

Успехи нашего знания в области строения кристаллов.

Г. В. Вульф.

1. Кристаллы и рентгеновы лучи. — 2. Кристаллы и пространственная решетка. — 3. Опыт Лауэ. — 4. „Отражение“ рентгеновских лучей. — 5. Спект ометр У. Х. Брагга. — 6. „Монохроматические“ рентгеновы трубки. — 7. Строение хлористого натрия. — 8. Определение длины волн. — 9. Ионы, как структурные единицы. — 10. Спектрометрическое определение строения. — 11. Способ Дебая-Шеррера (способ порошков). — 12. Способ рентгенограмм Лауэ. — 13. Разбор некоторых изученных структур. — 14. Общие критерии для установления структуры. — 15. Силы, действующие между элементами структуры. — 16. Заключение.

1. Кристаллы и рентгеновы лучи. Мы уже давно имели ясное представление о возможном строении кристаллов и знали, что, хотя правила, по которым могут быть расположены в кристалле его структурные элементы, и многочисленны, но что их строго определенное число—230. Правила эти были нам в точности известны и их вывод составил особую главу кристаллографии — теорию строения кристаллов. Нам, однако, недоставало одной, но весьма существенной вещи — мы не имели средств точно определить, по какому именно из всех этих правил построен каждый данный кристалл, и мы принуждены были оставаться в области одних лишь догадок. Такое средство мы получили лишь в явлениях, наблюдающихся при прохождении пучка рентгеновских лучей через кристаллы, в явлениях дифракции рентгеновского света, открытых в 1912 году М. Лауэ с его сотрудниками — Фридрихом и Книппингом. Здесь кристаллография пришла на помощь физике, помогла уяснить природу рентгеновских лучей, переставших с этого момента быть X-лучами, и, воспользовавшись этими успехами, физика сама сделала колоссальный шаг вперед, применив полученное нами знание к экспериментальному определению строения кристаллов. Кристаллография привела физику к спектральному анализу рентгеновских лучей, к расширению нашего знания в области изучения электромагнитных волн; физика дала кристаллографии возможность проникнуть в расположение атомов в твердом веществе и уяснить природу сил, удерживающих в кристалле атомы в удивительном порядке.

2. Кристалл и пространственная решетка. Пространственная решетка есть бесконечная геометрическая фигура, состоящая из бесконечного числа точек—вершин бесконечного числа одинаковых параллелепипедов, сложенных без промежутков так, что каждый параллелепипед составляет как бы продолжение соседних с ним параллелепипедов. Точки, как элементы решетки, называются узлами. Через узлы решетки можно провести по различным направлениям системы параллельных прямых рядов, усеянных узлами через равные промежутки, и системы равно состоящих параллельных плоскостей—сеток, тоже различного направления, при чем в сетках узлы располагаются по вершинам параллелограммов. Пространственная решетка содержит в себе все геометрические свойства кристалла, поскольку кристалл определяется относительным направлением своих ребер и граней, а не протяжением тех и других. Это не гипотеза, а закон природы, факт, могущий служить предметом простой лекционной демонстрации: взаимное направление ребер и граней кристалла одного и того же вещества таково, как и взаимное направление рядов и сеток одной и той же решетки. При этом в решетке, выражающей геометрические свойства кристалла, не важны абсолютные расстояния ее узлов—эти расстояния могут быть изменяемы в каком угодно отношении, общем для рядов различного направления.

Гипотезой, хотя и в высшей степени вероятной, является утверждение, что структурные материальные элементы кристалла — атомы или молекулы — располагаются в кристалле по узлам пространственной решетки. Правильность ограничений кристалла может происходить лишь от правильности его строения, и прерывный геометрический образ пространственной решетки, определяющий законы внешних ограничений кристалла, как нельзя проще может выразить и законы его внутреннего строения. Эта гипотеза была одной из двух гипотез, легших в основание опыта Лауэ. Другая гипотеза заключалась в предположении, что рентгеновский свет состоит из электромагнитных волн, длина которых соизмерима с междучастичными расстояниями.

3. Опыты Лауэ. Исходя из этих двух гипотез, Лауэ и пришел к открытию явления, названного им диффракцией рентгеновских лучей. Построенный из правильно расположенных структурных единиц кристалл он принял за диффракционную решетку трех измерений, пропустил через нее пучок параллельных рентгеновских лучей, выделенный из излучения рентгеновской трубки последовательным рядом узких отверстий в свинцовых экранах, и поместил фотографическую пластинку в пространстве за кристаллом, где предвиделся результат интерференции рассеянных лучей. Как известно, его сотрудники, Фридрих и Книппинг, после продолжительной выдержки обнаружили на пластинке ряд пятен, оказавшийся следами ряда практически параллельных пучков лучей, на которые разложился первичный

пучок при прохождении своем через кристалл. Места пятен на фотографической пластинке в общем согласовались с вычислением.

В опыте Лауэ дифракцию надо себе представлять следующим образом: известно, что, падая на вещество, рентгеновские лучи вызывают в нем т. н. вторичные лучи, при чем электроны атомов вещества приходят в колебание. Атомы обращаются в источники рентгеновского излучения, и испускаемые ими волны интерферируют в окружающем пространстве, разбивая его на светлые и темные промежутки. Зная расположение источников света и длину волны испускаемого ими света, нетрудно вычислить относительное расположение участков обоого рода, так что в опыте Лауэ мы имеем зависимость между тремя родами величин: величинами, определяющими расположение источников, длиной волны и относительными направлениями рассеянных пучков лучей. Непосредственному определению подлежат лишь последние. Конечною целью опыта Лауэ было определение длины волны рентгеновского света, а потому он должен был принять известным расположение атомов в кристалле цинковой обманки, служившем ему для опытов. Однакоже, как было сказано выше, определить с точностью строение кристаллов прежним способом было невозможно, оно было определено Лауэ не вполне правильно, а потому и определение длины волны им было сделано не точно. Кроме того, он пользовался при своих опытах трубкой, дающей большое количество „белого“ излучения с непрерывным спектром, что тоже вносило неопределенность в значение вычисленной длины волны. Разобраться во всем этом выпало на долю последующих исследований.

4. „Отражение“ рентгеновских лучей. Одновременно и независимо друг от друга У. Л. Брагг (сын), Терада и автор пришли к выводу, что распределение пучков лучей, рассеянных кристаллом, таково, как если бы эти пучки происходили от отражения первичного пучка на сетках решетки кристалла (на его атомных плоскостях). Имея в своей основе интерференцию, это отражение отличается избирательностью: атомные плоскости кристалла, наложенные в расстояниях d друг от друга, отражают из пучка лучей, падающих на них под углом θ (считая от плоскости падения), лишь волны, длина которых λ удовлетворяет зависимости.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \dots\dots (1)$$

где n —целое число. Таким образом, если падающий пучок „белый“, то под данным углом θ отражается лишь определенный гармонический ряд волн; если же он однороден, „монохроматичен“, т.-е. λ имеет одну определенную величину, то отражение может произойти только под определенным рядом углом θ отвечающих ряду значений n . В последнем случае говорят об отражениях или спектрах различных порядков, соответственно значениям n .

