

ДИФФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В ЖИДКОСТЯХ

М. Корсунский, Томск

Явление дифракции рентгеновых лучей, открытое Лауэ и разработанное затем Брэггом и Вильямсом, дало возможность определять пространственное расположение атомов и молекул в кристаллической решетке, в том случае, если мы имеем дело с кристаллом, обладающим достаточно большими размерами. Видоизменение методики Лауэ, сделанное Дебаем и Шеррером, позволило распространить методы рентгеновского анализа лучей и на изучение строения веществ, образующих мелко-кристаллический агрегат. Шеррер показал, что эта методика приложима к изучению строения коллоидальных частиц, имеющих размеры 10^{-9} — 10^{-7} см и кроме того позволяет произвести определение размеров этих частиц.

Совершенно естественным продолжением работ в этом направлении явилась попытка определения пространственного расположения атомов в молекулах жидкостей,—попытка, предпринятая Дебаем и Шеррером (1) в 1916 году. Исследуемым веществом служил бензол. Оказалось, что при прохождении рентгеновых лучей через бензол действительно наблюдается дифракционный максимум, появление которого было приписано наличию определенного пространственного расположения атомов в молекуле бензола. Дебай вывел формулу, устанавливающую зависимость интенсивности рассеянных рентгеновых лучей от расположения рассеивающих центров (атомов), которая в случае расположения этих центров на одной окружности (как это было предположено для молекулы бензола) принимает сравни-

тельно простой вид, дающий возможность определить из положения наблюдаемого максимума диаметр окружности, по которой расположены рассеивающие центры. Появление диффракционных максимумов при прохождении рентгеновых лучей через жидкость, было затем подтверждено и рядом других исследователей [Эбери (Oebirne) (2) на метиле, иодистом метиле, бромбензоле, бензоле; Хьюлет (Hewlett) (3) на октане, мезитиле и бензоле и др.]. Кэзом и Сидт (4), изучившие явление рассеяния рентгеновых лучей на ряде различных по молекулярному строению жидкостей, как-то: вода, этиловый эфир, этиловый спирт, бензол, жидкий азот, жидкий кислород, жидкий аргон, ртуть, обнаружили для всех указанных жидкостей появление диффракционных максимумов. Этот результат заставил авторов прийти к выводу, что диффракционные максимумы могут появляться не только в результате пространственного расположения атомов в молекуле, но также и вследствие рассеяния рентгеновых лучей молекулами, ориентированными беспорядочно, но находящимися друг от друга на расстояниях, мало отличающихся от некоторого среднего межмолекулярного расстояния. Появление диффракционного максимума у жидкого аргона, молекула которого заведомо одноатомна, особенно отчетливо подчеркивает правильность основного вывода работы Кэзома и Сидта.

Определение среднего расстояния между молекулами из величины угла диффракционного максимума θ и сравнение его с величиной среднего расстояния между молекулами, определенной из плотности вещества и молекулярного веса, показало, что здесь необходимо пользоваться не формулой Брэгга

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = \lambda \quad (1)$$

(d — среднее молекулярное расстояние, θ — угол максимума интенсивности рассеянных лучей, λ — длина волны), а формулой, предложенной впервые Эренфестом для случая рассеяния двуатомного газа:

$$2d \times 0,8 \times \sin \frac{\theta}{2} = \lambda. \quad (2)$$

Приложимость этой формулы не только к жидкому аргону, но и ко всем жидкостям, для которых Кэзом и Смиidt наблюдали появление диффракционных максимумов, делало весьма вероятным, что и для жидкостей, молекулы которых содержат несколько атомов, появление диффракционных максимумов есть также эффект среднего молекулярного расстояния. Несмотря на то, что некоторые данные, полученные при изучении рассеяния рентгеновых лучей жидкостями, не согласуются с результатами, полученными Кэзом и Смиidtом (так Уайков⁽⁵⁾, изучая диффракцию рентгеновых лучей на смесях двух жидкостей, пришел к убеждению, что наблюдаемая им картина соответствует скорее эффекту внутримолекулярному чем межмолекулярному), последние кажутся настолько убедительными, что получили почти всеобщее признание. Теоретические работы по изучению рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях все исходят из предположения, что наблюдаемый эффект есть эффект межмолекулярный. Так Раман и Раманатан⁽⁶⁾ развили теорию рассеяния рентгеновых лучей жидкостями, в которой последняя рассматривалась как непрерывная среда с местными изменениями в плотности, определяемыми термодинамическими соображениями. Дебай⁽⁷⁾ развил теорию рассеяния рентгеновых лучей в жидкости, причем в основу расчета положил допущение, что молекулы жидкости являются рассеивающими центрами. Принс⁽⁸⁾ рассматривал жидкость как мелкокристаллический порошок, решетка которого, гексагональная или кубическая, плотно упакованная, обладает чрезвычайно сильным тепловым движением.

