

2057
C.C.巴查诺夫

结构的 折光测定法

科学出版社

0641
3538

結構的折光測定法

C. C. 巴查諾夫 著

胡 宏 紋 等 譯

戴 安 邦 等 校

科 學 出 版 社

1963

С. С. БАЦАНОВ
СТРУКТУРНАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ
ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА 1959

內 容 簡 介

本书是苏联高等教育部批准作为高等学校参考用的教材。内容论述折射法对于化合物结构研究的应用。一般用于研究化合物结构的方法皆很复杂，对样品的质量要求也高，而折射法则是研究物质结构的较简便的方法。本书首先阐明这种方法的原理，其次叙述各种折射度的计算方法，最后讨论折射法在研究氢键、溶液性质、有机物、络合物和硅酸盐结构等方面的应用。

参加本书翻译工作的为胡宏纹、吕敬琚、沈静兰、陈天期、张华麟、秦子斌、秦关林、张思辉、沈斐凤、柳海澄、罗勤慧等，由沈斐凤、戴安邦校。

结构的折光测定法

С. С. 巴查诺夫 著
胡 宏 纹 等 译
戴 安 邦 等 校

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)
北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1962 年 9 月 第 一 版	书号：2590 字数：173,000
1963 年 11 月 第二次印刷	开本：850×1168 1/32
(京) 3,361—4,200	印张：6 5/8

定价：1.10 元

中文版序言

現代結構化學的成就有賴于X射綫、電子和中子的照相術、光學的和放射的光譜學以及各種磁化學方法在實驗中的廣泛應用。由此，成千上萬種分子和晶體的結構就得到闡明，因而有可能解決物質的性質和它們的結構之間的关系問題。

但是以上所述的方法對所研究樣品的質量有很高的要求。此外，上述方法本身就是很難的。其次，事實上這些方法中任何一種也不可能用來研究在所有狀態時或溶于不同介質中的化學物質。因此現在還有很多物質未加研究，而且它們的數量將隨着合成化學的成就愈來愈多。由此可見，探索能用于測定物質結構的新的物理方法是很必要的。折射法正是這種方法之一。

折射法应用于化學中已有多年的歷史，特別在有機化學中用于液體物質的物理化學分析和化學結構的測定。近年來折射法還常常用于結晶化學中以測定絡合物、硅酸鹽和煤的結構，并用來研究氫鍵以及原子間的相互影響。

折射法對於化學鍵本性的研究可給予很大幫助，因為分子的電子極化度在很大程度上取決于原子之間力的特性——倍數性、極性、雜化類型等。由于分子折射度容易測定，可以期望本書中所研究的方法將在現代理論化學中獲得廣泛的應用。

折射法在分析方面的應用已有很多文獻。然而，在結構化學方面的應用還很少論述。本書目的就是要填補這一空白。

巴查諾夫

1960年5月25日

目 录

中文版序言	v
第一章 折射度理論的历史	1
第一节 折射度概念的产生和发展	1
第二节 化学中折射度概念的应用	10
第二章 折射度的計算方法	13
第三节 原子折射度	13
第四节 键折射度	32
第五节 离子折射度	37
第六节 具有中間型键的原子折射度的計算	51
第七节 結晶物质的分子折射度	84
第八节 折射度与物質的結構和状态的关系	92
第三章 折射度的应用方法	101
第九节 氢键的研究	101
第十节 溶液的折射法	128
第十一节 硅酸盐結構式的測定	138
第十二节 有机物的研究	151
第十三节 絡合物結構的測定	161
第十四节 原子間距离的計算	167
第十五节 原子間相互影响的定量鉴定	173
結論	189
附录	191
参考文献	194
人名对照表	204

第一章 折射度理論的历史

关于折射度的理論还远未成熟。因此，只能有条件地叙述它的历史。本章討論折射度理論的产生，并簡略地分析这理論的基本原理。

第一节 折射度概念的产生和发展

在十八世紀初，牛頓(Newton)^[1]把“折射度”概念引入了科学，他在自己的著作“光学”中，首次提出物質的折射率和密度的关系方程式：

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \text{常数}.$$

这方程式是牛頓利用如图 1 所示的簡單几何图式而导出的。

光綫 S 投射在折射介質 MN 的表面上，光經折射后沿向量 AC 进行， AC 在数值上与折射后的光速成正比。按照平行四边形規則， AC 可分解为两个分向量：沿分界面进行的光 AB 和与分界面垂直的光 BC 。因为光 AB 在空气中进行，它的速度等于 1。按照牛頓的概念，

