Schilling die Basis mit Silberoxyd verbindbar sein soll. Dies dürfte nicht der Fall sein, wenn dieselbe wirklich der Aethyläther des Glycocolls wäre. Vielleicht löst sich diese Schwierigkeit dadurch, dass die Lösung des Aethers nur als Lösungsmittel auf Silberoxyd wirkt, dass eine wahre Verbindung beider Körper nicht besteht.

Der Glycocolläther ist absolut isomer mit dem Aethylglycocoll, dem Aethylglycolamid und dem Aethoxacetamid. Es verhält sich zu dem Aethoxacetamid, wie Glycocoll zu Glycolamid.

Nach der entwickelten Betrachtungsweise dieser Substanz müsste die von G. v. Schilling mittelst Jodmethyl dargestellte Verbindung jodwasserstoffsaurer methylglycolamidsaurer Methyläther sein. Die von ihm versprochene Weiterführung seiner Versuche wird, so glaube ich, den Beweis liefern, dass meine Ansicht gegründet ist.

Halle, den 17. Mai 1864.

Ueber das Glycerin;

von

Dr. G. Graefe.

Das Glycerin hat eine praktische Bedeutung erlangt, es wird dasselbe in bedeutenden Mengen dargestellt und zu den mannigfaltigsten Zwecken sowohl in der Medicin, als auch in der Technik verwendet; es wird daher den geehrten Lesern des Archivs eine Zusammenstellung des Wissenswürdigsten über das Glycerin nicht uninteressant sein.

Kocht man eins der gewöhnlichen Fette oder fetten Oele mit einem ätzenden Alkali, oder mit dem Hydrat einer alkalischen Erde, mit Zinkoxyd oder mit Bleioxyd, so wird das Fett ohne Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff in eine oder mehrere Fettsäuren, die sich mit der angewandten Base zu Seife verbinden, und einen eigenthümlichen Körper, das Glycerin,

zerlegt. Bei diesem Process findet, wie aus der Vergleichung des Gewichtes der entstandenen Zersetzungsproducte mit dem des angewendeten Fettes hervorgeht, eine Gewichtszunahme statt, deren Grund in der Aufnahme von Wasser zu suchen ist. Die Fette sind, um sich das Wesen dieses Processes zu erklären, Salze, die den Aethyloxydsalzen ähnlich sind; man nennt sie Lipyloxydsalze, und sie bestehen aus einer oder mehreren Fettsäuren nebst einer gemeinschaftlichen organischen Base, Lipyloxyd $C^3H^2O^*$). Bei der Behandlung der Fette oder fetten Oele mit einem Alkali oder Metalloxyde wird das Lipyloxyd ausgeschieden, das als eine noch hypothetische Halidbasis, sobald es von seiner Säure getrennt ist, für sich nicht bestehen kann, sondern sofort Wasser aufnimmt und sich in Glycerin umwandelt, so dass bei der Verseifung der Fette aus 2 Aeq. Lipyloxyd durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasser sich 1 Aeq. Glycerin $C^6H^7O^5 + HO$, bildet. Nicht allein ätzende Alkalien bringen mit Fetten eine solche Umwandlung letzterer zu Stande, auch vermögen dies kohlensaure Alkalien, wenn nur die Behandlung derselben mit den Fetten lange genug fortgesetzt wird; dabei zerlegt sich das kohlensaure Alkali in doppelt-kohlensaures und freies Alkali, welches letztere die Verseifung bewirkt; bei fortgesetztem Kochen verliert das doppelt-kohlensaure Alkali 1 At. Kohlensäure, das dadurch entstandene einfach-kohlensaure Alkali zersetzt das Fett wie das freie Alkali.

Die Darstellung der Seife war schon den alten Römern und Deutschen bekannt; eine klare Einsicht über die Natur der Fette gewann durch seine Untersuchungen der berühmte Chemiker Chevreul, und der schwedische Chemiker Scheele, dessen Name heute noch einen guten Klang hat, entdeckte im Jahre 1779 das Glycerin.

*) Die Unhaltbarkeit der Lipythorie hat P. Duffy dargethan (vgl. Liebig-Kopp's Jahresbericht 1853, S. 511). Nach Berthelot verhält sich das Glycerin $C^6H^3,3OHO$ zum Alkohol C^4H^5O, HO , wie die dreibasische Phosphorsäure $3HO, PO^5$ zur einbasischen Salpetersäure HO, NO^5 . (Vergl. Liebig-Kopp's Jahresbericht 1855, S. 628.)
H. Ludwig.

