EX ORDINIS PHILOSOPHORUM MANDATO

RENUNTIANTUR

PHILOSOPHIAE DOCTORES

ET

ARTIUM LIBERALIUM MAGISTRI

RECTORE MAGNIFICO

IOANNE ADOLPHO OVERBECK

PHILOSOPHIAE DOCTORE ARCHAEOLOGIAE CLASSICAE PROFESSORE P. O.

DECANO

GUSTAVO HENRICO WIEDEMANN

PHILOSOPHIAE ET MEDICINAE DOCTORE CHEMIAE PROFESSORE P. O.

PROCANCELLARIO

LUDOVICO LANGE

PHILOSOPHIAE ET IURIS UTRIUSQUE DOCTORE PHILOLOGIAE CLASSICAE PROFESSORE P. O.

INDE A DIE PRIMO MENSIS NOVEMBRIS A. MDCCCLXXV USQUE AD DIEM ULTIMUM ME SIS OCTOBRIS A. MDCCCLXXVI.

CREATI.

Praemissa est dissertatio Gustavi Wiedemann patrio sermone conscripta: Ueber das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen.

LIPSIAE

TYPIS A. EDELMANNI, TYPOGR. ACAD.

Ueber das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen.

Kaum 25 Jahre sind verflossen, seit in der Chemie die sogenannte Typentheorie die speciellen Theorien der Radicale und der Substitution, in denen die früheren Erfahrungen einen zunächst hypothetischen Ausdruck fanden, in ihrem künstlichen Schematismus vereinte und dadurch die Auffindung einer grossen Anzahl neuer Verbindungen ermöglichte, deren Zusammensetzung sich völlig in das einmal gegebene Formular einfügte. Diese wissenschaftlich werthvollen Erfolge verleiteten nicht wenige Chemiker, mit einem gewissen Fanatismus die neue Lehre als ein fast unumstössliches Evangelium der Chemie zu betrachten, wenn auch von anderen Seiten die willkürliche Gleichstellung von Elementen, die in den Verbindungen im entschiedensten electrolytischen Gegensatz stehen, die Parallelisirung ganz heterogener Verbindungen u. s. f. dabei als höchst bedenklich angesehen wurde.

Wiederum nach kaum 10 Jahren ist in einem durchaus natürlichen Entwickelungsgange, namentlich in Folge der grösseren Beachtung der Regelmässigkeiten, welche in dem in das Gesetz der multiplen Proportionen hineingetragenen Begriff der Valenz ausgedrückt sind, an Stelle jener Theorie die Structurtheorie getreten. Ihre feste, scheinbar auf so einfachen Principien beruhende Gliederung, ihre noch viel bedeutenderen Erfolge in der Herstellung einer ungemein grossen Menge sich ihr unterordnender, namentlich auch für die Technik werthvoller Substanzen, hat ihr die früheren Bekenner der Typentheorie gewonnen, und von vielen Seiten wird sie als die feste und definitive Basis angesehen, auf der sich unser chemisches Lehrgebäude aufzubauen hat. Sind auch die Ansichten

im Einzelnen zuweilen verschieden, im Ganzen soll doch die Structurtheorie endgültig die Constitution der chemischen Verbindungen, die Lagerung ihrer Atome ausdrücken. Ja, man ist so weit gegangen, in bildlichen Darstellungen die letztere wiedergeben zu wollen, und hat in Folge dessen von einzelnen Seiten die schematische Zeichnung der Bindungen in der Ebene für nicht genügend erachtet, da das Molecül ein körperliches sei; ein Irrthum, der nur aus einer seltsamen Verwechselung des Bildes mit der Wirklichkeit, der figürlichen Darstellung der supponirten gegenseitigen Bindung der Atome mit der Gestalt des aus ihnen bestehenden Molecüls hervorgegangen ist.

Abgesehen von der Messung der Dampfdichte hält man häufig die rein chemische Untersuchung für genügend, um die Lagerung der Atome der Verbindungen im Sinne der Structurtheorie festzustellen. Entsprechend dieser Untersuchungsmethode stellen die Structurformeln ausser dem Moleculargewicht, wenn auch in sehr vollkommener Weise, zunächst doch nur die Processe dar, aus denen sie hervorgegangen sind; sie kennzeichnen die Atomgruppen, welche sich bei den verschiedenen chemischen Eingriffen, beim Erhitzen u. s. f. aus den Verbindungen ausscheiden oder mit anderen austauschen. Andere Fragen sind indess, ob über diese Grenzen der directen Beobachtung hinaus die trotz ihrer scheinbaren Einfachheit oft nicht wenig complicirten Grundhypothesen der Structurtheorie mit den Principien der allgemeinen Mechanik in Einklang zu bringen sind, und in wieweit dieselbe von den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, die doch aus der chemischen Constitution unmittelbar hervorgehen müssten, Rechenschaft geben kann.

Es ist hier nicht der Ort, specieller auf die Beantwortung dieser Fragen einzugehen, von denen namentlich die erstere einer sehr eingehenden Discussion bedürfte. In Betreff der zweiten wollen wir nur andeutungsweise erwähnen, dass in der That in einzelnen Fällen die Structurformeln recht wohl gewisse Regelmässigkeiten in den physikalischen Eigenschaften andeuten. So stimmt der Isomorphismus einzelner Substanzen mit der Analogie ihrer Formeln (KNO_3 und $CaCO_3$ u. s. f.). Der wiederholt in gleicher Weise stattfindende Eintritt von CH_2 in die Formeln der fetten

Säuren, Alkohole, aromatischen Verbindungen, bei normaler zweifacher Bindung des Kohlenstoffatoms jener Gruppe an zwei andere Kohlenstoffatome entspricht einer gleichen Aenderung des Siedepunkts, des Molecularvolumens, des Refractionsaequivalentes; letztere Constanten sind verschieden bei isomer zusammengesetzten Substanzen von verschiedener Structur u. s. f.

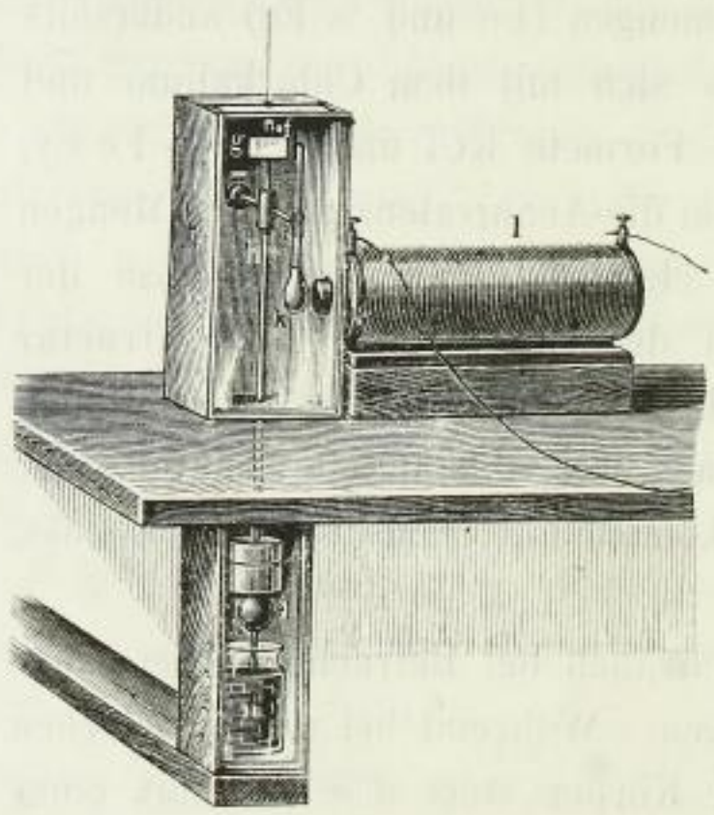
Dagegen passen sich die Structurformeln in keiner Weise dem electrolytischen Verhalten der Verbindungen an. Während bei den nicht electrolysirbaren Substanzen Betrachtungen über electrische Gegensätze ihrer Bestandtheile bisher ohne experimentelle Grundlage nur Gegenstand rein theoretischer Speculationen sein können, besagt die durch denselben Strom bewirkte Zerlegung verschiedener Electrolyte in ihre Jonen, dass letztere gleiche Quanta positiver oder negativer Electricität enthalten, einander electrolytisch aequivalent sind. Diese Aequivalenz ist nicht überall durch die Structurformeln ausgedrückt; so in den Verbindungen $Fe\ Cl_2$ und $Fe_2\ Cl_6$, in welchen gleiche Chlormengen (2 Cl.) einerseits, und die mit ihnen verbundenen verschiedenen Eisenmengen (Fe und $^2/_3$ Fe) anderseits aequivalent sind. Aehnlich verhält es sich mit dem Chlorkalium und dem gelben Blutlaugensalz, welchen die Formeln KCl und $4\ K + Fe\ Cy_6$ zuertheilt werden, während doch in ihnen die Aequivalenz gleicher Mengen Kalium constatirt ist u. s. f. Diese electrolytischen Verhältnisse der Verbindungen dürften doch gewiss bei der Betrachtung ihrer Structur mit dem gleichen Recht zu berücksichtigen sein, wie ihre chemischen Eigenschaften, und es ist ersichtlich, dass eine vollständige Kenntniss der Constitution von ihnen ebensowohl vollkommene Rechenschaft geben muss, wie von letzteren.

Aehnliche Beziehungen ergeben sich auch bei Betrachtung der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. Während bei der chemischen und electrolytischen Untersuchung der Körper stets das Resultat einer Umlagerung oder Trennung ihrer Atome erforscht wird, die Verbindungsart der letzteren also nur am Anfang und Ende gewisser Bewegungszustände betrachtet wird, bietet die magnetische Untersuchung der Verbindungen den Vortheil, dass man eine, einzelnen Atomen der Verbin-

dungen ganz characteristische physikalische Eigenschaft ohne jede Zersetzung an den unveränderten Verbindungen studiren und somit einen Schluss auf das besondere Verhalten jener Atome in denselben ziehen kann.

Es sei mir gestattet, die vereinzelten Mittheilungen über das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen, welche ich früher an verschiedenen Orten veröffentlicht habe, im Folgenden mit neueren Beobachtungen darüber im Auszuge zusammenzustellen. Vielleicht dürfte diese Zusammenstellung von Neuem ein Beispiel davon liefern, dass auch durch eine rein physikalische Untersuchungsmethode zuweilen ein Aufschluss über die Constitution chemischer Verbindungen nach gewissen Richtungen gegeben werden kann, wie er sich durch rein chemische Reactionen nicht immer ohne Weiteres erzielen lässt.

Das magnetische Moment der Körper wurde vermittelst einer Torsionswaage gemessen. Der Kopf derselben konnte vermittelst einer in seinen Rand eingreifenden horizontalen Schraube ohne Ende, die durch einen bis zum Beobachter geführten Schnurlauf gelenkt wurde, in einer verticalen cylindrischen Fassung um seine Axe gedreht werden. An dem Kopf hing an einem sehr hartgezogenen Neusilberdraht von 0,2 bis 0,3 mm Dicke und 640 mm Länge ein verticaler, 550 mm langer und 5,5 mm dicker Messingstab h, der unten mit Gewichten (etwa 1000 Grammen) belastet und an seinem untersten Ende mit Flügeln versehen war, die in ein Glas n voll Oel tauchten, um auf diese Weise die Schwingungen des Apparates zu dämpfen. Etwa 70 mm unter seinem obern Ende war an dem Messingstab ein 20 mm langer, horizontaler Arm i befestigt, der vorn viereckig ausgefeilt war, und in welchen



ganz genau passende viereckige Messingstäbe eingesetzt werden konnten, die vermittelst einer Messingfassung kleine kolbenartige Glasgefässe k trugen, welche durch ein Gegengewicht aequilibrirt waren. Die Glasgefässe waren theils kugelförmig, theils flachgedrückt, so dass ihre Flächen mit der durch den Messingstab und den Arm gelegten Verticalebene parallel lagen. In diese Gefässe wurden die zu untersuchenden Substanzen bis zu einer am Halse angebrachten Marke gefüllt. In der Ruhelage befand sich der Arm i in der magnetischen Nordsüdebene. Vor dem Glasgefäss k war ein sehr starker, horizontaler Electromagnet l (bei den neueren Versuchen ein vorn zu einem abgestumpften Kegel zugespitzter Eisenstab von 320 ^{mm} Länge und 70 ^{mm} Durchmesser, der in einer Spirale von 1200 Windungen von 2,5 ^{mm} dickem übersponnenem Kupferdrahte lag,) in ostwestlicher Lage hingelegt. Das magnetische Moment J desselben wurde mittelst Scala und Fernrohr aus den Ablenkungen eines in einer dicken Kupferhülse schwebenden magnetischen Stahlspiegels bestimmt, welcher in der Richtung der Verlängerung der Axe des Magnets in einem Abstand von 230 ^{ctm} von seinem vorderen Ende aufgestellt war.

