

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

М. А. Левашевич, Днепропетровск

В понятие „строение молекулы“ входит, с одной стороны, установление взаимной связи между составными частями ее, атомами, ионами, а с другой стороны, определение пространственного расположения атомов и расстояний между атомами. В то время как первое направление тесно связано с воззрениями на природу атомов и ионов, второе в значительной степени может быть развиваемо независимо от этих воззрений. Нас будет интересовать, главным образом, второе направление, т. е. определение расстояний между атомами, а следовательно, и пространственное расположение последних в молекуле.

Существует несколько методов определения строения молекул: например, стереохимические, спектроскопические, рентгенографический и др. Сравнение результатов, полученных различными методами, показывает, что рентгенографический метод по своей точности не уступает другим методам, в том числе и электронографическому.

Рентгенографический метод в области строения молекул впервые нашел себе применение на кристаллах. Однако рентгенография молекул на кристаллах удобна только в тех случаях, когда молекулы при переходе вещества из жидкого состояния в твердое сохраняют свою индивидуальность. В противном случае нельзя быть уверенным, остаются ли расстояния между атомами постоянными (атомные или ионные решетки) по сравнению с их величиной в свободных молекулах.

В последнее время с развитием рентгенографии жидкостей и газов, благодаря работам Дебая и других авторов выяснилось, что измерение молекул можно производить и в жидкостях и в газах, причем в случае газа часто можно получать результаты не менее ценные, чем в кристаллах.

Цель настоящей статьи — дать обзор литературы по рентгенографии молекул в газах.

Что касается электронографического метода измерения молекул, то он в принципе сходен с рентгенографическим. Преимущество каждого из этих методов, как показал Бевилоуа^{1,2}, в каждом отдельном случае зависит от тех или иных обстоятельств. Бесспорно только то, что экспозиция при электронографическом методе гораздо короче.

Многие авторы в своих работах высказываются в пользу электронографического метода в том случае, когда исследуемое вещество

состоит из „легких“ атомов. Однако Бевилеуга¹ на примере бензола показал, что это не совсем верно.

В случае многоатомных молекул, заключающих в себе „тяжелые“ атомы, предпочтение следует отдать рентгенографическому методу.

Одним словом, оба эти метода отнюдь не исключают, а, наоборот, дополняют друг друга. Они являются очень ценным и мощным орудием при исследовании строения материи.

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В АМОРФНЫХ ТЕЛАХ

Представим себе, что пучок монохроматических рентгеновых лучей длины волны λ освещает некоторый объем V одноатомного аморфного вещества, атомы которого представляют собою шары с радиусом a и рассеивают рентгеновы лучи независимо друг от друга. Если теперь принять, что молекулы (атомы) могут занимать друг относительно друга всевозможные положения, за исключением взаимного проникновения (т. е. они не могут подходить одна к другой ближе расстояния, равного двум радиусам), то, на основании теории Дебая³, будем иметь для средней интенсивности рассеянных рентгеновых лучей следующее выражение:

$$I_m \sim N \frac{\psi^2}{R^2} \left[1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(2ksa) \right]. \quad (1)$$

Здесь N — число атомов в объеме V рассеивающего вещества; ψ — атомный фактор, который в первоначальной теории Дебая принимался равным числу электронов Z , причем предполагалось, что все электроны сосредоточены в центре атома; R — расстояние от центра излучения до наблюдателя;

$$\Omega = N \cdot \frac{4\pi}{3} (2a)^3$$

— объем „сфер действия“ всех атомов; Φ — функция рассеяния, равная

$$\Phi(2ksa) = \Phi(u) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u),$$

где

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$$

и ϑ — угол между падающим и дифрагированным лучом. Появление в формуле (1) отношения $\frac{\Omega}{V}$ связано с принятым вначале условием, что молекулы не могут подходить друг к другу на расстояние, меньшее суммы их радиусов. Влияние этого отношения на общую картину рассеяния будет, очевидно, зависеть от плотности рассеивающего вещества.

Если теперь обратиться к двух- и многоатомным газам, то выражение для интенсивности примет несколько более сложный вид.

Дебай в 1915 г. показал, что если освещается некоторый объем, содержащий группы атомов, расстояния между которыми внутри группы остаются постоянными, и группы друг относительно друга ориентированы беспорядочно, то общее выражение для интенсивности рассеянного по различным направлениям излучения представится в следующем виде:

$$I \sim \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin ksr_{ij}}{ksr_{ij}}, \quad (2)$$

где ψ_i и ψ_j — рассеивающие способности i -го и j -го атомов, входящих в группу, а r_{ij} — расстояние между ними.

Однако здесь не принята во внимание межгрупповая (межмолекулярная) дифракция. Если, подобно тому, как это сделано для одноатомного газа, принять во внимание и межмолекулярную („внешнюю“) дифракцию, то для случая двухатомного газа, как показал Дебай³, получается следующее выражение для интенсивности:

$$I_m = 4N \frac{\psi^2}{R^2} \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sin ksl}{ksl} \right] - \frac{\Omega}{V} \left(\frac{\sin \frac{ksl}{2}}{\frac{ksl}{2}} \right) \Phi(2ksl) \right\}. \quad (3)$$

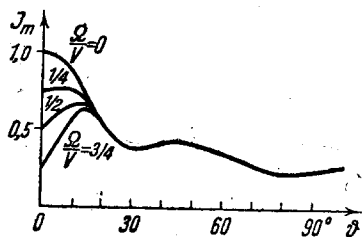


Рис. 1.

Величина $\frac{\Omega}{V}$ играет здесь ту же роль, что и раньше. Для наглядного представления ее влияния на рассеяние рентгеновых лучей, приводим кривую, вычерченную на основании формулы (3), для интенсивности I_m в зависимости от угла ϑ при

$$\frac{\Omega}{V} = 0, \quad \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}$$

(рис. 1). Из этой кривой видно, что первый максимум, появляющийся при 12° , при уменьшении $\frac{\Omega}{V}$ сперва смещается в сторону малых углов, а затем исчезает совершенно.

Что же касается второго максимума, соответствующего углу $\vartheta = 45^\circ$, то он обусловлен внутримолекулярным рассеянием, и, следовательно, его положение не зависит от плотности вещества.

Выводы Дебая относительно зависимости картины рассеяния рентгеновых лучей при малых углах от плотности газа были проверены экспериментально Гарвеем^{4,5}. Он производил опыты с азотом

при различных давлениях. На рис. 2 приведены результаты этих опытов. Непрерывные кривые, вычисленные по Дебаю, дают ход интенсивности для азота при малых углах и при различных давлениях. Кривая I соответствует нормальному давлению (при расчете $\frac{\Omega}{V}$ принималось равным нулю). Кривая II соответствует давлению в 60, III — в 80 и IV — в 100 ат. Экспериментальный ход интенсивности показан треугольниками, крестиками и кружками, соответственно давлениям в 60, 80 и 100 ат.

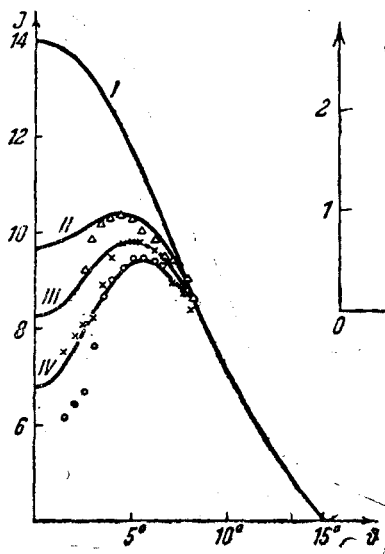


Рис. 2.

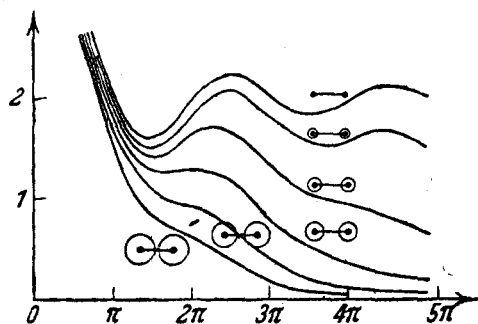


Рис. 3.

Между экспериментальными кривыми и теоретическими получается расхождение. Гейнгрих и Варрен⁶ показали, что в этом случае можно достигнуть лучшего совпадения, если при вычислении кривой интенсивности для газа при больших давлениях принять во внимание возможные расположения молекул в газе при приближении их друг к другу на небольшие расстояния, вместо допущения о полной хаотичности в распределении молекул, как это было сделано Дебаем. Кривые рис. 9 вычислены на основании допущения Дебая.

В случае газов при атмосферном давлении отношение $\frac{\Omega}{V}$ отвечает величине порядка 10^{-3} , следовательно вторым членом в формуле (3) можно пренебречь. Тогда оставшаяся часть примет вид:

$$I_m = 2N \frac{\psi^2}{R^3} \left[1 + \frac{\sin ksl}{ksl} \right]. \quad (4)$$

Она обусловлена „внутренней“ интерференцией и дает возможность определить строение молекулы, если только исследуемое вещество выбрано удачно.

