

Über die Refractionsäquivalente der Elemente

Alfred Hauke.

Aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Theorie der Refractionsäquivalente fusst auf dem Begriff der Refractionsconstante R eines Körpers und deren Summationsgesetz:

$$MR = \Sigma m_i r_i. \quad 1)$$

Dabei bedeuten M und die m die Massen des Körpers und aller Bestandtheile, die r die Refractionsconstanten der letzteren.

Die Gleichung 1) ist aber nicht immer erfüllt. Sicher ist nur

$$MR = \Sigma m_i f_i(r_i) = \Sigma m_i r_i + \Sigma m_i \varphi_i$$

für $f(r) = r + \varphi$, wobei f und φ Functionen von r sind. $\Sigma m \varphi = D$ ist also das Correctionsglied.

Es ist leicht, den Werth von D durch Experimente zu erhalten.

Zur Bestimmung der φ werden gewisse Annahmen gemacht, welche die Erfahrung rechtfertigt.

Wenn $D = 0$ ist, setzt man alle $\varphi = 0$ und betrachtet nach Brühl's¹ Vorgang überhaupt die φ bloss als Functionen der Constitution, setzt sie also für gleich oder ähnlich constituirte Körper constant voraus.

Landolt² hat aus praktischen Gründen den Begriff des Refractionsäquivalentes eingeführt:

¹ Wied. Beibl. 4, S. 776, 1880.

Pogg. Ann. 123, 1864.

Das Product aus der Refractionsconstante einer Verbindung oder Atomgruppe mit dem Moleculargewichte P , $RP = Q$ nennt er die Molecularrefraction oder das Refractionsäquivalent der Verbindung, respective der Gruppe.

Analog heisst $p \cdot r = q$ die Atomrefraction eines Elementes, wenn p das Atomgewicht und r die Refractionsconstante desselben bedeutet.

Natürlich ist $Q = \Sigma q + \Delta$, wenn $\Delta = \Sigma p\varphi$ bedeutet.

Unter der Refractionsconstante einer Substanz versteht man eine Function des Brechungsexponenten, die vom Zustande derselben unabhängig ist.

Es wurden hauptsächlich drei Ausdrücke als Refractionsconstante bezeichnet und verwendet, die sämmtlich nur Functionen des Brechungsexponenten $= n$ und der Dichte $= d$ sind und keine andere Naturconstante enthalten, nämlich:

$$1. R_1 = \frac{n^2 - 1}{d}, \text{ die Newton'sche Formel,}$$

$$2. R_2 = \frac{n - 1}{d} \text{ die empirische oder } n\text{-Formel,}$$

$$3. R_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}, \text{ das theoretische Gesetz oder die } n^2\text{-Formel.}$$

Nasini¹ machte darauf aufmerksam, dass diese drei Formeln nicht allgemein vereinbar sind. Sonst müssten die folgenden Proportionen bestehen:

$$n + 1 : 1 : \frac{n + 1}{n^2 + 2} = 1 : c_2 : c_3,$$

worin c_2 und c_3 Constante sind.

Für Gase ist das auch angenähert erfüllt, weil für diese n wenig grösser als 1 ist.

In diesem Falle werden c_2 und c_3 ungefähr $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$.

Für Flüssigkeiten bewegen sich die Werthe der n zwischen 1.3 und 1.6. In diesem Intervall wächst die Grösse $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$ nur

¹ Berl. Ber. 40, S. 71, 1884.

von 1·6 zu 1·76, weshalb die Formeln 2) und 3) ziemlich vergleichbare Resultate geben.

Wegen der Dispersion wird R im Allgemeinen nur für Brechungsexponenten bei bestimmter Wellenlänge constant sein. Es wäre denn die Änderung des R , welche bloss durch die Dispersion $= \delta$ hervorgerufen wird, ebenfalls constant.

Für 1) ist die Bedingung dafür $\frac{2n\delta}{d} = \text{const}$, d. h. $2n\delta$ müsste der Dichte proportional sein.

Für 2) müsste $\frac{\delta}{d} = \text{const}$, d. h. die Dispersion der Dichte proportional sein.

Für 3) ergibt sich die Bedingungsgleichung

$$\frac{6n\delta}{d(n^2 + 2)^2} = \text{const.}$$

Mögen diese Gleichungen bestehen oder nicht, jedenfalls muss man, um vergleichbare Werthe für R und die r zu erhalten, Licht von bestimmter Wellenlänge zur Bestimmung der Brechungsexponenten verwenden.

Schrauff¹ hat darauf zuerst hingewiesen. Um von der Dispersion frei zu sein, schlug er vor, die Wellenlänge $\lambda = \infty$, d. h. die Constante A aus der Cauchy'schen Interpolationsformel $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$ zu Grunde zu legen.

In neuerer Zeit ist man aus praktischen Gründen auf Brühl's² Vorschlag davon abgegangen und reducirt jetzt gewöhnlich auf die C-Linie des Sonnenspectrums.

Conrady³ u. A. machten, ohne viel Erfolg, den Versuch, das Natriumlicht als Normallicht einzuführen.

Nun noch einige Worte über die gebräuchlichen Refraktionsconstanten.

Aus Newton's Emissionstheorie des Lichtes folgerte Laplace,⁴ dass

¹ Diese Sitzungsber. seit 1861.

² Seit 1880.

³ Zeitschr. für physikal. Chemie, III. Bd., S. 210, 1889.

⁴ Méc. céleste, IV, S. 232.

Das Product aus der Refractionsconstante einer Verbindung oder Atomgruppe mit dem Moleculargewichte P , $RP = Q$ nennt er die Molecularrefraction oder das Refractionsäquivalent der Verbindung, respective der Gruppe.

Analog heisst $p \cdot r = q$ die Atomrefraction eines Elementes, wenn p das Atomgewicht und r die Refractionsconstante desselben bedeutet.

Natürlich ist $Q = \Sigma q + \Delta$, wenn $\Delta = \Sigma p\varphi$ bedeutet.

Unter der Refractionsconstante einer Substanz versteht man eine Function des Brechungsexponenten, die vom Zustande derselben unabhängig ist.

Es wurden hauptsächlich drei Ausdrücke als Refractionsconstante bezeichnet und verwendet, die sämmtlich nur Functionen des Brechungsexponenten $= n$ und der Dichte $= d$ sind und keine andere Naturconstante enthalten, nämlich:

$$1. R_1 = \frac{n^2 - 1}{d}, \text{ die Newton'sche Formel,}$$

$$2. R_2 = \frac{n - 1}{d} \text{ die empirische oder } n\text{-Formel,}$$

$$3. R_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}, \text{ das theoretische Gesetz oder die } n^2\text{-Formel.}$$

Nasini¹ machte darauf aufmerksam, dass diese drei Formeln nicht allgemein vereinbar sind. Sonst müssten die folgenden Proportionen bestehen:

$$n + 1 : 1 : \frac{n + 1}{n^2 + 2} = 1 : c_2 : c_3,$$

worin c_2 und c_3 Constante sind.