Ein an dem Messingstab h befestigter Spiegel g gestattete vermittelst einer 2 ^{m} entfernten Scala und eines Fernrohres, die Einstellung des Apparates zu beobachten. Zuerst wurde ohne Einfluss des Magnetes die Nulllage desselben bestimmt, dann der Magnet erregt, sein Moment J bestimmt, und durch Drehung des Kopfes der Drehwaage der Apparat wieder in die Nulllage zurückgeführt. Nach dem Oeffnen des magnetisirenden Stromes drehte sich in Folge der Torsion des Neusilberdrahtes der Apparat um einen Winkel T zurück. Es mass dann der Werth $M = \frac{T}{J^2}$ in jedem Fall das magnetische Moment des Glaskolbens und des eingeschlossenen Körpers für das Moment Eins des daraufwirkenden Magnetes. Auf diese Weise wurden zunächst folgende vorläufige Bestimmungen ausgeführt:

1. Einfluss der magnetisirenden Kraft.

Wurde eine Lösung von Eisenvitriol der Einwirkung von verschiedenen magnetischen Kräften 78,8; 116; 150,3; 181,8; 208,5; ausgesetzt,

so änderte sich der Werth M nur im Verhältniss von 8583 bis 8621, und zwar unregelmässig mit steigender Stromintensität.

Innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist also das magnetische Moment des mit der Eisenvitriollösung gefüllten Gefässes der auf dasselbe wirkenden magnetisirenden Kraft direct proportional. —

2. Einfluss der Concentration.

Wurde das Glasgefäss mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes gefüllt und von dem für die magnetisirende Kraft Eins berechneten magnetischen Moment desselben das entsprechende (negative) Moment des diamagnetisch sich verhaltenden, mit Wasser gefüllten Glasgefässes subtrahirt, so ergab sich der Magnetismus des gelösten Salzes. Derselbe betrug z. B. bei Lösungen von Manganchlorür vom Salzgehalt 0.956; 0.717; 0.478; 0.239; resp. 163; 120.3; 80.87; 40.20.

Der Magnetismus der Salzlösungen ist also direct gleich der Summe der Magnetismen des Lösungsmittels und des gelösten Salzes, und der Magnetismus des letztern ist dem in der Raumeinheit enthaltenen Gewichte proportional.

Aehnliche Resultate waren schon früher von Plücker gefunden. Abweichungen hiervon werden wir weiter unten anführen.

3. Einfluss des Lösungsmittels.

Wässerige, alkoholische und aetherische Lösungen von Eisenchlorid zeigten nach Abzug des Magnetismus des Gefässes und Lösungsmittels nahezu den gleichen Magnetismus für die Einheit des gelösten Salzes.

Der Magnetismus des gelösten Salzes für sich ist also von der Natur des Lösungsmittels nahezu unabhängig.

4. Bei verschiedenen Temperaturen t war bei einer Reihe von Salzlösungen z. B. von schwefelsaurem Eisenoxydul von verschiedenen Concentrationen, Eisenchlorür, Eisenchlorid, schwefelsaurem Nickeloxydul, salpetersaurem Kobaltoxydul, rothem Blutlaugensalz, der Magnetismus des Salzes m_s für sich nach Abzug des Magnetismus des Lösungsmittels ausgedrückt durch die Formel:

$$m_s = 100 - 0{,}325\ t$$

wenn der Magnetismus bei 0° gleich 100 gesetzt wird.

Der Magnetismus der gelösten Salze nimmt also, soweit sich aus den vorliegenden Beobachtungen folgern lässt, proportional mit der Temperaturerhöhung ab und zwar für die bisher untersuchten Salze, trotz ihrer grossen chemischen Verschiedenheit, nach demselben Gesetze.

Die Zahl 0.325 stimmt nahezu mit dem Coefficienten der Abnahme der electrischen Leitungsfähigkeit der Metalle mit Erhöhung der Temperatur überein.

5. Magnetismus verschiedener in Wasser gelöster Salze.

Ist der für die Einheit der Gewichtsmenge der in Wasser gelösten Salze berechnete Magnetismus derselben gleich m und das Molecular-gewicht der Salze A, so ist der Werth μ = A.m der Magnetismus eines Molecüls des betreffenden Salzes in der Lösung: sein Molecular-magnetismus.

In gleicher Weise lässt sich der Magnetismus je eines Atoms des magnetischen Metalls in den Salzen, sein Atommagnetismus α berechnen.

Nach vielfachen Untersuchungen ist, sowohl bei dem Sauerstoff-, wie bei den Haloidsalzen, der Molecularmagnetismus der gelösten Salze desselben Metalls mit verschiedenen Säuren nahezu der gleiche. So ist z. B. μ in einer willkürlichen Einheit für schwefelsaures, salpetersaures Nickeloxydul und Nickelchlorür 1426, 1433, 1400, für schwefelsaures, salpetersaures Eisenoxydul und Eisenchlorür 3900, 3861, 3858, für schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures Manganoxydul und Manganchlorür 4695, 4693, 4586, 4700, für das relativ schwach magnetische salpetersaure, essigsaure Kupferoxyd und Kupferchlorid 480, 489, 477 u. s. f.

Bezeichnet man den Atommagnetismus des Eisens in den Eisenoxydsalzen mit 100, so ist der der Metalle der übrigen Salze:

	α
Salze des Manganoxyduls	100,4
„ „ Eisenoxyduls	83,1

Salze	des	Kobaltoxyduls	67,2
„	„	Nickeloxyduls	30,5
„	„	Didymoxyds	22,6
„	„	Kupferoxyds	10,8
„	„	Ceroxyduls	10,3
„	„	Eisenoxyds	100,0
„	„	Chromoxyds	41,9.

Hiernach steht der mittlere Molecularmagnetismus der Eisenoxydulsalze nahezu in der Mitte zwischen den Magnetismen der Manganoxydul- und Kobaltoxydulsalze; der Molecularmagnetismus der Kobaltoxydulsalze in der Mitte zwischen den Magnetismen der Mangan- und Nickeloxydulsalze.

Die Molecularmagnetismen der vier genannten Salzgruppen, der Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Manganoxydulsalze verhalten sich also wie $a : a + b : a + 1\frac{1}{2} b : a + 2b$. Man sollte vermuthen, dass dieses Verhalten der magnetischen Eigenschaften der vier Salzreihen auch in der Reihe der Atomgewichte ihrer Metalle einen Ausdruck fände; indess stimmen damit wenigstens die bisher festgestellten Werthe derselben nicht überein.

6. Magnetismus der festen Salze.

Der Magnetismus der festen, mit Krystallwasser verbundenen Salze ist nahezu derselbe, wie der der gelösten Salze. So ist er, wenn der Molecularmagnetismus der Eisenoxydsalze in ihren sehr sauern Lösungen gleich 100 ist,

für wasserhaltiges	schwefelsaures		Manganoxydul	100,4
„	„	„	Eisenoxydul	78,5
„	„	„	Eisenoxydul-Ammon.	83,0
„	„	„	Kobaltoxydul	67,2
„	„	„	Nickeloxydul	29,9
„	„	„	Didymoxyd	23,0
„	„	„	Kupferoxyd	10,6.

Werden die Salze durch Erhitzen entwässert, so ändert sich ihr Molecularmagnetismus in einzelnen Fällen bedeutender. So ist er für

folgende wasserfreie Salze (gegen den Atommagnetismus des Metalls in den gelösten Eisenoxyd- oder Manganoxydulsalzen gleich 100.)

Wasserfreies	schwefelsaures Kobaltoxydul	67,2
„	schwefelsaures Nickeloxydul	29,2
„	schwefelsaures Ceroxydul	9,9
„	schwefelsaures Kupferoxyd	9,3.

„	Eisenchlorür	83,1
„	Kobaltchlorür	82,9
„	Nickelchlorür	33,5
„	Kupferchlorid	8,7
„	Kupferbromid	5,2.

Aehnlich verhalten sich die unlöslichen Salze. So ist der Molecularmagnetismus für

Phosphorsaures	Kobaltoxydul	64,0
Kohlensaures	„	60,3
Phosphorsaures	Manganoxydul	103,9
Kohlensaures	„	90,2,

wobei indess zu beachten ist, dass die kohlensauren Salze sich bei dem Auswaschen mit Wasser wohl theilweise zersetzt haben. —

Die Gleichheit der Magnetismen der Molecüle der verschiedenen gelösten Salze desselben Metalles, sowie die Verschiedenheiten des Verhaltens der gelösten und festen Salze können ihre Erklärung in der jetzt wohl ziemlich allgemein angenommenen Theorie der Magnetisirung finden, welche namentlich durch die Wechselbeziehungen zwischen dem mechanischen und magnetischen Verhalten der Körper eine sichere Stütze gewonnen hat.

Ist der Magnetismus der Körper durch die Existenz präformirter Molecularmagnete bedingt, welche im unmagnetischen Zustande mit ihren Polen nach allen Seiten gerichtet sind, bei Einwirkung magnetisirender Kräfte sich aber alle mehr oder weniger nach bestimmten Richtungen einstellen, so ist die Stärke der Drehung der Molecularmagnete in verschiedenen Körpern bei Einwirkung derselben äusseren magnetisirenden Kraft bedingt einmal durch die Grösse ihres eigenen, unveränderlichen

magnetischen Momentes, sodann durch den Widerstand, welchen die Molecularkräfte ihrer Drehung entgegenstellen.

Wir haben aber beobachtet, dass zunächst in den Lösungen der bisher erwähnten verschiedenartigen Salze desselben magnetischen Metalls der Molecularmagnetismus der gleiche ist. Derselbe kann also nicht wesentlich von den veränderlichen Bestandtheilen der Salze beeinflusst sein. In der That besitzen die meisten derselben nur einen im Verhältniss zu dem Magnetismus der Mehrzahl der Salze selbst sehr schwachen Magnetismus oder Diamagnetismus. Auch für den in den Sauerstoffsalzen enthaltenen Sauerstoff gilt dasselbe, da sich die Haloid- und Sauerstoffsalze in magnetischer Beziehung ganz gleich verhalten. Auch die u. A. von Schönbein ausgesprochene Vermuthung, dass in den Salzbildnern Sauerstoff enthalten sein könne, ist nicht aufrecht zu erhalten, da z. B. die Kupferverbindung der für sich schwach diamagnetischen Ferrocyanwasserstoffsäure, welche sicher keinen Sauerstoff enthält, den gleichen Molecularmagnetismus besitzt, wie die übrigen Kupfersalze. Es kann demnach der temporäre Magnetismus der Salze unter Einfluss magnetisirender Kräfte nur von der magnetischen Einstellung der in ihren Molecülen enthaltenen Metallatome herrühren.

Wir wissen ferner, wiederum durch magnetische Untersuchungen, wie sehr die in jeder einzelnen magnetischen Moleculargruppe wirksamen Molecularkräfte durch äussere Umstände, z. B. Druck beeinflusst werden. Wird ein amorpher pulverförmiger Körper in einem gleichartigen Magnetfelde zwischen zwei Magnetpolen in seinem Schwerpunkt aufgehängt, so dass auf alle Molecüle die magnetischen Kräfte gleich intensiv wirken, so würde der Körper, wie unter dem Einfluss der Schwerkraft, in allen Lagen im Gleichgewicht bleiben, auch wenn die Theilchen durch einen Druck in der einen oder anderen Richtung einander genähert werden; vorausgesetzt, dass hierbei ihre magnetische Wechselwirkung zu vernachlässigen ist, die bei diamagnetischen Körpern eine Abnahme des diamagnetischen, bei magnetischen Körpern eine Zunahme des magnetischen Momentes bewirken würde. Wir finden aber, dass durch einseitigen Druck nicht nur der Magnetismus, sondern auch der Diamagnetismus der pulverförmigen

Substanzen in der Richtung des Druckes vermehrt wird. Es kann dies also nicht allein, wie man zuerst annahm, direct von einer Aenderung der Dichtigkeit der Aneinanderlagerung der Moleculargruppen herrühren, sondern letztere selbst müssen geändert sein.

Eine ähnliche Aenderung können auch die Salze zeigen, wenn sie durch Trocknen und Glühen dichter werden. In einzelnen Fällen, namentlich bei den Salzen der stark magnetischen Metalle, kann dadurch freilich zunächst auch eine grössere Wechselwirkung der magnetisch gerichteten Elemente der einzelnen magnetischen Moleculargruppen, also eine Vermehrung des temporären Moments bei gleicher äusserer Kraft bedingt sein, z. B. bei den Chlorüren des Kobalts und Nickels. In anderen Fällen kann die Drehbarkeit der magnetischen Elemente in den einzelnen Moleculargruppen vermindert werden.

Auch könnte die Aenderung der Molecüle in Folge der Verdichtung bewirken, dass die durch den Magnet inducirten Molecularströme, welche das diamagnetische Verhalten der Körper bedingen, neben der Drehung der mit permanenten magnetischen Molecularströmen begabten magnetischen Atomen stärker hervorträten, woraus also ebenfalls eine Abnahme des temporären Magnetismus hervorgehen würde. Diese zeigt sich namentlich z. B. bei dem sehr dichten Kupferbromid. Dass durch die Aenderung der Dichtigkeit allein der eigenthümliche Magnetismus der magnetischen Atome selbst geändert wird, ist wohl kaum anzunehmen.

Ausser in solchen extremen Fällen sind indess die Abweichungen zwischen den Magnetismen der gelösten und festen Salze nur gering. Wir können demnach im Allgemeinen sagen, dass bei gleichen chemischen Eigenschaften des Metallatoms im Molecül verschiedener Verbindungen auch der Atommagnetismus desselben der gleiche ist.

7. Magnetisches Verhalten bei doppelter Zersetzung.

Dieses Resultat wird auch dadurch bestätigt, dass bei Mischung von Lösungen, welche ihre Bestandtheile durch doppelte Wahlverwandtschaft mit einander austauschen, der Gesammt-

magnetismus der Lösungen nach der doppelten Zersetzung der gleiche ist, wie vor derselben.

Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen wurde zuerst das kolbenförmige Glas des Torsionsapparats bis zur Marke mit den zu mischenden Lösungen A und B einzeln gefüllt und der Magnetismus derselben M_a und M_b nach Abzug des Magnetismus des Glases, sowie ihr Gewicht G_a und G_b bestimmt. Darauf wurde das Glas nur theilweise mit A und theilweise mit B gefüllt, so dass das Gesammtvolumen beider zusammen das frühere war. Darauf wurden die Lösungen durch Umschütteln gemischt. Sind die Gewichte der gemischten Lösungen g_a und g_b, so würde ohne eine gegenseitige Einwirkung nach Abzug des Magnetismus des Glases ihr gemeinsamer Magnetismus

$$M = m_a + m_b = M_a \frac{g_a}{G_a} + M_b \frac{g_b}{G_b}$$

sein. Nach dem Versuch erwies er sich, selbst wenn bei der Mischung Niederschläge entstanden, fast unverändert ebenfalls gleich M.

So wurde u. A. beobachtet

Mischung von	m_a	m_b	$m_a + m_b$	M beob.
Eisenchlorid und Rhodankalium	19,4	− 4,3	= 15,1	14,6
Eisenchlorid und Ferrocyankalium	24,6	− 4,1	= 20,5	21,1
Schwefels. Eisenoxydul u. Ferricyankalium	38,9	+ 2,2	= 41,1	40,3
Schwefels. Kupferoxyd u. Ferrocyankalium	4,8	− 4,1	= 0,7	0,8
Salp. Kobaltoxydul u. Ferricyankalium	23,9	+ 5,3	= 29,2	29,2
Salp. Kobaltoxydul u. Ferrocyankalium	38,5	− 2,2	= 36,3	35,9
Salp. Kobaltoxydul u. Manganicyankalium	39,7	+ 0,8	= 40,5	41,0

Abgesehen von dem meist nur sehr geringen secundären Einfluss der geänderten Dichtigkeit setzt sich hiernach der Magnetismus der binären Verbindungen durch directe Addition aus den Magnetismen ihrer Bestandtheile zusammen. Gehen die letzteren, ohne ihre Constitution oder Atomgruppirung zu ändern, in andere binäre Verbindungen über, so behalten sie dabei den ihnen eigenthümlichen Magnetismus bei.

8. Dagegen ändert sich der Molecularmagnetismus im Allgemeinen, wenn die Constitution der Verbindungen sich ändert.

Das interessanteste Beispiel dieser Art bieten die Kupferoxydsalze dar, die stark magnetisch sind, (wie z. B. das Kupferchlorid, Kupferbromid), während die Kupferoxydulsalze und auch das metallische Kupfer schwach diamagnetisch sind. Ein diamagnetisches Metall (Kupfer) kann also mit diamagnetischen Elementen (z. B. Brom) magnetische Verbindungen liefern. Der Grund dieser Erscheinungen könnte vielleicht in dem starken Hervortreten der den Diamagnetismus bedingenden Molecularströme in den für sich sehr schwach magnetischen, aber aus gut leitenden Kupferatomen gebildeten Moleculargruppen des metallischen Kupfers zu suchen sein, während in den Molecülen seiner Salze jene Ströme nicht die zu ihrer Ausbildung erforderlichen Kupferatome in gleichem Maasse vereint vorfinden.

Wir werden später noch Beispiele von Aenderungen des Molecularmagnetismus bei Aenderung der Constitution beibringen.

9. Der Magnetismus der Hydroxyde der magnetischen Metalle wurde nach derselben Methode bestimmt, die zur Untersuchung des Verhaltens zweier Salzlösungen bei doppelter Zersetzung diente. Es wurde ein aliquoter Theil der die Kugel des Torsionsapparates erfüllenden und auf ihren Magnetismus untersuchten Salzlösung in der Kugel selbst mit einer zur Fällung genügenden Menge Kali- oder Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit versetzt, letztere bis zur Marke der Kugel aufgefüllt, und nach dem Umschütteln vor dem Absetzen des gefüllten Hydroxyds der Magnetismus bestimmt. Die Berechnung des Magnetismus des gefällten Oxyds geschah wie oben, nur dass von dem Magnetismus der gefällten Lösung der des Glases und Wassers, resp. der Kali- oder Natronlauge oder des Ammoniaks, welcher von dem des Wassers nur sehr wenig differirte, abgezogen wurde.

Bezeichnet man den Molecularmagnetismus der gelösten Salze der magnetischen Metalle mit μ_s, so ist hiernach der Molecularmagnetismus μ_h der entsprechenden Hydroxyde

Manganoxydulhydrat	μ_h	=	0,85 μ_s
Eisenoxydulhydrat			1,12
Kobaltoxydulhydrat			1,12

Nickeloxydulhydrat	μ_h	=	1,00 μ_s
Kupferoxydhydrat			0,74
Chromoxydhydrat			0,95
Eisenoxydhydrat			0,69—1,18

Der Molecularmagnetismus des Eisenoxydhydrats ändert sich nach dem Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Eisenchlorid sehr schnell von dem kleineren Werth zum grösseren; jedenfalls in Folge des Ueberganges des Oxydes aus dem colloiden in den gewöhnlichen Zustand. (s. w. u.)

Hiernach sind die Molecularmagnetismen der meisten Oxydhydrate theils nur wenig kleiner oder grösser, theils nahezu die gleichen, wie die der entsprechenden Salze in ihren Lösungen. Mit Rücksicht auf die geänderten Dichtigkeitsverhältnisse werden wir daher wohl annehmen können, dass diese Werthe unter sonst gleichen Umständen einander gleich sein würden. Es würde demnach auch die magnetische Atomgruppe in beiden Verbindungsreihen unverändert dieselbe bleiben.

10. Ganz abweichend hiervon ist der Magnetismus der colloid gelösten Oxyde.

Eine durch Dialyse einer mit Eisenoxydhydrat digerirten Lösung von Eisenchlorid dargestellte Lösung von colloidem Eisenoxyd zeigt im Verhältniss zu ihrem Eisengehalt einen viel schwächeren Magnetismus, als eine neutrale und concentrirte oder mit sehr viel Säure versetzte Lösung von Eisenchlorid. Der Molecularmagnetismus des colloid gelösten Eisenoxydes ist danach nur etwa 0,21 von dem der Eisenoxydsalze.

Löst man Eisenoxydhydrat in einer nicht zu verdünnten Lösung von Eisenchlorid auf, in welcher letzteren nach den später zu erwähnenden Versuchen das Eisenchlorid fast ohne Dissociation unverändert besteht, so setzt sich der Magnetismus der Lösung aus dem des Eisenchlorids und dem des colloid gelösten Eisenoxydes, sowie des Wassers direct zusammen.

Eine derartige Lösung enthielt 0,177 Gramm Eisen im Eisenchlorid, 0,020 Gr. Eisen im colloid gelösten Oxyd. Ihr Magnetismus wurde gleich 30,07 beobachtet, während der Magnetismus eines gleichen Volumens einer

Lösung von Eisenchlorid, welche 0,394 Gr. Eisen enthielt, 68,31, der einer Lösung von colloidem Eisenoxyd, welche 0,204 Gr. Eisen enthielt, 7,56 war. Danach berechnet sich der Magnetismus der oxydhaltigen Lösung von Eisenchlorid zu $\frac{0,020}{0,204} . 7,56 + \frac{0,177}{0,394} . 68,3 = 0,74 + 30,68 = 31,42$, welche Zahl von dem gefundenen Werth nicht sehr abweicht. Durch die Verminderung des Magnetismus eines gelösten Eisenoxydsalzes, namentlich der Salze der organischen Säuren, kann man in anderen Fällen nachweisen, dass ein grösserer oder kleinerer Theil desselben durch die Auflösung in colloides Eisenoxyd und Säure zerlegt wird (s. w. u.)

Setzt man zu einer Lösung von Salmiak in Ammoniak frisch gefälltes Chromoxydhydrat, so löst sich dasselbe zu einer tief dunkelrothen Lösung. Der Magnetismus derselben ergab sich in dem runden Glase, wie in der folgenden Tabelle angegeben ist, in welcher G das Gewicht des Chroms in 10 Cub.-Cent. der Lösung, M den Magnetismus der Lösung nach Abzug des Magnetismus des Gefässes und des Wassers, resp. der Salmiaklösung, α den Atommagnetismus bezeichnet.

	G	M	α
Chromoxyd in Salmiak	0,482	155	35,1
Salpetersaures Eisenoxyd	0,473	453	100

Der Magnetismus des Chroms in dieser Lösung ist also nur wenig kleiner, etwa 0,9 von dem des Chroms in den Chromoxydsalzen (41,9).

Wird das Chromoxyd in Kali aufgelöst, so behält es ganz denselben Magnetismus bei, wie in seinen Verbindungen mit Säuren. So war der Magnetismus von 20,42 Gr. einer Lösung von salpetersaurem Chromoxyd in dem runden Glase nach Abzug des Magnetismus des Glases gleich 44,3; der von 19,25 Gr. Kalilauge in gleicher Weise gleich — 6,6; der des Chroms in einem Gemische von 4,72 Gr. Salzlösung und 13,27 Gr. Kalilauge gleich 11,1, während die Berechnung des Magnetismus des in der Lösung enthaltenen Chroms, wie er dem Magnetismus der Salze entspricht, die Zahl 11,7 ergiebt. So ist also der Magnetismus des gelösten Chromoxyds etwa 0,94 von dem des Chromoxyds in den Salzen und fast gleich dem des gefällten Chromoxydhydrates. Wir können dem-

nach hier nicht wohl annehmen, dass das Chromoxyd im colloiden Zustande gelöst ist. Vielmehr dürfte das Chrom in der alkalischen Lösung sich nahezu in demselben Zustand befinden, wie in den Oxydsalzen.

Betrachten wir die Chromoxydsalze, z. B. salpetersaures Chromoxyd als bestehend aus $Cr_2 + (NO_3)_6$, so würde in allen Salzen, in denen das Chrom in ähnlicher Weise mit einem electronegativen Radical eine Verbindung eingeht, sein Atommagnetismus der gleiche sein. Sollte nun aber auch die Lösung des Chromoxyds in Kali als die Lösung eines Salzes $K_2 + (O + Cr_2\ O_3)$ angesehen werden, so wäre das Chrom in einer ganz anderen Atomgruppe, als vorher, und sein Magnetismus müsste voraussichtlich ebenfalls ein ganz anderer sein. Die Gleichheit desselben in der alkalischen Lösung des Chromoxyds ist wohl ein Beweis, dass das Chromoxydhydrat als solches unverändert in der Kalilauge gelöst ist und nicht in eine besondere electronegative Atomgruppe eintritt, die mit dem electropositiven Metall Kalium zu einer salzartigen Verbindung vereint ist.

Ebenso verhalten sich die alkalischen Lösungen der Salze, deren Fällung durch Kali u. s. f. durch Zusatz von organischen Substanzen verhindert wird, z. B. die mit Traubenzucker und Kali versetzte Lösung des schwefelsauren Kobaltoxyduls.

Mit 19,6 Gr. Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul bis zur Marke gefüllt, zeigte z. B. das runde Glas nach Abzug des Magnetismus des Glases und Wassers den Magnetismus 138. Sodann wurden nur 8,1 Gr. der Lösung in das Glas gegossen und dasselbe bis zur Marke mit Traubenzuckerlösung und Kalilauge gefüllt, wobei keine Fällung eintrat. Nach Abzug des Diamagnetismus des Lösungsmittels, der Traubenzuckerhaltigen Kalilauge, der sich von dem des Wassers nur wenig unterschied, blieb der Magnetismus der gelösten Kobaltverbindung gleich 57.

Während sich also die Gewichtsmengen des in beiden Fällen verwendeten Kobalts wie 19,6 : 8,1 = 100 : 41 verhielten, war das Verhältniss der Magnetismen wie 138 : 57 = 100 : 41. Auch hier ist also wahrscheinlich das Kobaltoxydulhydrat unverändert gelöst; eine Ueberführung in den

colloiden Zustand oder die Bildung besonderer, anders gruppirter Verbindungen ist nicht wohl anzunehmen.

11. Magnetismen der Oxyde der magnetischen Metalle.

Die geglühten Oxyde, direct in dem flachen Kölbchen untersucht, zeigen im Allgemeinen einen viel schwächeren Magnetismus, als die ihnen entsprechenden Salze oder Hydroxyde.

Ist der Molecularmagnetismus der Salze gleich μ_s, so ist der Magnetismus μ_0 der Oxyde

Manganoxydul	$\mu_0 =$	0,31 μ_s
Nickeloxydul		0,47
Didymoxyd		0,52
Kupferoxyd		0,21
Eisenoxyd		0,13
Eisenoxyd mit Thonerde[1])		0,55
Chromoxyd		0,35
Desgl. stark geglüht		0,39
Desgl. mit Thonerde[1])		0,56

Es ist also der Molecularmagnetismus der geglühten Oxyde viel kleiner, als der der entsprechenden Salze und Hydroxyde; auch ändert er sich je nach der Art der Darstellung und Behandlung der Oxyde. — Aus dem Verhalten der Gemische von Eisenoxyd und Chromoxyd mit Thonerde folgt, dass, wenn durch eine indifferente Substanz das Zusammensintern einzelner Theilchen der magnetischen Oxyde verhindert wird, ihr Magnetismus grösser ausfällt. Es kann dies einmal davon herrühren, dass die durch die Verdichtung beim Glühen verursachte Steigerung der die magnetischen Metallatome in ihrer gegenseitigen Lage festhaltenden und ihre Drehung verhindernden Molecularkräfte bedeutend ist, sodann wird auch bei feinerer Vertheilung die entmagnetisirende Wechselwirkung der nebeneinander liegenden Theile ebenso geschwächt, wie die magne-

1) Das Eisenoxyd und Chromoxyd wurde zu diesen Versuchen gemeinsam mit der Thonerde aus einer gemischten Lösung von Thonerdeammonalaun und Eisenchlorid oder salpetersaurem Chromoxyd gefällt, und darauf das Gemisch geglüht.

tisirende der hintereinander liegenden. Da erstere in gewissen Fällen grösser ist, als letztere, so kann demnach die Vertheilung eine Steigerung des Magnetismus bewirken. — Ob übrigens die hier beobachteten Verminderungen des Magnetismus nur den bedeutenden Aenderungen der Dichtigkeiten zuzuschreiben sind oder mit einer wirklichen Aenderung der Atomgruppirung zusammenhängen, lässt sich noch nicht entscheiden.

