

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 17.

Über Glycerin.

Von

J. Schenkel.

Das Glycerin, ursprünglich „Ölsüss“ genannt, hat mehr als ein halbes Jahrhundert nach seiner Entdeckung durch Scheele 1779 unbeachtet geschlummert.

Selbst nachdem Chevreul i. J. 1823 erkannt hatte, dass Glycerin ein beständiges Product der Verseifung der Fette war, demnach also in ganz bedeutenden Mengen aus den Abfallproducten der Stearinkerzen- und Seifenfabrikation gewonnen werden konnte, bedurfte es doch noch sehr langer Zeit, bevor die Bedeutung des Glycerins erkannt und seine Darstellung und Reinigung fabrikmässig betrieben wurde.

Zunächst befassten sich die Stearinfabriken mit der Darstellung des rohen, syrupartigen, gelb bis bräunlich erscheinenden rohen Glycerins, die es an chemische Fabriken lieferten, in denen es zuerst durch Filtration über Knochenkohle und später durch Destillation mit überhitztem Dampf gereinigt wurde. Wirkliche Bedeutung erlangte das Glycerin erst zu Anfang der 60er Jahre, wo sich demselben immer weitere Verwendungsarten und dadurch neue Absatzgebiete in der gesamten civilisirten Welt erschlossen.

Bis Mitte der 70er Jahre fand das reine Glycerin unter andern auch vielfache Verwendung zu Genusszwecken, vorzugsweise als Zusatz zu Wein und Bier.

Das Nahrungsmittelgesetz vom Jahre 1879 verbot den Zusatz von Glycerin zu Wein und Bier, weil das Glycerin für gesundheitsschädlich erklärt wurde; obwohl mit Unrecht, denn geringe Mengen Glycerin befinden sich in jedem natürlichen Wein und im Bier, was durch Pasteur, der es als ein ständiges Product der weingeistigen Gährung erkannte, bereits i. J. 1858 nachgewiesen wurde. Durch den Zusatz des künstlich gewonnenen Glycerins sollte nur ergänzt werden, was dem Wein in ungünstigen Jahren von Natur, dem Bier durch eine fehlerhafte Würze fehlte.

Trotzdem inzwischen längst die Unschädlichkeit des Glycerins nachgewiesen ist, wird

das Verbot des Zusatzes desselben zu Getränken ferner aufrecht erhalten, unter dem Vorwande, dass zu diesem Zwecke ein mit Ameisen- und Oxalsäure verunreinigtes Glycerin verwendet würde. Ein derart verunreinigtes Glycerin ist heutzutage aber im Handel nirgends aufzutreiben! Dieses ameisen- und oxalsäure Märchen stammt aus längst verflossener Zeit, ehe die Destillation des Glycerins allgemein in den deutschen Glycerinfabriken eingeführt war.

Ausser zu medicinischen Zwecken, äusserlich für Haut- und Ohrenkrankheiten, bei Verbrennungen, als Zusatz zu Salben und Pomaden, innerlich als Versüssungs- und Lösungsmittel für manche Arzneistoffe, findet das Glycerin in vielen Gewerben Anwendung und zwar: in der Seifen- und der Parfümeriefabrikation, in der Textilindustrie (Färberei und Druckerei), in der Gerberei u. s. w.; ferner zur Fabrikation von Buchdruckerwalzenmasse; von Kautabak, zur Füllung von Gasuhren und hydraulischen Maschinen; zur Fabrikation von Bunt- und Pergamentpapier u. s. w.

Den hervorragendsten Platz unter allen Verwendungsarten für Glycerin nimmt unstreitig die Nitroglycerin- bez. Dynamitfabrikation ein.

Das i. J. 1847 von Sobrero entdeckte Nitroglycerin erhielt erst seine Bedeutung, als es i. J. 1861 Alfred Nobel zu Sprengzwecken empfahl und dasselbe als Nobel's Patent-Sprengöl in den Handel brachte.

