

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ЖИДКОСТЯМИ

Ж. Ж. Трилла (Париж)

Структура жидкого состояния пока еще очень мало известна, и поэтому естественны были попытки внести ясность в этот вопрос путем изучения дифракции рентгеновых лучей. В настоящее время эта задача все еще далека от разрешения, но во всяком случае полученные результаты позволяют уже теперь сделать целый ряд весьма интересных заключений, о которых далее и будет речь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ЖИДКОСТЯМИ

Первые опыты с дифракцией рентгеновых лучей жидкостями были проделаны Дебаем и Шеррером* в 1916 г. непосредственно вслед за их работами по рассеянию рентгеновых лучей веществами с неправильной ориентацией. Этими авторами было показано, что если узкий пучок монохроматических рентгеновых лучей проходит через тонкий слой жидкости и попадает затем на фотографическую пластинку, то на последней получается более или менее резко очерченное и узкое кольцо, отделенное от центрального пятна вполне отчетливой зоной (рис. 1). Интересно отметить, что в случае бензола эти авторы не употребляли никакого сосуда и пользовались непосредственно тонкой струей жидкости, что весьма важно с той точки зрения, что

* Глава VI из книги J. J. Trillat *Les Applications des Rayons X*, перевод Н. А. Шишакова. См. также „Успехи физич. наук“, т. XI, вып. 3, стр. 493; вып. 4, стр. 595; вып. 6, стр. 847; 1931.

трубки из стекла, коллодия и других материалов, даже самые тонкие, дают явления дифракции, весьма сходные с теми которые наблюдаются у жидкостей.

При этих исследованиях применялся, главным образом, фотографический метод Дебая и Шеррера; ионизационным методом пользовались только Хьюлетт и Стюарт и Морроу.

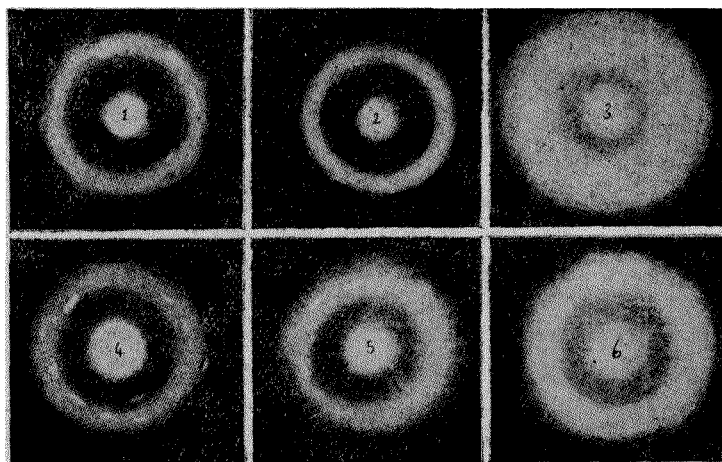


Рис. 1. 1. Спектры жидкостей (зоганы): 1) бензол, 2) циклогенсан, 3) метаксилол, 4) тексан, 5) толуол, 6) уксусная кислота.

Дебьерн² занимался изучением других жидкостей, а именно ртути, иодистого метила и метилена, бензола, а также и некоторых смесей. Полученные им экспериментальные результаты также показывают присутствие колец, окружающих центральный пучок лучей.

Хьюлетт³ при помощи ионизационного метода изучал бензол, октон и мезитилен, помещая их в маленькие трубочки из целлулоида и пользуясь $K\alpha$ -излучением молибдена ($0,707 \text{ \AA}$). Полученные им кривые зависимости интенсивности от угла дифракции показывают отчетливый максимум, причем внутренний край кольца оказывается более резким, чем внешний.

Уайков⁴ изучал бинарные смеси при помощи K -лучей молибдена с целью определения, не будет ли дифракцион-

ный эффект меняться пропорционально составу смеси. В случае отсутствия такой пропорциональности причину дифракции следовало бы искать в атоме, так как взаимное влияние молекул различного рода должно вести к отклонениям; к сожалению, полученные результаты оказались не особенно убедительными, главным образом, по той причине, что большинство колец, получающихся в жидкостях, оказались весьма расплывчатыми и захватывающими положения соседних колец. В общем, полученные эффекты можно рассматривать как простое наложение эффектов, даваемых каждой отдельной составной части. Уайков на основании своих работ делает заключение, что дифракция жидкостями имеет межмолекулярное происхождение. Однако эта гипотеза не учитывает возможности ассоциации нескольких молекул.

Кезом и де-Смедт в своих двух работах^{5, 6}, занимались изучением сначала жидких газов (O_2 , N_2 , Ar , H_2) и затем целого ряда органических соединений, причем они пользовались излучениями K меди и молибдена. Полученные при этих различных длинах волн кольца оказались в точности одинаковыми, если принять в расчет изменения угла дифракции, сопровождающие изменения λ . В последующей работе де-Смедт⁷ рассматривал некоторые органические соединения, например бензальдегид, бензойнобензоловый эфир и др.; при этом ему удалось наблюдать также и второе кольцо (масляная кислота) и даже третье (бензальдегид).

