

## АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ И АТОМНЫЕ СИЛЫ.

B. Г. Брэгг и B. Л. Брэгг<sup>1)</sup>.

Единицей кристаллической структуры можно назвать то наименьшее количество кристалла, повторив которое без изменения характера или ориентировки столько раз, сколько нужно для заполнения известного пространства, мы получим обыкновенный кристалл. Это наименьшее количество содержит в себе все сорта атомов данного кристалла, все типы связей и все свойства, которыми обладает кристалл в целом. Исследуя физические свойства кристалла, мы изучаем физические свойства единицы кристаллической структуры. Если удастся найти число и расположение атомов внутри такой единицы, то можно надеяться раскрыть и роль каждого атома в созидании характерных свойств единицы. Методы анализа рентгеновыми лучами дают простой способ нахождения числа атомов в единице структуры и постепенно все более и более проливают свет на вопрос об их расположении.

Такой характер развития изучения кристалла имеет свои аналогии в истории физики и химии. Некоторые из свойств вещества в целом имеются уже у индивидуальных атомов или молекул, из которых вещество построено. Такие свойства проявляются главным образом в газообразном или жидким состоянии вещества, когда атомы и молекулы не связаны кристаллической формой. Важным шагом вперед явилось открытие строения наименьшего количества, т. - е. молекулы или даже атома, в котором уже полностью проявляются только что указанные свойства. Вслед за этим исследуется роль каждого атома в молекуле. Чем глубже идет этот анализ, тем возможнее становится обратный синтетический процесс и попытки построения вещества с любыми желаемыми свойствами.

Ограничиваться изучением свойств вещества в газообразном и жидким состоянии в действительности очень стеснительно. Мы обходим это ограничение, исследуя рентгеновыми лучами единицу кристаллической структуры, в которой проявляются все свойства твердого состояния.

<sup>1)</sup> Перевод с небольшими сокращениями 12-й главы книги: Sir W. H. Bragg and W. L. Bragg. X-Rays and Crystal Structure. 5 th. edit. London 1925 г. Ред.

Кристалл обладает упругостью, тепловым расширением, теплопроводностью и электропроводностью, диэлектрическими свойствами, оптической активностью; притом все эти свойства могут быть не только скалярными, но и векторными. В качестве простого примера возьмем кварц, у которого много кристаллических свойств — и притом весьма замечательных — обнаруживается единицей его кристаллической структуры. Мы знаем теперь, что единица структуры кварца состоит из трех молекул  $\text{SiO}_2$ , и значительно продвинулись вперед в понимании относительного расположения девяти атомов этой единицы. Способность вращать плоскость поляризации света, если ее взять как пример физического свойства, есть свойство отдельной кристаллической единицы, так же, как и целого кристалла; оно вытекает из расположения атомов внутри единицы. Это не есть свойство молекулы и тем менее — отдельных атомов. Мы должны рассматривать это явление и другие свойства кристалла в зависимости от строения кристаллической единицы, в конечном счете — от сил, проявляемых каждым атомом, другими словами — от строения атома. Кристаллическая единица конкурирует в отношении своей полезности, и очень возможно также важности, с атомом и молекулой.

Разумеется, одна из главных целей науки — раскрыть способ действия атомных сил; исследование единицы кристаллической структуры оказывает при этом исключительно-важную помощь. Прежде чем перейти к изложению сведений, полученных таким путем, нужно оглянуться на то, что удалось узнать другими способами. В связи с этим здесь надо дать короткий очерк строения атома в том виде, как оно устанавливается другими областями исследования.

Полагают, что атом состоит из ядра, окруженного электронами. Каждый электрон несет отрицательный заряд в  $4,77 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц. Ядро заряжено положительно, его полный заряд является целым кратным той же электрической единицы. Следовательно, положительный заряд ядра будет  $Ne$ , где  $e$  — электронный заряд с положительным знаком,  $N$  — целое число, называемое „атомным номером“. В незаряженном атоме ядро окружено  $N$  электронами, каждый с зарядом  $e$ . Ядро само по себе имеет сложное строение, его размеры, однако, очень малы в сравнении с размерами окружающей электронной системы. Вся масса атома, за исключением ничтожной ее доли, принадлежащей электронам, связана с ядром.

За исключением массы атома и свойств, определяемых ею, другие физические и химические свойства атома, повидимому, зависят только от величины ядерного заряда. Например, все атомы с ядерным зарядом в 76  $e$  являются как в химическом, так и в физическом отношении атомами свинца, хотя атомные веса свинцовых изотопов могут быть от 206 до 214. Каждая клетка периодической системы соответствует элементу с определенным ядерным зарядом. У водорода заряд ядра —

единица, у гелия — две единицы и так далее до конца периодической системы, до урана с атомным номером 92. При химических превращениях атомов внешняя электронная система, окружающая ядро, изменяется, но ядра остаются неизменными, сохраняя, таким образом, индивидуальность атомов. Только в случае радиоактивных превращений где заряд ядра изменяется вследствие излучения  $\alpha$  и  $\beta$ -частиц, происходит превращение элементов друг в друга.

О расположении электронов вокруг ядра и природе сил, удерживающих электроны на их местах, или орбитах, известно очень мало. Теория Бора, детализированная Зоммерфельдом, предсказала с поразительной точностью характер спектров; в последнее время Бор расширил свою первоначальную теорию, пытаясь дать объяснение группировкам элементов в периодической системе. Теория эта, однако, не получила точного выражения, за исключением простейших атомных систем.

Однако и при отсутствии полной теории строения атомов возможно дать частичное объяснение валентности; это объяснение представляет значительный интерес в связи со строением кристаллов.

Время от времени появлялись различные электронные гипотезы химических соединений и валентности, и открытие связи между атомным числом и местом, занимаемым элементом в периодической системе, очень упрочило эти гипотезы. В качестве иллюстрации рассмотрим ряд последовательных элементов периодической системы, например: серу, хлор, аргон, калий, кальций. Атомные числа, или числа электронов, окружающих ядро, для этих пяти элементов соответственно равны 16, 17, 18, 19 и 20. Атом аргона не входит ни в какие химические соединения с другими атомами, и его валентность должна быть равной нулю. Мы должны предполагать, что 18 электронов, окружающих ядро аргона, расположены каким-то образом в виде чрезвычайно устойчивой системы со слабым внешним полем. В следующем атоме этого ряда, калии, ядерный заряд состоит из 19 единиц, и нейтральный атом окружен девятнадцатью электронами. Калий — характерный одновалентный электроположительный элемент. В растворах солей калия его атомы находятся в виде ионов с одним положительным зарядом, откуда явствует, что один из электронов потерян. Это различие в свойствах аргона и калия объясняют тем, что в калии, как и в аргоне, 18 электронов образуют очень устойчивую систему около ядра, но 19-й электрон калия уже не входит в состав этой устойчивой системы и легко отрывается от атома. С этой точки зрения ион калия чрезвычайно похож на атом аргона, отличаясь только тем, что заряд ядра у него  $19 e$ , а у аргона  $18 e$ . Таким образом на слабое поле, характеризующее систему из 18 электронов в ионе калия, накладывается электростатическое поле, соответствующее заряду  $+e$  всего атома. Тенденция к потере электрона и обращению в положительный ион определяет хи-

мические свойства атома калия. В атоме кальция переход к электронной конфигурации типа аргона происходит при удалении двух электронов. С другой стороны, у хлора одним электроном меньше, чем у аргона, и для осуществления конфигурации аргона добавочный электрон должен быть хлором захвачен. В таком случае заряды электронов превышают заряд ядра на единицу, поэтому ион хлора одновалентен и электроотрицателен. Аналогично сера электроотрицательна и двувалентна.

Такой взгляд был обстоятельно развит Косселеем<sup>1</sup>), у которого мы заемствуем диаграмму рис. 1. Здесь число электронов в атоме

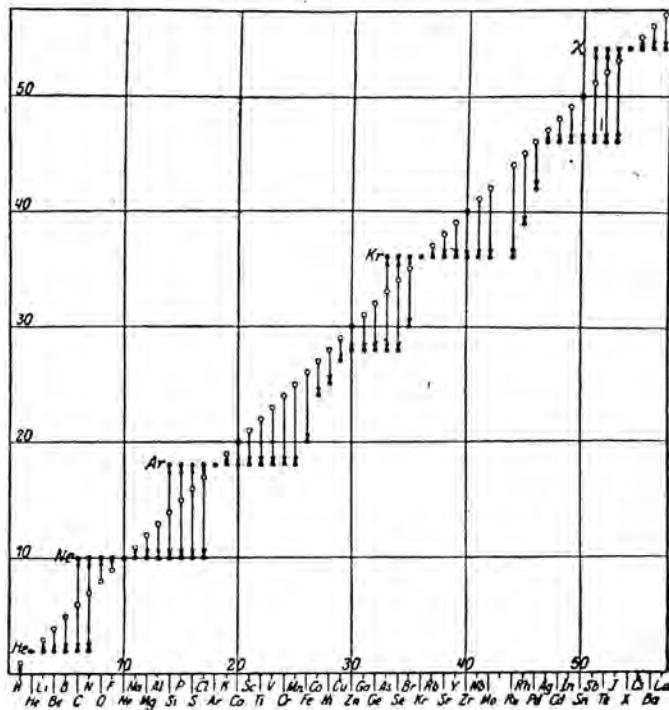


Рис. 1.