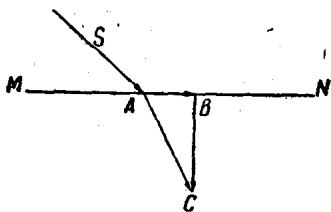


图 1. 牛頓公式的推导

$$n = \frac{\text{光在物質中的速度}}{\text{光在空气中的速度}}$$

于是就得出：向量 AC 的数值等于折射率 n 。

根据牛頓的意見，光在 BC 方向的运动决定于折射本領(英語为 refractive power, 俄文“рефракция”，——“折射度”一詞即由此而来)；折射本領 F 与向量 BC 数值的平方成正比，即

$$n^2 - 1 = \text{常数} \cdot F.$$

因为物质的密度愈大, 折射本领也愈大, 所以

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \text{常数} = r_1.$$

式中 d 是物质密度, r_1 是牛顿折射度。

牛顿曾以很多例子证实了自己的方程式, 这些例子中, 有的物质密度相差几千倍, 而折射度则保持不变, 其准确度在一个数量级内(平均误差34%)。引自牛顿文章^[1]的表1可说明这一情况。

表1. 牛 顿 折 射 度

折 射 物 体	折 射 率	物 体 密 度	折 射 度
假黄玉	1.64	4.27	0.3979
空气	1.00003	0.0012	0.5208
锦玻璃	1.9	5.28	0.4864
透明石膏	1.488	2.252	0.5386
水晶	1.56	2.65	0.5450
普通玻璃	1.55	2.58	0.5436
冰洲石	1.67	2.52	0.6536
岩盐	1.545	2.143	0.6477
明矾	1.458	1.714	0.6570
硼砂	1.467	1.714	0.6716
硝石	1.52	1.9	0.7079
铁矾	1.151	1.715	0.7551
浓硫酸	1.43	1.43	0.6124
雨水	1.336	1.0	0.7845
阿拉伯树脂	1.476	1.375	0.8574
酒精	1.37	0.866	1.0121
樟脑	1.5	0.996	1.2551
橄榄油	1.467	0.913	1.2607
亚麻油	1.48	0.932	1.2819
松节油	1.47	0.874	1.3222
琥珀	1.56	1.04	1.3654
金刚石	2.44	3.4	1.4556

牛顿公式长期未为人所注意, 因为一种对于各种具体物质来说大体恒定的特性不能引起对物质作一般研究的物理学家的兴

趣。又由于牛頓公式和物質組成沒有直接联系，化学家对它也不感兴趣。一直到拉普拉斯 (Laplace)^[2] 从射流理論經严格分析导出了同一公式，从而作出当温度和压力改变时折射度 (r_1) 保持不变的假設之后，大家才对这一公式发生兴趣。拉普拉斯的假設，使得研究工作者可以从折射度按照已知物質的密度算出折射率来。在不同热力学的条件下，也可作相反的計算。

比奧 (Biot) 和阿拉戈 (Arago)^[3,4] 用大量的有关气体的实验資料証实了牛頓-拉普拉斯公式的正确性，并发现混合物的折射度是由其組分的折射度相加而得出：

$$r_{AB} \cdot 100 = r_A \cdot x + r_B \cdot (100 - x).$$

式中 r_A 是物質 A 的折射度， r_B 是物質 B 的折射度， r_{AB} 是混合物的折射度， x 是物質 A 的百分組成。

稍后，阿拉戈和普蒂 (Petit)^[5] 提出另一通式： $r = \frac{n^x - 1}{d}$ ，式中 x 是較小的整数。气体的 r ，也象 r_1 那样是恆定的。因为气体的折射率接近 1， $n - 1$ ， $n^2 - 1$ ， $n^3 - 1$ ，……各式应彼此相当，因此，同样地可以应用。

