

Der Eintritt der Phenylgruppen in das Molecul des Methylselenids bedingt also eine bemerkenswerthe Verschiedenheit der Zersetzungsproducte.

35. C. Bender: Das Gas der Aepfel.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Presst man Aepfelmark, so beobachtet man leicht ein Auftreten von Gasbläschen, welche aufsammlbar sind, wenn man die Pressung unter Quecksilber vornimmt. Es hat jedoch Schwierigkeiten sich auf diesem Wege eine grössere Quantität des Gases zu verschaffen und ich bediente mich daher behufs Ausführung einer Gasanalyse folgender Darstellungsmethode des Gases.

In einem geräumigen Glaskolben wurde destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt. Nach längerem Sieden wurde dasselbe, vor Luftzutritt geschützt, erkalten gelassen. Die in passende Stücke geschnittenen Aepfel wurden in das noch lauwarme Wasser eingetragen. Eine Gasleitungsröhre, ebenfalls mit destillirtem, luftfreien Wasser gefüllt, führte unter Quecksilber. Das Aufsammeln geschah in einem Quecksilbergasometer. Das Gas wird bei der Temperatur von 60° schon leicht entbunden, es findet sich aber demselben immer noch etwas Luft beigemischt, welche, da sie allen festen Körpern anhaftet, nicht ganz vermieden werden kann. Eine lebhaft Gasentwicklung erfolgt bei dem Kochpunkte des Wassers. Da bei der erwähnten Darstellungsweise immer etwas Flüssigkeit in den Gasometer mit übergeht, so wurde der Versuch soweit fortgesetzt, bis durch die nachströmenden Wasserdämpfe die übergegangene Flüssigkeit auf nahezu 100° C. gebracht war. Die Vertheilung der gewonnenen Gasmenge in verschiedene Eudiometerröhren geschah sobald als möglich, um eine Absorption des Gases durch diese Flüssigkeit thunlichst zu verhindern.

Die zum Versuche angewandten Aepfel waren Kohläpfel von mittlerer Grösse. Die Ausbeute betrug bei vier Aepfeln etwa 100 CC. bei mittlerer Temperatur gemessen.

Bei einer ersten und zweiten Darstellung gelang es mir nur sehr unvollkommen die Luft auszuschliessen, ich gebe daher die Resultate einer Analyse des Gases einer dritten Darstellung.

43.89 CC. des feuchten Gases bei der Temperatur $t = 11.3^{\circ}$ C. und dem Barometerstande $b = 758^{\text{mm}}$ Quecksilberdruck gemessen, gaben an concentrirte Kalilauge 17.64 CC. Kohlensäure, an Pyrogallussäure 0.19 CC. Sauerstoff ab. Das übrig gebliebene Gas war nicht brennbar. Ein brennender Körper erlosch darin, es war offenbar Stickstoff. Da bei dem ganzen Versuche weder der Barometerstand noch die Temperatur des Zimmers sich änderte, so erhalten wir direkt: in 100 Theilen des Gases:

40.20 pCt. Kohlensäure

0.43 pCt. Sauerstoff

59.37 pCt. Stickstoff.

Das Vorhandensein einer so bedeutenden Stickstoffmenge war mir auffallend. Ich trocknete daher eine andere Portion des Gases mit Hilfe einer von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Coaks-kugel. Nach dem Hinzubringen einer genügenden Quantität getrockneten Sauerstoffgases ergab eine beabsichtigte Entzündung des Gasgemisches eine Contraction von etwa 0.1 pCt., eine Quantität, welche offenbar auf Rechnung der Ablesungsfehler und der Nichtberücksichtigung des cubischen Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers, sowie des Ausdehnungscoefficienten des Glases geschrieben werden kann.

Das Gas der Aepfel enthält also nur Kohlensäure und Stickstoff. Beide sind, wie anderweitige Analysen mir zeigten, in wechselnden Mengen darin enthalten. Aeltere Aepfel, namentlich morsche, enthalten eine grössere Quantität Kohlensäure. Bei der dritten Darstellung war ein etwas morscher Apfel verwendet worden. Das Verhältniss von Kohlensäure zu Stickstoff war ein bedeutend grösseres als bei einer früheren Darstellung des Gases, wobei auf 31.07 pCt. Kohlensäure 68.93 pCt. Stickstoff gefunden wurden.