Из более новых работ по этому вопросу мы должны отметить исследования Принса^{8, 49} по дифракции ртутью; в этом случае аппарат состоял из разборной металлической трубки, дававшей K -излучение меди, железа или цинка; эта трубка могла перемещаться вокруг горизонтальной оси (рис. 2). Рентгеновы лучи, выходящие через тонкое окошко, попадали, таким образом, под различными углами на поверхность ртути в ванне. Оказалось, что на цилиндрической пленке при этом образуется три размытых полосы, причем интенсивность дифракции при малых углах является весьма слабой.

Совсем недавно Катцем с сотрудниками⁹ было произве-

дено большое количество опытов над целым рядом органических веществ, причем жидкости помещались в малых стеклянных трубочках, как и в работах Дебая и Шеррера. В первой своей работе Катц нашел, что большинство исследованных им тел дает только одно „аморфное“ кольцо, соответствующее, согласно формуле Эренфеста,

$$d = \frac{7,72 \lambda}{4\pi \sin \frac{\theta}{2}},$$

межмолекулярному расстоянию порядка $5 - 2 \text{ \AA}$, даже для весьма сложных веществ. Однако в дальнейших своих

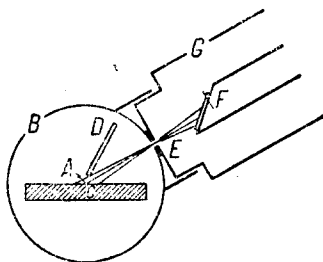


Рис. 2. Установка Принса и Костера для изучения ртути.

исследованиях этот автор приводит доказательство появления второго и даже третьего колец, диаметр которых меняется в зависимости от природы углеродных цепей, их разветвлений, состояния полимеризации и т. д. Конечно, уже этот материал, несмотря на его сложность, позволяет приступить к разработке теории, которая должна объ-

яснить наблюдаемые факты.

Зогани¹⁰ произвел большое количество исследований над ограниченными жидкостями и, как мы увидим далее, разработал довольно удовлетворительную теорию. Его работы были продолжены затем Кришнамурти¹¹. Далее, Стюарт и Морроу¹² занимались изучением жирных кислот и спиртов с длинной цепью. Ими была высказана гипотеза пространственного расположения молекул, которое они называют состоянием „циботаксиса“.

Герцог и Янке²⁶ сравнивали диаграммы органических тел в твердом и расплавленном состоянии; оказывается, что расплавленные тела дают более широкие полосы, чем тела в твердом состоянии, и что существует какая-то связь между положением колец и положением линий; последнее, повидимому, доказывает существование известного сходства между жидким и твердым состояниями.

Ж. Ж. Трилла⁴⁰, пользуясь методом капли и касательным лучом, а также и проходящим лучом, занимался изучением поверхностной и внутренней структуры жидких (а также и твердых) органических тел, не пользуясь никаким сосудом для жидкости. Эти исследования показали, насколько важное значение имеет вопрос о толщине просвечиваемого слоя вещества; с другой стороны, они позволили судить об явлениях поверхностной ориентации; при этих опытах удалось наблюдать также и новые кольца, каковые до того времени были неизвестны¹.

Наши знания относительно жидкого состояния обогатились далее благодаря большому количеству новых работ, из которых наиболее важными являются исследования Принса и Костера^{48, 51}, Дебая, Бевилогуа и Эргардта⁵² Кришнамурти^{53, 54, 57}, Марка⁵⁵, Шiba и Ватанабе⁵⁶, Вайдианатана⁵⁸, Стюарта^{12, 59} и др.

ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ЖИДКОСТЯМИ

Результаты работ, о которых говорилось выше, можно резюмировать следующим образом:

а) При малых углах, интенсивность рассеянных лучей очень мала.

б) Наибольшая часть рассеянной энергии распределяется в сравнительно небольшой области углов, причем получается кольцо, совершенно отчетливо отделенное от направления первичного луча.

с) В некоторых случаях значительная часть энергии приходится также и на несколько большие углы, так что получается два или три кольца.

Во всех этих случаях такие кольца являются совершенно круглыми, причем их диаметр меняется пропорционально длине волны. Это показывает, что явление должно быть приписано некоторой дифракции и что центры дифракции обладают известной правильностью в расположении.

Если с этой точки зрения представлять себе жидкость исходя из ее составных частей — электронов, атомов и молекул, то мы должны последовательно рассмотреть их соеди-

нения, а именно: атом, молекулу и, наконец, совокупность молекул.

Поэтому изучение целой массы жидкостей следует разделить на три стадии:

- 1) расположение электронов в атоме,
- 2) расположение атомов в молекуле,
- 3) расположение молекул в жидкости.

Мы и рассмотрим последовательно все эти три случая в связи с вопросами теоретического порядка, которые можно применить к явлениям дифракции рентгеновых лучей.

