

Dichte, Dielektrizitätskonstante und Refraktion fester Salze.

Von Adolf Heydweiller.

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

1. Vor sieben Jahren bestimmte Herr Baumann auf meine Veranlassung Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung für eine Anzahl fein pulverisierter Salze ¹⁾. Der Versuch, die erhaltenen Werte auf die normale Dichte der kompakten Salze mittels der Lorenz-Lorentzschen Mischungsformel anzunehmen, führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis; die erhaltenen Zahlen waren, soweit eine Kontrolle an anderweitig bestimmten Vergleichswerten möglich war, erheblich zu groß. Das war zu erwarten, nachdem die ausführlichen Darlegungen Herrn O. Wieners ²⁾ gezeigt hatten, daß für so enge Raumerfüllung, wie die der Baumannschen Versuche, die Lorenz-Lorentz-Formel versagt und durch die Wiener-Formel zu ersetzen ist, in der an Stelle der Zahl 2 im Nenner der ersteren die nach Form und Größe der Teilchen veränderliche, von der Substanz aber unabhängige Wienersche „Formzahl“ tritt. Aber die Anwendung jener Formel setzt die Kenntnis dieser letzteren voraus, für die bezüglich der Baumannschen Versuche noch jeder Anhalt fehlte. Die Anwendung der Lorenz-Lorentz-Formel war daher ein Notbehelf.

Nun hat seither Herr Stoecker ³⁾ diesem Mangel abgeholfen durch eine empirische Bestimmung der Wienerschen Formzahl an einem Salz, Kaliumchlorid, in verschiedenen feiner Zerteilung und verschiedener Raumerfüllung. Nimmt man die so bestimmten Zahlen auch für die anderen gleichbehandelten Salze als gültig an — und der Erfolg zeigt, daß das in den meisten Fällen wohl zulässig ist —, so kann man jetzt aus den Baumannschen Bestimmungen zuverlässigere Werte für die Dielektrizitätskonstanten der komplexen Salze normaler Dichte erhalten.

¹⁾ Emil Baumann, Dissertation. Rostock 1914.

²⁾ Otto Wiener, Leip. Ber. **62**, 256, 1910.

³⁾ Eduard Stoecker, ZS. f. Phys. **2**, 236, 1920.

2. Dabei war noch eine Lücke auszufüllen. Herr Baumann hatte für seine Reduktion die Dichten der von ihm benutzten kompakten Salze nicht selbst bestimmt, sondern den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Für eine genaue Reduktion war eine solche Bestimmung aber um so notwendiger, als die Angaben verschiedener Beobachter oft erheblich von einander abweichen, was nicht immer auf Beobachtungsfehlern zu beruhen scheint. Da die von Baumann benutzten Salzpulver (beste Kahlbaumsche Präparate) fast alle noch vorhanden waren, so konnten die Bestimmungen nachträglich an diesen erfolgen; bei der sehr kleinen Korngröße der äußerst fein zerriebenen Pulver (bis zu 0,01 mm Durchmesser herunter) empfiehlt sich ein volumetrisches Verfahren.

Es wurde ein Volummeter Regnaultscher Form¹⁾ benutzt, mit dem bei genügender Salzmenge und mit der nötigen Vorsicht und Übung die hier ausreichende Genauigkeit von einigen Tausendsteln zu erzielen war.

Von den Beobachtungswerten weichen einige erheblich von den von Herrn Baumann angegebenen ab; das liegt daran, daß er sich in bezug auf den Kristallwassergehalt der betreffenden Präparate geirrt hat, wie Nachprüfungen bestätigten.

3. Die Ergebnisse der Beobachtungen und Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 18°; Abweichungen davon (bei einzelnen Bestimmungen bis zu einigen Graden) kommen bei der Geringfügigkeit des Temperatureinflusses auf die vorliegenden Eigenschaften fester Körper nicht in Betracht.

Es bedeuten für Pulver und kompaktes Salz

ϵ und ϵ_1 die Dielektrizitätskonstanten für 478 cm Wellenlänge,

d und d_1 die Masse der Volumeneinheit,

$\delta = d/d_1$ das Volumverhältnis,

u die Wienersche Formzahl nach Stoeckers Tabelle 6
(a. a. O. S. 243).