каждого элемента отложено по оси ординат, а по оси абсцисс отложен атомный номер. В незаряженном атоме оба эти числа совпадают, поэтому кружочки, представляющие нейтральные атомы, лежат на одной прямой, наклоненной под углом в  $45^{\circ}$ . Атом становится ионом, получая или теряя электроны, число электронов в атоме в этом случае отмечено точкой. Диаграмма иллюстрирует следующее заключение Косселя: „Элементы с резким полярным характером, расположенные вблизи инертных газов, имеют в ионизированном состоянии в точности

<sup>1</sup>) W. Kossel. О молекулярных связях как проблеме строения атома; Ann. d. Phys. 49, 230, 1916.

то же число электронов, как и в соответствующем инертном газе". На уровне каждого благородного газа имеется горизонтальный ряд точек, изображающих ионизированные атомы, имеющие то же число электронов, когда они проявляют свою полную валентность. Эта закономерность несомненна вблизи от инертных газов, где весьма устойчивая система может быть достигнута при небольшом изменении общего числа электронов. Отклонения замечаются в середине больших периодов, где этих условий нет и, можно думать, имеется тенденция к некоторой промежуточной устойчивой системе.

Эти взгляды на природу атомного строения можно теперь сравнить с результатами анализа рентгеновыми лучами. Сразу становится ясным, что вероятность этих воззрений сильно подкрепляется новыми данными о строении таких полярных соединений, как, например, хлористый калий. В кристалле хлористого калия каждый атом калия окружен симметрично шестью атомами хлора, и каждый атом хлора—шестью атомами калия. Атом калия не образует молекулы с каким-либо одним из атомов хлора, но простирает свое притяжение на нескольких соседей. Это станет понятным, если кристалл рассматривать, как совокупность ионов калия и хлора, имеющих противоположные знаки и сдерживающих электростатическими силами; эти силы соответствуют валентной связи, которая может подразделяться как угодно. Равенство чисел атомов обоих элементов в твердом хлористом калии является не результатом сдавивания атомов в молекулы хлористого калия, но вызвано необходимостью равного числа противоположно заряженных ионов для получения электрически нейтральной структуры. То же самое имеет место и для более сложных структур, например, кальцита. В этом случае ионы кальция имеют двойной положительный заряд, а группа  $\text{CO}_3$ —двойной отрицательный заряд; эти ионы расположены так, что образуют структуру, очень похожую на строение хлористого калия.

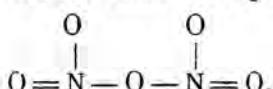
Большое число кристаллов относится к тому же типу. Во фтористом кальции мы имеем пример кристалла, где на каждый положительный ион приходится два отрицательных иона. Каждый ион кальция с двойным зарядом окружен восемью ионами фтора с единичными зарядами, и каждый ион фтора окружен четырьмя ионами кальция. Структура плавикового шпата представляет наиболее симметричный способ реализации такого расположения. В сернистом цинке ионы одного рода окружены четырьмя ионами с противоположным знаком. Мы не знаем причины различия этой структуры от типа каменной соли, но и здесь мы видим то же отсутствие какого-либо указания на группировку в молекулы; в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ион  $\text{NH}_4$  окружен восемью ионами хлора и обратно. Число сложных солей, анализированных полностью, очень незначительно, но большинство из них, вероятно, соответствует одной из таких ионных группировок. Замена простого

атома сложным ионом может, правда, нарушить кристаллическую

Каждый атом углерода в этой структуре окружен четырьмя другими атомами. И здесь нет просто агрегата молекул, но в то время как в полярных соединениях кристалл является ассоциацией заряженных ионов, здесь ионов нет, и весь кристалл должен рассматриваться как одна молекула. Структура алмаза — лучший пример системы, все связи которой относятся к типу, который мы назвали „связи общими электронами“; свойства алмаза характерны для структур со связями такого рода.

Мы противопоставили выше два типа связей, которые соединяют атомы в молекулы и в кристаллы: полярные и не-полярные связи. В таких случаях как щелочногалоидные соединения, с одной стороны, и молекулы хлора, кислорода или азота — с другой, тип соединения совершенно ясно выражен. Есть, однако, соединения, интерпретация которых с этой точки зрения не столь ясна.

Согласно теории Косселя, в молекуле  $N_2O_5$  внешние электроны двух атомов азота, числом 10, должны перейти к атомам кислорода для завершения восьмиэлектронных групп в *L*-оболочке; в таком случае каждый атом кислорода в своем внешнем расположении будет похож на неон<sup>1)</sup>. Молекула состоит из двух азотных структур с положительным зарядом 5 *e*, соединенных электростатическими силами с пятью кислородами, каждый с зарядом — 2 *e*. Лэнгмур предполагает, что и в этой молекуле имеются „общие электроны“. Его модель молекулы  $N_2O_5$  может быть изображена так:



Здесь единичная связь изображает пару электронов, являющихся общими для двух атомов, двойная связь представляет две пары „общих электронов“.

Во многих случаях различие этих двух интерпретаций более формальное, чем реальное. Например, Коссель представляет молекулу  $CCl_4$  так, как показано на рис. 2.

Здесь углерод имеет четырехкратный положительный заряд, и отрицательно заряженные хлоры удерживаются электростатическим при-

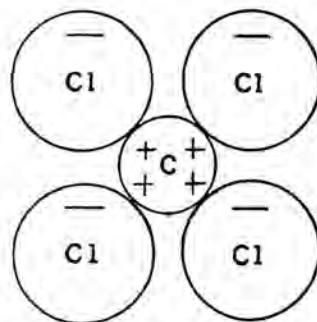


Рис. 2.

<sup>1)</sup> Атом первого инертного газа периодической системы — гелий — имеет 2 электрона в *K*-оболочке. Следующая устойчивая структура реализована в неоне (атомный номер 10), где 8 добавочных электронов образуют новую *L*-оболочку, которая в данном месте периодической системы завершается. По Бору, оболочки для остальных инертных газов следующие:

Аргон . . . . .	2K, 8L, 8M;
Криптон . . . . .	2K, 8L, 18M, 8N;
Ксенон . . . . .	2K, 8L, 18M, 18N, 8O;
Нитон . . . . .	2K, 8L, 18M, 32N, 18O, 8P.

тяжением. В модели Лэнгмюра пара электронов является общей для углерода и каждого хлорного атома, в результате чего углерод имеет внешнюю „оболочку“ из 8 электронов, подобно устойчивой структуре аргона. Повидимому, мало существенно, рассматривать ли эти электроны как часть только хлорной структуры в отдельности, или как внешнюю оболочку углеродного атома. Есть случаи, однако, когда эти две модели приводят к различным физическим следствиям. Группа  $\text{CO}_3$  в кальциите может служить примером. Это ион с двойным отрицательным зарядом. Коссель считает, что три кислородных атома отняли у углерода 4  $L$ -электрона и захватили каждый по два добавочных электрона; таким образом три кислорода с двойными отрицательными зарядами

сгруппированы вокруг углерода с четырехкратным положительным зарядом. Согласно Лэнгмюру, ион имеет структуру, изображенную на рис. 3.

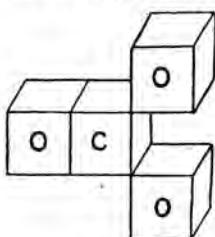


Рис. 3.

В структуре кальциита углерод окружен симметрично тремя кислородами. Ниоткуда не следует различие поведения одного атома кислорода и двух остальных, как следовало бы из модели Лэнгмюра; действительная кристаллическая структура более согласуется с интерпретацией Косселя.

Существует еще один тип междуатомных сил, о котором мы пока не говорили. Большинство органических веществ состоит из молекул, атомы которых связаны общими электронами. Эти органические вещества дают хорошо выраженные кристаллы, где элементарная ячейка содержит молекулы, каждая из которых электрически нейтральна. Эти молекулы должны связываться между собою некоторыми остаточными силами. Такие связи не зависят ни от общих электронов, ни от притяжений между ионами, хотя они и могут быть частично электростатическими, соответственно полярному распределению заряда в молекуле.

Наконец, остается вопрос о междуатомных силах в металлах. Эти силы, возможно, похожи на силы в полярных соединениях, при чем электроны играют роль отрицательных ионов.

Чтобы перейти к влиянию типов атомной связи на кристаллическую структуру, мы просмотрим кристаллы, анализированные рентгеновыми лучами. Одновременно рассмотрим для этих случаев, каковы расстояния между центрами атомов. Мы увидим, что сравнение междуатомных расстояний дает возможность сделать некоторые эмпирические обобщения относительно той „доли“, которая приходится на каждый атом в междучастичном расстоянии. Хотя эти выводы и очень приблизительные, однако они оказывают большую помощь анализу. На основании чисто геометрических соображений атому можно было бы приписать весьма различные положения в большинстве кристаллических структур. В действительности, каждому атому свойственен некоторый объем, и другие атомы не могут зайти в эту область. Мы попы-

таемся определить расстояния, в пределах которых атомные центры могут сближаться.