1. Расположение электронов в атоме. До сих пор этот фактор совсем не рассматривался в связи с дифракцией в жидкостях. Тем не менее он является аналогичным тому структурному фактору, который рассматривается в дифракции кристаллами. В самом деле, если бы размеры атома были малы по сравнению с длинами волн рентгеновых лучей, то колебательные движения всех электронов в атоме, возбуждаемые одной и той же падающей волной, были бы почти в точности в одной и той же фазе, так что амплитуда поля, дифрагированного атомом, получалась бы просто умножением на N амплитуды поля, дифрагированного одним изолированным электроном. В действительности же атом обладает размерами порядка длины волны применяемых рентгеновых лучей, так что должны появляться разности фаз между волнами, дифрагированными различными электронами и эти разности фаз будут причиной более или менее значительных уменьшений интенсивностей волн, дифрагированных в направлениях, не слишком близких к начальному направлению.

Если бы можно было рассматривать просто расположение электронов в каждом атоме, то нетрудно было бы определять разности фаз между рассеянными волнами и вычислять таким образом результирующие амплитуды в данном направлении. К сожалению, расположение электронов в атоме пока еще не вполне известно; кроме того, так как электроны находятся в движении, то эта задача становится еще более сложной.

Так или иначе, но на основании некоторых гипотез о средних положениях электронов на орбитах Гартри¹³ удалось вычислить величину этого фактора F для различных ионов в зависимости от угла дифракции. Таким образом для O и для $\sin \beta = 0,15$ получается величина F , составляющая 64% величины, получающейся при $\sin \beta = 0$. Она как раз и представляет собой ту величину, которая интересует нас в вопросе о дифракции жидкостями.

В случае более легких ионов величина F уменьшается в зависимости от угла β еще медленнее. В этом, повидимому, и заключается причина того, что в случае органических жидкостей, где составными частями являются легкие атомы, как C , N , O , этот фактор не играет существенной роли, так что эти атомы можно считать рассеивающими равномерно во всех направлениях, которые нас практически интересуют. Таким образом, поскольку различные атомы приходится считать независимыми друг от друга, дифракционный эффект можно отнести на



Рис. 3. Дифракция атомом.

счет расположения электронов в атоме, причем эта дифракция может быть представлена в виде кривой, достаточно близкой к той, которая соответствует распределению интенсивностей при отражении от кристаллов¹⁴ (рис. 3).

2. Расположение атомов в молекуле. В этом отношении было сделано две попытки построить теории; одна из них принадлежит Дебаю и Шерреру¹, другая — Эренфесту¹⁵.

Дебай и Шеррер подробно рассматривают случай лучистой энергии, рассеиваемой группой атомов, расположенных неправильно, как в случае аморфных тел. Делается предположение, что скорости электронов достаточно малы, так что их можно считать неподвижными в течение одного периода падающей волны; кроме того, предполагается, что эти корпускулы расположены в атоме по кругу радиуса a . Таким путем оказывается возможным показать, что ход явлений будет различен в зависимости от величины a .

Если λ велика по сравнению с a , то общая интенсивность излучения может быть выражена так:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \delta}{2} \cdot \frac{\epsilon^4}{\mu^2 c^4} \cdot \frac{N}{R^2} p^2 E^2,$$

где ϵ обозначает заряд электрона, c — скорость света, p — число электронов в единице объема, N — общее число атомов, μ — массу электрона, R — расстояние от аморфного тела, δ — угол между направлением падающего луча и направлением наблюдения, E — амплитуду электрической силы.

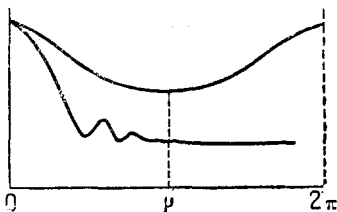


Рис. 4. Зависимость интенсивности от угла для $\lambda \gg a$.

Очевидно, что рассеянная энергия пропорциональна квадрату числа электронов и притом распределяется симметрично по отношению к направлению падения (рис. 4).

Наоборот, если $\frac{\lambda}{a}$ мало, то получается формула Томсона, где имеется пропорциональность только числу электронов:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \delta}{2} \cdot \frac{\epsilon^4}{\mu^2 c^4} \cdot \frac{N}{R^2} p E^2.$$

Но кроме этого в интенсивности дифрагированного излучения следует ожидать появления периодических изменений (рис. 4) в зависимости от угла между направлением падения и направлением дифракции. В результате получаются светлые и темные кольца, расположенные вокруг направления падения, что и может быть выражено полной формулой:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \delta}{2} \cdot \frac{Np}{R} \cdot \frac{\epsilon^4}{\mu^2 c^4} \sum_0^{p-1} \frac{\sin \left(4\lambda a \sin \frac{\delta}{2} \sin \frac{n\pi}{p} \right)}{4\lambda a \sin \frac{\delta}{2} \sin \frac{n\pi}{p}}.$$

Из согласия между видом кольца, получающегося в случае бензола, и одним из вторичных максимумов на полученной кривой Дебай выводит гипотезу, что дифракционные кольца для жидкостей вызываются атомной структурой молекулы. Однако эта гипотеза сталкивается с одним затруднением,

а именно оказывается, что одноатомные жидкости, как аргон и ртуть, обладают кольцом, аналогичным тому кольцу, которое получается в случае более сложных веществ.

