V. Die Refraktionsconstanten krystallisirter Salze.

(Mittheilungen aus dem krystallographischen Laboratorium des
»Central Technical College« in London, Nr. X.)

Von

W. J. Pope in London.

Die Erforschung der Refraktionsconstanten von Flüssigkeiten durch Gladstone u. A. hat zu Resultaten geführt, welche unsere Kenntniss der Molekularstructur so bedeutend gefördert haben, dass es jedenfalls merkwürdig ist, wenn bis jetzt keine ähnlichen Resultate bei krystallisirten Substanzen erhalten wurden.

Während der letzten dreissig Jahre wurden von Topsoë und Christiansen, Soret, Tutton u. A. sorgfältige Bestimmungen der specifischen Gewichte und der Refraktionsconstanten an einer grossen Reihe von Salzen ausgeführt, oft mit der ausgesprochenen Absicht, eine directe Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Constitution aufzufinden. Dies jedoch, das wichtigste Ziel derartiger Arbeiten, ist bis jetzt nicht erreicht worden. In dem vorliegenden Aufsätze soll nun nachgewiesen werden, dass die Werthe der Molekularrefraction einfach- oder doppeltbrechender krystallisirter Salze im Wesentlichen additive Grössen sind, so dass die Beziehung der Refraktionsconstanten und der Dichtigkeit einerseits zu der Zusammensetzung des Salzes andererseits von ausserordentlich einfacher Natur ist, und unter dieser Annahme die Refraktionsconstanten einer grossen, von den obengenannten Autoren untersuchten Anzahl von Salzen in eine sehr nahe Beziehung zu einander gebracht werden können.

Der Refraktionsindex r einer Flüssigkeit oder auch eines isotropen festen Körpers ändert sich nicht mit der Richtung und kann daher mit dem Molekularvolumen auf einem der üblichen Wege combinirt werden, um die Molekularrefraction zu erhalten. Demzufolge wird, wenn man die Gladstone'sche Formel benutzt, die Molekularrefraction aller regulär

krystallisirenden Substanzen aus der Formel $V(r - 1)$ erhalten, worin V das Molekularvolumen ist.

Ist die krystallisirte Substanz anisotrop und besitzt zwei oder drei Hauptbrechungsindices, so ist nicht unmittelbar klar, in welcher Art und Weise die verschiedenen Indices combinirt werden müssen, um eine einzige Refractionsconstante zu erhalten. Hierbei müssen zwei Fälle unterschieden werden: der eine der einaxigen Substanzen mit zwei und der andere der zweiaxigen mit drei Hauptbrechungsindices.

Eine einaxige krystallisirte Substanz hat einen ausserordentlichen Brechungsindex e und einen ordentlichen o . Die optische Indexfläche eines solchen Krystalles ist ein Sphäroid, dessen Hauptkreisschnitt den Radius o und dessen Drehungsaxe als Halbmesser e hat. Das Volumen dieses Sphäroids ist $\frac{4 o^2 e \pi}{3}$ und ist gleich dem einer Kugel vom Radius $r = \sqrt[3]{o^2 e}$. Dieser mittlere Brechungsindex r ist eine einfache Refractionsconstante, vergleichbar in seiner Art mit dem Brechungsindex r einer isotropen oder flüssigen Substanz.

In einem zweiaxigen Krystalle ist die optische Indicatrix ein Ellipsoid, das zu seinen drei Haupthalbmessern die drei Hauptbrechungsindices α , β und γ hat. Der mittlere Brechungsindex einer zweiaxigen Substanz ist der Radiusvector r derjenigen Indexfläche, deren Radius gleich ist dem einer Kugel von gleichem Volumen. Das Volumen des Ellipsoids und der Kugel ist bez. $\frac{4 \alpha \beta \gamma \pi}{3}$ und $\frac{4 r^3 \pi}{3}$. Der gesuchte mittlere Brechungsindex r ist also das geometrische Mittel der Brechungsindices α , β und γ .

Wenn eine doppeltbrechende Substanz, welche die Hauptbrechungsindices α , β und γ oder o und e hat, geschmolzen und auf diese Weise amorph gemacht wird, so wird die Wellenfläche eine Kugel vom Radius $r = \sqrt[3]{\alpha \beta \gamma}$ oder $r = \sqrt[3]{o^2 e}$, vorausgesetzt, dass keine Veränderung mit dem Schmelzen verbunden ist, abgesehen von der Zerstörung der regelmässigen Anordnung der Massentheile des Krystalles. In ähnlicher Weise wird beim Auflösen der krystallisirten Substanz in einem Lösungsmittel, wenn die Auflösung keinen anderen physikalischen Effect hat, als die regelmässige Anordnung der Theile zu zerstören, das Endresultat, was die spezifische Brechung anbetrifft, ganz das gleiche sein wie bei der Auflösung einer isotropen Substanz vom Brechungsindex $r = \sqrt[3]{\alpha \beta \gamma}$ oder $r = \sqrt[3]{o^2 e}$.

Es würde also möglich sein, die so erhaltenen Werthe von r zur Berechnung der Molekularrefraction von doppeltbrechenden krystallisirten Substanzen in ähnlicher Weise zu verwenden, wie man sie im Falle der Flüssigkeiten benutzt, und der Brechungsindex einer isotropen Substanz und der mittlere Brechungsindex r einer anisotropen würden gleichartige Grössen sein und die gleiche physikalische Bedeutung besitzen.