На рис. 4 воспроизведена известная кривая Лотара Мейера, которая так хорошо иллюстрирует периодичность атомных свойств. Атомный объем каждого элемента (в  $\text{cm}^3$  на грамм-атом) отнесен на чертеже к атомным числам. Щелочные металлы, которыми начинается каждый период, находятся на вершинах кривой. Последующие элементы занимают места на правильном участке кривой, минимум которой соответствует элементам в середине периода, далее кривая

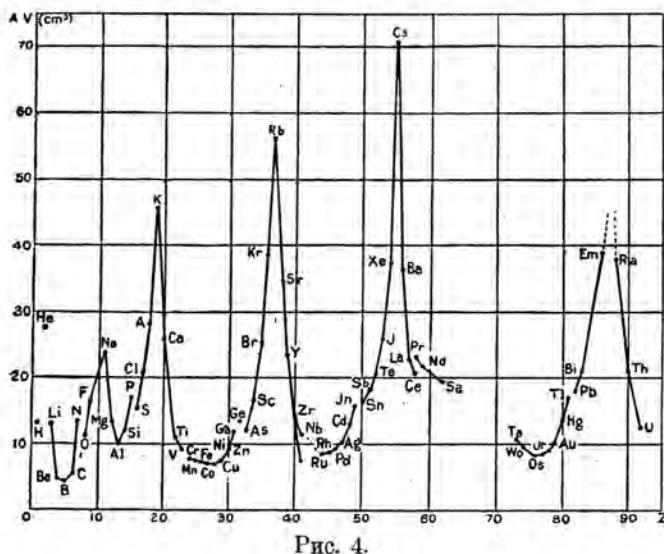


Рис. 4.

поднимается до следующего гребня, занимаемого следующим щелочным металлом.

Сведения о кристаллической структуре, которыми мы теперь обладаем, вынуждают нас чертить эту кривую по-новому. Структуры большого числа элементов известны, — большая часть их изучена Хёллем (Hull) по методу порошков.

Пятнадцать из этих элементов — все ковкие металлы — кристаллизуются в кубической решетке с центрированными гранями. Это один из возможных способов упаковки некоторого числа равных сфер с наименьшим объемом. Кубическая плотная структура представлена на рис. 5; при этом каждая сфера соприкасается с 12 соседними сферами.

Есть и другой способ упаковки сфер в плотную структуру. Сфера в плоскостях (111) рис. 6 расположены так, что их центры находятся на вершинах узора из равносторонних треугольников. Последовательные слои (111) упакованы один за другим так, что сферы одного слоя укладываются в промежутки между тремя сферами верхнего и нижнего

слоя. В структуре рис. 5 линия, исходящая от центра одной сферы перпендикулярно плоскости (111), проходит через центр другой сферы, расположенной через три слоя от первой. Можно, однако, эти слои упаковать так, что каждый второй, а не третий, слой будет встречаться при поступательном движении перпендикулярно слоям. Образующаяся структура имеет гексагональную симметрию и представлена на рис. 6. Степень плотности упаковки совершенно одна и та же в обоих случаях. Пять элементов кристаллизуются, таким образом, с осевым отношением, которое очень точно согласуется с идеальным отношением для плотной упаковки. Цинк и кадмий имеют подобную же структуру, но с большим

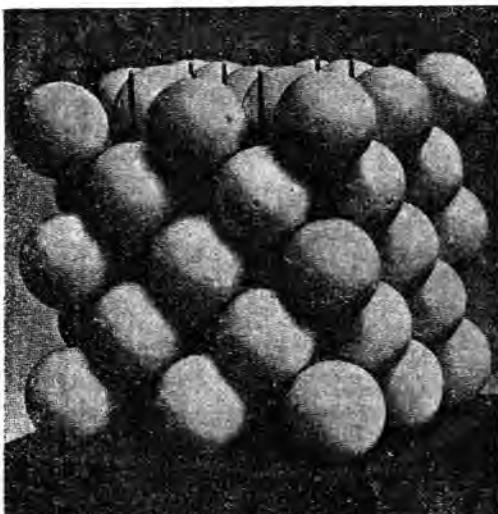


Рис. 5.

осевым отношением. Кобальт и церий интересны как примеры металлов, кристаллизующихся как с гексагональной, так и с кубической плотной структурой.

У лития, натрия, ванадия, хрома, железа, молибдена, tantalа и вольфрама атомные центры расположены в пространственно-центрированную кубическую решетку. Железо интересно в том отношении, что его модификации  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$  имеют пространственно-центрированное расположение, в то время как  $\gamma$ -железо при температурах приблизительно между 900—1700°С имеет плоско-центрированное расположение<sup>1)</sup>.

Кремний и одна из модификаций олова кристаллизуются со структурой, похожей на алмаз. Сурьма и висмут имеют более сложную структуру, о которой будет речь дальше. Ами-

расположенной через три слоя от первой. Можно, однако, эти слои упаковать так, что каждый второй, а не третий, слой будет встречаться при поступательном движении перпендикулярно слоям. Образующаяся структура имеет гексагональную симметрию и представлена на рис. 6. Степень плотности упаковки совершенно одна и та же в обоих случаях. Пять элементов кристаллизуются, таким образом, с осевым отношением, которое очень точно согласуется с идеальным отношением для плотной упаковки. Цинк и кадмий имеют подобную же структуру, но с большим

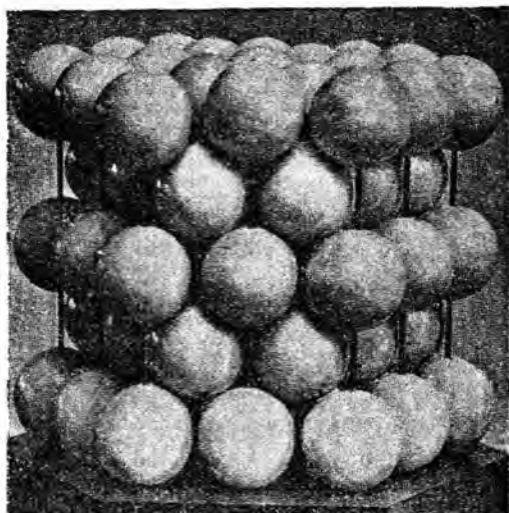


Рис. 6.

<sup>1)</sup> Westgren & Phragmen, Geol. Förhand. 44, Jan. 1922.

нов<sup>1)</sup> анализировал ртуть и нашел, что она образует гексагональные кристаллы. Та структура, которую Аминов приписывает ртути, может быть представлена как гексагональная модификация атомного расположения алмазной решетки. Гексагональные, приблизительно плотно упакованные решетки переплетаются так, что каждый атом ртути окружен четырьмя другими.

Если нанести вместо атомных объемов расстояния наибольшего сближения между атомами в зависимости от атомного номера, то получается кривая, имеющая тот же периодический характер и даже большую регулярность, чем кривая Лотара Мейера. В некоторых случаях структура элемента такова, что имеются два различных расстояния наибольшего сближения между соседними атомами. В таких случаях нанесены две ординаты (рис. 7).

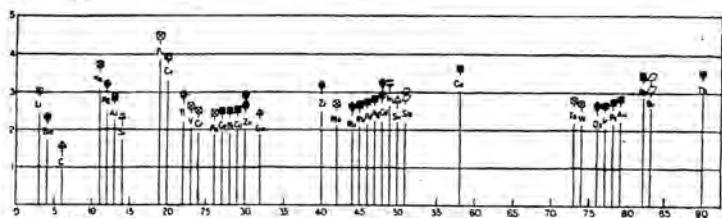


Рис. 7.

Теперь рассмотрим большой класс полярных соединений, в которых связывающие силы определяются электростатическим притяжением. Их удобно разделить на несколько групп с характерными кристаллическими структурами.

Тип I. Ион имеет шесть соседей. Характерным примером такой структуры служит каменная соль. Ионы распределены в двух переплетающихся плоско-центрированных решетках таким образом, что каждая точка простой кубической решетки занята ионом одного или другого знака. Такую структуру имеют соединения лития, натрия, калия и рубидия с фтором, хлором, бромом и иодом, за исключением RbF. Иодистый аммоний имеет такую структуру при обычной температуре, а хлористые и бромистые соединения аммония — при 250°<sup>2)</sup>. Другие примеры такой структуры: AgCl и AgBr<sup>3)</sup>.

Ту же структуру имеют многие простые соли двувалентных ионов. Соединения магния, кальция, стронция и бария с кислородом и серой, вероятно, все относятся к тому же типу. Это проверено на случаях MgO, CaO, CaS и BaS. Селениды и теллуриды этих металлов также

<sup>1)</sup> Aminoff. Geol. För. Förhand. 44, Jan. 1922.

<sup>2)</sup> Barlett and Langmuir. Journ. Am. Chem. Soc. 43, 85, 1921.

<sup>3)</sup> R. B. Wilsey. Phil. and Mag. 42, 262, 1921.