Теория Эренфеста рассматривает случай идеального газа, состоящего из двухатомных молекул, т. е. случай вещества с двумя рассеивающими точками, расположенными на постоянном расстоянии друг от друга и ориентированными по всевозможным направлениям. Кезом распространил затем эту теорию на случай жидкостей, состоящих из сферических молекул, разделенных средним расстоянием A . Этот элемент правильности и должен быть причиной периодических изменений интенсивности (рис. 5), что, впрочем,



Рис. 5. Экспериментальные кривые интенсивности в зависимости от угла дифракции, в случае жидкостей.

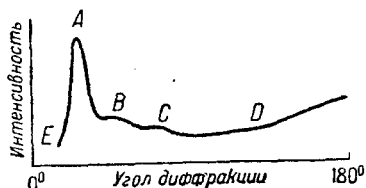


Рис. 6. Дифракция двуатомной молекулой.

является недостаточным для полного объяснения наблюдаемых явлений (рис. 6); в частности, остаются необъясненными слабые интенсивности, дифрагированные под малыми углами (E), а также высота и ширина максимума в A (рис. 6). Оба этих факта указывают, что для малых углов дифракции необходимо принимать в расчет также и соотношение между положениями смежных молекул. Объясняется это при рассмотрении кристалла. В самом деле, в этом случае положения различных молекул являются строго связанными между собой, причем первый интенсивный дифракционный луч отчетливо отделен от прямых лучей пространством с очень слабым почернением; наоборот, для возрастающих углов дифракции влияние такой корреляции уменьшается, и эффект приближается к тому, что давали бы молекулы, расположенные по закону случая, т. е. газ*.

* Ср. Mark, Z. Physik, 54, Heft 7 и 8, 1929; Prins⁴⁸ — 51. Debye⁵².

Формула, выведенная Эренфестом, применялась многими авторами, причем на основании тех или иных доводов она принималась годной не только для случая двухатомной молекулы, в которой атомы рассматривались как центры дифракции, но также и для случая двойных групп таких молекул, причем расстояния между двумя молекулами каждой группы считались постоянными и равными a . Такая формула может быть написана в следующем виде:

$$a = \frac{7,72 \lambda}{4 \pi \sin \frac{\varphi}{2}} = \text{среднему расстоянию между центрами молекул}$$

где λ — длина волны, а φ — угол дифракции.

Вычисленные таким образом величины оказываются достаточно близкими к тем, которые дает уравнение Брэгга:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\varphi}{2}};$$

разница в числах, полученных из этих формул, оказалась порядка 23%.

И все же представляется весьма вероятным, что в дифракции рентгеновых лучей жидкостями играет роль также и атомная структура. Однако механизм этого действия пока все еще не выяснен; приблизиться к этому можно было бы лишь путем изучения одноатомных веществ, где молекулами являются сами атомы. Изучение газов, как было указано Дебаем¹, также должно позволить, если удастся добиться необходимой точности исследования, приблизиться к выяснению механизма возникновения дифракции на индивидуальных молекулах и атомах, так как в этом случае не существует никакой закономерности в положениях молекул, как это имеет место в кристаллическом или жидком состояниях.

Именно в этом случае мы и имеем дело с настоящим аморфным телом.

Эти различные гипотезы приводят нас теперь к рассмотрению расположения молекул в жидкости.

3. Расположение молекул в жидкости. Аналогия между кольцами, получающимися в случае жидкостей, и кольцами, соответствующими микрокристаллическим порошкам, заставляет некоторых авторов предполагать, что жидкость образована из кристаллических частиц. Очевидно, что такая гипотеза не является точной, но все же она должна быть внимательно рассмотрена, как это мы и делаем в дальнейшем при описании результатов, полученных Стюартом и Морроу, с одной стороны, и Цернике и Принсом — с другой.

Дебьерн¹⁵, получивший в 1921 г. кольца с различными жидкостями (ртуть, иодистый метил, иодистый метилен, бензол, бром-бензол и др.), первый предложил теорию, основанную на существовании центров дифракции — атомов или молекул, распределенных по закону случая, но удовлетворяющих условию, что соседние центры всегда находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, как, например, центры одинаковых шаров, сложенных друг над другом.

Рассмотрим, таким образом, два смежных центра, помещенных как угодно по отношению к направлению падающего луча.

В таком случае будет иметь место интерференция волн обоими центрами, причем результирующая амплитуда в плоскости падающего луча будет образовывать с этим лучом угол, который легко вычислить. Легко видеть, однако, что этот угол будет проходить через минимум при значении φ , определяемом уравнением

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{\lambda}{2a},$$

где λ обозначает длину волны, а a — расстояние между центрами.

