

## 210. Carl Neuberg und Elsa Reinfurth: Die milchsauren Alkalien als Glycerin-Ersatz. (Per- und Perka-Glycerin.)

[Aus der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für experimentelle Therapie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 12. August 1920.)

Außer zur Erzeugung von Sprengstoffen findet das Glycerin für andere Zwecke einen ausgedehnten technischen Gebrauch, so für die Herstellung plastischer Massen, als Gleit-, Appretur- und Schlichtemittel, als Kühlflüssigkeit, als Solvens für Kochbäder, zur Konservierung anatomischer Präparate und ärztlicher Instrumente, als geschmeidig machender Zusatz zu Tabak, sowie für mannigfache pharmazeutische Zubereitungen usw. Diese vielseitige Benutzung verdankt das Glycerin hauptsächlich seiner Dickflüssigkeit und Zähigkeit, seiner Hygroskopizität nebst seinem neutralen Charakter. Fast alle die genannten Verwendungsarten haben auch im vergangenen Weltkriege eine bedeutende Rolle gespielt.

Als nun im Jahre 1915 die Ausdehnung des Krieges auf mehrere Jahre wahrscheinlich geworden war, blieben den Sachverständigen die Schwierigkeiten einer hinreichenden Versorgung der Mittelmächte mit Glycerin nicht verborgen. Denn der Rohstoffmangel betraf gerade in empfindlicher Weise das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins, die tierischen und pflanzlichen Fette, an deren Aufbau es zu rund 10—11% beteiligt ist. Bei der industriellen Gewinnung von Seife und Kerzen aus solchen Fetten und Ölen, die zum Genuß nicht tauglich sind, fällt das Glycerin bekanntermaßen als Nebenprodukt ab. Da Deutschland seinen Bedarf an Fettkörpern im Frieden nicht im entferntesten aus eigener Produktion hat decken können, so ist es bald zu jenen bekannten Einschränkungen des Fettverbrauchs für die Zwecke der Ernährung wie für technische Verwendungen gekommen. Die sehr erhebliche Verminderung der Stearinkerzen- und Seifen-Fabrikation ließ immer weniger Glycerin auf den Markt gelangen.

Daher war die Schaffung eines geeigneten Glycerin-Ersatzstoffes eine Aufgabe von nicht gegenstandsloser Bedeutung für die Landesverteidigung. Obgleich die Erschließung neuer Quellen echten Glycerins — nach den unabhängig voneinander ausgeführten Arbeiten von Neuberg, Färber und Reinfurth<sup>1)</sup> einerseits, von Connstein und Lüdecke<sup>2)</sup> andererseits — durch willkürliche Ein-

<sup>1)</sup> C. Neuberg und E. Färber, Bio. Z. 78, 238 [1916] C. Neuberg und E. Reinfurth, ebendas. 89, 365 und 92, 234 [1918].

<sup>2)</sup> W. Connstein und K. Lüdecke, B. 52, 1385 [1919].

griffe in den Vorgang der Zuckerspaltung durch Hefe gelang und von den beiden letztgenannten in beträchtlichem Umfange der Sprengstoffindustrie nutzbar gemacht wurde, ist die Gewinnung eines wohlfeilen Ersatzes nicht unwichtig gewesen. Denn das Ausgangsmaterial für das Gärungsglycerin bildete der Zucker, an dem gleichfalls kein Überfluß bei uns herrschte, und die in der Praxis erzielten Glycerin-Ausbeuten beliefen sich nach den neuerdings bekannt gewordenen Angaben nur auf rund  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  vom Gewichte des Zuckers.