Anstatt r als geometrisches Mittel kann man es auch als arithmetisches erhalten, und zwar mit genügender Genauigkeit für die experimentellen Zahlen und viel grösserer Bequemlichkeit beim Arbeiten, so dass

$$r = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{3} \text{ oder } \frac{2o + e}{3} \text{ ist.}$$

Der Gebrauch dieser angenäherten Werthe für r führt keinen merklichen Fehler ein, wenn nicht Substanzen von ausserordentlich hoher Doppelbrechung vorliegen. Ausgenommen diese wenigen Fälle wird daher im Folgenden das arithmetische Mittel genommen werden. Ferner sollen die Resultate, welche man mit Benutzung der Gladstone'schen Molekularrefractionsformel erhält, allein in diesem Aufsätze behandelt werden, indessen wurde auch eine Prüfung der Formeln von Lorenz und von Lorentz vorgenommen, um klarzulegen, welche der beiden Ausdrucksweisen für krystallisirte Substanzen die besser verwendbare sei. Wenn man in der Gladstone'schen Formel r durch die entsprechenden Functionen der Refractionsindices der betreffenden krystallisirten Substanzen ersetzt, so nimmt der Ausdruck selbstverständlich drei verschiedene Formen an, entsprechend den drei Arten der optischen Indicatrix, welche bei Krystallen möglich sind.

Die Formel der Molekularrefraction für reguläre Krystalle ist

$$V(r - 1), \quad (1)$$

diejenige für das hexagonale und tetragonale System

$$V\left\{\left(\frac{2o + e}{3}\right) - 1\right\}, \quad (2)$$

und für rhombische, monokline und asymmetrische Krystalle ist der Ausdruck

$$V\left\{\left(\frac{\alpha + \beta + \gamma}{3}\right) - 1\right\} \quad (3)$$

zu benutzen.

Die Thatsache, dass die Formel (2) und (3) für anisotrope Substanzen das sei, was die Gladstone'sche Formel für Flüssigkeiten ist, findet sich ausgesprochen bei Dufet (Bull. soc. franç. de min. 1887, 10, 77), wo auch die Ausdrücke zur Berechnung der Molekularrefraction einer Reihe von Natriumphosphaten und -arseniaten gebraucht werden. Dufet verwendet die Methode aber nur zur Berechnung einer geringen Anzahl von Salzen etwas complexer Natur und gelangt also zu keinen allgemeinen Resultaten. Es ist unter diesen Umständen begreiflich, dass die Bedeutung, welche obige Formeln für die Untersuchung über Refraktionsconstanten haben, nicht erkannt wurde.

Es ist eben gezeigt worden, dass die Ausdrücke (2) und (3) nichts anderes sind als Erweiterungen der Gladstone'schen Formel, und ihr

Gebrauch bei den verwickelten optischen Eigenschaften anisotroper Substanzen nöthig ist. Diese Formeln sollen nun weiterhin gebraucht werden, sobald sich bei den verschiedenen krystallisirten Substanzen auf den folgenden Seiten dazu Gelegenheit giebt.

Es ist zunächst von grosser Wichtigkeit, für eine krystallisirte Substanz zu bestimmen, inwiefern ein Schmelzen oder Lösen eine Aenderung der Molekularrefraction bedingt; genügende Angaben hierüber scheinen nur in einem einzigen Falle, nämlich dem von Wasser und Eis, vorzuliegen. Die Refractionsconstanten des Wassers, einer leicht zu reinigenden Substanz, sind durch viele Forscher bis zu einem weit höheren Grade der Genauigkeit bestimmt worden, als es für unsere Zwecke erforderlich ist. In der ersten Abtheilung der Tabelle I sind von der Willigens Werthe für die Refractionsindices des Wassers bei 20,2° und von der Dichte 0,99825 für verschiedene Linien des Spectrums gegeben; die dritte Columnne derselben enthält die Molekularrefraction berechnet aus dem Molekularvolumen und den entsprechenden Brechungsindices. Die Brechungsindices o und e des hexagonalen einaxigen Eises wurden genau von Pulfrich (Wied. Ann. 1888, 34, 326, s. diese Zeitschr. 18, 436) bestimmt und sind in der zweiten Abtheilung der Tabelle I wiedergegeben. Diese Bestimmungen wurden bei 0° ausgeführt, und es wurde der von Bunsen angegebene Werth für die Dichte des Eises bei dieser Temperatur, nämlich 0,91674 zur Berechnung der Molekularrefraction benutzt. Die Differenzen Δ zwischen der Molekularrefraction in flüssigem und festem Zustande sind in der letzten Columnne der Tabelle enthalten.

Tabelle I.

Linie	Wasser		E i s				Δ
	r	$V(r-1)$	o	e	r	$V(r-1)$	
A	1,32889	5,9304	1,30496	1,30626	1,30339	5,9878	0,0574
B	1,33038	5,9573	1,30645	1,30775	1,30688	6,0255	0,0682
C	1,33143	5,9708	1,30745	1,30864	1,30764	6,0404	0,0696
D	1,33298	6,0042	1,30941	1,31044	1,30954	6,0778	0,0736
E	1,33522	6,0445	1,31140	1,31276	1,31185	6,1234	0,0786
F	1,33743	6,0790	1,31335	1,31473	1,31384	6,1666	0,0876

Ein Blick auf die Tabelle I genügt, um zu zeigen, dass die Molekularrefraction des Wassers nicht gleich der des Eises ist, sondern dass die Differenzen zwischen beiden etwa ein Procent betragen, eine Grösse, welche nicht auf Rechnung von Versuchsfehlern gestellt werden kann. Thatsächlich erhalten wir, wenn wir den Werth r_D für Eis aus dem für Wasser berechnen unter der Annahme, dass die Molekularrefraction in beiden Zuständen die gleiche ist, den Werth 1,30579, welcher kleiner ist als der des

ordinären und auch des extraordinären Refraktionsindex für Eis. Daraus folgt also, dass die Molekularrefraction bei einer krystallisirten Substanz nicht nothwendigerweise die gleiche wie bei der gleichen Substanz in flüssigem Zustande ist.