Отсюда следует, что для каждого излучения значительная часть дифрагированной энергии концентрируется вблизи направления, соответствующего минимуму.

Очевидно, что полученная таким образом формула является аналогичной формуле Брэгга.

Как мы уже указали выше, теоретические расчеты

Эренфеста также были основаны на рассмотрении не двухатомной молекулы, но взаимодействия двух смежных молекул, рассматриваемых как центры дифракции. Уподобляя молекулы соприкасающимся друг к другу сферам, Кезом и Смедт^{5, 6} а priori вычислили расстояние b , отделяющее центры этих молекул, а именно, если d будет плотность жидкости, M — молекулярный вес, то легко получается соотношение:

$$b = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{d}}. \quad (1)$$

Вычисленные таким образом расстояния, если положить, что молекулы имеют компактную гексагональную упаковку, хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными для некоторых жидкостей, изученных первоначально этими авторами, и вычисленными по формуле Эренфеста, откуда следует, что эта формула действительно дает среднее расстояние между центрами молекул.

Однако доказать правильность этой гипотезы довольно трудно⁵⁵. Если бы мы ее приняли, то мы были бы обязаны признать, что дифракционные круги приближаются к кольцам, получающимся в случае кристаллических порошков и являющимся весьма резкими и хорошо выраженными, чего на самом деле нет. Кроме того, по мере того как форма молекулы все более и более удаляется от сферической, расхождение между результатами, полученными при измерении колец и на основании формулы (1), начинает становиться значительным, как это и видно из следующей таблицы, заимствованной у Катца¹⁷:

Алкоголи	Эренфест	Кезом
Метилловый	4,5	4,6
Этиловый	5,0	5,1
Пропиловый	5,3	5,6
Бутиловый	5,4	6,0
Гексиловый	5,5	6,6
Октиловый	5,5	7,2
Декиловый	5,5	7,6

Наконец, у очень большого количества жидкостей, кроме главного кольца, наблюдается также одно или два других, иногда довольно интенсивных, кольца, происхождение которых выясненным считать пока нельзя. Кезом пытался дать объяснение на основании допущения ассоциации молекул или полимеризации; тогда формула (1) переходит в следующую:

$$b = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{nd}}$$

где n означает степень ассоциации или полимеризации. Таким образом оказывается, что для паральдегида и для бензойнобензилового эфира $n = 3$. Однако этой гипотезе приходится сталкиваться с целым рядом серьезных возражений (см. далее — полимеризация).

Теория Рамана и Раманатана. Теория Рамана и Раманатана основана на той главной идее, что молекулы жидкости не разбросаны по закону случая, но что их расположение обладает известной степенью правильности, благодаря которой и получаются дифракционные кольца*.

Хотя молекулы жидкости не являются расположенными с такой же совершенной правильностью, как в случае кристалла, тем не менее весьма вероятно, что это расположение не такое хаотическое, как в случае газа. При рассмотрении удельного объема вещества в трех его состояниях вполне возможно говорить, что, с точки зрения расположения молекул в пространстве, жидкое состояние приближается к твердому состоянию более, чем к газообразному. Эта правильность расположения, которую можно вывести из простых соображений, может быть обоснована также и термодинамически, а именно на основании соображений о сжимаемости жидкостей.

Исходя из таких представлений, Раман и Раманатан распространили на область рентгеновых лучей гипотезу флуктуаций плотности, выводимую из термодинамической статистической теории Эйнштейна¹⁹ и Смолуховского²⁰

* Эта теория была далее развита Зогани¹⁹, из работы которого и заимствованы нижеследующие строки.

для случая рассеяния световых лучей, — гипотезу, которая оправдывается в этом последнем случае. Здесь мы и рассмотрим вкратце, каким образом оказывается возможным применить эту гипотезу к случаю рентгеновых лучей.

Единственное различие в рассеянии световых и рентгеновых лучей заключается только в длине волны, которая в последнем случае является значительно меньшей, чем средние межмолекулярные расстояния. Существенное в представлениях Эйнштейна и Смолуховского заключается в рассмотрении жидкости как непрерывной среды, подверженной местным изменениям плотности, которые определяются на основании термодинамических соображений. Эта гипотеза оправдывается в случае видимого излучения, для которого длина волны является значительно большей по сравнению с молекулярными размерами. Применение теории зависит прежде всего от возможности деления среды на слои толщиной $\frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$, где θ обозначает угол дифракции, который

равен двойному углу рассеяния. Эти слои могут быть снова разделены на слои, содержащие каждый по много молекул таким образом, что изменения плотности в каждом из них могут считаться независимыми от изменений плотности в соседних слоях, что является возможным при большой длине волны (случай оптики).