Unsere langjährige Beschäftigung mit Gärungsfragen hatte uns nun die Kenntnis von Stoffen vermittelt, die in vielen physikalischen Eigenschaften eine so weitgehende Ähnlichkeit mit dem Glycerin aufweisen, daß sie wohl geeignet erschienen, letzteres für verschiedene Zwecke zu ersetzen. Es sind dies die Alkalisalze der Gärungs-Milchsäure, insbesondere das Natrium- und Kalium-lactat.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen stellen beide Salze zähflüssige, farblose, nicht unangenehm salzig schmeckende Substanzen dar von großer Beständigkeit gegen Temperaturerhöhungen und hygroskopischem Charakter; da sie nur im Zustande höchster Reinheit krystallisieren, bilden sie gemeinhin stark übersättigte Lösungen, die in jedem Verhältnis mit Wasser sowie mit Alkohol mischbar sind. Da sie sich außerdem als ungiftig und als ebenso reizlos wie echtes Glycerin erwiesen haben, stand ihrem Gebrauch für technische, kosmetische und medizinische Zwecke nichts im Wege.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Benutzung milchsaurer Salze ist nun besonders darin gelegen, daß ihre Darstellung, selbst wenn man vom Zucker ausgeht, eine unvergleichlich bessere Verwertung des Grundstoffes ermöglicht als seine Verarbeitung auf Gärungsglycerin. Die Vergärung von Zucker auf Milchsäure ist nämlich zu 95 und mehr Prozent möglich. Hinzu kommt, daß bei der weiteren Überführung der Milchsäure in ihr Natrium- bzw. Kaliumsalz eine bedeutende Gewichtszunahme lediglich durch Verwendung von einfachen, anorganischen Verbindungen, wie Soda und Pottasche, erzielt wird. Selbstverständlich können an Stelle des Zuckers Abfallstärke, verzuckertes Holz, Kastanienmehl oder dergl. als Ausgangsmaterialien dienen. Demgemäß war auch vom Standpunkte der Volksernährung die Heranziehung der Lactate geboten. Ihr Gebrauch gestaltete sich vielfach auch sonst sparsamer (siehe unten).

Bei der Heeresverwaltung bestand ein großer Bedarf an einem glycerin-ähnlichen Stoff, bei dem nicht die chemische Natur, sondern die physikalischen Eigenschaften ausschlaggebend waren, z. B. für die Zwecke der Bremsung bei den Rohrrücklauf-Geschützen, für

die Kühlung von Maschinengewehren und für die Wärmeökonomie der Feldküchen. Für diese und einige weniger wichtige Aufgaben kam es auf ein gewisses Maß von Viskosität an sowie auf die Fähigkeit, erst bei niedriger Temperatur zu gefrieren und bei höheren Wärmegraden zu sieden. Daneben war natürlich eine weitgehende Indifferenz gegen alle Materialien erforderlich, die mit der Flüssigkeit in Berührung gelangten, wie Metallgegenstände und Lederteile; diesen Ansprüchen leisten die Lactate als Salze einer starken Säure Genüge, wenn bei der Herstellung ein Gehalt an Lactid beseitigt war.

Nachdem unsere einschlägigen Versuche in der chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für experimentelle Therapie die Anwendbarkeit der milchsauren Alkalien für die gedachten Zwecke gezeigt hatten, wurde das Material den zuständigen militärischen Behörden übergeben, welche die Weiterleitung an die in Frage kommenden Dienststellen besorgten, so an die Artillerie-Prüfungskommission, die Gewehr-Prüfungskommission, das Militär-Versuchsamtsamt und die in »Wumba« und Kriegskemikalien-Aktiengesellschaft zusammengefaßten Organisationen. Diese Stellen haben sich alsdann gleichfalls von der Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Glycerin-Ersatzmittel überzeugt. In einem vom Präsidium der Artillerie-Prüfungskommission an das Kriegsministerium erstatteten Gutachten wurde beantragt, das bisherige Friedensglycerin bei den Rücklaufbremsen und Luftvorholern aller Geschütze der Feld- und Fußartillerie durch die 45-proz. Lösung von milchsaurem Natrium zu ersetzen. Durch verschiedene Verfügungen des Kriegsministeriums erfolgte die Einführung für die deutschen Geschütze der Feld- und Fußartillerie sowie für die Minenwerfer. Für diese Zwecke ist das Material bis zur letzten Kampfhandlung im Betrieb gewesen. Auch für Marinegeschütze sowie Feldküchen haben die Lactate Verwendung gefunden. Bei den Heeren der mit Deutschland verbündeten Staaten hat man sich dann gleichfalls dieser Stoffe bedient. Um an den der Truppe geläufigen Namen Glycerin anzuknüpfen, erhielt das milchsaure Natrium die Benennung Per-Glycerin, das milchsaure Kalium die Bezeichnung Perka-Glycerin. Mitteilungen über die sich hinter diesen Namen verbergenden Stoffe waren früher von der Zensur untersagt.