In einer neuen Veröffentlichung von Tutton (diese Zeitschr. 27, 252 ff.), welche eine grosse Anzahl von Thatsachen, die Refractionsconstanten von Krystallen betreffend, enthält, ist der Schluss gezogen (S. 284), »dass die Materie in einem Krystalle in Bezug auf Refraction dieselbe durchschnittliche Wirkung ausübt, als dieselbe Materie in unkrystallisirtem Zustande«. Dieser Schluss ist offenbar bei Eis und Wasser falsch und ist auch, wie jetzt gezeigt werden soll, im Allgemeinen nicht zutreffend.

Löst man z. B. ein Salz in Wasser, so ändert sich die Molekularrefraction der gelösten Materie schneller mit der Concentration in concentrirter als in verdünnter Lösung; es zeigt sich daher bei der Betrachtung der Curven, die man mit der Concentration und der Molekularrefraction als Coordinaten erhält, dass bei concentrirten Lösungen die Aenderung der Krümmung nicht stark ist, und in verdünnten die Curve nur wenig von einer geraden Linie abweicht. Führt man die Curven ausserhalb der durch die Versuche gegebenen Grenzen fort, so kann man die Molekularrefraction von Salzen in unendlich verdünnter oder 0% Lösung einerseits, und in unendlich concentrirter oder 100% Lösung andererseits berechnen; diese beiden Werthe würden in der Sprache der elektrischen Dissociationstheorie die Molekularrefraction von vollständig dissociirtem und von nicht dissociirtem Salz sein. Wegen der Unvollständigkeit der vorliegenden experimentellen Daten liefert eine solche Berechnungsweise der Molekularrefractionen in einer unendlich concentrirten Lösung nur eine sehr geringe Annäherung. Aber die erhaltenen Resultate lassen wenigstens erkennen, dass, je mehr die Concentration der Lösung steigt, um so mehr die Molekularrefraction des gelösten Salzes sich continuirlich derjenigen nähert, welche sich aus der oben angegebenen Methode für dasselbe Salz in krystallisirtem Zustande berechnet.

In dieser Weise geben Gladstone und Hibbert (Trans. of the Chem. Soc. London 1895, 67, 838) die in Tabelle II verwendeten Zahlen für die Molekularrefractionen des Rubidium- und Cäsiumsulfats in wässriger Lösung an. Die Concentration der wässrigen Lösung ist in der zweiten Columnne und die entsprechende Molekularrefraction für die C-Linie in der dritten gegeben. Die folgende Columnne 4 enthält die Molekularrefraction in einer 100% Lösung, berechnet aus den Werthen der zwei höchstconcentrirten Lösungen unter der Annahme, dass die Curve, welche die Beziehung zwischen Refraction und Concentration darstellt, eine gerade Linie durch die beiden, jener Concentration entsprechenden Punkte bilde. Die letzte Columnne enthält endlich die Molekularrefractionen der festen Salze nach der Formel (3) aus Tuttons Zahlen (diese Zeitschr. 27, 113) berechnet.

Tabelle II.

Salz	Concentration	M in Lösung	M in 100%-Lösung	M in Krystallen $= V\{\frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma) - 1\}$
Rb_2SO_4	30,84	38,39	37,68	37,74
-	17,53	38,42		
-	9,42	38,53		
Cs_2SO_4	58,26	47,53	47,68	47,84
-	27,08	47,42		
-	15,24	46,99		

Betrachtet man die im Grunde unzulängliche Natur der Methode, nach welcher die Zahlen in der vierten Columnne erhalten wurden, so ist die Uebereinstimmung zwischen dieser und der folgenden eine sehr nahe, dabei ist zu bemerken, dass die Molekularrefraction des gelösten Salzes im einen Falle sich im gleichen Sinne ändert, wie die Concentration, hingegen im anderen Falle im entgegengesetzten Sinne.

Die Molekularrefraction eines gelösten Salzes ist also nicht die gleiche wie die der krystallisirten Substanz, ein Schluss, welcher in Uebereinstimmung steht mit dem Ergebniss der S. 116 gegebenen Besprechung des Refractionsäquivalentes des Eises und Wassers.

Es sollte vielleicht noch bemerkt werden, dass, obgleich die Molekularrefraction einer Substanz in krystallisirtem Zustande berechnet aus den Formeln (1), (2) oder (3) nicht die gleiche ist, wie diejenige derselben Substanz in flüssigem oder gelöstem Zustande berechnet aus der gewöhnlichen Gladstone'schen Formel, dies doch nicht nothwendig einen Mangel oder einen Fehler in den Formeln beweist, sondern nur eine Folge des allgemeinen Principis ist, dass eine Aenderung im physikalischen Zustande einer Substanz fast immer eine Aenderung der Zahlenwerthe der physikalischen Constanten bedingt.

In der genannten Abhandlung behandelt Tutton sehr ausführlich die Molekularrefraction einer Anzahl Doppelsalze der Reihe $R_2SO_4 \cdot MSO_4 + 6H_2O$ und schreibt ihnen die in der zweiten Columnne von Tabelle III aufgeführte Molekularrefraction zu. Die Methode, mit der die Mittelwerthe berechnet wurden, ist nicht angegeben, aber eine Prüfung der Zahlen zeigt, dass es die Mittelwerthe der Molekularrefractionen sind, welche aus dem grössten und dem kleinsten der drei Brechungsindices nach der Gladstone'schen Formel berechnet wurden. Der für die Berechnung verwendete Ausdruck war offenbar $V\{\frac{1}{3}(\alpha + \gamma) - 1\}$ statt des S. 115 adoptirten, nämlich $V\{\frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma) - 1\}$. Wenn es sich so verhält, so war die Rechnungsmethode eine rein empirische, und es ist wohl erlaubt,

zu schliessen, dass sie nur benutzt wurde, weil sie in dem Falle der wenigen Salze, welche der Autor in den beiden physikalischen Zuständen verglich, zufällig wesentlich den gleichen Werth für die Molekularrefraction des krystallisirten, wie des gelösten Salzes ergab. Die Berechnung der mittleren Molekularrefraction für krystallisirte Substanzen aus zwei von den drei Hauptbrechungsindices unter Vernachlässigung des einen, welcher von gleicher physikalischer Bedeutung wie die beiden anderen ist, kann nur dann angewendet werden, wenn der mittlere Brechungsindex β zufällig das arithmetische Mittel von α und γ ist.