Für Gase ist das auch angenähert erfüllt, weil für diese n wenig grösser als 1 ist.

In diesem Falle werden c_2 und c_3 ungefähr $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$.

Für Flüssigkeiten bewegen sich die Werthe der n zwischen 1.3 und 1.6. In diesem Intervall wächst die Grösse $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$ nur

¹ Berl. Ber. 40, S. 71, 1884.

von 1·6 zu 1·76, weshalb die Formeln 2) und 3) ziemlich vergleichbare Resultate geben.

Wegen der Dispersion wird R im Allgemeinen nur für Brechungsexponenten bei bestimmter Wellenlänge constant sein. Es wäre denn die Änderung des R , welche bloss durch die Dispersion $= \delta$ hervorgerufen wird, ebenfalls constant.

Für 1) ist die Bedingung dafür $\frac{2n\delta}{d} = \text{const}$, d. h. $2n\delta$ müsste der Dichte proportional sein.

Für 2) müsste $\frac{\delta}{d} = \text{const}$, d. h. die Dispersion der Dichte proportional sein.

Für 3) ergibt sich die Bedingungsgleichung

$$\frac{6n\delta}{d(n^2 + 2)^2} = \text{const.}$$

Mögen diese Gleichungen bestehen oder nicht, jedenfalls muss man, um vergleichbare Werthe für R und die r zu erhalten, Licht von bestimmter Wellenlänge zur Bestimmung der Brechungsexponenten verwenden.

Schrauff¹ hat darauf zuerst hingewiesen. Um von der Dispersion frei zu sein, schlug er vor, die Wellenlänge $\lambda = \infty$, d. h. die Constante A aus der Cauchy'schen Interpolationsformel $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$ zu Grunde zu legen.

In neuerer Zeit ist man aus praktischen Gründen auf Brühl's² Vorschlag davon abgegangen und reducirt jetzt gewöhnlich auf die C-Linie des Sonnenspectrums.

Conrady³ u. A. machten, ohne viel Erfolg, den Versuch, das Natriumlicht als Normallicht einzuführen.

Nun noch einige Worte über die gebräuchlichen Refraktionsconstanten.

Aus Newton's Emissionstheorie des Lichtes folgerte Laplace,⁴ dass

¹ Diese Sitzungsber. seit 1861.

² Seit 1880.

³ Zeitschr. für physikal. Chemie, III. Bd., S. 210, 1889.

⁴ Méc. céleste, IV, S. 232.

$$R = \frac{n^2 - 1}{d} = \frac{4k}{V^2} = \text{const}, \quad 1)$$

wobei k die Anziehungsconstante der Substanz und V die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum bedeuten.

Die Grösse $n^2 - 1$ wurde brechende Kraft genannt.

Biot's und Arago's¹ Untersuchungen über die Lichtbrechung der Gase bestätigten die Gleichung 1), ergaben aber für chemische Verbindungen die $\varphi \neq 0$.

Arago und Petit² fanden bei grösseren Temperaturintervallen R von der Temperatur abhängig.

Dulong's³ Messungen führten zu dem Resultate, dass auch für Gasmischungen $\varphi \neq 0$ ist.

Wahrscheinlich auf Grund einer Bemerkung Arago's, dass nämlich für Gase wegen der geringen Abweichung des Brechungsexponenten von der Einheit auch $\frac{n^m - 1}{d} = \text{const}$ ist, kamen Gladstone⁴ und Dale in England und Landolt⁵ in Deutschland zu der rein empirischen Formel

$$R = \frac{n - 1}{d} = \text{const}, \quad 2)$$

die sich den Thatsachen schon bedeutend besser anschliesst, wenn auch Rühlmann's⁶ und Wüllner's⁷ Untersuchungen ergaben, dass auch 2) nur als Näherungsformel zu betrachten sei, wie etwa das Mariotte'sche Gesetz.

Aber auch die Formel 1) fand noch lange Anhänger, obwohl sie unzweckmässiger ist und ihre theoretische Basis längst verloren hatte.

Ja Hock⁸ versuchte es sogar, sie neu zu begründen und Schrauff⁹ gibt eine Tafel der Refractionsäquivalente fast aller Elemente, die auf Newton's Formel basirt ist.

¹ Mém. de l'Institut. France, 7, 1806. Gilb. 25, 345, 1807; 26 36, 1807.

Ann. chim. phys. 1, 1, 1816.

² Ann. chim. phys. 31, 154, 1826.

⁴ Phil. Trans. 1858, 887.

⁵ Pogg. Ann. 123, 1864.

⁶ Pogg. Ann. 132, S. 202, 1867.

⁷ Pogg. Ann., 133, 1868.

⁸ Pogg. Ann. 112, S. 347, 1861.

⁹ Diese Sitzungsber. 52, 1865. Berl. Ber. 21, 208.

Er war dabei gezwungen, für dieselbe Substanz je nach dem Aggregatzustande mehrere Äquivalente zu unterscheiden.

Gladstone¹ berechnete auf Grund der zweiten Formel ebenfalls eine Tabelle der Atomrefractionen, auf die ich noch zurückkomme.

Die dritte Formel hat vor den beiden anderen den Vorzug, dass sie auf moderner theoretischer Grundlage berechnet wurde und die Thatsachen besser wiedergibt, wie besonders Brühl² nachwies.

Daher ist sie auch jetzt fast ausschliesslich in Gebrauch.

L. Lorenz³ in Kopenhagen und H. A. Lorentz⁴ in Leyden gelangten auf verschiedenem Weg, ersterer auf Grund specieller mechanischer Annahmen, letzterer von Maxwell's elektromagnetischer Lichttheorie ausgehend, fast gleichzeitig zur Gleichung:

$$R_3 = \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} \frac{1}{d}, \quad (3)$$

worin A die Cauchy'sche Constante ist.

Landolt⁵ sah sich veranlasst, sein reiches Beobachtungsmaterial auf die n^2 -Formel umzurechnen, obwohl er erkannte, dass auch R_3 von der Temperatur nicht ganz unabhängig ist.

Das veranlasste Johst⁶ andere empirische Formeln aufzustellen, wie $R = \frac{\sqrt{n-1}}{d}$ und $R = \frac{n-1}{n+2} \frac{1}{d}$. Diese waren aber nicht im Stande, die n^2 -Formel zu verdrängen, sondern blieben unbeachtet.

Ich muss noch die Untersuchungen Ketteler's⁷ erwähnen, welche die Ziffer 2 im Nenner von R_3 in vielen Fällen als unrichtig ergaben.

Er stellte daher eine neue Theorie der Refraktionsäquivalente auf, indem er von der folgenden Gleichung ausging:

¹ Sill. Journ. (3), XXIX, 55—57, 1885. Wied. Beibl. IX, 417.

Zeitschr. für physikal. Chemie, VII, S. 141, 1891.

Wied. Ann. 11, 70, 1880.

⁴ Wied. Ann. 9, 70, 1880.

Berl. Ber. 1882.

⁶ Wied. Ann. 20, 47, 1883.