ϵ_1 wurde aus ϵ , u , δ nach der aus der Wienerschen Mischungsformel für Luft als Einbettungsmedium folgenden Gleichung

$$\epsilon_1 = \frac{\delta(\epsilon + u) + u(\epsilon - 1)}{\delta(\epsilon + u) - (\epsilon - 1)}$$

berechnet. Diese Werte dürften um einige Prozente unsicher und durchschnittlich etwas zu hoch sein.

¹⁾ Vgl. Müller-Pfaundler, Lehrb. d. Phys., 10. Aufl., 1, 466, 1906.

Tabelle 1.

	d	d_1	$10^3 \cdot \delta$	u	ε	ε_1	$10^3 \cdot \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}$
1. NaF	1,437	2,828	508	2,91	2,09	3,94	495
2. NaCl	1,330	2,181	610	3,13	3,15	6,28	638
3. NaCO ₃	1,425	2,316	615	3,14	2,93	5,43	596
4. NaBrO ₃	2,116	3,319	638	3,19	3,70	7,67	690
5. Na ₂ CO ₃	1,253	4,454	511	2,91	2,97	8,44	713
6. Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ O	1,039	1,469	707	3,34	3,37	5,33	592
7. KF	$\left\{ \begin{array}{l} 1,334 \\ 1,472 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,48 \\ 2,000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 538 \\ 593 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,96 \\ 3,09 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,68 \\ 2,96 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,91 \\ 5,93 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 621 \\ 558 \end{array} \right.$
8. KCl	$\left\{ \begin{array}{l} 1,274 \\ 1,306 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,753 \\ 2,753 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 637 \\ 653 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,19 \\ 3,22 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,84 \\ 2,92 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,85 \\ 4,88 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 558 \\ 552 \end{array} \right.$
9. KBr	1,794	2,753	652	3,22	2,85	4,70	552
10. KJ	1,967	3,175	620	3,15	3,00	5,58	604
11. KClO ₃	1,420	2,360	602	3,11	2,75	5,05	575
12. KNO ₃	1,260	2,105	599	3,10	2,72	4,99	571
13. K ₂ SO ₄	1,770	2,663	665	3,25	3,34	5,87	619
14. K ₂ CrO ₄	1,701	2,711	627	3,17	3,53	7,31	678
15. K ₂ CO ₃ H ₂ O	1,102	2,222	496	2,88	2,61	6,61	652
16. BaCl ₂	1,883	3,885	485	2,86	3,11	11,44	776
17. BaCl ₂ 2 H ₂ O	2,005	3,122	643	3,20	4,14	9,35	763
18. BaBr ₂ 2 H ₂ O	2,411	3,872	623	3,15	4,25	10,95	767
19. Ba(BrO ₃) ₂ H ₂ O	2,627	3,950	665	3,25	3,99	8,0	699
20. Ba(JO ₃) ₂ H ₂ O	1,816	4,657	390	2,67	2,56	12,9	799
21. Ba(NO ₃) ₂	2,268	3,372	672	3,26	3,42	5,89	624
22. Ba(SCN) ₂ 3 H ₂ O	1,413	2,286	618	3,16	4,52	12,85	798
23. CuCl ₂ 2 H ₂ O	1,557	2,530	615	3,14	3,51	7,58	687
24. CuSO ₄	1,373	3,631	379	2,65	2,36	10,31	756
25. CuSO ₄ 5 H ₂ O	1,439	2,388	603	3,11	3,44	7,84	689
26. CrF ₃ 4 H ₂ O	1,084	2,266	479	2,85	2,55	6,79	659
27. FeF ₃ 3 H ₂ O	1,195	2,298	521	2,93	2,83	7,27	676
28. Pb(NO ₃) ₂	3,069	4,552	674	3,27	7,67	37,7(?)	924(?)

