B. gegen Schwerhörigkeit, gegen die verschiedensten Hautkrankheiten in mannigfachen Formen, als Excipiens in Form von Glycerinsalbe für Augensalben.

Zur Aufbewahrung anatomischer Präparate dürfte es in vielen Fällen dem Weingeiste vorzuziehen sein.

Ferner wird es zur Bereitung haltbaren Schwefelwasserstoffwassers empfohlen, Lepage giebt hierzu eine Vorschrift. Ein exacter Chemiker wird wohl nie zu solchen Künsteleien seine Zuflucht nehmen.

Verbindungen und Zersetzungen des Glycerins.

Das Glycerin verbindet sich nicht allein mit den Säuren zu gepaarten Säuren, sondern auch zu neutralen Verbindungen, den Glyceriden; in den mit Glycerin gepaarten Säuren ist 1 Aequ. Glycerin mit 2 oder 3 Aequ. Säure, unter Abscheidung von 2 Aequ. Wasser verbunden. In den neutralen Verbindungen der einbasischen Säuren mit Glycerin verbindet sich entweder 1 Aequ. Glycerin mit 1 Aequ. Säure unter Abscheidung von 2 Aequ. Wasser,

oder 1 Aequ. Glycerin mit 2 Aequ. Säure — 4 HO,

oder 1 „ „ „ 3 „ „ — 6 HO.

So z. B. die Essigsäure:

Berthelot stellte, um zu beweisen, dass das Glycerin ein 3atomiger Alkohol sei, Verbindungen dar, in denen 1 Aequ. Glycerin mit 2 oder 3 Aequ. verschiedener Säuren gebunden war, und bewies dadurch die Zusammensetzung des Glycerins, indem zur vollständigen Sättigung von 1 Aequ. Glycerin 3 Aequ. irgend einer einbasischen Säure gehören, und dass dabei beide je 3 Aequ. Wasser verlieren.

Von den sog. gepaarten Säuren kennt man die

alle sehr unbeständig.

Die Verbindungen des Glycerins mit den Säureradicalen der Reihe $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^4$, die sogen. Glyceride, haben alle analoge Zusammensetzung und werden meistens dargestellt durch Einwirkung von Glycerin auf diese Säuren bei höherer Temperatur im verschlossenen Raum. So sind z. B. die Verbindungen des Radicals der Buttersäure mit dem Glycerin:

In derselben Weise findet die Verbindung statt mit der Baldriansäure, Benzoësäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Oel-säure u. s. w.; die mit den 3 letzteren Säuren sind künstliche Fette und fette Oele.

Ausserdem können 2 Wasserstoff im Glycerin durch das 2 werthige Radical der Bernsteinsäure, der 3. Wasserstoff durch das 1 werthige Radical der Benzoësäure ersetzt sein und bilden dann das Benzosuccinin:

Oder es sind alle 3 Wasserstoff durch das 3 werthige Radical der Citronensäure ersetzt.

Zu den Glyceriden gehören auch die neutralen Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Glycerin, die durch directe Einwirkung der Säuren auf dasselbe entstehen. Z. B.

Beim Behandeln mit Kalilauge geht das Dichlorhydrin in Epichlorhydrin über

Analoge Verbindungen existiren mit Brom und Schwefel, auch können gemischte Verbindungen vorkommen, wie z. B.

Den Polyäthylenalkoholen ähnlich kann man auch Polyglycerylalkohole darstellen, z. B.

Wie die gewöhnlichen Alkohole durch Verlust von 2 Aequ. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aequ. Sauerstoff in eine Säure übergehen, so wird auch das Glycerin unter diesen Bedingungen in Glycerinsäure übergeführt.

Aethylalkohol.

Essigsäure.

Propylenalkohol,

Milchsäure.

= Propylglykol.

Glycerin.

Glycerinsäure.

Döbereiner stellte letztere dar durch Oxydation des Glycerins mit Platinmohr, Debus durch Oxydation dess. mit Salpetersäure. Sie bildet nur eine Reihe von Salzen, ist also einbasisch.

Nach Beilstein geht Glycerin, mit seinem doppelten Gewicht Jodphosphor erhitzt, unter Entweichen von Jodwasserstoff in Jodpropionsäure

über, welche mit Metallen unbeständige Salze giebt und sich beim Kochen unter Abscheiden von Jodmetall in Hydracrylsäure zersetzt.

Wird Glycerin vorsichtig mit gleichem Gewicht Jodphosphor destillirt, so erhält man als Destillat Jodallyl, neben Propylengas. Das Jodallyl $\text{C}^6\text{H}^5\text{J}$ ist mit dem Jodpropyl isomer, und lässt sich durch Kochen mit einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung in ätherisches Knoblauchöl überführen

Jodallyl.

Knoblauchöl.

Durch Behandeln des Jodallyls mit einer weingeistigen Schwefelcyankaliumlösung erhält man ätherisches Senföl

Berthelot und Wurtz stellten das Glycerin auf synthetischem Wege dar, indem sie Jodallyl $\text{C}^6\text{H}^5\text{J}$ durch Einwirkung von Brom in Tribromallyl $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}^3$ verwandelten, dieses mit essigsaurem Silberoxyd erhitzten und so auf längerem Wege neben Bromsilber Triacetin erhielten, welches sie durch Kochen mit Barytwasser in Glycerin und essigsauren Baryt umwandelten. Das angewandte Tribromallyl ist isomer mit dem Tribromhydrin $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}^3$; die Bildung des Glycerins muss in diesem Falle einer Aenderung im Molekularzustand des Tribromallyls, hervorgerufen durch die Affinität des Broms zum Silber, zugeschrieben werden. Wurtz vergleicht die Umwandlung des einatomigen Jodallyls in 3atomiges Bromallyl mit der Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd:

Mischt man Oxalsäure mit Glycerin, so tritt beim Erhitzen eine gleichmässige Zersetzung derselben in Ameisensäure und Kohlensäure ein, ohne dass das Glycerin verändert wird. —

Ueber Opodeldoc.

Von Dr. H. Ludwig, a. Prof. in Jena.

Die neue österreichische Pharmacopöe gibt für Lini-mentum saponato-camphoratum, das kampferhaltige Seifenliniment, Balsamum Opodeldoc, die Vorschrift: Venetianische Seife 40 Grm., weisse gemeine Seife 80 Grm., Weingeist von 70 Procent 500 Grm., werden durch gelindes Erwärmen gelöst und der