

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen gelben Nadeln.

Durch Oxydation mit Chromsäure konnte Harminsäure aus Harmalin bisher nicht gewonnen werden.

Neben Harmin und Harmalin findet sich in den Samen von *Peganum Harmala* noch ein intensiv gelber Farbstoff.

Da derselbe in Alkalien und Säuren löslich ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Farbstoff mit Harmalol identisch ist.

Dies, sowie den Zusammenhang zwischen Harmin und Harmalin endgültig festzustellen, bleibt ebenfalls späteren Untersuchungen vorbehalten.

**78. A. Winkelmann: Zu der Abhandlung des Hrn. Landolt:
»Ueber die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in
wässrigen Lösungen«.**

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der oben citirten Arbeit¹⁾ hat Hr. Landolt gezeigt, dass die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in ihren wässrigen Lösungen von der Wassermenge und von der Temperatur abhängt. Die von Hrn. Landolt aufgestellte Formel, welche seine sämtlichen Versuche umfasst, lautet:

$$E_t = n(0.6428 - 0.02553 \cdot t + 0.000272 t^2) \quad (I)$$

Hier bezeichnet E die Existenzdauer, n die Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ und t die Temperatur.

Während die obige Formel eine sehr einfache Beziehung der Existenzdauer zur Wassermenge n darstellt, ist die Abhängigkeit derselben von der Temperatur eine complicirte. Es soll im Folgenden eine Betrachtung mitgetheilt werden, welche unter Annahme gewisser Hypothesen auch hierfür einen einfachen Zusammenhang ergibt.

Das Zerfallen der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel und die dadurch eintretende Trübung der Mischung wird bedingt durch den Zusammenstoß bestimmter Moleküle. Je häufiger und je stärker diese Moleküle pro Volumeinheit zusammen-

¹⁾ Landolt, diese Berichte XVI, 2958.

stossen, um so schneller wird der Schwefel ausgeschieden, um so kürzer ist daher die Existenzdauer der uterschwefligen Säure. Beschränkt man sich bloss auf den Einfluss der Temperatur, so ist es nicht nothwendig, die Moleküle selbst, deren Zusammenstoss maassgebend ist, näher zu bestimmen, sondern es genügt, die Aenderungen zu betrachten, welche diese Stösse durch Temperaturänderungen erleiden.

Nimmt man an, dass die mittlere Geschwindigkeit der Gewichtsmoleküle bei einer bestimmten Temperatur v sei, so ist die Stärke eines Stosses proportional v , und da ferner die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit caeteris paribus ebenfalls proportional v^2 oder dem Quadrat der Geschwindigkeit ist. Die Existenzdauer wird daher umgekehrt proportional v^2 sein, oder

$$E = \frac{n \cdot a}{v^2}$$

wo a eine Constante bezeichnet.

Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle im flüssigen Zustande ist nun direkt nichts weiter bekannt, als dass dieselbe mit wachsender Temperatur zunimmt. Betrachtet man aber die Erklärung des Verdampfungsprocesses, wie sie von Clausius gegeben wurde, so liegt die Annahme nahe, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle in einer nahen Beziehung zu dem Drucke des gesättigten Dampfes der gleichen Flüssigkeit stehe. Unter der Voraussetzung, dass dieser Druck proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v ist, wird die Existenzdauer

$$E_t = \frac{n \cdot A}{p_t} \quad (II)$$

wo p_t den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur t und A eine Constante bezeichnet.

Die Formel (II) wurde an den Beobachtungen Landolt's geprüft. Da das Wasser in den Mischungen immer bedeutend vorherrschend war, wurden für p_t die Drucke des gesättigten Wasserdampfes eingeführt; die Constante A wurde 3.85 gesetzt. Das Resultat der Prüfung ist in der folgenden Tabelle mitgetheilt; gleichzeitig sind die Werthe angegeben, welche Hr. Landolt nach der Formel (I) berechnet hat.