Zuverlässige Vergleichswerte sind nur wenige vorhanden¹⁾. Bei KCl, KBr, NaCl sind die Unterschiede der vorliegenden Werte gegen die anderer Beobachter nicht größer, als die der letzteren unter sich (bis zu 7 Proz.); bei KJ und K₂SO₄ nur wenig mehr (8 Proz.). Betrachtlich ist die Abweichung bei Pb(NO₃)₂, dessen ε_1 2^{1/2} mal größer

¹⁾ Vgl. W. Schmidt, Ann. d. Phys. 9, 919, 1902; 11, 114, 1903 (daselbst auch weitere Literatur); H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4; Rob. Jaeger, Ann. d. Phys. 53, 409, 1917.

gefunden wurde als von W. Schmidt ($\epsilon_1 = 16$). Das liegt zum größten Teil daran, daß die Reduktion bei unserem Verfahren um so unsicherer wird, je größer die zu bestimmende Dielektrizitätskonstante ist. Für große Werte derselben ist sie daher nicht zu empfehlen, und ich möchte auf den gefundenen Wert für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kein Gewicht legen.

In noch einigen Fällen (BaF_2 , BaSO_4 , BaCrO_4) versagt die Methode; hier handelte es sich nicht wie in den übrigen um kristallinische Pulver, sondern um amorphe Niederschläge von äußerst kleiner Teilchengröße (Durchmesser von 1μ Größenordnung), für die die Stoeckerschen Formzahlen nicht anwendbar sind, da sie viel zu hohe Werte von ϵ_1 liefern; z. B. für BaSO_4 aus zwei verschiedenen Bestimmungen 32,4 und 16,7 gegen 10,2 nach W. Schmidt; die zweite Bestimmung würde mit der Formzahl $u = 4,60$ (anstatt 2,77 nach Stoecker) den Schmidtschen Wert von ϵ_1 liefern. Diese Bestimmungen sind daher in Tabelle 1 nicht aufgenommen.

4. Refraktion und Dielektrizitätskonstante des Kristallwassers. Unter den von Baumann untersuchten Salzen befinden sich drei Paare je eines Salzes mit und ohne Kristallwasser: BaCl_2 , CuSO_4 , Na_2CO_3 . Es ist bekannt, daß die physikalischen Eigenschaften des Wassers (spez. Volumen, spez. Wärme, Lichtbrechung u. a.) durch die Bindung in Kristallmolekeln erheblich geändert werden. Die vorstehend erwähnten Beobachtungen gestatten diesen Nachweis auch für die Dielektrizitätskonstante zu liefern und zu zeigen, daß die Änderung hier besonders groß ist. Wir benutzen dazu die wohlbegründete Annahme, daß die elektrische Refraktion der wasserhaltigen Molekel sich additiv zusammensetzt aus den Refraktionen der wasserfreien Molekel und der Wassermolekeln, und die Wiener-Refraktion

$\frac{1}{d_1} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + u}$ mit der Formzahl $u = 4$, die Stoecker aus seinen Versuchen für das kompakte Salz durch Extrapolation fand; auf das Ergebnis hat übrigens die Größe der Formzahl nur sehr wenig Einfluß. Es ergibt sich aus den Werten der Tabelle 1 die Molekularrefraktion

$$R = \frac{M}{d_1} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 4} \text{ für}$$

1. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 48,97	2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 59,65	3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 90,44
BaCl_2 : 36,25	CuSO_4 : 28,57	Na_2CO_3 : 25,83

Unterschied f. $2\text{H}_2\text{O}$: 12,72 f. $5\text{H}_2\text{O}$: 31,08 f. $10\text{H}_2\text{O}$: 64,61

also für $1\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{M_0}{d_0} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 4} = 6,36$$

6,22

6,46

Trotz des recht verschiedenen Kristallwassergehaltes der drei Verbindungen findet man also nahe gleiche Werte der Wiener-Molekularrefraktion des Kristallwassers.

Ferner berechnet man das Molekularvolumen des Kristallwassers in derselben Weise als den Unterschied der Molekularvolumina des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes M_1/d_1 :

	1. 78,25	2. 104,6	3. 194,9 für die wasserfreien
	58,61	44,2	43,1 „ „ wasserhaltigen
	24,64	60,4	151,8 „ das Kristallwasser,
also	$\frac{M_0}{d_0} = 12,32$	12,08	15,18 „ 1 Mol H ₂ O

und als Quotient der Molrefraktion und des Molvolumens

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 4} = 0,515 \quad 0,516 \quad 0,426,$$

woraus weiter folgt

$$\epsilon_0 = 6,33 \quad 6,31 \quad 4,71$$

für die Dielektrizitätskonstante des Kristallwassers in zwar nicht vollständiger, aber doch bemerkenswerter Übereinstimmung.

