

собою, т. е. есть ли это свойство аддитивное или конститутивное, иначе представляет ли оно простую сумму свойствъ составляющихъ частицу атомовъ или же сумму таковыхъ, измѣненную строеніемъ даннаго вещества. Что касается рѣшенія этого вопроса, то уже прежніе наблюдатели: Бертелло, Девиль и особенно Дельфъ показали, что вещества одинаковаго состава имѣютъ и удѣльное преломленіе одинаковой величины. Шрауфъ, вычисляя его изъ данныхъ Гладстона и Дэля, нашелъ, что оно для веществъ полимерныхъ и метамерныхъ одно и тоже, почему и заключилъ, что на С. свойства химическаго соединенія вліять лишь эмпирическая, а не раціональная формула. Наиболѣе важныя данныя по этому вопросу принадлежатъ Ландольту. Изъ его многочисленныхъ наблюдений оказывается, что тѣла изомерныя имѣютъ удѣльное, слѣдовательно, и частичное преломленіе почти одинаковой величины. Неболшія разницы, которыя замѣчаются въ полученныхъ имъ результатахъ, находятъ себѣ объясненіе частью въ недостаточной чистотѣ препаратовъ, частью же въ недостаточной точности опредѣленій. Для полимеровъ, подобно тому, какъ и для тѣлъ изомерныхъ, величины удѣльнаго преломленія разнятся мало, величины же частичнаго преломленія находятся въ томъ кратномъ отношеніи между собою, какое существуетъ для ихъ состава. Далѣе, сопоставляя члены разныхъ гомологическихъ рядовъ, Ландольтъ нашелъ, что увеличенію состава на группу  $\text{CH}^2$  отвѣчаетъ постоянное приращеніе въ величинѣ частичнаго преломленія  $P \frac{n-1}{d}$  на одну и ту же величину, которая

будетъ, относя преломленіе къ лучу  $\alpha$ , испускаемому водородомъ, раскаливаемымъ въ Гейсеровой трубкѣ гальваническимъ токомъ, въ среднемъ выводѣ = 7,6 (max. = 7,88, min. = 6,81). Явленіе это — чрезвычайно общаго характера: ему подчиняются не только члены одного и того же гомологическаго ряда, напр. кислотъ или спиртовъ, но и члены, взятые изъ разныхъ по химической функціи рядовъ, но отличающіеся по составу на группу  $\text{CH}^2$ . Подобное же постоянство въ приращеніи частичнаго преломленія съ измѣненіемъ состава на опредѣленную величину замѣчается и при сопоставленіи химическихъ соединеній въ иные, чѣмъ гомологическіе ряды, представляющіе другую разницу въ составѣ ихъ членовъ, чѣмъ группа  $\text{CH}^2$ . Такъ, если располагать ихъ по разницѣ въ составѣ на  $\text{CH}^2\text{O}$ ,  $\text{C}$ ,  $2\text{H}$ ,  $\text{O}$  и т. д., то получаются слѣдующіе результаты: 1) разница въ составѣ на группу  $\text{CH}^2\text{O}$  обуславливаетъ увеличеніе частичнаго преломленія на 10,0—10,7; 2) разница въ составѣ на одинъ атомъ углерода производитъ измѣненіе отъ 4,75—5,43; 3) разница на  $2\text{H}$  даетъ приращеніе = 2,12 — 2,73; 4) разница на одинъ атомъ кислорода = 2,45—3,24. Эти факты приводятъ къ весьма важному выводу, именно къ тому, что каждый атомъ  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  или  $\text{O}$  вноситъ опредѣленное измѣненіе въ величину частичнаго свѣтопреломленія химическаго соединенія, т. е. это свойство есть аддитивное и такимъ образомъ получается возможность говорить о

С. способности элементовъ въ ихъ соединеніяхъ. Для опредѣленія ея имѣется слѣдующій путь: въ гомологическихъ рядахъ, какъ сказано выше, возрастанію въ составѣ на группу  $\text{CH}^2$  отвѣчаетъ приращеніе въ частичномъ преломленіи на 7,6 единицъ. Вычитая изъ величины частичнаго преломленія кислотъ ряда  $\text{C}^n \text{H}^{2n} \text{O}^2$  величину, приходящуюся на  $(\text{CH}^2)_n$ , мы получимъ въ остаткѣ, въ среднемъ выводѣ, для вліянія, производимаго однимъ атомомъ кислорода, величину = 3,0. Также самая величина получается и другимъ путемъ; составляя для кислотъ сказаннаго ряда уравненія съ 3 неизвѣстными:

$$\begin{aligned} \text{C} + 2\text{H} + 2\text{O} &= 13,21 \\ 2\text{C} + 4\text{H} + 2\text{O} &= 21,11 \\ 3\text{C} + 6\text{H} + 2\text{O} &= 28,57 \end{aligned}$$