Так как величина d меняется в кристаллах с направлением, то в соответствии с этим меняются и условия отражения в зависимости от положения отражающих граней и атомных плоскостей в кристалле.

У. Л. Брагг вывел эти законы из рассмотрения рентгенограмм Лауэ. Автор вывел их, как из рентгенограмм, так и из формул Лауэ, раскрыв их кристаллографический смысл. Терада получил следы рассеянных кристаллом пучков лучей не на фотографической пластинке, а на флуоресцирующем экране, и мог убедиться, что при вращении кристалла светлые пятна на экране перемещаются так, как если бы они были „зайчиками“ отраженных лучей.

Нетрудно оценить громадное значение такой простоты законов рассеяния кристаллом рентгеновских лучей для целей формальной кристаллографии, пользующейся отражением светлого луча на гранях кристалла для измерения углов между его гранями. Применяя рентгеновские лучи, мы не нуждаемся во внешних ограничениях кристалла, так как эти лучи отражаются на атомных плоскостях внутри кристалла совершенно так же, как световые лучи на внешних его гранях. Этим обстоятельством воспользовался для определения кристаллов Конак во Франции. В России независимо и одновременно был построен К. В. Васильевым, по идее автора, универсальный гониометр теодолитного типа, позволяющий пользоваться для измерения кристаллов как видимыми, так и рентгеновскими лучами. Кроме того, в России Н. Е. Успенский построил простой прибор для непосредственного наблюдения „зайчиков“ на флуоресцирующем экране.

Простая теория, данная автором, позволяет дать объяснение одному явлению, замеченному впервые Н. Е. Успенским при совместной его работе с автором, и затем описанному Фридрихом. Это явление состоит в светлых полосках, проходящих через пятна рентгенограмм. Автор показал, что эти полоски совпадают со следами светлых конусов, по которым рентгеновские лучи рассеиваются рядами атомов в кристалле. Отвечая диффракционным спектрам нулевого порядка, эти полосы обязательно проходят через след первичного пучка на экране или на фотографической пластинке и через пятна рентгенограммы.

5. Измерение угла отражения. Спектрометр У. Х. Брагга (отца).

Зная расстояние следа отраженного луча на фотограмме от следа центрального луча и расстояние фотограммы от кристалла, можно определить угол θ для каждого отраженного луча.

У. Х. Брагг предложил для измерения угла отражения пользоваться ионизационной камерой и построил прибор, названный им спектрометром для рентгеновских лучей. Коллиматор этого спектрометра состоит из последовательного ряда щелей в свинцовых пластинках, а зрительная труба заменена ионизационной камерой. Со

стороны оси прибора камера закрыта свинцовой пластинкой с щелевидным отверстием, закрытым алюминиевым листочком. Стенки камеры заряжаются до потенциала около 200 вольт, тогда как внутренний электрод, соединенный с золотым листочком чувствительного электроскопа, при начале опыта держится на потенциале земли. Входящие в камеру рентгеновские лучи изменяют потенциал листочка, и степень отклонения листочка измеряется яркость лучей. На столик прибора помещается кристалл так, чтобы через его испытуемую грань проходила ось вращения прибора. На лимбе прибора отсчитываются углы поворота как кристалла, так и ионизационной камеры.

6. „Монохроматические“ рентгеновские трубки. Помощью своего спектрометра У. Х. Брагг доказал, что так наз. характеристические рентгеновские лучи, испускаемые антикатадами трубок, состоят из ряда ярких спектральных линий, вызывающих в ионизационной камере спектрометра особо сильную ионизацию. Наличие такой совершенно определенной по своей длине яркой волны в падающем на кристалл пучке вносит большую определенность в пользование вышеприведенной формулой, позволяя сравнивать между собою различные толщины атомных слоев даже в том случае, если для нас остается неизвестной абсолютная длина волны употребляемого монохроматического рентгеновского света, а если бы мы сумели измерить и абсолютную длину волны, то мы получили-бы средство определить упомянутые толщины в абсолютной мере. Отсюда явствует большое значение так наз. монохроматических рентгеновых трубок для определения строения кристаллов. В таких трубках антикатод делается из палладия, родия, серебра или меди. В особенности оказалась удобной по длине волны своего характеристического излучения, принадлежащего к серии K , медь, но трубку с медным антикатодом надо во все время опыта держать под действием воздушного насоса. Снабдив такую медную трубку окошечком из тонкого никелевого листочка, можно из яркого дублета совершенно поглотить более слабую линию, и тогда вышедшее из трубки излучение будет вполне монохроматично.

7. Строение хлористого натрия. Первыми кристаллами, выбранными для определения строения, были хлористый натрий (поваренная или каменная соль) и ему родственные хлористый, бромистый и иодистый калий, кристаллизующиеся в кубах. Исследуя отражение на главных гранях куба, октаэдра и додекаэдра, У. Х. Брагг и У. Л. Брагг нашли, что для всех этих веществ, за исключением хлористого калия, синусы углов отражения первого порядка на кубе, додекаэдре и октаэдре стоят в отношении:

$$1:\sqrt{2}:\frac{1}{2}\sqrt{3},$$

что указывает на то, что структурные элементы в этих кристаллах расположены по кубу с центрированными гранями, т.-е. по вершинам

куба и в центре его граней. Такой куб представляет из себя один из параллелепипедов решетки этих кристаллов. Заметим, что такая решетка представляет в сущности совокупность четырех решеток кубического типа, вложенных друг в друга. Хлористый калий обнаруживает другое отношение синусов, равное

$$1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$$

характерное для решетки с простыми кубическими ячейками и является как бы исключением из общего рода. Это противоречие устраняется, и явления интерференции в кристаллах этого рода вполне объясняются, если допустить, что структурными единицами являются не частицы, а атомы. Расположив атомы натрия и атомы хлора по двум отдельным решеткам с ячейками в виде кубов с центрированными гранями и ввинув одну решетку в другую так, чтобы по ребрам кубов атомы натрия и хлора чередовались в равных промежутках, мы получим строение кристаллов хлористого натрия, предложенное Браггами. В этом случае исключение, представляемое хлористым калием, является лишь кажущимся. Будучи близки по атомному весу, атомы калия и хлора рассеивают рентгеновские лучи почти с одинаковой силой, а потому в явлениях интерференции они принимают участие почти как одинаковые источники, расположенные по простой кубической решетке.

Найдя относительное расположение атомов, можно определить и абсолютные их расстояния. Все расположение атомов в хлористом натрии можно разбить на кубы, в вершинах которых поочередно помещено по атому хлора и натрия. Приходящееся на внутренний объем этого куба число атомов каждого из этих элементов будет равно половине. Приняв абсолютный вес атома водорода в $1,66 \cdot 10^{-24}$ gr. и удельный вес каменной соли 2,17, мы получим объем вещества в нашем кубе, равным $\left\{ \frac{1}{2}(23 + 35,5) \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \right\} : 2,17$.