кубические, поэтому очень вероятно, что здесь перед нами другой полный ряд простых кубических кристаллов.

Другим примером двувалентных ионов, образующих простые кубические кристаллы, являются соединения CdO и PbS.

Размеры решетки, т.-е. длины ребра элементарного плоско-центрированного куба в этом случае, в единицах Оингстрема таковы:

*СОЛИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ.*

	Литий.	Натрий.	Калий.	Рубидий.	Аммоний.	Серебро.
Фтористый . . . . .	4,02	4,86	5,38	—	—	—
Хлористый . . . . .	5,11	5,63	6,26	6,57	6,53 <sup>1)</sup>	5,56
Бромистый . . . . .	5,47	6,02	6,60	6,93	6,90 <sup>1)</sup>	5,78
Иодистый . . . . .	5,99	6,50	7,10	7,32	7,20	—

*СОЛИ ДВУВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ.*

	Магний.	Кальций.	Стронций.	Барий.	Кадмий.	Свинец.
Оксль . . . . .	4,22	4,84	5,26 <sup>2)</sup>	5,62 <sup>2)</sup>	4,61	—
Сернистый . . . . .	5,08 <sup>2)</sup>	5,64	5,98 <sup>2)</sup>	6,40	—	5,80

Тип II. Ион имеет восемь соседей. Структура хлористого аммония типична для этого класса. Ионы одного знака находятся в вершинах простой кубической решетки, ионы противоположного знака — в центрах кубов, так что каждый ион окружен восемью ионами противоположного знака.

Известно, что хлористый и бромистый аммоний при комнатной температуре, хлористый, бромистый и иодистый цезий и хлористый таллий — кристаллизуются таким образом. Следующая таблица дает длины ребер кубов для этих случаев.

	Аммоний.	Цезий.	Таллий.
Хлористый . . . .	3,86	4,16	3,85
Бромистый . . . .	3,99	4,33	—
Иодистый . . . .	—	4,57	—

<sup>1)</sup> При температуре 250° С.

<sup>2)</sup> Эта цифра не проверена рентгеновым анализом.

Тип III а. Ион окружен четырьмя соседями. Пример — цинковая обманка. Ионы каждого рода расположены в плоско-центрированной кубической решетке, но решетки переплетаются так, что каждый ион оказывается окруженным четырьмя ионами противоположного знака. Все точки, занимаемые ионами, дают структуру, похожую на алмазную. Выков (Wyckoff) показал, что  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и  $\text{CuJ}$  имеют кристаллы такого типа. Размеры ребер единичного куба таковы:

$\text{CuCl}$ . . . . .	5,36
$\text{CuBr}$ . . . . .	5,74
$\text{CuJ}$ . . . . .	6,07

Симметрия этой структуры меньше, чем у первых двух групп кристаллов. Тригональные оси полярны и кристаллы гемиэдрические. Интересно отметить, что кристаллы первых двух групп раскалываются параллельно плоскостям куба, кристаллы же  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и  $\text{CuJ}$  раскалываются параллельно плоскостям (110).

Тип III б. Мы видели, что существует два способа упаковки равных сфер с наименьшим возможным объемом, соответствующих кубической и гексагональной симметрии. В кристаллах типа цинковой обманки металлические ионы расположены в кубической плотно упакованной решетке, а ионы электроотрицательных элементов лежат между четырьмя металлическими ионами. Есть другой тип кристаллов с очень схожей структурой, в которой ионы того и другого знака расположены в гексагональной плотно упакованной решетке; эти решетки переплетаются совершенно одинаково, так что каждый ион лежит между четырьмя ионами противоположного знака. К этому типу относятся  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$ , и такова же, вероятно, гексагональная форма  $\text{ZnS}$  (Вурцит). Аминов<sup>1)</sup> недавно показал, что  $\text{AgJ}$  при обычной температуре имеет такую структуру.

Гексагональная плотно упакованная структура имеет осевое отношение  $c:a = 1,633:1$ . Осевые отношения для  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{AgJ}$  таковы:

$\text{ZnO}$ . . . . .	1,607
$\text{ZnS}$ (Вурцит) . . . . .	1,635
$\text{CdS}$ . . . . .	1,621
$\text{AgJ}$ . . . . .	1,639

Аминов исследовал также сложную форму миерзита  $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ . Он показал, что структура в данном случае такая же, как у  $\text{CuJ}$ , т.е. типа цинковой обманки. Структура  $\text{AgJ}$  особенно интересна благодаря тому, что выше  $146^\circ\text{C}$  гексагональная модификация переходит в кубическую. Гексагональная модификация имеет ту же структуру, как  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$ , поэтому, если принять во внимание структуру миерзита,

<sup>1)</sup> Aminoff. Geolog. Fören. Förhand., 44, март 1922.

то естественно ожидать, что кубическая модификация окажется типа цинковой обманки. Однако, по Аминову, это не так. Структура значительно сложнее, элементарный куб содержит по меньшей мере две молекулы.

Тип IV. Структура полевого шпата  $\text{CaF}_2$  уже рассматривалась.  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ <sup>1)</sup> кристаллизуются таким же образом. Постоянные решетки таковы:

$\text{CaF}_2$ . . . . .	5,49
$\text{SrF}_2$ . . . . .	5,77
$\text{BaF}_2$ . . . . .	6,20

Очень большое количество простейших химических соединений кристаллизуется по одному из указанных типов. Примеры более сложных кристаллов с молекулами, содержащими большое число атомов, будут даны ниже.

На ряде соединений, например, щелочно-галоидных, можно изучить влияние замещения одного атома другим. Когда хлор замещает фтор или бром — хлор, размеры решетки возрастают. В следующей таблице сопоставлены расстояния между атомными центрами для ряда галоидных соединений и приведены разности этих величин, которые выражают изменение расстояния при замене одного галоида другим:

	Li	Na	K	Rb	Cs	$\text{NH}_4$	Cu	Ag
F . . . . .	2,01	2,34	—	—	—	—	—	—
Cl . . . . .	0,55	0,47	—	—	—	—	—	—
Br . . . . .	2,56	2,81	3,13	3,28	3,54	3,26	2,32	2,78
J . . . . .	0,17	0,20	0,17	0,18	0,21	0,19	0,17	0,11
	2,73	3,01	3,30	3,46	3,75	3,45	2,49	2,89
	0,26	0,24	0,24	0,20	0,21	0,15	0,14	—
	2,99	3,25	3,54	3,66	3,96	3,60	2,63	—

Замещение одного галоида другим вызывает почти одно и то же возрастание расстояния, каков бы ни был металл, с которым соединен галоид, за исключением меди и серебра. Отсюда естественно заключить, что то же имеет место и в отношении замещения одного металла другим. Если бы это правило было строго справедливым, то междуатомное расстояние для любого из этих соединений можно было бы выразить, как сумму двух постоянных  $R_A + R_B$ , где  $R_A$  — постоянная для каждого металла, а  $R_B$  — для каждого галоида. Действительные значения этих постоянных остаются неопределенными, так как мы знаем только их сумму.

<sup>1)</sup> Davey. Amer. Phys. Soc., Nov. 1921 г.

Некоторые междуатомные расстояния в таблице получены измерениями при помощи рентгеновых лучей, другие выведены из молекулярных объемов кристаллов. Возможно, что многие неправильности таблицы исчезнут, когда удастся анализировать все кристаллические структуры. Недавно Дэви<sup>1)</sup> произвел точные измерения ряда щелочно-галоидных соединений: NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr, KJ, RbBr, CsCl, CsJ и показал, что указанный закон аддитивности выполняется очень точно, по крайней мере для этих соединений.

Повидимому, то же справедливо и в случае соединений двувалентных ионов, хотя здесь изучено еще мало структур. Замещение кислорода серой вызывает характеристическое нарастание междуатомных расстояний:

Металл . . . . .	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn
Замещение кислорода серой . .	0,43	0,37	0,33	0,31	0,38 Å

Подобные же соотношения существуют и для других рядов кристаллов.

Чрезвычайно трудно резюмировать эти соотношения и выразить их в такой форме, которая была бы полезна для анализа, частью потому, что многие случаи в них не укладываются, частью потому, что наши сведения о кристаллической структуре еще очень ограничены.

Один из способов выразить эти соотношения заключается в том, что каждому атому приписывается определенная постоянная, которую мы назовем „радиусом соединения“ („radius of combination“); она представляет ту долю, которую атом вносит в междуатомное расстояние при соединении. Если эти постоянные для двух атомов-соседей суть  $R_A$  и  $R_B$ , тогда расстояние между ними должно быть  $R_A + R_B$ . Если рассматривать только полярные соединения, в которых  $R_A$  всегда соответствует металлу, а  $R_B$  — электроотрицательному элементу, то постоянные остаются неопределенными, так как всякая другая пара:  $R_A + x$ ,  $R_B - x$  даст то же самое. Чтобы фиксировать  $R_A$  и  $R_B$ , надо воспользоваться каким-нибудь другим принципом. Пожалуй, лучший способ получить общие соотношения для междуатомных расстояний — это подыскать ряд последовательно проводимых постоянных и загем уже рассматривать исключения.