Tabelle III.

Metalle im Salz	Molekularrefraction		Differenzen $K_2 - Rb_2, Rb_2 - Cs_2, K_2 - Cs_2$		Berechnete Molekular- refraction
	Tutton	Pope	Tutton	Pope	
K_2Mg	92,41	92,08	5,32	5,40	—
$Rb_2 -$	97,73	97,48	9,69	9,73	97,44
$Cs_2 -$	107,42	107,24	15,04	15,13	107,23
K_2Zn	95,90	95,65	5,32	5,42	95,63
$Rb_2 -$	104,22	104,07	9,53	9,62	100,99
$Cs_2 -$	110,75	110,69	14,85	15,04	110,78
K_2Fe	96,92	96,35	5,11	5,23	96,53
$Rb_2 -$	102,03	104,88	9,97	10,02	104,89
$Cs_2 -$	112,00	111,90	15,08	15,25	111,68
K_2Ni	96,33	96,16	5,17	5,26	96,11
$Rb_2 -$	104,50	104,42	9,75	9,85	104,47
$Cs_2 -$	114,25	114,27	14,92	15,11	114,26
K_2Co	96,63	96,38	5,28	5,40	96,44
$Rb_2 -$	104,91	104,78	9,85	9,92	104,80
$Cs_2 -$	114,76	114,70	15,13	15,32	114,59
K_2Cu	97,29	96,87	5,25	5,29	96,68
$Rb_2 -$	102,54	102,16	9,26	9,36	102,04
$Cs_2 -$	114,80	114,52	14,51	14,65	114,53
Rb_2Mn	102,95	102,74	—	—	102,64
$Cs_2 -$	112,49	112,34	9,54	9,60	112,43
Rb_2Cd	105,80	105,64	—	—	105,44
$Cs_2 -$	114,58	114,44	8,78	8,83	114,91
K_2SO_4	32,30	32,25	5,49	5,52	—
$Rb_2 -$	37,79	37,77	9,98	10,04	—
$Cs_2 -$	47,77	47,84	15,47	15,56	—

In der Tabelle III sind in der ersten Columnne die beiden Metalle angegeben, welche das betreffende schwefelsaure Doppelsalz enthält; in der zweiten ist Tuttons Molekularrefraction des Salzes gegeben, während in der dritten die Molekularrefractionen aus der Gleichung (3) berechnet auf-

geführt sind. Die Columnen vier und fünf geben die Zunahme der Molekularrefraction für Tuttons und des Verfassers Zahlen, welche stattfindet, wenn man von einem Kaliumsalz zu einem Rubidium-, von einem Rubidium- zu einem Cäsium- und von einem Kalium- zu einem Cäsiumsalz übergeht. Diese Grössen sind in Gruppen von je drei angeordnet, deren jede einem und demselben zweiwerthigen Metalle entspricht.

Die Mittel- und Grenzwerthe dieser drei Differenzen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

	Zunahme der Molekularrefraction von					
	K_2 zu Rb_2		Rb_2 zu Cs_2		K_2 zu Cs_2	
	Grenzwerthe	Mittel	Grenzwerthe	Mittel	Grenzwerthe	Mittel
Tutton	5,11—5,49	5,28	8,78—9,98	9,59	14,51—15,47	14,99
Pope	5,23—5,52	5,36	8,83—10,04	9,55	14,65—15,56	15,15

Es ist nun gezeigt worden, dass innerhalb sehr enger Grenzen eine constante Zunahme der Molekularrefraction vom Kaliumsalz zum Rubidium- oder Cäsiumsalz stattfindet, wenn das zweiwerthige Metall das gleiche bleibt. Ebenso leicht ist es zu zeigen, dass, wenn man das zweiwerthige Metall ändert, während man das einwerthige Metall unverändert lässt, ein wesentlich constantes Anwachsen sich ergibt. Diese Zunahme der Molekularrefraction für die C-Linie, welche stattfindet, wenn man vom Magnesiumsalz zu irgend einem anderen Metalle übergeht, ist aus Tabelle V zu ersehen.

Tabelle V.

Mg zu	Zn	Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Cd
	3,57	4,08	4,30	4,27	4,80	—	—
	3,59	3,94	4,30	4,40	4,68	5,26	8,13
	3,48	4,06	4,49	4,69	4,34	5,13	7,23
Mittel	3,55	4,03	4,36	4,45	4,60	5,20	7,68

Kennt man die Molekularrefraction eines dieser Doppelsalze, so ist es nun möglich, dieselbe für irgend ein anderes zu berechnen, indem man nur die mittleren Differenzen für die Alkalimetalle (Tab. IV) und für die zweiwerthigen Metalle (Tab. V) zu addiren oder zu subtrahiren braucht. Die in der letzten Columnen der Tabelle III gegebenen Zahlen sind aus der Molekularrefraction des Magnesiumkaliumsulfats in dieser Weise berechnet;

die Annäherung dieser berechneten Werthe der sechsten Reihe an die gefundenen Werthe der dritten ist sehr gross.