Сторона куба будет равна кубическому корню из этого числа, т.-е. $2,81 \cdot 10^{-8}$ см. Единица 10^{-8} см. есть принятый в спектральном анализе онгстрем $\text{\AA}$, а потому теперь все атомные расстояния принято выражать в онгстремах. Таким образом была определена структура каменной соли и ее абсолютные размеры.

8. Определение длины волны. Следующий шаг заключался в точном определении длины волны. В формулу (1) следует подставить для d найденное значение $2,81 \text{\AA}$, а для θ угол отражения первого порядка на грани куба, который оказался по определению Браггов для характеристических лучей палладиевого антикатада равным $5^{\circ}54'$, и мы получим длину волны $0,577 \text{\AA}$ для палладиевого характеристического излучения. Впоследствии Мозели, а затем Зигбан получили гораздо более точные значения как для решетки

хлористого натрия, так и для определенных ими длин волн рентгеновских лучей различного происхождения.

Имея в своем распоряжении величину длины волны, мы можем определить расстояние d в формуле (1) из измерений углов θ во всех случаях. Таким образом впервые было решена задача определения действительного строения кристаллов.

9. Ионы, как структурные единицы. В структуре хлористого натрия параллельно граням октаэдра чередуются слои натрия и хлора на равном расстоянии друг от друга, так что посередине между более яркими хлорными слоями помещаются менее яркие натриевые слои. От этого первый спектр на октаэдрической грани является ослабленным. Он совершенно исчезает в хлористом калии. То же самое наблюдаем в кристаллах MgO и CaO , построенных по типу хлористого натрия, — в кристаллах MgO первый спектр на грани октаэдра совершенно отсутствует, тогда как в CaO он есть, но ослаблен. Это может зависеть лишь оттого, что в KCl и MgO источники излучения в чередующихся слоях совершенно одинаковы. Рассматривая вторичное излучение, как резонанс и электроны в атомах — как резонаторы, мы приходим к заключению, что одинаковость источников излучения надо приписать одинаковости числа резонаторов, т. е. электронов, в этих источниках. Одинаковое же число электронов в наших случаях KCl и MgO мы получим, допустив, что источниками излучения служат не атомы, а ионы. Действительно, ион K^+ с одним положительным зарядом содержит 18 электронов, ион Cl^- с одним отрицательным — тоже 18, ион Mg^{++} с двумя положительными зарядами 10 электронов, O^{--} с двумя отрицательными — тоже 10. Первый, обративший на это внимание, был Дебай, установивший точными опытами над интерференцией во фтористом литии, что структурными единицами в кристаллах являются электрически полярные ионы, и что силы, держащие эти единицы в равновесии, являются электростатическими. Эти выводы стоят в полном согласии с работами А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичевой над электропроводностью кристаллов.

При подыскании возможного расположения структурных единиц изложенный факт имеет громадную важность, так как располагать в пространстве приходится уже не отдельные атомы, а целые атомные группы. Например, для отыскания строения $CaCO_3$ надо разместить ионы Ca и CO_3 , для NH_4Cl — ионы NH_4 и Cl и т. д.

10. Определение строения помощью спектрометра. Определение строения помощью спектрометра достигается определением углов и яркости отражений различных порядков на различных гранях кристалла, кристаллографически вполне определенного.

Из углов отражения мы прежде всего определяем число химических молекул в единичном объеме структуры. Это достигается следую-

щим образом. Определив кристаллографически кристалл, т.-е. отнеся все его грани к трем граням, выбранным за плоскости кристаллографических осей, мы определяем толщину слоев, параллельных этим плоскостям из наблюдения углов отражения первого порядка. Пусть эти расстояния будут: d_1 , d_2 и d_3 , а углы между осями α , β и γ . Тогда объем V структурной единицы будет:

$$V = d_1 d_2 d_3 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}.$$

Зная молекулярный вес M вещества кристалла, его удельный вес D и абсолютный вес атома водорода $1,66 \cdot 10^{-24}$ gr, мы найдем абсолютный объем v одной молекулы:

$$v = \frac{M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}{D}$$

Сличая значения V и v , найдем искомое число частиц.

Сравнение углов отражения первого порядка на гранях куба, додекаэдра (или им аналогичных в менее симметричных кристаллах) даст нам общее представление о виде решетки кристалла. Мы уже видели выше, что для решетки простой кубической ячейки, отношение синусов этих углов равно $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$, а для решетки с ячейкой с атомами в центре граней это отношение равно $1:\sqrt{2}:\frac{1}{2}\sqrt{3}$. Третий, нам еще не встретившийся тип с узлами в центре кубической ячейки характеризуется отношением $1:\frac{1}{2}\sqrt{2}:\sqrt{3}$.

Запасшись этими данными, мы приступаем к размещению атомов внутри структурной единицы. Для этого нам нужно знать симметрию кристалла. Как известно, по своей симметрии кристаллы разделяются на 32 класса. К каждому из классов относится ряд структурных групп из числа 230, упомянутых в начале этой статьи. Этот ряд подразделяется еще на три группы сообразно одному из трех видов решетки. Каждая из этих последних групп включает небольшое число структурных групп, из которых уже не очень затруднительно выбрать наиболее подходящую для данного случая. Руководящие правила подробно разработали П. Ниггли в Германии, С. Нишикава в Японии и Р. Викофф в Америке. Ниггли составил даже определитель в виде таблиц. Суть дела сводится к следующему. Каждая структурная группа в сущности представляет определенный комплекс элементов симметрии—простой зеркальной плоскости и поступательной, осей симметрии—простых и поступательных (винтовых) и центров симметрии. Все 230 групп отличаются друг от друга числом этих элементов и их взаимным расположением. В конце концов каждая группа может быть сведена к одному из трех типов решетки, через ячейки которой так или иначе проходят элементы симметрии. Каждый элемент симметрии заставляет повторяться соответствующее число раз точку, лежащую вне его, давая систему равнозначных точек. Точки, лежащие на элементах сим-

метрии, не повторяются этими элементами, но могут повториться другими. Это уменьшает число равнозначных точек, которое в частном случае может быть сведено к одной точке. Так как геометрическая равнозначность точек должна отвечать и химической равнозначности атомов, выражаемых точкой, то естественно, что размещая атомы входящие в частицу, надо сообразоваться с их химическим значением. Так, атомы кислорода в ионе CO_3 все одинаковы и должны быть симметрично размещены вокруг оси третьего порядка, а атом углерода, как не повторяющийся, должен поместиться на этой оси. В ионе NH_4 все атомы водорода одинаковы и должны быть расположены по вершинам правильного тетраэдра вокруг атома азота, место которому в центре этого тетраэдра. Весь тетраэдр должен занять в структуре симметричное положение. Становится ясно, какое решающее значение при выборе возможной структуры имеют соображения химического характера.

