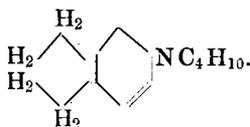


Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert (bei 149.5° schmelzende) Adipinsäure, führt also zu derjenigen Formel, auf welche von vornherein aus dem gesammten Verhalten der Substanz geschlossen werden durfte:



### 336. L. W. Winkler: Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

[Vorgelegt in der königl. ungar. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Prof.

C. v. Than am 24. Juni 1889.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In meiner Abhandlung: »Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs«<sup>1)</sup> ist es mir, wie ich glaube, gelungen, nachzuweisen, dass die von Bunsen bestimmten Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Luft einer Correction bedürfen. Seither führten in dieser Richtung O. Pettersson und Clas Sondén<sup>2)</sup> Messungen aus, welche meine Bestimmungen theils bestätigen, theils mit neuen Angaben erweitern.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die genauere Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

Der gelöste Sauerstoff wurde in bei verschiedenen Temperaturen (0—30° C.) mit Luft gesättigtem Wasser bestimmt, mit Anwendung der in meiner früheren Arbeit besprochenen jodometrischen Methode. Aus den erhaltenen Werthen wurde auf Grund des Gesetzes von Henry-Dalton der Absorptions-Coëfficient berechnet.

Zuvörderst wurde die zur Bestimmung des Sauerstoffs dienende Methode vervollkommenet. Der in den angewandten Reagentien gelöste Sauerstoff verursacht, — wie schon früher erwähnt wurde, — einen kleinen Fehler. Die dort angewandten Lösungen des Mangansalzes und des Natriumhydroxydes enthalten viel weniger Sauerstoff, als das mit Luft gesättigte Wasser, vermindern also die resultirenden Werthe;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2843.

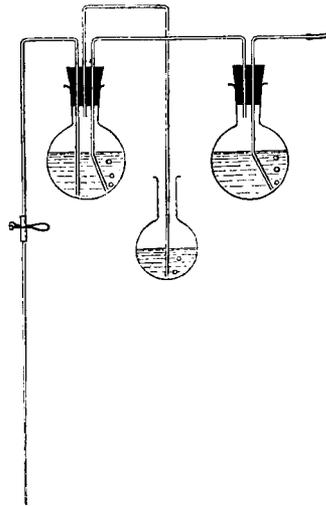
<sup>2)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift I, S. 17.

die angewandte Salzsäure hingegen vergrößert dieselben in Folge ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Fehler sind einander entgegengesetzt, doch ist der durch Salzsäure eingeführte Fehler etwas grösser, und somit sind meine älteren Bestimmungen um einige Zehntel-Procente zu gross. Wo es sich um eine schnell auszuführende, praktische Methode handelt, wäre es nicht am Platze, dieses kleinen Fehlers wegen die Sache zu compliciren; bei diesen Bestimmungen hingegen, welche auf grössere Pünktlichkeit Anspruch erheben wollen, dürfte dieser Fehler nicht vernachlässigt werden.

Die Reagentien wurden noch concentrirter als früher angewandt. 80 g Manganchlorid ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) wurden in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung 100 ccm betrug; die mit Kaliumjodid versetzte Natriumhydroxydlösung war annähernd zwölfmal normal. In diesen so zu sagen gesättigten Lösungen mögen blos Spuren von Luft gelöst sein. Um den durch die Salzsäure veranlassten Fehler zu eliminiren, wurde die Luft daraus durch Auskochen und Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Hierzu diente folgender Apparat (Fig. 1):

Zwei Kochflaschen von ungefähr 100 ccm Inhalt enthielten circa 20 procentige Salzsäure und diente die eine zum Waschen der Kohlensäure, welche aus einem Apparate continuirlich sich entwickelte. Die zweite Kochflasche war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, zum Zwecke des Einleitens von Kohlensäure und Ableitens unter Wasser, und endlich zum Aufnehmen eines rechtwinklig gebogenen, mit Quetschhahn versehenen Heberrohres, mittelst dessen beim Gebrauch die Salzsäure abgelassen wurde. Der Inhalt beider Kochflaschen wurde, nachdem längere Zeit ein Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, aufgeköcht, wo dann die absorbirte Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwich und auch die gelöste Luft mit sich riss. Zur vollständigen Entfernung der Luft wurde die Sättigung und Auskochen einigemal wiederholt.