Scheele fand, dass bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche, süsse Substanz ausgeschieden wurde, welche mit Salpetersäure Oxalsäure bildete, und die er Oelsüss nannte. Nach Rochleder wird Glycerin erzeugt, wenn Ricinusöl in absolutem Alkohol aufgelöst und in die Lösung trocknes salzsaures Gas geleitet wird; wird dann das Product mit Wasser behandelt, so löst sich darin das gebildete Glycerin auf, und kann durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether, in dem sich das Glycerin nicht löst, rein abgeschieden werden. Bei der geistigen Gährung bildet sich, wie Pasteur gezeigt hat, stets etwas Glycerin, indem dieses bei der Branntweinbrennerei in der Schlempe bleibt, bei der Wein- und Bierbereitung in Wein und Bier übergeht. Es zerfallen bei der geistigen Gährung 94—95 Proc. Zucker in Alkohol und Kohlensäure, der übrige Zucker in 3,2—3,6 Proc. Glycerin, in 0,6—0,7 Bernsteinsäure und einige andere Stoffe. Bei der Prüfung verschiedener Weinsorten fanden sich im Liter Wein 6—8 Grm. Glycerin. Um dem Wein die gewünschte Vollmundigkeit zu geben, eignet sich ein Glycerinzusatz am besten, dabei bildet sich nach Redtenbacher etwas Propion- und Butteressigsäure, die mit dem Alkohol des Weins einen aromatischen Aether giebt, der in manchen bouquetreichen Weinen, z. B. den ungarischen Seeweinen, nachgewiesen worden ist.

Was die Darstellung des Glycerins betrifft, so gewinnt man es entweder bei der Bleipflasterbereitung durch Abdampfen aus der wässerigen Flüssigkeit, nachdem man daraus durch Schwefelwasserstoff das Bleioxyd ausgeschieden hat, oder durch Sättigung der bei der gewöhnlichen Seifenbildung erhaltenen Mutterlauge mit Schwefelsäure, Versetzen mit kohlensaurem Baryt, Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol. Als Nebenproduct wird das Glycerin bei der Stearinfabrikation im Grossen gewonnen; man verdampft zu diesem Zwecke die von der Kalkseife abgeglichene braune Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz, erhitzt dann den Syrup, löst in der vierfachen

Menge Spiritus, filtrirt und destillirt den Weingeist ab, dann wird der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleioxyd digerirt, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, die noch gelbe Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und schliesslich das Wasser entfernt. Nach einer andern Methode behandelt man die Fette mit überhitztem Wasserdampf, wodurch sie unter Aufnahme von Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt werden; beide destilliren über, so dass in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten sich befinden, deren untere wässriges, ziemlich reines Glycerin ist, welches keine Spur Blei enthält und eine Stärke von 35° B. hat.

Schauer und Böisserole in England bereiten Glycerin nebst Fettsäuren, indem sie Schwefelsäure und Salpetersäure unter Luftabschluss in der Wärme auf Fette oder Oele einwirken lassen. Die Zersetzung geht in einem Apparate vor sich, der aus einem 90 Fuss langen, im Zickzack vertical niedergehenden, mit doppeltem Boden versehenen und durch Dampf geheizten Canal besteht. Die vorgewärmte Fettmasse fliesst langsam durch den Apparat, wobei die ebenfalls vorgewärmte Säure (SO^3 von 66° B. und NO^5 von 32—35° B.) durch Trichter zugegeben wird. Nachdem das Gemenge diesen Apparat passirt hat, gelangt es in einen Behälter, durch welchen ein Luftstrom getrieben wird, der die Zersetzung vollendet, worauf die Masse gewaschen und das Glycerin abgeschieden wird.