Дебай⁽⁹⁾ и Валлер⁽¹⁰⁾ показали, что чрезвычайно сильное тепловое движение вызывает не только спадение интенсивности диффракционного максимума, но также и расширение линий. Все указанные теории дают сходные результаты для положения максимума интенсивности, отличаясь лишь некоторым коэффициентом.

Недавно опубликованные работы Дебая по изучению явления рассеяния рентгеновых лучей газами показали, что и в этом случае можно наблюдать появление максиму-

мов в распределении интенсивности лучей, рассеянных под различными углами. В газе эти максимумы могут появиться только в результате пространственного расположения атомов в молекуле и несомненно, конечно, что пространственное расположение атомов в молекуле жидкости может быть причиной тех ненормальностей, которые отдельным исследователям [Уайков (9) и др.] удалось наблюдать. Стюарт и Скиннер (11) также наблюдали при рассеянии рентгеновых лучей жирными кислотами появление максимумов, которые трудно объяснить иначе как эффектом пространственного расположения атомов в молекуле (см. ниже). На ряду с этим Стюарту и его ученикам удалось показать, что наблюдаемая ими картина рассеяния рентгеновых лучей органическими жидкостями не может быть объяснена ни эффектом среднего молекулярного расстояния, ни эффектом пространственного расположения атомов в молекуле. Работы Стюарта, приведшие его к новому взгляду на строение жидкостей, представляют большой интерес и изложение их является целью настоящей статьи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Экспериментальные условия, в которых производились работы Стюарта и его учеников, были следующие. Пучок рентгеновых лучей, излучавшийся трубкой Кулиджа с молибденовым антикатодом, проходил через систему щелей, ограничивавших его размеры, и падал на жидкость, которая помещалась в закрытой стеклянной трубочке. Стенки трубочки, для избежания заметного поглощения в них рентгеновых лучей, делались очень тонкими. Интенсивность рентгеновых лучей, рассеянных жидкостью под различными углами, промерялась с помощью ионизационной камеры, для чего трубочка с жидкостью помещалась на столике ионизационного спектрометра. Как колиматор, так и ионизационная камера, несли комплект щелей из 8 штук, размещенных на расстоянии 20 см [по Соллеру (Soller)]. Размер щелей $0,079 \times 1,6$ см.

Для устранения $K\beta Mo$ Стюарт пропускал предвари-

тельно пучок рентгеновых лучей через циркониевый фильтр и таким образом в своих работах имел дело с одной только (вернее с дублетом) характеристической линией $K\alpha Mo$ и некоторой частью непрерывного спектра. При таких условиях Стюарт на своих кривых, дающих зависимость интенсивности рассеянных рентгеновых лучей от угла рассеяния, наблюдал три максимума. Чем вызваны наблюдаемые максимумы? Трилья и Тибо (12) в опубликованной недавно работе показали, что в жидкости при соблюдении некоторых условий можно всегда на ряду с одним максимумом, характеризующим среднее расстояние между молекулами, наблюдать еще и другой максимум. Авторы работы с несомненностью и убедительностью рядом остроумных опытов показали, что второй диффракционный максимум обусловлен непрерывным спектром, сопровождающим характеристическое излучение. При прохождении рентгеновых лучей через жидкость, последняя служит фильтром, отфильтровывающим мягкую часть спектра, и при достаточной толщине жидкости последняя пропустит сравнительно небольшой участок спектра — наиболее жесткую часть его, содержащую и участок с максимальной интенсивностью. В результате появляется второй максимум, положение которого определяется, с одной стороны, средним молекулярным расстоянием, а с другой — длиной волны максимума интенсивности непрерывного спектра. Трилья и Тибо считают, что вторые максимумы, наблюдаемые некоторыми исследователями, следует объяснить именно указанными выше соображениями. Чем же вызываются максимумы, наблюдаемые Стюартом и его сотрудниками? Для решения этого вопроса Стюарт и Морроу (13) (за три года до появления работы Трилья и Тибо) произвели следующие контрольные опыты.