Diese Uebereinstimmung macht es zugleich höchst wahrscheinlich, dass, wenn es sich um die Molekularrefraction anderer Reihen von Salzen handelt, diese Constanten sich in der Hauptsache als additive herausstellen werden, und dass es möglich sei, mit genügender Genauigkeit die Molekularrefraction eines krystallisirten Salzes aus einer Tabelle der Atomrefraction zu berechnen. Diese Ansicht fand sich vollkommen bestätigt bei der Prüfung der Refractionsindices und Molekularvolumina einer grossen Anzahl anderer Salze.

Bei den oben besprochenen Doppelsalzen schien indessen kein Anzeichen darauf hinzudeuten, dass die Molekularrefraction eine andere als eine rein additive Eigenschaft sei, wahrscheinlich weil diese Salze meist isomorph und von gleichem Typus sind. Wo es sich aber um Salze von verschiedener Constitution handelt, kann möglicherweise gezeigt werden, dass die Werthe der Atomrefraction nur Durchschnittszahlen sind und sich in Wirklichkeit mit dem Typus ändern, ebenso wie Perkin (Trans. of the Chem. Soc. London 1896, 69, 1025) in neuerer Zeit es für die Molekularrefraction von Flüssigkeiten gefunden hat.

Die Molekularrefractionen krystallisirter Salze sind in der Hauptsache die Summen der bestimmten Incremente der Refraction, welche den im Molekül enthaltenen Atomen oder Radicalen zukommt. Schreibt man den verschiedenen anorganischen Basen- und Säureradicalen bestimmte Refractionsconstanten zu, so wird es möglich, mit recht grosser Annäherung an die gefundenen Werthe die Molekularrefraction irgend eines einzelnen krystallisirten Salzes zu berechnen. Die einzelnen Werthe der verschie-

Tabelle VI.

Radical	Aequivalent- refraction	Radical	Aequivalent- refraction	Radical	Aequivalent- refraction
<i>Na</i>	4,1	<i>Co</i>	13,18	<i>SO₄</i>	17,08
<i>Li</i>	4,45	<i>Fe''</i>	13,38	<i>SeO₄</i>	24,11
<i>K</i>	7,64	<i>Fe'''</i>	23,03	<i>CrO₄</i>	37,13
<i>Rb</i>	10,31	<i>Cu</i>	13,52	<i>ClO₃</i>	17,86
<i>Cs</i>	15,25	<i>Mn</i>	14,04	<i>BrO₃</i>	23,0
<i>NH₄</i>	11,38	<i>Cd</i>	16,53	<i>S₂O₆</i>	34,39
<i>Sr</i>	13,95	<i>Al</i>	14,61	<i>SnCl₆</i>	86,5
<i>Ba</i>	18,94	<i>Cr'''</i>	22,25	<i>SiF₆</i>	11,51
<i>Pb</i>	30,02	<i>Ga</i>	16,52	<i>H₂PO₄</i>	21,6
<i>Tl</i>	22,14	<i>Cl</i>	10,99	<i>H₂AsO₄</i>	27,72
<i>Mg</i>	8,81	<i>Br</i>	17,26	Krystallwasser	5,7
<i>Zn</i>	12,40	<i>J</i>	29,04		
<i>Ni</i>	12,84	<i>NO₃</i>	13,47		

denen Refractionsconstanten sind durch ein Ausgleichsverfahren aus den beobachteten Werthen der Molekularrefractionen der festen Salze berechnet worden.

Tabelle VI giebt diese Constanten der Atom- und Aequivalent-Refraction für eine grosse Zahl von basischen und sauren Radicalen für die *D*-Linie.

In Tafel VII sind diese Aequivalentrefractionen benutzt, um die in der sechsten Columnne enthaltenen Molekularrefractionen zu berechnen. Die aus den beobachteten Werthen der Refractionsindices und der Molekularvolumina unter Benutzung der Formeln (1), (2) und (3) berechneten Zahlen sind in der fünften Columnne zusammengestellt. Die vierte Reihe enthält das Krystallsystem des Salzes, die dritte giebt den Autor der experimentellen Daten und die siebente und achte die wirklichen und die procentischen Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen an. In den wenigen Fällen, in welchen nur für ein einziges, ein bestimmtes Radical enthaltendes Salz Angaben vorlagen, ist die Aequivalentrefraction des Radicals aus der Molekularrefraction dieses einzigen Salzes berechnet worden. Diese Fälle sind in der Columnne für die Differenzen durch Striche bemerkt.

Tabelle VII.