Найдя вероятное размещение атомов в единичном объеме структуры, мы должны определить их взаимное расстояние. Для этого необходимо вычислить долю участия каждого атома, входящего в структурную единицу, в общем итоге интерференции, суммировать эти доли для всех атомов единицы и сравнить результаты вычисления с наблюдаемыми яркостями спектров.

Отнесем структуру к ребрам единичной, ячейки, как осям координат, и положим, что в начале координат находится атом с A_0 электронами. Определяемая им во внешней точке M амплитуда будет пропорциональна A_0 , при чем коэффициент пропорциональности будет зависеть от направления, и мы его оставим пока без внимания. Другой атом с A_1 электронами и с координатами x, y, z (вообще косоугольными), находящийся весьма близко к первому по сравнению с точкой M , даст в ней амплитуду пропорциональную A_1 с тем же значением коэффициента пропорциональности. Положим, что мы наблюдаем отражение порядка n на атомной плоскости, проходящей через второй атом в расстоянии δ от первого атома. Если d будет расстояние такой же плоскости, проходящей на расстоянии структурного периода от первого атома, то доля второго атома в интерференции выразится амплитудой, пропорциональной.

$$A'_1 = A_1 \cos 2\pi n \frac{\delta}{d}.$$

Если через α, β, γ обозначим углы нормали к плоскости с осями координат, то уравнение плоскости, проходящей через второй атом, будет

$$\delta = x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma$$

Если ребра структурной единицы обозначить через a, b, c , то это равенство можно представить в виде

$$\frac{\delta}{d} = \frac{x}{a} \cdot \frac{a \cos \alpha}{d} + \frac{y}{b} \cdot \frac{b \cos \beta}{d} + \frac{z}{c} \cdot \frac{c \cos \gamma}{d}$$

$\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$ представляют относительные координаты второго атома, а дроби $\frac{a \cos \alpha}{d}, \frac{b \cos \beta}{d}$ и $\frac{c \cos \gamma}{d}$ могут быть заменены числами h, k, l , характеризующими атомную плоскость кристаллографически, ее индексами, всегда целыми числами. В данном случае эти числа будут взаимно первые. Ввиду сказанного амплитуда, определяемая вторым атомом, будет

$$A'_1 = A_1 \cos 2\pi n (mh + nk + pl)$$

если через m, n, p обозначим относительные координаты атома.

Общая амплитуда всех атомов в единичном объеме, включая и атом, находящийся в начале координат, выразится суммой

$$\sum A \cos 2\pi n (mh + nk + pl) \dots \dots \dots (2)$$

Этому многочлену будет пропорциональна амплитуда в точке М.

Что касается коэффициента пропорциональности, то он представляет еще невыясненную, сложную функцию весьма многих величин. К сожалению, знание этой функции весьма необходимо для определения структуры, так как только это знание позволит сличить вычисленную яркость спектров различного порядка с наблюдаемыми яркостями. Первое приблизительное и простое значение этой функции дал У. Х. Брагг, положив, что яркость спектров убывает обратно пропорционально квадрату порядка спектра. Более точные изыскания в этой области предприняты У. Л. Браггом. Приходится пока пользоваться приблизительным правилом. Вычисливши многочлены (2) для различных граней и различных порядков спектров и сравнив их квадраты с наблюдаемыми яркостями, можно получить достаточное число уравнений для определения координат всех атомов, входящих в структурную единицу. Структура является, таким образом, определенной.

II. Способ Дебая-Шеррера (способ порошков). Этот способ отличается от предыдущего своею общностью и простотой экспериментальной обстановки. Внутренняя боковая поверхность свинцовой цилиндрической камеры диаметром около 8 сантиметров устилается фотографической пленкой, по оси камеры помещается бумажная или коллодионная трубочка диаметром около 2 миллиметров, наполненная тонким порошком кристалла и через узкое отверстие в боковой стенке камеры пропускается через порошок узкий пучок монохроматических лучей. Отражение, положим, первого порядка такого пучка может произойти на какой-нибудь грани кристалла, положим, на грани куба, только под определенным углом. Пучок лучей найдет в порошке достаточное число кристалликов, кубические грани которых ориентированы благоприятно, и лучи отразятся на них во всех плоскостях, проходящих через первичный пучок лучей, образуя

полый конус, сечение которого с боковой поверхностью цилиндра запечатлется на пленке в виде спектральной кривой линии. Линии будут различной яркости и будут отвечать отражениям различных порядков на различных гранях кристалла.

Метод порошков дает сразу для всех граней кристалла те же данные, какие спектрометрический метод дает лишь последовательно. Это составляет его громадное преимущество.

Таким же преимуществом надо считать и то, что нам нет нужды иметь цельные и большие кристаллы, а достаточно располагать лишь небольшой кучкой порошка кристалла объемом с большую булавочную головку. К недостаткам метода надо отнести: 1) слабость энергии отраженных лучей, что ведет к продолжительной выдержке; 2) невозможность сразу указать, какая линия относится к данной грани кристалла и наоборот; 3) совпадение линии для различных граней, характеризующихся одинаковым расстоянием атомных плоскостей и 4) неясность фотограммы для кристаллов низкой симметрии от частичного наложения одной линии на другую для граней с малой разницей в расстояниях атомных плоскостей. Этот способ отличается также и большей сложностью вычислений результатов измерений. Способы вычислений разработаны, с одной стороны, Рунге, с другой — Теплером и Ионсеном. Мы скажем о них в общих чертах.

Результат измерения рентгенограммы весьма прост. Отношение взаимного расстояния двух симметричных линий к радиусу камеры дает четверной угол отражения, считая последний от отражающей плоскости. Сличая синусы этих углов, легко выделить порядки спектров, относящиеся к одной и той же грани. Для какой-нибудь спектральной линии имеет силу формула (1), которую напомним в виде

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{n}.$$

Расстояние d определим, как частное от деления объема V параллелепипеда решетки на площадь его основания S и напомним, что

$$S^2 = \frac{4V^2 \sin^2 \theta}{n^2 \lambda^2}$$

Величина S^2 , как этому учит кристаллография, имеет вид квадратичной формы:

$$S^2 = h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 + 2hkAC \cos \alpha + 2hlBC \cos \beta + 2khAB \cos \gamma,$$

где h, k, l — целые числа, определяющие грань кристалла, а $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$ — величины, определяющие решетку. Объем V является величиной постоянной для всех атомных слоев и тоже может быть просто выражен через упомянутые шесть параметров решетки. Величины θ и λ известны. Фотограмма дает нам ряд равенств, из которых и

требуется определить эти шесть параметров. Задача решалась бы очень просто, если бы было известно, какая тройка чисел h, k, l соответствует данной линии, на что мы, однако, не имеем никаких указаний и только благодаря тому, что h, k, l —числа целые и весьма небольшие, задача оказывается решимой.

Экспериментальную сторону метода порошков усовершенствовала Х. Болин.