1. Было произведено измерение положения максимумов интенсивности рассеянных рентгеновых лучей при различных вольтажах, накладываемых на рентгеновскую трубку. Так как участок максимальной интенсивности непрерывного спектра при этом смещается, то положение диффракционного максимума, вызванного этой частью спектра, также

должно измениться. Это Стюарт и Морроу и наблюдали. Один из трех наблюдаемых ими диффракционных максимумов смещался в сторону малых углов при увеличении вольтажа. На рисунке 1 приведены кривые, полученные Стюартом и Морроу для нонилового спирта ($C_9H_{19}OH$) при различных вольтажах на трубке. На диаграмме по оси ординат отложена величина ионизационного тока, а по оси абсцисс угол рассеяния. Начало координат второй кривой по отношению к первой и третьей по отношению ко второй смещено на одно деление вдоль оси ординат.

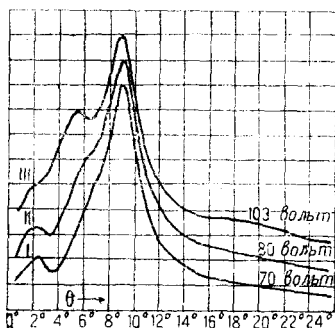


Рис. 1

Кривые сняты при вольтажах в первичной цепи трансформатора: 1 кривая — 70 В, 2 — 80 В и 3 — 103 В (103 В первичной цепи дают 46,3 кВ во вторичной). Положение максимумов кривой ионизационного тока при 2° и 9° остается неизменным, положение же среднего максимума, находящегося при 5° при напряжении 103 В в первичной цепи трансформатора, меняется, сдвигаясь в сторону мягких длин волн с уменьшением вольтажа. Отсюда Стюарт делает заключение, что максимумы на кривых ионизационного тока при 2 и 9 градусах обусловлены длиной волны, $K\alpha Mo$, а средний максимум принадлежит непрерывному спектру.

2. Если принять, что максимум при 9° обусловлен длиной волны в 0,71 Å, то максимум в 5° должен быть вызван длиной волны 0,4 Å, что очень хорошо совпадает с длиной волны максимума интенсивности непрерывного спектра при 46 кВ.

3. Рентгеновы лучи, рассеянные жидкостью, пропускались через алюминиевый фильтр толщиной в 2 мм и измерялось ослабление интенсивности рентгеновых лучей при прохождении их через фильтр. Оказалось, что максимумы при 2° и 9° и максимумы при 5° (при напряжении 46,3 кВ)

ослабляются фильтром различно. В то время как первые потеряли 95% своей интенсивности, максимум при 5° ослабел только наполовину. Это изменение в интенсивности очень хорошо совпадает с тем изменением в коэффициенте поглощения, которое происходит при переходе от длины волны $0,71 \text{ \AA}$ к длине волны $0,4 \text{ \AA}$.

Итак, все контрольные опыты, сделанные Стюартом и Морроу, подтверждают уже вышеупомянутое заключение Стюарта. Два из числа трех наблюдаемых максимумов несомненно принадлежат характеристическому излучению Мо (в данном случае $K\alpha$). Это заключение чрезвычайно важно, так как наличие двух максимумов уже служит достаточной гарантией того, что наблюдаемая картина не есть эффект только среднего молекулярного расстояния. В нашем случае это имеет особенно убедительный характер так как максимумы по своему положению (два и девять градусов) не могут быть одним и тем же максимумом разного порядка.

В дальнейшем речь будет идти именно об этих двух максимумах, при чем для краткости мы будем называть максимум при 2° первым максимумом, а при 9° — вторым.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТ СТЮАРТА И ВЫВОДЫ

Жидкости, с которыми работал Стюарт и его сотрудники, были преимущественно органические соединения с длинной цепью. На рис. 2 даны кривые ионизационного тока, полученные Стюартом и Морроу с нормальными спиртами. Здесь, как и на рис. 1, по оси ординат отложена сила ионизационного тока, по оси абсцисс — угол рассеяния, и начало координат каждой кривой смещено по отношению к предыдущей на одно деление (в направлении оси ординат). Кривая 1 отвечает метило-вому спирту ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), вторая — этиловому ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), третья — пропиловому ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и т. д. Последняя кривая отвечает лауриловому спирту ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$). Из сравнения кривых на рис. 2 можно заметить, что положение второго макси-

мума остается почти неизменным для всех исследованных спиртов. На рис. 3 кривая II дает зависимость положения второго максимума от числа атомов углерода в молекуле спирта. (На оси ординат отложен угол, под которым наблюдается дифракционный максимум на оси абсцисс число атомов углерода в молекуле.) Эта кривая очень убедительно иллюстрирует высказанное положение. В даль-