Подобная попытка была сделана одним из авторов<sup>2)</sup>. Оказалось, что можно найти ряд постоянных для полярных соединений одновалентных и двувалентных металлов. Как уже говорилось выше, при этом действительные постоянные все же остаются неопределенными. Для фиксирования этих постоянных они были выбраны так, чтобы представлять расстояния не только в полярных соединениях, но и

<sup>1)</sup> W. P. Davey. Proc. Am. Phys. Soc. Aug. 1921.

<sup>2)</sup> W. L. Bragg. Phil. Mag. 40, 6 (1920).

в тех случаях, когда в соединении находятся два электроотрицательных элемента. Результаты представлены на рис. 8, где „радиусы соединения“ являются ординатами (кружочки), отнесенными к атомным номерам, как абсциссам.

Нужно подчеркнуть, как это и сделано в цитированной работе, что эти „радиусы соединения“ являются только рядом эмпирических постоянных, назначение которых — применение при вычислении размеров молекул, входящих в конструкцию единицы кристаллической структуры. Только сделав новые допущения, мы можем рассматривать эти постоянные, как определяющие до некоторой степени действительные размеры атомной структуры. Мы так мало знаем о строении атома, что старый термин „атомный диаметр“ элемента не имеет однозначного смысла. В оригинальной цитированной работе те величины,

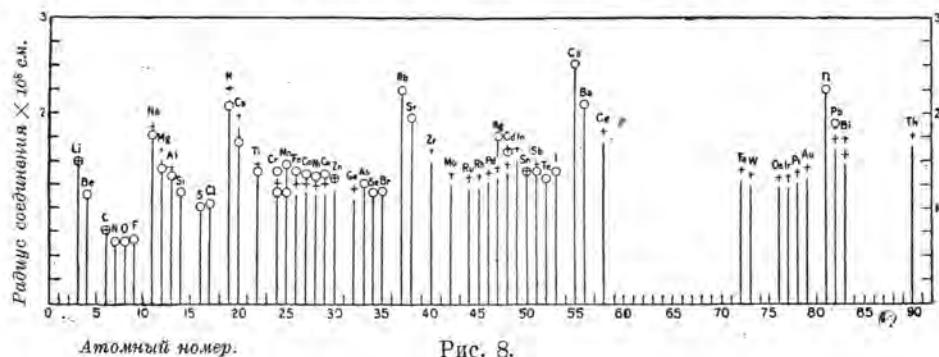


Рис. 8.

которые мы здесь называем „радиусами соединения“, были для краткости названы атомными радиусами, но, во избежание неправильного понимания, здесь название изменено.

За некоторыми исключениями, о которых будет речь дальше, расстояние между двумя атомами любого полярного соединения согласуется с величинами, получаемыми сложением двух соответствующих ординат графика рис. 8 с точностью до  $0,1 \text{ \AA}$ . На основании одних полярных соединений еще нельзя фиксировать абсолютных значений постоянных, — последние были получены из данных о сближении электроотрицательных атомов; в этом случае межатомные расстояния малы, так как структура переплетается благодаря „общим электронам“. Таким путем был получен ряд согласованных постоянных, которые можно применять к соединениям, где существуют уже оба типа связи.

Данные о расстоянии между центрами электроотрицательных атомов в соединениях очень скучны. Мы знаем расстояния между углеродом и кислородом и между азотом и кислородом соответственно в углекислых соединениях и в азотокислом натрии. Мы знаем расстояние между двумя атомами серы в  $\text{FeS}_2$ , когда группа  $\text{S}_2$  играет роль отрицательного иона. Далее, нам известна кристаллическая струк-

тура немногих электроотрицательных элементов, таких, как углерод и кремний, где атомы связаны „общими электронами“ и где позволительно для нахождения радиуса соединения делить пополам междуатомное расстояние. Таким путем найдены постоянные для N, O, S. Расстояние между центрами натрия и кислорода в  $\text{NaNO}_3$  почти тождественно с расстоянием между натрием и фтором в  $\text{NaF}$ . Аналогично расстояние между Ca и O в  $\text{CaO}$  то же самое, как между Ca и F в  $\text{CaF}_2$ . Поэтому мы должны приписать фтору ту же постоянную, как и кислороду. Значения постоянных для других галоидов получаются на основании увеличения междуатомных расстояний при подстановке одного галоида на место другого. Такими путями и получены радиусы соединения на рис. 8.

В каждом периоде постоянные приближаются к нижнему пределу для электроотрицательных элементов. Эти предельные значения соответствуют на графике 0,65, 1,02, 1,17, 1,35 для второго, третьего, четвертого и пятого периода.

Крестики на графике соответствуют половине междуатомного расстояния для кристаллов элементов. Для металлов, находящихся в середине периодов (например: железо, кобальт, никель, медь, цинк в третьем периоде) видно, что расстояние наибольшего сближения немного больше, чем для электроотрицательных элементов того же периода. С другой стороны, элементы литий, натрий, магний, кальций имеют очень большой атомный объем и соответственно большое междуатомное расстояние. Для иллюстрации этого можно сравнить металлический кальций с его соединениями. Атомы в элементе кальции лежат в плоско-центрированной решетке, так же, как в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaO}$ . Однако в  $\text{CaF}_2$  центры атомов кальция ближе друг к другу, чем в самом металле, несмотря на присутствие еще ионов фтора; в  $\text{CaO}$  атомы кальция сближены еще больше. Для этих элементов „радиусы соединения“ в кристаллах элементов, повидимому, нельзя отождествить с действительными их радиусами в соединениях, и крестики лежат на графике значительно выше кружочков.

В некоторых случаях мы должны предполагать, что существуют, по крайней мере, два „радиуса соединения“. Серебру, например, в  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  нужно приписать постоянную, равную 1,72, почти такую же, как для натрия. Соответственно этому многие соли серебра и натрия изоморфны и имеют приблизительно одинаковый молекулярный объем. С другой стороны, в  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgJ}$ <sup>1)</sup> серебро должно иметь „радиус соединения“ 1,42, соответственно половине междуатомного расстояния металлического серебра (1,43). В  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeCO}_3$  расстояние между центрами Fe и O дает для  $R_{\text{Fe}} = 1,35$ . В  $\text{FeS}_2$   $R_{\text{Fe}} = 1,25$  соответственно  $2R_{\text{Fe}} = 2,52$  металлического.

<sup>1)</sup> Ср. Aminoff loc. cit.

В висмуте и сурьме мы имеем случай, когда в кристалле элемента имеется два различных междудоменных расстояния.

Для сурьмы<sup>1)</sup> эти расстояния 2,87 и 3,37, для висмута<sup>2)</sup> 3,11 и 3,47. Здесь, повидимому, атомы связаны с тремя соседями с одной стороны „общими электронами“, как в электроотрицательных элементах, а с тремя, с другой стороны,—тем же способом, как соединены атомы в металлах. Структура висмута показана на рис. 9.

Существование двух значений „радиуса соединения“ для этих двух элементов следует также из структуры их окислов.

Арсенолит ( $As_2O_3$ ), сенармонтит ( $Sb_2O_3$ ) и кубическая шестиокись висмута изоморфны. Первые две структуры исследованы X-лучами

Бозортом<sup>1)</sup>. Структуры—типа алмаза, при чем группа  $As_4O_6$  или  $Sb_4O_6$  занимает место каждого атома углерода. Молекула является правильным тетраэдром, подобно атому углерода. Так же как в алмазе, и здесь существуют две ориентации тетраэдра, при чем одна является зеркальным отражением другой в плоскости, параллельной грани куба. Эти заключения следуют из того экспериментального результата, что плоскость ( $l'mn$ ) дает отражение только в том случае, если все  $l'mn$  четны или нечетны, если же одно из трех  $l$ ,  $m$  или  $n$  равно нулю, то сумма должна

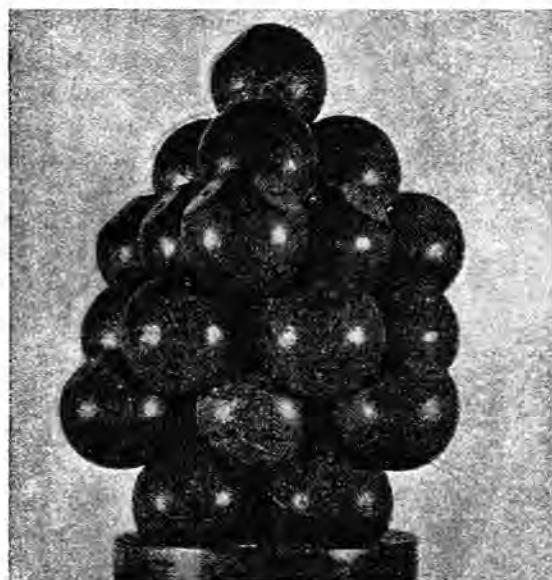


Рис. 9.