Необходимо заметить, что при построении кривой (3) не приняты во внимание два фактора, не зависящие от строения молекулы: во-первых, поляризационный фактор, обусловленный поляризацией рассеянных рентгеновых лучей и равный $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$, и, во-вторых, атомный фактор, учитывающий то обстоятельство, что атомы не представляют собой излучающих точек (точечная теория), но обладают конечной величиной, влияющей на эффект рассеяния. Дебая⁷ показал, как сказывается это влияние. На рис. 3 представлен ряд кривых для интенсивности рассеянных лучей в зависимости от величины

$$x = ksl = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

где l — расстояние между атомами. Рядом с каждой кривой изображена модель двухатомной молекулы, в которой атомы представлены кружками с радиусом r . Оказывается, что чем больше отношение $\frac{r}{l}$ (l остается постоянным), тем круче падает кривая с увеличением угла рассеяния ϑ . Кроме того, при малых значениях этого отношения молекула дает заметные максимумы и минимумы, в то время как при больших значениях максимумы и минимумы совершенно исчезают; практически получается гладкая кривая.

Для вычисления атомного фактора необходимо знать распределение электронов в атоме. В работах Дебая и его школы обычно пользуются методом, основанным на атомной модели Ферми-Томаса. Принимая распределение электронов в атоме по Ферми-Томасу, можно выражение для атомного фактора представить в таком виде:

$$\psi = Z\Phi(u),$$

где

$$u = ksa = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

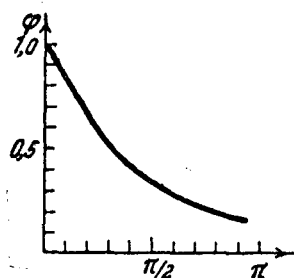


Рис. 4.

a — характеристический радиус, равный $\frac{0.47}{Z^{1/3}}$, а $\Phi(u)$ — функция рассеяния, характерная для атома; она представлена на рис. 4. Величины k , s и ϑ имеют прежние значения.

Из выражения для атомного фактора видно, что он не просто равен числу электронов Z в атоме, как это принималось точечной теорией, но представляет собою произведение числа электронов на некоторую функцию $\Phi(u)$. Эта функция протабулирована Бевилогуа.

В табл. 1 приведены данные, заимствованные из его работы⁸. Пользуясь этой таблицей, легко можно находить атомный фактор для любых элементов. Необходимо заметить, что этот метод дает достаточное приближение для распределения зарядов в не очень „легких“ атомах.

В интересующем нас случае, т. е. при определении строения молекул, учет атомного фактора при расшифровке рентгенограмм является весьма существенным, в особенности для тяжелых атомов.

ТАБЛИЦА 1

$u = ksa$	Φ	$u = ksa$	Φ
0,00	1,000	1,71	0,284
0,16	0,922	1,86	0,264
0,31	0,796	2,02	0,240
0,47	0,684	2,17	0,224
0,62	0,589	2,33	0,205
0,78	0,522	2,48	0,189
0,93	0,469	2,64	0,175
1,09	0,422	2,80	0,167
1,24	0,378	2,95	0,156
0,40	0,342	3,11	0,147
1,55	0,309		

Таким образом, если учесть атомный и поляризационный факторы и принять во внимание, что определение строения молекул в газах производится обычно при относительно малых плотностях, — когда $\frac{\Omega}{V}$ оказывается величиной малой, — то приходим в общем случае к такому выражению для интенсивности:

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}, \quad (5)$$

где

$$x_{ij} = \frac{4\pi}{\lambda} l_{ij} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

а l_{ij} — расстояние между атомами i и j .

В таком виде формула справедлива не только для двух, но и для любого числа атомов в одной молекуле. На основании ее для каждой молекулы можно вычислить интенсивность рассеяния. С другой стороны, пользуясь данными, полученными из опыта, можно определить строение молекулы. Так как каждому наблюдаемому значению угла ϑ (максимумы и минимумы на кривой) соот-

ветствует вполне определенное значение величины $\frac{x}{\pi}$, то из соотношения

$$\frac{x}{\pi} = \frac{4l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

легко определить расстояние между атомами l_{ij} .

Все полученные до сих пор экспериментальные данные очень хорошо согласуются с этими выводами; весь вопрос заключается лишь в том, чтобы удачно был сделан выбор вещества для экспериментирования. Вещество должно состоять из достаточно „тяжелых“ атомов, чтобы не имело места резкое падение кривой функции Φ и, кроме того, чтобы по возможности избежать комптоновского рассеяния. Далее, оно (вещество) не должно селективно поглощать рентгеновы лучи, чтобы избежать более или менее интенсивного его собственного рассеянного излучения. Наконец, молекулы должны содержать возможно большее количество однородных атомов.

Очень хорошо удовлетворяет этим требованиям CCl_4 , почему, по видимому, он и был выбран для первых исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕНТГЕНОГРАФИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗАХ

Дебаевская теория рассеяния рентгеновых лучей в аморфных телах указала пути применения рентгеновых лучей к определению строения молекул.

В настоящее время в этой области накопился уже довольно обширный опытный материал, хорошо укладывающийся в рамки теории Дебая. При этом все экспериментальные и теоретические данные с несомненностью подтверждают плодотворность рентгенографического метода определения строения молекул в газах и в некоторых случаях в жидкостях.

Что касается кристаллов, то, как уже упоминалось, они часто не дают для этого желаемых результатов, так как во многих случаях в кристаллах понятие молекулы теряет свой смысл.

Лучше всего подходит для этой цели газ при не очень больших давлениях, так как в нем рассеяние отдельными молекулами можно считать независимым друг от друга, т. е. взаимодействием между молекулами можно пренебречь. Это ведет к уменьшению (или полному уничтожению) влияния „внешней“ интерференции на общую картину рассеяния и, таким образом, значительно облегчает задачу по определению строения молекул.

Поэтому многие из существующих теперь работ в этой области, в особенности работы школы Дебая, объектом своих исследований имели газ.

Остановимся коротко на методике получения снимков с газов. Наиболее распространенной следует считать методику, разработанную Бевилогуа⁹, которой он пользовался при опытах с CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3Cl . На рис. 5 представлена схематически камера, употребляемая при этих опытах. Лучи от рентгеновской трубки

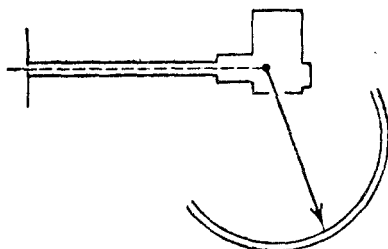


Рис. 5.

попадают в диафрагму длиной в 60 мм, с прямоугольным отверстием 4×1 мм². Затем они проходят в газе путь в 1,5 см и поглощаются задвижкой после того, как первичный пучок дал нулевую метку на пленке. Рассеянные в газе лучи (вторичные) проходят через щель в 6×3 мм², находящуюся в дне камеры, и по возможности ближе к первичному пучку. По выходе из щели лучи попадают на цилиндрическую пленку, которая находится в кассете, охлаждаемой водой. В кассете через каждые 10° сделаны отверстия, дающие на пленке изображения и тем самым указывающие на шкалу углов. Испытуемый газ поступает в камеру из кипятильника (колбочки), снабженного на одной стороне холодильником, а на другой — металлической трубкой, проходящей в камеру. Как трубка, так и камера должны быть нагреты на 15—20° выше точки кипения, чтобы избежать конденсации. Все пространство, в котором помещается испытуемый газ, отделяется от диафрагмы и окошка никелевой фольгой в 5 μ или же алюминиевой в 10 μ. Монохроматичность излучения достигалась при помощи фильтра: никелевого для медных лучей, циркониевого для молибденовых и т. д.

Описанная выше камера должна удовлетворять следующим требованиям:

1) Все лучи должны падать на пленку под прямыми углами, во избежание поправок.

2) Экспозиция должна быть по возможности короткой, а, следовательно, и путь лучей; поэтому диафрагма не должна быть очень длинной.

3) В то же время размеры диафрагмы должны быть такими, чтобы устранить нежелательное вторичное излучение, а также сделать незаметными третичные лучи.

4) Излучающий объем должен быть достаточно малым во избежание большого расхождения лучей, ведущего к значительной размытости максимумов на рентгенограмме.

5) Угол охвата должен быть по возможности большим.

6) Под различными углами должны излучать одинаковой величины объемы.

7) Путь лучей в исследуемом газе должен быть коротким.

8) Нежелательные вторичные и третичные лучи должны быть устранены.

Отклонения от этих требований практически не имели никакого значения вследствие своей незначительности и потому не принимались во внимание.

Следует особо остановиться на монохроматичности излучения, так как она играет большую роль при обсуждении хода интенсивности в зависимости от угла рассеяния при толковании рентгенограмм газов и жидкостей. В большинстве случаев для получения монохроматических лучей пользуются, в целях сокращения экспозиции, обыкновенными фильтрами, например, никелевыми для медных лучей, циркониевым для молибденовых и т. д., работая при низких напряжениях (для Cu — 18, для Mo — 30 kV). Однако такая фильтрация, согласно исследованиям Майера и других авторов, часто может приводить и к искажению рентгенограмм, именно в тех случаях, когда напряжение на трубке велико. На рис. 6 приведены рентгенограммы воды, полученные Майером¹⁰ в медных лучах без фильтра, с никелевым фильтром и в отраженном от кристалла свете.

