

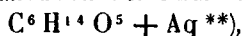
Ueber Glycerin;

von

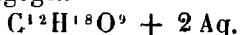
Jahn,

Medicinal-Assessor und Apotheker in Meiningen.

Diese im reinsten und concentrirtesten Zustande einen Syrup von 1,25—1,27 spec. Gew. darstellende Substanz welche in neuerer Zeit von England aus, mit etwas Wasser verdünnt auf Baumwolle getropft oder unmittelbar eingetröpfelt, gegen Taubheit empfohlen wurde *), ist von Scheele entdeckt und nach ihm Scheele'sches Süss, auch Oelzucker genannt worden, und steht sowohl nach ihrem Geschmack, wie nach ihrer chemischen Zusammensetzung, den übrigen Zuckerarten nahe. Das Glycerin hat nämlich nach Liebig's Handbuch der Pharmacie die Formel:



der Rohrzucker dagegen



Es ist nach Pelouze ein Bestandtheil der Fette und fetten Oele, die von demselben als salzartige Verbindungen von Glycerin mit Fettsäure betrachtet werden, während es von andern Chemikern, z. B. Chevreul, mehr als ein Product der Verseifung angesehen wird, und es beträgt auch nicht mehr als 8—15 Procent des angewendeten Fettes.

Es findet sich nach Ausscheidung der Seife in der alkalischen Mutterlauge, aus welcher dasselbe durch genaue Sättigung mit Schwefelsäure etc., Verdampfung zur Syrupsdicke und Behandlung mit Alkohol in welchem sich das Glycerin löst, gewonnen werden kann. Auch kann dasselbe in einfacherer Weise als Nebenproduct bei Bereitung des Bleipflasters erhalten werden, wo es sich in

*) Im pharm. Centralblatt, No. 37 von 1849 (nach Pharm. Journ. and Transact. Vol. IX. p. 32—34) findet sich davon eine sehr kurze Anzeige.

**) Vergl. auch dies. Archiv, Bd. 47. p. 64.

dem zur Darstellung des Pflasters verwendeten Wasser findet.

In Folge einer ärztlichen Verordnung, die dieses Mittel von dem spec. Gewichte von 4,2 vorschrieb, habe ich es aus einer eben frisch nach der Preuss. Pharmacopöe bereiteten Quantität von $40\frac{1}{2}$ Pfd. p. c. *Empl. litharg. simplex* dargestellt *). Das fertige Pflaster wurde mit seinem gleichen Gewichte Wasser eine halbe Stunde lang unter beständigem Umrühren ausgekocht, das nach dem Erkalten über dem Pflaster stehende Wasser abgegossen und diese Procedur drei Mal wiederholt, da das Wasser von der dritten Auskochung immer noch süß schmeckte. Die süsse, etwas trübe Flüssigkeit wurde bis zu 6 Pfd. abgedampft und darauf Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet, was eine sehr starke Fällung von Schwefelblei verursachte. Es ergibt sich hieraus, dass das Glycerin, ebenso wie der Rohrzucker, wie dies in den chemischen Lehrbüchern zu finden ist, bei der Digestion Bleioxyd aufnimmt, und also in solcher Hinsicht die Rolle einer Säure spielt, während es sich im Gegensatz hiermit, wie Pelouze fand, auch mit Schwefelsäure verbindet und mit derselben eine eigenthümliche, mit Kalk ein krystallisirtes Salz bildende Säure, die Glycerinschwefelsäure, darstellt.

Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit sah wasserklar aus, färbte sich aber beim Verdampfen bis zur dünnen Syrupsconsistenz bräunlich. Ich fügte deshalb etwas Wasser und gereinigte Thierkohle hinzu; die nach einiger Zeit wieder abfiltrirte Flüssigkeit sah nur noch wenig gefärbt aus, allein sie nahm bis zu dem spec. Gew. von 1,23 eingeengt, doch wieder eine gelbliche Farbe an.

*) Ich glaube auf meine Anmerkung zu der Abhandlung von Döbereiner über eine chemische Metamorphose des Glycerins in dies. Archiv, Bd. 34. p. 262 hinweisen zu dürfen. Es ist darin zur Darstellung des Glycerins aus Bleiglättepflaster aufgefordert, zugleich aber auch daran erinnert worden, dass durch gänzliche Entfernung des Glycerins aus dem Pflaster kein makellooses Präparat erhalten werden dürfte.

Es wurden aus dem oben angegebenen Quantum von Pflaster nur 7 Unzen und 2 Drachmen Glycerin, was 4,3 Procent entspricht, erhalten. Ich wurde indessen beim nachherigen Ausrollen des in solcher Weise behandelten Pflasters gewahr, dass dasselbe von Glycerin noch nicht ganz erschöpft war, denn das in den Zwischenräumen desselben eingeschlossene Wasser zeigte noch immer einen ziemlich süssen Geschmack. Es wird aber auch immer schwer sein, die Pflastermasse völlig zu erschöpfen; denn während des Kochens mengt sie sich zwar ziemlich gut mit dem Wasser und schwimmt auf demselben, beim Erkalten wird sie aber schwerer und sinkt in demselben unter, schliesst hierbei aber stets eine grosse Menge von Wasser in sich ein.