Nummer	Salz	Beobachter	Krystallsystem	$V(r - 1)$		Differenzen Δ	
				Beobacht.	Berechnet	Wirkliche	Procentische
1	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	T.	Monosym.	92,45	92,45	0	0
2	$Rb_2 - - -$	-	-	97,82	97,79	-0,03	-0,03
3	$Cs_2 - - -$	-	-	107,67	107,67	0	0
4	$K_2Zn - - -$	-	-	96,05	96,04	-0,01	-0,01
5	$Rb_2 - - -$	-	-	104,46	104,38	-0,08	-0,08
6	$Cs_2 - - -$	-	-	111,13	111,26	+0,13	+0,12
7	$K_2Fe - - -$	-	-	97,04	97,02	-0,02	-0,02
8	$Rb_2 - - -$	-	-	102,29	102,36	+0,07	+0,07
9	$Cs_2 - - -$	-	-	112,30	112,24	-0,06	-0,05
10	$K_2Ni - - -$	-	-	96,53	96,48	-0,05	-0,05
11	$Rb_2 - - -$	-	-	101,82	101,82	0	0
12	$Cs_2 - - -$	-	-	111,70	111,70	0	0
13	$K_2Co - - -$	-	-	96,78	96,82	+0,04	+0,04
14	$Rb_2 - - -$	-	-	102,11	102,16	+0,05	+0,05
15	$Cs_2 - - -$	-	-	112,17	112,04	-0,13	-0,12
16	$K_2Cu - - -$	-	-	97,30	97,16	-0,14	-0,14
17	$Rb_2 - - -$	-	-	102,59	102,50	-0,09	-0,09
18	$Cs_2 - - -$	-	-	112,01	112,38	+0,37	+0,33
19	$Rb_2Mn - - -$	-	-	103,14	103,02	-0,12	-0,12
20	$Cs_2 - - -$	-	-	112,82	112,90	+0,08	+0,07
21	$Rb_2Cd - - -$	-	-	106,40	105,51	-0,53	-0,50
22	$Cs_2 - - -$	-	-	114,90	115,39	+0,49	+0,42
23	$K_2Mg - - -$	T. und C.	-	92,75	92,45	-0,30	-0,33
24	$- Fe - - -$	-	-	96,43	97,04	+0,61	+0,59

Num- mer	Salz	Beob- achter	Krystall- system	V (r — 1)		Differenzen Δ	
				Beobacht.	Berechnet	Wirkliche	Procen- tische
25	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	T. und C.	Monosym.	99,33	99,93	+0,60	+0,60
26	$K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	-	-	106,64	106,54	-0,13	-0,12
27	- Zn - -	-	-	110,37	110,10	-0,27	-0,24
28	- Ni - -	-	-	110,27	110,54	+0,27	+0,24
29	- Co - -	-	-	110,66	110,88	+0,22	+0,20
30	- Cu - -	-	-	110,57	111,27	-0,30	-0,27
31	$(NH_4)_2Mg$ - -	-	-	113,84	113,99	+0,15	+0,13
32	- Zn - -	-	-	119,28	117,58	-1,70	-1,43
33	- Fe - -	-	-	118,87	118,56	-0,31	-0,26
34	- Ni - -	-	-	118,01	118,02	+0,01	+0,01
35	- Co - -	-	-	117,68	118,36	+0,67	+0,57
36	- Cu - -	-	-	118,39	118,70	+0,31	+0,26
37	K_2SO_4	T.	Rhomb.	32,35	32,36	+0,01	+0,03
38	Rb_2 - -	-	-	37,89	37,70	-0,19	-0,50
39	Cs_2 - -	-	-	47,99	47,58	-0,41	-0,85
40	K_2SeO_4	T. und C.	-	39,22	39,39	+0,17	+0,43
41	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	-	-	68,38	69,82	+1,44	+2,08
42	- $\cdot 6H_2O$	-	Tetragon.	63,73	64,12	+0,39	+0,61
43	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	-	Rhomb.	67,71	69,38	+1,67	+2,46
44	Mg - -	-	-	65,27	65,79	+0,52	+0,80
45	$MgCrO_4 \cdot 7H_2O$	-	-	85,84	85,84	-	-
46	$MgSeO_4 \cdot 6H_2O$	-	Monosym.	69,78	67,12	-2,66	-3,80
47	Ni - -	-	Tetragon.	71,12	71,15	+0,03	+0,04
48	$(NH_4)_2SiF_6$	-	Kubisch	33,26	34,27	+1,01	+3,03
49	$NiSiF_6 \cdot 6H_2O$	-	Hexagon.	58,71	59,23	+0,52	+0,88
50	KNi - -	-	-	58,02	58,55	+0,53	+0,91
51	Zn - -	-	-	57,83	58,11	+0,28	+0,48
52	Mg - -	-	-	54,35	54,52	+0,17	+0,31
53	Mn - -	-	-	59,56	58,11	-1,45	-2,45
54	$MgSnCl_6 \cdot 6H_2O$	-	-	134,66	129,51	-2,15	-1,63
55	K_2SnCl_6	-	Kubisch	99,60	101,78	+2,18	+2,18
56	$K_2S_2O_6$	-	Hexagon.	49,67	49,67	-	-
57	$SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$	-	-	71,14	71,14	-	-
58	Pb - -	-	-	86,74	87,21	+0,47	+0,55
59	$Li_2 \cdot 2H_2O$	-	Rhomb.	54,69	54,69	-	-
60	KH_2PO_4	-	Tetragon.	28,69	29,24	+0,55	+1,90
61	$NH_4H_2PO_4$	-	-	33,32	32,98	-0,34	-1,02
62	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	D.	Rhomb.	37,70	37,10	-0,60	-1,58
63	- - $\cdot H_2O$	-	-	34,99	34,40	-0,59	-1,84
64	KH_2AsO_4	T. und C.	Tetragon.	34,97	35,36	+0,39	+1,11
65	NH_4 - -	-	-	39,49	39,10	-0,39	-1,00
66	Na - - $\cdot 2HO_2$	D.	Rhomb.	43,52	43,22	-0,30	-0,68
67	- - $\cdot H_2O$	-	-	37,56	37,52	-0,04	-0,10
68	$Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$	S.	Kubisch	241,32	242,54	+1,22	+0,51
69	$(NH_4)_2$ - -	-	-	255,37	257,10	+1,73	+0,68
70	K_2 - -	-	-	249,36	249,62	+0,06	+0,02

