

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Сэр У. Г. Брэй, Лондон¹⁾

Мне не нужно напоминать вам, что органическая молекула является соединением главным образом углеродных, кислородных и водородных атомов, лишь в редких случаях со включением атомов какого-либо другого вида; не нужно говорить также и о том, что углеродный атом играет первенствующую роль в строении органической молекулы. Количественно углерод представляет собой незначительную составную часть Земли. Половина известной нам части нашей планеты состоит из кислорода, и четверть — из кремния; алюминий составляет значительную часть остающейся четверти. Углерод же составляет лишь долю процента всей Земли. Однако, если рассматривать органическую жизнь на Земле, то углерод оказывается наиболее важным из всех элементов; он является главной составной частью живой природы. Относительно структуры углерода нам известно, что он имеет ядро, которое весит в 12 раз больше, чем ядро водородного атома, и что число атомов, содержащихся в одном грамме веса, выражается цифрой 2×10^{23} . Мы знаем далее, что ядро углерода имеет положительный заряд такой величины, что требуется 6 электронов для того, чтобы нейтрализовать заряд ядра связанными с ними отрицательными зарядами. Мы знаем также, что 2 из этих электронов являются чрезвычайно прочно связанными с ядром и находятся, вероятно, очень недалеко от него; другие 4 электрона удерживаются более свободно. Эти последние часто отсутствуют при наших

¹⁾ Лекция в память Физона, читанная 13 марта 1928 года. Первый абзац лекции, не имеющий непосредственного отношения к ее предмету, опущен. Ред.

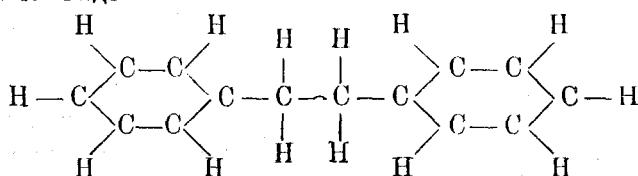
земных условиях. Голые ядра, лишенные в с е х электронов, могут быть обнаружены только в таких местах, как звезды, где температура является несопоставимо более высокой, чем никакая угодно из земных температур.

Конечно, с такими скучными сведениями нельзя уйти далеко при объяснении многосторонней роли углеродного атома. Нам всем хорошо известно о том, какая работа в области органической химии была проделана химиками в течение последнего столетия. Мы с удивлением смотрим на эту созданную ими науку: нас поражает широта и богатство поля их работы и ослепительный характер сделанных ими открытий. Однако здесь еще столь многое нуждается в объяснении и так мало есть такого, на чем можно это объяснение построить. Существует, конечно, известная связь между особенностями углеродного атома, о которых я уже говорил, и той ролью, которую играет этот атом в свойствах молекулы. Если иметь в виду известную тенденцию углерода связывать четыре других атома и никогда более, то четыре наиболее свободно связанных электрона должны иметь какое-то отношение к этой четырехвалентности углерода. Кроме этого немногое еще можно сказать о какой бы то ни было связи между свойствами атома и некоторыми известными деталями его строения. Химиками были приготовлены сотни тысяч различных органических веществ, в которых углерод является главным элементом; список этих соединений увеличивается на несколько тысяч в год. Некоторые из них по своему значению являются первостепенными для живой природы; большинство других имеют случайное происхождение. Трудно себе представить, каким образом может существовать такое большое количество тел, каждое из которых разлагается только на углерод и на один или на два других элемента и вместе с тем столь резко отличается от других таких же тел как по своим свойствам, так и по своей роли в природе! Нельзя ли здесь усмотреть аналогию с возможностью образования многих слов, имеющих различное значение, из небольшого количества букв или множества мелодий из нескольких нот? Или, может быть, углеродный атом сам по себе обладает некоторыми другими особенностями?

ностями, ведущими к образованию соединений, чем те, которые мы приписывали его структуре ранее? Что можем мы сказать по поводу того, что, если мы возьмем известное количество углеродных атомов и известное количество каких-либо других, то мы будем иметь множество способов, при помощи которых атомы могут быть сгруппированы вместе, причем каждое соединение будет обладать своими особенностями свойствами? Химик может сказать нам многое о том, при каких обстоятельствах молекула может быть сделана и при каких этого не будет. Тем не менее, мы находимся еще очень далеко от понимания деталей картины встречающихся и реагирующих друг с другом молекул, а также и от представления о геометрических условиях встречи. Мы даже не знаем с достаточной точностью размеров и деталей строения молекул, исключая лишь немногие случаи; еще менее знаем мы о ходе реакции.

Химик, как нам известно, придает геометрии молекулярной структуры огромное значение и считает, что свойства молекулы могут изменяться в широких пределах, если ее атомы будут подвергаться перестановке в пространстве; это будет даже в том случае, когда число атомов остается неизменным. Существует, например, три „пентана“, которые выражаются формулой C_5H_{12} и которые отличаются друг от друга по структуре и, следовательно, также и по свойствам.

Такие сведения о строении молекул, полученные при помощи химических методов, обычно выражаются очень удобными формулами. Возьмем для примера молекулу дифенила. Она представляет собой соединение 14 углеродных и 14 водородных атомов. Когда расположение атомов в молекуле знать не требуется, то пишут простую формулу $C_{14}H_{14}$. Но если желают при помощи формулы выразить и строение молекулы, то пишут так: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, или в более подробном виде:



Каждый из этих двух способов выражения означает, что два бензольных ядра или углеродных шестиугольника соединены вместе при помощи короткой цепи двух углеродных атомов, причем атомы водорода присоединены в разных местах указанным способом.