Die grosse Explosionsgefahr, welche nicht allein mit der Darstellung, sondern auch mit der ganzen Handhabung des Sprengöls verbunden war, drängte den Erfinder zu immer weiteren Versuchen, dasselbe gefahrloser zu machen, bis auch diese Aufgabe durch die Erfindung des Dynamits und der Sprenggelatine schliesslich glänzend gelöst wurde. Von da ab begann der Triumphzug dieses wichtigen Sprengmaterials durch die ganze Welt.

Die Sprengung der gewaltigsten Felsmassen, welche sich dem Weltverkehr zu Wasser und zu Lande in allen Theilen der Erde hemmend in den Weg legten und die vor der Erfindung des Dynamits selbst den intelligentesten und weitblickendsten Fach-

leuten als Unmöglichkeit erschien, sie zeigte sich plötzlich ausführbar und gab Veranlassung zu den grossartigsten Arbeiten der Ingenieurkunst.

Ich erwähne hier nur den Bau des Suez- und des Panamakanals, des Hafens von Fiume, des Gotthardtunnels, die Sprengung des berühmten Hellgeat-Felsens im Hafen von New-York und in neuester Zeit die Sprengung der unter dem Namen „das eiserne Thor“ bekannten Flussenge und Stromschnellen der Donau an der ungar.-rumänischen und serbischen Grenze.

Rechnet man den laufenden Bedarf hinzu für Bergwerke, Steinbrüche und Kriegszwecke, so kann man sich ungefähr einen Begriff davon machen, wo die von Jahr zu Jahr immer massenhafter fabricirten Mengen Dynamit bleiben.

Die Zunahme des Bedarfs an Dynamit geht aus folgenden Zahlen hervor. Es wurden fabricirt:

1868 etwa	290 Ctr.	Dynamit
1870 -	8500 -	-
1873 -	41000 -	-
1874 -	62000 -	-
1876 -	100000 -	-

Die Menge für 1886 wurde auf wenigstens 200000 Ctr. (10 000 t) geschätzt.

In Folge dieses bedeutenden Bedarfs steigerte sich naturgemäss die Nachfrage und damit auch der Preis des Glycerins, so dass man schliesslich der Gewinnung desselben aus den Seifenunterlaugen, die bei dem früheren niedrigen Preisstande des Rohglycerins nicht lohnend war, grössere Aufmerksamkeit schenkte.

Diese Art der Darstellung des Rohglycerins nahm besonders die grossartig entwickelte Seifenindustrie Frankreichs und Englands mit Erfolg in die Hand. Es wird jetzt schon mehr als die Hälfte alles Glycerins aus Seifenunterlauge gewonnen und man kann wohl annehmen, dass das an den Markt gebrachte Dynamitglycerin ausschliesslich seinen Ursprung der Seifenunterlauge verdankt.

Seit Jahren ist die Aufmerksamkeit der Seifenfabrikanten auf den grossen Verlust bei dem heutigen Fabrikationsverfahren hingelenkt worden, der dadurch entsteht, dass das im Fett enthaltene Glycerin trotz seines hohen Werthes (12 bis 15 Proc. des Fettpreises) grösstentheils verloren geht. Es sind 2 Wege versucht, diese Verluste zu vermeiden:

1. die Spaltung der Fette vor der Verseifung;
2. die Wiedergewinnung des Glycerins aus den Unterlaugen.

Bis jetzt ist die Spaltung der Fette nur im Grosse im sog. Autoclaven unter hohem Dampfdruck in Gegenwart von Kalk u. dgl. möglich gewesen und führte zu keinem sehr günstigen Erfolg, theils weil die Spaltungsproducte bei der hohen Temperatur, die der Vorgang erfordert, eine theilweise Zersetzung erleiden, theils weil auch die Farbe und Güte der aus den abgespaltenen Fettsäuren dargestellten Seifemanches zu wünschen übrig liess.

Hauptsächlich aber liegt in den sehr theuren und gefährlichen Apparaten und der schwierigen Handhabung derselben ein grosses Hinderniss für die allgemeine Einführung dieses Verfahrens; den kleineren Seifenfabrikanten, welche verhältnissmässig nur kleine Mengen Fett verarbeiten, ist die Anschaffung dieser Apparate eine Unmöglichkeit.

