

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.

Н. Д. Моргулис.

Как известно, рентгеновские спектры, в отличие от оптических, обнаруживали полную независимость от того физического или химического состояния, в котором находится элемент, дающий начало этому спектру. Положение линий в них зависит исключительно от атомного номера элемента и изменяется постепенно с изменением этого атомного номера. Этот факт объяснялся тем обстоятельством, что рентгеновские спектры обусловлены чисто внутриатомными процессами, на которые не могут влиять всякого рода изменения во внешних электронных слоях, которыми обуславливаются главным образом различные химические соединения элементов.

Как оказалось впоследствии, этот взгляд был ошибочным: структура рентгеновских спектров, как испускания, так и поглощения, зависит от химического соединения вещества. Это обстоятельство было раньше открыто для спектров поглощения рентгеновских лучей, а затем и для спектров испускания. Мы начнем со спектров поглощения.

Рентгеновские спектры поглощения по внешнему виду похожи на полосатые спектры; на фотографической пластинке наблюдается полоса, имеющая резкую границу со стороны больших длин волн. В случае *K*-спектров поглощения эта резкая граница почернения приблизительно совпадает с наиболее жесткой линией *K*-серии K_{α_2} -линией. Как оказывается, для *L*-серии имеется 3 границы поглощения, для *M*-серии — 5 границ поглощения и т. д., при чем количество границ поглощения в точности соответствует количеству порогов возбуждения данной серии. Результаты исследований поглощения рентгеновских лучей для *K*, *L* и *M* серии, произведенных Фрике [1], Герцом [4] и Стенстремом, [4] можно резюмировать следующим образом: границы поглощения рентгеновских лучей вовсе не имеют такого простого характера; вместо резкого изменения почернения на фотографической пластинке наблюдаются места с более сильным и более слабым почернением, т. е. мы наблюдаем нечто в роде „тонкой структуры“ границы поглощения. Кроме того, на фотографической пластинке часто наблюдается белая линия, как раз на том месте, где должна находиться граница поглощения; по обе стороны от этой белой линии наблюдается почти одинаковое почернение фотографической пластинки. Эта линия обнаруживает внешнюю аналогию с обыкновенным оптическим линейным поглощением.

Бергенгрен [2] при исследовании *K*-границ поглощения разных модификаций фосфора нашел, что положение этой границы зависит от модификации фосфора; таким образом он был первым, кто установил ошибочность вышеприведенного взгляда на характер рентгеновских спектров. Это явление, в дальнейшем, для хлора, серы и фосфора было детально исследовано Линдом [3], который установил, что *K*-спектры

поглощения рентгеновских лучей в этих трех элементах зависят от валентности, которую имеет элемент в абсорбирующем соединении. Для хлора было найдено следующее: K -граница поглощения этого элемента имеет характер тонкой структуры; при этом наблюдаются как бы две границы поглощения: главная — K_1 и побочная — K_2 . Исследования

Таблица I.

	λ в XE	
	K_1	K_2
Cl	4393,8	4381,6
H Cl	4385,3	—
Cl—1 вал.	4382,9	4360,0
Cl—5 вал.	4376,9	4357,4
Cl—7 вал.	4369,8	4347,8

показали, что спектры поглощения, соответствующие соединениям хлора с одинаковой валентностью, приблизительно идентичны и их границы поглощения, в пределах точности измерений, тоже совпадают (исключение составляет только HCl); результаты исследования хлора представлены на таблице I. В случае серы, которая

бразься, как в разных модификациях, так и в различного рода 2-х, 4-х и 6-ти валентных неорганических и органических соединениях, результаты получились такие же, как и у хлора, т.-е. и здесь был установлен эффект изменения границы поглощения с валентностью. В этом случае исключение составили 18 исследованных сульфидов, для которых оказалось, что граница поглощения зависит от

металлического иона; положение ее находилось в пределах от $5005,3 \text{ X}$ (Zn S) до $5011,7 \text{ X}$ (Cr₂ S₃). В случае четырехвалентных соединений серы границы поглощения, за исключением SO₂, хорошо совпадают; аналогичное мы имеем и для шестивалентных соединений. Все результаты, полученные для серы, представлены на таблице II. Для фосфора

Таблица II.

	λ в XE.	
	K_1	K_2
S моноклин.	5009,0	4994,6
S ромбическ.	5003,6	4993,8
SO ₂	5004,5	4996,4
S—2 вал. (?)	5009,3	—
S—4 вал.	4996,0	4988,1
S—6 вал.	4987,2	—
орган. 2—вал. (?)	5006,8	—
орган. 4—вал.	5001,9	—
орган. 6—вал.	4993,9	—

Линдом [3] были подтверждены результаты, полученные Бергенгреном [2], для зависимости границ поглощения от модификации (см. таблицу III); в случае же серы аналогичное обстоятельство не могло быть установлено.