Оказывается, что никелевый фильтр усиливает ложный максимум при 15° , появляющийся от непрерывной части спектра.

Ван-дер-Гринтен¹¹ в своей работе по вопросу о применении монохроматического излучения при рассеянии рентгеновых лучей в газах показал, насколько важна монохроматичность излучения при рентгенографических исследованиях. Он получил $\text{Cu} - K_\alpha$ лучи отражением от кристалла и производил опыты с CCl_4 , пользуясь методикой, в общем схожей с той, которую применял Бэвиллоуа. Только у него испытуемый газ находился в стеклянном резервуаре вместо металлического, а места входа и выхода лучей закрылись тонкими листочками слюды, прикрепленными к стеклу особой замазкой. Фильтрация лучей отражением от кристалла доводила экспозицию до 20 час., несмотря на увеличение щели в направлении первичных лучей. При расчете рентгенограмм Ван-дер-Гринтен применял фактор поляризации в форме $\frac{1 + \cos^2 2\varphi \cos \vartheta}{1 + \cos^2 2\varphi}$ вместо обычного $\frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2}$, так как первичные лучи отчасти поляризуются при отражении от кристалла. Здесь φ — угол скольжения, а ϑ — угол рассеяния в газе.

Результаты, к которым пришел Ван-дер-Гринтен, представлены

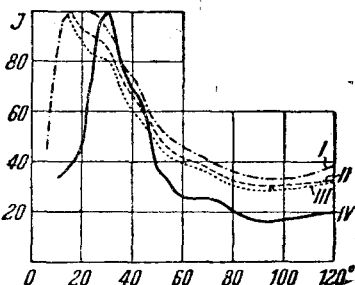


Рис. 6.

на рис. 7 и 8. В первом случае (рис. 7) монохроматизация излучения достигалась отражением от кристалла, а во втором (рис. 8) — обыкновенным способом (никелевым фильтром). Рядом с экспериментальными кривыми помещены и теоретические. Из сравнения экспериментальных кривых с теоретическими ясно видно, что в случае фильтрации лучей отражением от кристалла совпадение теории с опытом гораздо лучше.

При определении строения молекул при помощи рентгеновых лучей приходится считаться с некогерентным излучением, т. е. с той частью рассеянных атомами лучей, которая не участвует в образовании картины интерференции. Опытным путем это излу-

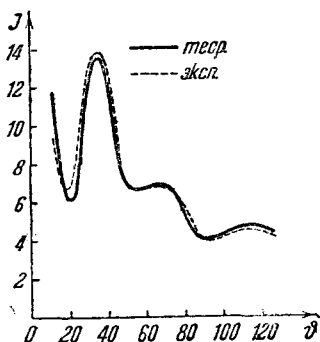


Рис. 7.

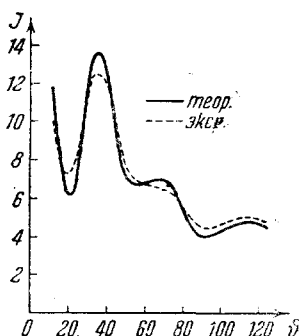


Рис. 8.

чение не может быть отделено от когерентной части. Однако его можно учесть, пользуясь формулой Гейзенберга¹²:

$$S_i = N \left\{ 1 - \frac{32\pi^2}{3} \int_0^{x_0} \frac{dx x^2}{h^3} \left[\sqrt{2meF(x)} - \frac{s_0 h}{4\pi} \right]^2 \left[2meF(x) + \frac{s_0 h}{8\pi} \right] \right\}.$$

Эта формула, как показал Бевилогуа⁸, дает очень хорошие результаты для газов. Ее можно выразить в другой, более удобной для вычисления форме:

$$S_i = Z \left\{ 1 - \int_0^{\xi_0} \xi^2 d\xi \left[\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi} \right)^2 - v \right]^2 \left[\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi} \right)^2 + \frac{1}{2} v \right] \right\} \quad (6)$$

здесь

$$\xi = \frac{x}{a} N^{\frac{1}{3}};$$

$$\frac{\varphi(\xi)}{\xi} = \frac{F(x)}{F_0} \quad \text{и} \quad v = \frac{k s a}{(6-Z)^{\frac{2}{3}}}.$$

Подставляя в последнее выражение вместо a его значение $\frac{0,47}{1} \text{ \AA}$, получим для v :

$$Z^3$$

$$v = ks \frac{0,176}{Z^{3/2}} = ksb,$$

где b есть характеристическая длина для некогерентного излучения.

ξ_0 определяется из уравнения

$$\left[\varphi(\xi_0) \right]^2 - v = 0.$$

Выражение в фигурных скобках (6), вычисленное для различных значений v , приведено в табл. 2, заимствованной из работы Бевилогуа.

ТАБЛИЦА 2

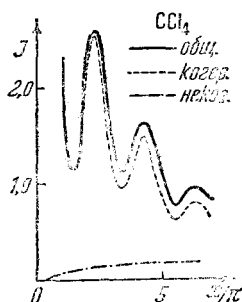


Рис. 9.

$v = ksb$	s
0,05	0,319
0,1	0,486
0,2	0,674
0,3	0,776
0,4	0,839
0,5	0,880
0,6	0,909
0,7	0,929
0,8	0,944
0,9	0,954
1,0	0,963

Умножая значения s из второго столбца этой таблицы на Z и подставляя соответственные значения величины b , можно выразить интенсивность некогерентного излучения в функции

$$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}.$$

В случае тяжелых атомов влияние некогерентного излучения на интерференционную картину незначительно и потому может оставаться неучтенным. Для сравнения приводим кривые интенсивности, из работы Бевилогуа⁸, для молекулы CCl_4 (рис. 9), т. е. с тяжелыми атомами (Cl) и молекулы с легкими атомами (C_6H_6) (рис. 10).

Из рассмотрения этих кривых ясно видно, что для бензола влияние некогерентного излучения значительнее, чем для CCl_4 , и это соответствует наблюдениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ГАЗАХ

Перейдем теперь к рассмотрению результатов, полученных различными авторами в области определения межатомных расстояний в молекулах.

Согласно теории Дебая, точные расстояния в молекуле должны обуславливать и точную картину интерференции рассеянных рент-

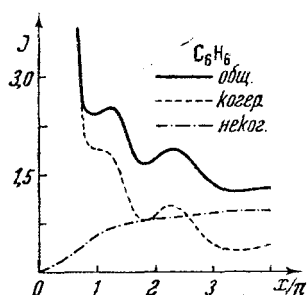


Рис. 10.

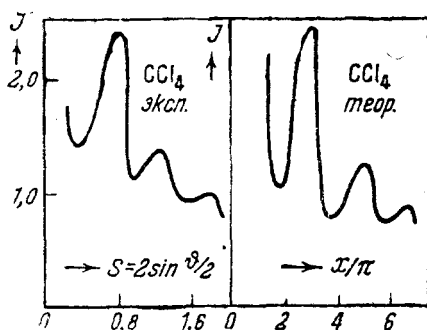


Рис. 11.

геновых лучей, по которой можно судить о величине этих расстояний.

Особенно тщательно изучалась молекула CCl_4 . Дебай, Бевилуга, и Эргардт¹³ в 1929 г. впервые доказали возможность интерференции рентгеновых лучей, рассеянных отдельными атомами молекул, производя опыты над молекулой CCl_4 . В дальнейшем исследование этой молекулы продолжали Дебай⁷ и Бевилуга⁹. В их работах приведено детальное обсуждение рассеяния рентгеновых лучей молекулами CCl_4 . В виду важности выводов Дебая и Бевилуга, остановимся на них более подробно.

Из формулы

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

для молекулы CCl_4 , в предположении тетраэдрической модели, получается после суммирования следующее выражение:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left\{ 4\psi_1^2 \left[1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right] + 8\psi_1\psi_2 \frac{\sin x'}{x'} + \psi_2^2 \right\}.$$

Здесь x и x' имеют соответственно такие значения:

$$x = ksl = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

$$x' = ks'l' = 4\pi \frac{l'}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

где l — расстояние между атомами хлора, а l' — расстояние между атомами углерода и хлора. ψ_1 и ψ_2 — атомные факторы, соответственно равные (по Дебаю — Ферми): для Cl с 17 электронами

$$\psi_1 = 17 \Phi \left(ks \frac{0,47}{17^{1/3}} \right)$$

и для C с 6 электронами

$$\psi_2 = 6 \Phi \left(ks \frac{0,47}{6^{1/3}} \right).$$



Рис. 12.

Величина

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \text{ а } s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2},$$

где λ — длина волны в Å.

Вычисленная таким образом кривая приведена на рис. 11. Рядом с ней помещена и экспериментальная кривая. На оси абсцисс в случае теоретической кривой отложены значения величины $\frac{x}{\pi}$, а в случае экспериментальной — значения $s = 2\pi \sin \frac{\vartheta}{2}$.