Wie vorhin angeführt ist, war die Benutzung von Per- und Perka-Glycerin aus mehreren Gründen wirtschaftlicher als die von Glycerin. Während zum Beispiel zur Erzielung der Bremswirkung bei den Geschützen eine etwa 65-proz. Glycerinlösung erforderlich war, erreichte man den gleichen Effekt mit einer 45-proz. Lösung von Per-Glycerin. Ebenso kam man bei der Verwendung des Perka-Glycerins

als Kühlflüssigkeit mit viel geringeren Konzentrationen des Ersatzstoffes aus. Es hängt dies mit der abweichenden chemischen Natur zusammen. Wesentlich war auch der erheblich niedrigere Preis der Ersatzstoffe. So stellte sich 1 kg Bremsflüssigkeit aus echtem Glycerin, d. h. 65-proz. Glycerin, im Kriege auf rund 10 Mk., während 1 kg des für diesen Zweck gleichwertigen Per-Glycerins (45-proz.) etwa 2 Mk. kostete. Zieht man in Betracht, daß der Bedarf an Brems- und Kühlflüssigkeit rund 9 Millionen kg der Ersatzmittel im Werte von 20 Millionen Mk. betragen hat, während das entsprechende Quantum echten Glycerins einen Aufwand von 90 Millionen Mk. erfordert hätte, so blieb eine Ersparnis für diese Verwendungsart von rund 70 Millionen Mk.<sup>1)</sup> Mag eine solche Summe auch im Augenblicke geringfügig erscheinen, so hat sie doch ihre Bedeutung gehabt und wird — hoffentlich — wieder einmal eine Rolle spielen. Abgesehen von der bloßen Preisfrage, kommt, wie erwähnt, hinzu, daß die Herstellung von Per- und Perka-Glycerin vom volkswirtschaftlichen, insbesondere vom ernährungsphysiologischen Standpunkte aus mit dem kleinsten Verbrauch an Grundstoffen einherging.

Von den übrigen Verwendungen<sup>2)</sup>, die Per- und Perka-Glycerin gefunden haben, sei nur noch der ausgedehnten Benutzung für medizinische und kosmetische Zwecke gedacht. Von Exz. Emil Fischer, dem heimgegangenen Vorsitzenden des Glycerin-Ausschusses, wurde eine Prüfung an verschiedenen Universitätskliniken in die Wege geleitet; günstig äußerten sich die zweite Klinik für innere Medizin in Berlin (Charité), die dermatologische Klinik in Breslau sowie die Münchener Universitätsklinik<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach einem Bericht des Inspizienten des Artillerie-Geräts an das Kriegsministerium.

<sup>2)</sup> s. »Glycerin-Ersatz in der Keramik«, Keram. Rundschau 1916, Nr. 33.

<sup>3)</sup> Es liegt auch eine größere Reihe von Publikationen über die medizinische und pharmazeutische Verwendung des Perka-Glycerins vor, so von: A. Albu, Berlin. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 19; A. Bickel, Berlin. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 19; J. Boas, Dtsch. med. Wochenschr. 1916, Nr. 22; Dinkler und Schaumann, Pharmaz. Ztg. 1916, Nr. 64; M. Joseph, Berlin. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 18; L. Karczag, Wiener klin. Wochenschr. 1917, Nr. 28; Paul Mayer, Mediz. Klinik 1916, Nr. 34; Fr. Nagelschmidt, Therapie d. Gegenwart 1916, Nr. 5; J. Obstreich, Mediz. Klinik 1916, Nr. 35; Joh. Orth, Berlin. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 18; C. Posner, Berlin. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 21; Rapp, Münch. med. Wochenschr. 1916, S. 753 und 793; E. Saalfeld, Münch. med. Wochenschr. 1916, Nr. 22; P. Sommerfeld, Dtsch. med. Wochenschr. 1916, Nr. 35; A. Stephan, Apotheker-Ztg. 1916, S. 365; Berlin. klin. Wochenschr. 1916, S. 287; W. Wechselmann, Dtsch. med. Wochenschr. 1916, Nr. 17.