Метод является незаменимым в громадном числе случаев. Весьма часто мы имеем дело с веществами плохо кристаллизующимися и, наконец, с коллоидальными веществами, частицы которых могут обладать кристаллическим строением. Этот метод распространяется даже на жидкости. Действительно, Дебай и Шеррер получили интерференцию в бензоле и констатировали в нем существование структурных колец со сторонами в $6,02\text{Å}$ и толщиной в $1,19\text{Å}$. Он был приложен так же к так наз. жидким кристаллам, которые дали интерференцию, как жидкости, в виде одной расплывчатой широкой линии, так что оказались вовсе не кристаллами, как это утверждал и автор этой статьи еще со времени опубликования О. Леманном его открытия этих удивительных веществ.

О. Леманн утверждал, что пространственная решетка не есть признак, существенно отличающий кристаллы от жидкостей, так как кристаллам свойственна остаточная упругая деформация, при которой они все-же остаются однородными, а их решетка существенно нарушается. Опыты А. Ф. Иоффе над остаточной деформацией кристаллов каменной соли, в которых ход деформации наблюдался помощью дифракции рентгеновских лучей, блестяще доказали, что, переходя предел упругости, кристалл распадается на множество мелких кристаллов, смещающихся друг относительно друга по определенным геометрическим законам.

12. Способ рентгенограмм Лауэ. В противоположность обоим предыдущим способам этот способ основан на применении „белого“ излучения. Рентгенограммы Лауэ дают сразу множество, иногда до тысячи, „зайчиков“ от различных атомных плоскостей. Многие из пятен образованы отражением плоскостей одной и той же кристаллографической формы. Способ этот был развит С. Нишикавой в Японии и Р. Викоффом в Америке ввиду того, что он, давая обильное количество точек опоры для установления структуры, позволяет обойтись без обоих основных законов, лежащих в основе спектрометрического метода и метода порошков, а именно без закона о пропорциональности амплитуды числу электронов (атомному номеру) атома и без закона об обратной пропорциональности амплитуды порядку отражения как законов, еще не установленных точно. Р. Викофф считает поэтому результаты этого способа наиболее точными и способными даже служить настоящим основанием для проверки обоих этих законов.

Относительное положение „зайчиков“ от различных плоскостей обуславливается симметрией кристалла, абсолютное же их положение на фотограмме зависит от расстояния пластинки от кристалла. Зная симметрию кристалла и его ориентировку по отношению к фотографической пластинке, можно легко определить положение „зайчика“ для любой атомной плоскости, заданной ее характеристическими индексами h, k, l . Так же легко решается и обратная задача. Кристаллография учит, как вычислить толщину атомного слоя по данным h, k, l . Расстояние от кристалла до фотографической пластинки и расстояние от „зайчика“ до центрального пятна дает угол отражения. Эти данные позволяют по формуле (1) вычислить значение n после того, как одно из абсолютных измерений будет сделано помощью спектрометра. Поместив кристалл так, чтобы пучок лучей не проходил вдоль какой-либо из его важных осей, мы дадим различный наклон различным плоскостям одной и той же формы, которые потому отразят лучи различной длины волны. Нанося на диаграмму яркость отражения на плоскостях одной и той же формы в зависимости от отражающей длины волны, мы получим кривую, изображающую эффект лучей на пластинке. Построенные для различных отражающих плоскостей, такие кривые могут быть сравнены в одной и той же длине волны. Как показал Нишикава, полученные таким образом данные могут служить для выбора различных расположений атомов, совместимых с симметрией кристалла.

Автор этой статьи показал, что рентгенограммами Лауэ можно пользоваться даже помимо всякой помощи спектрометра, если нам известны распределение яркости в белом излучении трубки и длина наиболее яркой волны. Несколько наиболее ярких пятен обязано своею яркостью отражению именно этой волны, так как яркость обыкновенно быстро меняется с длиной волны. Зная кристаллографическое значение отражающих плоскостей, можно вычислить и абсолютные размеры толщины их атомных слоев, а отсюда и число молекул в единице объема структуры.

Иногда, как показал П. Эвальд, бывает достаточно сравнить яркости пятен качественно, чтобы весьма точно определить положение атомов.

13. Разбор некоторых изученных структур. Естественно предположить, что самые простые по химическому составу тела будут обладать и самой простой структурой. Самыми простыми из таких тел являются химические элементы, между прочим металлы. Мы знаем структуру целого ряда металлов, и она оказывается в самом деле очень проста. Взяв одинаковые шары и плотно сложив их в трехгранную кучу, мы увидим, что центры краевых шаров будут лежать на ребрах правильного тетраэдра. Такая куча будет обладать симметрией кубической системы кристаллов, и центры ее шаров будут расположены по решетке с ячейками в виде кубов с узлами в вершинах и в центрах граней. Такой структурой обладают металлы—алюминий, серебро, зо-

лото, медь, свинец, кальций, индий, палладий, иридий, платина и торий. Сама собою напрашивается мысль, что атомы этих металлов могут быть уподоблены соприкасающимся шарам. По удельному и атомному весу можно вычислить и диаметры этих шаров. Такое вычисление было сделано автором для ртути гораздо раньше открытия дифракции рентгеновских лучей. Предположив, что в твердой ртути атомы шарообразны и сложены в тетраэдрическую кучу, получим для диаметра атома $3,0\text{\AA}$, тогда как из диффузии паров ртути кинетическая теория газов выводит величину $2,8\text{\AA}$. Разумеется, остается неопределенным значение слова диаметр. Автору, однако, до сих пор неизвестно, верно ли его предположение, что ртуть кристаллизуется в той же решетке, что и перечисленные выше металлы.

Наряду с описанным наиболее плотным сложением шаров существует другое такой же плотности, но имеющее симметрию гексагональной системы кристаллов. Если, наложив на один плотный слой шаров другой такой же слой, накладывать шары третьего слоя так, чтобы каждый шар закрыл собою промежутки между шарами нижнего слоя, видимые сквозь второй слой, то получим вышеупомянутую систему, если же шары третьего и последующих слоев расположить так, чтобы эти промежутки оставались все время видимыми, то получится вторая наиболее плотная — гексагональная система шаров. По такому типу построены металлы: цинк, кадмий, магний и рутений.

Хром, титан, натрий, тантал и вольфрам кристаллизуются в менее плотной системе, их решетка складывается из кубов с узлами в вершинах и в центре кубов. Никель и железо, смотря по условиям кристаллизации, — в кубической решетке обоих указанных типов.

Из простых тел неметаллической природы укажем на углерод. Строение обоих его разновидностей — алмаза и графита — нам теперь известны и представляются весьма поучительными.

Строение алмаза установлено Браггами и может быть проще всего представлено в виде двух одинаковых кубических решеток с центрированными гранями, вдвинутыми друг в друга так, что одна получается из другой перемещением вдоль диагонали куба на четверть длины этой диагонали. Тут мы имеем дело с двумя наиболее плотными кубическими системами. Если разбить каждый куб с центрированными гранями одной системы на восемь меньших кубов, то атомы другой системы поместятся в центрах этих малых кубов, но не во всех, а через один. Каждый из атомов одной системы будет находиться в центре тетраэдра, образованного атомами другой системы, и будет, стало быть, окружен четырьмя атомами, соответственно своей четверной валентности. Если соединить центры соседних атомов стержнями, то эти стержни будут расположены, как стержни моделей атомов углерода, употребляющихся в органической химии. Проследив ход стержней от атома до атома, заметим, что они в системе алмаза соединяют атомы в

шестиугольники, не укладываемые на плоскости. Длина стерженьков (расстояние атомов) равна $1,54 \text{ \AA}$.