Кроме того, на рис. 12 показана фотометрическая кривая. Микрофотометрирование производилось при помощи цейсовского регистрирующего фотометра.

Обе кривые, экспериментальная и теоретическая, имеют по три резко выраженных максимума и в общем очень хорошо совпадают друг с другом. В деталях различие между ними заключается в том, что на теоретической кривой максимумы более острые, чем на экспериментальной. Это, повидимому, зависит от того, что фильтрация лучей была недостаточной.

Шесть характеристических точек (три максимума и три минимума) на экспериментальной кривой и столько же на теоретической дают возможность каждому наблюдаемому значению s найти соответствующее значение $\frac{x}{\pi}$ теоретической кривой, а затем из соотношения $\frac{x}{\pi} = 2s \frac{l}{\lambda}$ вычислить расстояние l между атомами

Так, например, среднее расстояние $l_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ между атомами хлора оказывается равным $2,99 \text{ \AA} \pm 1\%$, если для молекулы CCl_4 принять модель тетраэдра. Принимая во внимание, что точность результатов для межатомных расстояний зависит от числа максимумов и минимумов на кривой, а, следовательно, и от числа атомов молекулы, принимающих участие в рассеянии рентгеновых лучей, — для CCl_4 , с тремя резко выраженными максимумами, можно полагаться на два десятичных знака.

Интересно, что это же расстояние, вычисленное при помощи брэгговских радиусов ($0,77 \text{ \AA}$ для С и $1,05 \text{ \AA}$ для Cl), на основании той же модели тетраэдра, равно $2,98 \text{ \AA}$, т. е. получается очень хорошее совпадение.

Для иллюстрации приводим таблицу, заимствованную из указанной выше работы Дебая⁷, где помещены полученные им результаты

ТАБЛИЦА 3

	Теоретическое $\frac{x}{\pi}$			s наблюд.	l_0 в $\text{ \AA}$
	Cl_4 (●)	CCl_4 (●)	CCl_4 (0)		
1 мин.	1,43	1,50	1,60	0,411	3,00
1 макс.	2,47	2,48	2,38	0,618	2,97
2 мин.	3,47	3,42	3,60	0,93	2,98
2 макс.	4,48	4,44	4,30	1,10	3,01
3 мин.	5,48	5,50	5,70	1,46	3,00
3 макс.	6,48	6,56	6,30	1,64	2,96

для CCl_4 (табл. 3). Здесь дано шесть независимых определений расстояния $l_{\text{Cl}-\text{Cl}}$. В первом столбце таблицы дан порядок максимумов и минимумов на кривой рассеяния. Во втором и третьем столбцах помещены значения $\frac{x}{\pi}$, полученные на основании точечной теории, что отмечено точкой в скобках, причем во втором столбце даны значения $\frac{x}{\pi}$ без учета атома С. В четвертом столбце даны значения $\frac{x}{\pi}$ с учетом величины атомов, что отмечено нулем в скобках. В пятом столбце помещены значения s , полученные из опыта, и, наконец, в последнем столбце — значения расстояний между атомами хлора в $\text{ \AA}$. Из всех этих значений для среднего

расстояния $l_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ между атомами хлора получается 2,99. Расстояние же между атомом углерода и атомом хлора легко вычислить из соотношения:

$$l_{\text{C}-\text{Cl}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot l_{\text{Cl}-\text{Cl}}.$$

Оно равно 1,83 Å. Для угла между связями C—Cl получено значение 109°,5.

Эти данные являются хорошим подтверждением теории Дебая о рассеянии рентгеновых лучей в аморфных телах и послужили поводом для целого ряда работ по измерениям молекул указанным методом.

Бевилогуа⁹, кроме CCl_4 , исследовал CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3Cl и пришел к следующим результатам относительно межатомных расстояний и расположения атомов в молекуле.

Пользуясь расстояниями между атомами, полученными для CCl_4 , он вычислил интенсивности рассеяния для этих молекул (CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3Cl). При этом рассеяние атома водорода, а также тепловое движение не принимались во внимание. При этих условиях он, на основании формулы (5), получил следующее выражение для интенсивности рассеянных рентгеновых лучей:

Для CHCl_3

$$I = 3 \left\{ \Phi_{\text{Cl}}^2 \left[1 + 2 \frac{\sin x}{x} \right] + 0,706 \Phi_{\text{Cl}} \Phi_{\text{C}} \frac{\sin x'}{x'} + 0,042 \Phi_{\text{C}}^2 \right\}.$$

Для CH_2Cl_2

$$I = 2 \left\{ \Phi_{\text{Cl}}^2 \left[1 + \frac{\sin x}{x} \right] + 0,706 \Phi_{\text{Cl}} \Phi_{\text{C}} \frac{\sin x'}{x'} + 0,062 \Phi_{\text{C}}^2 \right\}.$$

Для CH_3Cl

$$I = \left\{ \Phi_{\text{Cl}}^2 + 0,706 \Phi_{\text{Cl}} \Phi_{\text{C}} \frac{\sin x'}{x'} + 0,124 \Phi_{\text{C}}^2 \right\},$$

где $x = ksl_{\text{Cl}-\text{Cl}}$, а $x' = ksl_{\text{C}-\text{Cl}}$.

Кривые, соответствующие этим формулам, представлены на рис. 13, 14 и 15; там же помещены и экспериментальные кривые. Сравнивая теоретические кривые с экспериментальными, можно, как и в случае CCl_4 , каждому наблюдаемому значению s найти соответствующее значение $\frac{x}{\pi}$ теоретической кривой и затем из соотношения

$\frac{x}{\pi} = 2s \frac{l}{\lambda}$ вычислить расстояния между атомами. Результаты для медного ($\text{Cu} - K_{\alpha}$) излучения представлены в табл. 4, 5 и 6, заимствованных из работы Бевилогуа.

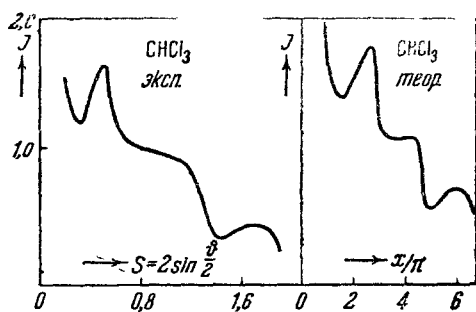


Рис. 13.

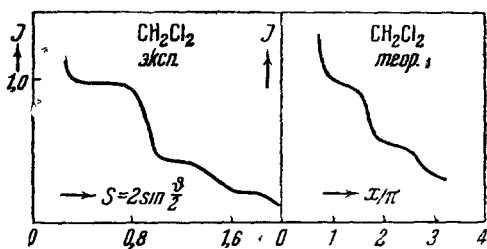


Рис. 14.

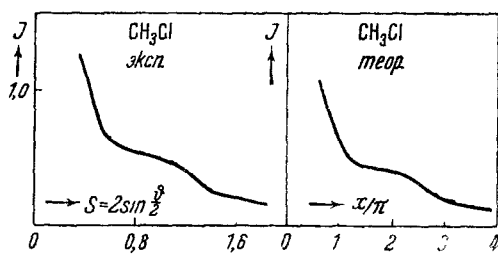


Рис 15

ТАБЛИЦА 4
 CHCl_3

	s	$\frac{x}{\pi}$	l в Å	l среднее в Å
1 мин.	0,398	1,62	3,13	} $3,11 \pm 0,5$
1 макс.	0,576	2,36	3,15	
2 мин.	—	3,72	—	
2 макс.	1,06	4,30	3,14	
3 мин.	1,44	5,84	3,10	
3 макс.	1,62	6,28	3,02	

 ТАБЛИЦА 5
 CH_2Cl_2

	s	$\frac{x}{\pi}$	l в Å	$l_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ среднее в Å
1 мин.	—	—	—	} $3,23 \pm 0,1$
1 макс.	0,51	2,20	3,29	
2 мин.	—	—	—	
2 макс.	0,98	4,18	3,26	
3 мин.	—	—	—	
3 макс.	1,53	6,20	3,13	

 ТАБЛИЦА 6
 CH_3Cl

	s	$\frac{x}{\pi}$	l в Å	$l_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ среднее в Å
1 мин.	—	—	—	} $1,8 \pm 0,1$
1 макс.	0,6	1,4	1,8	
2 мин.	—	—	—	
2 макс.	0,9	2,2	1,9	
3 мин.	—	—	—	
3 макс.	1,2	2,8	1,8	

В последних столбцах этих таблиц помещены средние значения для расстояний между атомами хлора. Что касается точности этих результатов, то в то время как для CCl_4 , с тремя резко выраженными максимумами, можно было полагаться на два десятичных знака, — для CH_3Cl , например, с одним слабо выраженным максимумом (см. рис. 15) и первый знак будет неточным.

