

531. R. Nasini: Ueber die Atomrefraktion des Schwefels.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Es ist nach den Untersuchungen Brühl's über die Brechungsexponenten organischer Substanzen bekannt, dass die Atomrefraktion eines Elementes von den Bindungsverhältnissen desselben mit anderen Elementen abhängig ist.

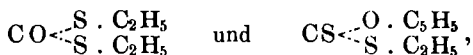
So hat Brühl für den Kohlenstoff festgestellt, dass seine Atomrefraktion einen bestimmten Werth hat, wenn derselbe mit vier untereinander gleichen oder verschiedenen Radikalen verbunden ist, dass sie aber merklich grösser wird, wenn ein Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen an ein anderes gekettet ist. Ebenso fand er, dass der Sauerstoff eine grössere Atomrefraktion besitzt, wenn er mit seinen beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (Aldehyde, Ketone u. s. w.), als wenn dieselben durch zwei einwerthige Radikale gesättigt sind.

Untersuchungen dieser Art über andere polyvalente Elemente, als Kohlenstoff und Sauerstoff liegen nicht vor; ich unternahm deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt, das Studium der Atomrefraktion des Schwefels.

Das Refraktionsvermögen schwefelhaltiger Verbindungen ist bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Es existiren zwar mehrere Beobachtungen über die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs¹⁾, eine solche von Hagen²⁾ über den Chlorschwefel und eine Anzahl Messungen von E. Wiedemann³⁾ betreffend einige Derivate der Xanthogensäure und der Thiokohlensäure, aber alle diese Beobachtungen sind mit Ausnahme jener über den Schwefelkohlenstoff zur Erledigung der vorliegenden Frage nicht genügend. Die Messungen Hagen's über den Chlorschwefel beziehen sich nur auf die rothe (α) Linie des Wasserstoffspektrums und bei den Beobachtungen Wiedemann's fehlen die Dichtebestimmungen bezogen auf jene Temperatur, bei welcher der Brechungsindex ermittelt wurde, so dass sich aus den Versuchen dieses Forschers die Atomrefraktion des Schwefels nicht genau ableiten lässt. Wiedemann hat jedoch in seiner Arbeit hervorgehoben, dass bei isomeren Verbindungen, wie



oder



¹⁾ Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1. — Hagen, Pogg. Ann. 131, 117.

²⁾ Pogg. Ann. 131, 117.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 6, 433.

der grössere Brechungsindex jenen Verbindungen zukommt, in welchen der Schwefel mit beiden Valenzen am Kohlenstoff hängt. Schliesslich sind die Beobachtungen zu erwähnen, welche Wollaston¹⁾ direkt am Schwefel gemacht hat, und die Messungen Kettelers²⁾, welche die flüssige schweflige Säure betreffen und für die Na-, Li- und Th-linie ausgeführt wurden.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war die Bestimmung der Atomrefraktion des Schwefels: 1) in den Fällen, in welchen derselbe mit zwei einwerthigen Radikalen verbunden ist, wie z. B. in den Mercaptanen und in den organischen Sulfiden; und 2) in jenen, in welchen der Schwefel mit seinen beiden Affinitäten am Kohlenstoff hängt; leider giebt es solcher Verbindungen nur sehr wenige, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Schliesslich nahm ich mir vor, auch jene, meistens anorganischen, Verbindungen zu untersuchen, in welchen der Schwefel als vier- oder sechswerthiges Element betrachtet wird, und nicht mit dem Kohlenstoff verbunden ist, um zu erfahren, ob die wechselnde Valenz oder das Verbundensein mit anderen Elementen anstatt der Kohle, auf die Atomrefraktion des Schwefels einen Einfluss habe.

Beobachtungsmethode.

Meine Untersuchungen erstrecken sich ausschliesslich auf flüssige Verbindungen. Ich habe das Brechungsvermögen nach zwei verschiedenen Formeln berechnet, sowohl nach der alten empirischen Formel $\frac{n-1}{d}$, die bekanntlich den Beobachtungen sehr gut entspricht und von der Temperatur wenig beeinflusst wird, als nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{Const.}$$

welche in neuerer Zeit H. A. Lorentz³⁾ in Holland und L. Lorenz⁴⁾ in Kopenhagen, von verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, abgeleitet haben. Prof. Landolt hat sowohl seine eigenen als auch die zahlreichen Beobachtungen Brühl's nach der neuen Formel umgerechnet und die Atomrefraktion der bisher untersuchten Elemente abgeleitet; ich habe diese Werthe zur Berechnung meiner Versuche angewendet. Dieselben sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher die Bezeichnungen Landolt's beibehaltend, r_α und r_A die Atomrefraktion der Elemente in Bezug auf die rothe (α) Wasserstofflinie

¹⁾ Ann. Phys. Chim. 46, 45.