Num- mer	Salz	Beob- achter	Krystall- system	$V(r-1)$		Differenzen Δ	
				Beobacht.	Berechnet	Wirkliche	Procen- tische
74	$K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$	B.	Kubisch	246,40	249,62	+3,22	+1,30
72	$Rb_2 - - -$	S.	-	256,70	254,96	-1,74	-0,68
73	$Cs_2 - - -$	-	-	265,83	264,84	-0,99	-0,37
74	$Tl_2 - - -$	-	-	284,87	278,62	-2,85	-1,00
75	$- - - -$	B.	-	272,40	278,62	+6,22	+2,29
76	$(NH_4)_2Cr_2 - -$	S.	-	269,98	272,38	+2,40	+0,89
77	$K_2 - - -$	-	-	265,14	264,90	-0,24	-0,09
78	$Rb_2 - - -$	-	-	270,46	270,24	-0,22	-0,08
79	$Cs_2 - - -$	-	-	279,85	280,12	+0,27	+0,10
80	$Tl_2 - - -$	-	-	298,73	293,90	-4,83	-1,62
84	$(NH_4)_2Fe - -$	-	-	272,85	273,94	+1,09	+0,10
82	$- - - -$	T. und C.	-	272,32	273,94	+1,62	+0,60
83	$K_2 - - -$	S.	-	268,35	266,46	-1,89	-0,70
84	$- - - -$	T. und C.	-	264,93	266,46	+1,53	+0,58
85	$Rb_2 - - -$	S.	-	276,53	271,80	-4,73	-1,74
86	$- - - -$	B.	-	274,60	271,80	+0,20	+0,07
87	$Cs_2 - - -$	S.	-	280,25	281,68	+1,43	+0,51
88	$Tl_2 - - -$	-	-	293,35	295,46	+2,11	+0,74
89	$(NH_4)_2Ga_2 - -$	-	-	263,87	260,92	-2,95	-1,12
90	$K_2 - - -$	-	-	253,86	253,44	-0,42	-0,16
94	$Rb_2 - - -$	-	-	267,36	258,78	-8,58	-2,55
92	$Cs_2 - - -$	-	-	268,83	268,66	-0,17	-0,06
93	$Tl_2 - - -$	-	-	278,96	282,44	+3,58	+1,28
94	$NaCl$	G.	-	14,78	15,09	+0,31	+1,96
95	$-$	B.	-	14,69	15,09	+0,40	+2,53
96	KCl	G.	-	18,72	18,63	-0,09	-0,47
97	$-$	B.	-	18,60	18,63	+0,03	+0,16
98	KBr	T. und C.	-	24,85	24,90	+0,05	+0,20
99	$-$	B.	-	24,32	24,90	+0,58	+2,42
100	KJ	T. und C.	-	36,29	36,68	+0,39	+1,08
104	$-$	B.	-	35,80	36,68	+0,88	+2,44
102	$RbCl$	-	-	24,07	21,30	+0,23	+1,09
103	$RbBr$	-	-	27,62	27,57	-0,05	-0,18
104	NH_4Cl	-	-	22,97	22,37	-0,60	-2,61
105	NH_4J	-	-	40,50	40,42	-0,08	-0,20
106	$-$	T. und C.	-	40,84	40,42	-0,39	-0,95
107	$NaClO_3$	B.	-	24,96	24,96	-	-
108	$NaBrO_3$	-	-	27,58	27,10	-0,48	-1,74
109	$Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	D.	-	86,88	89,04	+2,13	+2,44
110	$Zn - - -$	-	-	93,10	92,60	-0,50	-0,54
111	$Ba(NO_3)_2$	B.	-	45,96	45,88	-0,08	-0,16
112	$-$	T. und C.	-	45,80	45,88	+0,08	+0,16
113	$Sr(NO_3)_2$	B.	-	40,66	40,89	+0,23	+0,57
114	$Pb(NO_3)_2$	-	-	57,14	56,96	-0,18	-0,31
115	$- -$	T. und C.	-	57,26	56,96	-0,30	-0,53

Fünfundzwanzig von den aufgezählten Salzen wurden von Tutton (T.) untersucht. Es muss darauf hingewiesen werden, dass in diesem Falle die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen sehr vollständig ist. Weitere fünfundzwanzig Salze wurden von Topsoë und Christiansen (T. und C.) (Ann. Chim. Phys. 1874, [5] 1, 5) in der Hoffnung untersucht, dass die Resultate zu irgend einer Verallgemeinerung, wie sie nun dargelegt ist, führen würden. Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen ist hier nicht ganz so gut, wie in dem Falle, wo Tuttons Angaben benutzt wurden, wahrscheinlich in Folge grösserer experimenteller Fehler. Viele der Werthe (G.) sind aus Gladstone und Hibbert (Trans. of the Chem. Soc. London 1895, 67, 834) entnommen und einige (B.) stammen aus einer neuen Abhandlung von Le Blanc und Rohland (Zeitschr. f. phys. Chemie 1896, 19, 264). Letztere scheinen mit der Methode von Le Blanc (Zeitschr. f. phys. Chemie 1892, 10, 433) bestimmt zu sein, deren Genauigkeit noch nicht genügend festgestellt ist. Die grosse Reihe der Alaune (S.), welche von Soret (Arch. Sc. Phy. Nat. 1884, [3] 12, 533; diese Zeitschr. 1886, 11, 497) untersucht wurden, ist ebenfalls in der Tabelle verworther. Diese Salze gehören dem regulären Systeme an, in Folge dessen keine Complicationen eintreten, wie bei den Salzen mit mehreren Hauptbrechungs-exponenten. Gladstone (Phil. Mag. 1885, 20, 462) war daher in Stand gesetzt, mit Sorets Angaben zu arbeiten, und benutzte die Brechungs-indices für die C-Linie. Verschiedene der experimentellen Werthe wurden von Dufet (D.) erhalten.