Строение графита установлено Дебаем и Шеррером по методу порошков. Оно аналогично строению алмаза и может быть выведено из строения алмаза следующим образом. Выберем одну из диагоналей куба структуры алмаза и оставим параллельные ей стерженьки в их прежнем положении, удлинив их до $3,41 \text{ \AA}$, все же стерженьки, ей не параллельные, расположим в плоскостях, перпендикулярных к этой диагонали, сделав их длину равной $1,45 \text{ \AA}$. Полученная структура относится к ромбоэдрической системе кристаллов.

Своим методом порошков Дебай и Шеррер установили, что сажа состоит из кристаллов графита. Сравнение структур алмаза и графита наводит на мысль, что их различие зависит от того, что свойства самих атомов в этих разновидностях углерода различны. Различие в свойствах атомов сказывается в различии их симметрии, а последнее ведет к их различному взаимному расположению. Это, очевидно, касается не только алмаза и графита, но и всех полиморфных разновидностей других веществ, так что причину полиморфизма следует искать в тех внезапных изменениях свойств атомов, какие мы теперь усматриваем в процессах, сопровождающих квантовое выделение и поглощение энергии.

Весьма простой структурой обладают химические соединения типа MR , где M — катион, R — анион. Мы уже описали строение галловидных одновалентных металлов $NaCl$, KCl , KBr и KJ . Мы не станем повторять сказанное. Такое же строение имеют окислы двувалентных металлов — магния, кальция, кадмия и никеля и сернистый свинец. Сернистый цинк имеет другую структуру. Ее можно легко вывести из структуры алмаза, если одну из его сеток сделать из цинковых атомов, другую — из серных. В этих структурах атомы одного элемента одинаково окружены атомами другого.

Окись цинка и сернистый кадмий имеют одинаковую структуру с гексагональной разностью сернистого цинка, состоящего из двух гексагональных решеток, вложенных одна в другую, но и в них атомы одного элемента окружены четырьмя атомами другого.

Структуры пирита (двусернистого железа) отличаются тем, что атомы серы расположены парами, и если принять в расчет лишь центры тяжести атомов, то получаем тип каменной соли. Здесь каждый атом серы окружен четырьмя равноотстоящими атомами железа и каждый атом железа — шестью атомами серы.

В окиси меди Cu_2O кислород расположен по решетке центрированного куба, атомы меди располагаются в числе четырех по диагоналям этого куба, посередине между атомами кислорода, по вершинам тетраэдра. Атом кислорода окружен четырьмя атомами меди, атом меди находится между двумя атомами кислорода.

В магнетите Fe_3O_4 (соб. $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$), и других шпинелях состава $R''R'_2O_4$ каждый двувалентный металлический атом окружен четырьмя, трехвалентный — шестью равноотстоящими атомами.

Как видим, замечается правило, что число атомов, окружающих данный атом, равно или вдвое больше валентности этого атома.

Исландский шпат, углекальциевая соль $CaCO_3$ построен по типу каменной соли из ионов Ca и CO_3 . Ионы CO_3 состоят из центрального атома C и симметрично расположенных вокруг него трех атомов O . Поместив в структуре каменной соли Ca на место Na и ионы CO_3 на место Cl , расположим ионы CO_3 их плоскостями перпендикулярно к прямым, параллельным одной из диагоналей куба структуры по этой диагонали. Об ориентировке ионов CO_3 в их плоскостях распространяться не будем. Такую же структуру имеет и азотнатровая соль $NaNO_3$ и одна из полиморфных разновидностей $NaClO_3$.

Другая разновидность последней соли, кубической системы, имеет ион ClO_3 , заключенный внутри тетраэдров из атомов Na , при чем ион этот расположен своей плоскостью параллельно одной из граней тетраэдра. В своей плоскости ион имеет некоторую свободу вращаться вправо или влево, приходя в соприкосновение своими кислородными атомами с той или с другой стороны с тремя атомами Na , образующими основание тетраэдра. Соответственно такому несимметрическому и притом „правому“ или „левому“ положению иона, кристаллы этого вещества вращают плоскость поляризации в ту или другую сторону.

Хлористый аммоний также диморфен. Его ионы NH_4 и Cl могут иметь двойное положение. Можно поместить азот в центре куба, четыре водорода расположить вокруг него по диагоналям куба, а хлоры — по вершинам куба. Хлор будет касаться двух атомов водорода, водород тоже двух атомов хлора, с одной стороны, и азота — с другой, азот будет окружен четырьмя атомами водорода. В структурной единице объема будет заключаться одна частица NH_4Cl , как это и определяется спектрометрическими измерениями. Другая разновидность нашатыря построена по типу хлористого натрия.

Интересна структура изоморфных смесей (твердых растворов). Этим вопросом занимался норвежский физик Вегард в сотрудничестве со Шьельдерупом. Он изучал строение смешанных кристаллов хлористого и бромистого калия, хлористого калия и хлористого аммония, сернокислого калия и сернокислого аммония и нашел, что твердые растворы не являются механическими смесями, а настоящими однородными кристаллами. Как легко убедиться на опыте, механическая смесь даже очень тонких порошков кристаллов дает неясную спектрограмму, так как линии накладываются одна на другую. Твердые же растворы дают вполне отчетливую спектрограмму, по которой можно точно определить размеры решетки. Оказывается, что эти размеры, в линейных своих измерениях, являются средними из размеров решеток смешивающихся

кристаллов, при чем для вычисления этих средних приходится принимать в расчет относительное число молекул смешивающихся веществ. Насколько, однако, этот закон аддитивности линейных размеров решеток в твердых растворах может считаться установленным точно, это сказать трудно, так как Вегард и Шьельдеруп вывели его лишь из одного факта.

Вегарду мы обязаны установлением целого ряда структур. Нам, однакоже, нет возможности разбирать все и даже многие из определенных до сих пор структур. Чем сложнее химическая частица кристалла, тем труднее установить его действительную структуру. Чем больше атомов помещается в единичном объеме структуры, тем более неизвестных входит в уравнения, определяющие координаты атомов по участию их в яркости отражений различных порядков от различных плоскостей и тем больше требуется уравнений, а вместе с тем и спектрометрических данных. Если принять в расчет, что неизвестные входят, как аргументы в периодические функции вида (2), то понятно, что на одни лишь результаты решения этих уравнений нет возможности положиться и приходится прибегать к помощи различных руководящих и контролирующих критериев.

14. Общие критерии для установления структуры. Мы уже говорили в течении изложения о некоторых из таких критериев. Критерии эти двух родов—одни априорные, другие вытекают из некоторых фактов.