²⁾ Pogg. Ann. [5], 4, 404.

³⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. d. Phys. und Chemie 9, 641 (1880).

⁴⁾ L. Lorenz, ebendasselbst 11, 70 (1880).

und auf die Constante A der Cauchy'schen Formel bedeuten, und sich auf die alte Formel, während r_α und r_A sich in derselben Weise auf die neue Formel beziehen.

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	r_α	r_A	r_α	r_A
Einfach gebundener Kohlenstoff C	5.0	4.86	2.48	2.43
Wasserstoff H	1.3	1.23	1.04	1.02
Einfach gebundener Sauerstoff . O'	2.8	2.71	1.58	1.56
Doppelt gebundener Sauerstoff . O''	3.4	3.29	2.34	2.29
Chlor Cl	9.8	9.53	6.02	5.89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung	2.4	2.00	1.78	1.59

Was die Beobachtungsweise anbetrifft, so habe ich mich ganz und gar an die Vorschriften Brühl's¹⁾ gehalten. Die Brechungsexponenten sind fast immer bei 20° ermittelt worden, selten musste die Bestimmung bei etwas höherer Temperatur erfolgen, da die Zimmertemperatur eine höhere war. Die Messungen sind nach der Methode der kleinsten Ablenkung, mit Hilfe eines vorzüglichen Spectrometers von Bartels und Diederichs in Göttingen gemacht worden, und beziehen sich auf die Linien α , β und γ des Wasserstoffspektrums und auf die Linie D des Natriums. Ich habe zur Berechnung der Constante A die Formel von Cauchy

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

angewendet und meistens nur die zwei ersten, selten drei Glieder der Reihe benützt. Ich habe in der Regel zur Berechnung von A die Beobachtungen, welche sich auf H_α und H_γ bezogen, verwendet. Wenn die Werthe von A mit jenen, welche aus den Beobachtungen, bezogen auf H_α und D abgeleitet wurden, bis auf die dritte Decimalstelle übereinstimmten, so wurde zur Berechnung der Atomrefraktion das Mittel aus denselben verwendet; sonst aber wurde die Cauchy'sche Formel mit drei Constanten benützt.

Die Wellenlängen sind dieselben, die auch Brühl angewendet hat:

Rothe Wasserstofflinie	$H_\alpha = C$	6.567
Gelbe Natriumlinie	$Na = D$	5.893
Grüne Wasserstofflinie	$H_\beta = F$	4.862
Violette Wasserstofflinie	H_γ	4.343.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 139.

Zur Berechnung der Versuche Wiedemann's und Ketteler's, die sich auf die Natrium-, Lithium- und Thalliumlinie beziehen, wurden die Werthe:

$$\begin{array}{r} \lambda \\ \text{Li } 6.703 \\ \text{Th } 5.346 \end{array}$$

benutzt.

Die Dichte der Substanzen wurde fast immer bei 20° bestimmt und mittelst der Formel

$$d_4^t = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$$

auf den luftleeren Raum reducirt. In derselben bedeuten m das Gewicht der Substanz bei der Temperatur t^0 , w jenes des Wassers derselben Temperatur, Q die Dichte des Wassers bei der Temperatur t^0 und λ die mittlere Dichte der Luft. Wenn die Brechungsindices bei einer von 20° verschiedenen Temperatur ermittelt wurden, so wurde selbstverständlich auch zur Bestimmung der Dichte dieselbe Temperatur beibehalten. Die Dichtebestimmungen wurden mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt.

Die bei den Dichtebestimmungen und zur Bestimmung der Siedepunkte und der Temperatur im Inneren des Prismas von mir angewendeten Thermometer waren in fünftel oder zehntel Grade getheilt und wurden vorher einer sorgfältigen Prüfung auf ihre Richtigkeit unterworfen.