Es muss bemerkt werden, dass, obgleich fünf verschiedene Krystall-systeme durch eine genügende Anzahl von Beispielen repräsentirt sind, und daher verschiedene Arten der Bestimmung von Refraktionsconstanten nothwendig waren, dennoch die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Molekularrefractionen von derselben Grössenordnung in jedem Systeme ist. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen sind ferner etwa von derselben Grössenordnung, wie man den experimentellen Fehler in den meisten Fällen schätzen muss. Obgleich keiner der Autoren, deren Angaben benutzt sind, etwas über die Grösse des Versuchsfehlers angiebt, ist letzterer in einigen Fällen doch unzweifelhaft gross. Das kann man beim Vergleich der Salze sehen, von denen zwei Bestimmungen anscheinend von gleicher Genauigkeit aufgenommen sind. Im Falle des Indiumalauns ist der wahrscheinlich durch Verunreinigung des Salzes hervorgerufene Fehler so gross, dass keine vertrauenswerthen Zahlen für die Atomrefraction des Indiums berechnet werden konnten.

Die in Tabelle VI gegebenen Atom- und Aequivalentrefractionen differiren nicht wenig von denen, welche frühere Forscher auf diesem Gebiete

aus Beobachtungen, welche an Lösungen gemacht wurden, abgeleitet haben. Dies ist, obgleich weniger günstig für die Zwecke der Vergleichung, insofern vielleicht kein Nachtheil, als es zur Beseitigung einiger der sehr allgemein vorherrschenden Irrthümer beitragen kann. Diese Zahlen sind rein empirische Grössen und besitzen nicht nothwendigerweise irgend eine Beziehung zu den Refractionsconstanten, welche aus der Beobachtung an den freien Elementen selbst abgeleitet sind (vergl. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chemie 1894, 7, 4). In der That scheint es auf den ersten Blick überhaupt nicht logisch, in dem Falle einer so wesentlich constitutiven Eigenschaft, wie die Molekularrefraction es ist, von Atomrefraction zu reden, obgleich man es als vortheilhaft und nothwendig finden mag.

Dies vorausgeschickt, ist es von geringer Bedeutung, dass die jetzt gegebenen Atomrefractionen von den vorher benutzten abweichen. Die in Tabelle VI aufgeführten stimmen bei einer gewissen Zahl von Substanzen von recht ähnlichen Typen, besonders Metallsalzen, gut, aber wenn aus den Messungen, welche an einer grossen Zahl von Verbindungen von sehr verschiedenen Typen gemacht worden sind, genaue Daten abgeleitet sein werden, werden die Atomrefractionen in Tafel VI ohne Zweifel nicht nur vermehrt, sondern auch corrigirt werden.

Zur Zeit ist die Liste genau genug, um meiner Ansicht, dass die Molekularrefractionen fester Salze in der Hauptsache die Summen bestimmter sogenannter Atom- oder Aequivalent-Refractionen seien, zur Unterlage zu dienen.

Es sollte vielleicht noch erwähnt werden, dass Mallard (*Traité de cristallographie* 1884, 2, 490) eine Tafel der Refractionconstanten verschiedener Oxyde angefertigt hat, um daraus die Molekularrefractionen einer Anzahl von Mineralien, hauptsächlich Silicate, berechnen zu können. Diese Frage ist aber offenbar nicht weiter verfolgt worden.

Den ungeheuren Fortschritt, welchen die organische Chemie in den letzten fünfzig Jahren machte, verdanken wir fast nur der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit der sowohl physikalische als chemische Methoden zur Bestimmung der Molekularconstitution erdacht worden sind. Dass man jetzt noch so wenig von der Constitution der anorganischen Verbindungen weiss, beruht wesentlich auf der Schwierigkeit, solche Substanzen chemischen Angriffen zu unterwerfen, ohne sie von Grund aus zu verändern. Die eigenthümliche Einwirkung des Wassers, gewöhnlich des einzigen, in Betracht kommenden Lösungsmittels, und die Unschmelzbarkeit und Schwerlöslichkeit der meisten anorganischen Verbindungen vermehren die Schwierigkeit der Bestimmung ihrer Constitution. Die Folge davon ist, dass bei den meisten anorganischen Verbindungen praktisch keine chemischen Mittel zur Bestimmung der Constitution zur Verfügung stehen, da die Substanzen nothwendigerweise in festem Zustande untersucht werden

müssen. Fast die einzigen brauchbaren Methoden, um zur Erkenntniss der Constitution anorganischer Verbindungen zu gelangen, sind daher nothwendigerweise physikalische, und bekanntlich sind solche Methoden noch nicht in grösserer Ausdehnung auf feste Substanzen angewendet worden. Es ist daher zu hoffen, dass die Anwendung einer so wesentlich constitutiven Eigenschaft, wie der Molekularrefraction, beim Studium anorganischer Verbindungen viel Licht auf die Constitution so complexer Substanzen, wie z. B. die Salze der Wolfram-, Molybdän- und Phosphorsäure sind, werfen wird.

Anmerkung des Verfs. bei der Correctur.

Bald nach der Veröffentlichung des englischen Textes der obigen Arbeit in den *Transact. of the Chem. Soc.* 1896, **69**, 1530, publicirte Hr. Tutton (*Proceed. Chem. Soc.* 1897, 40) eine kritische Notiz über dieselbe und wies auf eine Anzahl numerischer Irrthümer in den Tabellen hin, von denen die wichtigsten inzwischen auch von mir gefunden worden waren (*Proceed. Chem. Soc.* 1897, 44). Ich glaube, in dem vorliegenden deutschen Abdrucke alle numerischen Fehler corrigirt zu haben.

Herr Tutton theilte mir mit, dass die erwähnte Notiz nur der Auszug eines vollständigeren Aufsatzes ist, welcher demnächst erscheinen wird, daher ich auf seine Einwendungen gegen meine Arbeit gegenwärtig noch nicht eingehe.