оставаться кратной четырем. Полное доказательство верности такого толкования дано при рассмотрении кристалла основной уксуснокислой соли бериллия, который имеет ту же структуру<sup>2)</sup>. Молекула  $Sb_4O_6$  является, следовательно, правильным тетраэдром, поэтому 4 атома Sb должны лежать на четырех линиях, соединяющих центр тетраэдра с вершинами, а шесть атомов кислорода—на шести перпендикулярах от центра к шести сторонам. Расстояния сурьмы и кислорода от центра являются двумя параметрами, которые не определяются природой структуры, но могут быть оценены по сравнению интенсивности отра-

<sup>1)</sup> R. M. Bozorth. Journ. of the Amer. Chem. Soc., Jul. 1923, p. 1621.

<sup>2)</sup> W. H. Bragg and G. T. Morgan. Proc. Roy. Soc. 104, 437. Oct. 1923.

жения. Найдя таким образом значения для двух этих параметров, Бозорт заключает, что кратчайшее расстояние между атомом сурьмы и кислорода в пределах той же группы или молекулы  $Sb_4O_6$  равно  $2,22 \text{ \AA}$ ; если два атома относятся к двум соседним группам, то кратчайшее расстояние равно  $2,61 \text{ \AA}$ . Если допустить, что доля, вносимая кислородом в значение расстояния между центрами кислорода и сурьмы, будет  $0,67 \text{ \AA}$ , то две соответствующие доли для атома сурьмы равны  $1,57 \text{ \AA}$  и  $1,93 \text{ \AA}$ . Эти величины несколько больше, чем значения, найденные в кристаллах самой сурьмы.

Существует моноклиническая разновидность  $As_2O_3$ , называемая клодетитом, и орторомбическая разновидность  $Sb_2O_3$ , валентинит. Единичная ячейка клодетита содержит две группы  $As_2O_3$  и размеры ее таковы:

$$a = 5,35, \quad b = 6,5, \quad c = 4,45, \quad \beta = 94^\circ.$$

Если одна молекула помещается в вершине клетки, то другая — приблизительно в центре. Возможно, что здесь в молекуле два атома мышьяка соединены вместе болееочно, в результате чего симметрия кристалла понижается. В группе арсенолита  $As_4O_6$  атомы мышьяка образуют правильный тетраэдр: в группе  $As_2O_3$  два атома мышьяка могут иметь расположение в виде гири для гимнастических упражнений.

Примером другой точки зрения на эти соотношения может служить цитированная выше работа Дэви. Мы предполагаем, что в таком кристалле, как например хлористый калий, атомы и калия и хлора находятся в виде ионов со структурой, подобной аргону, так что можно думать, что эти ионы имеют приблизительно одни и те же размеры. На этом основании Дэви вычислил ряд постоянных, приписывая каждому иону половину междудоменного расстояния. Его результаты таковы:

$$\begin{aligned} R_{Na} &= 1,25; \quad R_F = 1,13; \\ R_K &= R_{Cl} = 1,56; \\ R_{Rb} &= R_{Br} = 1,73; \\ R_{Cs} &= R_J = 1,98. \end{aligned}$$

Присыпывать равные „радиусы соединения“ этим парам элементов, это значит утверждать, что каждый ион участвует в равной доле в междудомном расстоянии. С другой стороны, большой радиус, приписанный калию, и малый радиус, приписанный хлору, в нашем графике (рис. 8) не согласуются с таким равенством. В действительности, однако, в обоих случаях мы имеем дело с аддитивным законом, но с двух различных точек зрения.

Согласно принципу „радиусов соединения“ атом, окруженный соседями одного типа, связанными с ним одинаково, должен наход-

диться и на одинаковом расстоянии от них. В некоторых случаях при помощи одного этого соображения возможно подойти к решению структуры, не зная действительных расстояний между центрами.

Пусть, например, требуется определить структуру каменной соли в предположении, что каждый атом хлора окружен столькими же атомами натрия, сколькими хлорами окружен натрий; далее, пусть отношения между соседями с противоположными знаками всегда одни и те же, включая расстояния от центра к центру,— и структура кубическая. Число возможных решений при таких предположениях ограничено тремя. Каждый ион одного знака может иметь четырех соседей с противоположным знаком, как в цинковой обманке, или шесть, как в действительности, или восемь, как в хлористом аммонии. Решение между тремя возможностями может быть получено либо анализом  $X$ -лучами, либо на основании данных о действительном расстоянии между центрами, в связи с данными о плотности кристалла.

Точно так же, во фтористом кальции, каждый кальций окружен вдвое большим числом фторов, чем число атомов кальция, окружающих каждый фтор. Делая предположения, похожие на те, которыми мы пользовались в задаче о каменной соли, можно очень ограничить число возможных решений. Окончательное решение может быть получено на тех же основаниях, как и прежде.

В действительности эти две кристаллические структуры были определены не так, но более прямым применением методов анализа  $X$ -лучами. Результаты были использованы для установления принципа „радиуса соединения“, но сами они были получены без помощи этого принципа.

С другой стороны, можно по праву указать на определение структуры льда<sup>1)</sup>, как, на пример использования этого принципа; впоследствии результаты были проверены анализом  $X$ -лучами.

Чрезвычайно интересно сравнить данные о молекулярных размерах, полученные на основании изучения кристаллических структур, с давними совершенно иного источника — свойств газов. Эта задача поставлена в ряде последних работ Ранкина (Rankine)<sup>2)</sup>. — Теоретическое выражение для вязкости газа, выводимое в кинетической теории газов, зависит от среднего свободного пути атома, или молекулы в газе. Данные опыта можно истолковать, сделав предположение для математической обработки, о размерах и форме тел, разлетающихся при соударениях и проявляющих некоторую притягательную силу, когда расстояния между ними очень малы. Возьмем сначала простейший случай одноатомного газа, в котором атомы могут рассматриваться, как сферы радиуса  $a$ ; предположим что притягательных сил нет и

<sup>1)</sup> W. H. Bragg, Phys. Soc., London 34, p. 98.

<sup>2)</sup> Rankine, Proc. Roy. Soc. A 98, p. 360, 1921.

средняя длина свободного пути обратно-пропорциональна площади сечения атома  $\pi\sigma^2$ . Вязкость  $\eta$ , средний свободный путь  $\lambda$  и радиус  $\sigma$  связаны такими уравнениями:

$$\eta = 0,491 \cdot \rho \cdot \lambda \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2N\pi\sigma^2}}$$

Здесь  $p$  — давление газа,  $\rho$  — плотность,  $N$  — число атомов в 1 см<sup>3</sup> газа.

Притяжение между атомами увеличивает число соударений, приводя атомы к столкновению, иначе они могли бы пройти мимо друг друга. Можно воспользоваться поправкой, предложенной Сэзерландом (Sutherland), которую можно представить так:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right)^{\frac{1}{2}},$$

где  $\sigma_0$  — истинный радиус сфер и  $\sigma$  — кажущийся радиус, вычисляемый из вязкости при температуре  $T$ . Постоянная  $S$  может быть вычислена по изменению вязкости с температурой. Из этих уравнений можно вычислить эффективное значение  $\pi\sigma_0^2$ , измерив вязкость  $\eta$  и ее температурный коэффициент.

В этом случае та величина, которую называют „радиусом“ атома, равна половине расстояния между атомными центрами в случае теснейшего сближения при соударении.

Значения  $\sigma_0$ , вычисленные этим способом, таковы:

Г а з.	$\pi\sigma^2 \text{ см}^2 \times 10^{-15}$	$\sigma \text{ см} \times 10^{-8}$
Неон . . . .	0,435	1,17
Аргон . . . .	0,648	1,43
Криpton . . . .	0,797	1,58
Ксенои . . . .	0,970	1,75

В случае молекул, содержащих несколько атомов, формула вязкости дает возможность вычислить не атомный радиус  $\sigma$  непосредственно, но количество  $A$  ( $\pi\sigma^2$  в случае одного атома), соответствующее сечению молекулы при соударениях. Ранкин следующим образом сравнивает площадь  $A$  для двухатомных молекул галоидных соединений с площадью  $\pi\sigma^2$  для инертных газов.

Соотношение между хлором и аргоном может служить примером. Ранкин выбирает в качестве модели молекулы хлора две сферы,

радиусы которых совпадают с величиной, вычисленной для аргона, но которые несколько заходят одна в другую, в том месте, где они связаны между собою (рис. 10).

Расстояние между центрами этих сфер положено равным 2,05, в согласии с данными кристаллических измерений, радиусы же равны

1,43, следовательно взаимное проникание значительно. Другими словами, Ранкин предполагает, что каждый атом хлора в молекуле похож (за исключением области связи) на атом аргона настолько, что при соударениях он действует как сфера того же размера, как атом аргона.

Далее, он вычисляет среднюю поверхность сечения такой молекулы при всевозможных ориентировках ее при соударениях. Таким образом  $\text{Cl}_2$  можно сравнить с  $\text{Ar}$ ,  $\text{Br}_2$  с  $\text{Kr}$ ,  $\text{J}_2$  с  $\text{Xe}$ . Данных для  $\text{F}_2$  нет, поэтому Ранкин сравнивает  $\text{O}_2$  с  $\text{Ne}$ .

В нижеследующей таблице<sup>1)</sup> сравниваются значения средней поверхности  $A$  модели и поверхности  $S$  двуатомной молекулы, выводимой на основании измерений вязкости.