In reinem Zustande bildet das Glycerin eine wasserhelle, ölarartige Flüssigkeit von angenehmem süssen Geschmack; es ist geruchlos und wird bei -400°C . gummiartig, mit Wasser und Alkohol lässt es sich in allen Verhältnissen mischen, löst sich aber nicht in Aether, ätherischen Oelen und Fetten auf. Sein spec. Gewicht beträgt 1,28. Im concentrirten Zustande lässt es sich zum Theil überdestilliren, bei stärkerer Hitze aber zersetzt es sich unter Bildung von Acrolein, $\text{C}^6\text{H}^3\text{O} + \text{HO}$, dessen Dampf die Augen heftig reizt. Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Glycerins mit Hefe vermischt und

dieses Gemisch längere Zeit einer Wärme von 20—30° C. ausgesetzt, so bildet sich ohne Gasentwicklung Propionsäure, etwas Ameisensäure und Essigsäure. Wenn man dagegen Glycerin mit Wasser, Kreide und Casein bei 40° C. digerirt, so entsteht Weingeist und etwas Buttersäure. Ein heftig explodirender Körper, das Nitroglycerin, bildet sich, wenn Glycerin mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt wird. Bei plötzlicher Erhitzung über 100° C. explodirt das Nitroglycerin so heftig, dass ein einziger Tropfen einen heftigen Knall erzeugt.

Mit manchen Basen bildet das Glycerin lösliche Verbindungen; mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure saure Salze, welche sich den sauren Aethyloxysalzen analog mit Basen vereinigen.

Das Glycerin wird jetzt in bedeutenden Mengen in den Handel gebracht. Wenn es auch farblos ist, so kann es trotzdem immer noch mit Chlorcalcium und schwefelsaurem Kalk verunreinigt sein, häufig wird es mit Zucker verfälscht. Die Prüfung auf eine solche Verfälschung wäre mittelst des Polarisations-Apparates wohl auszuführen, da das Glycerin optisch unwirksam ist; doch sind gute Apparate sehr theure Instrumente. Um Glycerin auf Rohrzucker zu prüfen, setzt man demselben einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und dampft im Wasserbade ein; tritt nach Verdampfung des Wassers eine Schwärzung ein, so kann diese nur von Zucker herrühren. Zur Nachweisung des Traubenzuckers setzt man dem Glycerin $\frac{1}{3}$ seines Volumens Kalilauge zu und erhitzt zum Kochen; färbt sich die Flüssigkeit braun, so deutet dies auf die Anwesenheit von Traubenzucker, der sich noch dadurch nachweisen lässt, dass man Glycerin mit alkalisch weinsaurer Kupfervitriollösung erhitzt, wobei sich Kupferoxydul ausscheidet. Vielfache Anwendung findet das Glycerin in der Medicin und Chirurgie; so wurden in der Central-Apotheke der Pariser Hospitäler schon im Jahre 1861 1,435,000 Kilogr. verbraucht; bei mikroskopischen Untersuchungen leistet Glycerin gute Dienste,

indem die damit angefeuchteten Präparate frisch bleiben und fortgesetzte Beobachtungen gestatten.

Die Haare macht das Glycerin geschmeidig und glänzend und kann durch Wasser stets wieder entfernt werden. Da es geruchlos ist und nicht ranzig wird, auch Gerüche absorbiert, so kann es angewendet werden, um Blüthen von Jasmin, Reseda etc., deren Geruch durch Destillation zerstört wird, vollständig zu extrahiren.

Die Schinnen der Kopfhaut, eine eigenthümliche Kleienflechte, beseitigt das Glycerin vollständig, und extrahirt man das brennende Weichharz des spanischen Pfeffers, so erhält man eine Mischung, die die Haarzwiebeln zur Thätigkeit erregt, das Ausfallen der Haare verhindert, und nebenbei die Haare geschmeidig macht. Farbstoffe lösen sich in Glycerin auf, wie z. B. die Anilinfarbstoffe; auch die Indigoschwefelsäure zieht das Glycerin aus und giebt eine prachtvolle blaue Lösung, welche mit Safran ein schönes Grün giebt, das zum Färben von Liqueur benutzt werden kann.

Besonders eignet sich Glycerin zur Darstellung feiner Toilettseifen; es wird ein Gemenge von fein zertheilter Seife mit ungefähr gleichen Theilen Wasser und Alkohol im Wasserbade erhitzt und der ölartigen Seifenlösung, nachdem der Alkohol zum grössten Theil sich verflüchtigt hat oder abdestillirt worden ist, die entsprechende Menge Glycerin zugesetzt und langsam abgekühlt.

Zum Copiren der Briefe ist Glycerin insofern zu verwenden, dass man 1 Th. desselben mit 4 Th. Wasser mischt und damit das Copirpapier anfeuchtet, welches stets feucht bleibt, es fällt dadurch das gewöhnliche Anfeuchten mit Wasser weg. Andererseits kann das Glycerin auch zu Kleister, Cementen und Mörtel angewendet werden, um diese für den täglichen Gebrauch feucht zu erhalten.