Die Präparate wurden fast alle von C. F. Kahlbaum bezogen, und von mir immer untersucht, um mich von ihrer vollkommenen Reinheit zu überzeugen. Die folgenden Versuche sind nur mit solchen Substanzen ausgeführt worden, welche nach ihren Eigenschaften als rein gelten müssen. Die Barometerstände, auf welche sich die angegebenen Siedepunkte beziehen, sind auf 0° reducirt worden.

Beobachtungen.

Ich bediene mich im Folgenden der Brühl'schen Schreibweise; unter den beobachteten Brechungsexponenten μ_D und μ_Z sind die mit Hilfe der Cauchy'schen Dispersionsformel berechneten Werthe für diese beiden Strahlen angeführt, mit der Bezeichnung »ber.« (berechnet) sind nur diejenigen Decimalen angeführt, in welchen ein Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Werthen stattfindet.

Aethylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$.

Das Präparat stammt aus der Kahlbaum'schen Fabrik und wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt.

Es siedete bei 36.2—36.8° (corr.) bei 761 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83907	1.42769	1.43055 ber. 45	1.43788	1.4445	30.89	18.62

Aethylmonosulfid, $(C_2H_5)_2S$.

Präparat von Kahlbaum, es wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt.

Siedepunkt $92.2-93^0$ (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83676	1.4396	1.44233 ber. 53	1.44929 61	1.45522	45.97	27.64

Aethyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$.

Präparat aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammend, es wurde getrocknet und fraktionirt.

Siedepunkt $152.8-153.4^0$ (corr.) bei 759 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.99267	1.50306	1.50633 ber. 98	1.51604 50	1.52407	59.75	35.30

Isobutylmercaptan, C_4H_9SH .

Kahlbaum'sches Präparat, getrocknet und rektifizirt.

Siedete bei $86.6-87.8^0$ (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83573	1.43575	1.43859 ber. 63	1.44547 59	1.4511	45.65	27.47

Monothiocarbonsäureäthyläther, $OC(OC_2H_5)(SC_2H_5)$.

Der Brechungsindex dieses Körpers wurde von E. Wiedemann bei 18.2^0 für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bestimmt. Die Dichte desselben wurde von Salomon bei 18^0 ermittelt, so dass man mit grosser Näherung das Brechungsvermögen dieser Verbindung berechnen kann. Leider giebt Salomon nicht an, ob die Dichte auf Wasser von 4^0 bezogen ist.

d^{18}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.0285	1.4479	1.4513 ber. 12	1.4544	56.86	34.09

Isoamylmercaptan, $C_5H_{11}SH$.

Kahlbaum'sches Präparat. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt.

Siedepunkt 116.6—118° (corr.) bei 763 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83475	1.43824	1.44118 ber. 03	1.44734 75	1.45308	53.12	31.94

Isoamylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde getrocknet und fraktionirt.

Siedepunkt 214.2—215° (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.84314	1.44966	1.45238 ber. 42	1.45889 913	1.46447	90.45	54.20

Carbonyldithioäthyl, $OC(SC_2H_5)_2$.

Auch von dieser Verbindung wurde von E. Wiedemann der Brechungsindex bestimmt, und zwar bei 18.2°. Die von Salomon ermittelte Dichte bezieht sich auf eine Temperatur von 19°; nichts desto weniger aber erhält man bei der Berechnung der Atomrefraktion von S' befriedigende Resultate.

d^{19}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.085	1.5168	1.5237	1.5287 ber. 301	68.22	40.21

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Diese Substanz wurde vorher durch Behandlung mit Bleinitrat und einer verdünnten Aetzkalklösung gereinigt, getrocknet und wiederholt umdestillirt.

Siedepunkt 47.5 (corr.) bei 764 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-2}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.2634	1.61847	1.62037 ber. 4	1.65268	1.67515	35.27	20.20

Meine Resultate stimmen mit denen von Wüllner¹⁾ und von Hagen²⁾ überein. Letzterer fand bei 20°

μ_α	μ_β	μ_γ
1.61736	1.65234	1.67483

Verbindung CS(OC₂H₅)₂.

Der Brechungsindex dieses Körpers wurde von E. Wiedemann für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bestimmt bei einer Temperatur von 18.2°. Die Dichte wurde von Salomon bei 19° ermittelt. Betreffs der Berechnung des Brechungsvermögens dieser Verbindung gilt somit dasselbe, was ich von ihrem Isomeren, dem Monothiocarbonsäureäthyläther, und von dem Carbonyldithioäthyl gesagt habe.

d^{19}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.031	1.4563	1.4601 ber. 593	1.4632	57.60	34.51

Aethylsulfosäureäthyläther.