Для углов между связями $\text{C}-\text{Cl}$, получены следующие значения: для CHCl_3 — $116^\circ \pm 3^\circ$, а для CH_2Cl_2 — $124^\circ \pm 0^\circ$, т. е. больший, чем

для CCl_4 . Увеличение расстояния между атомами хлора для молекул CHCl_3 и CH_2Cl_2 по сравнению с CCl_4 объясняется изменением (распирающим) угла тетраэдра, что подтверждается измерениями электрических моментов хлорометанового ряда. В табл. 7 приведены относящиеся сюда данные.

ТАБЛИЦА 7

Вещество	$\mu \cdot 10^{18}$ CGS		
	Наблюденные	Вычисленные из	
		тетраэдра	рентгенографич. данных
CCl_4	0	0	0
CHCl_3	1,0	1,9	1,2
CH_2Cl_2	1,6	2,2	1,9
CH_3Cl	1,9	1,9	1,9

Первый столбец таблицы содержит значения электрических моментов, заимствованные из таблицы Дебая¹⁴; во втором столбце даны значения для модели тетраэдра, вычисленные из момента CH_3Cl , а в третьем столбце — значения моментов, вычисленных из рентгенографических данных.

В 1932 г. Рихтер¹⁵ исследовал триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, для молекулы которого он принимал при расчете три модели: тетраэдр, „плоскую“ пирамиду и треугольник. Расстояние между N и CH_3 предполагалось постоянным и равным по кристаллографическим данным $1,5 \text{ \AA}$. В случае тетраэдра три группы CH_3 расположены в вершинах равностороннего треугольника со сторонами $\text{CH}_3-\text{CH}_3 = 1,5 \text{ \AA}$, а атом азота — в вершине тетраэдра. Если теперь атом N, опускаясь вертикально вниз, попадает в центр тяжести тетраэдра, то он образует с тремя CH_3 -группами „плоскую“ пирамиду со сторонами: $l_1 = \text{CH}_3-\text{CH}_3 = 2,45 \text{ \AA}$, $l_2 = \text{N}-\text{CH}_3 = 1,5 \text{ \AA}$ и высотой $h = 0,73 \text{ \AA}$. При дальнейшем перемещении атома азота вниз, до достижения им центра тяжести равностороннего треугольника, получается третья модель (треугольник), для которой $l = \text{CH}_3-\text{CH}_3 = 2,6 \text{ \AA}$.

Расчет интенсивности производился вначале для всех трех моделей без учета атома водорода, т. е. вместо $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ принималась формула C_3N . На рис. 16 представлены результаты расчета в виде трех кривых, из которых: пунктирная для тетраэдра, сплошная для „плоской“ пирамиды и кривая со смешанным пунктиром для треугольника.

Все три кривые дают удовлетворительное совпадение при больших углах; при малых же углах они заметно расходятся. Если сравнить их с экспериментальной кривой, изображенной на рис. 17, то можно заметить, что она хорошо совпадает на довольно большом участке с теоретическими кривыми для пирамиды и треугольника и значительно расходится с кривой, вычисленной для тетраэдра. Правда, на экспериментальной кривой заметна некоторая вол-

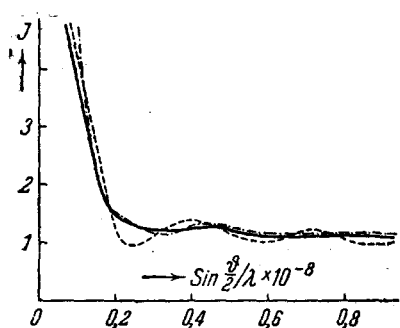


Рис. 16.

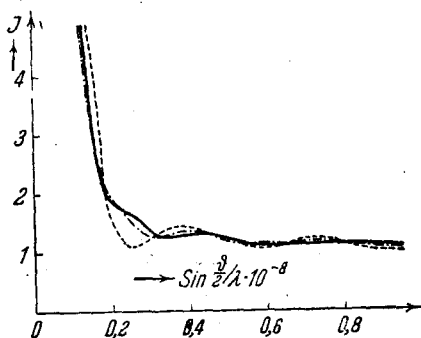


Рис. 18.

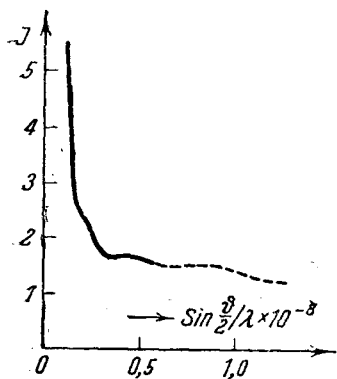


Рис. 17.

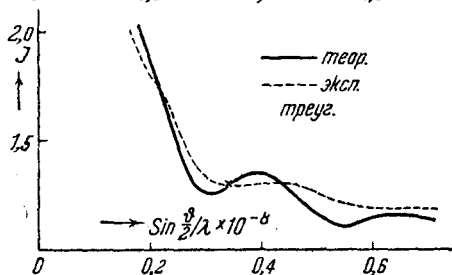
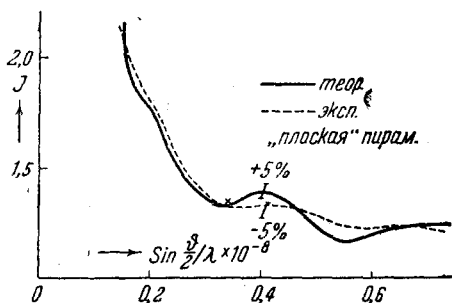


Рис. 19.

нистость, которой нет на теоретических кривых. Причина этого, повидимому, заключается в том, что не принято во внимание рассеяние атомов водорода. Если это учесть, то получается значительно лучшее совпадение (рис. 18).

Для решения вопроса о том, какую модель из трех предложенных следует приписать молекуле $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, достаточно изобразить кривые в увеличенном масштабе по оси ординат (рис. 19).

Легко видеть, что лучше всего подходит модель „плоской“ пирамиды. Расхождение, наблюдающееся вблизи первого максимума (отмечено крестиком), меньше $\pm 5\%$.

Наличие в молекуле хотя бы только двух тяжелых атомов вполне достаточно для получения интерференции, на основании которой можно сделать вполне определенные заключения о строении молекул (Бевилогуа⁹).

Однако в некоторых случаях можно сделать доступным исследование характеристических черт молекулы и без замещения легких атомов тяжелыми. Дело в том, что, пользуясь выводами теории Дебая, можно вычислить не только положения максимумов и минимумов на рентгенограмме молекулы, но и определить общий ход интенсивности рассеянных рентгеновых лучей. По общему же ходу интенсивности, даже в том случае, когда не имеется резко выраженных максимумов, можно, как показал Гаевский¹⁶, хотя бы приблизительно определять строение молекул.

Гаевский производил опыты с азотом и кислородом и нашел, что на кривой интенсивности для азота, на которой согласно вычислениям по точечной теории получается максимум при $s = 1,74$, на опыте таковой не обнаруживается. Для расстояния между атомами он принимал $1,10 \text{ \AA}$ — значение, найденное Разетти из момента инерции раман-спектров. Если принять во внимание величину атома (атомный фактор), пользуясь характеристическим радиусом $a = \frac{0,47}{Z^{1/3}} = 0,246 \text{ \AA}$, и ввести поправки на некогерентное излучение, вычисленные по Гейзенбергу¹², то полученная таким образом кривая интенсивности согласуется с экспериментальной.

Для O_2 по точечной теории, принимая по Разетти $l = 1,21 \text{ \AA}$, получается максимум при ϑ , приблизительно равном 105° , который при учете атомного фактора сглаживается, но не исчезает совершенно, как у азота. На рис. 20 a и b приведены для сравнения кривые для азота (a) и кислорода (b).

Интересным применением метода интерференции рентгеновых лучей являются измерения на изомерах.

Так например, Эргардт¹⁷, исследовавший этим методом молекулы производных этана и этилена (дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и дихлорэтилен $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), пришел к очень важным выводам относительно их строения.

Исходя из тетраэдрической модели для указанных молекул, он получил для интенсивности рассеянных рентгеновых лучей, на

основании приведенной выше формулы Дебая (5), следующее выражение:

$$I \sim \psi_{\text{Cl}}^2 \left\{ 1 + \frac{\sin ksl_{\text{Cl-Cl}}}{ksl_{\text{Cl-Cl}}} \right\} + 0,706 \psi_{\text{C}} \psi_{\text{Cl}} \left\{ \frac{\sin ksl_{\text{C}_1-\text{Cl}}}{ksl_{\text{C}_1-\text{Cl}}} + \frac{\sin ksl_{\text{C}_2-\text{Cl}}}{ksl_{\text{C}_2-\text{Cl}}} \right\} + 0,125 \psi_{\text{C}}^2 \left\{ 1 + \frac{\sin ksl_{\text{C-C}}}{ksl_{\text{C-C}}} \right\}.$$

Второе слагаемое в этой формуле имеет только два члена, так как расстояния C—Cl всегда попарно равны.