Zur Aufbewahrung von Speisen und andern Gegenständen, die das Austrocknen nicht vertragen, soll Glycerin mit Vortheil zu verwenden sein. So wird auch

Glycerin gebraucht, um den Kautaback, der in manchen Gegenden in Menge verbraucht wird, nicht allein feucht zu erhalten, sondern ihm auch einen süßen Geschmack zu ertheilen.

Als Schmiermaterial empfiehlt sich Glycerin durch seine ölige Consistenz und durch seine Eigenschaft, nicht einzutrocknen, namentlich dürfte es auch für Chronometer zu verwenden sein.

Ein bedeutender Verbrauch des Glycerins findet jetzt zum Füllen der Gasmesser statt, da das Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist, auch erst bei sehr hohen Kältegraden gefriert; es macht sich dadurch der Zusatz von Weingeist, welcher öfters erneuert werden musste, unnöthig, wie überhaupt die Füllung mit Glycerin weit billiger ist, als die mit Weingeist und Wasser.

In der Weberei wird das Glycerin zur Bereitung einer Schlichte für Musseline empfohlen, welche aus 12 Th. Glycerin, 5 Th. Dextrin und 1 Th. schwefelsaurer Thonerde nebst 30 Th. Wasser besteht.

Zum Bleichen der Leinwand hat man ein Gemisch von 60 Th. Aetznatron, 30 Th. kohlsaurem Natron und 15 Th. Glycerin angewendet, letzteres verhindert die ätzende Wirkung des Natrons auf die Faser und bewahrt derselben ihre Weichheit und Festigkeit, ohne das Entfetten und Bleichen zu verhindern; auch zum Waschen der Wolle und des Tuches kann diese Mischung benutzt werden.

Nach Prof. Kletzinsky in Wien bringt Glycerin im Munde ein eigenthümliches Gefühl von Wärme, wie beim Alkohol, hervor. In beiden Fällen entziehen diese Flüssigkeiten den Schleimhäuten Wasser, es erfolgt dadurch ein stärkeres Eindringen des Blutes in die betreffenden Capillargefäße und damit ist das Gefühl einer gesteigerten Wärme verbunden. Auf der wasserentziehenden Kraft des Glycerins beruht auch die Anwendung

desselben, wasserreiche Früchte zu conserviren, die Früchte sind nach dem Abspülen geniessbar.

Alle verhärteten Fettmassen löst Glycerin auf, es wird deshalb auf Baumwolle getropft, ins Ohr gebracht, um das verhärtete Ohrenschmalz zu lösen, und kann dadurch gewisse Fälle von Taubheit heilen. Den bei der Verbrennung entstehenden Schmerz lindert Glycerin, und mit Salzsäure gemischt, soll es auf erfrorene Glieder gestrichen, dieselben wieder heilen.

Die Fällung der schweren Metalloxyde durch die Alkalien verhindert das Glycerin; versetzt man z. B. eine Kupfervitriollösung mit Glycerin und dann mit Kali, so erhält man eine klare blaue Flüssigkeit, die auch beim Kochen unverändert bleibt.

Dass das Glycerin noch zu vielen andern Zwecken zu verwenden sein wird, daran ist wohl keinen Augenblick zu zweifeln; es ist dasselbe eines von denjenigen Nebenproducten, die berufen sind, in der Medicin, wie besonders in den technischen und gewerblichen Fächern sich eine bleibende Stelle zu verschaffen.

Ueber chinesische Gelbbeeren;

von

A. Spiess und E. Sostmann.

Im Handel kommen zwei Sorten chinesischer Gelbbeeren vor, wovon die eine mit dem Namen „chinesische Gelbbeeren in Körnern“, die andere mit dem Namen „chinesische Gelbbeeren in Schoten“ bezeichnet wird. Beide stehen jedoch, wie die gleichlautenden Namen anzudeuten scheinen, weder in botanischer, noch in chemischer Hinsicht in irgend einer Beziehung. Die chinesischen Gelbbeeren in Körnern, die auch den Namen *Waifa* führen, sind, wie schon 1851 T. Martius nachgewiesen hat, nichts anderes, als die unentwickelten Blütenknospen von *Sophora japonica*, während die chinesischen