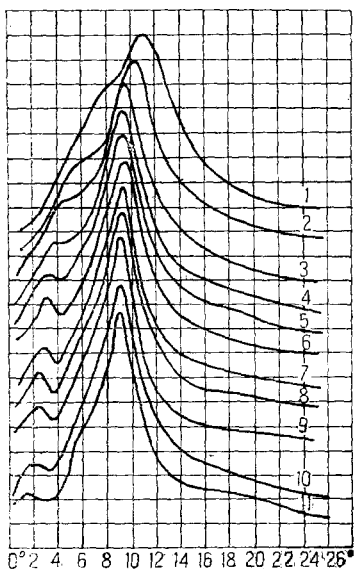


Рис. 2

нейших работах, произведенных Стюартом и его сотрудниками с парафинами, жирными кислотами и др., положение второго максимума, остается таким же — $8,8^\circ$. Уже по одному этому второй максимум не может быть обусловлен средним молекулярным расстоянием, которое должно было бы меняться при переходе от одного вещества к другому, так как длина молекул должна зависеть от числа атомов углерода. Кроме того, если вычислить, пользуясь формулой Брэгга с поправкой Кэзома, величину d , а по ней плотность веществ, то она окажется в несколько раз большей ее истинного значения. Итак, величина d , вычисленная

по формуле Брэгга из положения второго максимума, которую мы в дальнейшем, в отличие от величины d_1 , вычисленной из положения первого максимума, будем обозначать d_2 , — не есть среднее молекулярное расстояние. Что же это? Стюарт предположил, что d_2 есть расстояние между центрами двух молекул, стоящих бок-о-бок. Следующие данные являются подтверждением этого предположения.

1. Численное значение величины d_2 , вычисленной по формуле Брэгга из положения второго максимума, равно $4,6 \text{ \AA}$. Адам ⁽¹⁴⁾ из своих

опытов по изучению пленок насыщенных жирных кислот, образующихся на поверхности воды, пришел к заключению, что площадь, приходящаяся на одну молекулу, равна — $21,0 \times 10^{-16}$, что дает для поперечного размера молекулы или, что то же, для расстояния между центрами молекул, стоящих бок-о-бок, значение $4,58 \text{ \AA}$ — очень хорошо согласующееся с числом $4,6 \text{ \AA}$, найденным Стюартом.

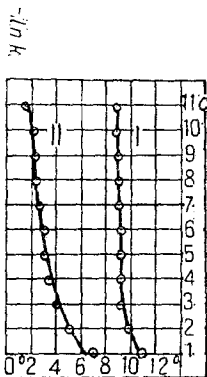


Рис. 3

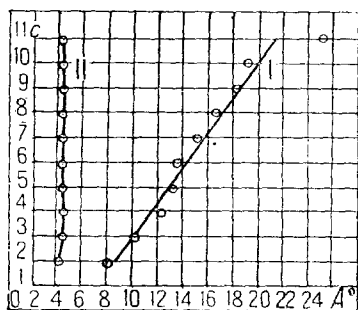


Рис. 4

2. При присоединении в бок цепи молекулы группы NH_2 или OH (см. ниже опыты с изомерами спиртов) положение второго максимума смещается. Вместе с этим изменяется величина d_2 и притом увеличивается.

Если второй максимум обусловлен поперечными размерами молекул, то что определяет положение первого максимума? Что представляет собою величина d_1 ? Если сопоставить кривые рис. 2 друг с другом, то сразу бросается в глаза, что положение первого максимума в противоположность второму максимуму не постоянное, оно смещается в сторону меньших углов при переходе от вещества с малым содержанием атомов углерода в молекуле к веществам с большим содержанием атомов углерода. Кривая 1 рис. 3 показывает изменение положения первого максимума с содержанием атомов углерода в молекуле, а кривая 2

на рис. 4 дает зависимость величины d_1 , от числа атомов углерода в молекуле (по оси абсцисс попережнему отложено число атомов углерода в молекуле вещества, а по оси ординат значения d_1 и d_2). Оказывается, что величина d_1 изменяется линейно с увеличением числа атомов углерода. При переходе от одного вещества к другому, содержание атомов углерода в молекулах которых отличается на единицу, величина d_1 изменяется на $1,54 \text{ \AA}$.