В случае рентгеновых лучей это могло бы иметь место при очень малых величинах θ , т. е. при малых углах дифракции. На основании данных о сжимаемости бензола Раман и Раманатан заключают, что, согласно теории Эйнштейна-Смолуховского, энергия, рассеянная на 2° с лучами Ко молибдена, когда кольцо соответствует $8,5^\circ$, должна быть очень мала. Для средних значений угла дифракции каждый слой толщины $\frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$ будет иметь в этой толщине только неболь-

шое количество молекул, так что далее уже невозможно будет принимать, что, с одной стороны, длина волны велика по сравнению с расстояниями между центрами диф-

рации и что, с другой стороны, когда эти слои разделены на более тонкие слои, изменения плотности в различных слоях всегда будут независимы друг от друга.

Таким образом теория Эйнштейна-Смолуховского не может быть надлежащим образом применена к проблеме дифракции рентгеновых лучей, если, конечно, не считать случай малых углов дифракции.

Для больших углов рассеяния жидкость может быть рассматриваема, как имеющая зернистую структуру. Применяя метод Фурье к анализу распределения вещества в жидкости, можно разложить ее на некоторое число налагающихся периодических распределений различной фиктивной длины волны. Таким образом получается то, что Раман и Раманатан называют „спектром структуры“, или структурным спектром.

Закон этого спектра структуры, очевидно, будет определяться формой и структурой молекул, их средним расстоянием и его изменениями с той и другой стороны в каждый момент. Каждое периодическое распределение вещества с фиктивной длиной волны λ_1 является до известной степени сравнимым с правильным кристаллическим расположением, так что от него и зависит дифракция в некотором специфическом направлении, определяемая формулой Брэгга

$$\lambda = 2 d_1 \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

где θ означает угол дифракции.

Зная среднее межмолекулярное расстояние и его флуктуации, определяемые сжимаемостью жидкости, можно вывести выражение для распределения интенсивности:

$$I = C_1 e^{-\frac{1}{16} \frac{N}{RT\beta} \lambda^3 \left(1 - \frac{\lambda_0^3}{\lambda_1^3}\right)^2}, \quad (2)$$

где N и R обозначают соответственно число Авогадро и газовую постоянную, отнесенную к граммолекуле, T — абсолютную температуру, β — сжимаемость, λ_0 — среднее межмолекулярное расстояние, C_1 — константу, и λ_1 — среднее межмолекулярное расстояние (C_1 — константа и λ_1 — вели-

чина определяемая уравнением (1), где θ обозначает длину волны падающих лучей).

По уравнению (2) легко видеть, что максимум интенсивности будет иметь место при $\lambda_1 = \lambda_0$, причем его направление определится из уравнения

$$\lambda = 2 \lambda_0 \sin \frac{\theta_0}{2},$$

где λ_0 равно среднему межмолекулярному расстоянию.

Кривая рис. 7 показывает ход этого явления (верхняя часть).

Уравнение (2) было применено авторами к случаю бензола; согласие с кривой ионизации Хьюлетта (рис. 7, нижняя

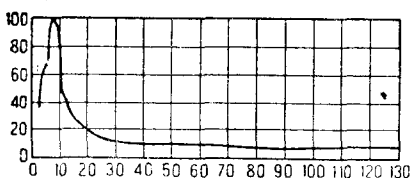
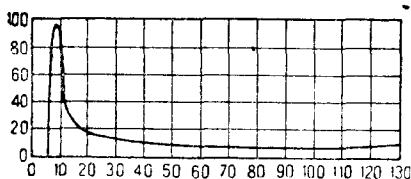


Рис. 7. Дифракция бензолом. Верхний чертеж — теория (Раман и Раманатан), нижний — опыт Хьюлетт.

кривая) весьма замечательное, если только не считать области малых углов, где эта кривая не согласуется с фотометрическими кривыми Уайкова. Величины, даваемые этой теорией, ниже тех, которые выводятся из кривых Хьюлетта; они согласуются лучше с измерениями Уайкова⁴.

Эти результаты показывают в случае бензола, что расположение молекул в жидкости представляет собой, вероятно, наиболее важный фактор или, во всяком случае, более важный фактор, чем внутренняя структура молекулы.

Колинс²¹ указал на некоторые применения теории Рамана и Раманатана, где он в соответствии с теорией находит дифракционное кольцо для эфира (коэффициент сжатия которого очень высок) сильно расплывчатым. Однако он замечает, что согласие здесь только качественное, удивляться чему не приходится, если иметь в виду, что теория имеет приближенный характер.

Вполне возможно было бы применить эту теорию к определению влияния высоких температур на тонкость кольца; опыты такого рода, представляющие весьма большой интерес, и были недавно поставлены Вайддианатаном ⁵⁸.

