

tion eingewirkt, so musste in dem protoplasmatischen Inhalt eine Contraction durch Wasserentziehung eingetreten sein, jedenfalls aber keine Quellung, unter deren Druck die äussere Membran etwa geplatzt wäre. Wir haben also guten Grund anzunehmen, dass die Schwärmer eine Zeit lang in der Form von lebendem, unbeeinflussten, freien Protoplasma existirt haben, alles Eigenschaften, welche nach der Traube'schen Hypothese die Gährung hätten einleiten müssen, nach der das Protoplasma ein Ferment ist oder ein solches enthält. Dies ist aber nicht der Fall gewesen, der Mangel an Kohlensäureentwicklung und das Fehlen des Alkohols in der Flüssigkeit sind Beweis dafür; folglich ist die Traube'sche Ansicht falsch und es gewinnt die, welche die Botaniker heut vertreten nach vitalistisch-physiologischer Auffassung, durch diese Negation an Wahrscheinlichkeit.

## 12. W. Lossen: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das vor Kurzem erschienene 18. Heft des VII. Jahrgangs dieser Berichte enthält (S. 1747 ff.) die Mittheilung, dass die HH. V. Meyer und M. Lecco die Absicht haben, Ammoniumverbindungen von gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Darstellungsweise zu untersuchen, um aus deren Identität oder Isomerie einen Schluss auf die molekulare Natur des Salmiaks und ähnlicher Verbindungen, sowie auf die Werthigkeit des Stickstoffs zu ziehen.

Seit Beginn dieses Semesters sind in meinem Laboratorium Versuche in Angriff genommen, welche ein ähnliches Ziel, wenn auch in etwas ausgedehnterem Maassstabe, verfolgen. Ich war gerade mit der Lösung der nämlichen Frage, welche Meyer und Lecco sich gestellt haben, beschäftigt, habe auch den nämlichen Weg eingeschlagen mit der unwesentlichen Abänderung, dass ich die einerseits aus Triäthylamin und Jodmethyl, andererseits aus Diäthylmethylamin und Jodäthyl entstehenden Verbindungen zum Vergleich benutzen wollte. Mit der Ausführung dieser Versuche bin ich nicht weiter gekommen als Meyer und Lecco; ich habe einstweilen nur die mit der Hauptfrage in keinem directen Zusammenhang stehende Beobachtung gemacht, dass bei Behandlung von Diäthylamin mit Jodmethyl nicht glatt jodwasserstoffsaures Diäthylmethylamin entsteht, sondern unverändertes Diäthylamin neben einem durch Kalilauge nicht zerlegbaren Ammoniumjodid. Dieses Ergebniss bestätigt die von Meyer und Lecco gemachten Erfahrungen; den Hauptversuch werde ich nicht weiter fortsetzen, da Meyer und Lecco ihre Absicht, denselben auszuführen, zuerst publicirt haben.

Durch nachstehende Bemerkungen will ich mir das Recht wahren, weitere Versuche anzustellen oder zu veranlassen auf demjenigen Theil

des von mir ursprünglich ins Auge gefassten Gebietes, welcher von Meyer und Lecco noch nicht betreten worden ist. —

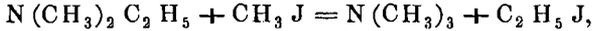
Hr. Th. Sachs hat auf meine Veranlassung die Untersuchung der aus Triäthylphosphin und Jodmethyl entstehenden Triäthylmethylphosphoniumverbindungen unternommen und eine Anzahl von Salzen dieser Base dargestellt, um zu ermitteln, welche von diesen sich zur Vergleichung mit den gleich zusammengesetzten, aus Diäthylmethylphosphin und Jodäthyl entstehenden Verbindungen eignen. Man wird dazu benutzen können das Jodür und Chlorplatinat, welche bereits von Cahours und Hofmann<sup>1)</sup> dargestellt worden sind, das pikrinsaure Salz, welches in schönen, gelben Prismen erhalten wird, das gleichfalls ziemlich gut krystallisirende Sulfat und das saure chromsaure Salz, welches grosse scharlachrothe Oktaëder bildet; bei Versuchen zur Darstellung von Oxalat, Bioxalat und Bitartrat erhielt Hr. Sachs nur syrupartige oder undeutlich krystallinische Massen. — Die Darstellung des sauren chromsauren Salzes wurde wesentlich auch deshalb unternommen, um das Verhalten einer Phosphoniumbase gegen starke Oxydationsmittel kennen zu lernen. Triäthylmethylphosphoniumhydrat, von vielen als eine Verbindung von einem Molekül Triäthylphosphin und einem Molekül Methylalkohol betrachtet, kann mit Chromsäure zusammengebracht werden, ohne dieselbe zu reduciren; selbst beim Eindampfen seiner Lösung in der Wärme zersetzt das Salz sich nicht. Trocken erhitzt schmilzt es, und erfährt bei gesteigerter Temperatur eine lebhafte, zuweilen von Entflammung begleitete Zerlegung