Die Wiedergewinnung des Glycerins aus den Seifenunterlaugen, durch Eindampfen und Ausscheiden der Salze u. s. w. hat noch grössere Schattenseiten als das erst genannte Verfahren. Durch das Eindampfen der Unterlaugen gewinnt man nur einen Theil des darin enthaltenen Glycerins; ein beträchtlicher Theil desselben bleibt in der Seife stecken und ebenso in den beim Eindampfen ausgeschiedenen Salzen. Ausserdem geht beim wiederholten Aussalzen und Schleifen der Kernseifen und bei der Fabrikation der Leim- und Schmierseifen das Glycerin ganz verloren.

Zum Neutralisiren des überschüssigen Alkalis ist eine äquivalente Menge von Säure nöthig, welche die Sache ebenfalls sehr vertheuert. Durch die Gegenwart der vielen Salze wird die Eindampfung theuer und schwierig und schliesslich ist das so erhaltene Rohglycerin (mit etwa 80 Proc. wasserfreiem Glycerin) sehr unrein durch Salze, Schwefel- und Arsenverbindungen, welche die Destillation ausserordentlich erschweren und ein völlig chemisch reines Glycerin nicht daraus gewinnen lassen.

Wir sehen also, dass beide Verfahren ihre grossen Schattenseiten haben.

Nach französischen Berichten soll in neuester Zeit ein gutes und practisches Verfahren erfunden sein, welches es dem Seifenfabrikanten ermöglicht, dem Fette die ganze Menge des darin enthaltenen Glycerins (10 bis 12 Proc.) in fast reinem Zustande zu entziehen und zwar in sehr billigen und einfachen Apparaten. Es würde damit eine völlige Umwälzung der ganzen Fett- und Seifenindustrie statthaben. Ich hoffe demnächst Weiteres über dieses vorläufig geheim gehaltene Verfahren berichten zu können.

Zur Herstellung des chemisch reinen Glycerins zu pharmaceutischen Zwecken bedient man sich wohl ausschliesslich des sogenannten Saponifications-Rohglycerins der Stearinfabriken.

Die verschärften Ansprüche des neuen Arzneibuches für das Deutsche Reich an das chemisch reine Glycerin, namentlich soweit sie die Probe mit der ammoniakalischen Silberlösung betreffen, zwingen besonders zur sorgfältigen Auswahl des Rohmaterials und zur vorsichtigsten Destillation.

Der Zweck dieser übertrieben scharfen Probe des neuen deutschen Arzneibuches ist übrigens Niemandem recht klar. Das A. B. f. d. d. R. schreibt wörtlich vor:

„1 cc Glycerin werde mit 1 cc Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit alsdann 3 Tropfen Silbernitratlösung zugegeben. Innerhalb 5 Minuten darf in dieser Mischung weder eine Färbung, noch eine Ausscheidung stattfinden.“

Zunächst entsteht die Frage, was bezweckt diese Prüfungsvorschrift? Es sollen offenbar durch diese Probe reducirende Stoffe ausgeschlossen werden; welchen Stoffen die verbotene Färbung oder Reduction zuzuschreiben sei, wird verschwiegen und des Räthsel's Lösung ist dem Scharfsinn aller Betheiligten überlassen. Auch heute, also nach Verfluss eines halben Jahres seit Bekanntmachung der neuen Vorschrift, sind wir, trotzdem inzwischen Ströme von Tinte über dieses Thema geflossen sind, nicht klüger geworden als zuvor.

Die zweite sich sofort aufdrängende Frage ist die: Bei welcher Temperatur „siedet“ ein Gemisch von Glycerin und Ammoniakflüssigkeit; wo ist da die Grenze? Schon unter 50° entwickelt die Mischung von Glycerin und Ammoniak Gasblasen, während der Siedepunkt des Glycerins bei 290° liegt.

Die dritte Frage betrifft nothwendiger Weise die Art der Erhitzung; soll die Mischung auf der offenen Flamme des Bunsenbrenners oder der Spirituslampe oder im Wasserbade erhitzt werden? Wie soll eine Überhitzung der Wände des Reagensrohres bei der geringen Menge von 2 cc Flüssigkeit auf freier Flamme vermieden werden?