自光的微粒理論推翻后，式 $n^2 - 1$ ，象“折射度”（折射本領）这名词一样，失去了原有的意义。但大家仍旧应用这公式，因为它已被实验所証实。有趣的是，导出牛頓公式的原理似乎与近代理論矛盾。（牛頓认为

$$n = \frac{\text{光在物質中的速度}}{\text{光在空气中的速度}};$$

按照近代理論

$$n = \frac{\text{光在空气中的速度}}{\text{光在物質中的速度}}.)$$

但牛頓公式不仅为实验所証实，而且在它以后提出的公式都包括它的主要部分。原因是，牛頓对折射率的見解与近代的見解实际上沒有区别，因为在牛頓理論中所引用的是質点速度 (v)，而在波动理論中是相速度 (u)，这两种速度有下列关系：

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{u_1}{u_2} \quad [6]$$

因此,牛頓公式就和光的波动理論^[7,8]一致起来。

以后,精确的實驗証明^[9-11]: r_1 在温度变化时并不是始終不变的,而且,在實質上可能是随聚集状态而变的。正是这种情况引起了修改折射度公式的嘗試。

在 1853 年,比尔(Beer)^[12]假定:对于气体来說,当热力学条件变化时,公式 $r_2 = \frac{n-1}{d}$ 将比 r_1 更恆定些。十年后,格萊斯頓(Gladstone)和代尔(Dale)^[13]从液体方面得出了同样的結論。在这篇以及以后发表的論文中^[13,14],作者明确地指出:当温度、聚集状态改变时,当与其他液体混合、溶解时,甚至当在一定范围内发生化合作用时, r_2 都很少改变。

引自格萊斯頓和代尔論文的例子列于表 2 中。

表 2. 折射度对温度的依賴关系

物 质	温 度	r_1	r_2
CS ₂	11.0	1.4782	0.5930
	22.5	1.4714	0.5923
	36.5	1.4599	0.5916
最大 偏 差		0.0183	0.0014
H ₂ O	1.0	0.7495	0.3300
	15.5	0.7497	0.3300
	27.5	0.7492	0.3300
	48	0.7486	0.3295
最大 偏 差		0.0011	0.0005

由表 2 可看出,比尔-格萊斯頓-代尔公式比牛頓-拉普拉斯公式恆定得多。兰多尔特(Landolt)^[15]的大量研究工作証明了格萊斯頓和代尔公式用于液体是正确的,而且肯定:当气体温度变化时, r_2 数值具有高度的恆定性。兰多尔特的結論是:折射度可能是具有一定化学組成的物質的属性,而与这物質存在的条件无关。

稍后,薩特兰德(Sutherland)^[16]用非常簡單的推断,从理論上論証了格萊斯頓-代尔公式。大家知道,光在物質中的速度(v)小

于在真空中的速度 (c)。光在物質中行經单位路程比在真空中延
迟了 $\Delta T = \frac{1}{v} - \frac{1}{c}$ 。显然, 这种延迟将与物質的密度成正比:

$\Delta T = k \cdot d$ 。在等式两边各乘以 C , 則得 $\frac{c}{v} - 1 = k \cdot c \cdot d$, 如
換成折射率, 則得 $\frac{n-1}{d} = r_2$ 。

1880 年, 洛伦次 (Lorentz)^[17] 根据电磁理論, 而洛伦茲 (Lorenz)^[18] 根据光的传播理論 (这理論在相当程度上是麦克斯韦理論的先驅) 导出了下列方程式:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{常数}.$$

这方程式可用下列方式簡略地由电磁理論导得。放置一电介
質于电場中, 在电場影响下, 电介質的质点中将产生感生偶极。这
偶极的偶极矩 μ 与作用于該质点的电場强度 E_1 成正比: $\mu = \alpha E_1$,
这里的 α 为质点的极化率。电介質的极化度 P 是一向量, 其大小
等于电介質单位体积的电矩。假定 N 为单位体积中质点的数目,
則 $P = N\mu = NaE_1$ 。按照麦克斯韦理論, 电介質中质点内部的电
場 E_1 和外部电場 E 間有这样的关系: $E_1 = E + \frac{4}{3}\pi P$ 。由此可