Однако эта формула ничего не говорит нам о действительных размерах всей молекулы и отдельных ее частей. В молекуле имеется 28 атомов. Если центр каждого атома можно было бы считать достаточным указанием на положение атома в пространстве, то для того, чтобы определить форму молекулы и ее положение относительно координатных осей, потребовалось бы знать 84 координаты. Чтобы определить только одну форму, координат потребовалось бы меньшее количество, ибо общая ориентация молекулы и ее положение по отношению к упомянутым осям были бы безразличными. Однако и здесь мы имели бы число координат равное 78. Все это имело бы место, если бы мы совершенно не считались бы с возможностью того, что каждый атом может иметь форму, которая должна быть принята в расчет. Правда, приведенная выше схема является очень удобным выражением известных фактов и кроме того даже указывает, как их объяснение может зависеть от структуры. Так, например, она правильно показывает, что некоторые из принадлежащих молекуле атомов углерода с одинаковой легкостью могут быть лишены их водородных атомов и получить вместо последних другие атомы, или группы атомов; или, например, что некоторые из атомов углерода отличаются друг от друга в этом отношении; или, наконец, что там, где произошло такое замещение атомов водорода, будет труднее применить такое же замещение соседних атомов, ибо этому препятствуют пространственные условия. Очевидно, однако, что все это представляет собой чрезвычайно ограниченный круг сведений относительно свойств молекулы, в совокупности дающий нечто подобное ее изображению на диаграмме. Мы должны знать все детали строения для того, чтобы мы могли лучше понимать реакции молекул и по возможности были бы в состоянии управлять ими. В конце концов мы можем надеяться на то, что сумеем изобразить план и относительное распо-

ложение частей молекулы подобно тому, как мы чертим план дома, показывая его горизонтальную и вертикальную проекцию. Мы должны, наконец, быть в состоянии представлять взаимоотношения различных частей молекулы, и не только это, но также и свойства каждой отдельной части, объясняя таким образом, как они зависят от состава и расположения всей системы. Легко видеть, насколько все-таки далеко в этом отношении мы подвинулись. Что имеется в формуле дibenзила, — если взять этот простой пример, — что выражает факт, что это вещество плавится при 52 С°? А ведь это является только одним из множества его свойств!

Можно сказать, что цель физики и химии заключается в том, чтобы объяснить, насколько это возможно, свойства веществ, пользуясь для этого свойствами атомов, из которых эти вещества состоят. Существует 92 вида атомов и бесчисленное количество видов вещества. Важность молекулы заключается в том факте, что она находится посередине между атомом и веществом. Маленькая группа атомов (замечательно, насколько она, вообще говоря, мала!) скрепляется вместе в отдельную единицу, которая может испытывать множество изменений в условиях и не изменяться сама. Когда дibenзил плавится, его молекулы остаются неповрежденными; между ними разрываются только те связи, которыеочно удерживают их вместе, причем сохраняются те, которые препятствуют полному распаду группы. Каждая молекула во время такого сильного изменения условий сохраняет свои свойства, состав и, весьма вероятно, также и главные характерные особенности своей формы. Если молекула менее постоянна, то определение ее строения является не столь важным и не представляет большого интереса. На Солнце, где молекул совершенно не существует, не может быть и речи о каком-либо большом разнообразии одушевленных и неодушевленных форм, как это имеет место на Земле.

Органическая молекула в этом отношении является особенно самостоятельной. Группа заключающихся в ней атомов является тесно связанной вместе, но тех сильных связей, которые обусловливают скрепление ее с другими молекулами, хотя бы такого же вещества, здесь не существует. Неогра-

ническая молекула представляет собой полную противоположность, ибо она часто является связанной с соседними молекулами настолько сильно, что теряет свою индивидуальность, как, например, в случае кварца. В тех случаях, когда это имеет место, требуется значительная температура, для того, чтобы разрушить такое твердое тело на молекулы; кварц не плавится в пламени паяльной горелки. С другой стороны, точки плавления органических веществ обыкновенно являются очень низкими, и многие из них при обыкновенных температурах находятся в жидком состоянии. Мы увидим сейчас, какими же чертами строения органической молекулы обусловливается эта ее особенность.

Молекулы могут существовать как независимые индивидуумы в состоянии пара, или газа; известное количество таких индивидуумов всегда существует и в присутствии более конденсированной жидкой фазы. Количество их является заметным даже и в случае некоторых твердых тел: например, отдельные молекулы нафталина отрываются от твердой массы и при подходящих условиях воссоединяются с ней снова. Мы не имеем большого количества данных для определения формы молекулы, когда она независимо и свободно движется в пространстве; немногие сведения могут быть получены из определения вязкости пара, и то лишь в очень ограниченном числе случаев; некоторые сведения можно получить при помощи оптических методов, но объяснение оптических наблюдений представляет большие трудности. Когда молекулы являются соединенными вместе, как, например, в случае жидкости, при помощи связей, которые легко создаются и разрушаются и вместе с тем никогда не освобождаются все сразу, их действие друг на друга или на те молекулы, которые связаны с ними, очевидно, может быть весьма разносторонним. Такие действия и противодействия как раз и являются для химика главным объектом изучения, а его наблюдения до самого последнего времени были главным источником его знаний.