Вначале сложилось представление, что кристалл построен из отдельных атомов так, что этих атомов нет возможности расположить в молекулы. Понятие о химической молекуле, казалось, утрачивало для кристалла свое значение. Так как все же атомы удерживаются в кристалле силами химического сродства, то весь кристалл казался одной молекулой. Первые из разобранных структур, как, напр., хлористый натрий, казалось, совершенно определенно говорили за этот взгляд. Что кристалл построен из атомов и притом расположенных в определенном порядке, это, разумеется, не подлежит сомнению, и мысль эта высказывалась вполне определенно П. Гротом еще раньше, чем была открыта возможность определять структуру кристаллов. Однакоже совершенно невероятно, чтобы при кристаллизации происходило разрушение химических молекул, так как такое разрушение должно требовать колоссальной затраты энергии, а мы видим, что при кристаллизации не только не происходит поглощения энергии, но, наоборот, наблюдается ее выделение в виде теплоты. Кроме того, мы наблюдаем в кристалле присутствие молекулярных сил сцепления, далеко не меньших по величине, чем силы химического сродства. Действительно, нельзя разрушить механическими силами, например, ударом по кристаллу, силы химического сродства, но можно преодолеть силы молекулярные, а мы знаем, что кристаллы легко колются при ударе по направлениям спайности. Очевидно, что эти направления проходят в кристалле по границам групп

атомов, отвечающим молекулам. На этом соображении автор построил структурную теорию спайности, которую мы изложим ниже в виде одного из критериев определения структуры. Таким образом, если атомы и расположены в кристалле так, что нам неясны ограничения молекул, то это не должно значить, что таких молекул, в смысле распределения межуатомных сил, не существует. Действительно, мы уже видим, что кристаллы надо предполагать построенными из ионов. Это явствует из самых явлений интерференции, и это будет первым из наших критериев. Мы уже знаем, как пользоваться ионами, как структурными единицами. Тут однакоже явился вопрос, как быть с кристаллами металлов. Если металлы тоже построены из ионов, то где же другой отрицательный ион? Таким ионом может быть электрон, участие которого в интерференции так же слабо, как и иона водорода, и не может быть обнаружено нашими еще грубыми способами, разве лишь в кристаллах водорода, если бы они оказались доступными исследованию. Если бы это предположение о строении металла оказалось правильно, то в металлах мы имели бы простейшие химические соединения, электропроводность металлов представлялась бы нам как электролиз, и нам не было бы необходимости предполагать в электрически нейтральных металлах особого „газа“ из свободных электронов, для объяснения электропроводности и теплопроводности. Кроме ионов, была обнаружена самостоятельность кристаллизационной воды. Это было сделано Клементом Шефером и Мартой Шуберт помощью остаточных ультракрасных лучей на очень многих кристаллах.

Вегард заметил, что во многих им изученных кристаллах можно различить особые „молекулярные оси“, по которым располагаются составляющие молекулу атомы. Можно и в структурах типа хлористого натрия различить такие оси, если провести диагонали кубов структуры так, чтобы они не пересекались и не были бы параллельны. Тогда на этих диагоналях получим ряды чередующихся атомов двух разных элементов, и расположение этих рядов будет удовлетворять симметрии кристалла.

Следующим критерием будет спайность. Так как отделяться по спайности могут лишь наиболее слабо связанные друг с другом элементы структуры, то плоскости раздела должны проходить или между одинаковыми ионами, или между слоями структуры „химически насыщенными“, т.-е. содержащими полное число составных атомов молекулы. При прочих равных условиях на величину силы сцепления влияет расстояние слоев, как это указал еще А. Бравэ. Исходя из этих соображений, автор мог объяснить спайность ряда структур и указать, почему алмаз и цинковая обманка при всей одинаковости структуры обладают различным направлением спайности и даже мог указать в чем должно заключаться это различие.

Рассмотрение исследованных структур приводит еще к одному весьма важному и простому критерию. Если атомы двух элементов

оказываются смежными в структурах различных химических соединений этих элементов, то расстояние этих атомов всегда остается одинаковым. Это дало У. Л. Браггу основание говорить о диаметрах атомов, и он из размеров изученных структур вычислил эти диаметры. Мы приводим взятую у него таблицу, в которой диаметры атомов выражены в ангстремах. Целые числа означают порядковый номер элемента.

1. H	1.70	20. Ca	3.40	37. Rb	4.50
2. Si	3.00	22. Ti	2.80	38. Sr	3.90
4. Be	2.30	24. Cr	2.80	47. Ag	3.55
6. C	1.54	"	2.35*	48. Cd	3.20
7. N	1.30	25. Mn	2.95	50. Sn	2.80
8. O	1.30	"	2.35*	51. Sb	2.80
9. F	1.35	26. Se	2.80	52. Te	2.68
11. Na	3.55	27. Co	2.75	53. I	2.80
12. Mg	2.85	28. Ni	2.70	55. Cs	4.75
13. Al	2.70	29. Cu	2.75	56. Ba	4.20
14. Si	2.35	30. Zn	2.65	78. Pt	3.64
16. S	2.05	33. As	2.52	79. Au	3.52
17. Cl	2.10	34. Se	2.35	81. Tl	4.50
19. K	4.15	35. Br	2.38	82. Pb	3.80
				83. Bi	2.96

Означенные звездочкой величины принадлежат электроотрицательным атомам.

Точность чисел У. Л. Брагг определяет до 10%.

Знание диаметров атомов в высшей степени облегчает выбор возможной структуры, так как размещать в структурной единице объема приходится уже не точки, а тела определенных размеров.

15. Силы, действующие между элементами структуры, как мы теперь знаем, электрические. По современному представлению, атом состоит из электрически положительного ядра и окружающих это ядро электронов, число которых отвечает заряду ядра и определяет атомный номер элемента в периодической системе. Химическая инертность ряда элементов — редких атмосферных газов — и факт, что атомы, обладающие по сравнению с атомами этих элементов избытком в один, два, три и в некоторых случаях четыре электрона, обнаруживают стремление терять ровно столько же электронов и принимать конфигурацию атомов инертных газов, указывает на особую устойчивость строения последних. Напр., натрий с одним лишним электроном против неона, и магний — с двумя легко теряют свои электроны и заряжаются первы — одним положительным зарядом, второй — двумя, превращаясь в ионы натрия и магния. Равным образом, при сближении двух электроотрицательных атомов, наблюдается стремление пополнить число своих электронов до устойчивого числа их в атомах следующего ближайшего к ним в периодической системе инертного

газа. Если один из атомов соединения явно электроположителен, другой — явно электроотрицателен, то последний стремится отнять у первого его электроны, так сказать, сверхкомплектные по отношению к химически устойчивой норме. Соединение таких элементов оказывается агрегатом одинакового числа положительных и отрицательных „ионов“. Такое соединение называется **полярною связью**. Его мы находим, напр., в соединениях типа галоидных щелочных металлов. Если соединяющиеся атомы явно электроотрицательны, или же безразличного или слабо выраженного электрического характера, то они стремятся отнять друг у друга электроны, чтобы пополнить число своих электронов до химически нейтрального комплекта, в результате чего получаются общие обоим атомам электроны, чем обуславливается другого типа связь — **валентная связь**. Так как полная валентная единица (в прежнем химическом смысле) определяется как стремлением одного атома приобрести один электрон у другого, так и стремлением другого сделать то же самое у первого, то число электронов, связывающих оба атома, будет вдвое больше валентных единиц. К таким соединениям атомов относятся структуры алмаза, карборунда и другие им подобные.