写出 $P = Na \left(E + \frac{4}{3}\pi P \right)$ 。电介質内部的电場不仅可用电場强
度的向量 E 来表征, 而且也可用靜电感应的向量 D 来表征。 D 的
数值比电場强度大 ϵ (介电常数) 倍: $D = \epsilon E$ 。按照麦克斯韦的看
法, 感应也和极化度有关: $D = E + 4\pi P$ 。由此得出 $\epsilon E = E +$
 $+ 4\pi P$, 而 $P = \frac{E(\epsilon - 1)}{4\pi}$ 。将此式代入上述 P 与 E 的关系式中,

則得, $\frac{E(\epsilon - 1)}{4\pi} = Na \left[E + \frac{4}{3}\pi \frac{E(\epsilon - 1)}{4\pi} \right]$ 。化簡后得 $\frac{\epsilon - 1}{4\pi} =$
 $= Na \frac{\epsilon + 2}{3}$, 最后的形式为 $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3}\pi Na$, 即克劳修斯-莫

索蒂 (Clausius-Mosotti) 方程式。如果根据麦克斯韦定律, 用 $\lambda = \infty$
时的折射率的平方代替介电常数, 則上式轉化为洛伦次-洛伦茲方

程式： $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$ 。由于 N 和密度成正比，上式又可改写成

这样的形式： $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r_3$ ，这里的 r_3 为比折射度。因此，按照这个结论，可对波长为无穷大的传播于各向同性介质中的光，算出洛伦兹折射度。

由于下述情况，必须用外推法计算 $\lambda = \infty$ 时的折射率。当测定中所用光的波长变化时，折射率和介电“常数”也发生变化（色散现象）。因此，只有在两者的数值是在同一条件下测定时，才能把介电常数和折射率的平方看作是相等的。既然介电常数是在很长的波（无线电波）中测定的，而折射率是在很短的波（波长在 10^{-5} 厘米的数量级）中测定的，所以，必须以外推法推算成比原来波长大百万倍的光的折射率，或者用数学术语来说，把折射率外推到波长为无穷大处。

有时，可按在黄光中测出的折射率（ n_D ）来计算洛伦次-洛伦兹折射度。这样算出的数值一般和 r_∞ 只相差百分之几，也就是说，在大多数情况下没有重大偏差。这是由于大多数物质的介电常数和 n_D 数值的平方很接近。例如，氢， $n_D = 1.000139$ ， $\sqrt{\epsilon} = 1.000132$ ；氮， $n_D = 1.000035$ ， $\sqrt{\epsilon} = 1.000037$ ；苯， $n_D = 1.501$ ， $\sqrt{\epsilon} = 1.511$ 等等。但是对水来说， $n_D^2 = 1.75$ ，而 $\epsilon = 81$ ，这就是说，在这个例子中，按照 n_D 算出的折射度与根据克劳修斯-莫索蒂方程式算出的极化度不相符合。一般说， n^2 和 ϵ 的差别决定于原子的极化度。

洛伦次和洛伦兹的巨大贡献是在于他们揭露了折射度概念的物理意义——折射度是电子极化率的度量。正是这一点为折射度理论奠定了牢固的基础。不久，由精确的实验指出：洛伦次-洛伦兹公式（当热力学条件变化时）一般比牛顿公式和格莱斯顿-代尔公式要恒定得多。

表 3 列出了在不同压力下测得的空气的折射率和密度的数据，以及根据牛顿公式（ r_1 ），格莱斯顿-代尔公式（ r_2 ）和洛伦次-洛

表 3. 气体折射度与其密度的关系

密 度	折 射 率	$r_1 \cdot 10^7$	$2r_2 \cdot 10^7$	$3r_3 \cdot 10^7$
1	1.00029	5800	5800	5859
14.8	1.00434	5877	5864	5841
42.1	1.0124	5927	5890	5877
69.2	1.0204	5956	5896	5883
96.2	1.0284	5988	5904	5883
122.9	1.0363	6015	5908	5868
149.5	1.0442	6044	5912	5868
176.3	1.0520	6052	5900	5859