Diese Verbindung wurde von mir nach dem Kurbatow'schen Verfahren³⁾ dargestellt, durch mehrstündiges Kochen von schwefligsaurem Silber mit Jodäthyl und wasserfreiem Aether.

Siedepunkt 213—213.5° (corr.) bei 761 mm.

Die Bestimmungen wurden bei 22° ausgeführt. Da die Messungen für die Linie γ etwas unsicher waren, so habe ich mich zur Berechnung von A nur derjenigen bedient, die sich auf die Linien α und β beziehen.

d^{22}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.14517	1.41733	1.41959 ber. 34	1.42420	1.42684 804	49.28	29.79

Schwefeligesäure-Anhydrid, SO₂.

Der Brechungsindex der flüssigen schwefligen Säure wurde von Ketteler für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bei 24.1° be-

¹⁾ Pogg. Ann. 133, 1.

²⁾ Pogg. Ann. 131, 117.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 7.

stimmt. Die Dichte habe ich nach der Formel von Andreeff¹⁾

$$S = 1.433298 - 0.00276894 t - 0.00000027084 t^2$$

berechnet.

d^{24}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.3667	1.33574	1.33835 ber. 35	1.34108	15.32	9.49

Schwefelsäure, H₂SO₄.

Ich habe die höchst concentrirte Schwefelsäure, die man durch Destillation erhält, verwendet, welche ungefähr 1 $\frac{1}{2}$ pCt. Wasser enthält, und bei der Berechnung keine Rücksicht auf diesen kleinen Wassergehalt genommen, weil sein Einfluss auf die Molekularrefraktion so gering ist, dass man ihn vernachlässigen darf. Die Versuche wurden bei 23⁰ ausgeführt.

d_{23}^{23}	μ_{α}	μ_D	μ_{β}	μ_{γ}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.82730	1.42659	1.42922 ber. 868	1.43353 52	1.43745	22.43	13.52

Schwefelsäure-Anhydrid, SO₃.

Dasselbe habe ich nach der etwas umständlichen Methode von Weber²⁾ sehr rein und vollkommen farblos erhalten. Bei den Bestimmungen wurde so viel als möglich der Luftzutritt vermieden; allein trotz aller Vorsicht kann man nicht vermeiden, dass die Substanz zum Theil Wasser anzieht, so dass die Bestimmungen viel unsicherer ausfallen als bei den anderen Substanzen.

d_{20}^{20}	μ_{α}	μ_D	μ_{β}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.9365	1.4077	1.40965 ber. 81	1.41484	16.50	10.00

Ergebnisse der Beobachtungen.

In den folgenden Tabellen finden sich die Versuchsergebnisse meiner Beobachtungen und jener anderer Forscher über die schwefelhaltigen Substanzen vereinigt.

¹⁾ Ann. der Chemie und Physik 110, 10.

²⁾ Pogg. Ann. 1876, Bd. CLIX.

Tabelle I.

Name der Substanzen	Formel	Molekular- Gewicht	d_4^{20}	μ_z	μ_D	μ_β	μ_γ	A	B	C
Aethylmercaptan	C_2H_6S	62	0.89307	1.42769	1.43055	1.43788	1.4445	1.41805	0.34979	2.8117
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	90	0.83676	1.4396	1.44233	1.44929	1.45522	1.42746	0.52362	—
Aethyldisulfid	$C_4H_{10}S_2$	122	0.99267	1.50306	1.50633	1.51604	1.52407	1.48670	0.70431	—
Isobutylmercaptan	$C_4H_{10}S$	90	0.83573	1.43575	1.43859	1.44547	1.4511	1.42382	0.51456	—
Isoamylmercaptan	$C_5H_{12}S$	104	0.83475	1.43824	1.44118	1.44734	1.45308	1.42671	0.49745	—
Isoamylsulfid	$O_{10}H_{22}S$	174	0.84314	1.44966	1.45238	1.45889	1.46447	1.43813	0.49646	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1.2634 d_{22}^{20}	1.61847	1.62037	1.65268	1.67515	1.5864	1.16098	9.6546
Aethylsulfosäureäthyläther	$C_4H_{10}SO_3$	138	1.14517 d_{23}^{20}	1.41733	1.41959	1.42420	1.42595	1.41065	0.28896	—
Schwefelsäure	H_2SO_4	98	1.82730 d_{20}^{20}	1.42659	1.42922	1.43353	1.43745	1.41826	0.36202	—
Schwefelsäureanhydrid	SO_3	80	1.9365	1.4077	1.40965	1.41484	—	1.39922	0.36924	—