Когда молекулы в достаточной мере лишены их обычного движения, которое нам известно как тепловое, они неподвижно удерживаются своими взаимными связями

вместе и составляют твердое тело. В этом случае молекулы одного и того же вида являются наиболее прочно связанными друг с другом тогда, когда они сгруппированы вместе в особую правильную решетку, свойственную данной молекуле. Существует только один определенный путь, по которому молекулы могут быть удовлетворительно расположены друг относительно друга, так что это расположение можно было бы сравнить с задачей-головоломкой. Впрочем, сравнение с головоломкой является недостаточным, ибо в ней нет повторяющихся элементов решетки, а решетка как раз и является наиболее отличительной чертой совокупности молекул данного вида. Существует некоторый элемент решетки, который состоит из небольшого количества молекул и который повторяется по всем направлениям в пространстве, и это совершенно точное повторение и является причиной той правильной формы, которую мы называем кристаллической. Когда вещество кристаллизуется из раствора или затвердевает из расплавленного состояния или принимает твердую форму путем постепенного роста из его пара, молекулы вещества стремятся укладываться друг подле друга в совершенном порядке. Одна за другой они занимают свои места и выстраиваются в плоскую решетку. Мы можем представить себе, что свободные молекулы, находящиеся в беспорядочном движении, непрерывно попадают на уже образовавшуюся поверхность кристалла, в результате чего каждая из них попадает в сферу действия свободных связей и удерживается кристаллом. Однако очень часто, а может быть и в большинстве случаев, эта задержка новых молекул оказывается временной, ибо далеко не все из них попадают в такое положение, которое соответствует их наибольшей устойчивости. Когда они удерживаются совершенным образом, кристалл растет.

Как я уже ранее говорил, число молекул в элементе решетки бывает вообще очень малым, особенно в случае органических молекул. Обычно их бывает либо две, либо четыре, хотя и три встречается нередко; шесть и восемь бывает гораздо реже. Любопытно, между прочим, что повторение столь небольшого числа этих сложных молекул должно образовать решетку. Ведь в самом деле, нужно себе предста-

вить, что они являются частичками, слишком неуклюжими для того, чтобы их можно было бы хорошо приладить друг к другу, так что для получения компактного элемента решетки их требуется несколько штук.

Когда молекула является замуркованной где-нибудь в середине кристалла, то она, конечно, находится вне сферы внешних воздействий, так что можно было бы подумать, что ее форма и строение не играют большой роли. Однако это не так. Твердое тело обладает прочностью, вязкостью, оптической активностью и многими другими свойствами; все эти свойства должны зависеть целиком от свойств самой молекулы. Конечно, не следует считать, что молекулы, из которых построен кристалл, обладают точно такими же особенностями, которые присущи отчасти свободным молекулам жидкости или совершенно свободным молекулам газа. Но все же, как показывает метод рентгеновского анализа, о котором я здесь буду говорить, различие в свойствах молекул, находящихся в трех фазах, не особенно велико. Это является чрезвычайно важным фактом, и было бы очень жаль, если бы мы, пользуясь точным и определенным методом анализа при помощи рентгеновских лучей, не могли получить этих ценных сведений. Следовательно, этот новый метод анализа имеет большое значение не только потому, что может дать нам указания на строение твердого тела, но также и потому, что мы видим в нем вспомогательное средство для изучения жидкостей и газов.

Но быть может наиболее важными, и, конечно, в высшей степени интересными условиями, при которых молекула может находиться, являются те, которые соответствуют пограничным слоям между твердой и жидкой фазой, между твердой и газообразной и между жидкой и газообразной. В конце концов именно на таких поверхностях и имеют место важнейшие процессы. Реакции на поверхности твердых тел играют чрезвычайно большую роль в природе. С ними хорошо знаком каждый студент-биолог. В последние годы мы приобрели знания, которые говорят нам о необходимости изучения этих поверхностных действий, и в связи с этим развилась большая ветвь химической науки — колloidная химия. Она занимается изучением

главным образом того, что называется дисперсной фазой, или, иначе, условиями, при которых одно вещество распределено в другом в состоянии крайнего раздробления. В этом случае величина поверхности, которая разделяет одно вещество от другого, является, конечно, очень большой, так что поверхностные действия являются особенно интенсивными.

Очевидно, что действие молекулы, принадлежащей к поверхностному слою твердого тела, целиком должно зависеть от того, какая часть ее поверхности соприкасается с окружающим пространством. Молекулы на поверхности кристалла выстроены в определенном порядке, и что делает одна из них, то должны делать и ее товарищи. Таким образом какая-нибудь целая грань кристалла должна обладать определенными характеристическими свойствами. Другая грань будет иметь уже другие свойства, и мы будем иметь подобие той картины, которая представляется нам при наблюдении группы солдат на параде, так что эта картина будет зависеть от того, с какого пункта вести наблюдение. Связи между молекулами, лежащими в плоскости, параллельной какой-либо грани, и молекулами, находящимися в соседнем слое, параллельном той же самой грани, должны быть сравнительно слабыми, так как кристалл легко раскалывается вдоль такого слоя или, как говорят, плоскости спайности. Слабость этих связей может приводить и к тому, что одна часть кристалла может скользить по другой, так что в этом случае мы имеем дело с плоскостями скольжения. Плоскости спайности можно очень часто обнаружить на органических кристаллах: о причинах мы будем говорить при рассмотрении их строения. Плоскости скольжения особенно заметны на металлах. Деформация металлов под влиянием усилия является, главным образом, следствием скольжения вдоль различных плоскостей; это явление в последнее время особенно тщательно изучается в металлургии.