Таблица III.

	λ в XE.	
	K_1	K_2
P—бел.	5774,9	—
P—красн.	5767,4	—
P—черн.	5769,8	—
T ₂ O ₃	5751,5	—

Общие результаты, полученные Линдом [3] для хлора, серы и фосфора (таблицы I, II и III), можно резюмировать следующим образом.

Положение K -границы поглощения зависит от валентности абсорбирующего элемента; она тем жестче, чем выше валентность. Вообще говоря, положение этой границы поглощения вовсе не зависит однозначно от валентности; например, для 4-х и 6-тивалентных соединений серы K -граница поглощения органических соединений смещена относительно K -границы поглощения неорганических соединений приблизительно на 6 X в сторону больших длин волн.

Затем исследование границ поглощения ряда элементов было проделано Костером [4]. Им были измерены K - и L_3 -границы поглощения и положения белых линий $K\alpha$ и $L_3\alpha$, которые довольно часто наблюдались в тонкой структуре границ поглощения. Эти аномальные белые линии располагались обыкновенно на мягкой стороне границ поглощения, и они-то и представляют собой главный интерес. Эти белые линии не изменяются ни с увеличением толщины абсорбирующего слоя, ни с увеличением времени экспозиции, в то время как тонкая структура границ поглощения в этом случае заметно изменяется. Белая линия появляется только у соединений с высокой валентностью; в том же случае, если она наблюдается у какого-либо элемента в соеди-

нениях с разными валентностями, положение ее от этого не меняется. Во всех элементах, исследованных Костером (Ti, Va, Cr, Mn, Sn, Sb, Te, J), измерялись только K - или L_3 -границы поглощения; L_2 -граница поглощения выходила лишь в некоторых случаях и была гораздо слабее, чем L_3 -граница; кроме того, получалось впечатление, что здесь не существует белой линии; L_1 -граница была совсем слаба. Из результатов, полученных Костером, видно, что и здесь нельзя установить никакой закономерности между положением границ поглощения и валентностью; это, напр., с достаточной ясностью видно из того, что K -граница у 3 валентных соединений хрома Cr_2O_3 , $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ и $CrCl_3$ имеет $\lambda = 2060,0$; $2063,8$ и $2063,0$; хотя, вообще говоря, жесткость ее, в противоположность белой линии, увеличивается с валентностью. Явление изменения границ поглощения с валентностью Костер объясняет искажением электронных орбит, которое особенно сильно в случае соединений с высокой валентностью; он, между прочим, первым приходит к выводу, что, в случае определения энергетических уровней из спектров поглощения, необходимо применять для поглощающего слоя чистый элемент или, по крайней мере, находящийся в соединении с малой валентностью. Вскоре и для калия и кальция Линдом [3] был установлен эффект зависимости границ поглощения от химического соединения. В своей другой, более новой, работе Линд [6] исследовал K -границы поглощения элементов Si, Ti, V, Cr, Mn и Fe. Не касаясь деталей экспериментов, которые в некоторых случаях (напр., Si) были очень интересны, постараемся кратко резюмировать результаты, полученные им. Для Si употреблялся чистый элемент и его 4 валентные соединения; в последнем случае наблюдалось смещение K -границы поглощения в сторону жестких лучей на 23,5 X. E. В случае Ti употреблялся тоже чистый элемент и TiO_2 ; в последнем случае наблюдалась белая линия. Измеряя ее границу со стороны больших длин волн, Линд установил, что ее длина волны хорошо совпадает с границей поглощения чистого элемента; надо полагать, что эта белая линия обязана своим возникновением чистому Ti, который восстановился из соединения (TiO_2) во время освещения его рентгеновскими лучами. Правильность этого предположения была подтверждена при исследовании границ поглощения V, Cr и Mn, где белая линия тоже совпадает с границей поглощения чистого элемента. Кроме того, здесь также видно, что изменение границ поглощения с валентностью вовсе не так просто, что видно из примера 3-валентных соединений хрома, где для $Cr(OH)_3$ и $Cr_2(SO_4)_3$ смещение имеет величину 4,3 X. E., а у Cr_2S_3 только 2,4 X. E. Возможно, что это объясняется тем обстоятельством, что в 1-м случае атом Cr связан с атомами O, а во 2-м с атомами S.

Из работы Линда с несомненностью видно, что белая линия должна быть приписана чистому элементу, восстановленному под действием рентгеновских лучей из соединения; он же установил, что в случае HJO_4 , употребленного Костером, это соединение под действием рентгеновских лучей окрашивается в темно-коричневую краску, которая тем интенсивнее, чем интенсивнее падающее рентгеновское излучение; полученная же в этом случае Костером $L_3 \alpha$ линия, по измерениям Линда, совпадает с L_3 -границей поглощения мода.