Fig. 1.



Beiläufig will ich bemerken, dass die Luft nur auf diese Weise aus der Salzsäure vollständig zu entfernen ist; beim einfachen Durchleiten von Kohlensäure und Nichtaufkochen der Flüssigkeit erreicht man selbst nach längerer Zeit kaum den erstrebten Zweck.

Die folgenden Versuche sollen beweisen, dass die Reagentien keinen gelösten Sauerstoff enthielten und somit keinen Fehler verursachten.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Flaschen von ungefähr 200 ccm Inhalt benutzt, von welchen eine um genau 10 ccm grösser war. Sie wurden mit dem gleichen, mit Luft gesättigten Wasser gefüllt, alsdann wurde auf den Boden der kleineren Flasche 1—1 ccm, der grösseren 6—6 ccm der Reagenzlösungen mittelst einer langstieligen Pipette eingelassen. Nach dem Schütteln und Absitzen des Niederschlages wurden in die kleinere Flasche ungefähr 10, in die grössere circa 50 ccm der mit Kohlensäure gesättigten Salzsäure zugelassen und das ausgeschiedene Jod mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung titirt. In beiden Flaschen waren gleiche Mengen Wassers; wenn also die Reagentien keinen Fehler verursachen, so müssen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleiche Mengen Thiosulfatlösung aufgehen. Dass es sich thatsächlich so verhält, beweisen die folgenden Versuche:

Grössere Flasche:	Kleinere Flasche:
37.05 ccm	37.05 ccm
36.70 »	36.75 »
38.05 »	38.05 »
37.30 »	37.40 »

Weiterhin nahm ich auch wahr, dass der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers, gleichviel wie man auch dieses durchschüttle, nicht unabhängig ist von der Höhe der Wassersäule, somit diese in Rechnung gezogen werden muss. Es empfiehlt sich am besten die Löslichkeit der Gase auf eine Wassersäule von der Höhe = 0 zu beziehen. Die Endresultate meiner Arbeit sind alle darauf reducirt. Genügende Pünktlichkeit gewährt es, den halben Druck der Wassersäule zum Barometerstand zu addiren und diese Summe als den Luftdruck zu betrachten. Es ist vortheilhaft, zur Sättigung des Wassers mit Luft ein Gefäss zu wählen, in welchem die Höhe der Wassersäule nicht bedeutend ist und ferner die Proben thunlichst aus der Mitte des ganzen Wasserquantums zu nehmen. Hierdurch wird der vom Wasserdruck verursachte Fehler auf ein Minimum reducirt. Bei meinen früheren vorläufigen Bestimmungen liess ich den Druck der Wassersäule (circa 10 cm) ausser Acht; es sind dafür auch die bei den jetzigen, genaueren Bestimmungen erhaltenen Werthe etwas kleiner. Die Bestimmungen selbst wurden in folgender Weise ausgeführt:

Es wurde ein Ballon von circa 4 L Inhalt, dessen Hals ein dreifach durchbohrter Kautschukstopfen verschloss, mit sorgfältig destillirtem Wasser halb gefüllt. In dem Stopfen waren 2 kurze, gerade Röhren und ein längeres, gebogenes Rohr befestigt (siehe Fig. 2); durch letzteres wurde reine Luft in das Wasser geleitet und der Inhalt

des Ballons von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt. Die Luft wurde im Freien in einem mit Wasser gefüllten Than'schen Gasometer gesammelt und in einigen Liebig'schen Kugelapparaten durch Natriumhydroxyd und verdünnte Schwefelsäure von ihrem Gehalte an Kohlensäure, salpetriger Säure resp. Ammoniak gereinigt. Der Ballon selbst befand sich, um die Constanz der Temperatur zu sichern, in einem grossen Wasserbade.

Fig. 2.

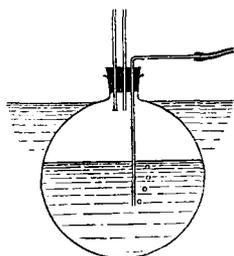
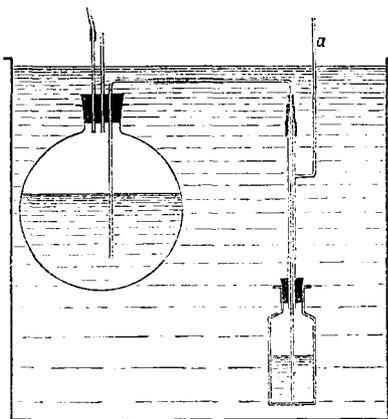


Fig. 3.



Nachdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit Luft anzunehmen war, wurde der Barometerstand abgelesen und eine der kurzen Röhren mit dem Gasometer verbunden, der Inhalt des Ballons nochmals geschüttelt und das Wasser endlich nach einer kleinen Weile in sorgfältig calibrirte Flaschen eingelassen. Die Zeichnung (siehe Fig. 3) ist — glaube ich — deutlich genug, um diesen Vorgang zu veranschaulichen. Ich bemerke nur noch, dass die calibrirten Flaschen schon vorher im Wasserbade standen, um dessen Temperatur anzunehmen. Ein momentanes Ansaugen an der Röhre *a* leitet die Thätigkeit des Hebers ein, und das Wasser fliesst ruhig in die Flasche. Die ganze Construction wurde nun nach Nothwendigkeit im Wasserbade gehoben, die Flasche geöffnet und die Temperatur des in ihr enthaltenen Wassers noch dortselbst bestimmt. (Zu Temperaturmessungen diente ein geprüftes, aus Jenenser Normalglas von Geissler's Nachfolger verfertigtes Thermometer.) Hierauf wurden mittelst langstieliger Pipetten die Reagentien in die Flasche eingeführt, und zwar 0.50—0.50 ccm. Durch Abzug von 1 ccm vom bekannten Gehalte der Flaschen erhält man die zum Versuche verwendete Wassermenge. Auf diese Weise wurden 2—3 Proben genommen, hernach abermals  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang Luft durch das Wasser geleitet und wieder 2—3 Flaschen in gleicher Weise beschickt.

Ursprünglich war die Höhe der Wassersäule 11 cm (4.1 mm Quecksilber), in der zweiten Serie aber 9 cm (3.3 mm Quecksilber).

Fig. 4.



Der Inhalt der Flaschen wurde durch zeitweiliges Schütteln innig gemengt<sup>1)</sup>. Die Titrierung erfolgte erst nach 24 Stunden und wurden die Flaschen von der Luft derart abgeschlossen, dass sie mit den Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen getaucht, hernach sammt diesem wieder aufrecht gestellt wurden (Fig. 4). Eigene Versuche überzeugten mich von der genügenden Sicherheit dieses Verschlusses.

Nach 24 Stunden wurden auf den Boden jeder Flasche 5 ccm luftfreie Salzsäure fließen gelassen. Die weitere Behandlung war hierauf die in meiner citirten Abhandlung beschriebene.

Da, wie schon oben erwiesen, die Anwendung einer zehnfachen Menge der Reagentien einen Fehler nicht nachweisen lässt, ist also an einen Fehler bei Anwendung dieser Reagentienmengen nicht zu denken. Die Titrierung geschah aus einer genau calibrierten Gay-Lussac-Bürette mit circa  $\frac{1}{100}$  Normalthiosulfatlösung, welche auf Jod (nach Stas<sup>2)</sup>) Vorschrift gereinigt) eingestellt war. In der

<sup>1)</sup> In meiner ersten Abhandlung bemerkte ich, dass bei grossem Ueberschusse der Reagentien der Niederschlag sich rascher absetze. Zur Ergänzung füge ich hinzu, dass, wenn ein rasches Absetzen des Niederschlages erwünscht ist, man auch darauf achten muss, dessen flockige Beschaffenheit zu bewahren. Schüttelt man die Flaschen längere Zeit hindurch, so verliert der Niederschlag die erwähnte flockige Beschaffenheit, wird pulverig und setzt sich dann sehr langsam ab. Bei rascher Ausführung von Bestimmungen empfiehlt sich daher folgendes Verfahren: nach dem Beschieken mit den Reagentien wird die Flasche einige Male heftig gewendet (wobei natürlich der Stopfen fest zu halten ist) und darauf sich selbst überlassen. Schon nach einigen Minuten setzt sich der Niederschlag, und der obere Theil der Flasche ist fast völlig klar. Sollte aber in diesem Falle die klare Flüssigkeit nicht farblos, sondern bräunlich sein, so wendet man die Flasche nochmals ruhig um. Nur selten wird es nöthig sein, dies nochmals zu wiederholen. Wenn möglichste Pünktlichkeit zu erreichen ist und die Zeit nicht drängt, so verfährt man, wie oben gesagt.