Итак, в твердых телах, жидкостях и газах, кроме состава молекулы, большую роль играет и ее форма. Это было известно и ранее, но современная физика и химия нашли для этого утверждения особенно прочное обоснование. Далее несомненно, что формы молекул в трех фазах являются

по крайней мере весьма близкими друг к другу. Но если все это так, то мы получаем весьма широкое обоснование для того метода, при помощи которого мы производим тщательное исследование формы молекулы в кристалле. Это исследование сделалось теперь возможным благодаря специальному применению рентгеновских лучей.

Я не могу сейчас рассматривать полной теории и деталей новых методов, ибо это заняло бы много времени и потребовало бы большого напряжения внимания. Я ограничусь лишь самым общим объяснением метода, после чего сразу же перейду к некоторым результатам, которые до сего времени были получены.

Моей целью является дать вам понятие о том, каким образом рентгеновский анализ дополняет знания о молекулярном строении, полученные старыми химическими методами. Прежде всего я хочу обратить ваше внимание на те условия, при которых возможно применение нового метода.

В рентгеновских лучах мы имеем излучение, которое отличается от света только количественно, но не по природе. Длины волн первых в 1 000—10 000 раз короче длин волн световых лучей. Мы умеем теперь получать пучки лучей, которые могут представлять собою смесь лучей с различными длинами волн, или могут состоять всего только из одной длины волны. Наша техника в этом отношении является весьма совершенной.

Кристалл, как мы уже видели, представляет собой систему молекул, расположенных в виде некоторой решетки. Элемент этой решетки совершенно точно повторяется во всех направлениях.

Мы знаем далее, что длина волны рентгеновских лучей сравнима с промежутками между элементами кристалла. Чтобы быть более точным, приведу цифры. Длина волны обычно употребляемых при анализе рентгеновских лучей колеблется от $1/2$ единицы Онгстрема до $1 \frac{1}{2}$ таких же единиц. Расстояние же от какой-либо точки в элементе решетки кристалла до такой же точки в соседнем элементе составляет примерно от 2—3 до 70 или 80 \AA . Конечно,

в каком-либо одном кристалле эти расстояния по различным направлениям должны быть различными.

Вот при существовании таких-то условий мы и можем ожидать обнаружения так называемой дифракции. Это — тот же самый эффект, с которым мы все знакомы в видимой области эфирных волн. Световые волны по своей длине имеют порядок 0,001 мм; наиболее длинные из них несколько менее этой величины, а наиболее короткие составляют примерно половину наиболее длинных. В природе очень часто бывают случаи такого строения, где некоторое правильное повторение является по величине как раз того же порядка, как и длина волны света; укажем для примера на правильную последовательность полосок на перламутре или на мельчайшие чешуйки на крыльях бабочек или на перьях птиц. Во всех таких случаях предметы представляются нам либо окрашенными, либо разрисованными полосками или ленточками. Дальше мы видим цветные кольца или полоски, когда смотрим на яркую светящуюся точку через тонкую ткань. К этим же явлениям следует отнести и кольца вокруг луны, наблюдаемые в то время, когда в воздухе находится пар. В этих случаях правильность заключается в равенстве диаметров волокон, пустых промежутков в ткани и диаметров частиц воды.

Можно сказать кратко: всякий раз, когда существуют периодические повторения как в излучении, так и в веществе, через которое излучение проходит, причем обе периодичности являются сравнимыми по своим размерам (точнее, периодическое повторение в веществе должно быть большим из них обоих), то излучение, которое рассеивается веществом, не будет итти по всем направлениям (т. е. не будет диффузным), а пойдет либо в виде колец, либо в виде линий или в виде отдельных лучей. Когда эти кольца, линии или лучи попадают на фотографическую пластинку или в глаз, то этот порядок воплощается в картину, которая и будет картиной дифракции.

В случае рентгеновских лучей мы не можем пользоваться нашими глазами для рассматривания этой картины, ибо наши глаза не приспособлены для того, чтобы видеть рентгенов-

ские лучи в какой бы то ни было форме; но фотографическая пластиинка может зарегистрировать этот эффект. Если мы пустим пучок рентгеновских лучей через кристалл с его правильным расположением молекул и поместим сзади кристала фотографическую пластиинку, то обнаружим на пластиинке картину дифракции. Она будет состоять из яркого центрального пятна как раз на том месте, где первичный пучок лучей падал на пластиинку, и вокруг него располагаются в известном порядке пятна меньшей величины. Различные

кристаллы дают различное расположение пятен, так как каждый кристалл отличается от других кристаллов природой молекул, из которых они состоят, и способом их размещения. Различные ориентации кристалла по отношению к падающему лучу также дают различные картины.

Оказывается вполне возможным итти обратным путем, т. е. по картине дифракции заключать о строении кристалла, которое является причиной такой именно дифракции.

Рис. 1. Картина дифракции для алмаза. Метод Лазэ.

в этом и заключается принцип нового метода анализа. Вычисления большей частью сопряжены с трудностями, если только не хотят ограничиться определением нескольких простых измерений элемента кристаллической решетки. В случае кристаллов, обладающих очень простым строением, таких немногих определений может оказаться достаточно для выполнения анализа. Надо еще заметить, что наше неумение объяснить картину дифракции по отношению ко многим деталям строения, которые нам хотелось бы знать, вовсе не значит, что существует какое-либо сомнение или неопределенность в этих определениях, которые анализ так успешно делает. Обширные измерения элемента решетки теперь легко делаются с точностью до одного процента и часто могут быть доведены до одного промилле и даже далее.