平均值士平均誤差

5957 $\pm$ 70

5877 $\pm$ 34

5867 $\pm$ 11

伦兹公式(r_3)计算出来的相应折射度。

由表 3 可以看出,用洛伦次-洛伦兹公式所算出的常数的相对偏差比用格莱斯頓-代尔公式的偏差小一半,而只有牛頓-拉普拉斯公式的偏差的六分之一。

洛伦次-洛伦兹公式已成了公认的公式,虽然它还不是理想的公式——洛伦兹的折射度随着温度升高而增大(平均每度增加 0.01%)。

自从洛伦次-洛伦兹公式出现以后,創立新的折射度理論的尝试并没有停止。例如,1883 年,約斯特 (Johst)^[19] 研究苯胺和酒精的混合物时发现,不論是格莱斯頓-代尔公式,还是洛伦次-洛伦兹公式,用来计算混合物的折射度时所得数值都偏低。为了避免这种偏差,他建議以 $\sqrt{n}$ 代替这些公式中的 n ,这样就得出公式 $r_4 = \frac{\sqrt{n} - 1}{d}$ 和 $r_5 = \frac{n - 1}{n + 2} \cdot \frac{1}{d}$ 。但这两公式仅有的实验根据是五个不同的酒精与苯胺混合物的数据,所以約斯特的公式在科学中完全没有生根。

1887 年,凱特列尔 (Ketteler)^[20] 提出对洛伦次-洛伦兹公式作某些修改,并建議按下列方程式计算折射度: $r_6 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \cdot \frac{1}{d}$,式中 x 要在各具体場合下由实验找出。这样固然可使理論上的计算和实验結果的一致达到任意的准确度,但这公式的实用价值并不

大,因为,无法預先知道 x 值。在这里有趣的是大量的实验数据^[21,22] 表明 x 的平均值正好是洛伦兹数——2。

艾德华兹 (Edwards)^[23] 于 1894 年提出一个新的折射度公式。他的论点很简单。使绝对折射率等于真空中的光速和物质中的光速之比: $n = \frac{c}{v}$ 。光在物质中的速度比在真空中的速度的减低等

于差数 $c - v = a$, 代入上式, 得 $\frac{c}{n} = c - a$ 。等式两边各乘以 n , 得 $nc - na = c$, 或 $a = \frac{(n-1)c}{n}$ 。若 a 与单位体积中物质的量成正比, 则对于单位物质得出 $a_1 = \frac{(n-1)c}{nd}$, 又因 $c = \text{常数}$,

所以 $r_1 = \frac{n-1}{nd}$ 。作者在一系列有机物质中检验了这公式。结果证明, 当物质遵循混合定律互相替换时, r_1 是十分恒定的, 但当聚集状态改变时, r_1 就发生根本变化。将此公式与格莱斯頓-代尔公式和洛伦次-洛伦兹公式相比较时就可看出, 这公式并不比其它的有任何优越性, 所以在物理学中没有得到多大应用。

将艾德华兹公式的结论与牛頓和格莱斯頓-代尔公式的结论相比较时, 即可看出它们之間有許多共同点; 总的差别在于: 牛頓认为物质中光速的平方与真空中光速的平方之差与密度成正比, 即 $v^2 - c^2 = \text{常数} \cdot d$; 艾德华兹则认为二者一次方之差和密度成正比: $c - v = \text{常数} \cdot d$; 而格莱斯頓-代尔方程式的结论是二者倒数之差 (时间的延迟) 和密度成正比: $\frac{1}{v} - \frac{1}{c} = \text{常数} \cdot d$ 。显然, 还可以提出其他比例的关系式, 而使公式的多样性无限地增加。这种任意性表明了折射度公式由现象而得出结论的缺点。

上列情况在某种程度上是由于仅根据实验来选择适合某种特殊要求的折射度公式。由于 $r_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ 随温度升高而增大, 而 $r_2 = \frac{n^2 - 1}{n + 1} \cdot \frac{1}{d}$ 则随温度升高而减小, 为了使得当温度变化时折射度保持不变, 許多作者曾尝试将公式中的分母加以改变。

例如采金尼 (Zecchini)^[24] 和艾克曼 (Eykmann)^[25] 于 1895 年曾分別提出新的折射度公式: $r_8 = \frac{n^2 - 1}{n^3 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ 和 $r_9 = \frac{n^2 - 1}{n_s + 0.4} \cdot \frac{1}{d}$ 。后一公式应用于有机液体是非常成功的, 当温度变化时, r_9 实际上不变。