$A \text{ см}^2 \times 10^{-15}$	Г а з.	$S \text{ см}^2 \times 10^{-15}$
0,67	$\text{O}_2$	0,69
1,06	$\text{Cl}_2$	1,07
1,31	$\text{Br}_2$	1,28
1,61	$\text{J}_2$	1,56

Получается удивительное согласие. Не входя в суждение о правильности физического толкования такого согласия, можно указать, что оценки молекулярных размеров по кристаллографическим измерениям и по кинетической теории газов—согласуются.

Другое интересное соотношение, полученное Ранкиным, можно кратко изложить так:

$\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  рассматриваются как три сферы, лежащие на одной прямой, с радиусом 1,17, соответствующим неону; расстояние между центрами полагается равным 1,30. Средняя поверхность  $A$  такой мо-

<sup>1)</sup> Все площади в ней выражены в  $\text{см}^2 \times 10^{-15}$ .

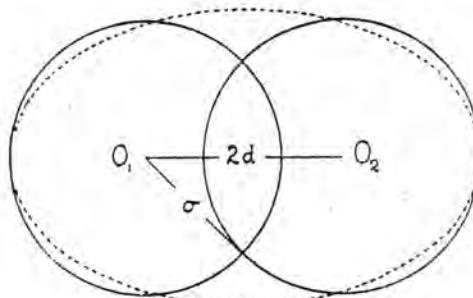


Рис. 10.

дели равна  $0,895 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . „ $S$ “ для  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  равно соответственно  $0,870 \cdot 10^{-15}$  и  $0,867 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ .

Молекула азота  $\text{N}_2$  имеет среднюю поверхность  $S = 0,78 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ , что очень близко к соответствующему значению для криптона ( $S = 0,797 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ). Подобного совпадения структурных размеров можно ожидать у ионов  $\text{CN}^-$  и  $\text{Br}^-$ , так же, как у нейтральных единиц  $\text{N}_2$  и  $\text{Kr}$ . Опытные данные говорят в пользу этого<sup>1)</sup>. Два иона цианогена соединяются, образуя молекулу  $\text{C}_2\text{N}_2$  так же, как два атома брома образуют  $\text{Br}_2$ . Средние поверхности для этих газов таковы:

$$\text{C}_2\text{N}_2 \quad S = 1,31 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2,$$

$$\text{Br}_2 \quad S = 1,28 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Далее, в кристаллах некоторые циановые соединения изоморфны с соответствующими галоидными. В частности,  $\text{KBr}$  и  $\text{KCN}$  имеют почти равный молекулярный объем — 43,1 и 42,8; хотя полного анализа  $\text{KCN}$   $X$ -лучами еще нет, однако данные, полученные Купером<sup>2)</sup>, указывают, что оба соединения имеют одинаковую структуру<sup>3)</sup>. Повидимому, радикал  $\text{CN}$  ведет себя в некоторых отношениях подобно простому иону брома.

Подобное же сходство можно проследить между ионом аммония  $\text{NH}_4^+$  и молекулой  $\text{CH}_4$ <sup>4)</sup>. Аммоний дает соли, изоморфные с солями щелочных металлов, почти с тем же молекулярным объемом, как у рубидия, который в периодической системе следует за криптоном. В соответствии с этим эффективное сечение  $\text{CH}_4$  очень близко к сечению атома криптона:

$$\text{CH}_4 \quad S = 0,772 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2,$$

$$\text{Kr} \quad A = 0,757 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Лэнгмюр<sup>5)</sup> обратил внимание на замечательный ряд случаев изоморфизма, который иллюстрирует роль размеров ионов в определении структуры кристаллов. Один из примеров этого — азотнокислые и углекислые соли. Давно было известно практическое совпадение всех кристаллографических свойств и молекулярных объемов азотнокислого натрия и углекислого кальция. Кристаллы азотнокислого натрия, осажденные на свежеоткототую поверхность кальцита, продолжают расти параллельно. Анализ  $X$ -лучами показал тождество структур. Мы объясняем такое совпадение структур тем, что однократно заряженный ион  $\text{NO}_3^-$  имеет те же размеры, как двукратно заряженный ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , при чем большая сила, связанная с двойным электрическим

<sup>1)</sup> Rankine. Proc. Roy. Soc. 99, 330, 1921.

<sup>2)</sup> P. A. Cooper. Nature, 1921, 107, 745.

<sup>3)</sup> Cr. R. M. Bozorth. Journ. Am. Chem. Soc. 44, февраль 1922.

<sup>4)</sup> Rankine. Trans. Far. Soc. 17, ч. 3, 1922.

<sup>5)</sup> Langmuir. Journ. Amer. Chem. Soc. 51, № 10, октябрь 1919.

зарядом, подводит ион кальция к группе  $\text{CO}_3$  столь же близко, как меньшая сила однократного заряда подводит ион натрия к группе  $\text{NO}_3$ .  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  и при высоких температурах  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  образуют кристаллы типа кальцита. Аналогично  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  изоморфны друг с другом; типичный кристалл этого класса — вторая форма углекислого кальция, псевдо-гексагональный арагонит. Лэнгмюр приводит и другие случаи изоморфизма, найденные Баркером (Barker), — здесь приведено только небольшое число примеров. Точно так же, как кальций чрезвычайно схож с натрием в отношении размеров кристаллической структуры, так и стронций соответствует калию, а барий — рубидию. В согласии с этим мы имеем ряд схожих кристаллических свойств в случае таких пар:  $\text{KClO}_4$  —  $\text{SrSO}_4$ ;  $\text{RbMnO}_4$  —  $\text{BaCrO}_4$ ;  $\text{RbClO}_4$  —  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{KMnO}_4$  —  $\text{SrCrO}_4$  и для других более сложных кристаллов. Факт параллельного роста некоторых кристаллов на других очень интересен с точки зрения молекулярной структуры. Баркер<sup>1)</sup> в 1907 г. изучал рост кристаллов щелочно-галоидных соединений друг на друге и пришел к заключению, что эти кристаллы должны распадаться на две группы с различными структурами. Кристаллы группы *A* имеют относительно больший молекулярный объем, чем кристаллы группы *B*. Баркер полагает, что члены каждой группы имеют одинаковую структуру. Члены группы *A* растут параллельно друг на друге, то же имеет место внутри группы *B*; члены группы *A* растут на кристаллах группы *B* совершенно нерегулярно. Таблица Баркера приводится ниже, из нее можно видеть, насколько полно его заключения подтвердились анализом *X*-лучами.

Цифры в этой таблице обозначают молекулярные объемы кристаллов:

Группа <i>A</i>	$\text{NaCl}$	26,92	$(\text{NaCN}$	?)	$\text{NaBr}$	32,21	$\text{NaJ}$	41,06
	$\text{KCl}$	37,49	$\text{KCN}$	41,31	$\text{KBr}$	43,30	$\text{KJ}$	53,06
	$\text{RbCl}$	43,10	$\text{RbCN}$	48,60	$\text{RbBr}$	49,30	$\text{RbJ}$	59,62
Группа <i>B</i>	$\text{AmCl}$	34,96	$(\text{AmCN}$	?)	$\text{AmBr}$	43,45	$\text{AmJ}$	58,14
	$\text{CsCl}$	42,15	$(\text{CsCN}$	?)	$\text{CsBr}$	47,81	$\text{CsJ}$	57,25

Как уже было сказано,  $\text{AmCl}$  и  $\text{AmBr}$  переходят в группу *A* при высоких температурах.

Мы добавим теперь несколько замечаний относительно других физических свойств единицы кристаллической структуры.

Коэффициент линейного теплового расширения алмаза относительно мал: при обычных температурах он имеет величину  $1,2 \cdot 10^{-6}$  на градус. Соответствующий коэффициент расширения гра-

<sup>1)</sup> Barker. Mineralogical Magazine, Febr. 1907, 14 № 66, pp 235 — 257.

фита, по Физо,  $7,9 \cdot 10^{-6}$ . Но этот значительный коэффициент графита, вероятно, относится только к расширению в осевом направлении. Бакхэрст (Backhurst) нашел возрастание более чем на  $2\%$  в расстоянии плоскостей (111) графита при увеличении температуры на  $900^{\circ}\text{C}$ ; его результаты показывают, что расширение возрастает с температурой не линейно. На основании этих результатов можно заключить, что коэффициент расширения в направлении перпендикулярном к оси — того же порядка величины, как и для алмаза. Это наводит на мысль, что два атома, связанные „общими электронами“, изменяют взаимные расстояния при изменении температуры значительно меньше, чем в случае связей иного типа. Интересно заметить, что для висмута и сурьмы коэффициент расширения вдоль оси много больше, чем в перпендикулярном направлении: в этих веществах имеются атомные слои, лежащие перпендикулярно к оси; в них атомы, вероятно, связаны друг с другом „общими электронами“, но связь между слоями скорее напоминает связь атомов в металлах. Также в кальците, для которого Беноист (Benoist) нашел коэффициент расширения  $25 \cdot 10^{-6}$  вдоль оси и отрицательный коэффициент —  $5,6 \cdot 10^{-6}$  в перпендикулярном направлении, очень сильные связи в группе  $\text{CO}_3$  все лежат в плоскостях (111). Строение кварца до сих пор известно неполностью, но можно предполагать, что связи „общими электронами“ в кристалле в общем параллельны оси, так как коэффициент расширения вдоль оси равен  $7,5 \cdot 10^{-6}$ , а в перпендикулярном направлении  $13,7 \cdot 10^{-6}$ .