Diese Unklarheiten und Ungenauigkeiten der Prüfungsvorschrift des deutschen Arzneibuches III gaben und geben heute noch täglich Veranlassung zu Beanstandungen seitens der Drogisten und Apotheker. Trotz der sorgfältigsten Ausführung obiger Prüfungsvorschrift ist es bis heute noch Niemand gelungen, ein Glycerin darzustellen, das alle

Proben aushält. Man hat gefunden, dass ein geringer Zusatz von raffinirtem Glycerin oder von Fettsäuren oder auch Gelatine-lösung die Reduction der ammoniakalischen Silberlösung im destillirten Glycerin verhindert. Wenn man die Prüfung in der Hitze nicht ganz fallen lassen will, so möge man sich mit dem Erwärmen im Wasserbade auf 50° begnügen.

Das Reichsgesundheitsamt ist augenblicklich mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt, nachdem die meisten deutschen Glycerinfabrikanten um Richtigstellung des betr. Verfahrens im Interesse aller Betheiligten gebeten hatten.

Als Handelsartikel hat sich das Glycerin einen hervorragenden Platz im Weltmarkt erobert. Die Gesamt-Gewinnung von Rohglycerin beträgt gegenwärtig rund 40000t; daran sind betheiligte:

	a) aus der Stearinfabrikation	b) aus der Seifenfabrikation
Frankreich mit	6000 t	3500 t
Deutschland mit	3000	2000
Vereinigte Staaten N.-A. mit	3000	3000
Niederlande mit	2000	—
Österreich mit	2000	—
Russland mit	2000	—
Belgien mit	1800	—
Italien mit	1800	—
England mit	1200	5500
Spanien mit	1500	—
Schweden u. Norwegen mit	350	—
Schweiz mit	300	—
Argentinien mit	300	—
Australien mit	300	—
Portugal mit	200	—
Rumänien mit	150	—
Griechenland mit	100	—
zusammen	26000	zus. 14000

Der Hauptbörsenplatz für Glycerin war von jeher und ist noch heute Paris, wo die Lebensadern des ganzen Geschäftes zusammenlaufen.

Es sind in Rohglycerin Speculationen der verwegesten Art, mit mehr oder weniger Geschick; mit ebenso grossen Erfolgen wie Misserfolgen unternommen, die ihren Ausgangspunkt immer in Paris hatten und zum Theil von einzelnen, zum Theil von einer Vereinigung von Handelshäusern geleitet wurden.

Die bedeutenden Preisunterschiede, die für Rohglycerin in dem Zeitraum von 1864 bis 1891 zum Theil bestanden und sich zwischen 35 Fr. und 205 Fr. für 100 k bewegten, wären ohne die waghalsigen Speculationen an der Pariser Börse in dem Umfange wohl kaum möglich gewesen, denn wenn auch wohl durch Preisschwankungen der Fette und durch vermehrten oder verminderten Verbrauch des Glycerins gewisse Preisbewegungen hervorgerufen werden muss-

ten, so hätten dieselben ohne die Speculation doch nie so erheblich werden können. Es sind Jahre dagewesen, in denen sich die gesammten europäischen Gewinnungen von Rohglycerin, mit wenigen Ausnahmen, in einer Hand bez. in den Händen der vereinigten Speculanten befanden, die dann die Preise, wenigstens für einen gewissen Zeitraum, nach Gefallen bestimmen konnten.

Indessen kann, wenn der Bogen zu straff gespannt wird, ein Rückschlag nicht ausbleiben, so kam es auch im Glycerin-geschäft. Als i. J. 1881 der Preis des Rohglycerins künstlich bis auf 205 Fr. getrieben war und dem angemessen chemisch reines Glycerin im Grosshandel 225 bis 230 M. kostete, da liess der Verbrauch plötzlich ganz bedeutend nach. Für eine Menge von Gewerben liess die Anwendung von Glycerin keinen Nutzen mehr und man griff zu billigeren Ersatzstoffen (Melasse, Stärke- und Rübenzucker u. dgl.). Dazu kam ferner, dass die Stearinfabriken, durch die hohen Preise verlockt, ihre Glyceringewinnung auf das höchste Maass steigerten und dass die Glycerine aus Seifenunterlaugen in ungeahnten Mengen an den Markt gebracht wurden.