гдѣ вторыя части суть величины частичнаго преломленія этихъ веществъ, опредѣленные опытомъ, и рѣшая эти уравненія относительно  $\text{O}$ , находимъ для послѣдняго, въ среднемъ выводѣ, также величину = 3,0. Если затѣмъ высчитать изъ частичнаго свѣтопреломленія спиртовъ ряда  $\text{C}_n \text{H}_{2n+2} \text{O}$  (этильнаго) величины, найденныя для  $\text{CH}^2$  и  $\text{O}$ , то найдемъ увеличеніе, производимое двумя атомами водорода, оно = 2,60. Разница  $\text{CH}^2 - \text{H}^2$  даетъ величину для одного атома углерода = 5,0. Такимъ образомъ во всѣхъ случаяхъ получаются одинаковыя величины для того измѣненія въ частичномъ преломленіи химическаго соединенія, которое производится вступленіемъ въ его частицу каждаго атома  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$ . Величины этихъ измѣненій называются эквивалентами рефракціи элементовъ. Относя ихъ къ лучу съ длиной волны  $\lambda = 6,567$  (линіи  $\alpha$  въ спектрѣ водорода = линіи  $\text{C}$  солнечнаго спектра) Ландольтъ нашелъ, что они будутъ для  $\text{C} = 5,0$ ;  $\text{H} = 1,30$ ;  $\text{O} = 3,0$ , для луча же съ безконечной длиной волны (членъ  $A$  въ формулѣ Коши) получается  $\text{C}_4 = 86$ ;  $\text{H} = 1,29$  и  $\text{O} = 2,96$ . Частичное же преломленіе всякаго химическаго соединенія должно быть суммой этихъ величинъ, т. е. всѣ химическія соединенія должны быть разсматриваемы, съ этой точки зрѣнія, какъ простая смѣсь составляющихъ ихъ элементовъ и къ нимъ долженъ всецѣло примѣняться законъ Біо и Араго для смѣсей газовъ, который гласитъ, что С. способность смѣси газовъ есть сумма С. способностей ея составныхъ частей, т. е. она выражается формулой  $P \frac{N-1}{D} = p \frac{n-1}{d} + p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} + p_3 \frac{n_3-1}{d_3} + \dots$ , гдѣ  $P$  — вѣсъ частицы, а  $p, p_1, p_2, p_3 \dots$  вѣсовыя отношенія, въ которыхъ тѣ или другіе элементы образуютъ данное химическое соединеніе, они, слѣдовательно, будутъ произведеніями изъ атомнаго вѣса  $g, g_1, g_2, g_3 \dots$  на число атомовъ  $m, m_1, m_2, m_3 \dots$   $\frac{N-1}{D}$  — удѣльное преломленіе даннаго химическаго соединенія, а  $\frac{n-1}{d}, \frac{n_1-1}{d_1}, \frac{n_2-1}{d_2} \dots$  уд. свѣтопреломленія элементовъ его образующихъ.



Формула тогда получить слѣд. видъ:  $P \frac{N-1}{D} = \frac{n-1}{d} gm + \frac{n_1-1}{d_1} g_1 m_1 + \frac{n_2-1}{d_2} g_2 m_2 + \dots$

Полагая въ ней  $P \frac{N-1}{D} = R$ ;  $\frac{n-1}{d} g = r$ ;

$\frac{n_1-1}{d_1} g_1 = r_1$ ;  $\frac{n_2-1}{d_2} g_2 = r_2$  и т. д., найдемъ болѣе удобное выраженіе:  $R = r. m + r_1 m_1 + r_2 m_2 + \dots$  т. е., что частичное преломленіе химическаго соединенія есть сумма эквивалентовъ рефракціи образующихъ его элементовъ, умноженныхъ на число ихъ атомовъ. Величины этихъ элементовъ рефракціи для С, Н и О, даны выше. Вычисляя съ помощью ихъ, по вышеприведенной формулѣ, частичное преломленіе различныхъ веществъ и сравнивая вычисленные величины съ найденными при непосредственномъ опытѣ, мы видимъ весьма близкое согласіе. Такъ:

		$P \frac{n_\alpha - 1}{d}$	$R_\alpha$
Гексанъ . . . . .	$C_6H_{14}$	48,63	48,20
Метильный спиртъ .	$CH_4O$	13,19	13,00
Уксусная кислота .	$C_2H_4O_2$	21,15	21,40
Парадегидъ . . . .	$C_8H_{12}O_3$	53,51	54,00

$P \frac{n_\alpha - 1}{d}$  — частичное преломленіе, отнесенное къ лучу  $\alpha$  водорода, полученное при опытѣ;  $R_\alpha$  — вычисленная его величина. Заключение, что частичное преломленіе химическихъ соединеній есть сумма эквивалентовъ рефракціи образующихъ его элементовъ, ведетъ неизбѣжно къ тому, что оно должно имѣть одинаковую величину для всѣхъ трехъ физическихъ состояній даннаго вещества, т. е. для жидкаго, твердаго и газообразнаго. Опытныя данныя дѣйствительно вполне подтверждаютъ этотъ выводъ. Такъ, сопоставляя наблюденія надъ С. способностью даннаго тѣла въ его газообразномъ и жидкомъ состояніи, находимъ вездѣ близкое совпаденіе, напр. (I — част. преломленіе въ газообразномъ состояніи, II — въ жидкомъ).

		I.	II.
Сѣроуглеродъ . . . .	$CS_2$	34,47	34,33
Амиленъ . . . . .	$C_5H_{10}$	39,31	39,20
Вода . . . . .	$H_2O$	5,75	5,84
Этильный спиртъ . .	$C_2H_6O$	20,54	20,31
Этильный эфиръ . .	$C_4H_{10}O$	35,82	35,53
Сѣрнистый ангидридъ	$SO_2$	15,71	15,32

Точно также имѣть для льда  $P \frac{n_\alpha - 1}{d} = 5,95$ .

Для твердаго фосфора 18,40 и для жидкаго — 18,58. Любопытнымъ обстоятельствомъ здѣсь является то, что С. способность элементовъ въ ихъ свободномъ состояніи почти въ точности отвѣчаетъ величинамъ ихъ эквивалентовъ рефракціи, вычисленнымъ по способу Ландольта, указанному выше. Такъ, для алмаза, изъ данныхъ Шрауфа, относящихся къ фраунгоферовой линіи В ( $\lambda = 6,867$ ), т. е. очень близкой къ  $\alpha$  водорода, имѣемъ  $P \frac{n_B - 1}{d} =$

$= 4,98$ , тогда какъ, по Ландольту, величина эквивалента рефракціи углерода  $R_\alpha = 5,0$ . Точно также для газообразнаго кислорода

имѣетъ  $P \frac{n_{Li} - 1}{d} = 3,02$  ( $\lambda_{Li} = 6,706$ ), экви-

валентъ же рефракціи этого элемента, вычисленный изъ соединений,  $R_\alpha = 3,0$ . Для водорода обѣ величины будутъ 1,54 и 1,30. Благодаря этому, мы можемъ вычислить заранѣе величину частичнаго преломленія разныхъ кристаллическихъ веществъ и сравнить ее съ полученной при опытѣ, при чемъ оказывается вездѣ хорошее согласіе. Такъ, для лимонной

кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  имѣемъ  $P \frac{A - 1}{d} = 65,77$  и  $R_A = 66,06$ ; для тростниковаго

сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$   $P \frac{n_{Li} - 1}{d} = 120,96$  и  $R_\alpha =$

$= 120,60$ , для аспарагина  $C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$   $P \frac{A - 1}{d} = 55,08$  и  $R_A = 55,04$  и такъ далѣе.

Здѣсь, нужно впрочемъ, указать на то, что показатель преломленія кристаллическихъ веществъ для луча одной и той же длины волны будетъ имѣть различную величину, смотря по тому въ какомъ направленіи проходить свѣтовое движеніе черезъ кристаллъ, такъ какъ плотность послѣдняго въ разныхъ направленіяхъ будетъ различна, въ силу различнаго сѣвленія по этимъ направленіямъ мельчайшихъ частицъ, изъ которыхъ слагается кристаллъ. Поэтому, для твердыхъ тѣлъ мы можемъ говорить только о среднихъ, приближенныхъ величинахъ удѣльнаго и частичнаго преломленія. Гораздо лучшие результаты для нихъ получаются, если вычислять ихъ частичное преломленіе изъ свѣтопреломленія изъ растворовъ, въ какихъ-нибудь веществахъ, не дѣйствующихъ на нихъ химически. Путь для этого данъ былъ наблюденіями Біо и Араго надъ С. способностью тѣлъ газообразныхъ. Эти изслѣдователи пришли къ заключенію, что С. способность смѣси газовъ есть сумма С. способностей ея составныхъ частей, т. е. что

$$P \frac{N-1}{D} = p \frac{n-1}{d} + p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots$$