12. Die Hydrate der Superoxyde des Mangans, Kobalts und Nickels haben nur einen sehr schwachen Magnetismus. Anders verhält es sich mit dem Magnetismus des sogenannten Chromsuperoxyds CrO_2. Das runde Glasgefäss wurde erst mit einer Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd, dann mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali gefüllt und jedesmal der Magnetismus bestimmt, der im zweiten Fall dem des Wassers fast gleich, also negativ war. Darauf wurde das Glas theilweise mit der ersten, theilweise bis zur Marke mit der zweiten Lösung gefüllt und wieder der Magnetismus bestimmt. Wurde derselbe für das Atom des in der Lösung des schwefelsaurem Chromoxyds enthaltenen Chroms berechnet, so ergab er sich fast gleich dem Atommagnetismus des Chroms in den gewöhnlichen Chromoxydsalzen.

So war der Magnetismus des gesammten Chroms im Chromoxyd

1) in der Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd 54,2,
2) in dem Gemisch 23,1.

Die Gewichte des Chromoxyds in beiden verhielten sich wie 23,62 : 11,30 = 1 : 0,47; die Magnetismen wie 1 : 0,43. Es hat sich also bei der Fällung der Magnetismus des Chromoxyds nicht wesentlich verändert. Das sogenannte Chromsuperoxyd ist demnach eine salzartige Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd, wie ja auch bekannt ist, dass es durch Auswaschen mit Wasser mehr und mehr in jene beiden Bestandtheile zerlegt werden kann.

13. Magnetismus der gefällten Schwefelmetalle.

Während der Magnetkies einen starken Magnetismus zeigt, ist derselbe bei den gefällten Schwefelmetallen sehr klein. Zur Untersuchung wurden die Lösungen der Salze der magnetischen Metalle in gewogenen Mengen in dem Glaskölbchen des Torsionsapparates mit einer Schwefel-

ammoniumlösung gefällt. Dann war, wenn, wie oben, μ_s der Molecularmagnetismus des gelösten Salzes ist, der Molecularmagnetismus von

Schwefelmangan	$\mu_s = 0{,}27\ \mu_s$
Schwefeleisen	0,05
Schwefelkobalt	0,04
Schwefelnickel	0,04

Diese bedeutenden Verschiedenheiten können nicht mehr auf eine Dichtigkeitsänderung zurückgeführt werden. Vielmehr ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die magnetische Atomgruppe in den Schwefelmetallen eine andere ist, als in den Sauerstoff- und Haloidsalzen und in den Hydroxyden.

14. Oxalsaures Eisenoxyd-Kali und Eisenoxydul-Kali.

Durch Bestimmung des Molecularmagnetismus dieser beiden Salze, deren ersteres im Gegensatz zu den übrigen Eisenoxydsalzen grün, deren letzteres gelb ist, lässt sich sofort nachweisen, dass das oxalsaure Eisenoxyd-Kali den Molecularmagnetismus der Oxydsalze besitzt, das oxalsaure Oxydulsalz den der übrigen Oxydulsalze. Eine Annahme von Haidinger (Pogg. Ann. Bd. XCIV. S. 246. 1855) dass ersteres Salz in optischer Beziehung kohlensaures Eisenoxydul enthielte, ist demnach nicht aufrecht zu erhalten.

15. Modificationen der Chromoxydsalze.

Erhitzt man eine violette Lösung von Chromalaun, bis sie die grüne Farbe annimmt, so bleibt nach dem Erkalten ihr Magnetismus derselbe, wie vor der Umwandlung. Die Aenderung der Farbe kann also nicht von einer etwaigen Abscheidung von colloidem Chromoxyd aus dem Salz herrühren, welches, wie das colloide Eisenoxyd, einen geringeren Magnetismus zeigen würde, als das an die Säure gebundene Oxyd.

16. Magnetismus der Cyanverbindungen der magnetischen Metalle.

Die durch Fällen der essigsauren Salze mit Cyanwasserstoffsäure direct in dem Kölbchen des Torsionsapparates erhaltenen Niederschläge von Cyannickel und Cyankobalt besitzen einen viel geringeren Molecular-

magnetismus, als die entsprechenden Sauerstoff- und Haloidsalze. Wird ersterer mit μ_{cy}, letzterer mit μ_s bezeichnet, so ist beim

Cyankobalt $\mu_{cy} = 0{,}60$ bis $0{,}65\ \mu_s$

Cyannickel $\mu_{cy} = 0{,}45\ \mu_s$.

Werden die Niederschläge getrocknet, so bleibt der Molecularmagnetismus des Cyankobalts nahezu constant, der des Cyannickels steigt auf etwa $0{,}63\ \mu_s$.

Während die einfachen Cyanverbindungen der magnetischen Metalle noch einen nicht unbeträchtlichen Magnetismus zeigen, tritt derselbe in hohem Grade zurück oder verschwindet ganz, wenn sie mit dem Cyan in andere Atomgruppirungen eintreten. So ist, wie schon Faraday zeigte, das Ferricyankalium nur schwach magnetisch, das Ferrocyankalium sogar schwach diamagnetisch, obgleich letzteres Salz im Molecül sogar mehr Eisen enthält, als ersteres. Entsprechend ist auch in diesen Salzen das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien direct nicht nachzuweisen.

Ganz analog mit dem Ferricyankalium verhält sich das Manganicyankalium und Kobalticyankalium.

Nach früheren Versuchen ist der Molecularmagnetismus dieser Salze, sowohl im gelösten, wie im festen Zustande der folgende

	gelöst	fest
Manganicyankalium	30,5	31,9
Ferricyankalium	16,1	15,7
Kobalticyankalium	—	— 0,75

Auch hier steht der Molecularmagnetismus des Eisensalzes in der Mitte zwischen denen des Mangan- und Kobaltsalzes. Im Verhältniss zum Magnetismus der Oxydulsalze erscheint derselbe um nahezu gleichviel vermindert: —

$(100{,}4 - 31{,}2 = 69{,}2;\ 83{,}1 - 15{,}9 = 67{,}2;\ 67{,}2 + 0{,}75 = 69.)$

Das Verhalten ist also dasselbe, wie wenn zu den magnetischen Radicalen ein stark diamagnetisches Radical mit dem ihm eigenthümlichen Diamagnetismus hinzugetreten wäre.

Einen weiteren Einblick in die Constitution der Ferro-, Ferricyansalze u. s. f. gewähren die S. 14 beschriebenen und analoge Versuche.

Durch dieselben wird nachgewiesen, dass, wenn eine Lösung dieser Salze mit der Lösung eines Eisen-, Nickel-, Kobalt- oder Mangansalzes versetzt und dadurch das Kalium darin theilweise oder ganz durch die magnetischen Metalle der letzteren ersetzt wird, der Molecularmagnetismus sich um den Magnetismus jener Metalle vermehrt, wie beim Ersatz des Kaliums, z. B. im Chlorkalium, durch die gleichen Metalle (wobei der Magnetismus des Kaliums gegen den Magnetismus der letzteren verschwindet.) Das electrolytische Verhalten zeigt, dass die Ferro- und Ferricyansalze und die analogen Salze des Mangans und Kobalts als Verbindungen anzusehen sind, in denen der eine Bestandtheil, z. B. das Kalium, dem damit verbundenen Radical, Ferrocyan u. s. f. in gleicher Weise electrolytisch gegenübersteht, wie dem Chlor im Chlorkalium. Die magnetische Untersuchung ergiebt, dass auch in den unzersetzten Salzen das Kalium in dem Ferrocyankalium u. s. f. die ganz gleichen Eigenschaften besitzt, wie im Chlorkalium u. s. f. Die Constitution beider Salzreihen ist in dieser Beziehung die gleiche; erstere sind also, wie letztere, auch im unzerlegten Zustand als binäre Verbindungen aufzufassen.

Bemerkenswerth ist, dass auch das Cyannickel-Cyankalium ($NiCy_2 + 2\ KCy$) welches eine von der Constitution der Ferrocyanverbindungen abweichende Zusammensetzung besitzt, schwach diamagnetisch ist. Also auch dieses Salz ist nicht als ein Doppelsalz aufzufassen: vielmehr dürfte in demselben, wie es auch die Electrolyse ergiebt, das Kalium als electropositives Radical dem ganzen übrigen Complex von Atomen als electronegativem Radical gegenüberstehen.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigt nach neueren Versuchen das sogenannte Chromicyankalium ($CrCy_3 + 3\ KCy$), obgleich es dem Ferricyankalium u. s. f. analog zusammengesetzt zu sein scheint. Ebenso verhält sich auch das Chromisulfocyankalium.

Bezeichnet man mit G das Gewicht des in den Lösungen dieser Salze enthaltenen magnetischen Metalls, welches theils direct bestimmt, theils aus dem Gewicht des in der Lösung befindlichen Salzes berechnet wurde, mit M den Magnetismus der Lösungen nach Abzug des (negativen)

Magnetismus des mit Wasser gefüllten Glases, so ergiebt sich der Magnetismus α je eines Atoms des magnetischen Radicals für

	G	M	α
Chromicyankalium	0,8273	0,3178	42,0
Ferricyankalium	0,9734	0,1329	15,9
Salpetersaures Eisenoxyd	0,5286	0,4532	100,0.

Bei der Untersuchung der festen gepulverten Salze zugleich mit der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds in dem flachen Glasgefäss wurde erhalten für:

	G	M	α
Chromicyankalium	0,511	2800	42,7
Ferricyankalium	0,606	1120	15,4
Salpetersaures Eisenoxyd	0,918	1105	100
Chromisulfocyankalium	0,2525	2825	41,1
Normaleisenchloridlösung	0,1226	3095	100.

Es ist demnach der Magnetismus des Chroms im Chromicyankalium (42,3) und im Chromisulfocyankalium (41,1) fast genau der gleiche, wie der der übrigen Chromoxydsalze (41,9); eine Verminderung desselben, wie sie durch die dem Ferricyankalium eigenthümliche Atomgruppirung bedingt ist, ist nicht wahrzunehmen. Wir dürften hiernach berechtigt sein, das Chromicyankalium und Chromisulfocyankalium als einfache Doppelsalze aufzufassen, in denen das Chrom ganz dieselben Eigenschaften besitzt, wie z. B. im gelösten Chromchlorid u. s. f.

17. Von grossem Interesse ist das magnetische Verhalten einer Reihe von ammoniakalischen Verbindungen des Kobalts, Nickels, Chroms und Kupfers.

Bekanntlich verhalten sich in chemischer Beziehung die sogenannten Kobaltiaksalze abweichend von den gewöhnlichen Kobaltsalzen, und man ist geneigt anzunehmen, dass in ihnen das Kobalt einen Theil des Wasserstoffs des Ammoniums vertritt. Andere ammoniakalische Verbindungen des Kobalts, z. B. das Doppelsalz schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammon u. s. f. reihen sich dagegen ganz den gewöhnlichen Kobaltsalzen an. Dieselben Unterschiede zeigen sich auch in dem magnetischen Verhalten der ver-

schiedenen Kobaltverbindungen, und letzteres ist demnach geeignet, in zweifelhaften Fällen über die Constitution derselben zu entscheiden.

Mit den gewöhnlichen Sauerstoff- und Haloidsalzen des Kobalts nahe gleichen Molecularmagnetismus haben die Doppelsalze schwefelsaures Kobaltoxydul- schwefelsaures Ammon u. s. f., sowie die durch Ueberleiten von Ammoniakgas über wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul, Kobaltchlorid u. s. f. erhaltenen ammoniakalischen Verbindungen.

So war nach Abzug des Magnetismus des mit Wasser gefüllten Glases unter Beibehalung der früheren Bezeichnungen

	G	M	α
$Co\ SO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 + 6\,aq.$	0,4678 Co	82,6	73,0
$Co\ SO_4 + 6\ NH_3$	0,1439 Co	22,3	64,7
Normaleisenchlorid	0,1226 Fe	30,9	100.

Mehr oder weniger abweichend hiervon verhalten sich diejenigen Verbindungen, welche durch Oxydation ammoniakalischer Kobaltoxydullösungen entstehen. Die magnetischen Momente einer Reihe derselben, sowie der durch Fällung von Kobaltoxydulsalzen mit salpetrichtsauren Salzen erhaltenen Verbindungen ergeben sich aus einer Beobachtungsreihe, bei der die trocknen Salze und eine saure Lösung von Eisenchlorid in dem flachen Kölbchen untersucht wurden. Die Salze waren theils von Erdmann, theils von Künzel dargestellt.