<sup>2)</sup> Untersuchungen etc. von J. S. Stas, übersetzt von Aronstein, S. 137.

Reinigung des Jodes wich ich von Stas' Vorschrift nur darin ab, dass ich das Jod nicht über Baryumoxyd, welches in genügender Reinheit mir nicht zu Gebote stand, sublimirte, sondern über reines Calciumoxyd, erhalten durch 1/2stündiges Glühen von Calciumoxalat an der Gebläselampe. Ich glaube, dass das übrigens auch über Calciumnitrat getrocknete Jod, auf diese Weise behandelt, auch trocken und frei von Jodwasserstoff war.

Die bei verschiedenen Barometerständen ausgeführten Messungen wurden mit folgender Formel überrechnet, um jene Menge Sauerstoff (C) zu finden, welche das Wasser bei normalem Barometerstand gelöst enthält:

$$C = A \frac{760 - f}{B + d - f}$$

In dieser Formel bedeutet A die in 1000 ccm Wasser gefundene Menge Sauerstoff, B den Barometerstand, f die Tension des Wasserdampfes, d die Hälfte des Druckes der Wassersäule. Die Bestimmungen sind in folgenden Tabellen angeführt:

t	Barometerstand auf 0° reducirt	Wasser in ccm	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff	In 1000 ccm im Mittelwerth	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand
				1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059462 ccm Sauerstoff		
0.10	746.7	232.1 230.7 229.0	39.09 38.88 38.64	10.0145 10.0212 10.0332	10.0230	10.1466
0.15	747.1	239.8 219.2 251.9	40.37 36.85 42.39	10.0103 9.9962 10.0063	10.0043	10.1331
				1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059215 ccm Sauerstoff		
0.15	757.9	232.1 230.7 229.0	39.88 39.68 39.38	10.1745 10.1848 10.1829	10.1807	10.1538
0.20	757.9	239.8 219.2	41.21 37.58	10.1762 10.1519	10.1641	10.1480
				1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058710 ccm Sauerstoff		
5.20	753.5	232.1 230.7 229.0	34.88 34.63 34.43	8.8229 8.8129 8.8270	8.8209	8.8491
5.20	753.5	239.8 239.6	36.06 36.01	8.8285 8.8236	8.8261	8.8637

t Grad C.	Baro- meter- stand auf 0° reducirt mm	Wasser in ccm	Thio- sulfat- lösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm im Mittelwertl	in 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometer- stand
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058142 ccm Sauerstoff						
5.65	748.1	232.1 230.7 229.0	34.53 34.33 34.11	8.6499 8.6520 8.6604	8.6541	8.7435
5.65	749.0	239.8 219.2	35.71 32.62	8.6583 8.6523	8.6553	8.7447
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059932 ccm Sauerstoff						
9.95	747.6	232.1 230.7 229.0	30.23 30.09 29.79	7.8059 7.8169 7.7964	7.8064	7.8937
9.95	747.6	239.8 219.2	31.21 28.49	7.8002 7.7895	7.7949	7.8905
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059752 ccm Sauerstoff						
9.95	742.8	232.1 230.7 229.0	29.99 29.89 29.69	7.7207 7.7416 7.7469	7.7364	7.8738
9.90	742.8	239.8 219.2 251.9	31.02 28.34 32.65	7.7294 7.7252 7.7448	7.7331	7.8789
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057168 ccm Sauerstoff						
14.80	749.1	232.1 230.7 229.0	28.52 28.30 28.16	7.0247 7.0128 7.0299	7.0237	7.0882
14.80	749.5	239.8 219.2 251.9	29.44 26.91 30.87	7.0185 7.0182 7.0059	7.0142	7.0824
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.054781 ccm Sauerstoff						
14.70	740.3	232.1 230.7 229.0	29.39 29.19 28.94	6.9367 6.9313 6.9230	6.9303	7.0780
14.80	739.8	239.8 219.2	30.27 27.65	6.9150 6.9101	6.9126	7.0725