гдѣ  $N$  показатель преломленія и  $D$  — плотность смѣси,  $n, n_1, n_2, \dots$  показатели преломленія и  $d, d_1, d_2, \dots$  плотности составныхъ частей ея, а  $p, p_1, p_2, \dots = P$  тѣ вѣсовыя отношенія, въ которыхъ они образуютъ данную смѣсь. Ландольтъ примѣнилъ эту формулу къ смѣси жидкихъ тѣлъ и получилъ также точные результаты. Такъ, пользуясь вышеприведенной формулой онъ могъ вычислить показатель преломленія  $N$  смѣси изъ показателей преломленія и плотностей составныхъ частей и сравнить его съ опытной величиной, при чемъ получилъ вездѣ хорошее согласіе. Такъ, онъ нашелъ для смѣси этильнаго спирта ( $p=46$ ) и амилнаго ( $p_1=176$ )  $N=1,3961$ , вычисленная же по формулѣ Біо и Араго величина  $N$ , при  $D=0,8104$ , оказалась  $=1,3960$ , точно также для смѣси кислотъ уксусной и бутириновой опытная величина  $N=1,3850$ , вычисленная 1,3847 и т. д. Такіе же результа-



ты получилъ Вюльнеръ, изучая смѣси воды съ глицериномъ, растворомъ  $\text{ZnCl}_2$  и др. Ландольтъ даже приготовилъ такіа смѣси, которыя по своему составу равнялись составу того или другого однороднаго вещества и получилъ подобныя же результаты. Такъ, смѣсь  $\frac{1}{2}$  эквивалента бутириновой и  $\frac{1}{2}$  экв. уксусной кислоты, равняющаяся 1 эквив. пропионовой

кислоты, дала  $P^{\frac{n_a-1}{d}}=28,69$  и  $R_a=28,57$ ;

смѣсь пропионовой кислоты и воды, равная по составу съ глицериномъ, дала 34,72 и 34,32, такая же смѣсь метилнаго спирта и уксусной

кислоты дала  $P^{\frac{n_a-1}{d}}=34,42$  и т. под. Что

касается до С. способности твердыхъ тѣлъ въ растворахъ, то оказывается, согласно многочисленнымъ изслѣдованіямъ Гладстона, Бедсона и Вилліамса, Канонникова, Даміена, Форстера, Шютта и въ послѣднее время Дайкена, Гальвакса и Брюля, что таковая можетъ быть вычислена по закону Бю и Араго съ весьма удовлетворительной точностью и справедливость этого закона въ первомъ приближеніи не подлежитъ сомнѣнію, но въ то же время оказалось, что *вполнѣ точно*го результата примѣненіе его не даетъ и на величину частичнаго преломленія раствореннаго вещества, вычисленнаго на его основаніи, оказываетъ свое вліяніе концентрація раствора. Всѣ эти данныя приводятъ къ тому опредѣленному заключенію, что С. способность даннаго опредѣленнаго химическаго соединенія или смѣси таковыхъ есть сумма С. способностей составныхъ частей ихъ, т. е. это свойство аддитивное. Общность такого заключенія, однако, уже а priori, подлежитъ сомнѣнію, такъ какъ, вступая другъ съ другомъ въ химическое соединеніе, элементы теряютъ при этомъ часть присущаго имъ запаса энергіи, обусловливающаго въ значительной степени ихъ свойства, и потеря эта будетъ различна, смотря по способу соединенія элементовъ между собою, а слѣдовательно, и свойства новаго вещества не могутъ быть простой суммой свойствъ образующихъ его элементовъ; въ силу этого напр. два какихъ-нибудь вещества, въ которыхъ данныя элементы соединены различно другъ съ другомъ, не должны имѣть одинаковыхъ величинъ С. способности, какъ этого требуетъ правило Ландольта. Такъ и оказалось изъ наблюдений Брюля надъ свѣтопреломленіемъ такъ наз. непредѣльныхъ, ненасыщенныхъ соединеній углерода. Выводя свое правило, Ландольтъ пользовался только веществами предѣльными, въ которыхъ каждый углеродный атомъ связанъ съ сосѣднимъ, тратя для этого лишь по одной единицѣ сродства. Всѣ такіа вещества, какъ извѣстно, не способны къ прямому присоединенію къ своей частицѣ другихъ элементовъ или сложныхъ группъ. Но огромное количество соединеній углерода представляютъ изъ себя вещества, въ которыхъ сродство, принадлежащее углероднымъ атомамъ, насыщено не сполна и благодаря этому они могутъ присоединять къ себѣ то или другое количество свободныхъ элементовъ, смотря