Zeitschr. für physikal. Chemie, II, 1888, S. 905.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \frac{1}{d}.$$

Aus theoretischen Gründen setzte er $x = \frac{R}{\beta} - 1$, wodurch die Gleichung die Form annimmt:

$$R = (n^2 - 1) \left(\frac{1}{d} - \beta \right).$$

Dabei ist β das wahre Volumen der Substanz.

Diese Formel enthält zwei Naturconstanten, schliesst sich daher besser den Thatsachen an. Ihre Anwendbarkeit ist aber dadurch sehr beschränkt, dass sie die Kenntniss von β voraussetzt.

Zur Bestimmung der wahren Volumina hat Clausius¹ eine Formel abgeleitet, die uns wieder auf die n^2 -Formel zurückführt.

Er fand für kugelförmige Partikelchen die Dielektricitätsconstante $= \kappa = \frac{1 + 2v}{1 - v}$ oder $v = \frac{\kappa - 1}{\kappa + 2}$ wobei v das wahre Volumen bedeutet.

Nach Maxwell's Theorie der Elektrizität und des Lichtes ist nun $\kappa = n^2$. Das Experiment ergab² in vielen Fällen die Richtigkeit dieser Gleichung.

Durch Substitution erhält man:

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Diese Gleichung verwendeten Dorn³ und Fr. Exner⁴ zur Bestimmung der Molekülgrössen.

Die Lorenz'sche Formel geht durch die Einführung des v in folgende über:

$$R = \frac{v}{d}.$$

Also ist $\frac{1}{R}$ das wahre spezifische Gewicht einer Substanz, wenn sie aus kugelförmigen Partikelchen besteht, innerhalb deren kein leerer Raum mehr ist.

¹ Die mechanische Behandlung der Elektrizität, III. Abschnitt.

² U. a. Boltzmann, diese Sitzungsber. 67 und 69, 1873 und 1874.

³ Wied. Ann. 13, S. 378.

⁴ Diese Sitzungsber. 91, 1885, S. 850.

Dann besteht aber offenbar auch die Gleichung

$$MR = \Sigma mr$$

Für diesen Fall sind also die $\varphi = 0$, und man kann umgekehrt aus $\Sigma m\varphi \neq 0$ schliessen, dass die Partikelchen der Substanz entweder nicht kugelförmig sind oder dass noch innerhalb derselben leerer Raum ist.

Nach diesen historischen Bemerkungen gehe ich zur Beschreibung meiner Beobachtungen über.

Ich bestimmte die Refraktionsäquivalente einer Anzahl von Elementen aus wässrigen Lösungen ihrer Verbindungen.

Dabei wendete ich die Formel $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ an und setzte voraus, dass $MR = \Sigma mr$ ist.

Die Brechungsexponenten wurden für Natrium- und Thalliumlicht mit Pulfrich's Totalreflectometer¹ bestimmt und auf die C-Linie reducirt.

Die Beschreibung des verwendeten Apparates enthielt eine Tabelle, die für Natriumlicht die zu den beobachteten Ablenkungswinkeln i gehörigen n gab. Für Thalliumlicht habe ich mir selbst eine ähnliche Tafel berechnet nach der Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$, wobei N der Brechungsexponent des Glases ist.

Ich gebe in Tabelle I eine Zusammenstellung der Werthe-paare i und n , so weit ich sie benöthigte. Es waren $N_{Na} = 1.61511$, $N_{Tl} = 1.62043$.

Tabelle I.

n Na	$10^{-4} \Delta n$		$10^{-4} \Delta n$	n Tl
1.3920	59		58	1.3981
1.3861	58	56	58	1.3923
1.3803	57	57	57	1.3865
1.3746		58	56	1.3808

¹ Wied. Ann. 21, 724; 30, 193; 31, 724.

n Na	$10^{-4} \Delta n$		$10^{-4} \Delta n$	n TI
1·3689		59		1·3752
1·3633	56	60	56	1·3696
1·3578		61		1·3641
1·3524	54	62	54	1·3587
1·3471	53	63		1·3535
1·3419		64	51	1·3484
1·3368	51	65	51	1·3433
1·3319	49	66	49	1·3384
1·3271	48	67	48	1·3336

Die Dichten der Lösungen bestimmte ich mit der Mohr'schen Wage. Die Procentgehalte wurden theils durch Wägung bestimmt, theils den Landolt-Börnstein'schen Tabellen¹ entnommen.

Die Goldchlorid- und Platinchloridlösungen wurden wegen des zweifelhaften Chlorgehaltes quantitativ analysirt und daraus ihr Procentgehalt abgeleitet.

Als Refractionsconstante des Wassers für die C-Linie erhielt ich $R = 0\cdot205$. Dieser Werth wurde zur Bestimmung der Molecularrefractionen $PR = Q$ der gelösten Verbindungen benützt.

In Tabelle II sind meine sämtlichen Beobachtungen zusammengestellt.

Die fehlenden Brechungsexponenten waren wegen der Farbe der betreffenden Lösungen nicht messbar.

Zur Ermittlung der Atomrefractionen der Elemente verwendete ich die Mittelwerthe der Molecularrefractionen jeder Substanz.

Die Atomrefractionen von Chlor und Wasserstoff setzte ich nach Brühl²

$$q_{\text{Cl}} = 6\ 014 \quad q_{\text{H}} = 1\cdot103,$$

Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl., 1894. Zeitschr. für physikal. Chemie, VII. Bd., 1891, S. 140.

Tabelle II.
Wässrige Lösungen.

Gelöste Substanz	Formel	Procentgehalt	Dichte	n_{Na}	n_{Ti}	n_{C}	PR
Lithiumchlorid	Li Cl	31·67	1·192	1·4038	1·4062	1·4014	8·55
		20·00	1·117	1·3767	1·3792	1·3742	8·60
		9·93	1·057	1·3544	1·3564	1·3524	8·63
		5·14	1·029	1·3435	1·3455	1·3415	8·23
Natriumchlorid	Na Cl	21·76	1·164	1·3706	1·3728	1·3684	8·89
		20·50	1·152	1·3691	1·3715	1·3667	9·05
		11·72	1·081	1·3524	1·3544	1·3504	9·11
		11·00	1·080	1·3520	1·3540	1·3500	8·92
		5·70	1·040	1·3425	1·3447	1·3403	8·70
Kaliumchlorid	KCl	18·43	1·119	1·3574	1·3596	1·3552	11·27
		15·31	1·099	1·3537	1·3558	1·3516	11·22
		15·00	1·098	1·3535	1·3556	1·3514	11·15
		5·75	1·035	1·3405	1·3425	1·3385	11·14
Kupferchlorid	Cu Cl ₂	18·78	1·2033	1·3802	1·3830	1·3774	17·73
		10·26	1·1029	1·3574	1·3596	1·3552	17·85
Rubidiumchlorid	Rb Cl	14·13	1·1135	1·3473	1·3491	1·3452	12·62