В отношении величины d_1 , точно так же как и в отношении величины d_2 , можно утверждать, что она не представляет собою среднее молекулярное расстояние. Плотность, вычисленная по формуле

$$\rho = \frac{M \cdot m_H}{d_1^3}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес, m_H — масса атома водорода, — дает чрезвычайно малое значение. Здесь необходимо сделать оговорку, что для молекул длинных цепочек, вообще, очень трудно говорить о среднем расстоянии между молекулами. В этом отношении органические жидкости с длинной цепью можно уподобить газу, где расстояние между центрами молекул меняется в очень широких пределах и для которых эффект среднего молекулярного расстояния в отношении рассеяния рентгеновых лучей вообще не имеет места.

Поэтому совершенно естественным оказалось предположение Стюарта о том, что величина d_1 характеризует длину молекулы, и тогда становится понятным линейный ход величины d_1 по отношению к числу атомов углерода в молекуле, т. к. длина молекулы с увеличением числа атомов углерода в цепи должна меняться линейно. Сделаем предположение, что величина d_1 равна длине молекулы, тогда по формуле

$$\rho = \frac{M m_H}{d_1 d_2^2} \quad (4)$$

можно вычислить значение для плотности вещества. Вычисления, произведенные для децилового спирта ($C_{10}H_{21}OH$),

дают для плотности значение 0,60, в то время как истинная плотность равна 0,83. Так как величина d_2 дает правильное значение поперечных размеров молекулы, то отсюда следует единственный вывод — d_1 не есть длина молекулы и так как вычисленное значение плотности меньше истинного, то следовательно величина d_1 численно больше длины молекулы.

Прежде чем дать окончательный ответ о физическом значении величины d_1 , необходимо разобрать вопрос о том, как, вообще, могут появляться подобные максимумы при рассеянии рентгеновых лучей жидкостями. Согласно предыдущему, эти максимумы не являются эффектом среднего молекулярного расстояния, но тогда они должны быть результатом некоторого ориентированного расположения молекул в пространстве, при котором

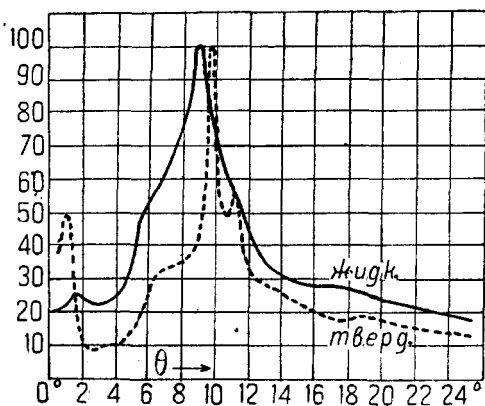


Рис. 5

котором величины d_1 и d_2 должны несколько раз повториться. Это чрезвычайно важный вывод: в жидкости, которая не является жидким кристаллом, при температурах, отличающихся от температуры плавления на несколько градусов (иногда десятков градусов), существуют области, в которых молекулы жидкости занимают некоторое ориентированное положение в пространстве.

Следующие опыты заставляют Стюарта сделать допущение, что области ориентированного расположения молекул не могут быть кусочками кристаллов.

1. Были произведены измерения интенсивности рассеянных рентгеновых лучей для лаурилового спирта ($C_{11}H_{23}OH$) как в жидкой, так и в твердой фазах. Рис. 5 показывает зависимость силы тока в ионизационной камере (ось орди-

нат) от угла рассеяния (ось абсцисс). Кривая, обозначенная пунктиром, относится к твердой фазе, а кривая, обозначенная сплошной линией, — к жидкой. Обе кривые несомненно подобны друг другу, но не тождественны. В то время как максимум первый на кривой, относящейся к твердой фазе, смещен по отношению к первому максимуму кривой жидкой фазы в сторону малых углов, второй максимум смещен, наоборот, в сторону больших углов.

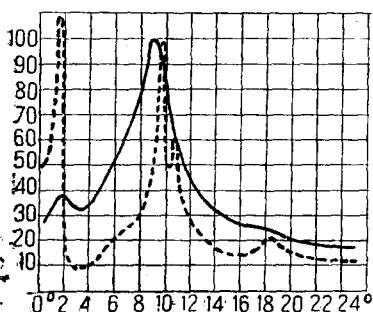


Рис. 6

Аналогичные данные получены Морроу (15) для каприновой кислоты (рис. 6). Кришна мурти (16) произвел подобные сравнения для восьми различных веществ. Его выводы — такие же, как и выводы Стюарта и Морроу. Рассеяние рентгеновых лучей, производимое твердой кристаллической фазой, схоже с рассеянием от жидкой фазы, но, несмотря на подобие,

диффракционные картины обеих фаз не тождественны, а, следовательно, отлично друг от друга и строение обеих фаз.