потому сколько находится свободныхъ средствъ у углеродныхъ атомовъ. Химики выражаютъ это явленіе нѣсколько иначе. Основываясь на различныхъ превращеніяхъ непредѣльныхъ веществъ, они доказываютъ, что въ этомъ случаѣ свободное средство принадлежитъ не одному, а двумъ, обыкновенно сосѣднимъ атомамъ углерода, такъ что въ непредѣльныхъ веществахъ имѣется комплексъ  $R > C = C < R$

или  $R-C \equiv C-R$ , гдѣ R—какіе-нибудь элементы или сложные группы. Такое сочетаніе они означаютъ названіемъ двойной или тройной связи между углеродными атомами. Если мы расположимъ всѣ изслѣдованныя соединенія въ ряды по ихъ непредѣльности и тогда будемъ сравнивать опытыя величины ихъ С. способности съ вычисленными изъ ихъ формулы, то найдемъ, какъ это указалъ впервые Гладстонъ, а затѣмъ подробно выяснилъ Брюль, что обѣ величины не совпадаютъ: вычисленная оказывается всегда меньше, но въ одномъ и томъ же непредѣльномъ ряду разница между обѣими величинами остается постоянной; затѣмъ оказывается, что съ возрастаніемъ непредѣльности ряда, возрастаетъ и разница и притомъ пропорционально увеличенію непредѣльности. Такъ, для перваго непредѣльнаго ряда, члены котораго имѣютъ двѣ единицы свободнаго сродства или, иначе, заключаютъ одну двойную связь между углеродными атомами, разница въ величинахъ частичнаго преломленія вычисленной и опытной оказывается, въ среднемъ выводѣ, для  $P^{\frac{n_a-1}{d}}=2,3$ , для слѣ-

дующихъ, болѣе непредѣльныхъ рядовъ, она является кратной отъ этой величины. И такъ какъ все отличіе непредѣльныхъ соединеній отъ предѣльныхъ заключается въ томъ, что въ нихъ находится два углеродныхъ атома, связанныхъ двумя единицами сродства, то понятно, что избытокъ въ величинѣ ихъ частичнаго преломленія, сравнительно съ теоретическимъ, долженъ обусловливаться именно этимъ обстоятельствомъ, т. е. присутствіемъ группы  $>C=C<$ , другими словами эквивалентъ рефракціи углерода мѣняется, смотря по тому, какъ атомы его будутъ связаны другъ съ другомъ. Когда на эту связь тратится по одной единицѣ сродства, величина его будетъ для луча  $\alpha$  водорода  $Cr'_\alpha=5,0$ ; при двухъ единицахъ  $Cr''_\alpha=6,15$ , при трехъ  $Cr'''_\alpha=5,95$ . Къ числу тѣхъ же непредѣльныхъ соединеній должно отнести и нѣкоторыя вещества, обыкновенно причисляемыя къ предѣльнымъ, какъ то кислоты, алдегиды и кетоны. Въ нихъ также имѣется углеродный атомъ, связанный двумя единицами сродства, но только не съ углероднымъ же, а съ кислороднымъ, т. е. въ нихъ имѣется комплексъ  $R > C = O$ . Будучи въ силу этого тѣлами непредѣльными, эти вещества имѣютъ и частичное преломленіе большее противу вычисленнаго теоретически. Изслѣдуя такіа соединенія, Брюль нашелъ, что величина эквивалента рефракціи кислорода будетъ различна,