Die Tabelle I — siehe Seite 2886 — enthält die specifischen Gewichte und die Brechungsindices aller von mir untersuchten Körper und ferner auch die Constanten A, B, C der Cauchy'schen Formel. Ich habe es nur für das Aethylmercaptan und für den Schwefelkohlenstoff für nöthig gehalten, drei Constanten zu gebrauchen. — In den Fällen, in welchen die Brechungsindices und die Dichten nicht bei 20° bestimmt wurden, findet sich in der Tabelle die Bezeichnung »d₄« über der Zahl, welche die Dichte ausdrückt.

Die Tabelle II enthält die specifischen Gewichte, die Brechungsexponenten für die Linien des Li, Na, Th und die Constanten der Cauchy'schen Formel, der von E. Wiedemann untersuchten Körper und der von Ketteler studirten schwefligen Säure.

Tabelle II.

N a m e der Substanzen	Formel	Molekular- Gewicht	d	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	A	B
Monothiocarbon- säureäthyläther	$C_5H_{10}SO_2$	134	d^{18} 1.0285	1.4479	1.4513	1.4544	1.4363	0.5161
Carbonyldithio- äther	$C_5H_{10}S_2O$	150	d^{19} 1.085	1.5168	1.5237	1.5287	1.4935	1.0470
Verbindung CS ($O C_2 H_5$) ₂	$C_5H_{10}SO_2$	134	d^{19} 1.031	1.4563	1.4601	1.4632	1.4442	0.5420
Schwefligsäure- anhydrid . .	SO_2	64	d^{24} 1.3667	1.33574	1.33853	1.34108	1.3264	0.4195

In der Tabelle III sind endlich die Brechungsvermögen und die Molekularrefractionen aller in dieser Abhandlung erwähnten Körper eingetragen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs als auch für die Constante A von Cauchy, und mit Zugrundelegung der beiden Formeln $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Die Spalten, die mit den Buchstaben r_α und r_A , r_α und r_A bezeichnet sind, enthalten die Atomrefraction des Schwefels in Bezug auf die Linie α und auf die Constante A nach den beiden Formeln abgeleitet. Für die Schwefelsäure, den Aethylsulfosäureäthyläther u. s. w. habe ich aus Gründen, die weiter unten angegeben sind, die Atomrefraction des Schwefels nicht angegeben.

Tabelle

Name der Substanzen	Formel	Mole- kular- gewicht	$\frac{\mu_{\alpha}-1}{d}$	$P \frac{\mu_{\alpha}-1}{d}$	r_{α}	$\frac{A-1}{d}$
Aethylmercaptan .	C_2H_6S	62	0.50972	31.60	13.80	0.49823
Schwefeläthyl . . .	$C_4H_{10}S$	90	0.52535	47.28	14.28	0.51082
Aethyldisulfid . . .	$C_4H_{10}S_2$	122	0.50677	61.83	14.41	0.48979
Isobutylmercaptan	$C_4H_{10}S$	90	0.52140	49.63	13.93	0.50723
Isoamylmercaptan	$C_5H_{12}S$	104	0.52500	54.60	14.00	0.51073
Isoamylsulfid	$C_{10}H_{22}S$	174	0.53331	92.80	14.20	0.51983
Monothiocarbon- säureäthyläther .	$C_5H_{10}SO_2$	134	—	—	—	0.42431
Carbonyldithioäthyl	$C_5H_{10}S_2O$	150	—	—	—	0.45484
				Mittel	14.10	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	0.48953	36.23	15.61	0.46411
Verbindung $CS(OC_2H_5)_2$. .	$C_5H_{10}SO_2$	134	—	—	—	0.42983
				Mittel	15.61	
Aethylsulfo- säure- äthyläther	$C_4H_{10}SO_3$	138	0.36442	50.29	—	0.35787
Schwefelsäure . . .	H_2SO_4	98	0.23345	22.87	—	0.22889
Schwefligsäure- anhydrid	SO_2	64	—	—	—	0.23937
Schwefelsäure- anhydrid	SO_3	80	0.21053	16.48	—	0.20620