Darauf hingewiesen sei, daß für medizinische Zwecke das ganz reine Kaliumsalz (Perka-Glycerin) als wasserklare, helle Flüssigkeit im Gebrauch ist, während für technische Anwendungen ein hellgelbes, gelegentlich auch bräunliches Produkt von Na- und K-Lactat abgegeben wurde. Wo bei innerlicher Verwendung der salzige Geschmack stören könnte, wird er durch Saccharin-Zusatz korrigiert. — Für die Anlegung eines Teiles der deutschen kriegs-pathologischen Sammlungen hat das Perka-Glycerin Dienste geleistet, indem es bei der makroskopischen Konservierung der Organe in natürlichen Farben das Glycerin der Kaiserlingschen oder Pickschen Flüssigkeit ersetzen konnte und auch für die mikroskopische Technik sich als geeignet erwies. Im Zusammenhange hiermit sei bemerkt, daß Lactate organischer Basen, z. B. milchsaures Anilin und Pyridin, sich als recht brauchbare Farbstoff-Lösungsmittel erwiesen haben.

Die milchsauren Alkalien finden bereits in einer Mitteilung von H. Engelhardt und R. Madrell<sup>1)</sup> aus dem Liebigschen Laboratorium Erwähnung; sie sind von den genannten beiden Autoren durch Fällen der weingeistigen Lösungen mit Äther als schnell zerfließende Flocken erhalten worden. Seitdem scheinen die Alkali-lactate keine Bearbeitung mehr erfahren zu haben; jedenfalls sind die glycerin-ähnlichen Eigenschaften bei obiger Art der Darstellung der Beobachtung entgangen. Wie so häufig ist auch hier bei der Gewinnung im großen, die von der Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. zu Winkel a./Rh. in Gemeinschaft mit den Firmen Böhringer & Sohn in Niederengelheim, sowie Byk in Biebrich in mustergültiger Weise besorgt wurde, es möglich gewesen, die bisher für amorph gehaltenen Verbindungen krystallisiert zu gewinnen. So erstarrten allmählich beim Stehen im Eisschrank die 80-proz. Lösung von milchsaurem Kalium, sowie die 90-proz. von milchsaurem Natrium zu festen Krystallmassen. Da die zugrunde liegende Gärungsmilchsäure bekanntlich ein Gemisch von racemischer und optisch aktiver Form ist, so gelang es nicht, die beiden Salze mit konstantem Krystallwasser-Gehalt zu isolieren.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, auf welche die erwähnten vielfachen Verwendungen sich gründen, ergeben sich aus folgenden Tabellen und Kurven, die ohne weitere Erläuterungen verständlich sind.

<sup>1)</sup> A. 63, 116 [1847].

Spezifische Gewichte von Per- und Perka-Glycerin in verschiedenen Konzentrationen bei 15°.

Per-Glycerin	Perka-Glycerin
80-proz. = 1.432	80-proz. = 1.430
70 » = 1.372	70 » = 1.370
60 » = 1.320	60 » = 1.313
50 » = 1.266	50 » = 1.263
45 » = 1.240	45 » = 1.237
40 » = 1.212	40 » = 1.209
35 » = 1.179	35 » = 1.178
30 » = 1.155	30 » = 1.154

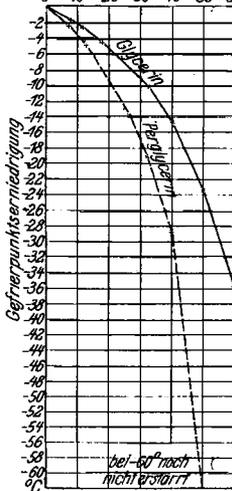
Gefrierpunkte von Per-Glycerin in verschiedenen Konzentrationen.

10-proz. =	- 3.6°
15 » =	- 6.0°
20 » =	- 9.4°
25 » =	- 12.8°
30 » =	- 17.4°
35 » =	- 23.0°
40 » =	- 29.0°
50 » =	bei - 60° noch nicht erstarrt

Kurve 1.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Per-Glycerin und Glycerin.