Mit der Formzahl $u = 2$ statt 4, also mit der Lorentz- an Stelle der Wiener-Refraktion berechnet, werden diese Zahlen nur um stark 1 Proz. größer, und die Lorentz-Refraktion des Kristallwassers selbst ergibt sich:

$$\frac{M_0}{d_0} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = 7,93 \quad 7,76 \quad 8,45,$$

also in etwas weniger guter Übereinstimmung der Einzelwerte.

Unter der weiteren Annahme, daß der Wert 6,3 für die Wiener-Refraktion der Kristallwassermolekel allgemein Gültigkeit habe, läßt sich dann in ähnlicher Weise aus der Molekularrefraktion der wasserhaltigen die der wasserfreien Salze und hieraus, sowie aus dem Molekularvolumen der letzteren ihre Dielektrizitätskonstante berechnen; freilich können diese Werte nur als Näherungswerte gelten und der Grad der Näherung muß dahingestellt bleiben bis umfangreichere Erfahrungen vorliegen. Mit diesem Vorbehalt sind die folgenden Werte aufzunehmen:

Tabelle 2.

	ϵ_i		ϵ_i
K ₂ CO ₃	6,66	Ba(SCN) ₂ . .	18,0
BaBr ₂	14,0	CuCl ₂	8,5
Ba(BrO ₃) ₂ . .	8,2	CrF ₃	8,7
Ba(JO ₃) ₂ . . .	14,3	FeF ₃	8,6

5. Elektrische und optische Refraktion. Das durch Bau-
manns Messungen annähernd verdoppelte, bisher nicht sehr reichliche

Beobachtungsmaterial über die Dielektrizitätskonstanten fester Salze gestattet einen allgemeinen Überblick. Hier soll nur noch die Beziehung zwischen optischer und elektrischer Refraktion erörtert werden. Die Vergleichen wird dadurch erschwert, daß die optischen und elektrischen Messungen nur selten mit Dichtebestimmungen verbunden wurden, so daß man, da nur in wenigen Fällen die Beobachtungen von selbstem Beobachter am gleichen Material durchgeführt wurden¹⁾, keine Möglichkeit hat, die Gleichartigkeit des Materials zu prüfen.

Wir müssen ferner die optischen Beobachtungen auf Natriumlicht beschränken, da für andere Wellenlängen allzuwenig Beobachtungen vorliegen; sie sind also von der Dispersion beeinflusst im Gegensatz zu den elektrischen, die alle bei hinreichend großen Wellenlängen ausgeführt wurden, um sie als dispersionsfrei betrachten zu können.

Da aber auch dann noch das Vergleichsmaterial recht beschränkt ist, habe ich es vermehrt auf Grund der Beobachtungen an Salzlösungen und der Tatsachen, daß die Refraktion bei Auflösen und Ionisation nur um wenige Prozente geändert wird²⁾, und daß man die Molekularrefraktion der gelösten Salze mit großer Genauigkeit additiv aus den Refraktionsmoduln der Ionen berechnen kann, die in der unten angeführten Arbeit in weitem Umfang bestimmt sind.

Zur Vergleichen wählen wir die Lorentz-Refraktion, setzen also die Formzahl gleich 2; ferner können wir, da wir die meist nicht bestimmte Dichte als gleich annehmen müssen, in der optischen und elektrischen Refraktion uns beschränken auf die Vergleichen der beiden Ausdrücke

$$q_e = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \quad \text{und} \quad q_0 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}.$$

Das uns zugängliche Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten der festen Salze sind zumeist den auf S. 310 angeführten Arbeiten entnommen, einige auch der Zusammenstellung von Herrn Goldhammer³⁾, die der Brechungsexponenten n_1 den Tabellen von Landolt-Börnstein, sowie den ergänzenden Jahrestabellen 1910—1912, insbesondere einer umfangreichen Arbeit von Herrn Bolland⁴⁾, dessen Messungen aller-

¹⁾ Es kommen hier nur die Beobachtungen von W. Schmidt (a. a. O.) und H. L. Curtis (Phys. Rev. **34**, 155, 1912) in Betracht an einer Reihe von Mineralien, die nur zum Teil Salzcharakter haben, sowie einige Messungen von H. Rubens (a. a. O.) an Salzen.