Das in solcher Weise gewonnene Glycerin schmeckte sehr süss, wie Zuckersyrup, hatte aber nebenbei etwas Geschmack und Geruch nach Bleipflaster. Ich suchte es davon durch nochmalige Vermischung mit Wasser und Digestion mit Thierkohle, welcher ich noch etwas frisch-geglühte Holzkohle zusetzte, zu befreien. Es gelang dies auch dem Anschein nach, die abfiltrirte Glycerinflüssigkeit sah wasserhell aus und es war kein Pflastergeruch mehr an ihr zu bemerken. Allein wieder zu dem spec. Gew. von 1,21 verdampft, hatte sie sich wiederholt gelblich gefärbt, und an der noch heissen Flüssigkeit war der eigenthümliche Geruch, wenn auch in schwächerem Grade aufs neue zu erkennen. Es wird deshalb schwer halten, das Glycerin auf diesem Wege völlig geruch- und farblos zu erlangen.

Ich habe dieses Glycerin einigen Versuchen unterworfen und die Angaben über seine Eigenschaften und sein chemisches Verhalten meist bestätigt gefunden. Es mischt sich selbst mit Alkohol von 0,90 spec. Gew. noch klar, in Aether ist es dagegen unlöslich. Wie die weissen Dämpfe und deren Geruch beweisen, verflüchtigt sich beim Erhitzen desselben im Platinlöffel ein Theil Glycerin unzersetzt, es fängt hierbei leicht Feuer und brennt mit hel-

ler Flamme, aber es entwickelt nicht während des Erhitzens den Geruch des gewöhnlichen Zuckers und hinterlässt ziemlich viel einer schwer verbrennlichen Kohle. Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Wasser, erhitzt, entwickeln sich stechend sauer riechende Dämpfe, die zu Tropfen verdichtet und mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, aus letzterem metallisches Silber fallen; es wird also in solcher Weise in Ameisensäure verwandelt. Mit Salpetersäure von 1.20 erhitzt, wallt die Mischung auf, und vom Feuer genommen, dauert das Aufkochen freiwillig noch eine Viertelstunde lang fort, aber die dann noch eine Zeitlang weiter erhitzte und mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit wird von Chlorcalcium nur sehr schwach getrübt, woraus hervorgeht, dass, wie dies die Lehrbücher angehen, die Verwandlung dieser zuckerähnlichen Substanz in Oxalsäure nur sehr langsam gelingt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, scheidet sich Kupferoxydhydrat mit anfangs blauer, später grüner Farbe ab; aber es konnte keine gleichzeitige Ausscheidung von metallischem Kupfer beobachtet werden, wie in Liebig's Handbuch der Pharmacie dies angegeben wird. (In Gmelin's Handbuch der Chemie, 3te Auflage, findet sich über das Verhalten des Glycerins gegen schwefelsaures Kupferoxyd eine doppelsinnige Angabe. Es heisst hier wörtlich nach A. Vogel: »Mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, fällt es wenig Kupferoxydul; aus schwefelsaurem Kupferoxyd fällt es metallisches Kupfer«. In Berzelius' Lehrbuch findet sich darüber nichts.) Gewöhnlicher Zucker wirkt auf das schwefelsaure Kupferoxyd viel schneller reducirend, die Mischung von beiden färbt sich, besonders von den Rändern des Kochgefässes aus, in kurzer Zeit von ausgeschiedenem Kupferoxydul braun, und zuletzt wird die ganze Flüssigkeit, indem sie sich aufbläht und verdickt, schwarzbraun; auch geschieht dies schon bei einer Temperatur, bei welcher der Zucker noch keineswegs von selbst zerstört wird. — Mit Jod und Brom mischte sich mein Glycerin, wie es scheint in jedem Ver-

hältniss; die Ausscheidung eines öligen Körpers beim Erwärmen oder Verdünnen der Mischung wurde nicht bemerkt, doch habe ich vielleicht von Brom noch nicht die hinlängliche Menge hinzugefügt.