Возьмем один или два примера. На рис. 1 показана дифракционная картина, полученная в результате прохождения

лучка смешанных рентгеновских лучей через алмаз. Объяснение такой правильной картины не представляет особых трудностей. Она ведет к строению, показанному на рис. 2, где каждый черный шарик означает атом углерода; к этому надо добавить, что каждый атом находится в центре правильного тетраэдра, образуемого четырьмя ближайшими соседями этого атома. Расстояние между двумя такими соседями составляет $1,54 \text{ \AA}$.

Я не буду пытаться объяснять переход от рис. 1 к рис. 2. Для физиков определение строения из дифракционной картины представляет огромный интерес; но я буду говорить только о результатах. Как бы то ни было, мы можем видеть, что картина дифракции должна меняться с изменением строения, и действительно, характер некоторых изменений является совершенно очевидным. Если, например, строение кристалла является достаточно простым, то и картина дифракции будет простой и совершенно правильной: наоборот, в случае сложной структуры в дифракционной картине получается кажущийся беспорядок. Кроме того хорошо известно, что, если одновременно все размеры кристаллической системы пропорционально увеличить, то картина дифракции останется той же самой, только с более съеженными размерами, и наоборот.

Если иллюстрировать это обстоятельство каким-либо из приведенных выше примеров, то ореол вокруг луны должен быть тем больше, чем меньше в диаметре частички водяного пара.

Этот эффект делается поразительно наглядным в случае, когда мы имели дело с рентгеновскими лучами. Например,

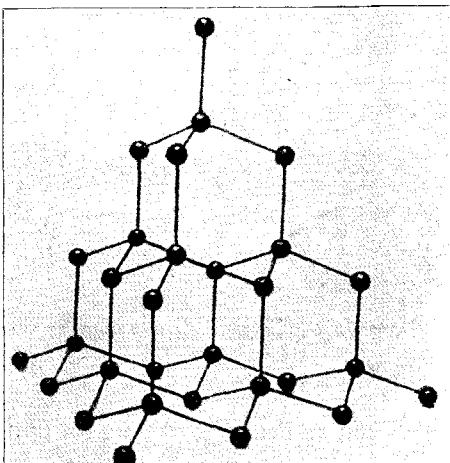


Рис. 2. Модель, показывающая строение алмаза.

на рис. 3 показана дифракционная картина, полученная путем непрерывного вращения простого малого кристалла вокруг оси, перпендикулярной к падающему пучку рентгеновских лучей одной длины волны. Эта картина отличается от картины, изображенной на рис. 1, так как она получена иным путем. В первом случае во время действия рентгеновых лучей кристалл находился в покое и лучи были смешанные. Здесь же рентгеновские лучи были только одной длины волны, и так как это ограничение было слишком жестким для развертывания картины, то необходимая широта была получена движением кристалла. Здесь в качестве

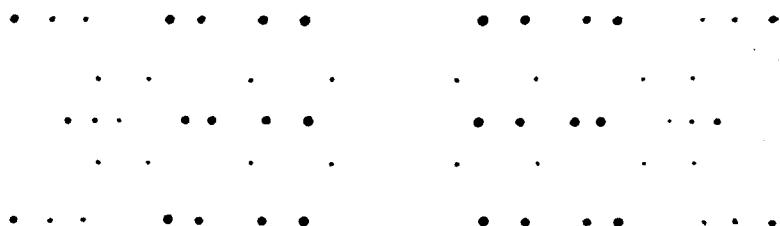
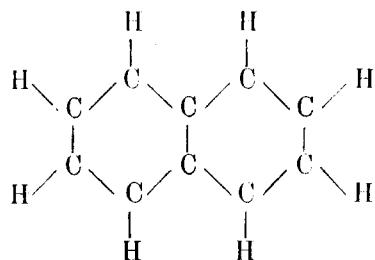


Рис. 3. Дифракционная картина для каменной соли. Метод вращающегося кристалла.

материала была взята каменная соль; ее простая структура показана на рис. 4. Сравним теперь только что рассмотренную картину с картиной более сложного кристалла вроде нафталина (рис. 5). Несомненно, что эта картина является гораздо более сложной: она, как видно, полна пятен, многие из которых толпятся к центру.

Действительно, в случае нафталина картина является слишком запутанной для того, чтобы быть вполне объясненной при нашем теперешнем состоянии знания. Однако мы можем заметить здесь некоторые очень важные детали строения. Из этой картины и из других, полученных для того же самого кристалла, помещенного в иное положение, мы можем узнать точную величину и форму элемента кристаллической системы; мы можем показать, что в строении кристалла принимают участие две молекулы и что они попаременно рас-

полагаются бок о бок друг с другом. Химик изображает для нас картину нафталиновой молекулы в том виде, как это показано на следующей схеме:



Она говорит о том, что углеродные атомы расположены в виде двух шестиугольных колец и являются окаймленными атомами водорода. Картина, данная нам химиком, до известной степени является условной; впрочем, подчеркивая это ограничение, химик, как мы теперь видим, оказался чрезмерно осторожным. Действительно, мы можем теперь измерять расстояния в системе различными путями и показать, что не только общая схема представленного химиком плана является правильной, в чем мы никогда и не сомневались, но также и то, что эта схема скорее может быть названа планом, нежели диаграммой. Однако она не может быть совершенно так же симметрична, как это показывает диаграмма. Две молекулы в элементе системы при помощи рентгеновских лучей могут быть различены друг