Gelöste Substanz	Formel	Procentgehalt	Dichte	n_{Na}	n_{Tl}	n_{C}	PR
Goldchlorid .	$\text{AuCl}_3\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	18·48	1·130	1·3552	1·3577	1·3527	50·15
		11·64	1·085	1·3475	1·3498	1·3452	49·37
Goldchlorid	AuCl_3HCl	9·61	1·076	1·3471	1·3594	1·3448	42·72
		6·20	1·046	1·3417	1·3437	1·3397	43·77
		4·29	1·032	1·3392	1·3412	1·3372	42·72
		1·88	1·013	1·3360	1·3380	1·3340	43·32
Magnesiumchlorid	MgCl_2	6·60	1·049	1·3478	1·3500	1·3456	16·36
		6·21	1·046	1·3467	1·3489	1·3445	17·54
		3·40	1·024	1·3402	1·3424	1·3380	15·60
Calciumchlorid	CaCl_2	13·0	1·110	1·3638	1·3659	1·3617	18·06
		6·9	1·056	1·3490	1·3510	1·3470	17·97
Zinkchlorid .	ZnCl_2	21·47	1·201	1·3735	1·3756	1·3714	17·64
		9·67	1·088	1·3517	1·3536	1·3498	17·67
		8·70	1·079	1·3498	1·3518	1·3478	17·67
Cadmiumchlorid .	CdCl_2	14·02	1·130	1·3553	1·3573	1·3533	20·98
		13·92	1·129	1·3550	1·3570	1·3530	20·59
		7·54	1·067	1·3437	1·3466	1·3418	19·49
Baryumchlorid	BaCl_2	18·66	1·186	1·3633	1·3657	1·3609	21·93
		5·53	1·048	1·3409	1·3429	1·3389	21·78

Quecksilberchlorid .	Hg Cl ₂	4·42	1·036	1·3364	1·3386	1·3342	20·82
Aluminiumchlorid .	Al ₂ Cl ₆	12·79	1·095	1·3647	1·3669	1·3625	50·32
		6·81	1·050	1·3501	1·3522	1·3480	49·85
Yttriumchlorid	YCl ₃ +6H ₂ O	13·11	1·084	1·3528	1·3548	1·3508	48·31
Vanadintetrachlorid	VCl ₄	13·45	1·068	—	1·3557	1·3517 ?	35·98
Uranchlorid . .	UCl ₄	11·74	1·097	1·3466	1·3487	1·3445	40·63
Manganchlorür	MnCl ₂	7·39	1·067	1·3495	1·3515	1·3475	17·86
		3·73	1·033	1·3425	1·3446	1·3404	18·90
Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₆	13·60	1·119	1·3722	1·3752	1·3692	54·86
		7·83	1·068	1·3548	1·3574	1·3522	57·08
Nickelchlorid	NiCl ₂	18·16	1·208	1·3831	1·3855	1·3807	17·33
		9·93	1·106	1·3586	1·3606	1·3566	17·35
Platinchlorid	PtCl ₆ H ₂ +6H ₂ O	18·00	1·129	1·3614	1·3639	1·3589	75·47
		9·00	1·063	1·3469	1·3491	1·3457	76·95
		4·50	1·031	1·3399	1·3419	1·3379	72·46
	PtCl ₆ H ₂	16	1·014	1·3359	1·3379	1·3339	52·19
Natriumbromid	Na Br	10·00	1·080	1·3477	1·3500	1·3454	11·91
Kaliumjodid	KJ	36·92	1·356	1·3964	1·3991	1·3937	21·09

Gelöste Substanz	Formel	Procentgehalt	Dichte	n_{Na}	n_{Tl}	n_{C}	PR
Natriumnitrat	NaNO_3	22·15	1·159	1·3590	1·3613	1·3567	11·33
Kaliumnitrat	KNO_3	14·86	1·099	1·3482	1·3504	1·3460	13·18
		7·40	1·048	1·3415	1·3435	1·3395	13·65
Kupferniträt	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	28·59	1·311	1·3865	1·3911	1·3819	20·28
		15·95	1·156	1·3609	1·3632	1·3586	21·11
		14·12	1·135	1·3570	1·3592	1·3548	21·32
Silberniträt	AgNO_3	27·55	1·289	1·3699	1·3724	1·3674	16·06
		15·25	1·143	1·3503	1·3523	1·3483	15·38
Zinkniträt	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	11·28	1·110	1·3532	1·3554	1·3510	20·94
Strontiumniträt	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	30·61	1·2936	1·3765	1·3785	1·3745	23·76
		9·06	1·0729	1·3441	1·3462	1·3420	23·34
		2·85	1·0211	1·3364	1·3383	1·3345	22·99
Bleinitrat	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	18·05	1·180	1·3579	1·3601	1·3557	31·92
		17·63	1·175	1·3562	1·3584	1·3540	30·23
		15·23	1·147	1·3533	1·3556	1·3510	31·29
		9·48	1·088	1·3457	1·3477	1·3437	31·77
Thoriumniträt	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	8·02	1·064	1·3429	1·3450	1·3408	52·58

Eisennitrat	$\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$	16·65	1·133	1·3649	1·3673	1·3625	73·00
Cobaltnitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	3·12	1·030	1·3379	—	1·3354 ?	18·19
		1·41	1·013	1·3364	1·3384	1·3344	23·37
Natriumsulfat	Na_2SO_4	4·41	1·040	1·3406	1·3425	1·3387	14·67
Saures Kaliumsulfat	KHSO_4	15·71	1·117	1·3514	1·3534	1·3494	17·04
Kupfersulfat	CuSO_4	13·35	1·142	1·3570	1·3591	1·3549	14·26
		6·65	1·068	1·3442	1·3462	1·3422	14·60
Cäsiumsulfat	Cs_2SO_4	14·32	1·136	1·3510	1·3529	1·3491	34·05
Berylliumsulfat	$\text{BeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	14·10	1·076	1·3491	1·3511	1·3471	36·90
Magnesiumsulfat . . .	MgSO_4	11·84	1·126	1·3579	1·3599	1·3559	13·58
		6·58	1·069	1·3470	1·3490	1·3450	13·49
Cersulfat	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	12·34	1·104	1·3506	1·3527	1·3485	79·71
Didymsulfat	$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	2·52	1·019	1·3368	1·3388	1·3348	88·81
Ferrosulfat	FeSO_4	11·28	1·116	1·3548	1·3568	1·3528	17·69
		12·74	1·133	1·3576	1·3595	1·3557	17·31
Borsäure	H_3BO_3	3·46	1·0125	1·3359	1·3380	1·3338	12·01
Phosphorsäure	P_2O_5	4·76	1·037	1·3398	1·3417	1·3379	18·78
		2·39	1·018	1·3370	1·3390	1·3550	18·44

Gelöste Substanz	Formel	Procentgehalt	Dichte	n_{Na}	n_{Tl}	n_{C}	PR
Chromsäure	H_3PO_4	17·30	1·102	1·3522	1·3542	1·3502	14·67
	CrO_3	15·32	1·1215	1·3770	—	1·3750 ?	20·06
		8·38	1·063	1·3558	—	1·3538 ?	20·01
		4·26	1·030	1·3441	—	1·3421 ?	18·89
Kaliumchromat	K_2CrO_4	18·41	1·161	1·3753	1·3788	1·3718	29·88
		12·79	1·109	1·3627	1·3656	1·3598	30·87
Selenige Säure	H_2SeO_3	13·87	1·121	1·3525	1·3546	1·3504	14·51
Kaliwolframat	K_2WO_4	9·66	1·091	1·3447	1·3467	1·3427	28·01
Kaliumacetat	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	12·56	1·064	1·3487	1·3508	1·3466	16·58
Baryumacetat	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	21·20	1·163	1·3618	1·3638	1·3598	34·04
		12·79	1·096	1·3506	1·3526	1·3486	33·69

und berechnete unter der Annahme $Q = \Sigma q$ zunächst die Refraktionsäquivalente derjenigen Metalle, deren Chlorverbindungen ich gemessen hatte.