t Grad C.	Barometerstand auf 0 <sup>o</sup> reducirt mm	Wasser in . ccm	Thio- sulfat- lösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm im Mittelwerth	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometer- stand
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057356 ccm Sauerstoff						
19.85	749.7	230.7 232.1 232.3	25.41 25.61 25.66	6.3174 6.3287 6.3356	6.3272	6.3805
19.80	750.1	239.8 251.9	26.41 27.80	6.3168 6.3299	6.3234	6.3801
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057226 ccm Sauerstoff						
19.80	737.8	230.7 232.1 232.3	25.07 25.22 25.26	6.2187 6.2182 6.2227	6.2199	6.3752
20.05	737.4	239.8 219.2 251.9	25.91 23.63 27.21	6.1832 6.1690 6.1814	6.1779	6.3428
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058147 ccm Sauerstoff						
24.75	749.9	232.1 230.7	22.80 22.70	5.7120 5.7214	5.7167	5.7636
24.85	749.9	239.8 219.2 239.6	23.53 21.51 23.53	5.7056 5.7059 5.7103	5.7073	5.7605
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057831 ccm Sauerstoff						
29.75	747.9	232.1 230.7 229.0	20.98 20.83 20.68	5.2275 5.2216 5.2225	5.2239	5.2819
29.80	747.9	239.8 239.6	21.71 21.61	5.2357 5.2159	5.2258	5.2897
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057171 ccm Sauerstoff						
30.00	751.0	232.1 230.7 229.0	21.08 20.98 20.83	5.1924 5.1992 5.2003	5.1973	5.2325
29.90	751.2	239.8 219.2 239.6	21.91 19.99 21.91	5.2236 5.2137 5.2279	5.2217	5.2614

Aus diesen Daten wurden, auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes mit Berücksichtigung des partialen Druckes des Sauerstoffs in der Luft (20.96 pCt.), sowie der Tension des Wasserdampfes die Löslichkeit und der Absorptions-Coëfficient des Sauerstoffgases berechnet.

Jene Menge eines Gases (red. auf 0° und 760 mm Druck), welche von der Volumeinheit einer Flüssigkeit beim Barometerstande 760 mm gelöst wird, heisst die Löslichkeit ( $\beta$ ) des betreffenden Gases; jene Menge hingegen, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst, ohne die Tension der Flüssigkeit 760 mm beträgt, nennen wir den Absorptions-Coëfficienten ( $\beta'$ ) des betreffenden Gases. In beiden Definitionen ist eine Flüssigkeitssäule von der Höhe = 0 zu verstehen.

Die Mittelwerthe und die daraus berechneten Absorptions-Coëfficienten von in der Nähe von 0, 10, 20 und 30° ausgeführten Bestimmungen sind die folgenden:

bei 0.15° C.	10.1454	0.048702
» 9.94 »	7.8842	0.038073
» 19.88 »	6.3697	0.031098
» 29.88 »	5.2664	0.026209.

Mit Benutzung letzterer berechnet sich folgende viergliedrige Interpolationsformel, welche somit die zwischen 0° und 30° liegenden Werthe des Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffes angiebt:

$$\beta = 0.04890 - 0.0013413t + 0.0000283t^2 - 0.00000029534t^3.$$

Aus  $\beta$  erhält man  $\beta'$  durch folgende Gleichung:

$$\beta' = \beta \frac{760 - f}{760}.$$

Jene Menge des Sauerstoffs endlich, welche beim normalen Barometerstande mit Luft gesättigtes Wasser enthält, erhält man durch Multiplication von 209.6 in  $\beta'$ . Alle diese Werthe finden sich verglichen mit Bunsen's Angaben in folgender Tabelle zusammengestellt:

t Grad C.	Absorptions- Coëfficienten nach Bunsen	$\beta$	$\beta'$	$\beta' \cdot 209.6$
0	0.041114	0.04890	0.04860	10.187
1	0.04007	0.04759	0.04728	9.910
2	0.03907	0.04633	0.04601	9.643
3	0.03810	0.04512	0.04479	9.387
4	0.03717	0.04397	0.04362	9.142
5	0.03628	0.04286	0.04250	8.907
6	0.03544	0.04181	0.04142	8.682
7	0.03465	0.04080	0.04040	8.467
8	0.03389	0.03983	0.03941	8.260