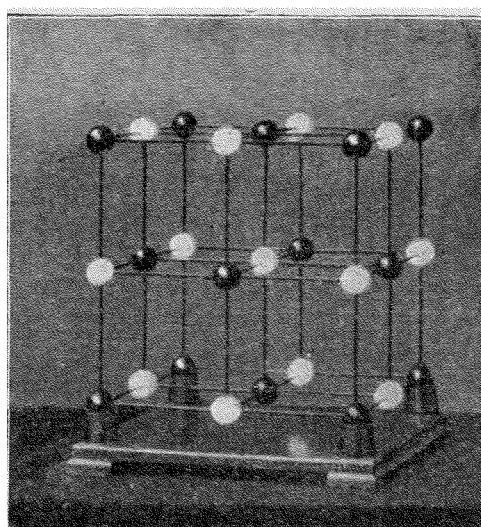


Рис. 4. Модель, показывающая строение каменной соли.

от друга, чего нельзя было бы сделать, если бы они имели один и тот же вид со всех точек зрения. Они являются совершенно одинаковыми до тех пор, пока они не включены в кристаллическую систему, но каждая из них до известной степени является несимметричной, так что после помещения ее на место различными путями два положения могут быть отличены друг от друга.

Огромное количество органических кристаллов состоит из одного или нескольких таких шестиугольных колец углеродных атомов. Они образуют классы соединений чрезвы-

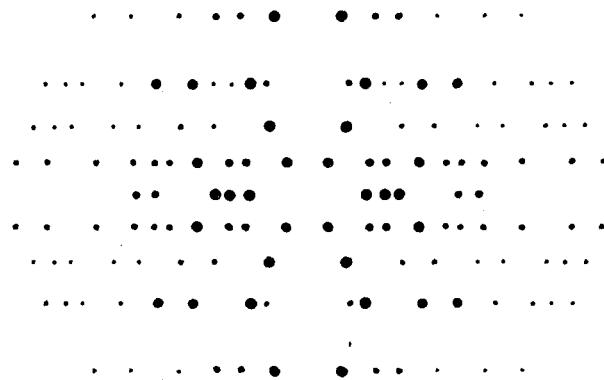


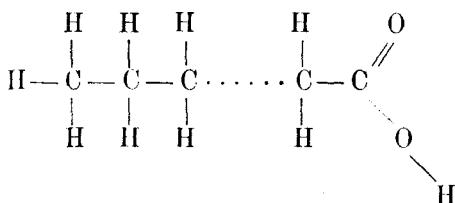
Рис. 5. Дифракционная картина для нафталина; метод вращающегося кристалла.

чайной важности. Сюда относятся: краски, взрывчатые вещества и многие медикаменты вроде салициловой кислоты или хинина. Мы делаем большие успехи в своих попытках обнаружить точные детали строения этих кристаллов; однако это является очень трудной задачей. Гораздо большие успехи делаем мы в отношении изучения другого класса органических соединений, который заключает в себе также большой ряд веществ. Это — так называемые соединения с длинными цепями. Сюда относятся жиры, масла, парафины и другие; многие из них играют преобладающую роль в животных и растительных организмах. Когда анализ при помощи рентгеновских лучей был применен к изучению органических веществ

впервые, кольчатые соединения казались более удобными для изучения, так как их кристаллы являются гораздо лучше сформированными. Оказалось, однако, что соединения с длинными цепями являются более подходящими — и это несмотря на то, что кусок жира выглядит совсем не кристаллическим. Но рентгеновские лучи могут видеть гораздо лучше, чем наши глаза. Они открывают кристаллическое строение там, где мы не видим нечего. Возьмем для примера одно из обыкновенных веществ: если небольшое количество стеариновой кислоты размазать по гладкой пластинке, то, как оказывается, длинные молекулы располагаются далеко не в таком беспорядке, как, например, партия булавок на лотке коробейника; их расположение можно уподобить скорее спичкам в коробке. Химик об этих веществах знает уже давно; он знает также, что в каждой молекуле атомы углерода выстроены в цепь, представляют собою звенья этой цепи. Результаты, полученные при помощи исследования рентгеновскими лучами, находятся в полном согласии с этим общим положением и кроме того дают многие дополнительные указания, касающиеся деталей картины. 18 атомов углерода образуют звенья цепи стеариновой кислоты; 3 водородных атома связаны с одним из крайних углеродных атомов, образуя вместе с этим атомом так называемую „метильную“ группу; к углеродному атому на другом конце присоединены один атом кислорода и маленькая отдельная цепь, состоящая из одного же атома кислорода и одного атома водорода, которая вместе с конечным атомом углерода называется „карбоксильной группой“. К каждому из остальных 16 атомов углерода присоединено по 2 атома водорода. Все эти факты являются доказанными химическими методами.

Стеариновая кислота представляется чрезвычайно важным веществом. Но она является лишь одним членом из группы веществ, которые отличаются друг от друга только длиной цепи, и все эти вещества играют большую или меньшую роль в природе. Муравьиная кислота с одним углеродным атомом свидетельствует об этом своим названием. То же самое относится к уксусной кислоте, которая имеет 2 атома углерода, и к масляной кислоте с 4 углеродными атомами.

Эти вещества значительно отличаются друг от друга по своим свойствам, но в тех случаях, когда цепь является длинной, увеличение ее на одно или два звена не влечет за собой большой разницы. Действительно, различные представители соединений с длинной цепью очень часто обнаруживаются в природе вместе, как бы говоря о том, что более чем одно из них может получиться при одинаковых обстоятельствах. Пальмитиновая кислота с ее 16 углеродными атомами и стеариновая — с 18 встречаются вместе в животных



Схема, изображающая строение молекулы стеариновой кислоты.