Принс и Цернике ²² на основании таких же представлений разработали теорию дифракции рентгеновых лучей жидкостями, где они принимают в расчет межмолекулярное расположение. Согласно этой теории, молекула рассматривается имеющей определенную форму, причем к свободному пространству между молекулами применяется закон среднего свободного пути из кинетической теории газов. Если вообразить себе сетчатую плоскость, элементами которой являются параллельные линии, движущиеся в определенном пространстве (Spielraum), освещаемом данной длиной волны, возможно определить интенсивность дифрагированных лучей, если известна вероятность распределения этих элементов. Отсюда можно перейти к случаю пространства — трех измерений. Полученное выражение дает для дифракционных колец жидкостей некоторое число максимумов, расстояния которых от центра пропорциональны корням квадратным из последовательных целых чисел, причем максимумы стремятся исчезнуть при возрастании сжимаемости*.

Эта теория довольно хорошо объясняет дисперсию для малых углов, но не оправдывается в случае более значительных углов, так как даже в случае очень слабой сжимаемости вторичные максимумы, исключительно только и наблюдаемые, не имеют интенсивностей, сравнимых с главным максимумом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Значительное число результатов подтверждает теорию Рамана и Раманатана. Наиболее важными из них являются результаты работ Зогани ²⁰ и Кришнамурти ^{25, 53, 54, 57}, относящихся к разнообразным органическим жидкостям.

Расположение молекул в жидкости. Зогани констатировал прежде всего, что главное кольцо можно при-

* Читатель найдет обзор этих теорий в статьях Принса ⁵⁹ и Стюарта ⁵⁹.

писать расположению молекул в жидкости и что это расположение, за исключением нескольких неожиданных случаев, соответствует правильной гексагональной группировке, существование которой предполагали Кезом и Смедт; межмолекулярные расстояния отклоняются от величины, вычисленной по формуле

$$a = 1,33 \sqrt[3]{\frac{m}{d}},$$

тем более, чем более форма молекул отклоняется от формы сферы. Во всяком случае, вполне возможно определить межмолекулярное расположение следующим образом:

Для жидкости или газа расстояние между соседними молекулами имеет порядок $n^{\frac{1}{3}}$, где n — число молекул в единице объема.

Следовательно, можно написать:

$$a' = k \sqrt[3]{n} = k \sqrt[3]{\frac{m}{d}},$$

где m — масса молекулы, d — плотность и k — постоянная.

Величина k в некоторых случаях может быть вычислена теоретически (Раман ²³), причем она меняется от 1,123 (правильная кубическая группировка, насколько возможно более компактная) до 0,534 (хаотическое расположение совершенного газа); для жидкости величина k должна заключаться в пределах между 0,8 и 1 в зависимости от природы жидкости и условий температуры и давления.

Таблица, помещенная на стр. 233, дает величины k , вычисленные из отношения (a — формула Брэгга; a' — формула Рамана).

Из этой таблицы видно, что k меняется при переходе от одной жидкости к другой, т. е. что распределение молекул меняется в зависимости от их формы. Между ароматическими и жирными молекулами имеется весьма ясное различие. Весьма интересно, что гексан и циклогексан (рис. 1), которые имеют одинаковое количество атомов углерода, но у одного из которых цепь линейная, а у другого — циклическая, имеют разницы в величине k в 15%, а это, повидимому, означает, что молекулы циклогексана сгруппированы

гораздо более компактно, чем молекулы гексана. Удлиненная форма молекул гексана не позволяет им группироваться так же плотно, как это имеет место в случае молекул циклогексана, так что в первом случае между молекулами остается известная часть свободного пространства; трудности, испытываемые этими молекулами при стремлении к тесной упаковке, можно сравнить со случаем кучи длинных гвоздей,

	θ°	$a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$	$a' = \sqrt[3]{\frac{m}{d}}$	k
Пентан	18°1	4,90 Å	5,77 Å	0,847
Гексан	18°3	4,85	6,01	0,808
Гептан	17°8	4,97	6,24	0,797
Октан	18°1	4,90	6,47	0,758
Олеиновая кислота . .	18°3	4,85	8,05	0,603
Эфир	19°2	4,63	5,56	0,834
Глицерин	19°8	4,49	4,95	0,906
Бензол	18°1	4,90	5,29	0,926
Циклогексан	17°1	5,20	5,64	0,924
Фенол	18°1	4,90	5,23	0,927
Толуол	16°5	5,37	5,61	0,957
Анилин	17°6	5,03	5,34	0,942
Вода	27°3	3,27	3,11	1,05
Масляная кислота . .	19°2	4,63	5,35	0,865

расположенных в беспорядке. Таким образом форма молекул оказывает глубокое влияние на их группировку (рис. 1).

Следует заметить, что постепенное удлинение цепи сопровождается постепенным же убыванием k . Для олеиновой кислоты (цепь с 18 атомами углерода) $k = 0,607$, каковая величина близка к той величине, которая соответствует абсолютному хаосу молекул совершенного газа ($k = 0,554$).

Вид кольца в зависимости от длины цепи. Рассмотрение рис. 1 показывает, что за исключением тонкости или ширины кольца в нем с изменением длины цепи не происходит почти никаких изменений. Все они таковы, что эффективные расстояния между центрами дифракции как бы остаются одними и теми же, какова бы ни была длина молекулы. Обусловлено это, несомненно, тем обстоятельством,

что для длинных молекул вероятность соединения концом к концу очень мала по сравнению с вероятностью соединения бок о бок; поперечное сечение молекул остается почти постоянным, как это было показано в других работах, откуда и получается постоянный вид кольца.

