II. *Ueber die Molecularrefraction der geschwefelten Kohlensäureäther, nebst einigen Bemerkungen über Molecularrefractionen im Allgemeinen;*
von Eilhard Wiedemann.

Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ habe ich die Brechungsexponenten des Kohlensäureäthers und seiner geschwefelten Substitutionsproducte für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bei 18,2° bestimmt. Die Dichten d waren für nahezu dieselbe Temperatur, 19°, von Salomon ermittelt worden. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate.

		<i>d</i>	<i>n</i>		
			Li	Na	Tl
I	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0,975	1,3837	1,3858	1,3876
II	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,0285	1,4479	1,4515	1,4542
III	CO $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,085	1,5168	1,5237	1,5287
IV	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,0325 ?	1,4563	1,4601	1,4632
V	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,085	1,5304	1,5370	1,5431
VI	CS $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,152	1,6105	1,6210	—

Aus diesen Zahlen ergab sich ohne weiteres:

1. In allen Fällen steigt der Brechungsexponent, wenn an Stelle eines Atomes Sauerstoff ein Atom Schwefel tritt, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel bereits in der Verbindung enthalten ist.

2. Dem entsprechend sind die Brechungsexponenten der Verbindungen, die CS als Radical enthalten, grösser, als die der analogen, CO als Radical enthaltenden Verbindungen.

3. Ebenso wächst der Brechungsexponent, wenn ausser dem Radical an Stelle des Sauerstoffes erst ein, und dann

1) E. Wiedemann, Journ. f. prakt. Chem. 6. p. 453. 1872.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.

noch ein zweites Atom Schwefel tritt, im letzten Falle mehr als im ersten.

4. Die isomeren Körper II und IV sowie III und V haben ganz verschiedene Brechungsexponenten, und zwar hat in beiden Fällen diejenige Verbindung den grösseren, welche den Schwefel im Radical enthält. Es zeigt dies, dass die Stellung des Schwefelatoms in einer ganz bestimmten Weise den Werth des Brechungsexponenten beeinflusst.

Da wir es hier mit Verbindungen mit einfach und zweifach an Kohlenstoff gebundenen Schwefel zu thun haben, so schien es mir nicht uninteressant, aus obigen Werthen die Atomrefractionen derselben zu berechnen.

Die folgende Tabelle enthält die aus den beobachteten Grössen ermittelten Constanten A und B in der Cauchy'schen Formel $n = A + B/\lambda^2$, wo n der Brechungsexponent, λ die Wellenlänge ist; ferner die Werthe $(A-1)/d$ und $(A^2-1)/(A^2+2) \cdot 1/d$, wo d die Dichte ist, sowie die durch Multiplication mit dem Moleculargewicht M nach beiden Formeln berechneten Molecularrefractionen.

		A	$B \cdot 10^{10}$	$\frac{A-1}{d}$	$\left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right) \frac{1}{d}$	$M \frac{A-1}{d}$	$M \left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right) \frac{1}{d}$
I	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,3773	307	0,387	0,236	45,66	27,86
II	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,4367	512	0,425	0,256	56,95	34,11
III	CO $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,5001	937	0,461	0,271	69,15	40,57
IV	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,4455	543	0,431	0,258	57,82	34,56
V	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,5083	1000	0,468	0,275	70,26	41,23
VI	CS $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,5742	1596	0,498	0,286	82,73	47,56

Wir setzen nun zunächst die Atomrefractionen, wie sie sich aus den Werthen für $(A-1)/d$ nach den früheren Untersuchungen ergeben für:

C'	H	O'	O''
4,86	1,29	2,71	3,29

wo die Indices ' und '' sich auf die einfache und doppelte Bindung an dasselbe Kohlenstoffatom beziehen.

Hieraus berechnet sich die Molecularrefraction von $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ zu 45,91, was mit dem gefundenen Werthe befriedigend übereinstimmt. Aus II und III berechnet sich durch Subtraction der bekannten Atomrefractionen diejenige von S' zu 13,67 und $2S'$ zu 28,66, im Mittel ist also:

$$S' = 14,04.$$

Legt man diesen Werth zu Grunde, so liefert IV für S'' 15,20 V 16,31 und VI 17,45. Man erhält also sehr verschiedene Werthe, und zwar sind sie um so grösser, je grösser die Menge des vorhandenen Schwefels ist.