Aus den Tabellen ist leicht ersichtlich, dass der Schwefel, in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff, eine verschiedene Atomrefraktion hat, je nachdem das Schwefelatom mit zwei verschiedenen Atomgruppen verbunden (Mercaptane u. s. w.), oder mit seinen beiden Valenzen an ein einziges Kohlenstoffatom gekettet ist, wie das beim Schwefelkohlenstoff und dem von Wiedemann untersuchten Körper der Fall ist. Leider konnten in dieser Arbeit nur zwei Verbindungen der letztgenannten Constitution angeführt werden; die Messungen am Schwefelkohlenstoff bieten jedoch einen Grad von Sicherheit, der, wie ich glaube, hinreichend ist, um die Existenz dieses Unterschieds über jeden Zweifel zu erheben. Die beiden verschiedenen Werthe für die

III.

$P \frac{A-1}{d}$	r_A	$\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	$P \frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	r_α	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	r_A
30.89	13.43	0.30643	19.00	7.80	0.30032	18.62	7.64
45.97	13.63	0.31471	28.32	8.00	0.30711	27.64	7.72
59.75	13.70	0.29782	36.33	8.00	0.28934	35.30	7.68
45.65	13.31	0.31270	28.14	7.82	0.30527	27.47	7.53
53.12	13.34	0.31462	32.72	7.84	0.30716	31.94	7.55
90.45	13.47	0.31852	55.42	7.74	0.31152	54.20	7.46
56.86	13.65	—	—	—	0.25440	34.09	7.89
68.22	13.78	—	—	—	0.26807	40.21	7.78
	13.53			7.87			7.65
35.27	15.20	0.27748	20.53	9.02	0.26578	20.20	8.88
57.60	14.98	—	—	—	0.25754	34.51	8.80
	15.09			9.02			8.84
49.38	—	0.21975	30.32	—	0.21630	29.85	—
22.43	—	0.14039	13.76	—	0.13798	13.52	—
13.52	—	—	—	—	0.14828	9.49	—
16.50	—	0.12731	10.18	—	0.12497	10.00	—

Atomrefraktion des bivalenten Schwefels sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	$\frac{n-1}{\alpha}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	r_α	r_A	r_α	r_A
Einfach gebundener Schwefel, S' .	14.10	13.53	7.87	7.65
Doppelt gebundener Schwefel, S'' .	15.61	15.09	9.02	8.84

Ferner geht aus der Tabelle III hervor, dass die Werthe r_{α} und $r_{\alpha'}$ für verschiedene Verbindungen, die den Schwefel als »S'« enthalten, untereinander gut übereinstimmen und zu einander in nahezu denselben Verhältnissen stehen wie die Werthe von r_A und $r_{A'}$. Daraus folgt, dass die Substanzen dieser Constitution ungefähr dasselbe Dispersionsvermögen besitzen.

Was die anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Schwefels anbetrifft, so findet man, wie immer man auch die Berechnung anstellt, d. h. gleichviel welche Hypothese man über ihre Constitution machen will, wenn man für den Wasserstoff und für den Sauerstoff (O' und O'') die üblichen Werthe einsetzt, für die Atomrefraktion des Schwefels Zahlen, welche unter einander ziemlich gut übereinstimmen, aber von den früher gefundenen stark abweichen.

Ich gebe im Folgenden, Seite 2891, die Werthe, welche bei verschiedenen Annahmen über die Constitution dieser Verbindungen resp. die Valenz des Schwefelatoms erhalten werden, ohne damit hypothetische Strukturformeln aufstellen zu wollen.

Die erheblichen Abweichungen in der Atomrefraktion, welche zwischen diesen Verbindungen und den anderen schwefelhaltigen Substanzen auftreten, können zwei verschiedene Ursachen haben; es ist entweder die wechselnde Valenz, welche auf die Atomrefraktion des Schwefels einen Einfluss hat, da in diesen Verbindungen der Schwefel entweder vier- oder sechswerthig ist; oder, wenn man von der Werthigkeit absehen will, kann der Umstand, das hier der Schwefel ganz oder theilweise mit dem Sauerstoff und nicht mehr mit dem Kohlenstoff verbunden ist, diese Aenderung der Atomrefraktion herbeiführen. Die zweite Hypothese hätte nichts Befremdendes an sich, nur müsste man dann zugeben, dass auch der Sauerstoff seine Atomrefraktion wechseln kann. Ich glaube, dass die Untersuchung des schwefligsauren Aethyls und des damit isomeren äthylsulphosauren Aethyls die Lösung dieser Frage ermöglichen dürfte. Es würde ferner nöthig sein, solche flüssige Verbindungen zu studiren, in welchen ein vierwerthiges Schwefelatom mit dem Kohlenstoff verbunden wäre.