Aus diesen Beobachtungen folgt unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen

	G	M	α
1) Schweflichtsaures Diaminkobaltoxyd $4\ NH_3,\ Co_2O_3,\ 3\ SO_2,\ 5\ H_2O$	0,4689 Co	14,7	14,8
2) Schweflichtsaures Triaminkobaltoxyd $6\ NH_3,\ Co_2O_3,\ 3\ SO_2,\ H_2O$	0,3178	20,6	26,0
3) Saures schweflichts. Pentaminkobaltoxyd $10\ NH_3,\ 2\ Co_2O_3,\ 6\ SO_2,\ 9\ H_2O$	0,6151	29,5	23,1
4) Unterschwefelsaures Tetraminkobaltoxyd $8\ NH_3,\ Co_2O_3,\ S_2O_5$	0,2792	0,2	0,32

	G	M	α
5) Salpetrichts. Diaminkobaltoxyd und salpetrichts. Ammon (4 NH_3, C_2O_3, 3 N_2O_3) + 2 (NH_4, NO_2)	0,5773 Co	0,52	0,4
6) Salpetrichtsaures Triaminkobaltoxyd 6 NH_3, Co_2O_3, 3 N_2O_3	0,4444	2,04	2,2
7) Salpeters. Roseokobaltik 10 NH_3, Co_2O_3, 3 N_2O_5	0,3658	— 0,09	— 0,12
8) Basisch salpeters. Pentaminkobaltoxyd 20 NH_3, 2 Co_2O_3, 5 N_2O_5	0,2914	+ 0,08	0,13
9) Salpeters. Oxykobaltiak 5 NH_3, CoO_2, N_2O_5, H_2O	0,4585	0,37	0,38
10) Purpureokobaltchlorid 10 NH_3, Co_2 Cl_6	0,5768	— 0,54	— 0,46
11) Luteokobaltchlorid 12 NH_3, Co_2 Cl_6	0,4925	— 0,11	— 0,10
12) Salpetrichts. Kobaltoxydul-Kali aus neutraler Lösung 3 CoO, 3 K_2O, 6 N_2O_3, H_2O	0,5538	11,8	10,1
13) Salpetrichts. Kobaltoxyd-Kali aus saurer Lösung Co_2O_3, 3 K_2O, 6 N_2O_3, 3 H_2O	0,2458	2,8	5,3
14) Salpetrichts. Kobaltoxyd-Kali-Ammon Co_2O_3, 4 NH_3, K_2O, 4 N_2O_3	0,4143	3,2	3,5
15) Eisenchlorid bis an die obere Marke	0,1244 Fe	27,8	100
16) Nur die Kugel erfüllend	0,1022	26,8	100
17) Salpetrichtsaures Kobalt-Kalk-Kali CoO, CaO, K_2O, N_2O_3	0,3620 Co	8,3	9,5
18) Salpetrichtsaures Kobalt-Strontian-Kali CoO, CaO, K_2O, N_2O_3	0,3135	7,0	9,5
19) Salpetrichtsaures Kobalt-Baryt-Kali[1]) CoO, CaO, K_2O, N_2O_3	0,3313	8,8	11,1
20) Eisenchlorid	0,1226 Fe	30,9	100

Während die drei zuerst genannten Aminsalze noch einen nicht unbeträchtlichen temporären Magnetismus behalten, ist derselbe bei den übrigen

1) Die Formeln sollen nur rein empirisch die Zusammensetzung der Verbindungen darstellen.

Salzen sehr klein, ja einzelne, wie z. B. die unter No. 7, 10, 11 genannten sind sogar diamagnetisch.

Wir müssen also annehmen, dass in den letzteren Salzen das Kobalt in einer ganz anderen Art gebunden ist, wie in den gewöhnlichen Salzen des Kobaltoxyduls oder etwaigen, den Eisenoxydsalzen analogen Salzen des Kobaltoxydes. Vielmehr dürften diese Salze, ganz ähnlich wie die Ferroyanverbindungen, das Kobalt in einer besonderen, kaum magnetischen Gruppe enthalten, indem vielleicht das Kobalt einen Theil des Wasserstoffs des Ammon's vertritt. Für die ersten 4 Salze hatte Geuther (Jahresb. 1863, S. 267, Erdmanns J. Bd. XCII, S. 32) die Vermuthung aufgestellt, dass sie Doppelsalze seien, die resp. neben 1 Molecul schweflichtsaurem Luteokobaltiak 1) zwei oder 2) ein Molecül schweflichtsaures Kobaltoxyd oder 3) neben 1 Molecül schweflichtsaurem Roseokobaltiak, 1 Molecül schweflichtsaures Kobaltoxyd, oder endlich 4) neben 2 Molecülen unterschwefelsaurem Luteokobaltiak 1 Molecül basisch unterschwefelsaures Kobaltoxyd enthielten.

Die Formeln der Salze 1 und 4 wären also mit 3, die der Salze 2 und 3 mit 2 zu multipliciren; sie enthielten 1) 6, 2) und 3) 4, 4) 6 Atome Kobalt und ihr Molecularmagnetismus wäre resp. 1) 88,8; 2) 104; 3) 92,4; 4) 1,92. Das schweflichtsaure Luteokobaltiak (in zerlegter Formel 12 NH_3, Co_2O_3, 3 SO_2) und Roseokobaltiak (10 NH_3, C_2O_3, 3 SO_2), sowie das unterschwefelsaure Luteokobaltiak (12 NH_3, Co_2O_3, 2 S_2O_5, H_2O) enthalten je 2 Atome Kobalt. Da ferner die Luteo- und Roseokobaltiaksalze fast als unmagnetisch anzusehen sind, würde der Gesammtmagnetismus der Doppelsalze nur auf das schweflichtsaure und unterschwefelsaure Kobaltoxyd fallen. Der Magnetismus je eines Atoms des in letzterem enthaltenen Kobalts wäre demnach 1) 22,2; 2) 52; 3) 46; 4) 0,48. Diese Atommagnetismen weichen aber wesentlich unter einander ab; nur die Salze 2 und 3 könnten eine gemeinsame magnetische Atomgruppe enthalten. Jedenfalls würde auch das in den Salzen anzunehmende Kobaltoxydsalz nicht nach Analogie der gewöhnlichen Eisenoxydsalze betrachtet werden dürfen, da dann der Atommagne-

tismus des darin enthaltenen Kobalts grösser sein müsste, als in den Oxydulsalzen (67,2).

Auch die gelben, durch Fällung neutraler oder saurer Lösungen von Kobaltsalzen mit salpetrichtsaurem Kali erhaltenen Niederschläge erweisen sich durch ihren Magnetismus als wesentlich verschieden von den gewöhnlichen Kobaltoxydulsalzen, sowie von den zuerst genannten Salzen (1—3); ebenso die salpetrichtsauren Salze des Kobalts, welche zugleich Baryt, Strontian oder Kalk enthalten (17, 18, 19). Der Magnetismus der letzteren ist nahezu derselbe, wie der des aus neutraler Lösung gefällten sogenannten salpetrichtsauren Kobaltoxydul-Kali's (12), so dass diesen Salzen eine gemeinsame, aber von der Constitution der gewöhnlichen Kobaltoxydulsalze wesentlich abweichende Struktur beizulegen sein dürfte.

Bei den Nickelsalzen zeigen sich keine solchen Anomalien, wie bei den Kobaltsalzen. So ergab sich z. B. für die Salze

	G	M	α
$NiO, 2 K_2O, 3 N_2O_3$	0,5117	29,7	27,4
$NiO, BaO, K_2O, 3 N_2O_3$	0,4224	24,9	27,9
$NiO, SrO, K_2O, 3 N_2O_3$	0,4088	25,5	27,9
$NiO, CaO, K_2O, 3 N_2O_3$	0,3919	23,4	28,2
$NiSO_4, 4 NH_3, 2 H_2O$	0,5021	30,9	28,9
$NiO, N_2O_3, 4 NH_3$	0,8341	59,9	29,1
Eisenchlorid	0,1244	27,1	100.

Aus früheren Versuchen folgt der Magnetismus des Atoms Nickel in den Salzen

	α
$NiSO_4, 4 NH_3, 2 H_2O$	29,1
$Ni(NO_3)_2, 4 NH_3, 2 H_2O$	28,0.

In Anbetracht der grossen Mengen diamagnetischer Substanzen, die namentlich in den ersterwähnten vier Salzen mit dem Nickel verbunden sind, dürfte die Verminderung des Magnetismus im Verhältniss zu dem der gewöhnlichen Nickeloxydulsalze (30,5) nicht allzu bedeutend sein.

Wir können also nicht annehmen, dass zunächst die salpetrichtsauren Doppelsalze des Nickels, ähnlich wie die ganz analog zusammengesetzten Kobaltsalze, eine Constitution besitzen, die von der der gewöhnlichen

Nickeloxydulsalze wesentlich abweicht; vielmehr schliessen sie sich den letzteren ohne Weiteres an.

In den ammoniakalischen Nickelsalzen dürfte endlich, wie in den ihnen analog zusammengesetzten Kobaltsalzen das Ammoniak ganz ähnlich, wie das Krystallwasser, an das unveränderte Oxydulsalz nur durch moleculare Bindung angelagert sein.

Aehnlich verhält es sich, wie schon früher von mir gezeigt worden ist, mit den ammoniakalischen Kupfersalzen. Es hatte sich der Atommagnetismus des Kupfers in denselben, wie folgt, ergeben:

	α
Gelöste Kupferoxydsalze	10,8
$Cu\,SO_4,\ 5\,NH_3$	9,3
$Cu\,SO_4,\ NH_3$	9,7
$Cu\,SO_4,\ 4\,NH_3,\ H_2O$	9,0
$Cu\,SO_4,\ 2\,NH_3$	9,6
$Cu\,Cl_2,\ 2\,NH_3$	10,1
$Cu\,Br_2,\ 2\,NH_3$	9,8.

Hiernach dürfte die Ansicht von Graham (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX. S. 29) nicht haltbar sein, dass das Kupfer einen Theil des Wasserstoffs der Ammongruppe verträte, und somit die Salze den Kobaltiaksalzen ähnlich zusammengesetzt wären, also etwa das Salz

$$Cu\,SO_4 + 2\,NH_3 = \begin{matrix} NH_3 \\ Cu,\ SO_4 \\ NH_3 \end{matrix}$$

$$Cu\,SO_4 + 5\,NH_3 = Cu\,SO_4 + \begin{matrix} NH_3 \\ Cu\,SO_4 \\ NH_3 \end{matrix} + 3\,NH_3$$

wäre. Vielmehr lagert sich auch hier das Ammoniak, ähnlich dem Krystallwasser, an die ungeänderte Gruppe des Kupferoxydsalzes an.

Die eigenthümliche violette Verbindung, welche man erhält, wenn frisch gefälltes Chromoxyd in Ammoniak gelöst und die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung bis zur Krystallisation langsam verdunstet wird, wird zuweilen als das Salz einer eigenen, den Platinbasen ähnlichen Chrombase, als Tetraminchromchlorid $Cr\,(NH_3)_4\,Cl_3 + H_2O$ angesehen.

Die magnetische Untersuchung des festen Salzes ergab folgende Resultate:

	G	M	α
Chromammonchlorid	0,6492	61,8	42,4
Eisenchlorid	0,1244	26,1	100

während der Atommagnetismus des Chroms in den gewöhnlichen Chromoxydsalzen gleich 41,9 ist.

Hiernach zeigt also in dem Chromammonchlorid das Chrom das ganz gleiche Verhalten, wie in den Chromoxydsalzen; wir können auch hier nicht annehmen, dass die das Chrom enthaltende Atomgruppe eine wesentlich andere ist, als in letzteren, und wir sind genöthigt, dem Ammoniak eine ähnliche Rolle zuzuertheilen, wie dem Hydratwasser; ganz wie in den ammoniakalischen Nickel- und Kupfersalzen. Das Salz wäre demnach zu schreiben: $Cr_2 Cl_6$, 8 NH_3, 2 H_2O.

18. Dissociation.

Bekanntlich wird eine Anzahl von Eisenoxydsalzen in ihren Lösungen bei niederer oder höherer Temperatur in colloides Eisenoxyd und Säure dissociirt.

Schon auf S. 17 haben wir erwähnt, dass sich durch die Bestimmung des Magnetismus dieser Salze ihre partielle Dissociation quantitativ nachweisen lässt.

Ist m_o der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in den festen oder in den in einer sehr sauren Lösung befindlichen, nicht dissociirten Salzen, m_I der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in dem colloid gelösten Eisenoxyd, m der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung eines partiell dissociirten Salzes, in dem sich die Menge des mit der Säure verbundenen und des colloid gelösten freien Eisenoxyds wie $1 - x : x$ verhält, so ist

$$m = m_o (1 - x) + m_I x$$

Da der Magnetismus m_I des colloiden Eisenoxyds nur 0,2198 von dem Magnetismus m_o des mit Säuren verbundenen Oxyds ist, so ist auch

$$x = 1{,}28. \left(1 - \frac{m}{m_o}\right)$$

Somit kann man durch Bestimmung des Magnetismus direct das Verhältniss x : 1 der dissociirten Menge Eisenoxyd zu der ganzen Menge desselben in dem Salze bestimmen.

Wurde auf diese Weise der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in verschieden verdünnten Lösungen von Eisenchlorid beobachtet, so ergab sich:

Reihe I			Reihe II	
Eisen in 10 CC der Lösung	m_1	(1—x) 100	Eisen in 10 CC der Lösung	(1—x) 100
1,606 Grm.	99,6	100	1,491 Grm.	100,8
1,207	101,7	100	1,119	99,5
0,806	98,7	98,4	0,747	98,0
0,404	94,8	97,6	0,375	95,1
0,202	93,1	93,4	0,184	93,6
0,138	91,3	91,1	0,129	91,5
0,071	102,1	88,4	0,062	88,8

Bei den Versuchen der Reihe II waren schon von vornherein 3,1% des Eisenoxyds mehr, als der Aequivalenz mit dem Säuregehalt entsprach, (nach der Analyse der concentrirtesten Lösung) im colloiden Zustand in der Lösung enthalten.