Относительно $L_3\alpha$ -белой линии Sb и Sn Чемберлэн [17] еще раньше установила то же, что и Линд для $K\alpha$ -линии. Кроме того, она показала, что некоторые из соединений, для которых Костер указал на существование белых линий, медленно восстанавливаются под действием рентгеновских лучей, и на фотографической пластинке будет наблюдаться так же и действие этой восстановленной части в виде белой линии. В своей другой работе Чемберлэн [9] дает следующую таблицу (IV), подтверждающую взгляд Линда на природу аномальных белых линий. Из этой таблицы видно, что K -границы поглощения чистых Ti, V, Cr, Mn и L_3 -границы Sn, Sb, Te и J находятся в хорошем согласии с соответствующими аномальными линиями Костера, которые вследствие этого должны быть приписаны восстановленному под действием рентгеновских лучей элементу. Из рассмотрения всех этих работ ясно, что эффект зависимости границ поглощения от химического соединения элемента вполне установлен: для

K -границ поглощения он был наблюдаем у 11 элементов (P, S, Cl, K, Ca, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe), а для L_3 -границ у трех элементов (Sb, Fe, J). Определенной закономерности

пока установить нельзя, но во всяком случае почти всегда граница поглощения делается жестче с увеличением валентности абсорбирующего элемента.

Таблица IV.

	ЭКРАН		Белая линия (Костер).	Граница поглощ. чистого элемента
Ti	Ti O ₂	K	2489,5	2489,5
V	V ₂ O ₅	"	2262,8	2261,9
Cr	K ₂ Cr O ₄	"	2065,2	2064,9
Sn	Sn O ₂	L ₃	3147,5	3146,9
Sb	Sb ₂ O ₃	"	2991,1	2991,5
Mn	K Mn O ₄	K	1891,3	1891,4
Fe	H ₂ Fe O ₃	L ₃	2846,9	2847,1
J	H JO ₃	"	2711,5	2712

Перейдем теперь к рентгеновским спектрам испускания и посмотрим, нельзя ли здесь тоже установить подобного рода эффект. Все работы в этом направлении можно подразделить на 2 категории: во 1-х, исследовалась структура $K\beta$ -линий для разных элементов в разных соединениях и, во 2-х, исследовалась структура $K\alpha_{1,2}$ -дублетов. К первой категории принадлежат работы Линда и Лундквиста [9], которые изучали структуру $K\beta_1$ -линии серы, хлора и фосфора. Как известно, $K\beta_1$ -линия серы имеет спутника со стороны коротких длин волн B_x ; авторы исследовали влияние химического соединения на расстояние между этими дублетами β_1 и β_x . При этом сказались, что при некоторых сульфидах

и сульфатах получалось разделение дублетов, а при некоторых не получалось. Интересно следующее обстоятельство: при сульфиде CuS и при чистом S на Cu-антикатоде получалось разделение дублетов, напротив, при ZnS, FeS и при S на Zn или Fe — антикатоде никакого разделения не получалось; из этого можно вывести, что при бомбардировке катодными лучами серы, на антикатоде, состоящем из Cu, Zn или Fe, она соединяется с веществом антикатада, переходя в CuS, ZnS или FeS. Кроме того, как оказалось, и положение обоих компонент не всегда одинаково: напр., в случае Ag₂S на Al-антикатоде оба компонента были смещены в сторону больших длин волн, в случае же Ag₂SO₄ происходило смещение в сторону коротких длин волн. Затем изучалась $K\beta_1$ -линия хлора и его соединений. Для ряда соединений Cl различной валентности получались $K\beta_1$ -линия и ее спутник с длинами волн 4394,2 и 4390,6 X. E. Для CuCl₂ получались отступления, именно $\lambda_{\beta_1} = 4394,75$ и $\lambda_{\beta''} = 4388,4$. Для других соединений получалась расширенная линия с $\lambda = 4393,3$. В случае фосфора авторами было получено следующее: красный фосфор и Cu-фосфид дали линию $K\beta_1$ и ее спутника β_x ; остальные же соединения дали лишь одну линию β_{1x} , которая в случае Zn-фосфида была заметно расширена. Затем структура $K\beta$ -линий фосфора и калия была детально исследована самим Лундквистом [10]. Для фосфора им были получены следующие результаты: разделение линий β_1 и β_x было возможно при употреблении чистого P на Cu-антикатоде, при Cu-фосфидах и при всех соединениях с Na и K. Расстояние $\Delta\lambda$ между $K\beta_1$ и β_x , за исключением Cu-фосфидов, было всегда постоянным и равнялось = 12,0 X. E.; при Cu-фосфиде $\Delta\lambda = 13,9$ X. E. Аналогичное явление мы раньше наблюдали: при CuCl₂, где $\Delta\lambda$ между β_1 и β'' было на 3,0 X. E. больше, чем при других соединениях. При исследовании же соединений фосфора с рядом других соединений получалось вместо пары линий β_1 и β_x — одна линия β_{1x} , которая при соединении P с Zn имела ширину, равную расстоянию между линиями β_1 и β_x . Линия $K\beta_2$ лишь иногда получалась, главным образом тогда, когда β_1 и β_x линии сливались в одну β_{1x} ; напротив, при существовании пары линий β_1 и β_x линия β_2 часто отсутствовала. Таким образом на структуру $K\beta$ линий серы, хлора и фосфора оказывает влияние химическое соединение; установить же какую-нибудь закономерность здесь, как и раньше, пока невозможно. В высшей степени интересные результаты были получены для калия. Как известно, $K\beta$ -группа линий калия состоит из главной линии β_1 и 2 слабых β'' и β_2 . Длины волн этих линий равны $\lambda_{\beta_1} = 3446,80$.