²⁾ Vgl. hierzu A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 519, 1913; J. Howitz, Diss., Rostock 1919.

³⁾ D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes. Leipzig und Berlin 1913.

⁴⁾ A. Bolland, Wien. Ber. **119** [2b], 275, 1910.

Tabelle 3.

	ϵ_1	n_1^2	$10^3 q_e$	$10^3 q_0$	$2 \frac{q_0}{q_e}$		ϵ_1	n_1^2	$10^3 q_e$	$10^3 q_0$	$2 \frac{q_0}{q_e}$
NaF	3,94	1,757	495	202	0,82	NaClO ₄	5,43	—	596	257*	0,86
KF	4,18	—	621	230*	0,74	K ₂ SO ₄	5,87	2,235	619	281	0,95
CaF ₂	6,82	2,056	660	260	0,79	CuSO ₄	10,3	—	756	355*	0,93
CrF ₃ 4 H ₂ O	6,79	—	659	327*	0,99	CuSO ₄ 5 H ₂ O	7,64	2,353	699	311	0,90
FeF ₃ 3 H ₂ O	7,27	—	676	323*	0,96	SrSO ₄	11,5	2,641	778	354	0,91
NaCl	6,28	2,385	638	316	0,99	BaSO ₄	9,3	2,690	735	360	0,98
KCl	4,79	2,221	558	289	1,04	TiSO ₄	28,0	—	900	441*	0,98
NH ₄ Cl	6,85	2,697	661	361	1,09	PbSO ₄	28,0	3,555	900	480	1,02
CuCl ₂ 2 H ₂ O	7,58	2,856	687	382	1,11	KNO ₃	4,99	2,100	571	268	0,94
BaCl ₂	11,47	—	776	419*	1,08	Ba(NO ₃) ₂	5,98	2,471	624	329	1,06
BaCl ₂ 2 H ₂ O	9,35	2,716	736	364	0,99	TiNO ₃	16,5	—	838	409*	0,98
TlCl	30	—	906	517*	1,14	Pb(NO ₃) ₂	16,0	3,175	838	421	1,01
PbCl ₂	42	4,915	932	566	1,22	Na ₂ CO ₃	8,44	—	713	291*	0,82
AgCl	10,9	4,270	787	520	1,35	Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ O	5,38	2,045	592	258	0,87
KBr	4,70	2,431	552	323	1,17	K ₂ CO ₃ 2 H ₂ O	6,61	—	652	290*	0,90
NH ₄ Br	6,89	2,720	666	364	1,09	CaCO ₃	8,3	2,563	700	345	0,99
BaBr ₂ 2 H ₂ O	10,9	3,01	787	401	1,05	BaCO ₃	7,22	2,641	675	354	1,05
TlBr	35,3	—	920	554*	1,20	Tl ₂ CO ₃	17,0	—	842	448*	1,06
PbBr	42	—	932	609*	1,31	PbCO ₃	18,6	4,319	878	495	1,13
AgBr	12,1	5,089	787	577	1,47	KClO ₃	5,05	2,265	575	296	1,03
KJ	5,58	2,778	604	372	1,23	NaBrO ₃	7,67	2,613	690	841	0,99
TlJ	42	—	932	594*	1,28	Ba(BrO ₃) ₂ H ₂ O	7,95	—	699	386*	1,11
PbJ	113	—	974	632*	1,30	Ba(JO ₃) ₂ H ₂ O	12,93	—	799	431*	1,08
Ba(SCN) ₂ 3 H ₂ O	12,85	—	798	380*	0,95	K ₂ CrO ₄	7,31	2,977	678	397	1,17

dings nicht sehr genau sind, sich aber auf eine große Zahl bisher nicht untersuchter Salze erstrecken. Wo in der Tabelle 3 die Werte von n_1^2 fehlen, sind die der q_0 aus der Refraktion der gelösten Salze in der angegebenen Weise berechnet; diese mit * bezeichneten Werte dürften um einige Prozente zu groß sein.