1926 年, 李希坦內凱尔 (Lichtenecker)^[26] 曾提出折射度的对数公式, $r_{10} = \frac{\log n}{d}$, 利用此式可以很准确地計算液体混合物的折射度。但是, 当压力变化时, 李希坦內凱尔折射度不能保持不变, 所以这公式不能表征出确定的化合物。李希坦內凱尔公式是两个变量——化学組成和热力学条件的函数。由于这个原因, 这公式沒有很大的实用价值。

同年, 麦克多納德 (Macdonald)^[27] 根据电动力学, 从数学上导出了折射度公式 $r_{11} = \frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{1}{d} = \text{常数}$, 但是他沒有将这公式和分子极化率联系起来。从实用观点看, 麦克多納德的公式和洛伦次-洛伦茲^[28] 公式相比較, 并沒有任何优越性。

最近, 阿仑 (Allen)^[29] 认为結晶物質的折射能力与其光性指示体的体积成正比, 他提出了新的折射度公式 $r_{12} = \frac{n_g \cdot n_m \cdot n_p}{d}$ 。他应用这公式来研究多晶型的各种变体, 发现在大多数情况下, 新公式胜过經典公式。应用于其它方面也不比經典公式差或只稍差一些。新的常数也具有加和性質。

学者們不断地嘗試建立新的折射度公式。这說明要得到在各种条件任意变更时保持不变的通用参数是不可能的事情。洛伦次-洛伦茲公式的严格理論推論 (近代分子学說导向同样的結果^[30]) 保証了它与所有其它公式比較时具有絕對优势——至今学者們仍应用着这个公式。同时, 現在有些特殊領域中也成功地应用着牛頓公式 (参看例子,^[31-33])、格萊斯頓-代尔公式^[34-35] 和艾克曼公式^[37-39]。

总之, 牛頓-拉普拉斯公式、格萊斯頓-代尔公式和洛伦次-洛伦茲公式是折射度理論发展的主要阶段。所有这三个公式只是分

母互有差別:

$$r_1 = \frac{n^2 - 1}{1} \cdot \frac{1}{d}, \quad r_2 = \frac{n^2 - 1}{n + 1} \cdot \frac{1}{d} \quad \text{和} \quad r_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

这种情况使这三个公式对于气体是一致的, 因为气体的折射率接近于 1, 因此, 这三个不同公式只是常数的因数有所差别:

$$r_1 = 2r_2 = 3r_3.$$

在液体和固体情况下, 这些折射度公式的主要差别才显示出来; 而液体和固体正好是实验化学家研究得最多、最重要的对象。

第二节 化学中折射度概念的应用

到十九世纪末, 折射度概念的发展基本上告一段落。到这个时期, 在化学物质的折射率和密度方面已经积累了丰富的实验资料。由于在上一世纪时, 特别是在上一世纪的前半期, 还没有普遍的测定固体折射常数的快速方法, 所以只有液体化合物方面的实验资料最完全。有机物质在常温常压下大都是液体, 因此, 折射度理论最初主要是在有机化学的领域中发展起来的。

由有机化学领域中所积累的事实得到结论: 在许多同系列的化合物中, 折射度随分子量的增高而增加, 而且, 相邻同系物间折射度之差随着系列的发展而减小。由此, 必然得到这样的结论: 物质的折射能力与其组成有关。但是停留在折射度公式的范围内是不可能建立物质的折射能力与其组成间的依赖关系的。

1856 年, 貝托萊 (Berthelot)^[10] 在当时的情况中找到了出路, 他建议把折射度 (r_1) 乘以分子量, 并把这样得出的特性值称为分子折射度, R_1 :

$$R_1 = M \frac{n^2 - 1}{d}.$$

貝托萊的分子折射度是和化合物的组成直接有关的。如同系物来说, R_1 的数值随亚甲基的数目而成比例地增大, 大约每一个 CH_2 -基增加 18 个单位。貝托萊的建议*在折射度理论发展