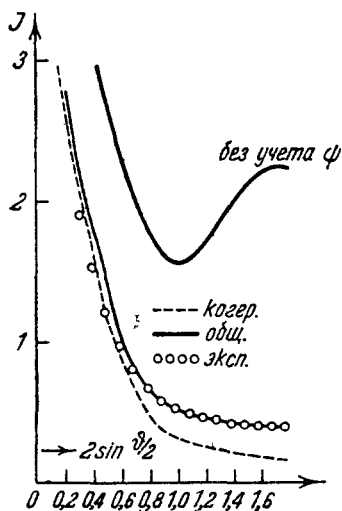


Рис. 20а.

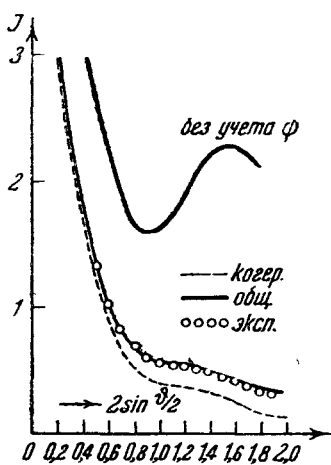


Рис. 20б.

При обработке результатов принималась во внимание поляризация, а также некогерентное излучение, рассчитанное по данным Бевилоуга⁸. Водородные атомы не учитывались.

Рассмотрим теперь результаты, полученные Эргардтом, например, для молекулы дихлорэтилена.

Согласно теории Вант-Гоффа, при двойной связи два углеродных тетраэдра касаются друг друга ребрами (рис. 21). Поэтому оба атома хлора дихлорэтилена могут занимать два отличных одно от другого положения, причем: 1) если они оказываются в соседстве с одной стороны молекулы, то получается *cis*-изомер; 2) если же оба атома хлора удалены друг от друга, то такое положение соответствует *trans*-изомеру (рис. 22).

Подобное различие структуры дает и рентгенографический анализ, что видно из рис. 23. Для *cis*-дихлорэтилена получаются два максимума, в то время как для *trans*-дихлорэтилена ясно виден и

третий максимум. Первый максимум для *trans*-изомера лежит при меньшем угле, чем для *cis*-изомера. Отсюда можно заключить, что расстояние между атомами хлора для *trans*-изомера должно быть больше, чем для *cis*-изомера.

Сравнение экспериментальных кривых для обоих изомеров с теоретическими, представленными на рис. 24, дает хорошее совпадение

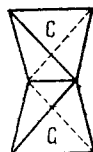


Рис. 21.

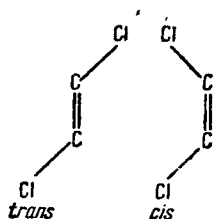


Рис. 22.

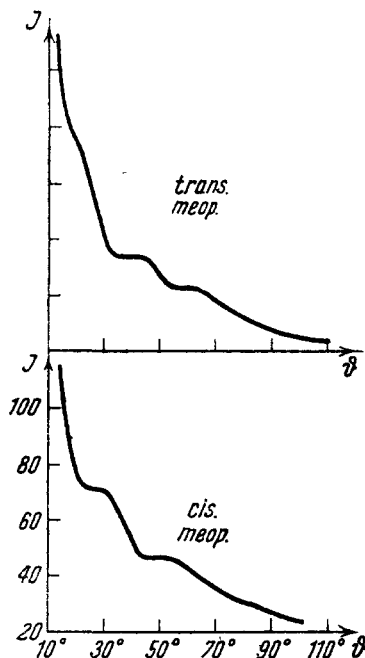


Рис. 23.

теории с опытом. При этом для *cis*-изомера расстояние между атомами хлора равно $3,7 \text{ \AA}$, а для *trans*-изомера $4,7 \text{ \AA}$.

Эти выводы хорошо согласуются с данными, полученными из измерений электрических моментов.

Аналогичные результаты с рентгенографическими измерениями на изомерах пара- и орто-дихлорбензола получил Пирс^{18, 19}.

До настоящего времени нельзя считать установленной структуру бензольного кольца. Были предложены два типа его структуры: плоская (соответствующая графиту) и вторая, по которой атомы углерода предполагаются размещенными как в алмазе. Рентгенографические исследования, произведенные на твердом бензоле, подтверждают первую структуру²⁰. Плоская структура подтверждается также и тем, что она была найдена для гексахлорбензола и гексаметил-

бензола²¹. Кайзер²² в 1935 г. исследовал рентгенографически бензол и гексахлорбензол в газообразном состоянии. Оказалось, что и в этом случае подтверждается плоская структура; по крайней мере, в пользу ее говорит общий ход интенсивности на экспериментальной кривой рассеяния для бензола. Для расстояний между атомами получены следующие значения: $l_{C-C} = 1,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (для бензола и гексахлорбензола) и $l_{Cl-Cl} = 3,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (для гексахлорбензола).

При обсуждении результатов исследования молекулы CCl_4 было указано на то, что на экспериментальных и теоретических кривых наблюдаются расхождения в величинах максимумов и минимумов, и что возможную причину этих расхождений естественно было бы приписать тепловому движению атомов в молекуле.

Однако Джемс²³, в своей очень обстоятельной работе показал, что это не совсем так. Во всяком случае, объяснение отклонений экспериментальных кривых от теоретических колебаниями атомов в молекуле представляет большие трудности.

Чтобы узнать, действительно ли влияют тепловые колебания атомов на картину рассеяния рентгеновых лучей, необходимо найти для данной молекулы разницу между двумя кривыми, полученными при разных температурах, затем вычислить температурный эффект, теоретически по известным для этой молекулы постоянным, и сравнить результаты теории с данными опыта.

С этой целью Джемс производил опыты с $SiCl_4$ при 100° и 300°. Методика его опытов по существу ничем не отличалась от методики Бевилоуга; только камера, окна, а также подводящая и отводящая газ трубки были изготовлены не из металла, а из кварца. Этим преследовалась та цель, чтобы, во-первых, избавиться от влаги, в присутствии которой $SiCl_4$ легко разлагается, а, во-вторых, чтобы при нагревании все части получали одинаковое расширение; в противном случае могли бы произойти изгибы или поломки окошек, что повело бы к соответствующим изменениям на снимках, не имеющим ничего общего с тепловым эффек-

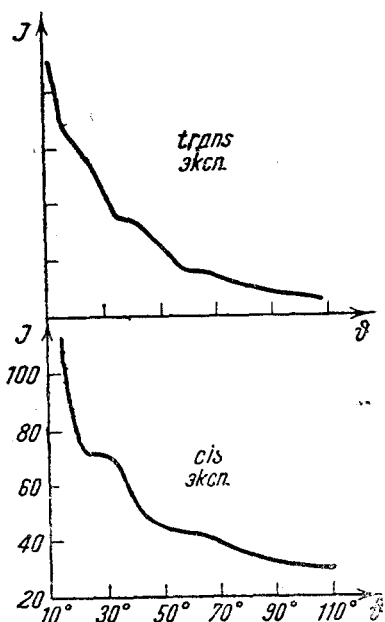


Рис. 24.

том. Снимки производились в медных лучах с применением никелевого фильтра.

На рис. 25 приведены результаты трех снимков, двух при 100° и одного при 300° , полученных Джемсом в совершенно одинаковых условиях. Снимки при 100° отмечены кружками, а при 300° — крестиками. Сравнивая кривые, можно заметить разницу между ними вблизи первого максимума, т. е. при малых углах, разницу, которую безусловно нельзя отнести за счет температурного эффекта, поддающегося измерению. С другой стороны, минимум при 300° более глубок, чем при 100° ; в действительности же следовало бы ожидать как раз обратное явление. Исходя из этих данных, а также из их теоретической обработки, Джемс приходит к заключению

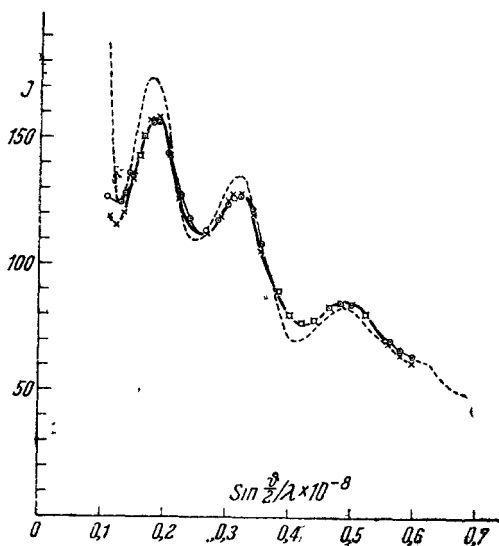


Рис. 25.

о невозможности обнаружить влияние температуры в пределах ошибок измерений, а, следовательно, и объяснить наблюдающиеся отклонения экспериментальных кривых от теоретических колебаниями атомов в молекуле.

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В РАСТВОРАХ „ТЯЖЕЛЫХ“ МОЛЕКУЛ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Изложенное выше показывает, что определение строения молекул в газах, в особенности при небольших плотностях, дает хорошие результаты. Если же газ достаточно сжат, то согласно Дебаю, при малых углах может появиться максимум, положение которого и относительная интенсивность уже не обусловлены строением молекулы, а зависят от средних межмолекулярных расстояний и, по всей вероятности, от той упорядоченности молекул, которая

появляется при приближении молекул на очень близкие расстояния.