Ausser Ammonium-, Phosphonium- und Sulfinverbindungen wären aber auch solche gleichzusammengesetzte Körper auf ihre Identität oder Isomerie zu untersuchen, welche ziemlich allgemein als Molekularverbindungen gelten. Entstehen identische oder isomere Verbindungen, wenn man einerseits Bromkalium mit Platinchlorid ( $2\text{KBr} + \text{PtCl}_4$ ), andererseits Chlorkalium mit Platinchlorobromid ( $2\text{KCl} + \text{PtCl}_2\text{Br}_2$ ) verbindet? Ist das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und selen-saurem Kupfer identisch mit demjenigen aus selensaurem Kalium und schwefelsaurem Kupfer? Auch diese und ähnliche Fragen scheinen mir einer experimentellen Beantwortung werth zu sein.

Was endlich die Schlussfolgerung betrifft, welche Meyer und Lecco aus dem eventuellen Ergebniss ihres Versuchs ziehen, so ist dieselbe nach meinem Ermessen nur unter gewissen Einschränkungen gültig. Erweisen sich die fraglichen Ammoniumverbindungen als isomer, so ist eine Entscheidung gegeben; man kann dann dem Stickstoff nur 3, oder wenigstens nur 3 unter einander gleiche Affinitäten zuschreiben. Erweisen sich dagegen jene Verbindungen als identisch, so ist dadurch die monomolekulare Natur derselben noch nicht be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 27.

wiesen. Denn die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass die eine dieser Verbindungen nicht direct durch Vereinigung der angewandten Nitrilbase und des angewandten Jodürs entsteht, dass vielmehr eine doppelte Umsetzung vorausgeht. Dimethyläthylamin könnte sich z. B. mit Jodmethyl zunächst umsetzen in Trimethylamin und Jodäthyl:



so dass die nachfolgende Bildung des Ammoniumjodürs aus den nämlichen Körpern wie bei ursprünglicher Anwendung von Trimethylamin und Jodäthyl folgte. Bei Sulfinverbindungen sind analoge Umsetzungen mehrfach beobachtet; Benzylsulfid verbindet sich nicht direct mit Jodmethyl zu Dibenzylmethylsulfinjodid, sondern zuerst erfolgt Umsetzung in Benzyljodid und Methylsulfid, dann erst Sulfinbildung<sup>1)</sup>; Aethylamylsulfid setzt sich mit Jodmethyl zu Methylsulfid, Jodäthyl und Jodamyl um<sup>2)</sup>; Aethylenbromid und Aethylsulfid geben Aethylensulfid und Aethylbromid<sup>3)</sup>. A. W. Hofmann's Beobachtungen an Stickstoffbasen enthalten manches, was dafür spricht, dass bei diesen ein ähnlicher Austausch der Alkoholradicale stattfinden kann.

Die Isomeriefrage entscheidet demnach nicht alles; sollte man aber auch auf Grund von Versuchen, welche neben dieser Frage das Gesamtverhalten des Ammoniums und ähnlicher Verbindungen berücksichtigen, diese Verbindungen als atomistische betrachten, so ist die Frage nach der Werthigkeit des Stickstoffs nur so weit gefördert, dass man ihn als mindestens fünfwerthig bezeichnen kann. Aber die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs reicht nicht aus zur Erklärung der bekannten Superjodide der Ammoniumbasen, des zweidrittel-salzsäuren Hydroxylamins,  $3\text{NH}_3 \text{O}$ ,  $2\text{HCl}$ , und der dem letzteren analogen Verbindung  $3\text{NH}_3$ ,  $2\text{AgCl}$ . Es hiesse auf halbem Wege stehen bleiben, wollte man nicht auch solche Körper in den Kreis theoretischer Betrachtung und experimenteller Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 10. Januar 1875.

### 13. Karl Lieber: Ueber Sodafabrikation.

(Eingegangen am 13. Januar 1875.)

In diesen Berichten VII, No. 19 werden unter dem Titel „Zum Kapitel Sodafabrikation“ Vorschläge gemacht zur Sodabereitung unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem und salpetersaurem Natron. Ganz abgesehen aber von der mit Recht erwähnten Schwierigkeit der leichten Zer-

<sup>1)</sup> Cäsar Schöllner, diese Berichte VII, 1274.

<sup>2)</sup> A. Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. CXXXXIV, 145.

<sup>3)</sup> F. Dehn, Ann. Chem. Pharm. IV. Suppl. 83.