Sauerstoff findet sich wohl nicht in dem Gase der Aepfel vor, denn es ist bekannt, dass eine jede Berührung des Aepfelmarks mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Bräunung des ersteren erzeugt. Aus diesem Grunde dürfen wir auch der Ansicht nicht Raum geben, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft mit dem Stickstoffgehalt des Aepfelgases in näherer Beziehung stehe. Es müsste in diesem Falle das Verhältniss von Kohlensäure zu Stickstoff ein mehr constantes sein und wenigstens nicht in dem Grade variiren, wie es mir anderweitig ausgeführte Analysen ergeben haben. Die Frage nach der Bildung des Gases ist wohl kaum vorläufig zu beantworten. Es lässt sich vermuthen und ist sogar wahrscheinlich, dass die Kohlensäure das Produkt einer fortwährenden Gährung innerhalb der Aepfel ist, hervorgerufen durch ein Ferment, welches in den Zeiten der Reife sich bildet. Anderweitig hierbei entstehende Produkte mögen mit den übrigen Bestandtheilen secundäre Verbindungen eingehen, wie der Alkohol mit den in den Aepfeln enthaltenen Säuren: Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Es gelingt auch in dem Destillat des Aepfelextracts Alkohol nachzuweisen. Hierdurch könnte auch der mildere Geschmack älterer, gelagerter Aepfel theilweise erklärt werden.

Was die beträchtliche Menge des Stickstoffs anbelangt, so kann dieselbe nicht durch die schon von Saussure gefundene Thatsache, dass die Pflanzen im Lichte neben Sauerstoffgas auch Stickstoff entwickeln, erklärt werden. Mir ist unbekannt, ob solche Untersuchungen speciell auf Früchte und namentlich auf reife Früchte ausgedehnt

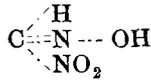
worden sind. Die gefundenen analytischen Resultate eröffnen weitere Perspektiven und mögen daher vorliegende Zeilen als eine vorläufige kurze Notiz aufgefasst werden.

Speier, im Januar 1875.

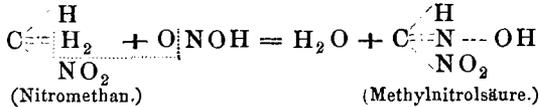
36. J. Tscherniak: Ueber die Methylnitrolsäure.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Es sind bisher 3 Vertreter der interessanten Klasse von Körpern die man „Nitrolsäuren“ genannt hat, bekannt, die Aethyl-, Propyl-¹⁾ und Butylnitrolsäure²⁾. Das einfachste Glied dieser Reihe, die Methylnitrolsäure



ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Zwar hat Hr. V. Meyer bereits vor längerer Zeit gezeigt³⁾, dass ein schön krystallisirter Körper aus Nitromethanalkalium mit salpetriger Säure entsteht, dessen totale Analogie mit der Aethylnitrolsäure es nicht zweifelhaft erscheinen liess, dass er in der nämlichen Weise wie diese entsteht:



Versuchte man aber genau nach dem bei der Darstellung der Aethylnitrolsäure angewandtem Verfahren, grössere Mengen Methylnitrolsäure zu gewinnen, so wurde der krystallisirte Körper nicht erhalten. Einige Versuche zeigten bald, dass die Methylnitrolsäure in wässriger Lösung äusserst zersetzbar ist, und dass man sie nur dann erhält, wenn man bei ihrer Bereitung jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet. Folgendes Verfahren führt leicht zur Gewinnung reiner Methylnitrolsäure:

5 Gr. Nitromethan werden mit soviel Wasser versetzt als zur vollständigen Lösung desselben nöthig ist und 8 Gr. KNO₂ in mässig verdünnter, wässriger Lösung hinzugegeben. Man wirft dann in die Flüssigkeit so viel Eis, bis die Temperatur derselben auf 0° gesunken ist und dabei noch viel ungeschmolzenes Eis bleibt. Nun werden 4 Gr. H₂SO₄ mit viel H₂O verdünnt, durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlt, und die auf 0° gebrachte Flüssigkeit zur Nitro-

¹⁾ V. Meyer. Liebig's Ann. 175, 93 und 114.

²⁾ E. Demole, ibid. S. 186.

³⁾ Diese Ber. VI, S. 1495.