жирах, хотя первая из них является также весьма важной составной частью пальмового масла, откуда и происходит ее название. Название арахиновой кислоты дано цепи с двадцатью атомами углерода; она находится в земляных орехах. Бегеновая кислота с 22 звеньями извлекается из семян некоторых растений. Мне всегда представлялось чрезвычайно любопытным, что все эти цепи являются так сильно преобладающими в органической природе и что различные длины цепей связаны с различными организмами.

Рентгеновские лучи говорят нам, что эти молекулы имеют тенденцию располагаться боком друг к другу, подобно колосьям на ниве; таким образом получаются слои, в которых молекулы располагаются поперек слоя. Однако они расположены не перпендикулярно к слою, а несколько наклонно, точно так же, как и колосья являются наклоненными к земле, когда в поле дует ветер. Пленка жира, которую мы размазываем пальцами, состоит из тончайших слоев, более или менее параллельных основанию, на котором пленка нанесена. Каждый тоненький слой, вероятно, слишком тонкий для того, чтобы его можно было видеть даже с помощью микроскопа.

скопа, сам по себе является маленьким совершенным кристаллом; все эти слои размещены подобно колоде карт, в беспорядке брошенных на стол, если только не считать того, что все карты являются почти параллельными поверхности стола. Полученная при помощи рентгеновских лучей дифракционная картина является не настолько совершенной, как это было бы в случае только одного хорошего кристалла, но несмотря на это из нее можно почерпнуть немало указаний.

Все молекулы в одном каком-либо слое выстраиваются совершенно определенным образом — именно, как колосья в поле, но в расположении многих слоев имеется одна замечательная особенность. Попеременно следующие друг за другом слои располагаются противоположным образом: карбоксильные группы одного слоя располагаются лицом к лицу к карбоксильным группам соседнего слоя; то же самое имеет место и в случае метильных групп. Все это очень хорошо может быть объяснено: известно, что карбоксильные группы имеют сильное сродство друг к другу, что находится в согласии с обнаруженным расположением слоев. Образованные таким образом двойные слои имеют на обеих сторонах метильные группы, между которыми существует слабое притяжение, так что связи между соседними двойными слоями должны быть слабыми. Слои легко могут скользить друг над другом, откуда понятной становится скользкость жиров и масел и их известные смазочные свойства. Действительно, строение этих кристаллов является существенным условием для того, чтобы они были хорошим смазочным веществом. Должны, таким образом, существовать слои, которыедерживаются вместе как таковые, и другие, которые могут скользить друг над другом. Насколько сильными должны быть связи между двумя соседними молекулами в одном слое, настолько слабыми будут они между молекулами в одном слое и ее ближайшими соседями в смежном слое. Графит является первоклассным смазочным материалом, так как его кристаллы также соответствуют этим условиям.

Мы можем идти далее и из результатов исследования рентгеновскими лучами вывести более подробное описание

самой молекулы. Ее углеродные атомы оказываются расположеными не по прямой линии, но по зигзагообразной, подобно зубцам пилы, причем угол между соседними зигзагами является очень близким к так называемому тетраэдрическому углу, т. е. $109^{\circ} 20'$ (рис. 6). Если мы вернемся к модели алмаза, то повсюду на поверхности найдем такие же зигзаги. Надо помнить, что каждый атом углерода лежит в центре тяжести четырех других, причем угол между линиями, соединяющими центральный атом с двумя его соседями, и будет углом тетраэдра.

Многие указания, которые мы теперь имеем, получены благодаря тому, что мои коллеги д-р Сэвилл и д-р Гилкрист недавно добились успеха в выращивании монокри-

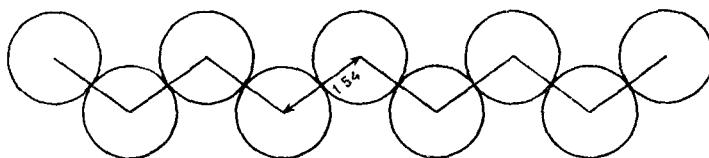


Рис. 6. Расположение углеродных атомов в цепи стеариновой кислоты.

сталла стеариновой кислоты и одного или двух других из того же ряда соединений. Эти кристаллы дали превосходные картины дифракции, которые постепенно и изучаются.

Химик показал нам, как можно изменять свойства молекулы с длинной цепью путем снимания одного или более атомов водорода, окаймляющих ее стороны. Пробелы могут быть оставлены пустыми или могут быть насыщены путем прибавления атомов вроде кислорода, или даже боковых цепей. В то же время рентгеновские лучи могут показать нам, в каком именно звене в цепи кислород был замещен.

Одним из наиболее любопытных фактов, касающихся этих веществ, является то, что длинные цепи с нечетным числом атомов крайне редко встречаются в естественных веществах, хотя они и могут быть сделаны в лаборатории. Цепи с нечетным числом атомов имеют, вообще говоря, более низкую температуру плавления; повидимому это указывает на то, что их строение является менее прочным. Представляется вполне

возможным, что путем более подробного изучения кристаллического строения удастся объяснить это обстоятельство, ибо зигзагообразное строение говорит за то, что цепи с четным и нечетным числом атомов должны обнаруживать различие в способе образования ими кристалла.