смотря потому, соединенъ ли онъ съ углеродомъ одной или двумя единицами сродства. Въ первомъ случаѣ, для луча  $\alpha$  водорода, она будетъ  $=2,8$ , а во второмъ  $=3,4$ . Совершенно такое же измѣненіе въ величинѣ эквивалента рефракціи, въ зависимости отъ способа соединения данного элемента съ другими, было констатировано для сѣры, фосфора, а въ послѣднее время съ особенной тщательностью и для азота (Брюль). Вслѣдствіе этого приходится измѣнить правило Ландольта о соотношеніяхъ, имѣющихъ мѣсто между удѣльн. преломленіемъ и химическимъ составомъ данного вещества, и формулировать его такъ: частичное преломленіе химическаго соединения есть сумма частичныхъ преломленій элементовъ, его образующихъ; величина его зависитъ отъ числа атомовъ, составляющихъ частицу и способа ихъ связи между собою, такъ какъ атомы различныхъ элементовъ соединяясь другъ съ другомъ одной единицей сродства, имѣютъ одну величину эквивалента рефракціи, а соединяясь нѣсколькими—другую, большую. Величина этихъ эквивалентовъ рефракціи для наилучше изслѣдованныхъ элементовъ: углерода, кислорода и водорода, относя ее къ лучу  $\alpha$  водорода, будетъ такова:  $Cr'_\alpha = 5,0$ ;  $Cr''_\alpha = 6,15$ ;  $Or'_\alpha = 2,8$ ;  $Or''_\alpha = 3,4$ ;

$Hr_\alpha = 1,30$ . Зная эти величины, мы можемъ легко опредѣлить подобныя имъ и для другихъ элементовъ, вычитая изъ частичнаго преломленія данного химическаго соединения сумму эквивалентовъ рефракціи тѣхъ элементовъ, для которыхъ эти величины извѣстны; такимъ образомъ найдены эквиваленты рефракціи почти всѣхъ элементовъ Гаагеномъ, Гладстономъ, Брюлемъ и Канонниковымъ. Изъ всѣхъ этихъ опредѣлений наибольшую вѣроятность имѣютъ, однако, лишь тѣ, которыя относятся къ элементамъ одно- и двухъэквивалентнымъ, такъ какъ для элементовъ высшей эквивалентности получаются величины различныя, смотря по способу связи между собою элементовъ, а для полнаго выясненія всѣхъ этихъ величинъ имѣется еще очень мало данныхъ. Для всѣхъ разсмотрѣнныхъ отношеній между С. способностью и составомъ химическихъ соединений исходной точкой служило, какъ сказано выше, чисто эмпирическое выраженіе для С. способности, данное Гладстономъ, по которому величина  $n-1$  измѣняется пропорціонально измѣненіямъ плотности даннаго тѣла и ихъ отношеніе есть такимъ образомъ величина постоянная для этого тѣла при всѣхъ условіяхъ. Опытныя данныя подтверждали справедливость этого выраженія въ извѣстныхъ предѣлахъ точности, но ему совершенно недоставало теоретическаго основанія, почему весьма важное значеніе для изученія вопроса имѣли появившіяся одновременно въ 1880 г. изслѣдованія Г. Лорентца и Л. Лоренца надъ отношеніями между показателями преломленія и плотностью даннаго тѣла. Совершенно различными путями оба изслѣдователя пришли къ одному и тому же заключенію, что скорость движенія свѣта въ данной средѣ обусловливается наполненіемъ пространства веществомъ; величина наполненія

выражается формулой  $v = \frac{n_2 - 1}{n^2 + 2}$ , гдѣ  $n$ —показатель преломленія данной среды, а  $v$ —отношеніе объема, дѣйствительно занимаемаго даннымъ тѣломъ, т. е. суммы объемовъ частицъ его составляющихъ, къ его кажущемуся объему, который складается изъ первой и того пространства, которое занимаютъ эти частицы въ своемъ движеніи, т. е.  $v$  будетъ удѣльное наполненіе пространства и величина его будетъ измѣняться сообразно съ плотностью тѣла. Если, напр, послѣднее будетъ сжато настолько, что его плотность возрастетъ вдвое, то и дѣйствительное наполненіе веществомъ даннаго пространства будетъ вдвое больше, т. е. величины  $v$  и  $d$  пропорціональны другъ другу и слѣдовательно отношеніе ихъ есть величина постоянная  $\frac{v}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{Const.}$  Это вы-