Mit Hilfe dieser Atomrefractionen berechnete ich mir Mittelwerthe der Refraktionsäquivalente von J, Br und der Gruppen NO_3 , $(\text{NO}_3)_2$ und SO_4 . Auf Grund dieser erhielt ich dann weitere Atomrefractionen.

Es ergaben sich

$$Q_{\text{NO}_3} = 8 \cdot 32, \quad Q_{(\text{NO}_3)_2} = 15 \cdot 24 \quad \text{und} \quad Q_{\text{SO}_4} = 8 \cdot 86.$$

Dabei war ich wegen zu grosser Abweichungen, welche die Ungiltigkeit des Summationsgesetzes deutlich zeigen, genöthigt, die betreffenden Eisenverbindungen auszuschliessen.

Ich berechnete mir dann umgekehrt die Werthe der Atomrefractionen des Eisens in diesen Verbindungen unter der Annahme, dass $Q_{(\text{NO}_3)_3} = 3Q_{\text{NO}_3}$ und fand
aus Eisennitrat

$$q_{\text{Fe}} = 12 \cdot 04,$$

aus Ferrosulfat

$$q_{\text{Fe}} = 8 \cdot 64.$$

Um auch aus den übrigen Beobachtungen Atomrefractionen ableiten zu können, setzte ich nach Brühl $q_0 = 1 \cdot 506$ und $q_{0''} = 2 \cdot 328$.

Die Resultate all' dieser Berechnungen sind in Tabelle III nach dem periodischen System der Elemente geordnet angegeben.

Diese Tafel ergänzte und corrigirte ich noch auf Grund fremder Beobachtungen und erhielt so die Tabelle IV

Für die Refraktionsäquivalente von C, N, Br und J setzte ich die von Brühl angegebenen Werthe ein, die aus reichem Material berechnet sind.

Der Werth q_B ist von Ghira¹ aus einer Reihe von Beobachtungen bestimmt.

Die Refraktionsäquivalente des Phosphors und Schwefels sind sehr variabel.

¹ Berl. Ber. 49. Bd., S. 31.

Cu 5·76	Zn 5·63	Ga —	Ge —	As 8·93	Se 7·78	Br 8·86			
Rb 6·61	Sr 8·12	Yt 8·13	Zr —	Nb —	Mo —		Ru —	Rh —	Pd —
Ag 7·40	Cd 8·32	In —	Sn 9·17	Sb 12·32	Te —	J 13·81			
Cs 12·59	Ba 9·83	La —	Ce 15·49	Di 16·35					
		Yb —		Ta —	W 11·61		Os —	Ir —	Pt 14·37
Au 17·71	Hg 8·79	Tl 6·97	Pb 16·06	Bi 10·11					
			Th 22·11		U 16·57				

Tabelle V

Die wahren spezifischen Gewichte.

H 0·91									
Li 2·82	Be 4·11	B 3·59	C 5·05	N 5·08	O 10·57	F —			
Na 7·87	Mg 5·44	Al 3·86	Si 7·86	P 4·25	S 3·75	Cl 5·88			
K 7·54	Ca 6·66	Sc —	Ti —	V 4·29	Cr 3·58	Mn 8·63	Fe 5·62	Co 10·08	Ni 11·04
Cu 10·97	Zn 11·56	Ga —	Ge —	As 8·39	Se 10·15	Br 9·00			
Rb 12·89	Sr 10·75	Yt 10·93	Zr —	Nb —	Mo —		Ru —	Rh —	Pd —
Ag 14·50	Cd 13·43	In —	Sn 12·88	Sb 9·71	Te —	J 9·16			
Cs 10·54	Ba 13·92	La —	Ce 9·12	Di 8·87					
		Yb —		Ta —	W 15·81		O —	Ir —	Pt 13·52
Au 11·08	Hg 22·66	Tl 29·30	Pb 12·86	Bi 20·52					
			Th 10·49		U 14·49				

Cu 4·73	Zn 4·86	Ga 6·70	Ge —	As 7·30	Se 11·73	Br 8·67 9·38				
Rb 7·66	Sr 7·94	Yt —	Zr 10·81	Nb —	Mo —		Ru —	Rh 7·00	Pd 7·44	
Ag 6·08	Cd 6·53	In 8·78	Sn 10·79 8·98	Sb 10·72	Te —	J 12·40 13·30				
Cs 11·75	Ba 9·47	La 11·35	Ce 15·60	Di 11·51						
		Yb —		Ta —	W —		Os —	Ir —	Pt 7·43	
Au 7·81	Hg 8·80 10·76	Tl 9·71	Pb 10·82	Bi 13·09	U 8·16					

Tabelle VIII.

Die wahren spezifischen Gewichte (nach Gladstone).

H 1·15 0·43										
Li 3·20	Be 4·49	B 5·34	C —	N 6·25 4·95	O 8·58	F 17·84				
Na 8·18	Mg 6·05	Al 6·35	Si 7·14 6·58	P 3·63	S 3·09	Cl 5·36 5·25				
K 7·74	Ca 6·60	Sc —	Ti 7·38	V 6·80	Cr 9·10 7·89	Mn 11·56 8·66	Fe 11·80 9·62	Co 13·42	Ni 13·27	
Cu 13·32	Zn 13·37	Ga 10·44	Ge —	As 10·26	Se 6·73	Br 9·21 8·53				
Rb 11·12	Sr 10·96	Yt —	Zr 8·37	Nb —	Mo —		Ru	Rh 14·90	Pd 14·31	
Ag 17·71	Cd 17·15	In 13·00	Sn 10·93 13·11	Sb 11·20	Te —	J 10·19 9·51				
Cs 11·28	Ba 14·47	La 12·20	Ce 13·64	Di 12·55						
		Yb —		Ta —	W —		Os —	Ir —	Pt 26·11	
Au 25·11	Hg 22·73 18·59	Tl 21·00	Pb 19·10	Bi 15·85	U 29·4					

Die Refraction des S hat Nasini¹ genau untersucht und erhielt sehr abweichende Werthe.