No. der Mischung	t = 10°; p = 9.14.						t = 20°; p = 17.36.						t = 30°; p = 31.51.					
	E			Differenz			E			Differenz			E			Differenz		
	beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.		beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.		beob.	ber. L.	ber. W.	L.	W.	
I.	21.7	21.4	21.7	-0.3	0.0		11.5	12.4	11.4	+0.9	-0.1		6.5	6.3	6.3	-0.2	-0.2	
II.	28.8	28.6	29.1	-0.2	+0.3		16.1	16.6	15.3	+0.5	-0.8		8.7	8.4	8.4	-0.3	-0.3	
III.	43.3	43.2	43.9	-0.1	+0.6		24.0	25.1	23.1	+1.1	-0.9		12.8	12.7	12.7	-0.1	-0.1	
IV.	58.0	57.7	58.6	-0.3	+0.6		32.6	33.5	30.8	+0.9	-1.8		16.5	16.9	17.0	+0.4	+0.5	
V.	74.0	72.2	73.4	-1.8	-0.6		40.4	42.0	38.6	+1.6	-1.8		20.6	21.2	21.3	+0.6	+0.7	
VI.	86.2	86.7	88.1	+0.5	+1.9		48.4	50.4	46.4	+2.0	-2.0		25.5	25.5	25.6	0.0	+0.1	
VII.	102.1	101.3	102.9	-0.8	+0.8		56.9	58.8	54.2	+1.9	-2.7		29.6	29.7	29.8	+0.1	+0.2	
VIII.	118.4	115.8	117.6	-2.6	-0.8		64.0	67.3	61.9	+3.3	-2.1		33.0	34.0	34.1	+1.0	+1.1	
			Summa	6.6	5.6					12.2	12.2					2.7	3.2	

No. der Mischung	t = 40°; p = 54.87.						t = 50°; p = 91.98.					
	E			Differenz			E			Differenz		
	beob.	berechn. L.	berechn. W.	L.	W.		beob.	berechn. L.	berechn. W.	L.	W.	
I.	3.6	2.9	3.6	-0.7	0.0		2.2	2.4	2.2	+0.2	0.0	
II.	4.7	3.9	4.8	-0.8	+0.1		3.1	3.2	2.9	+0.1	-0.2	
III.	7.1	6.0	7.3	-1.1	+0.2		4.4	4.8	4.4	+0.4	0.0	
IV.	9.2	7.9	9.7	-1.3	+0.5		5.6	6.4	5.8	+0.8	+0.2	
V.	11.4	9.9	12.2	-1.5	+0.8		7.1	8.1	7.3	+1.0	+0.2	
VI.	14.6	11.9	14.7	-2.7	+0.1		8.5	9.7	8.8	+1.2	+0.3	
VII.	16.4	13.9	17.1	-2.5	+0.7		10.3	11.3	10.2	+1.0	-0.1	
VIII.	19.5	15.9	19.6	-3.6	+0.1		11.4	12.9	11.7	+1.5	+0.3	
			Summa	14.2	2.5					6.2	1.3	

Die Summen der Differenzen sind ohne Rücksicht auf das Vorzeichen gebildet.

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass die Formel (II), welche nur eine Constante enthält, die Beobachtungen besser darstellt (wenigstens in den höheren Temperaturen von 40° und 50°), als die Formel (I) mit drei Constanten. Zur weiteren Prüfung der Gleichung (II) wäre es wünschenswerth, Beobachtungen anzustellen, bei denen nicht Wasser, sondern eine andere Flüssigkeit im Ueberschuss vorhanden ist, oder bei denen wenigstens der Druck der gesättigten Dämpfe einen grösseren Unterschied gegenüber dem Drucke der Wasserdämpfe zeigt.

Hohenheim, im Februar 1885.

79. Ad. Claus: Ueber die alkylirten Chinolinderivate.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte, pag. 29 hat Herr Bernthsen über einige Versuche berichtet, mit denen er meint, die von mir aufgestellte Ansicht, nach welcher die aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins sich ableitenden Basen nicht als Ammoniumhydroxyde aufgefasst werden dürfen, widerlegt zu haben. — Wie wenig die von Herrn Bernthsen vorgeführten Versuche zu einer derartigen Schlussfolgerung berechtigen, mögen die folgenden kurzen Bemerkungen zeigen.

Zunächst glaubt Hr. Bernthsen dadurch, dass er mit Chinaldin die analogen Reaktionen, wie mit Chinolin ausgeführt hat, einen solchen Beweis erhalten zu haben, denn da in dem Chinaldin die α -Stelle neben dem Chinolinstickstoffatom durch Methyl besetzt ist, in den von mir für die Alkylchinoline gegebenen Formeln aber ein an dieser α -Stelle befindliches Wasserstoffatom in Anspruch genommen sei, so könnte die von mir gegebene Constitutionsformel nicht richtig sein! dabei hat Hr. Bernthsen aber übersehen, oder wenigstens nicht in Berücksichtigung gezogen, dass es sich bei der von mir entwickelten Ansicht über diese neuen Chinolinbasen bisher noch nicht um die Stellung des mit dem Halogenatom zusammen sich abspaltenden Wasserstoffatoms gehandelt hat und hat handeln können, sondern dass der von mir ausgesprochene Gedanke im wesentlichen darin