Betrachten wir dagegen die Grössen $(A^2 - 1)/(A^2 + 2) \cdot 1/d$, so ist, wenn wir mit Landolt setzen:

C'	H	O'	O''
2,43	1,02	1,56	2,29

für die Molecularrefraction von I 27,76, während der Versuch übereinstimmend 27,83 liefert. Für S' und $2S'$ liefern II und III 7,90 und 15,93, im Mittel 7,94; mit Zugrundelegung dieses Werthes geben für S'' IV 9,09, V 9,44 und 9,33.

Diese Werthe stimmen weit besser miteinander überein als die unter der Voraussetzung berechneten, dass $(A - 1)/d$ die Molecularrefraction bestimme. Dies spricht dafür, dass die A^2 enthaltende Formel stets zur Discussion zu benutzen ist.

Die Berechnungen nach beiden Formeln zeigen, dass, wie beim Sauerstoff und Kohlenstoff, so auch beim Schwefel eine grössere Atomrefraction dann eintritt, wenn die verschiedenen Affinitäten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, als wenn sie zwischen verschiedenen Kohlenstoffatomen die Verbindung herstellen.

Frühere Beobachter hatten für S' den Werth 16, und zwar für die Linie A , gefunden.

Sämmtliche Betrachtungen bei der Berechnung der Atomrefraction setzen voraus, dass die einzelnen Atome in das Molecül mit stets gleich beschaffenen Aetherhüllen eintreten, da nur dann die Molecularrefraction sich als Summe der einzelnen Atomrefractionen darstellen kann, wie sich aus der Theorie von Lorenz und Lorentz ergibt. Da die doppelten Bindungen aber die Atomrefractionen verändern, so folgt daraus, dass mit denselben wesentliche Veränderungen in den Aether-

hüllen der Atome vor sich gehen. Sie bestehen wahrscheinlich, da der Brechungsexponent wächst, in einer Aufnahme von freiem Aether in die um die Atome gelagerten Aetherhüllen oder aus einem äquivalenten Vorgang. Die Atome selbst werden dann auseinander gerückt und die Molecüle nehmen einen grösseren Raum ein, wie dies auch das grössere Molecularvolumen der sogenannten ungesättigten Verbindungen gegenüber dem der gesättigten bestätigt. Sind aber die Atome weiter auseinander gerückt, so müssen sie auch leichter chemischen Einwirkungen, der Aufnahme neuer Atome, wie z. B. bei der Bildung von Bichloräthylen aus Chlor und Aethylen etc., zugänglich sein, worauf auch Brühl aufmerksam gemacht hat. Dass nur zwei solcher verschiedener Bindungsformen, charakterisirt durch zwei ihnen eigenthümliche Atomrefractionen, existiren, würde sich darauf zurückführen lassen, dass der Aether in nur zwei stabilen Anordnungen um die Atome sich lagern kann.

Aus diesen Thatsachen lassen sich Anhaltspunkte für die Theorie der Affinitäten gewinnen. Jedenfalls wäre eine weitere Untersuchung von Schwefelverbindungen etc. in diesem Sinne von Interesse.

III. *Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien;* *von A. Wüllner.*

1. Bei der Bearbeitung der Dispersion des Lichts für die neue Auflage meiner Experimentalphysik auf Grundlage der Theorie der Dispersion des Hrn. Helmholtz hat sich eine empirische Erklärung dafür ergeben, weshalb die scheinbar von derjenigen der neueren Dispersionstheorie so abweichende Cauchy'sche Dispersionsformel, welche nur fallende Potenzen der Wellenlängen enthält, die Dispersion farblos durchsichtiger Mittel durchaus hinreichend darstellt. Da Einzelne in neuerer Zeit die Cauchy'schen Formeln ganz verwerfen zu müssen glauben, so scheint mir diese Beziehung hinreichendes Interesse zu bieten, um auch hier mitgetheilt zu werden.