2. Если измерить ширину диффракционного максимума и вычислить по формуле Шеррера (17)

$$h = \frac{2 \left(\ln \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \lambda}{\Omega \cos \frac{\theta}{2}}, \quad (5)$$

где λ — длина волны, h — ширина максимума, Ω — линейный размер кристалликов, то оказывается, что Ω имеет значение меньше одной длины молекулы, т. е. диффракционные максимумы настолько широки, что их нельзя приписать кристаллическому состоянию, как бы малы кристаллики ни были.

К этим данным следует конечно прибавить и то, что чрезвычайно маловероятным кажется факт существования в жидкости, при температурах выше температуры плавления, кристалликов, т. е. областей твердой фазы, хотя и малых размеров.

Указанные соображения чрезвычайно сильно затрудняют возможность простого объяснения наблюдаемой картины рассеяния рентгеновых лучей жидкостями. Единственный выход, который находит Стюарт, заключается в приписании исследуемым им жидкостям особого состояния, для которого он предлагает название „cybotaxis“ (что значит „пространственно расположенный“). Особенность такого строения жидкостей заключается в том, что в ней (жидкости) существуют группы молекул, обладающих некоторой взаимной ориентировкой и не утрачивающие при этом своей подвижности.

В пользу предположения о существовании ориентированных групп молекул в жидкостях, изучавшихся Стюартом, говорит ход интенсивности рассеянных лучей вблизи нуля. В то время как для аморфных веществ интенсивность рентгеновых лучей, рассеянных вблизи нуля, должна быть очень большой, интенсивность рентгеновых лучей, рассеянных от кристаллического вещества, велика только в самом нуле и очень быстро падает с удалением от нуля. Аналогичное имеет место и для рассеяния исследуемыми Стюартом жидкостями. Стюарт показал (см. кривые диаграмм 2), что с приближением к нулю интенсивность рассеянных рентгеновых лучей падает (как это имеет место и для кристаллов) вплоть до 24^1 — предел, дальше которого Стюарт идти не мог.

К сожалению, накопленные экспериментальные данные не дают пока возможности сделать более точного описания этого особого состояния жидкости.

Вернемся теперь к определению величины d_1 . Так как d_1 больше длины молекулы, то Стюарт делает предположение, что мы имеем здесь дело с двумя ассоциированными молекулами. Это предположение Стюарта может быть оправдано химическими соображениями, так как молекула спирта обладает полярной группой $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Если мы теперь

¹ Стюарт склонен считать это состояние свойственным всем жидкостям, с той лишь оговоркой, что в органических жидкостях с длинной цепью оно проявляется более резко.

примем, что величина d_1 представляет собою удвоенную длину молекулы и вычислим плотность жидкости по формуле (4), то окажется, что вычисленная плотность значительно больше истинной (1,20 вместо 0,83 для децилового спирта).

Лучшее согласие экспериментальной плотности с вычисленной получается в предположении, что d_1 представляет собой расстояние между плоскостями, отсекающими одинаковые отрезки на трех взаимно-перпендикулярных осях, по направлению которых располагаются двойные ассоциированные молекулы жидкости.¹ Если это так, то мы можем из значения d_1 определить длину молекулы, а также то изменение, которое происходит в длине молекулы, когда число атомов углерода изменяется в ней на единицу. Мы знаем уже, что при этом величина d_1 изменяется на $1,54 \text{ \AA}$. По принятой схеме изменение в длине молекулы Δl , происходящее на 1 атом углерода, будет

$$\Delta l = \frac{1,54}{2} \sqrt{3} = \frac{1,54 \times 1,7}{2} = 1,33 \text{ \AA}.$$

Мюллер и Сэвиль⁽¹⁸⁾ из своих опытов по изучению длинных цепей углеводородов (в твердой кристаллической фазе) нашли, что изменение длины цепи, происходящее на 1 атом углерода, равно $1,3 \text{ \AA}$ (в некоторых случаях $1,24 \text{ \AA}$), т. е. близко подходит к тому значению, которое получено Стюартом из его предположения о строении молекулярных групп. Если принять во внимание, что отрезок, отсекаемый прямой, выражающий зависимость величины d_1 от числа атомов углерода, содержащихся в молекуле, на оси ординат равен 5 \AA , то можно выразить длину молекулы следующей формулой:

$$l = 4,32 + 1,33 n, \quad (6)$$

¹ Совершенно очевидно, что это предположение является предположением о строении „молекулярных групп“. Ориентация молекул жидкости по трем взаимно-перпендикулярным направлениям существенно должно отличать такую жидкость от жидкого кристалла.