Die Werte von $2q/q_e$ gruppieren sich, wie man sieht, alle mit einer gewissen Streuung um 1 herum. Das Mittel aus allen 48 Werten ist 1,046 und ein gutes Drittel weicht von 1 nicht mehr als 5 Proz. ab.

Bei 28 oder 58,3 Proz. übersteigt die Abweichung nicht 10 Proz.,

" 12 " 25 " liegt sie zwischen 10 und 20 Proz.,

" 5 " 10,4 " " " 20 " 30 " und

" 3 " 6,3 " über 30 Proz.

Eine Gesetzmäßigkeit ist also unverkennbar, aber auch bei den Abweichungen zeigt sich eine solche, die auf deren Ursache helles Licht wirft.

Denn es ergibt sich, daß die kleinsten Werte von $2q_0/q_e$ bei den Salzen auftreten, die auch die geringste Dispersion besitzen,

Tabelle 4. Werte von $2q_0/q_e$.

	F	Cl	Br	J	ClO ₄	SO ₄	NO ₃	CO ₃	ClO ₃	BrO ₃	JO ₃	CrO ₄
Na	0,82	0,99	—	—	0,86	—	—	0,82	—	0,99	—	—
K	0,74	1,04	1,17	1,23	—	0,95	0,94	0,90	1,03	—	—	1,17
NH ₄ . . .	—	1,09	1,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	1,11	—	—	—	0,93	—	—	—	—	—	—
Ca	0,79	—	—	—	—	0,92	—	0,99	—	—	—	—
Ba	—	1,08	1,05	—	—	0,98	1,06	1,05	—	1,11	1,08	—
Tl	—	1,14	1,20	1,28	—	0,98	0,98	1,06	—	—	—	—
Pb	—	1,22	1,31	1,30	—	1,02	1,01	1,13	—	—	—	—
Ag	—	1,35	1,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 5. Werte von $\Delta_{n\gamma} - \Delta_{na}$.

	F	Cl	Br	J	ClO ₄	$\frac{1}{2}$ SO ₄	NO ₃	ClO ₃	BrO ₃	JO ₃	$\frac{1}{2}$ CrO ₄
Li	—	38	—	—	—	7	—	—	—	95	—
Na	—	36	75	176	0	—	43	17	45	—	201
K	—	32	70	172	—	—	37	—	—	—	192
Rb	2	35	73	177	—	—	46	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Cu . . .	—	—	—	—	—	—	70	45	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mg . . .	—	38	90	—	—	—	—	—	50	—	—
$\frac{1}{2}$ Ba . . .	—	39	—	—	—	—	—	23	—	—	—
Tl	95	—	—	—	—	112	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Pb . . .	—	—	—	—	—	—	96	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	85	—	—	—	—

nämlich den Fluoriden und Perchloraten, und daß sie ebenso wie die Dispersion wachsen, einerseits in der Reihe der Halogensalze über die Chloride und Bromide zu den größten Werten bei den Jodiden, andererseits bei den Salzen der Sauerstoffsäuren über die Sulfate, Nitrate, Chlorate bis zu den Jodaten und Chromaten.

Ferner nehmen sie durchgängig in den Salzreihen mit gleichem Anion zu mit der Masse des Kations, wachsen also von den Alkalimetallen über die alkalischen Erdmetalle zu den Schwermetallen, was ebenfalls auch für die Dispersion zutrifft.

Die Tabellen 4 und 5 lassen das deutlich erkennen. Die erstere gibt die Werte von $2q_0/q_e$ der Tabelle 3 in einer anderen übersichtlicheren Anordnung, die Tabelle 5 ist der Tabelle 10 meiner früheren Arbeit¹⁾ unter Hinzufügung neuerer Ergebnisse entnommen und gibt ein dort definiertes Maß für die sichtbare Dispersion der Salze in Lösung, die allerdings nicht identisch ist mit der Dispersion der festen Salze, aber doch, soweit erkennbar, der letzteren ziemlich parallel verläuft. Es ist daher auch nicht eine Übereinstimmung des Ganges in beiden Tabellen in allen Einzelheiten zu erwarten. Aber man sieht deutlich, daß die Dispersion für die Abweichungen des Verhältnisses $2q_0/q_e$ das wesentlich Bestimmende ist.