$\lambda\beta'' = 3442,70$ и $\lambda\beta_2 = 3434$, (6) X. E. Эти линии можно получить при употреблении KCl, но при употреблении этого же соединения можно получить $K\beta''$ хлора, которая, как известно, зависит от его химического соединения; поэтому интересно было бы исследовать и калий. При исследовании калия употреблялись его 12 различных химических соединений, и для них всех были получены и β_1 и β'' -линии. При этом оказалось, что нельзя установить никакого влияния химического соединения калия (на Си-антикатоде) ни на структуру $K\beta$ -линий, ни на их положение. Как среднее для 12-ти разных исследованных соединений калия получилось для $\lambda\beta_1 = 3446,99$ и для $\lambda\beta'' = 3443,09$ X. E.

Перейдем теперь к исследованиям $K\alpha_{12}$ дублетов. Как известно, разность длин волн дублетов есть величина постоянная, т. е. $\Delta\lambda = \lambda\alpha_2 - \lambda\alpha_1 = \text{const}$; ее величина колеблется между 3,30 и 4,50 X. E. Рэй [12] исследовал, не зависит ли расстояние между $K\alpha_{12}$ дублетами от химического соединения; оказалось, что такая зависимость существует. Некоторые из полученных им результатов приведены на таблице V. Как видно из этой таблицы, $\Delta\lambda$, т. е. расстояние между $K\alpha_{12}$ дублетами, убывает с возрастанием валентности элемента. Кроме того, оказалось, что и положение обеих линий тоже зависит от валентности элемента. Это смещение дублетов было исследовано Бэкклином [13] для легких элементов Al, Si, P, S и их соединений. Для всех этих 4 элементов эффект смещения дублетов, под влиянием химического соединения установлен вполне отчетливо и определенно. Из всего сказанного ясно, что и рентгеновские спектры испускания тоже зависят от химического соединения вещества; это выражается в изменении структуры $K\beta$ -линий, в изменении расстояния между $K\alpha_{12}$ -дублетами и, наконец, в смещении самих дублетов; установить же некоторого рода зависимость изменения рентгеновского спектра испускания с изменением валентности, за некоторыми исключениями, почти невозможно.

Таблица V.

	$\Delta\lambda$
<i>Хлор.</i>	
K Cl	3,15
Ba Cl ₂	3,15
K Cl O ₃	2,99
K Cl O ₄	2,92
<i>Калий.</i>	
K Cl	3,40
K Cl O ₃	3,22
K Cl O ₄	3,16

Л И Т Е Р А Т У Р А.

- [1] M. Siegbahn. Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 1924. S. 129.
- [2] J. Bergengren. Zeitschr. f. Physik. 3; 247; 1920.
- [3] A. Lindh. Diss. Lund. 1923.
- M. Siegbahn. Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 1924. S. 137.
- [4] D. Coster. Zeitschr. f. Physik. 25; 83; 1924.
- [5] A. Lindh. Ark. f. Mat. Astron. och Fys. 18; № 14; 1924.
- [7] A. Lindh. Zeitschr. f. Physik. 31; 210; 1925.
- [6] K. Chamberlain. Nature. 114; 500; 1924.
- [8] K. Chamberlain. Physic. Review. 26; 525; 1925.
- [9] A. Lindh и O. Lundquist:
 - a. Ark. f. Mat. Astron. och Fys. 18; № 14; 1924.
 - b. Ark. f. Mat. Astron. och Fys. 18; № 34; 1924.
 - c. Ark. f. Mat. Astron. och Fys. 18; № 35; 1924.
- [10] O. Lundquist. Zeitschr. f. Physik. 33; 901; 1925.
- [11] B Ray. Philos. Mag. 49, 168; 1925.
- [12] E. Bäcklin. Zeitschr. f. Physik. 33; 547; 1925.