Таких наблюдений еще слишком мало и они могут служить только предварительным указанием на действительные соотношения между коэффициентами расширения и природой связей.

Несомненно и точки плавления связаны с природой связей и вероятно аналогичным образом. Очень высокая температура плавления гля во всех формах может быть объяснена силою связей „общими электронами“, которые имеются и в алмазе, и в графите; с другой стороны, очень низкая температура плавления органических веществ несомненно вызывается слабостью межмолекулярных связей. Обо всем этом еще очень мало известно. Точка плавления кремния, похожего на алмаз в отношении природы связей высока — около  $1200^{\circ}$ , но до сих пор нет никакого объяснения с точки зрения природы связей, например, того факта, что точка плавления кремния меньше, чем вольфрама, или родия. Повидимому с уверенностью можно говорить, что низкая температура плавления серы объясняется тем, что ее атомы связаны в молекулы, соединенные, как и в органических веществах, очень слабо между собою. Действительно, невозможно придумать для серы такую структуру, которая удовлетворяла бы следующим условиям:

- a) все атомы одинаковы;
- b) масса каждого атома  $32 \times 1,66 = 53,3$ ;

- c) расстояние между центрами двух соседних атомов во всех случаях равно 2,05 (как это следует на основании случаев связи посредством „общих электронов“);
- d) плотность кристалла равна приблизительно только 2.

Самая легкая структура, которую можно было бы осуществить из таких атомов, это — алмазная структура, но она привела бы к плотности:

$$3,52 \times \frac{32}{12} \times \left( \frac{1,54}{2,05} \right)^3 = \text{прибл. 4.}$$

Упругие свойства кристаллической единицы связаны очень тесно с междуатомными силами. Тот тип связи, который мы назвали „связи общими электронами“, — когда структуры двух атомов сливаются, образуя сложную единицу, нельзя ближе истолковать, пока не будет изучено строение атома.

Однако в случае полярных соединений мы стоим на более твердой почве, здесь можно предполагать, что заряженные ионы связаны главным образом электростатическим притяжением, и силы могут быть вычислены. Работы Косселя, Борна и Ландэ, Маделунга, Фаянса показали, что эти электростатические силы можно количественно связать с силами, проявляющимися в химических соединениях.

Борн и Ландэ<sup>1)</sup> разбирают случай щелочно-галоидных соединений. Здесь ионы противоположных знаков сдерживаются в кристаллической структуре электрическими силами. Кроме того, должна существовать отталкивательная сила, удерживающая ионы на расстоянии; она уравновешена электростатическим притяжением. Соответствующие расстояния между ионами мы измеряем X-лучами. Если предположить, что электростатические силы подчиняются закону Кулона, то можно вычислить потенциальную энергию, которая теряется когда  $N$  положительных и  $N$  отрицательных ионов, первоначально рассейянных в пространстве собираются в упорядоченную кристаллическую структуру. Маделунг<sup>2)</sup> вычислил, что для решетки типа NaCl исходная потенциальная энергия равна:

$$N \cdot 1,74 \cdot \frac{e^2}{r} \text{ эргов.}$$

Это выражение нужно исправить, так как имеется еще отталкивательная сила, проявляющаяся при сближении ионов. Мы не можем вычислить теоретически эту силу, так как не знаем строения атома, но можно найти ее значение для положений равновесия, так как здесь она уравновешивается электростатическим притяжением. Кроме того, Борн и Ландэ показали, что определение сжимаемости кристалла

<sup>1)</sup> Born и Landé. Ber. d. Deut. Phys. Ges. 1918, p. 210.

<sup>2)</sup> Madelung. Phys. ZS. 19, 524, 1918.

дает возможность найти, как изменяется эта сила с расстоянием. Они предполагают, что потенциальная энергия, освобождаемая при соединении ионов в кристалл, выражается так:

$$u = N \left( \frac{a}{r} - \frac{b}{r^n} \right),$$

где  $a = 1,74 \cdot e^2$ , как и выше; член  $\frac{b}{r^n}$  определяется отталкивателльной силой, которая быстро убывает с расстоянием;  $n$  больше единицы:

Из условия равновесия  $\frac{du}{dr} = 0$  следует, что:

$$b = \frac{a r^{n-1}}{n}$$

и выражение для  $u$  принимает вид:

$$u = \frac{Na}{r} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

Затем Борн и Ландэ вычислили  $n$  из сжимаемости. Они показали, что если  $k$  — сжимаемость кристалла, то

$$k = 18 \frac{9 r^4}{(n-1)} a.$$

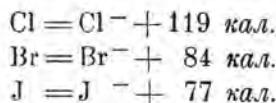
Для ряда щелочно-галоидных соединений они находят для  $n$  величину, приближенно равную 9.

Из написанного выше выражения для энергии  $u$  мы видим, что, при сделанном предположении относительно отталкивателльной силы, потенциальная энергия  $u$  равна приблизительно  $\frac{8}{9}$  величины, вычисленной только для одного электростатического притяжения. Изменение, вносимое добавочным членом, невелико, и хотя процесс вычисления добавочного члена не совсем точный, однако, вероятно, поправка имеет правильный порядок величины. Поэтому числа, вычисляемые Борном и Ландэ, для полной энергии должны быть очень близкими к истинным величинам. В таблице приведены значения энергии в больших калориях, выделяемые при образовании грамм-молекулы кристалла из рассеянных ионов:

	F.	Cl.	Br.	J.
Na . . . .	210,4	170,0	159,7	146,7
K . . . .	192,2	159,0	150,6	139,1
Rb . . . .	—	154,6	146,5	135,8

Эти цифры нельзя непосредственно сравнить с теплотами образования соответствующих соединений. Если исходить из твердого натрия и газообразного хлора, то общее количество энергии, освобождаемой при образовании  $\text{NaCl}$ , будет разностью вышеуказанной величины  $u$  и энергии, поглощаемой при испарении натрия, ионизации рассеянных атомов, диссоциации хлорных молекул и ионизации их. Мы знаем скрытую теплоту натрия, энергию, необходимую для ионизации его атомов (измеряемую ионизационным потенциалом атома), и энергию, потребную для диссоциации молекул хлора. Зная из опыта теплоту образования  $\text{NaCl}$  из натрия и хлора, можно вычислить последнее неизвестное количество, энергию ионизации атомов хлора. Оказывается, что эта величина отрицательная, т.е. энергия освобождается, когда нейтральный атом хлора поглощает электрон и становится ионом.

Найдено, что при ионизации одного грамм-атома выделяется такая энергия:



Иными словами, можно непосредственно сверить с опытом найденную величину для  $u$ <sup>1</sup>).

Если взять грамм-молекулу хлористого натрия и фтористого калия и растворить кристаллы в таком количестве воды, чтобы диссоциация была полной, то конечное состояние будет таким же, как будто бы мы исходили из эквивалентных количеств фтористого натрия и хлористого калия. Однако суммы теплот растворения будут различными в этих двух случаях, так как мы исходим из различных кристаллических структур. Разность полной теплоты растворения для  $\text{NaCl}$  и  $\text{KF}$ , с одной стороны, и  $\text{NaF}$  и  $\text{KCl}$  должна быть равной разности сумм соответствующих потенциальных энергий, приведенных в последней таблице. Это действительно выполняется, как видно из следующего:

	<i>Выч.</i>	<i>Набл.</i>
$\text{KCl} + \text{LiBr} = \text{KBr} + \text{LiCl} + 4$	3,6	
$\text{KCl} + \text{LiJ} = \text{KJ} + \text{LiCl} + 7$	7,2	
$\text{KCl} + \text{NaBr} = \text{KBr} + \text{NaCl} + 3$	2,0	
$\text{KCl} + \text{NaJ} = \text{KJ} + \text{NaCl} + 5$	3,4	

Энергии выражены в больших калориях на грамм-молекулу.

Согласие не во всех случаях хорошее, исследование в этой области еще не продвинулось далеко. Тем не менее не приходится сомневаться, что здесь сделан крупный шаг вперед в смысле количественного объединения физических и химических сил.

Добавим только несколько слов, как резюме предыдущего.

<sup>1</sup> K. Fajans. Verh. d. Deut. Phys. Ges. 21, 533, 1919.

Существует единица кристаллической структуры, обладающая всеми свойствами кристалла. В ней содержится количество вещества, соответствующее небольшому числу молекул. Найти химическую молекулу в ней не бывает, хотя ее можно разделить на подобные группы атомов, и эта группа, как например в органических кристаллах, может быть уже весьма близкой к химической молекуле. Задачей исследования должно быть раскрытие соотношений между структурой единицы и ее свойствами.

Исследования, описанные выше, должны рассматриваться как примеры первоначальных опытов в этом направлении. Они неизбежно отрывочны и являются только предварительным экскурсом в весьма обширную область исследования.