раженіе и будетъ служить мѣрой С. способности даннаго тѣла. Для провѣрки точности этого выраженія были примѣнены всѣ тѣ приемы, которые послужили для вывода эмпирической формулы Гладстона и оказалось, что точность формулы Лоренцовъ выше, хотя того же порядка, такъ что преимуществомъ ея является главнѣйшимъ образомъ ея теоретическое значеніе. Перечисленія, сдѣланныя Ландольтомъ, Брюлемъ и Конради, показали, что съ примѣненіемъ этой формулы получаются совершенно всѣ тѣ же отношенія между С. способностью и химическимъ составомъ, которыя были получены для эмпирической формулы, разница только въ абсолютной величинѣ цифръ. Такимъ образомъ для эквивалентовъ рефракціи углерода, водорода и кислорода Брюль получилъ слѣдующія величины для луча  $\alpha$  водорода  $C' = 2,365$ ;  $H = 1,103$ ;  $O' = 1,506$ ;  $O' = 1,655$ ;  $O'' = 2,328$ ;  $Cl = 6,014$ ;  $Br = 8,863$ ;  $J = 13,808$ ; **F** = этиленная связь  $= 1,836$ ; **E** = ацетиленная или тройная связь  $= 2,220$ . Такимъ образомъ введеніе теоретической формулы для С. способности не внесло ничего новаго въ вопросъ и еще разъ только подтвердило, что эта послѣдняя есть свойство конститутивное, зависящее значить не только отъ числа атомовъ въ частицѣ, но и отъ способа ихъ связи между собою. Изъ многочисленныхъ изслѣдованій Гладстона, Назини и Брюля оказывается, далѣе, что не только способъ связи элементовъ между собою вліяетъ на С. способность даннаго тѣла, но и строеніе его частицы также оказываетъ большое вліяніе, по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, относящихся къ веществамъ съ такъ назыв. большой дисперсіей, принадлежащихъ обыкновенно къ высшимъ по непредѣльности рядамъ органическихъ соединений, напр. къ ряду нафталина, стирола, эйгенола и т. п. При вычисленіи частичнаго преломленія всѣхъ такихъ веществъ оказывается, что вычисленные величины сильно разнятся отъ опытныхъ. Эту разницу обыкновенно относили и относить къ вліянію дисперсіи, т. е. на счетъ сильной свѣторазсѣивающей способности такихъ тѣлъ. Подъ именемъ этой послѣдней подразумевается нѣсколько различныхъ понятій, чисто эмпирическаго характера. Большою



частью за дисперсію вещества считаютъ отношеніе разности показателей преломленія даннаго тѣла, отнесенныхъ къ наиболѣе удаленнымъ другъ отъ друга лучамъ спектра, къ плотности его, но такіа величины оказываются находящимися въ очень неопредѣленныхъ отношеніяхъ къ химическому составу даннаго тѣла. Лучшіе результаты получилъ Брюль, взявъ за выраженіе свѣторазсѣивающей спо-

собности величину  $\left( \frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$ ,

гдѣ  $n_\alpha$  и  $n_\gamma$  показатели преломленія, отнесенные къ лучамъ  $\alpha$  и  $\gamma$  водорода,  $P$ —вѣсъ частицы и  $d$ —плотность даннаго тѣла. Эта величина, названная имъ молекулярной дисперсіей, находится въ опредѣленномъ отношеніи къ химическому составу веществъ и при томъ въ отношеніи совершенно того же порядка, какъ и частичное свѣтопреломленіе, различа только въ абсолютной величинѣ цифръ, вслѣдствіе чего оказывается, что опредѣлить вліяніе свѣторазсѣивающей способности или, иначе, дисперсіи вещества на его  $C$ . способн., этимъ путемъ невозможно. Примѣненіе дисперсіонныхъ формулъ также не приводитъ ни къ какому результату и остается такимъ образомъ отнестись замѣченные разности въ вычисленныхъ и опытныхъ величинахъ частичнаго преломленія сильно свѣторазсѣивающихъ веществъ не на счетъ вліянія дисперсіи, а на счетъ того вліянія, которое оказываетъ строеніе ихъ частицы. Мысль эта, впервые высказанная Гладстономъ и потомъ Назини, принята въ послѣднее время также и Брюлемъ и съ нею открывается новое поле для изслѣдованій въ этой области, которыя должны показать связь между  $C$ . способностью и не только уже съ составомъ, но и со строеніемъ частицы химическихъ соединений.

**Литература.** Канонниковъ, «Матеріалы по вопросу о вліяніи строенія на  $C$ . способность органическихъ соединений» (Каз., 1880); его же, «О  $C$ . способности химическихъ соединений» (Каз., 1884); Ostwald, «Lehrbuch d. allgemeinen Chemie» (т. 1, 2 изд. 1891, стр. 402). Въ указанныхъ источникахъ читатель найдетъ всю литературу вопроса до 1890 г. Изъ появившихся позднѣе работъ наибольшее значеніе имѣютъ Брюль, «Zeitschrift für physikalische Chemie» (т., 7, 1 и 140; 16, 193 и 497; 19, 373; 21, 385; 23, 577; 26, 47); Ландольтъ и Янгъ (ib., т. 10, 289); Янгъ и Меллеръ (ib., 13, 385); Назини (ib., т. 16, 242; 17, 539); Пулфрихъ (ib., 18, 294); Дайкенъ (Dijken, ib., 24, 81); Гладстонъ и Гиббертъ, «Journ. of the Chem. Soc.» (1895, 832) и «Proc. Roy. Soc.» (60, 140).