Die Dissociation der Eisenchloridlösungen schreitet also langsam mit zunehmender Verdünnung vor.

Anders verhält es sich mit den Lösungen des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes ($Fe_2 (SO_4)_3$). In ihnen ist der Magnetismus des Eisenatoms etwa nur 80% von dem des Eisenatoms in sehr sauren Eisenchloridlösungen. Es ändert sich dieses Verhältniss kaum, wenn auch der Gehalt der Lösungen an Eisen von 0,567 bis 0,073 Grm. in 10 Cub.-Cent. variirt. Hieraus berechnet sich, dass in den Lösungen sich etwa 25% des Salzes in colloid gelöstes Eisenoxyd und Schwefelsäure dissociirt haben und nur 75% der Gesammtmenge des Eisenoxyds und der Schwefelsäure miteinander verbunden sind.

Wird eine Lösung von Eisenammonalaun auf ihren Magnetismus untersucht, so zeigt sich, dass das in dem Alaun enthaltene schwefelsaure Eisenoxyd, ganz unabhängig von der Gegenwart des schwefelsauren Ammon, wie für sich, zu 25% dissociirt ist. Es ist also höchst wahrscheinlich der Eisenalaun in der Lösung völlig in schwefelsaures Alcali und schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt.

In einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, welche in 10 Cub.-Cent. 0,2660 Gr. Eisen und auf 1 Aeq. Fe_2O_3 0,73 Aeq. von 3 N_2O_5 enthielt, also basisch war, waren nach der magnetischen Untersuchung von der ganzen Eisenmenge etwa 32% als colloides Eisenoxyd gelöst. Diese Menge nahm bei Verdünnung bis zu einer 3fachen nur bis zu 36% zu.

Lösungen von essigsaurem Eisenoxyd zeigen eine noch viel stärkere Dissociation. In einer neutralen Lösung, die in 10 Cub.-Cent. 0,182 Gr. Eisen enthielt, befanden sich nahe an 70% des gesammten Eisenoxydes in colloidem Zustande; in neutralen Lösungen von weinsaurem Eisenoxyd sind etwa 57% des Salzes dissociirt u. s. f.

19. Bindungsverhältnisse von Säuren und Basen.

Setzt man zu einem Aequivalent Eisenoxyd verschiedene Mengen verdünnter Schwefelsäure, so werden mit Zunahme der letzteren immer grössere Mengen Eisenoxyd gebunden, wie man direct aus dem Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in den Lösungen berechnen kann.

Schreiben wir das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd $Fe_2, 3\ SO_4 =$ $feO\ SO_3$, und ist das Verhältniss der Aequivalente fe und SO_3, wie in der folgenden Tabelle angegeben, so sind die Procente des dissociirten Eisenoxyds die unter x verzeichneten. Dividirt man die Werthe 100 — x, also die Procente des Eisenoxyds, welche sich mit der Säure zu Salz verbunden haben, durch die gesammte, bei dem Versuch angewandte Aequivalentmenge der Säure, so erhält man die unten verzeichneten Werthe y, welches also die durch jedes einzelne Aequivalent der Säure in der Lösung gebundene Aequivalentmenge Eisenoxyd anzeigen.

So folgt

I.

Gehalt an Eisen in 10 C.-C.	fe : SO_3	x	y
0,343 Grm.	100 : 73,4	58,7	0,56
0,339	85,1	37,9	0,73
0,334	98,6	26,9	0,74
0,329	111,5	14,5	0,76
0,325	122,8	12,2	0,71
0,315	146,6	8,3	0,63
0,304	182,8	5,9	0,51
0,293	219,6	1,9	0,45

II.

0,603	100 : 75,9	53,2	0,62
0,589	84,0	45,2	0,65
0,577	92,6	33,2	0,72
0,566	99,6	25,5	0,75
0,560	103,8	19,6	0,77
0,554	108,2	18,4	0,75
0,540	117,6	13,8	0,71
0,515	135,2	10,7	0,66
0,494	153,1	7,4	0,60

Aus diesen Beobachtungen folgt:

1. Werden zu einer wässrigen Lösung von colloidem Eisenoxyd in wenig Schwefelsäure immer grössere Mengen von Schwefelsäurehydrat hinzugesetzt, so wächst allmählich die Menge des schwefelsauren Eisenoxyds in der Lösung, während ein Theil des colloiden Eisenoxyds und ein Theil der Schwefelsäure unverbunden daneben bestehen. Selbst wenn die Mengen der Schwefelsäure und des Eisenoxyds gleichen Aequivalenten entsprechen, sind doch nur etwa 75 Procent derselben miteinander verbunden, etwa 25 Procent des Aequivalentes Schwefelsäure und des Eisenoxyds aber frei in der Lösung. Beträgt die Schwefelsäuremenge weniger, als einem Aequivalent des gelösten Eisenoxydes entspricht, so steigt die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxydes Anfangs etwas schneller, als dem Zuwachs an

Schwefelsäure entspricht, dann nähert sich dieselbe allmählich einem Maximum, so dass ein halbes Aequivalent Schwefelsäure, welches neben dem ersten der Lösung beigefügt wird, noch etwa 15%, ein ferneres halbes Aequivalent noch etwa 4% des Aequivalentes Eisenoxyd bindet. Bei Anwendung von etwa 4 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Eisenoxyd ist nahezu alles Eisenoxyd mit der Schwefelsäure verbunden; das Maximum ist so nahe erreicht, dass die Beobachtungsfehler die Abweichung von demselben verdecken.

2. Mit Veränderung des Wassergehaltes der Lösungen ändert sich ebensowohl bei Anwendung gleicher Aequivalente Eisenoxyd und Schwefelsäure, als auch bei anderen Verhältnissen derselben das Verhältniss des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds einerseits und des freien Eisenoxyds und der freien Schwefelsäure anderseits nicht sehr bedeutend.

Aus diesem Satze folgt direct, wenn man ihn über die Grenzen der Versuche ausdehnen darf, dass, wenn bei Anwendung gleicher Aequivalentmengen Basis und Säure das gebildete Salz, statt wie das schwefelsaure Eisenoxyd löslich, im Gegentheil unlöslich wäre, nach dem Ausfallen des gebildeten Antheils desselben von der verbleibenden Menge freier Basis und Säure sich wiederum nahezu ein gleicher procentischer Antheil zu Salz verbinden würde, wie vorher. Dieser Antheil würde wieder niederfallen und der Process sich in gleicher Weise fortsetzen, bis alle Basis und Säure sich zu unlöslichem Salz verbunden hätten.

3. Bei Anwendung steigender Säuremengen auf 1 Aeq. Eisenoxyd nimmt die Menge der freien Säure in der Lösung erst ab, bis die Gesammtmenge der (freien und gebundenen) Säure in der Lösung etwas mehr als 1 Aequivalent beträgt. Bei weiter wachsender Gesammtmenge der Säure in der Lösung nimmt die Menge der freien Säure zu.

4. Dividirt man die bei Anwendung eines Aequivalentes Eisenoxyd gebildeten Mengen des schwefelsauren Eisenoxyds durch die angewendeten Aequivalentmengen der Säure, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass die mit der gleichen Menge (1 Aeq.) der Säure verbundene Menge Eisenoxyd am grössten ist, wenn die Säuremenge in der Lösung etwas mehr als 1 Aequivalent auf 1 Aequivalent Eisenoxyd beträgt. Bei grösserer Säuremenge ist,

wie zu erwarten, die mit 1 Aequivalent Säure verbundene Eisenmenge kleiner. (Bei unendlich viel Säure wäre sie unendlich klein.) Dasselbe Verhältniss tritt aber auch bei geringeren Säuremengen ein, wo man im Gegentheil von vornherein vermuthen sollte, dass bei dem vorhandenen Ueberschuss an Eisenoxyd die Säure sich in höherem Maasse mit demselben sättigen sollte.

Aehnliche Resultate ergeben sich bei Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd von verschiedenem Gehalt an Salpetersäure. So war nach vorläufigen Versuchen

Gehalt an Eisen in 100 C.-C.	fe : N_2O_5	x	y
0,479	100 : 73	31,9	0,93
0,266	103	18,8	0,79
0,185	132	8,2	0,69
0,139	164	6,7	0,57
0,111	197	5,6	0,48

In einer Lösung, die etwa gleiche Aequivalentmengen Eisenoxyd und Salpetersäure enthält, finden sich also ungefähr 19% der gesammten Eisenmenge neben freier Säure unverbunden in der Lösung, und diese Menge sinkt bei Zusatz von noch 1 Aequivalent Salpetersäure auf etwa 5—6%. Bei diesen Lösungen scheint eine Abnahme des Werthes y bei geringerem Gehalt an Säure nicht einzutreten; indess sollen zur Entscheidung hierüber noch weitere Beobachtungen angestellt werden.

Es ist ersichtlich, dass, wenn die Aenderung des Magnetismus mit der Temperatur sowohl für eine Lösung von colloidem Eisenoxyd, wie für eine sehr saure Lösung von Eisenchlorid festgestellt ist, sich auch direct durch Beobachtung des Magnetismus verschieden warmer, neutraler und anderer Eisenlösungen die Zunahme der Dissociation mit steigender Temperatur feststellen lässt. Nur bieten diese Versuche, wie die übrigen magnetischen Beobachtungen über die Dissociation die Schwierigkeit dar, dass es sehr genauer Beobachtungen bedarf, um exacte Resultate zu erhalten, da kleine Fehler in der Bestimmung des Magnetismus einen grossen Einfluss ausüben. Auch hierüber behalte ich mir weitere Mittheilung vor.

Mischt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes eine Lösung eines anderen Salzes, dessen Säure von der des Eisensalzes verschieden ist, so findet eine partielle Umsetzung der Bestandtheile beider Salze statt. Erleidet hierbei das neu gebildete Eisensalz in der Lösung eine andere Dissociation, als das zuerst angewandte, so kann man aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus zunächst die neu dissociirte Menge Eisenoxyd berechnen. Auf diese Weise wurden zu einer Lösung von Eisenchlorid, die bei nicht zu grosser Verdünnung kaum dissociirt ist, Lösungen verschiedener schwefelsaurer Salze gemischt. In der beifolgenden Tabelle ist unter m der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in der Mischung in Procenten des Magnetismus des Eisens in nicht dissociirten Eisensalzen, unter x die procentische Menge des dissociirten Eisenoxydes angegeben:

1 Aeq. Eisenchlorid mit		m	x
Schwefels. Natron	½ Aeq.	89,3	13,7
" "	1	82,9	21,9
" "	2	78,7	27,3
Schwefels. Magnesia	½	91,6	10,8
" "	1	85,8	18,2
" "	2	83,7	20,9
Schwefels. Zinkoxyd	½	88,3	15,0
" "	1	85,3	18,8
" "	2	81,4	23,8
Schwefels. Kupferoxyd	½	93,4	8,5
" "	1	89,2	13,8
" "	2	84,7	19,6
Schwefels. Kobaltoxydul	½	95,6	5,6
" "	1	88,0	15,4
Schwefels. Nickeloxydul	½	92,1	5,0
" "	1	86,8	16,9

Wollte man annehmen, dass das nicht in schwefelsaures Eisenoxyd übergeführte Eisenchlorid auch nach der Mischung in der nunmehr an

Eisenchlorid ärmeren Lösung noch unzersetzt enthalten wäre, und sich das gebildete schwefelsaure Eisenoxyd wie in reinem Wasser zu etwa 25% dissociirt hätte, so würde sich die gebildete Menge des letzteren direct aus dem Werthe x ergeben. Indess sind diese Annahmen durchaus nicht streng richtig; auch könnte die durch die Dissociation entstehende Säure und Basis weiter auf die übrigen Bestandtheile der Lösung einwirken, und somit eine Veränderung der Bindungsverhältnisse eintreten.

Leipzig, im October 1876.

Iam transeamus ad id, cuius causa haec praemisimus, ad renuntiandos doctores philosophiae artiumque liberalium magistros, qui rectore magnifico IOANNE ADOLPHO OVERBECK inde a primo die mensis Novembris a. MDCCCLXXV usque ad diem ultimum mensis Octobris a. MDCCCLXXVI creati sunt.

Semisaeculares suos honores ordo philosophorum gratulatus est viris clarissimis atque optime meritis (die IX mensis Februarii a. MDCCCLXXVI):

GOTTHELF AUGUSTO ADAM
philosophiae doctori et artium liberalium magistro verbi divini antistiti maxima cum laude emerito.

CAROLO HENRICO EDUARDO LOMMATZSCH
theologiae et philosophiae doctori theologiae professori seminariique regii praedicatorum Vitembergensis directori maxima cum laude emerito ordinis regii Borussici aquilae rubrae equiti.

ADOLPHO EDUARDO PROELSS
philosophiae doctori et artium liberalium magistro religionis sacrae praeceptori maxima cum laude emerito.

THEODORO EDUARDO RICHTER
philosophiae doctori et artium liberalium magistro causarum patrono de civibus Lipsiensibus optime merito.

CAROLO GOTTLIEB SCHROTH
philosophiae doctori et artium liberalium magistro verbi divini antistiti maxima cum laude emerito.