Und in der Tat beeinflusst ja auch die Dispersion die sichtbare Refraktion für Na-Licht, auf die sich q_0 bezieht, in zweierlei Weise in entgegengesetzter Richtung, insofern sie herrührt von zweierlei Eigenschwingungen, den ultravioletten Eigenschwingungen der Valenzelektronen und den ultraroten Eigenschwingungen der Ionen. Die ersteren wirken auf die Refraktion vermehrend, die letzteren vermindern, und zwischen beiden besteht die von Herrn Haber²⁾ aufgefundene empirische Beziehung, der zufolge der höheren ultravioletten Eigenfrequenz auch die höhere ultrarote entspricht. Für die Meßfrequenz wird die Wirkung der nähergelegenen Eigenfrequenz überwiegen; für kleine die verstärkende ultraviolette, wie bei den Jodiden usw., für hohe die verkleinernde ultrarote, wie bei den Fluoriden, Perchloraten; für mittlere Eigenfrequenzen kann Kompensation eintreten, so daß man gewissermaßen eine dispersionsfreie Refraktion beobachtet, wie sie bestände, wenn die beiden Eigenfrequenzen hinreichend weit von der Meßfrequenz entfernt wären. Für solche Frequenzen aber liegt $2q_0/q_e$ nahe an 1. Bei niedriger Eigenfrequenz wird die Meßfrequenz, bei der die Kompen-

¹⁾ A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 528, 1913; vgl. auch C. Lübben, Ann. d. Phys. **44**, 977, 1914; A. Heydweiller u. O. Grube, Ann. d. Phys. **49**, 653, 1916.

²⁾ F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; **21**, 767, 1919.

sation eintritt, sich zum Ultraroten verschieben; in der Tat kann man feststellen, daß bei hohen Werten von $2q_0/q_e$ für Na-Licht und niedriger Eigenfrequenz jenes Verhältnis sich mit abnehmender Meßfrequenz, also im Ultraroten der 1 nähert und sie unterschreitet.

Das zeigt folgende, aus den Beobachtungen von H. Rubens (a. a. O.) berechnete Tabelle für die Quotienten $2q_0/q_e$ im Ultraroten.

Tabelle 6.

$\lambda =$	23 μ	33 μ	52 μ	63 μ	83 μ
K Br	1,036	—	—	—	—
K J	—	1,027	—	—	—
NH ₄ Br.	—	1,077	0,822	—	—
Ag Cl.	1,021	—	—	—	—
Ag Br	—	1,302	0,911	—	—
Tl Cl	—	1,056	—	—	—
Tl Br	—	1,163	0,998	—	—
Tl J	—	—	—	1,152	0,883
Pb Cl ₂	1,028	—	—	—	—

Endlich steht unsere Beziehung augenscheinlich in engem Zusammenhang mit der oben erwähnten Haberschen Beziehung zwischen den ultravioletten und ultraroten Eigenschwingungen. Denn aus beiden kann man nach der Dispersionstheorie schließen¹⁾, daß an der langwelligen elektrischen Refraktion die ultravioletten (Elektronen-) und die ultraroten (Ionen-) Eigenschwingungen gleichen Anteil haben.

Ergebnisse.

1. Aus Baumanns Messungen an Salzpulvern wurden die Dielektrizitätskonstanten für 27 kompakte Salze abgeleitet, die zum größten Teil noch nicht bestimmt waren.

2. Es wurde die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Refraktion des Kristallwassers bestimmt.

3. Es wurde gezeigt, daß die dispersionsfreie optische Refraktion der Salze annähernd — vielleicht genau — gleich der Hälfte der langwelligen elektrischen Refraktion ist, oder daß an der letzteren die ultravioletten (Elektronen-) und die ultraroten (Ionen-) Eigenschwingungen gleichen Anteil haben, in Übereinstimmung mit der Haberschen empirischen Beziehung zwischen den beiden Schwingungsarten.

Rostock, Physikalisches Institut, Oktober 1920.

¹⁾ Vgl. z. B. D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes in ruhenden isotropen Körpern. Leipzig u. Berlin 1913.