Für Phosphor schwankt nach Zecchini² $p \cdot f(r)$ zwischen 3 und 11.

Ich nahm für diese Elemente die Werthe aus den Chloriden, um möglichst vergleichbare Zahlen zu erhalten, und zwar für S nach Nasini,³ für P nach Haagen⁴ und Becquerel.⁵

Die Werthe der Refractionsäquivalente für Tl, Bi, Sb, Si, Sn und As berechnete ich mir aus folgenden Angaben:

In Landolt's Tabellen fand ich die Brechungsexponenten von Tl nach Quercken⁶ und von Bi_2O_3 nach Kundt, in den vorhin erwähnten Abhandlungen von Haagen und Becquerel die n von SbCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4 und AsCl_3 . Die Dichten nahm ich aus Landolt's Tabellen.

Für Fluor ergibt sich aus F_2Ca nach Sarasin,⁷ Mühlheims⁸ und Becquerel der Werth $q_{\text{F}} = 0 \cdot 21$.

Diesen nahm ich jedoch nicht in die Tabelle auf, weil ich ihn für unvergleichbar mit denen der übrigen Elemente halte.

Für die Refraction der restirenden Elemente fand ich keinerlei Angaben.

Aus den Refractionsäquivalenten in Tabelle IV habe ich die wahren specifischen Gewichte oder richtiger die Ausdrücke $\frac{p}{q}$ abgeleitet und in Tabelle V zusammengestellt.

Der Bruch $\frac{p}{q}$ ergibt sich für Gold, Platin und Eisen kleiner als das gewöhnliche, scheinbare specifische Gewicht, kann also in diesen Fällen unmöglich das wahre bedeuten.

Dies beweist, dass entweder die Theilchen dieser Elemente nicht kugelig oder dass in diesen Fällen die angegebenen q nicht

U. Wied. Beibl. VII, S. 281.

Berl. Ber. 49, S. 32.

Rend. d. R. Acad. IV, 6, 1880.

⁴ Pogg. Ann. 131, 117, 1867.

Berl. Ber. 33, 539.

⁶ Wied. Beibl. VIII, S. 407.

Arch. d. sc. phys. nat. Genève 1883.

⁸ Groth, Zeitschr. für Kryst. 1888.

die wirklichen Atomrefractionen, sondern bloss Functionen davon sind.

Die Anordnung nach dem periodischen System der Elemente habe ich deshalb gewählt, weil man dabei den Zu-

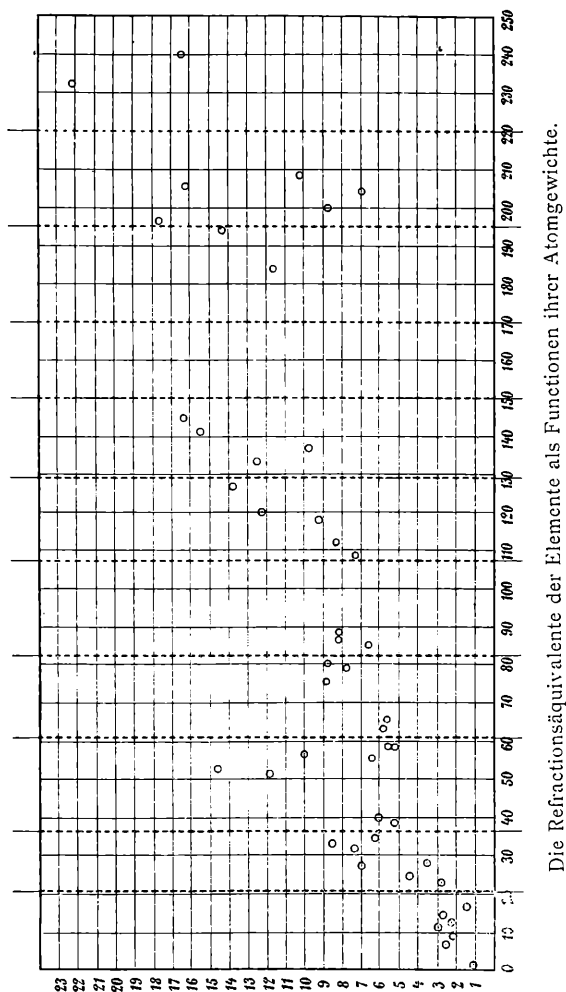


Fig. 1.

sammenhang zwischen Refraktionsäquivalent und Atomgewicht besser übersieht.

Es zeigt sich für q und $\frac{p}{q}$ im Allgemeinen ein Anwachsen der Werthe nach rechts und unten.

Über die Art desselben geben die Figuren 1 und 2 Aufschluss, in denen ich q und $\frac{p}{q}$ als Functionen des Atomgewichtes darstellte.

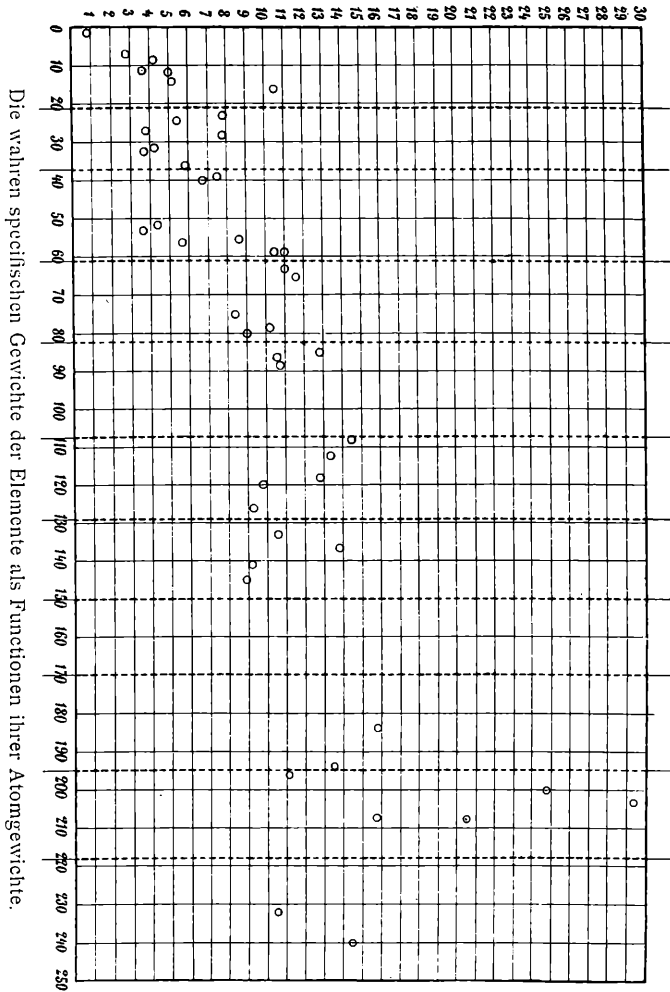


Fig. 2.

Die Grenzen der einzelnen Elementgruppen sind durch Striche gekennzeichnet.