Соединения третьего типа, типа молекулярных связей, характеризующиеся агрегатами химических молекул, удерживаемых сравнительно слабыми силами, еще недостаточно изучены в структурном отношении.

М. Борн вычислил расстояния ионов в кристаллах галоидных одновалентных металлов и механические свойства этих кристаллов, исходя из допущения лишь электростатических сил между ионами. А. Ланде показал, что большее согласие с опытом получится, если расположить орбиты электронов в атоме не в плоскости, по Бору, а на шаровых поверхностях. К. Фаянс проверил вычисления Борна в области термохимических свойств.

16. **Заключение.** Из вышеизложенного ясно, какое важное значение имеет наше знание строения кристаллов для знания свойств атомов, на которые теперь направлены главное внимание и главный интерес. Плоская Боровская модель атома трудно совместима или даже совсем не совместима с условиями расположения атомов в кристалле, и мы видим, что она уже уступает место трехмерной модели атома. Знание же свойств и строения атома равно важно как для физики, так и для химии.

Кроме теоретического значения, знание строения кристаллов имеет громадное практическое значение, поскольку твердые тела обычно оказываются кристаллами. Металлография и металлургия начинают серьезно интересоваться этим новым способом исследования твердых тел.

Если открытием диффракции рентгеновских лучей и ее применением к исследованию строения кристаллов мы всецело обязаны

иностранным исследователям, то все же можно указать ряд русских исследователей, внесших заметный вклад в эту область. Тут необходимо указать на работы А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичевой, работы Г. В. Вульфа и Н. Е. Успенского, Н. Е. Успенского и С. Т. Конобеевского и на работы Г. В. Вульфа. За последние годы оторванности России от внешнего мира эти исследователи пришли к выводам, отчасти дополнившим, отчасти совпавшим с выводами, опубликованными в иностранной литературе, которой мы были совершенно лишены до последнего времени и которая и теперь еще поступает к нам крайне неправильно. Многие результаты работ русских ученых не могли быть опубликованы по условиям времени. Благодаря последнему обстоятельству, автор не уверен, что от него не ускользнули какие-либо существенные факты и теории, и он не может взять на себя ответственность за полноту своего очерка.

Литература.

1. M. Laue, W. Friedrich u. P. Knipping. Ann. der Phys. **41**, 971, 1913.
2. W. L. Bragg. Proc. Camb. Soc. **27**, 43, 1913. Phil. Mag. (6), **28**, 355, 1914. Proc. Roy. Soc. A. **89**, 468, 1914. Phil. Mag. (6), **39**, 647, 1920. Proc. Roy. Soc. A. **89**, 277, 1913.
3. W. H. Bragg. Phil. Trans. A. **215**, 253, 1915. Phil. Mag. (6), **30**, 305, 1915.
4. W. H. Bragg and W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc. A. **89**, 468, 1913.
5. У. Х. Брэгг и У. Л. Брэгг. Рентгеновские лучи и строение кристаллов. Перевод с английского проф. Г. В. Вульф. Москва, 1916.
6. W. L. Bragg, R. W. James, C. H. Bosanquet. Phil. Mag. **42**, p. 1, 1921.
7. C. L. Burdick and E. Owen. J. Am. Chem. Soc. **40**, 1749, 1918.
8. C. L. Burdick and J. H. Ellis. J. Am. Chem. Soc. **39**, 2518 (1917).
9. H. Böhlin. Ann. d. Phys. **51**, 421, 1920.
10. P. Debye u. P. Scherrer. Phys. Zeit. **17**, 277, 1916. Nachr. Kgl. Ges. Göttingen Dec. **17**, 1915. Phys. Z. **19**, 474, 1919.
11. R. G. Dickinson. J. Am. Chem. Soc. **42**, 85, 1920.
12. P. Davey and E. O. Hoffmann. Phys. Rev. **15**, 333, 1920.
13. A. W. Hull. Phys. Rev. **10**, 661, 1917. J. Am. Chem. Soc. **41**, 1168, 1919. Science **52**, 217, 1920.
14. P. P. Koch. Ann. d. Phys. **38**, 507, 1912.
15. P. Niggli. Geometrische Kristallographie der Diskontinuums. 1919. Phys. Z.
16. S. Nishikawa. Proc. Tokyo Mat. Phys. S. **8**, 199, 1894.
17. W. Gerlach. Physik. Z. **22**, 557, 1921.
18. E. Hückel. Phys. Z. **22**, 561, 1921.
19. A. Ogg and F. Aloyd Hopwood. Phil. Mag. **32**, 398, 1916.
20. A. Sommerfeld. Ann. d. Phys. **38**, 473, 1912.
21. Clemens Schäfer und Martha Schubert. Ann. d. Phys.
22. Teoplitz und Johnsen. Phys. Z. 1917.
23. L. Wegard. Phil. Mag. (6), **31**, 83, 1916. **32**, 65, 1916. **33**, 395, 1917. Ann. d. Ph. **54**, 160, 1917.
24. L. Vegard und Schielderup. Ann. d. Phys. **54**, 146, 1917.
25. B. Walter u R. Pohl. Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908. **29**, 331, 1908.
26. G. Wulff. Physik. Z. **14**, 217, 1913. **21**, 718, 1920. Handwörterbuch d. Naturwissenschaften V, 1188, 1914.
27. G. Wulff und N. Uspenski. Phys. Z. 1913.

28. *Ralph W. G. Wickoff*. Journ. of. the Franklin Inst. Febr. 1921. J. Am. Chem. Soc. **42**, 1100, 1920. J. Am. Soc. **50**, 317, 1920. I, 127, 1921 I, 138, 1921. Phys. Rev. **16**, 149, 1920. Zeit. Anorg. Chemie. **110**, 55, 1920. I. Wash. Acad. Soc. **9**, 565, 1919.

29. *G. Wulff*. Ueber die Struktur des Natriumchlorats Zeitschr. für Kristallographie. 1922.

30. *M. Born*. Dynamik der Kristallgitter.

31. *M. Born*. и *A. Landé*. Berl. Ber. 1918, p. 1048.

32. *K. Fajans*. Verh. d. Deut. Phys. Ges. **21**, p. 539, 1919.

34. *P. Ewald*. Z. f. Phys. **2**, p. 169, 1920.

Дальнейшую литературу смотри в юбилейном номере „Die Naturwissenschaften“ „Zehn Jahre Laue-Diagramm“, **10**, 361 — 416, 1922.