где n — число атомов углерода в молекуле. Вычисленная по этой формуле длина молекулы хорошо согласуется со значением для длины молекулы, определенной по формуле

$$d_1 = \frac{M \cdot m_H}{P \cdot d_2^2} \quad (7)$$

Итак, значение параметров d_2 и d_1 — природа первого и второго диффракционных максимумов ясна. Эти параметры характеризуют продольные и поперечные размеры молекул. Дальнейшее направление работ Стюарта состояло в изучении тех изменений, которые претерпевают величины d_1 и d_2 при переходе от одних цепей к другим. Таблица I дает значения величин d_1 и d_2 , полученные Стюартом и Скиннером для различных изомеров спиртов. Из этих данных можно вывести следующие заключения:

ТАБЛИЦА I

| Структурная формула изомера | Значение параметров | | Ширина диффракционного максимума |
|---|---------------------|-------------|----------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C} \end{array}$ | 4,4 | 11,1 | 3,3° |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C} \end{array}$ | 4,95 | 8,7 | 3,0 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C} \end{array}$ | 4,4 | 12,6 | 3,2 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C} \end{array}$ | 4,9 | 12,2 | 3,6 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C} \end{array}$ | 5,1 | 11,3 | 2,8 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \text{OH OH} \end{array}$ | 4,8 | 11,3 | 4,0 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \text{C} \end{array}$ | 5,05 | 8,5 | 1,9 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ | 4,85 | 8,9 | 3,3 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | 4,4 | 9,5 | 3,4 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | 4,4 | 14,2 | 3,4 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ | 4,4 | 15,7 | 3,1 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \text{OH} \end{array}$ | 4,75 | 14,9 | 3,9 |
| $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}- \end{array}$ | 4,85 и 4,5 5,75 | 10,5 8,9 | 4,0 4,3 |

1. Прибавление группы CH_3 в бок цепи увеличивает поперечный размер молекулы (d_{\perp}) приблизительно на $0,6 \text{ \AA}$.

2. Прибавление группы OH в бок цепи увеличивает поперечный размер молекул на меньшую величину, приблизительно равную $0,4 \text{ \AA}$.

3. Прибавление группы CH_3 и OH (одновременно) в бок цепи увеличивает поперечный размер молекулы, так, как если бы в бок цепи была прибавлена только группа CH_3 .

В процессе изучения изомеров алкоholes Стюарт (19) обнаружил, что молекулы спиртов ассоциируют двумя способами. Молекулы, имеющие группы OH на конце цепи, и молекулы, у которых группа OH присоединена ко второму атому углерода, считая от конца цепи, ассоциируют так, что направления длин цепей составляют одну прямую линию. Молекулы, у которых группа OH присоединена к средним атомам, ассоциируют бок-о-бок. Я не буду здесь останавливаться на доказательствах и убедительности этих доказательств, которые приводит Стюарт в пользу этого весьма интересного заключения, хотя это и может иметь некоторое значение для определения строения молекулярных групп. Отмечу лишь еще два факта, наблюдаемые Стюартом и Скиннером.

1. Для триэтилкарбинола было обнаружено кроме 1-го и 2-го максимумов еще два—при углах 20° и $37,5^\circ$. Возможны два объяснения: либо наблюдаемые максимумы представляют собою высшие порядки одного из двух ранее наблюдаемых максимумов, либо это есть действительно новые дополнительные максимумы. По своему значению они могут представлять собою максимумы третьего и пятого порядков от второго максимума, который для триэтилкарбинола наступает при угле $7,1^\circ$. Соответственные значения в третьем и пятом порядке будут — $21,3^\circ$ и $36,1^\circ$, что довольно хорошо согласуется с найденными углами новых максимумов. Исчезновение максимумов четного порядка может быть объяснено согласно Шерреру (20) расположением электронов при ассоциации двух молекул.

Не менее вероятным представляется и самостоятельное значение этих максимумов. В этом случае они будут отве-

чать значениям d , равным $2,05 \text{ \AA}$ и $1,11 \text{ \AA}$, что довольно хорошо согласуется с расстояниями между атомами углерода в цепочке $2,0 \text{ \AA}$ и $1,24 \text{ \AA}$. Подтверждение этого вывода имело бы чрезвычайно важное значение для решения вопроса о том, может ли рассеяние рентгеновых лучей жидкостями дать возможность определить строение молекулы. После работ Дебая это представляется весьма вероятным в особенности для веществ, молекулы которых представляют длинную цепочку.