t Grad C.	Absorptions- Coëfficienten nach Bunsen	$\beta$	$\beta'$	$\beta' \cdot 209.6$
9	0.03317	0.03891	0.03847	8.063
10	0.03250	0.03802	0.03756	7.873
11	0.03189	0.03718	0.03670	7.692
12	0.03133	0.03637	0.03587	7.518
13	0.03082	0.03560	0.03507	7.352
14	0.03034	0.03486	0.03431	7.192
15	0.02989	0.03415	0.03358	7.038
16	0.02949	0.03347	0.03288	6.891
17	0.02914	0.03283	0.03220	6.750
18	0.02884	0.03220	0.03155	6.614
19	0.02858	0.03161	0.03093	6.482
20	0.02838	0.03103	0.03032	6.356
21		0.03048	0.02974	6.233
22		0.02994	0.02917	6.114
23		0.02943	0.02862	5.999
24		0.02893	0.02808	5.886
25		0.02844	0.02756	5.776
26		0.02797	0.02705	5.669
27		0.02750	0.02654	5.564
28		0.02705	0.02605	5.460
29		0.02660	0.02556	5.357
30		0.02616	0.02507	5.255

Die bei 5, 15, 25<sup>o</sup> ausgeführten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der Interpolationsformel nicht in Betracht genommen. Die folgenden Zahlen zeigen, dass die mit Hülfe der Interpolationsformel berechneten und die experimentell gefundenen Werthe gut übereinstimmen, was die Richtigkeit der Bestimmungen beweist.

1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigt enthalten Sauerstoff:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
5.20 <sup>o</sup> C.	8.856 ccm	8.862	+ 0.006 = 0.07 pCt.
5.65 »	8.744 »	8.761	+ 0.017 = 0.20 »
14.78 »	7.080 »	7.072	- 0.008 = 0.11 »
24.80 »	5.762 »	5.798	+ 0.036 = 0.63 »

Aus diesen Angaben können wir auch auf die Pünktlichkeit der Bestimmungen schliessen. Da das Vorhandensein eines absoluten Fehlers bei diesen Messungen nicht anzunehmen ist, so dürften die mit Hülfe der Interpolationsformel berechneten Werthe zwischen 0 und

20° bis auf 0.1—0.2 pCt., die zwischen 20 und 30° bis 0.5 pCt. als richtig betrachtet werden.

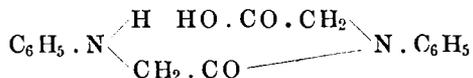
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. v. Than, spreche ich auch diesmal für seine werthvollen Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank aus.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

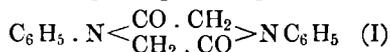
### 337. C. A. Bischoff: Zur Geschichte der Piperazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich im vorigen Jahre<sup>1)</sup> eine vorläufige Mittheilung machte über sauerstoffhaltige Piperazine, war dazu die unmittelbare Veranlassung eine Angabe Rebuffat's, dass er mit dem Studium einer Säure  $C_{16}H_{16}N_2O_3$  sich beschäftige und dass er für dieselbe die Constitutionsformel



beanspruche. Dieselbe Formel habe ich auf Grund der Bildung der betreffenden Substanz (diese Berichte XXI, 1259) jenem Körper zuerkannt, welcher durch Spaltung des Piperazins,



entstand und welcher auch in den Nebenproducten enthalten war, die bei der Darstellung des genannten Piperazins auftraten.

Kurze Zeit darauf erschienen einige vorläufige Mittheilungen von Widman und Abenius<sup>2)</sup>, in welchen abermals von einer Säure die Rede ist, der von den genannten Forschern dieselbe Formel zuertheilt wird. Unterdessen war mir die Originalabhandlung Rebuffat's<sup>3)</sup> zugänglich geworden, und ich gewann alsbald die Ueberzeugung, dass die drei Säuren, denen dieselbe Constitution zuertheilt wurde, alle verschieden von einander sind. Zur Festigung dieser Ueberzeugung war es nothwendig, die Substanzen direct mit einander zu vergleichen, und ich habe daher meinen Assistenten Hrn. Hausdörfer damit be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1257.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1662.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. XVII, 231.