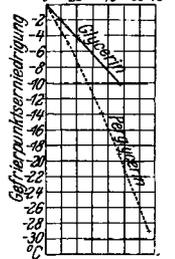
Gewichtsteile in 100 Teilen Lösung  
0 10 20 30 40 50 60



Kurve 2.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Per-Glycerin und Glycerin.

g auf 100g Wasser  
0 20 40 60 70



Vergleich der Gefrierpunkte von Per-Glycerin und Glycerin  
in äquimolekularen Konzentrationen.

Mol./Liter	Per-Glycerin	Glycerin
0.66	— 2.5 <sup>c</sup>	— 1.4 <sup>o</sup>
0.89	— 3.7 <sup>o</sup>	— 1.8 <sup>o</sup>
1.16	— 5.0 <sup>o</sup>	— 2.4 <sup>o</sup>
1.32	— 6.1 <sup>o</sup>	— 2.8 <sup>o</sup>
1.95	— 10.8 <sup>o</sup>	— 4.6 <sup>o</sup>
2.36	— 13.8 <sup>o</sup>	— 6.1 <sup>o</sup>
2.85	— 19.2 <sup>o</sup>	— 7.8 <sup>o</sup>
3.55	— 29.0 <sup>o</sup>	— 10.2 <sup>o</sup>

Siedepunkte des Per-Glycerins bei verschiedenen  
Konzentrationen.

Per-Glycerin 80-proz. = 125	bis 126 <sup>o</sup>
» 64 » = 115	» 116 <sup>o</sup>
» 56 » = 110	» 111 <sup>o</sup>
» 48 » = 108	» 109 <sup>o</sup>
» 40 » = 106	» 107 <sup>o</sup>
» 32 » = 104.5	» 105 <sup>o</sup>

Vergleich der hygroskopischen Eigenschaften von Per-  
Glycerin mit Glycerin.

Wasser-Aufnahme bzw. -Abgabe von Per-Glycerin und  
Glycerin bei 25<sup>o</sup> in verschiedenen Konzentrationen.

1. Per-Glycerin.

Nach	90-proz. Zunahme %	80-proz. Zunahme %	70-proz. Zunahme %	60-proz. Abnahme %	50-proz. Abnahme %	40-proz. Abnahme %
1 Tag	5.8	9.1	1.0	4.4	5.6	10.8
2 Tagen	10.7	15.2	1.8	6.3	9.2	18.9
4 »	19.2	23.9	2.7	7.9	12.8	28.5
5 »	22.7	26.6	3.9	7.2	17.8	32.7
6 »	25.6	27.5	3.6	8.9	20.3	35.0
8 »	30.8	28.5	2.9	11.5	23.7	38.0
9 »	32.3	27.8	2.2	12.6	25.4	39.8

2. Glycerin.

Nach	80-proz. Zunahme %	70-proz. Zunahme %	60-proz. Abnahme %	50-proz. Abnahme %	40-proz. Abnahme %
1 Tag	5.2	1.2	2.0	11.2	15.3
2 Tagen	7.7	1.7	6.9	17.7	26.0
4 »	8.6	1.3	10.6	25.7	40.7
5 »	8.3	1.9	13.3	28.7	44.9
6 »	6.7	Abnahme 1.2	15.9	30.7	46.9
8 »	5.2	2.8	18.6	33.2	48.7
9 »	3.6	4.0	20.6	34.0	49.8

## Die Viscosität des Per-Glycerins

bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen, ausgedrückt in Engler-Graden und dem Zähigkeitsfaktor, berechnet aus der Auslaufzeit.

E = Engler-Grad<sup>1)</sup>, Z = Zähigkeitsfaktor.