* 帕丁頓 (Partington)^[40] 指出, 赫爾謝爾 (Herschel) 于 1830 年曾作过类似的建議, 但未被注意。

中起了非常重要的作用：它使得折射度在化学中的应用成了可能，从而奠定了一种研究化学物质的新方法——折射法的基础。

当时已经知道应用在黄光中测得的折射率不能由牛顿公式得出严格恒定的数值。于是希劳夫 (Schrauf)^[8] 建议，分子折射度应该是由 $\lambda = \infty$ 的折射率计算出的折射度乘以分子量，即

$$R_1 = M \frac{n_\infty^2 - 1}{d}$$

兰多尔特^[15] 提出了类似于格兰斯顿-代尔公式的分子折射度公式：

$$R_2 = M \frac{n - 1}{d}$$

并且指出了随着有机化合物分子的增大，每增加一个 CH_2 -基， R_2 就增加 7.60 厘米³。

当分子每增加一个相同的原子团时，折射度的增长是一个常数。这一事实引起了化合物中每种原子具有一定的折射度值的想法。许多学者作了这一类计算，结果表明：碳原子的折射度平均等于 5.0 厘米³，氢原子——1.3 厘米³，氧原子——3.0 厘米³（用格莱斯顿-代尔公式计算）。看来，单质也近似地具有这样的数值：金刚石——4.85 厘米³，氢（气态的）——1.54 厘米³，氧（气态的）——3.04 厘米³。

元素处在单质形态和与其他元素相结合时，折射度数值近乎一致。这个事实使兰多尔特^[15] 得出下列法则：化合物的折射度是其组成元素折射度之和。这个法则一般说来是不正确的，但在折射法发展过程中，在一定阶段上曾产生推进作用——它指出了计算分子折射度的方法并引起了学者们对于元素折射度的注意。

俄国科学家卡诺尼科夫 (Канонников)^[41, 42] 进行了大量的研究工作，由研究的结果得出了周期表中第一族和第二族全部元素的折射度。但他的工作不仅在国外未有人注意，甚至在本国也被遗忘了。卡诺尼科夫发现“在每一纵行中，元素的折射度随着原子量的增加而增加”。二十五年后，凯斯伯生 (Cuthbertson)^[43] 确立了表征这一规律的定量关系：同族元素的折射度按 1:4:6:10 的比例增

长;例如,

$$R_{\text{Ne}}:R_{\text{Ar}}:R_{\text{Kr}}:R_{\text{Xe}} = 0.95:4.00:6.04:9.90.$$

虽然,卡諾尼科夫发现这一法则比凱斯伯生早得多(凱斯伯生在自己的文章^[43]中就引証到卡諾尼科夫),但在国外的文献中却将建立折射度对原子量的依赖关系的优先权归之于凱斯伯生。无疑地,这一依赖关系应当命名为卡諾尼科夫法则。

最初应用兰多尔特法则时就已明确:这法则仅在不同的元素間具有大致相等的亲和力时才是正确的。在个别情况下,这种亲和力可等于零,这时兰多尔特法则就变得与比奥和阿拉戈的混合定律相类似了。实际上,不久就发现了兰多尔特法则的偏差。例如,格萊斯頓^[44]发现:在芳香族化合物中,实验测出的折射度大于按照兰多尔特法则算出来的数值,而且,加和性的误差随着物质的不飽和性而增大(例如,对于苯来说差值是6厘米³,对于萘是14厘米³,对于蒽是17厘米³)。根据这一点,布留尔(Brühl)^[45]提出下列假定:“当相邻两个碳原子間形成双键时,分子的折光(巴查諾夫的折射度)也就增加(每一个双键增加两个单位)”。卡諾尼科夫以許多例子,从实验上証实了布留尔的假定,并把它推广到二烯类的碳氢化合物中,因此,用卡諾尼科夫的话来说:“格萊斯頓的观察在这一計算方面,的确,很大部分是失去了意义,但整个系统的观察在精确度方面还保留着很大希望”^[46,47]。

卡諾尼科夫最先提出了在无机化学中应用折射度来解决结构問題的方法。他认为折射法“在研究结构时具有很大重要性,因为它能不破坏化合物的质点,而作出关于化合物结构的結論”^[48]。卡諾尼科夫应用折射法檢驗和改正了許多有机和无机化合物的结构式^[42]。卡諾尼科夫结构式的正确性可能还需要討論,但重要的在于卡諾尼科夫是应用折射度于解决化学结构問題的先鋒,并且他正确地提出了光学研究法的效能:“仅仅在一些光学性质的基础上来确定物质的结构,至少在目前来说,是过分大胆的。但是,我相信在将来,当这些方法确立并发展后,就不能不用这些方法来确定物质的结构”^[46]。