При рассеянии рентгеновых лучей в жидкостях возможны условия, при которых сказанное только что о газовом рассеянии осуществляется и в жидкостях. Здесь имеется в виду рассеяние растворами^{24, 25, 26}.

Пусть пучок рентгеновых лучей падает на раствор, содержащий молекулы I и молекулы II. Атомный фактор первых (растворитель) пусть будет ψ , а вторых (растворенное вещество) — φ . При грубой оценке, в первом приближении положим их равными числу электронов атома. Далее, пусть в освещаемом объеме будет N атомов (молекул) растворителя и n атомов (ионов) растворенного вещества. Тогда результирующая амплитуда излучения, рассеянного в направлении, составляющем с падающим лучом угол ϑ , выразится следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= \psi_1 e^{ik(s, r_1)} + \psi_2 e^{ik(s, r_2)} + \dots + \psi_N e^{ik(s, r_N)} + \varphi_1 e^{ik(s, r_{N+1})} + \\ &+ \varphi_2 e^{ik(s, r_{N+2})} + \dots + \varphi_n e^{ik(s, r_{N+n})} = \\ &= \sum \psi e^{ik(s, r)} + \sum \varphi e^{ik(s, r)}, \end{aligned}$$

где $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$, а r — радиус-вектор рассматриваемого атома (молекулы, иона).

Интенсивность будет пропорциональна квадрату амплитуды, т. е.:

$$\begin{aligned} I &\sim A^2 \sim \left[\sum \psi e^{ik(s, r)} + \sum \varphi e^{ik(s, r)} \right]^2 = \\ &= \sum_j \sum_i \psi^2 e^{ik(s, r_i - r_j)} + \sum_j \sum_i \varphi^2 e^{ik(s, r_i - r_j)} + \\ &+ \sum_j \sum_i \psi \varphi e^{ik(s, r_i - r_j)}. \end{aligned}$$

Если мы теперь обратим внимание на три двойные суммы в этом выражении, то увидим, что первая сумма определяет интенсивность в направлении ϑ , обусловленную рассеянием на молекулах растворителя, вторая сумма обусловлена интерференцией лучей, рассеянных на молекулах растворенного вещества, и, наконец, третья сумма характеризует интерференцию лучей, исходящих от молекул растворителя и растворенного вещества. Первая сумма содержит N^2 членов, вторая — n^2 и третья — $2Nn$. Каждая из этих сумм может дать распределение интенсивности, близкое к таковому в жидкостях.

При грубой оценке роль каждой из двойных сумм в образовании

общей картины распределения интенсивности можно положить пропорциональной величинам:

$$N^2\psi^2; n^2\varphi^2; 2Nn\psi\varphi.$$

Очевидно, что при большом φ , малом ψ и при достаточно большой концентрации раствора существенную роль начинает играть вторая двойная сумма, т. е. в этих условиях, во всяком случае при не очень малых углах рассеяния, можно ожидать появления на рентгенограмме максимума, обусловленного строением молекул, или ионов растворенного вещества. Этот вывод подкрепляется тем, что спадание атомного фактора с углом для „тяжелых“ атомов значительно медленнее, чем для „легких“. Поэтому при углах, при которых появляются максимумы, обусловленные внутримолекулярным рассеянием, роль „тяжелых“ молекул растворенного вещества в образовании общей картины распределения интенсивности становится еще большей.

Т А Б Л И Ц А 8

Вещество	Расстояния между одноименными ионами	Расстояния между разноименными ионами
CdJ ₂	4,15	2,60
CdCl ₂	3,72	2,52
ZnJ ₂	4,14	2,40
ZnCl ₂	3,79	—

Принс²⁷ показал на ряде водных растворов (ZnCl₂, ZnJ₂, CdCl₂ и CdJ₂), что на рентгенограммах действительно имеют место максимумы, — при больших углах рассеяния, — положение которых не зависит от концентрации раствора и хорошо согласуется с вычисленным в предположении, что эти максимумы обусловлены внутримолекулярным рассеянием. Ниже приведена табл. 8, взятая из работы Принса, в которой даны расстояния между ионами, полученные Принсом для разных растворов. Если обратиться к растворам сложных ионов, таких, например, как HgJ₄[—], то здесь при больших углах рассеяния также можно ожидать появления на рентгенограмме максимумов интенсивности, обусловленных „внутримолекулярной“ дифракцией. Естественно, что наличие таких максимумов можно попытаться использовать для определения строения ионов этих растворов. Следует, однако, отметить, что той точности, которая возможна для случая определения строения молекул при рассеянии рентгеновых лучей в газах, здесь, конечно, достигнуть нельзя. Такого рода попытка была сделана в работе Данилова, Финкель-

штейна и Сиротенко²⁸, где ими был исследован водный раствор K_2HgJ_4 . Мною были повторены опыты с этим раствором при несколько уточненной методике и, кроме того, были исследованы водные растворы K_2ZnJ_4 и ZnJ_2 .

Так как все эти растворы сильно поглощают рентгеновы лучи, то естественно было воспользоваться снимками со свободной поверхности. Снимки производились в медных лучах при напряжении на трубке 18—20 kV. Монохроматизация достигалась никелевым фильтром 0,02 мм. Между образцом и фильтром прокладывалась целлулоидная пластинка толщиной 0,6 мм. Углы, под которыми пучок лучей падал на поверхность жидкости, были равны от 8—12°. Раствор помещался в чашечке диаметром 18 мм. Поднимая или

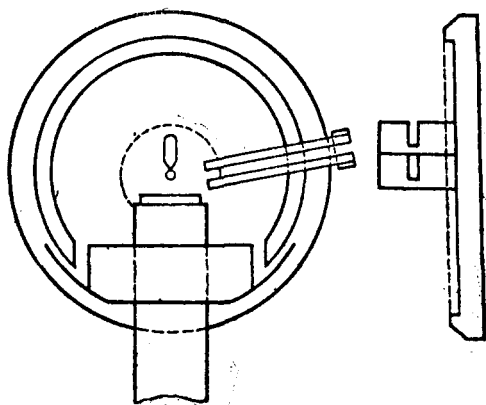


Рис. 26.

опуская последнюю микрометрическим винтом, можно было устанавливать уровень на одной и той же высоте. Установка производилась при помощи выдвигной иглы, к острому концу которой подводилась поверхность раствора. Если острое иглы (в выдвинутом для установки положении) находилось в центре камеры, то расчет положения максимумов можно было производить, исходя из размеров камеры. На рис. 26 схематически представлена эта камера. В тех же условиях, что и для растворов, были произведены снимки с плоского шлифа меди, и камера проградуирована по линиям меди. Микрофотометрирование производилось на микрофотометре Молля. Поправки на поглощение не вводились, так как нас интересовал интервал углов от 35 до 70°, в котором, при снимках с плоской поверхности и угле скольжения в 12° и меньше, кривая поправок идет почти параллельно оси абсцисс.

На рис. 27 приведены кривые интенсивности для растворов K_2HgJ_4 (а) и K_2ZnJ_4 (б). На обеих кривых появляются по три максимума. Рядом с экспериментальными кривыми приведены и теоретические, рассчитанные для тетраэдрических моделей ионов HgJ_4^{--}

и ZnJ_4^{--} с учетом атомных факторов. На оси абсцисс отложены значения величины

$$x = \frac{4\pi}{\lambda} a_{ij} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

а по оси ординат — вычисленные интенсивности. Расчет производился в предположении независимого (газового) рассеяния ионами.

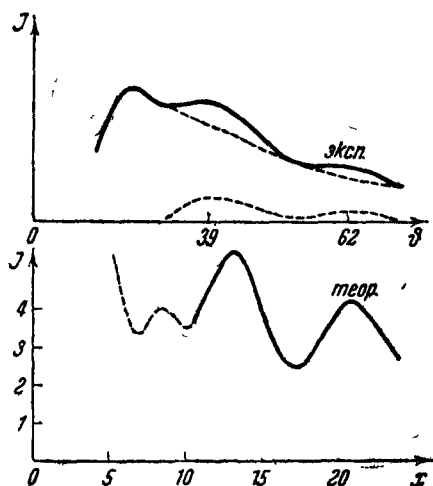


Рис. 27а.

После суммирования получено следующее выражение для интенсивности:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 4\psi_1^2 \left[1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right] + \right. \\ \left. + 8\psi_1\psi_2 \frac{\sin x'}{x'} + \psi_2^2 \right\},$$

где x соответствует расстоянию между атомами 1—1, т. е. между атомами J—J, а x' — между атомами 1—2 (Hg—J в случае раствора K_2HgJ_4 и Zn—J для раствора K_2ZnJ_4).

Первые максимумы, как в случае раствора K_2HgJ_4 , так и K_2ZnJ_4 лежат в той области углов рассеяния, где на излучение, рассеянное на ионах HgJ_4^{--} и ZnJ_4^{--} , может накладываться излучение значительной интенсивности, получающееся за счет дифракции на молекулах растворителя, а также молекулах растворителя — ионах. Одним словом, это та область, которую пришлось оставить без рассмотрения при обсуждении экспериментальных кривых, и в которой, очевидно, сравнивать теоретические и экспериментальные кривые не представляется возможным.