Н. И. Канонниковъ.

**Свѣторазсѣяніе** \*) (цвѣтное) или *дисперсія* (Dispersion, Farbenzerstreung)—разложеніе бѣлыхъ или вообще сложныхъ цвѣтныхъ лучей на болѣе простые въ слѣдующихъ явленіяхъ: 1) преломленіе въ прозрачныхъ тѣлахъ,

2) преломленіе въ тѣлахъ, поглощающихъ нѣкоторые лучи (аномальная дисперсія), 3) дифракціонный нормальный спектръ, 4) вращеніе (молекулярное и магнитное) плоскости поляризаціи (VII, 349), 5) расхожденіе оптическихъ лучей разныхъ цвѣтовъ въ двусосныхъ кристаллахъ.

1) *C. при преломленіи* (призматическая дисперсія) лучше всего можетъ быть наблюдаемо на спектрѣ, получаемомъ при прохожденіи бѣлыхъ лучей изъ щели чрезъ прозрачную призму съ преломляющимъ ребромъ, расположеннымъ параллельно щели. Такое разбрасываніе лучей, различающихся по періоду колебаній и по длинѣ волны (а физиологически—по цвѣту)—происходитъ отъ различія въ показателяхъ преломленія, т. е. отъ различія въ скоростяхъ распространенія разноцвѣтныхъ лучей въ одной и той же прозрачной средѣ. Такая зависимость скорости распространенія эфирныхъ колебаній различныхъ періодовъ отъ величины періода теоретически объясняется взаимнымъ вліяніемъ частицъ обыкновеннаго вещества и частицъ свѣтового эира. Существуютъ очень сложныя теоріи (Коши, Брю, Зельмейеръ, Гельмгольцъ), объясняющія явленія призматической дисперсіи съ достаточной подробностью. Призматическое  $C$ . представляетъ огромное значеніе для устройства оптическихъ чечевицъ и спектроскоповъ и характеризуется для каждого прозрачнаго тѣла нѣкоторыми постоянными величинами. Ограничиваясь видимыми лучами (въ солнечномъ спектрѣ между фраунгоферовыми линиями  $A$  [въ красной] и  $H$  [въ фіолетовой] части спектра), мы можемъ опредѣлить для призмы изъ даннаго прозрачнаго матеріала показателя преломленія лучей, соотвѣствующихъ опредѣленнымъ фраунгоферовымъ линиямъ солнечнаго спектра ( $X$ , стр. 710)  $A, C, D, F, H$ . Въ такомъ случаѣ характерными постоянными будутъ:

а) *Полное  $C$ .* т. е. разность между показателемъ преломленія фіолетовыхъ лучей  $n(H)$  и показателемъ преломленія красныхъ —  $n(A)$ , т. е.  $n(H) - n(A)$ —полное  $C$ .

б) *Свѣторазсѣивающая сила* (pouvoir dispersif) =  $\frac{n(H) - n(A)}{n(D) - 1}$ .

в) *Частное  $C$ .* или разности между  $n(H) - n(F)$ ,  $n(F) - n(D)$ ,  $n(D) - n(C)$ ,  $n(C) - n(A)$ .

г) *Относительное  $C$ .* —  $\Delta = \frac{n(F) - n(C)}{n(D) - 1}$

е) *Дисперсія призмы* въ min. отклоненія

$$\sin \frac{A}{2} \frac{dn}{d\lambda} \text{ гдѣ } d\lambda \text{ — небольшой}$$

уголъ между двумя близкими лучами, которыхъ показатели преломленія отличаются на  $dn$ , и  $A$ —преломляющій уголъ призмы. Мы приведемъ таблицу для нѣсколькихъ тѣлъ съ величинами среднего показателя преломленія (такъ называется теперь  $n(D)$ ), частнаго  $C$ . —  $n(F) - n(C)$  и относительнаго  $C$ .  $\Delta$ .

\*) Свѣторазсѣяніе этимологически то же, что—разсѣяніе свѣта, но послѣднимъ именемъ или д. ффузіей свѣта называется незеркальное отраженіе свѣта, какъ напр. матовыми поверхностями тѣлъ.