Gegen Schwefelsäure verhält sich dasselbe ebenfalls anders als der gewöhnliche Zucker. Während nämlich *Syrupus Sacchari* mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure vermischt und erwärmt, schon nach kurzer Zeit braun, zuletzt schwarz wird und sich Kohle daraus ausscheidet, färbt sich das in gleicher Weise behandelte Glycerin bis zum andern Tage nur wenig und erst nach dreitägigem Stehen in einer Temperatur von 400° Celsius wurde es nach und nach etwas gebräunt, aber es scheidet sich keine Spur von Kohle daraus ab, sondern es entstanden nach Verlauf von circa 6 Tagen etwas grössere säulenförmige oder prismatische und kleinere nadelförmige Krystalle in der syrupähnlichen Flüssigkeit, über welche ich noch einige Worte mittheilen will. Die grösseren Krystalle sahen braungefärbt aus und es lagerten mehrere neben einander, so dass sie abgestossen wie halbzerstörte Holzspänchen erschienen; die kleineren nadelförmigen Krystalle dagegen waren ungefärbt und erwiesen sich als Gypskrystalle. Bei weiterer Prüfung erkannte ich auch jene grösseren braungefärbten als Gyps, der mit einem durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glycerin entstandenen, in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Essigsäure und Actzkali unlöslichen Körper, der aber im Feuer leicht zerstört wurde, überzogen war. Mein Glycerin war sonach etwas kalkhaltig und dieser Kalk kann nicht anders in dasselbe gelangt sein, als durch das Quellwasser, welches sowohl zur Pflasterbereitung, als wie zur Aufnahme des Glycerins aus dem Pflaster verwendet worden war. Es giebt uns diese Beobachtung den Fingerzeig, dass zur Erlangung eines auch von dieser Beimischung freien Glycerins die Anwendung von destillirtem Wasser nöthig ist, indem sich auch in solcher Beziehung das Glycerin dem Zucker ähnlich verhält, der bekanntlich mit

Kalkerde eine chemische Verbindung eingeht. Ich konnte mir hiernach auch zwei Erscheinungen erklären, die ich noch zugleich erwähnen will, nämlich dass sich dieses Glycerin zwar ziemlich klar mit Aetzkalilauge und Alkohol mischt, dass aber in beiden Mischungen nach einigen Augenblicken kleine Flöckchen sichtbar werden, die jedenfalls nur diesem Gehalte an Kalkerde zuzuschreiben sein werden.

Mit Bierhefe vermischt geht das Glycerin nicht in Gährung; das Ferment setzt sich aus der mit der hinlänglichen Menge von Wasser verdünnten Mischung, ohne dass nur irgend eine Gasentwicklung entsteht, in kurzer Zeit wieder ab, und dieses Verhalten, so wie das oben beschriebene des Glycerins gegen Kupfervitriol und gegen Schwefelsäure ist besonders geeignet, dasselbe zu charakterisiren und von einer ihm etwa substituirtten concentrirten Zuckerauflösung schnell zu unterscheiden.

In der Preisliste der chemischen Fabrik von Hrn. Trommsdorff in Erfurt ist die Unze Glycerin zu 45 Sgr. das Pfund zu 6 Thlr. 45 Sgr. angesetzt, und ich glaube nicht dass dieser Preis zu hoch ist, so lange es aus dem Bleipflaster und also immer nur in kleinen Quantitäten dargestellt wird. Es kann hier zwar als Nebenproduct gewonnen werden, allein man hat mehrere Tage damit zu thun, um eine irgend beträchtliche Menge von Pflaster in solcher Weise zu bearbeiten; denn zu dem jedesmaligen Schmelzen und Kochen und Wiedererkaltenlassen ist Zeit erforderlich, die von dem Laboranten doch immer in Anschlag gebracht werden muss.

Wahrscheinlich wird man, wenn sich die Heilkraft dieses Mittels bestätigt, die Mutterlauge nach Abscheidung der Seife mit mehr Vortheil zu dessen Darstellung in Arbeit nehmen können, indem von der letzteren stets beliebig grosse Quantitäten zu Gebote stehen. Ich möchte es indessen bezweifeln, dass man das Glycerin viel billiger daraus wird darstellen können; denn diese Methode erscheint noch umständlicher, und sie wird auch manche nicht

gerade voraussichtliche Manipulation erfordern, um das Präparat aus der in mehrfacher Weise der Verunreinigung ausgesetzten Seifenmutterlauge von hinlänglicher Reinheit zu erlangen.

Ob das Mittel, welches seit einigen Wochen in dem vorliegenden Falle in Gebrauch genommen ist, bis jetzt eine günstige Wirkung geäußert hat, darüber habe ich nichts Genaueres gehört, eben so wenig, bei welcher Gattung von Taubheit es besonders nützlich sein mag. Seine Heilkraft beruht vielleicht auf einer fortwährenden Anfeuchtung oder Feuchterhaltung gewisser Organe des Gehörganges; denn das Glycerin erhält sich immer flüssig und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur nie aus, wie (nach Berzelius' Lehrbuch) schon Chevreul fand, dass zwei Monate Zeit nöthig waren, um es im luftleeren Raume über Schwefelsäure von dem specifischen Gewichte von 1,252 bis zu dem von 1,27 zu bringen, und selbst in diesem letzteren Zustande enthielt es noch etwas (wenn auch nur chemisch gebundenes) Wasser.

Ueber Darstellung des Glycerins, vergl. auch Dr. Riegel, in dies. Archiv. Bd. 67. p. 499. Die Red.