Что же касается вторых и третьих максимумов, то их относительное положение и интенсивность таковы, что при сравнении экспериментальных и теоретических кривых представляется вполне обоснованной попытка произвести расчет внутриионных расстояний, исходя из тетраэдрической модели и положения максимумов интенсивности на экспериментальных кривых. При этом, если в выражении для $x = \frac{4\pi}{\lambda} a_{j-j} \sin \frac{\vartheta}{2}$ расстояние между двумя соседними ионами окажется одинаковым при вычислении его из второго

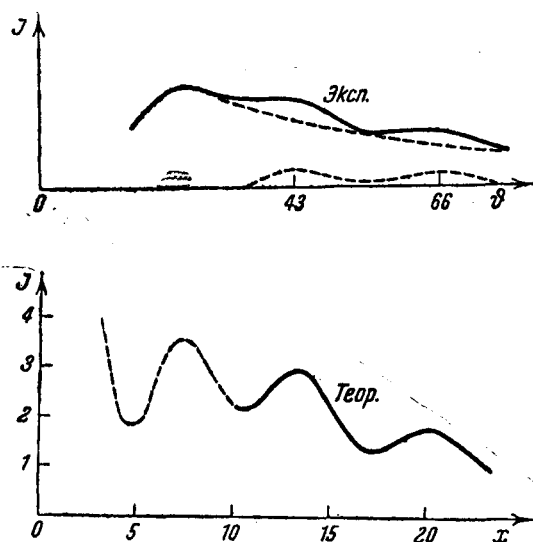


Рис. 27в.

и третьего максимумов, то это можно считать достаточно убедительным доказательством того, что ион имеет тетраэдрическую структуру.

Значения x , которым на тетраэдрической кривой для HgJ_4^{--} соответствуют второй и третий максимумы, равны $x_2 = 13,3$ и $x_3 = 21$. На экспериментальных кривых им соответствуют значения углов 39 и 62°. Подставляя в выражение

$$x = \frac{4\pi}{\lambda} a_{j-j} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

находим $a_{jj} = 4,9$ и $5,0$ (среднее равно $4,9 \text{ \AA}$). Большого совпадения в условиях рассеяния в растворе ожидать трудно, так как определение положения максимумов здесь связано со значительными трудностями. Для того же расстояния из кривых для ZnJ_4^{--} соот-

ответственно находим 4,6 и 4,6. Пользуясь a_{j-j} , можно из соотношения $a_{\text{Hg}-\text{J}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} a_{j-j}$ вычислить расстояния между ионами ртути и иода в комплексном ионе HgJ_4^{--} ; они равны $a_{\text{Hg}-\text{J}} = 3,04 \text{ \AA}$. Расстояние между ионом цинка и иода в ZnJ_4^{--} равно

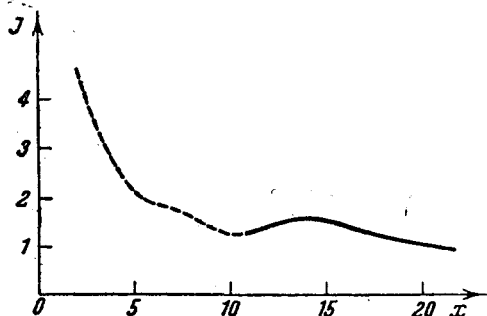


Рис. 28а.

$a_{\text{Zn}-\text{J}} = 2,8 \text{ \AA}$. Эта разница в расстояниях $a_{\text{Hg}-\text{J}}$ и $a_{\text{Zn}-\text{J}}$ может возникать за счет разной величины иона цинка и иона ртути.

Концентрированный водный раствор ZnJ_2 дает рентгенограмму с таким же точно ходом интенсивности, как и K_2ZnJ_4 . Небольшое

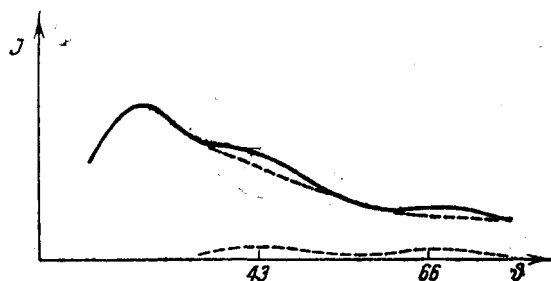


Рис. 28б.

отличие заключается только в том, что второй и третий максимумы интенсивности оказываются слегка уменьшенными по сравнению с максимумами на рентгенограмме для K_2ZnJ_4 . Расчет „газового“ рассеяния молекулами ZnJ_2^* , произведенный по формуле:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 2\psi_1^2 + 2\psi_1^2 \frac{\sin x}{x} + 4\psi_1\psi_2 \frac{\sin x'}{x'} + \psi_2^2 \right\},$$

* При расчете молекула ZnJ_2 предполагалась гантелеобразной.

полученной после суммирования из (5), приводит к кривой, изображенной на рис. 28а.

Как видно из этого рисунка, на кривой появляется только один максимум и настолько слабый, что не представляется возможным думать, чтобы он проявился в условиях рассеяния молекулами в растворе.

Наличие второго и третьего максимумов на экспериментальной кривой раствора ZnJ_2 (см. рис. 28b), с совершенно тем же положением и интенсивностью, что и для K_2ZnJ_4 , заставляет думать, что и рассеивающие центры, вызывающие положения максимумов, построены одинаково. Полагать, что в растворе K_2ZnJ_4 мы имеем молекулы ZnJ_2 , не приходится хотя бы и потому, что нет соответствия между экспериментальной кривой, полученной для этого раствора, с теоретической кривой для ZnJ_2 . Правдоподобнее положить, что в растворе ZnJ_2 имеются ионы типа ZnJ_4^{--} .

Электрохимические исследования ряда авторов дают указания на то, что в концентрированных водных растворах ZnJ_2 и K_2ZnJ_4 существуют ионы ZnJ_4^{--} . Действительно, числа переноса аниона, измеренные в концентрированных растворах, оказываются большими единицы. Например, согласно работам Яна, ²⁹ при разведении в 4,02 л, $n_A = 1,003$. По старым исследованиям Гитторфа, ³⁰ в четырехмолярном растворе (наш раствор содержит 3,8 мол/л) число переноса аниона оказалось равным $n_A = 1,157$. В то же время теоретическое значение, вычисленное в предположении переноса аниона J_2 , равно $n_A = 0,591$. И, действительно, для разбавленного раствора Ян нашел $n_A = 0,558$ при разведении в 300,4 л.

Таким образом заключение, которое можно сделать на основании результатов рентгенографического исследования водного раствора ZnJ_2 , подтверждается электрохимическими данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bewilogua, Phys. Z. **32**, 714, 1931.
2. L. Bewilogua, Phys. Z., **33**, 688, 1932.
3. P. Debye, Phys. Z., **28**, 135, 1927.
4. G. G. Harvey, Phys. Rev., **46**, 441, 1934.
5. G. G. Harvey, Phys. Rev., **45**, 848, 1934.
6. H. S. Gingrich and B. E. Warren, Phys. Rev., **46**, 248, 1934.
7. P. Debye, Phys. Z., **31**, 419, 1930.
8. L. Bewilogua, Phys. Z. **32**, 740, 1931.
9. L. Bewilogua, Phys. Z., **32**, 265, 1931.
10. H. Meyer, Ann. d. Phys., **5**, 701, 1930.
11. W. Van der Grinten, Phys. Z., **33**, 769, 1932.
12. W. Heisenberg, Phys. Z., **32**, 737, 1931.
13. P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Phys. Z., **30**, 84, 1929.
14. П. Дебай, „Полярные молекулы“, стр. 226, ГТТИ, 1931.
15. H. Richter, Phys. Z., **36**, 85, 1935.
16. H. Gejewski, Phys. Z., **33**, 122, 1932.
17. F. Ehrhardt, Phys. Z., **33**, 605, 1932.
18. Pierce, Phys. Rev., **43**, 145, 1933.

19. Pierce, J. Chem. Phys., **2**, 1, 1934.
 20. E. G. Cox., Proc. Roy. Soc., A **135**, 491, 1932.
 21. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc., A **133**, 536, 1931.
 22. R. Kaiser, Phys. Z., **36**, 92, 1935.
 23. R. W. James, Phys. Z., **33**, 737, 1932.
 24. J. A. Prins, Z. Physik, **56**, 617, 1929.
 25. J. A. Prins, J. Chem. Phys. **3**, 72, 1935.
 26. V. Danilow, Acta Physicochimica URSS, **3**, 725, 1935.
 27. J. A. Prins et R. Fonteyne, Physica II, 1016, 1935.
 28. V. Danilow, W. Finkelstein u. D. Sirotenko, Phys. Z.
d. Sowetun. **3**, 653, 1933.
 29. Jahn. Z. physik. Chem. **37**, 673, 1901.
 30. Hittorf, Pogg. Ann., **106**, 548, 1859.
-