Недавно удалось отчетливо установить одно чрезвычайно интересное обстоятельство. Когда число атомов в цепи является значительным, последняя группа цепи занимает малое место сравнительно с остальной частью, так что большая часть кристалла является построенной из основной части цепи. Вдоль этих цепей существует правильная периодичность, так как зигзаги сделаны из повторений, в которых играют роль два атома углерода. Если бы в соединении совсем не было конечных групп, то в этом случае в кристалле присутствовали бы уже наиболее важные элементы периодичности; тогда дифракционная картина изображала бы черты кристалла обычным образом. Так как повторение было бы малым и очень простым, то в картине не содержалось бы большого количества пятен, как я уже объяснял вначале. Она не показывала бы запутанности в строении кристаллов вроде нафтилина и была бы подобна картине, соответствующей каменной соли. Далее, конечные группы не могут оказывать большого влияния на картину дифракции, ибо количественно они играют незначительную роль в строении кристалла. Поэтому, когда мы рассматриваем дифракционную картину такой системы, как стеариновая кислота, то мы можем ожидать, что она будет состоять из некоторой простой картины с добавлениями. Некоторые пятна и группы пятен дифракционной картины выступают очень сильно, так как они вызваны наличием той периодичности в строении кристалла, которая связана с правильным распределением атомов углерода вдоль молекулы. Наряду с этими пятнами существует множество более слабых пятен — тех самых, которые вызваны правильным повторением конечных групп в кристаллической системе. Кристалл, таким образом, можно будет уподобить некоторой ткани с особой полоской, повторяющейся через правильные интервалы. Эти полоски и представляют собой слой конечных групп молекул. Периодичность же ткани с малым повторе-

рением соответствует малому количеству ярких пятен в дифракционной картине. Эта вторая периодичность является более или менее независящей от существования полоски, которая, в силу ее не частого повторения, ведет к возникновению более полной картины из многих пятен. Однако некоторые из этих последних будут тесно совпадать с теми немногими пятнами, которые соответствуют простой картине. Этот эффект ясно представлен на некоторых фотографиях, полученных Мюллером (рис. 7).

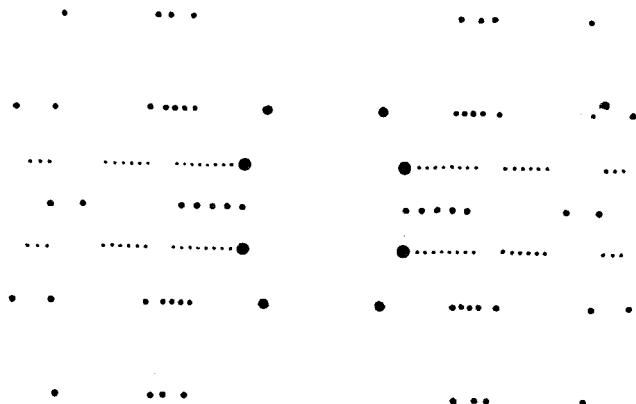


Рис. 7. Дифракционная картина стеариновой кислоты. Метод вращающегося кристалла.

Итак жирное пятно далеко не является аморфным телом, в котором нет ни порядка, ни определенной формы. Оно представляет собою множество тончайших слоев, в каждом из которых существует наиболее совершенное расположение молекул; цепи углеродных атомов, каждая из которых имеет свое очертание, расположены одна вдоль другой, так что в сумме они образуют целый слой, который, по всей вероятности, состоит из многих слоев, образованных таким путем; промежуточные слои карбоксильных и метильных групп разделены друг от друга правильными интервалами. Далее, все свойства вещества являются зависящими не только от состава, но также и от формы, именно от формы тех элементов системы, которые соответствуют первому случаю, и от формы всей системы, которая из этих элементов построена.

Если дополнить все это действительными размерами, то такова в общем будет картина, которую до сих пор мы получали благодаря рентгеновским лучам. Но все же она еще слишком далека от того, что мы хотим иметь и на что сейчас надеемся. Длинная цепь с ее особенными конечными группами имеет такое большое жизненное значение (эти слова можно взять в их буквальном смысле), что, чем более мы знаем о деталях ее строения, тем лучше мы должны понимать те процессы, которые составляют предмет изучения биологии и биохимии. Мне пришлось говорить об одном частном случае. Существуют, конечно, и другие случаи: парафины с метильными группами на обоих концах, которые являются причиной ослабления их активности и должны, следовательно, служить сильным препятствием ко всякого рода их попыткам соединяться с другими молекулами; дальше можно назвать алкоголи, кетоны, альдегиды и т. д. Здесь же надо сказать и о сахараах, в которых хотя и имеется более сложное цепное устройство, но наряду с этим существует много черт, характерных для соединений с длинными цепями; в отношении этих важных веществ методом рентгеновских лучей еще не сделано ничего такого, что служило бы достойным дополнением к новым успехам в области химического исследования. Далее нам предстоит продолжить изучение кольчатах соединений, которые были первыми, привлекшими к себе внимание, и мы надеемся на скорые успехи в этой области. Опыт, полученный нами при изучении цепей, хотя и был ограничен только ими, увеличивает наши шансы на успехи в изучении колец; и действительно, совершенно недавно мы сделали большой шаг вперед.

Я надеюсь, что из этого краткого обзора представляется совершенно ясным, что метод рентгеновских лучей открывает перед нами обширные возможности для полезных исследований. Я надеюсь также, что аудитория, к которой я имел честь обращаться, когда-нибудь, в будущем, проявит особенный интерес к этим вопросам и поможет в выяснении той картины, которая благодаря этим методам постепенно раскрывается.