CONRADO IULIO THIEME
philosophiae doctori et artium liberalium magistro verbi divini antistiti maxima cum laude emerito.

Honoris causa doctores philosophiae et artium liberalium magistri creati sunt (die XXIX. mensis Ianuarii a. MDCCCLXXVI):

CAROLUS VICTOR FRICKER
Stuttgardiensis, iuris et oeconomiae publicae doctor, doctrinarum publicarum in universitate Lipsiensi professor publicus ordinarius.

GUILELMUS WUNDT
Neccaraviensis, medicinae doctor et philosophiae in universitate Lipsiensi professor publicus ordinarius.

Sequuntur nomina eorum, qui rogatu suo explorata probataque dignitate doctores philosophiae et artium liberalium magistri creati sunt, secundum tempus creationis enumerata, adiectis titulis dissertationum inauguralium, quibus ordini philosophorum doctrinam suam probaverunt.

Anno MDCCCLXXV.

1. die 1. mens. Novembris GUILELMUS SCHOMBURGK, Lipsiensis, tradita dissertatione quae inscribitur „die Geschichtschreibung über den Zug Karl's V. gegen Algier 1541" et examine superato diebus 6. mens. Augusti et 23. mens. Octobris.
2. die 3. mens. Novembris CAROLUS BERNS, Wetzlariensis, t. d. q. i. „de comitiorum tributorum et conciliorum plebis discrimine" et examine superato die 21. mens. Decembris 1874.
3. die 11. mens. Novembris ADOLPHUS ROSENZWEIG, Thurdossinensis, concionator Iudaeorum Pasewalcensium, t. d. q. i. „zur Einleitung in die Bücher Esra und Nehemia" et examine superato die 13. mens. Martii.
4. die 24. mens. Novembris FRIDERICUS ARNO ANGER, Zwiccaviensis, t. d. q. i. „mikroskopische Studien über klastische Gesteine" et examine superato die 3. mens. Augusti.
5. die 24. mens. Novembris PHILARETUS I. BAPHIDES, Constantinopolitanus, t. d. q. i. „de Synesio Plotinizante" et examine superato die 26. mens. Iunii.
6. die 29. mens. Novembris FRANCISCUS ALBERTUS BRAUSE, Saxo (Spahnsdorfii natus), t. d. q. i. „librorum de disciplina augurali ante Augusti mortem scriptorum reliquiae (pars I)" et examine superato die 12. mens. Iulii.
7. die 1. mens. Decembris OTTO BECHSTEIN, Gothanus, t. d. q. i. „de linguae latinae nominibus suffixorum *-ent-* et- *mino-* ope formatis" et examine superato die 4. mens. Augusti.
8. die 2. mens. Decembris EUGENIUS OBACH, Stuttgardiensis, t. d. q. i. „über das Verhalten der Amalgame und der geschmolzenen Legirungen gegen den galvanischen Strom und über die Natur der bei der Amalgation der Metalle auftretenden elektrischen Ströme" et examine superato die 3. mens. Augusti.
9. die 3. mens. Decembris CAROLUS HENRICUS HAMILTON WRIGHT, Dublinensis, A. M. et sanctae theologiae baccalaureus collegii sanctissimae trinitatis iuxta Dublinium A. M. coll. Exon. Oxon. cet. „qui de interpretatione librorum veteris testamenti historicorum commentariis editis optime meruit" sine examine.
10. die 6. mens. Decembris RICARDUS SCHMIDT, Brandenburgensis, praeceptor gymnasii Brandenburgensis, t. d. q. i. „die französischen Provinzialstände zur Zeit Ludwigs XIV." et examine superato die 9. mens. Octobris.

11. die 7. mens. Decembris RICARDUS LEHFELD, Gruenbergensis ex Silesia, t. d. q. i. „Friedrich von Hausen“ et examine superato die 8. mens. Maii.

12. die 14. mens. Decembris GERHARDUS EBERHARDUS PENNING, Woltzetensis ex Frisia, praeceptor scholae realis Bremensis, t. d. q. i. „a history of the reflective pronouns in the english language“ sine examine.

13. die 21. mens. Decembris HERMANNUS MOELLER, Slesvico-Holsatus, t. d. q. i. „die Palatalreihe der indogermanischen Grundsprache im Germanischen“ et examine superato die 21. mens. Decembris.

14. die 23. mens. Decembris IOANNES EDUARDUS BOETTCHER, Dresdensis, praeceptor superiorum ordinum scholae realis Lipsiensis, t. d. q. i. „über die Bewegung eines Punktes auf einer Kugel unter Einwirkung von Kräften in einer Meridian-Ebene mit dem Potential $A x_1^2 + B x_2^2 + B x_3^2$“ sine examine.

15. die 28. mens. Decembris GOTTHILF LEWINSOHN, Coeslinensis, t. d. q. i. „die Interessen und Parteien in der Papiergeldfrage“ et examine superato die 15. mens. Decembris.

Anno MDCCCLXXVI.

16. die 3. mens. Ianuarii LUDOVICUS MOREL, Genavensis, t. d. q. i. „de vocabulis partium corporis in lingua graeca metaphorice dictis“ et examine superato die 27. mens. Martii 1875.

17. die 4. mens. Ianuarii IULIUS GUILELMUS OTTO ISENSEE, Magdeburgensis, scholae Gardelegensis rector, t. d. q. i. „der geschichtliche Werth von Xenophons Kyropädie“ sine examine.

18. die 5. mens. Ianuarii CAROLUS ERNESTUS REIMANN, Ebersbachensis, praeceptor superiorum ordinum scholae realis Reichenbachensis, t. d. q. i. „Prinzenerziehung in Kursachsen am Ausgange des 16. Jahrhunderts nach archivischen Quellen“ et examine superato die 5. mens. Ianuarii.

19. die 14. mens. Ianuarii IOSEPHUS WEISZ, Hungarus ex oppido Szt-Gál, t. d. q. i. „Kant's Lehre von Raum und Zeit“ et examine superato die 11. mens. Ianuarii 1875.

20. die 14. mens. Ianuarii GEORGIUS STEFFEN, Dresdensis, t. d. q. i. „de canone qui dicitur Aristophanis et Aristarchi“ et examine superato die 24. mens. Novembris 1875.

21. die 15. mens. Ianuarii RUDOLPHUS HEINE, Brunsvicensis, t. d. q. i. „quaestionum de M. Tullii Ciceronis et M. Bruti mutuis epistulis capita duo“ et examine superato die 24. mens. Novembris 1875.

22. die 17. mens. Ianuarii BERNHARDUS ALEXANDER, Budapestiensis, t. d. q. i. „Kants Lehre vom Erkennen“ et examine superato die 11. mens. Ianuarii 1875.

23. die 19. mens. Ianuarii CAROLUS HIERONYMUS HERMANNUS WETZELL, Hombergensis, t. d. q. i. „de usu verbi substantivi Tacitino“ et examine superato die 4. mens. Augusti 1875.

24. die 19. mens. Ianuarii HERMANNUS FRIDERICUS WESENDONCK, Rhenanus ex oppido Rees, t. d. q. i. „der Stand der neueren deutschen Geschichtschreibung vor Gatterer und Schlözer“ et examine superato die 10. mens. Aprilis 1875

25. die 28. mens. Ianuarii GUILELMUS EDUARDUS STORY, Bostoniensis, t. d. q. i. „on the algebraic relations existing between the polars of a binary quantic“ et examine superato die 31. mens. Iulii 1875.

26. die 3. mens. Februarii GUILELMUS CONRADUS RUDOLPHUS SPITTA, Wittingensis, t. d. q i. „zur Geschichte Abu'l-Hasan Alaśârî's: Einleitung und Geschichte seines Vorfahren Abû-Mûsa“ et examine superato die 6. mens. Martii 1875.

27. die 5. mens. Februarii OSCARUS LEOPOLDUS SCHAEFER, Sceudicensis, t. d. q. i. „das Verhältniss der drei Geschichtschreiber des Bauernkrieges: Haarer (Crinitus), Gnodalius und Leodius“ et examine superato die 20. mens. Novembris 1875.

28. die 17. mens. Februarii OSCARUS ANTONIUS GRULICH, natus in vico Saathayn, t. d. q. i. „de quodam hiatus genere quaestiones in Homeri carminibus institutae“ sine examine.

29. die 3. mens. Martii GEORGIUS FRIDERICUS WEISS, Ehrenfriedersdorfiensis, dramatis musici in theatro regio Dresdensi cantor, traditis duobus voluminibus libri, qui inscribitur: „die attischen Nächte des Aulus Gellius zum ersten Male vollständig übersetzt und mit Anmerkungen versehen“ sine examine.

30. die 4. mens. Martii ERNESTUS ADOLPHUS FRIDERICUS BEERMANN, Bevensensis, t. d. q. i. „de dialecto boeotica“ et examine superato die 22. mens. Decembris 1875.

31. die 9. mens. Martii EHREGOTT HELM, Fremdiswaldensis, t. d. q. i. „über die Spinndrüsen der Lepidopteren“ et examine superato die 30. mens. Octobris 1875.

32. die 11. mens. Martii BORISIUS LIBER BARO DE WOLFF-STOMERSEE, Livonus, t. d. q. i. „die Staatsrentenschuld in Frankreich, ein Beitrag zur Geschichte des Staatsrechts“ et examine superato die 11. mens. Martii.

33. die 11. mens. Martii AUGUSTUS REINHOLDUS SCHNEIDER, Saxo Calnbergensis, t. d. q. i. „quaestionum in Ciceronis pro M. Fonteio orationem capita quattuor“ et examine superato die 22. mens. Decembris 1875.

34. die 13. mens. Martii EUGENIUS THEODORUS GOTTHILF STEINHARDT, Allensteiniensis, praeceptor in schola reali primi ordinis Rawicensi, t. d. q. i. „die bis jetzt in preussischen Geschieben gefundenen Trilobiten“ et examine superato die 13. mens. Martii.

35. die 15. mens. Martii GUIDO LAURENTIUS, Altenburgensis, t. d. q. i. „zur Kritik der Chanson de Roland“ sine examine.

36. die 20. mens. Martii GUILELMUS SCHMIDT, Dornbirnensis, gymnasii secundi Graeciensis professor, t. d. q. i. „über Dante's Stellung in de, Geschichte der Kosmographie. Erster Theil: die Schrift de aqua et terra'r sine examine.

37. die 20. mens. Martii GUILELMUS BRANDES, Brunsvicensis, t. d. q. i. „Ausonianarum quaestionum specimen primum“ et examine superato die 22. mens. Decembris 1875.

38. die 22. mens. Martii GUSTAVUS FUERCHTEGOTT AEMILIUS MAERKEL, Lampertswaldensis, praeceptor superiorum ordinum scholae realis Doebelnensis, t. d. q. i. „die deutschen Colonien Südamerika's und unsere deutschen Landsleute in denselben“ et examine superato die 22. mens. Ianuarii.

39. die 24. mens. Martii IOANNES BERNHARDUS EDUARDUS KAUSCH, Vratislaviensis, t. d. q. i. „quatenus Hesiodi in theogonia elocutio ab exemplo Homeri pendeat“ sine examine.

40. die 28. mens. Martii CAROLUS ALFREDUS KRETZSCHMAR, Lipsiensis, t. d. q. i. „über die Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf einige Amide“ et examine superato die 7. mens. Februarii.

41. die 13. mens. Aprilis IUSTUS WINTELER, Kerenzensis ex Helvetia, t. d. q. i. „die Kerenzer Mundart des Cantons Glarus in ihren Grundzügen dargestellt“ sine examine.

42. die 15. mens. Aprilis IOANNES C. BERGADES, Epirota, t. d. q. i. „de universo et de anima hominis doctrina Gregorii Nysseni“ et examine superato die 9. mens. Ianuarii 1875.

43. die 15. mens. Aprilis IOANNES DAVID HENRICUS SOULIER, Italus ex oppido Villar-Pellice, t. d. q. i. „la doctrine du Logos chez Philon d'Alexandrie“ et examine superato die 14. mens. Iulii 1875.

44. die 18. mens. Aprilis GEORGIUS KOCH, Lipsiensis, observator in specula astronomica Lipsiensi, t. d. q. i. „Micrometrische Vermessung des Sternhaufens Herrschel 1712“ et examine superato diebus 17. mens. Decembris 1875 et 29. mens. Februarii 1876.

45. die 22. mens. Aprilis IOANNES GEORGIUS CONON DE GABELENTZ, Poschwicensis, baccalaureus iuris, assessor regii iudicii territorii Dresdensis, t. d. q. i. „Thai-Ki-Thu des Tscheu-Tsi Tafel des Urprincips mit Tschu-Hi's Commentare nach dem Hoh-Pih-Sing-Li Chinesisch mit Mandschuischer und deutscher Uebersetzung, Einleitung und Anmerkungen“, sine examine.

46. die 24. mens. Aprilis IOANNES BRUEMMER, Wechterndorfiensis, t. d. q. i. „anatomische und histologische Untersuchungen über den zusammengesetzten Magen verschiedener Säugethiere“ et examine superato die 30. mens. Iulii 1875.

47. die 25. mens. Aprilis CAROLUS AUGUSTUS HENRICUS STOERL, Grossschirmensis, praeceptor superiorum classium in schola reali primi ordinis Lipsiensi, t. d. q. i. „Wolfgang Ratke (Ratichius) ein Beitrag zur Geschichte der Pädagogik des 17. Jahrhunderts“ et examine superato die 28. mens. Iulii 1875.