Es war unmöglich, solche Massen auf die Dauer unterzubringen und nun kam der Rückschlag. Mitte 1882 fiel der Preis auf 120 Fr.; es gelang noch einmal, denselben Anfang 1883 auf 133 Fr. zu bringen; Ende desselben Jahres war er auf 100 Fr. angekommen, erholte sich auf 110 Fr., fiel dann aber auf 50 Fr. und bewegte sich in den Jahren 1884 bis Ende 1886, auf- und abwärtsgehend zwischen 50 und 65 Fr. Anfang 1887 stieg der Preis wieder auf 140 Fr. — fiel Mitte desselben Jahres auf 120 Fr. und Mitte 1888 wieder auf 75 Fr. Die Speculation hatte auch in dieser Zeit immer die Hand dazwischen und liess es zu einer Beständigkeit im Markt nicht kommen. Bis heute findet ein fortwährendes Auf- und Niedergehen der Preise zwischen 50 und 100 Fr. statt.

Für die Glycerinraffinerien ist das Verhältniss ein sehr unerquickliches, zumal sich die Ursachen dieser fortwährenden Schwankungen jeder Berechnung entziehen. Das ohnehin schon sehr ungünstige Verhältniss der Preise für reines Glycerin gegenüber denen der Rohwaare wird dadurch keineswegs gebessert und lässt den Verdienst der Glycerinfabriken zum Theil mehr als fraglich erscheinen, umsomehr, als deren Zahl für die vorhandenen Bedürfnisse überreichlich bemessen ist.

Ausserdem wird auch im Auslande

(Frankreich, Holland, Österreich, in letzterer Zeit auch in Russland) viel reines Glycerin dargestellt, welches in Deutschland angesichts der bestehenden Zollfreiheit sofort Eingang findet, wenn Seitens der binnenländischen Fabrikanten die Preise nicht immer auf das bescheidenste Maass beschränkt bleiben.

Braunschweig, Ende Juli 1891.

Über die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols.

Von

C. Häussermann.

Im Laufe der letzten Jahre ist das (gewöhnliche) α -Trinitrotoluol auf Grund seiner hierfür geeignet erscheinenden Zusammensetzung wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden¹⁾.

Da die Herstellung dieses Nitrokohlenwasserstoffes nicht wie diejenige des Trinitrobenzols mit bis jetzt im Grossbetrieb unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist, sondern vielmehr nach einer in einer späteren Notiz mitzuthellenden Abänderung des von P. Hepp²⁾ angegebenen Verfahrens verhältnissmässig leicht ausführbar und durchaus ungefährlich ist, so steht der Einführung desselben in die Sprengtechnik vom fabrikatorischen Standpunkte aus nichts im Wege, und dürfte deshalb eine kurze Mittheilung über seine explosiven Eigenschaften nicht unwillkommen sein.

Bekanntlich genügt die blossе Fähigkeit eines Körpers, sich unter Umständen momentan oder in einer sehr kurzen Zeitspanne durch die ganze Masse hindurch unter bedeutender Wärmeentwicklung zu zersetzen und hierbei in gasförmige Producte zu zerfallen, den Anforderungen, welche man in der Praxis an einen Sprengstoff stellen muss, auch dann noch nicht, wenn die Herbeiführung der Zerlegung bewirkenden Umstände vollständig in der Willkür des Experimentirenden liegt.

Abgesehen davon, dass der bei der Explosion frei werdende Gasdruck eine gewisse Grösse erreichen muss, als deren Maassstab

¹⁾ D.R.P. No. 56946 vom 17. December 1889. P.A.A. 2756 vom 27. Juli 1891. D.R.P. No. 44041 vom 29. März 1887. D.R.P. No. 12122 vom 3. Juni 1880.

²⁾ Annal. Chem. 215, 364.