Im Allgemeinen scheint mir das Ansteigen der Refraktionsäquivalente in Kettenlinien vor sich zu gehen, die ihre Minima

an den Grenzen der Gruppen, ihre Maxima in deren Mitte haben.

Der erste, der einen derartigen Zusammenhang erkannte, war Gladstone.¹

Tabelle VI enthält dessen oben erwähnte Tafel der Refraktionsäquivalente. Darin entsprechen die Doppelpunkte verschiedenen constituirten Verbindungen.

Um Gladstone's Tafel mit meiner vergleichbar zu machen, habe ich sie auf die n^2 -Formel umgerechnet und gebe in Tabelle VII die Resultate an.

In Tabelle VIII sind die entsprechenden Werthe der specifischen Gewichte oder besser der Ausdrücke $\frac{p}{q}$ zusammengestellt. Diese sind sämtlich grösser als die gewöhnlichen specifischen Gewichte.

Die Figuren 3, 4 und 5 geben die Werthe der Tabellen VI, VII und VIII als Functionen der Atomgewichte. Dabei sind die Doppelpunkte durch Striche mit einander verbunden, die, wie man sieht, bei Anwendung der n^2 -Formel bedeutend kürzer werden.

Fig. 4 zeigt deutliche Kettenlinien und grössere Maxima in jeder zweiten Gruppe.

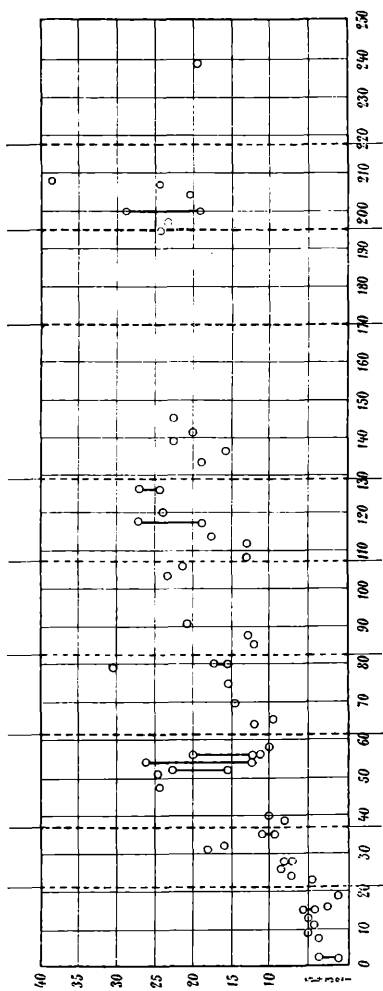


Fig. 3.

Die Refraktionsäquivalente d. Elemente n . Gladstone (n^2 -Formel) als Functionen ihrer Atomgewichte.

Leider habe ich über das Beobachtungsmaterial, welches der Tafel Gladstone's zu Grunde liegt, keine Kenntniss.

Es wäre nicht uninteressant zu erfahren, ob die Menge der Beobachtungen oder eine specielle Auswahl zu diesen Regelmässigkeiten führten.

Im Verlauf meiner Untersuchungen habe ich mir nach Brechungsexponenten wiederholt Refraktionsäquivalente berechnet, die nur zum Theil allgemein bekannt sein dürften.

Daher habe ich meine Resultate in Tabelle IX zusammengestellt. Dabei liegt wieder das Summationsgesetz zu Grunde.

Tabelle IX.

I. Refraktionsäquivalente von Elementen.

1. Gasförmig.

Element	Beobachter	q
H	Ketteler ¹	1·05
O	Mascart ¹	2·02
N	»	2·22
Cl		5·78
Br		8·46
J	Hurion ²	15·32
P	Le Roux ³	4·99
S	»	4·05
As		4·13
Hg		8·11

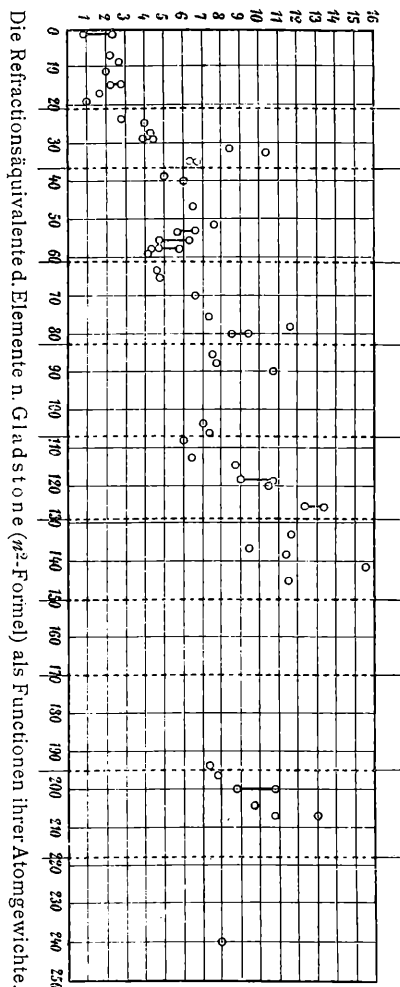


Fig. 4.

¹ Brühl, Zeitschr. für physikal. Chemie, 7, 1891, S. 25.

² Berl. Ber. XXXIII, S. 444.

³ Berl. Ber. XVII, S. 235.

Flüssig.

Element	Beobachter	Lichtart	η
Br	Bequerel ¹	Li	8.88
p	Gladstone und Dale ²	roth	8.99
„	Damien ³	„	9.10

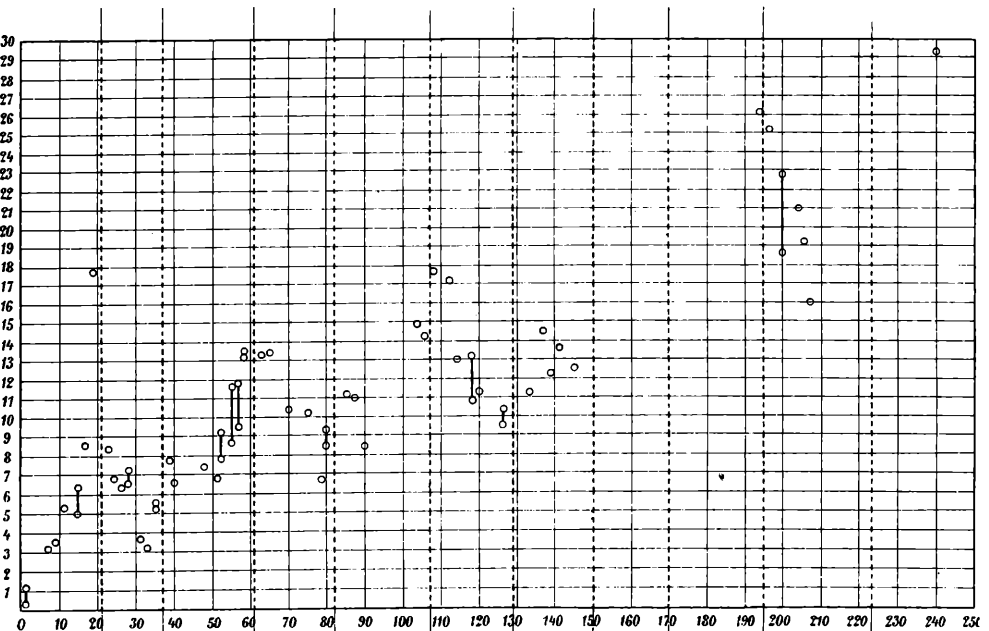


Fig. 5.