48. die 26. mens. Aprilis CAROLUS AEMILIUS KRUEGER, Zwencaviensis, t. d. q. i. „Bruns I. Erzbischofs von Köln Einfluss auf Kirche und Schule in Lothringen mit besonderer Berücksichtigung seiner Schüler“ et examine superato die 12. mens. Februarii.

49. die 27. mens. Aprilis AUGUSTUS RICARDUS VIERKE, Burgensis, t. d. q. i. „de μή particulae cum indicativo coniunctae usu antiquiore“ et examine superato die 13. mens. Maii 1875.

50. die 3. mens. Maii FRANCISCUS EUGENIUS GEINITZ, Dresdensis, t. d. q. i. „Studien über Mineral-Pseudomorphosen“ et examine superato die 26. mens. Februarii.

51. die 5. mens. Maii ERNESTUS LUDOVICUS OTTOMAR HERRMANN, Budissinensis, t. d. q. i. „Nachweis einiger organischer Verbindungen in den vegetabilischen Geweben“ et examine superato die 1. mens. Martii.

52. die 13. mens. Maii BERNHARDUS EDUARDUS HEINZIG, Russdorfiensis, superiorum ordinum in gymnasio et schola reali Plaviensi praeceptor, t. d. q. i. „Beiträge zur Geschichte des französischen Unterrichtswesens von Beginn der Revolution bis zur Gründung der université de France“ et examine superato die 13. mens. Maii.

53. die 16. mens. Maii ANTONIUS FUNCK, Auricensis, t. d. q. i. „de praepositionis μετά in vocabulis compositis usu exemplis maxime Euripideis probato“ et examine superato die 18. mens. Martii.

54 die 18. mens. Maii CAROLUS SIGISMUNDUS IUST, Rodensis, t. d. q. i. „in welchem Verhältniss steht Herbarts Begründung der Ethik durch die Lehre von den praktischen Ideen zu Kants Grundlegung zur Metaphysik der Sitten“ et examine superato die 14. mens. Martii.

55 die 29. mens. Maii MAXIMILIANUS THEODORUS GRUENERT, Bohemus ex oppido Bruex, t. d. q. i. „über die Imâla“ et examine superato die 13. mens. Martii 1875.

56. die 31. mens. Maii IOANNES ANDREAS LEFFLER, Gotheburgensis ex Suecia, t. d. q. i. „die schwedischen Zettelbanken“ et examine superato die 23. mens. Maii.

57. die 3. mens. Iunii CAROLUS EDER, Vindobonensis, t. d. q. i. „Untersuchungen über die Ausscheidung von Wasserdampf bei den Pflanzen“ et examine superato die 29. mens. Iulii 1875.

58. die 7. mens. Iunii MAXIMILIANUS EDUARDUS VINCENTIUS HOELZL, Ossatiensis, t. d. q. i. „fasti praetorii ab a. u. DCLXXXVII ad a. DCCX“ et examine superato die 19. mens. Februarii.

59. die 10. mens. Iunii SAMUEL IVES CURTISS, natus in vico Union intra fines Conecticuti sito, ecclesiae presbyterianae in civitatibus unitis Americae septentrionalis minister, t. d. q. i. „the name Machabee historically and philologically examined“ et examine superato die 19. mens. Aprilis.

60. die 16. mens. Iunii CAROLUS IULIUS EISBEIN, Magdeburgensis, commissarius societatis oeconomicae Borussiae Rhenanae, tradito libro qui inscribitur „die Drillcultur“ sine examine.

61. die 16. mens. Iunii ALEXANDER SWIENTOCHOWSKI, Stozkowiensis ex Polonia, t. d. q. i. „ein Versuch die Entstehung der Moralgesetze zu erklären. Eine ethysche Analyse“ et examine superato die 4. mens. Decembris 1875.

62. die 17. mens. Iunii WOLDEMARUS ROSSBERG, Saxo Frankenbergensis, t. d. q. i. „quaestiones de rebus Cyrenarum provinciae Romanae“ et examine superato die 13. mens. Maii 1875.

63. die 17. mens. Iunii HENRICUS GUILELMUS GERHARDUS SCHREIBER, Friedrichswaldensis, t. d. q. i „über die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure“ et examine superato die 28. mens. Aprilis.

64. die 20. mens. Iunii CASPAR RENATUS GREGORY, Philadelphiae in America natus, t. d. q. i. „Grégoire the priest and the revolutionist“ et examine superato die 19. mens. Maii.

65. die 28. mens. Iunii IOSEPHUS DE ZAHN, natus in oppido Gross-Enzersdorf in Austria inferiore, professor caesareus et regius et director tabularii ducatus Stiriae, academiae scientiarum caesareae Vindobonensi epistularum commercio adiunctus, „qui cum aliis libris dissertationibusque permultis eruditionis solidae plenis tum diplomatario ducatus Stiriae accuratissime edito non solum de Stiriae sed etiam de Austriae historia praeclare meritus est“ sine examine.

66. die 1. mens. Iulii FRIDERICUS GUILELMUS MEYN, Suederwischensis ex Holsatia, scholae oeconomicae Alfeldensis praeceptor, t. d. q. i. „Geschichte und Kritik des Wiesenbaues, ein Beitrag zur allgemeinen Landwirthschaftslehre“ et examine superato die 13. mens. Martii.

67. die 1. mens. Iulii CAROLUS WOLDEMARUS LOESSNER, Dahlensis, t. d. q. i. „über das chemische Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu einigen organischen Verbindungen“ et examine superato die 28. mens. Aprilis.

68. die 4. mens. Iulii AEMILIUS SZAVITS, Kaniszensis ex Hungaria, t. d. q. i. „der serbisch-ungarische Aufstand vom Jahre 1735“ et examine superato die 10. mens. Novembris 1875.

69. die 4. mens. Iulii IOSEPHUS HARTIG, Reichenbergensis ex Bohemia, t. d. q. i. „zur Geschichte, Theorie und Kritik der Branntweinsteuer“ et examine superato die 26. mens. Aprilis.

70. die 7. mens. Iulii HERMANNUS CURTIUS HENTSCHEL, Budissinensis, regiae scholae realis Doebelnensis primorum ordinum praeceptor, t. d. q. i. „Johann Balthasar Schupp, ein Beitrag zur Geschichte der Pädagogik des 17. Jahrhunderts“ et examine superato die 7. mens. Iulii.

71. die 7. mens. Iulii THEODORUS BUETTNER-WOBST, Dresdensis, t. d. q. i. „de legationibus rei publicae liberae temporibus Romam missis“ et examine superato die 9. mens. Februarii.

72. die 8. mens. Iulii EDUARDUS LAURENTIUS MARK, Americanus ex oppido Hamlet, t. d. q. i. „Beiträge zur Anatomie und Histologie der Pflanzenläuse, insbesondere der Cocciden“ et examine superato die 23. mens. Decembris 1875.

73. die 15. mens. Iulii ADOLPHUS WICHARDUS FRIDERICUS SPRUNG, Kleinoviensis, t. d. q. i. „Experimentelle Untersuchungen über die Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen“ et examine superato die 29. mens. Februarii.

74. die 20. mens. Iulii ERNESTUS GUSTAVUS REUTHER, Annabergensis, superiorum ordinum in gymnasio Nossensi praeceptor, t. d. q. i. „Beiträge zur Entwickelungsgeschichte der Blüthe“ et examine superato die 30. mens. Octobris 1875.

75. die 28. mens. Iulii CONSTANTINUS DEMETRIUS GÉORGIAN, Bucarestanus, t. d. q. i. „essai sur le vocalisme Roumain“ et examine superato die 15. mens. Martii.

76. die 29. mens. Iulii EDUARDUS REINHOLDUS SCHNEIDER, Jonsdorfiensis, t. d. q. i. „de vita Synesii philosophi atque episcopi“ et examine superato die 6. mens. Maii.

77. die 8. mens. Augusti GEORGIUS PANTAZIDES, Ianninensis ex Epiro, t. d. q. i. „*περὶ τῶν διαφόρων εἰδῶν τοῦ ἐτυμολογεῖν ἐν ταῖς σημιτικαῖς γλώσσαις καὶ ἰδίᾳ ἐν τῇ ἑβραικῇ*“ et examine superato die 24. mens. Iunii.

78. die 10. mens. Augusti ROBERTUS STEFFEN, Herfordiensis, scholae urbanae superioris Altenensis praeceptor, t. d. q. i. „Kants Lehre vom Dinge an sich“ et examine superato die 28. mens. Iulii.

79. die 16. mens. Augusti RUDOLPHUS OSCARUS SCHNEIDER, Sedinensis ex Pomerania, t. d. q. i. „die freie Wirthschaft im Verhältniss zu den üblichen Wirthschaftssystemen“ et examine superato die 20. mens. Maii.

80. die 19. mens. Augusti EDUARDUS HENRICUS MAXIMILIANUS WEDEMANN, Vratislaviensis, gymnasii cathedralis Magdeburgensis praeceptor ordinarius, t. d. q. i. „Gottfried der Bärtige. Seine Stellung zum fränkischen Kaiserhause und zur römischen Curie“ et examine superato die 5. mens. Augusti.

81. die 19. mens. Augusti CAROLUS FRIDERICUS EUGENIUS WERNER, Dessaviensis, t. d. q i. „das Viehversicherungswesen im deutschen Reich“ et examine superato die 20. mens. Maii.

82. die 21. mens. Augusti SIMON ISSLEIB, Lauchroedensis, t. d. q. i. „der braunschweigische Krieg im Jahre 1545“ et examine superato die 21. mens. Iulii.

83. die 22. mens. Augusti CONRADUS KERBERT, Monachodamensis ex Hollandia, t. d. q. i. „die Haut der Reptilien und anderer Wirbelthiere“ et examine superato die 23. mens. Decembris 1875.

84. die 23. mens. Augusti LEONHARDUS DE HEJNOWSKI, Turznovensis ex Borussia occidentali, t. d. q. i. „die Lohnzahlungsformen und Lohnsysteme in der Landwirthschaft“ et examine superato die 6. mens. Augusti 1875.

85. die 25. mens. Augusti GEORGIUS SCHODDE, Pittburghensis ex Pennsylvania, t. d. q. i. „Hêrmâ Nabî the ethiopic version of pastor Hermae examined“ et examine superato die 26. mens. Iulii.

86. die 26. mens. Augusti BERNHARDUS SYMONS, Roterodamensis, t. d. q. i. „Untersuchungen über die sogenannte Völsunga-Saga“ et examine superato die 24. mens. Iulii.

87. die 26. mens. Augusti OTTO LANGLOTZ, Vimariensis, t. d. q. i. „de genetivi graeci cum superlativo coniuncti ratione et usu“ et examine superato die 14. mens. Martii.

88. die 28. mens. Augusti PAULUS OSWALDUS BAHR, Reddernensis, t. d. q. i. „der Ursprung der römischen Provinz Illyrien“ et examine superato die 27. mens. Maii.

89. die 1. mens. Septembris CAROLUS WETZEL, Borussus ex oppido Cremmen, t. d. q. i. „die Quellen Plutarchs im Leben des Pyrrhus“ et examine superato die 17. mens. Iulii.

90. die 5. mens. Septembris GEORGIUS ADOLPHUS AUSFELD, Gothanus, t. d. q. i. „de Oppiano et scriptis sub eius nomine traditis“ et examine superato die 25. mens. Iulii.

91. die 6. mens. Septembris GUSTAVUS FRIDERICUS HERMANNUS KRUEGER, Sommerfeldensis, t. d. q. i. „über Isomerien bei organischen Sulfinverbindungen“ et examine superato die 9. mens. Augusti.

92. die 8. mens. Septembris FRIDERICUS IULIUS BIERBAUM, Audenhainensis, t. d. q. i. „über Laurence Minot und seine Lieder“ et examine superato die 4. mens. Martii.

93. die 12. mens. Septembris ISIDORUS KRAUSZ, Budapestiensis, t. d. q. i. „die Branntweinsteuerfrage mit besonderer Berücksichtigung der österreichisch-ungarischen Verhältnisse“ et examine superato die 16. mens. Iunii.

94. die 13. mens. Septembris PAULUS WOLDEMARUS GLAFEY, Berganus, t. d. q. i. „die Schlacht bei Sievershausen am 9. Juli 1553“ et examine superato die 27. mens. Maii.

95. die 18. mens. Septembris SIMON GLATTSTERN, Varsoviensis, t. d. q i. „die Steuer vom Einkommen“ et examine superato diebus 4. et 11. mens. Augusti.

96. die 20. mens. Septembris RUDOLPHUS BOXBERGER, Gothanus, t. d. q. i. „Butlers Hudibras, ein echtes Zeit- und Sittengemälde“ et examine superato die 29. mens. Ianuarii.

97. die 20. mens. Septembris EDUARDUS MORRES, Cronstadensis ex Transilvania, t. d. q. i. „Beiträge zur Würdigung von Herders Pädagogik“ et examine superato die 10. mens. Augusti.

98. die 30. mens. Septembris GOTTREICH CHRISTIANUS LOHSE, Mylaviensis, t. d. q. i. „de quaestionum perpetuarum origine praesidibus consiliis“ et examine superato die 14. mens. Augusti 1875.

99. die 4. mens. Octobris CAROLUS NOBILING, Kollnoviensis ex Posnania, t. d. q. i. „Beiträge zur Geschichte der Landwirthschaft des Saalkreises der Provinz Sachsen“ et examine superato die 13. mens. Iunii.

100. die 16. mens. Octobris HENRICUS BARCKHOFF, Essensis, t. d. q. i. „Erbpacht und Erbenzins für die Gegenwart“ et examine superato die 31. mens. Iulii.