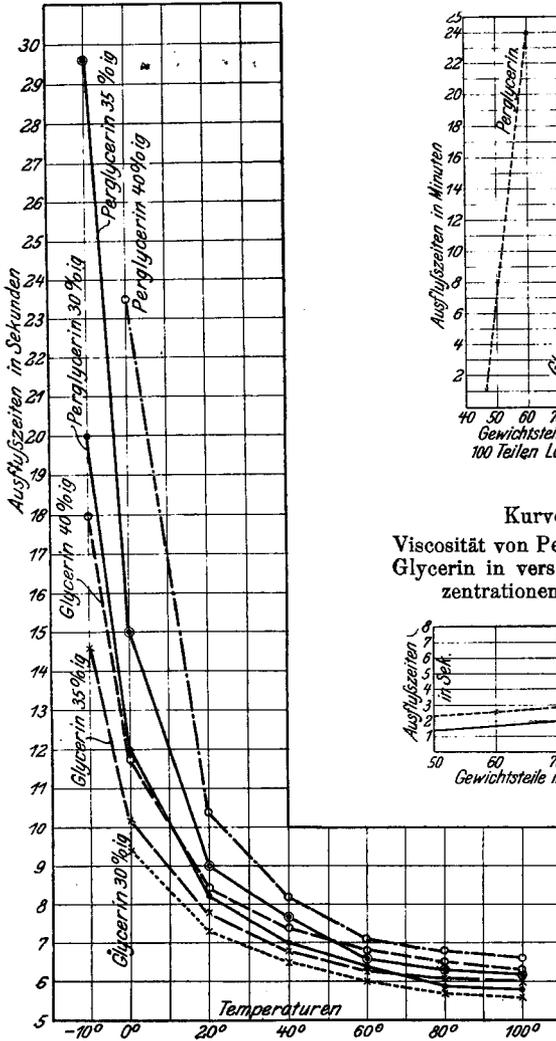
Temperatur	50-proz.	60-proz.	70-proz.	80-proz.
100°	E = 1.020 Z = 0.71	E = 1.123 Z = 1.45	E = 1.386 Z = 3.11	E = 2.492 Z = 8.54
80°	E = 1.079 Z = 1.14	E = 1.277 Z = 1.45	E = 1.728 Z = 4.99	E = 3.79 Z = 14.49
60°	E = 1.231 Z = 2.16	E = 1.594 Z = 4.27	E = 2.80 Z = 10.15	E = 13.91 Z = 56.42
40°	E = 1.733 Z = 5.04	E = 2.51 Z = 8.82	E = 7.72 Z = 31.09	E = 74.60 Z = 303.78
20°	E = 2.630 Z = 9.37	E = 8.010 Z = 32.32	E = 43.780 Z = 177.92	E = 959.78 Z = 3908.29
0°	E = 9.100 Z = 36.70	E = 49.900 Z = 203.20	— —	— —
-20°	E = 81.370 Z = 331.41	— —	— —	— —

Die Viscositätsverhältnisse ergeben sich am klarsten durch eine Gegenüberstellung dieser Eigenschaften von Per-Glycerin und Glycerin bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen; der Raumersparnis wegen seien hier von den zahlreich ausgeführten Bestimmungen nur einige Daten in graphischer Form (vgl. die Kurven tafeln 3—5 auf S. 1791) wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Der Engler-Grad E (Flüssigkeitsgrad nach Engler) ist die Auslaufzeit von 200 ccm der Flüssigkeit, dividiert durch die Auslaufzeit von 200 ccm Wasser bei 20°. Der Zähigkeitsfaktor Z errechnet sich aus dem Engler-Grad nach der empirischen Formel  $Z = 4.072 E - \frac{3.518}{E}$ ; vergl. Tabellen zum Englerschen Viscosimeter von Leo Ubbelohde, Leipzig, S. Hirzel, 1907.

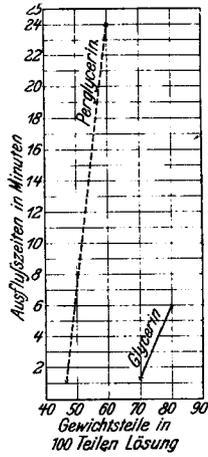
Kurve 3.

Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei 30-, 35- und 40-proz. Lösungen des Per-Glycerins und Glycerins.



Kurve 4.

Viscosität von Per-Glycerin und Glycerin in verschiedenen Konzentrationen bei -20°.



Kurve 5.

Viscosität von Per-Glycerin und Glycerin in verschiedenen Konzentrationen bei 100°.