- 1 Berl. Ber. XXXIII, S. 539.
- 2 Phil. Mag. (4), XVIII; Berl. Ber. XV, 210.
- 3 Journ. d. Phys. 10, 1881.

3. Fest.

Element	Beobachter	Lichtart	q
C	Schrauff ¹	C	2·14
Ni	Du Bois und Rubens ¹	roth	3·20
Co			5·06
Fe	Drude ¹	D	5·28
Zn			4·86
Hg			5·89
Pb			9·16
Pt		roth	3·72
Ag	Beer ¹	—	6·83
P	Gladstone und Dale ²	A	9·04
Se	Sirks ³	—	10·98
Se	Becquerel ⁴	—	12·45

II. Refraktionsäquivalente von Verbindungen.

1. Flüssig.

Substanz	Beobachter	Lichtart	Q
CCl ₄	Haagen ⁵	A	25·69
CHCl ₃			20·75
C ₂ H ₄ Br ₂			25·96
CH ₃ J			18·41
CS ₂			19·95
S ₂ Cl ₂			28·97
CS ₂	Ketteler ⁶	C	21·08
SOCl ₂	Nasini ⁷		21·80
SO ₂ Cl ₂			21·20
SO ₃ HCl			17·23
PSCl ₃	Kanonnikoff ⁷		32·07

¹ Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, II. Aufl., S. 384.

² Phil. Mag. (4), XVIII; Berl. Ber. XV, S. 210.

Berl. Ber. XXVII, S. 324; Pogg. Ann. 143, S. 429.

⁴ Berl. Ber. XXXIII, S. 539.

⁵ Pogg. Ann. CXXXI, S. 117; Berl. Ber. XXIII, S. 230.

⁶ Wied. Ann. der Physik und Chemie, 35.

Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Aufl., 1894,

2. Fest

Substanz	Beobachter	Lichtart	Q
Na Cl	Haagen ¹	A	8·28
Na Cl	Bedson und Williams ²		8·24
Na ₂ B ₄ O ₇			25·61
KCl	Stefan ³	C	10·75
KCl	Grailich ³		10·55
NH ₄ Cl			12·61
K ₂ SO ₄	Topsoe und Christiansen ⁴		19·04
KBr			14·19
KJ			19·92
NH ₄ J			22·70
Ba(NO ₃) ₂			26·30
NiSO ₄ +6H ₂ O			40·55
Pb(NO ₃) ₂			31·29
Sr(NO ₃) ₂	Fock ³		23·24
Ag Cl	Des Cloiseaux ⁵	—	13·51
As ₂ O ₃		—	21·80
Ag Cl	Wernicke ⁶	—	13·32
Ag Br		—	16·68
Ag J		—	22·75
Cu ₂ O		B	15·30
Cu O	Kundt ³	—	8·31
Ni ₂ O ₃		roth	19·05

III. Refraktionsäquivalente von Verbindungen aus wässrigen Lösungen.

Substanz	Procent-gehalt	Beobachter	Lichtart	Q
Li Cl	40·06	Beer und Kremers ⁷	roth	8·55
Na Cl	26·15			9·56
KCl	23·7			11·90

¹ Pogg. Ann. CXXXI, S. 117; Berl. Ber. XXIII, S. 230.
Wied. Beibl. VI, S. 91.

Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Aufl., 1894
S. 424.

⁴ Ann. d. ch. ph., (5), I, 1874.
Wied. Beibl. VII, S. 25.
Berl. Ber. XXVII, S. 326.
Pogg. Ann. CI, S. 133.

Substanz	Procent- gehalt	Beobachter	Lichtart	ϱ		
Ca Cl ₂	40·41	Beer und Kremers ¹	roth	19·15		
Sr Cl ₂	32·00			20·97		
Ba Cl ₂	24·30			24·38		
Na Br	45·18			13·15		
KBr	37·69			15·53		
Ca Br ₂	55·88			23·24		
Na J	58·04			19·41		
KJ	55·09			21·02		
Na Cl	20			Sauber ²	B	8·82
KCl	20					10·01
KBr	15					15·23
KJ	20					18·79
Ba Cl ₂	21			Forster ³	D	24·13
Na ₂ B ₄ O ₇	2·65					29·02
Na ₂ SO ₄	14·1	14·81				
Na NO ₃	42·9	11·21				
Ag NO ₃	57·87	15·77				
	29·01	15·26				
	15·80	15·94				
Pb(NO ₃) ₂	31·6			30·59		
	14·3			31·48		
Mg SO ₄	18·02			11·21		
KJ	20·00	Jamin ⁴	--	17·13		
Na Cl	13·6	Bedson und Williams ⁵	A	8·42		
Mg Cl ₂	37·44			Becquerel ⁶	D	18·60
Na Cl	25	Schütt ⁷	$\lambda = \infty$	8·86		
	15			8·84		
	3			8·84		
KOH	40·4	Fraunhofer ⁷	C	6·46		
Na OH	34·74	Willigen ⁷		5·52		
	18·50		5·67			
Na NO ₃	44·35		$\lambda = \infty$	10·79		
	16·86			10·61		
NH ₄ Cl	24·83			12·79		

Pogg. Ann. Cl, S. 133.

² Pogg. Ann. CXVII, S. 577.

³ Wied. Beibl. V, S. 656.

⁴ C. R. XXXI; Berl. Ber. VI, VII, 391.

Wied. Beibl. VI, S. 91.

⁶ Berl. Ber. XXXIII, S. 539.

Landolt und Börnstein's Tabellen, S. 440.

Substanz	Procent- gehalt	Beobachter	Lichtart	Q
NH ₄ Cl	9·72	Willigen ¹	$\lambda = \infty$	12·74
Ca Cl ₂	40·64			17·68
	16·75		17·87	
Zn Cl ₂	35·98		C	17·33
»	23·00			17·53
HCl	34·41		$\lambda = \infty$	7·87
HNO ₃	50·48			9·32
H ₂ SO ₄	88·97		C	13·32
»	85·98			13·43
	81·41			13·32
	71·97			13·45
	30·10			13·25
	4·46			16·93

Am Schlusse dieser Zeilen drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Franz Exner, der mich zu dieser Arbeit anregte und meine Untersuchungen durch seinen bewährten Rath in liebenswürdigster Weise förderte, meinen innigen Dank auszusprechen.

¹ Landolt-Börnstein's Tabellen, S. 440.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [105_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Hauke Alfred

Artikel/Article: [Über die Refractionsäquivalente der Elemente 749-777](#)