2. При исследовании парафинов, дающих только один второй максимум, оказалось, что для всех исследуемых парафинов, за исключением пентана и декана, угол, при котором этот максимум наблюдается, — постоянен и равен $8,8^\circ$, т. е. тому значению, которое наблюдается для случаев других цепочек. Пентан и декан давали другое значение для этого угла. Было сделано предположение, что это смещение вызвано нечистотой употреблявшихся объектов. Были приготовлены синтетические пентан и декан. Исследование этих веществ дало правильное значение угла, при котором наблюдается максимум рассеянного излучения. Рис. 7 изображает кривую ионизационного тока для синтетических пентана и декана (сплошные кривые) и для обыкновенного пентана и декана (пунктирная кривая). Этот факт показывает, какое большое влияние может оказать нечистота исследуемых объектов.

В заключение я позволю себе еще раз перечислить основные факты, которые заставляют предположить существование в жидкостях того особенного упорядоченного состояния, которое Стюарт назвал „Cybotaxis“. Эти факты таковы:

1. Существование двух максимумов, определенным образом связанных с размерами молекулы, предполагает наличие в жидкости плоскостей в Брэгговском смысле. 2. Ход интенсивности рассеянных рентгеновских лучей вблизи нуля резко отличается от хода интенсивности аморфного вещества

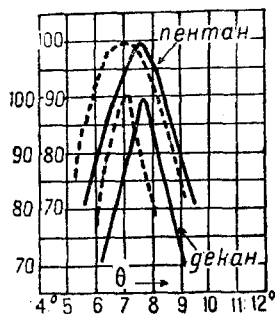


Рис. 7

и напоминает ход интенсивности у кристаллических тел. 3. Сравнением кривых интенсивности рассеянных лучей для твердой и жидкой фаз показывает, что строение твердых органических веществ несколько отличается от строения тех областей жидкости, где существуют внутренние отражающие плоскости. 4. Размеры кристалликов, вычисленные из ширины диффракционных максимумов, меньше одной молекулы; следовательно, исследуемое вещество некристаллическое (нет правильности расположения рассеивающих центров). 5. Численное значение параметров d_1 и d_2 , вычисленное по формуле Брэгга, дает при определенном предположении о строении молекулярных групп значения для поперечного и продольного размеров молекулы, хорошо согласующиеся с данными других исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye und Scherrer. *Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen*, S. 6, 1916.
2. Debiere. *Comptes rendus*. 173, p. 140, 1921.
3. Hewelet. *Phys. Rev.* 20, p. 688, 1922.
4. Keesom and Smedt. *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*. 25, p. 118, 1922; 26, p. 112, 1923; Keesom. *Physica*. 2, 118, 1922.
5. Wyckoff. *Am. Journ. Sci.* 5, p. 455, 1923.
6. Raman and Ramanathan. *Proc. Ind. Assoc. Cul. Sci.* 8 p. 127, 1923.
7. Debye. *Journ. of Math. Phys.* 4, p. 133, 1925.
8. Prins. *Physica*. 6, 315, 1926.
9. Debye. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 15, 678, 1913.
10. Waller. *Z. Physik*. 17, 398, 1923; *An. d. Phys.* 83, 153, 1927.
11. Stewart and Skinner. *Phys. Rev.* 31, p. 1, 1928.
12. Thiband und J. Trillat. *Z. Physik*. 727, B. 61, 1930.
13. Stewart und Morrow. *Phys. Rev.* 30, 232, 1927.
14. Adam. *Proc. Roy. Soc.* 336, 1921; 101 A, p. 452, p. 456, 1922; 103 A, 676, 687, 1923.
15. Morrow. *Phys. Rev. B.* 31, p. 10, 1928.
16. Lrischnamurti. *Ind. Journ. Phys.* III, II, 225, 1928.
17. Scherrer. *Nachr. d. Königl. Gesl. d. Wiss. Gotting*, B. 98, 1919.
18. Müller und Savile. *Journ. Chem. Soc.* 127, 599, 1925.
19. Stewart. *Phys. Rev.* 35, 7, S. 726, 1930.
20. Shearer. *Proc. Roy. Soc. A*, 108, p. 655, 1925.