Von Substanzen dieser Art glaube ich, dass man nur das Triäthylsulfinhydroxyd kennt, welches aber schwer rein zu erhalten ist. Man könnte ferner noch hervorheben, dass in vielen Fällen die Atomrefraktion eines Elementes von der Natur der anderen mit ihm verbundenen Stoffe unabhängig ist; so z. B. theilt die Atomrefraktion des Sauerstoffs die nämliche, ob er mit je einer Valenz an Kohlenstoff und Wasserstoff oder andererseits an zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Dasselbe gilt auch für die Atomrefraktion des Schwefels im Chlorschwefel und in den Mercaptanen u. s. w. Die

		Atomrefraktion S	
		$\frac{A-1}{d}$	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
(1) S 2werthig	$C_2H_5 \cdots S \cdots O \cdots O \cdots O \cdots C_2H_5$	8.91	5.25
	$HO \cdots S \cdots O \cdots O \cdots OH \quad . .$	9.01	5.24
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \quad$	8.10	6.37
	$O \begin{array}{c} \diagup S \cdots O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \quad$	8.37	5.32
(2) S 4werthig	$C_2H_5 \cdots S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \cdots O \cdots OC_2H_5 \quad . .$	8.33	4.52
	$HO \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \cdots S \cdots O \cdots OH \quad$	8.43	4.51
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \quad$	6.94	4.91
	$O \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \cdots S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \quad$	7.79	4.59
(3) S 6werthig	$C_2H_5 \cdots S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \cdots OC_2H_5 \quad$	7.75	3.79
	$HO \cdots S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \cdots OH \quad$	7.85	3.78
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \vdots \\ \diagdown O \end{array} \quad$	6.63	3.13

Frage bleibt somit noch eine offene; was man jedoch mit Bestimmtheit behaupten kann, ist, dass die Atomrefraktion des Schwefels nicht allein von seiner stärkeren oder schwächeren Bindung mit dem Kohlenstoff abhängig ist, sondern auch durch andere Einflüsse verändert werden kann. Auf ähnliche Schlüsse ist auch Buff¹⁾ durch seine Untersuchungen über das Atomvolum des Schwefels im CS₂, SO₃ und SO₂ geführt worden.

Ich hoffe diese Untersuchungen über schwefelhaltige Substanzen fortsetzen zu können und zu bestimmteren Resultaten zu gelangen, sowie ich auch wünschen möchte, dass ähnliche Untersuchungen auch mit anderen polyvalenten Elementen, wie z. B. Stickstoff, Phosphor, Arsen unternommen würden, um auf diese Weise vielleicht noch besser diese wichtige Frage einer Lösung entgegen zu bringen.

Berlin, Juli 1882. Chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen ersten Decemberheft der Annalen der Physik und Chemie (Bd. 17, S. 577) findet sich eine Mittheilung des Hrn. E. Wiedemann, in welcher derselbe seine (in meiner obigen Arbeit citirten) Beobachtungen über die Brechungsexponenten geschwefelter Kohlensäureäther und deren von Salomon bestimmten Dichten benutzt, um daraus die Atomrefraktion des einfach sowie doppelt gebundenen Schwefels abzuleiten. Er findet folgende Zahlen, welcher ich die von mir gefundenen in Klammern beifüge:

I. Mit Zugrundelegung der Formel: $\frac{A-1}{d}$:

a) S' = 14.04 (13.53)

b) S'' = 15.20 — 16.31 — 17.45 (15.09).

II. Mit Zugrundelegung der Formel: $\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$:

a) S' = 7.94 (7.65)

b) S'' = 9.09 — 9.44 — 9.33 (8.84).

Die kleinen Abweichungen, welche sich zwischen den Wiedemann'schen Werthen und den meinigen zeigen, rühren davon her, dass die erstern aus bloss 5, die letztern aus 10 Schwefelverbindungen abgeleitet wurden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 22, 6.