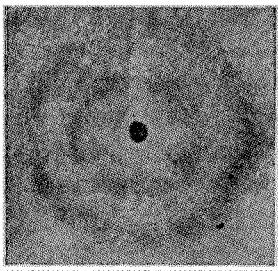
Соотношение между размытостью колец и сжимаемостью. Когда группа молекул подвергается сжатию, то расстояние между каждой из них уменьшается, также и расстояние между слоями, которые играют роль отражающих плоскостей.

И действительно, уравнение Рамана и Раманатана можно написать в таком виде

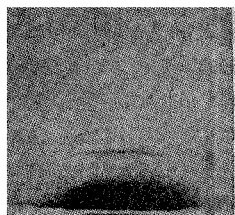
$$I = C_1 e^{-\frac{1}{16} \frac{N}{kT^3} \lambda^3} \left(1 - \frac{\sin^2 \frac{\theta_0}{2}}{\sin^2 \frac{\theta_1}{2}} \right)^2$$

где θ_0 означает угол, соответствующий главному кольцу, а θ — угол какой-нибудь дифракции. Если вычислить I как функцию θ или лучше $\frac{\theta_1}{\theta_0}$, то, очевидно, должна получиться кривая, форма которой будет зависеть только от величины $\frac{N\lambda_0^3}{16kT^3}$; максимум будет тем более острым, чем большей будет эта величина, т. е. чем более слабой будет сжимаемость. Наблюдения дифракционных колец простых жирных соединений целиком подтверждают эту гипотезу, так что изученные вещества имеют кольца тем более размытыми, чем большим является сжимаемость этих веществ. В случае циклических соединений этот закон менее применим, так как здесь, повидимому, должны играть роль также форма молекулы и ее разветвленность. Повидимому, лучшим средством для изучения этих двух явлений (сжимаемость, структурный фактор) будет изучение жидкости при различных температурах и наблюдение, не будет ли кольцо изменяться с возрастанием температуры, а значит, и с возрастанием величины β (Вайданатан⁵⁸).

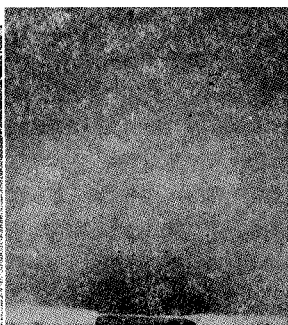
Влияние формы и молекулярной структуры. Дифракционное кольцо жидкости весьма отчетливо изменяется по мере того, как возрастает сложность молекулы.



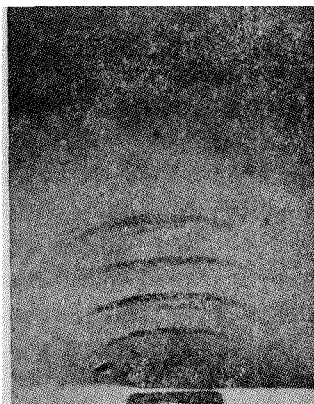
1) Ортоаминоизобутиловая кислота (Катц)



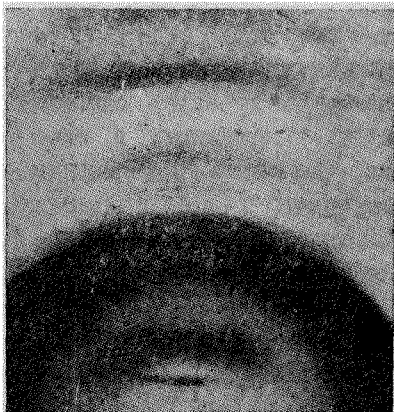
2) Олеат свинца при нагревании (Трилла)



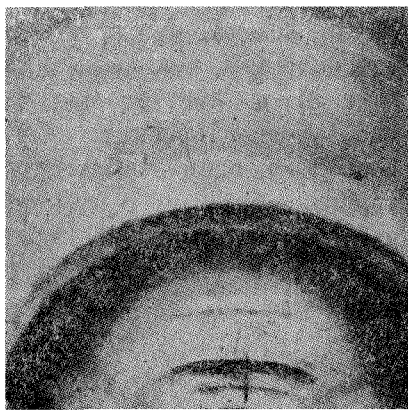
3) Олеат свинца на холоду (Трилла)



4) Взаимодействие ртути и гликолевой кислоты (Трилла)



5) Пальмитиновая кислота (внутренность капли)



6) Пальмитиновая кислота (поверхность капли)

Рис. 8. Изучение поверхностей по методу капли (Трилла):

Малейшие различия в пространственном расположении атомов, или групп атомов, ведущие к образованию различных изомеров, сказываются на изменениях во внешнем виде кольца.

Число опытов, посвященных этому вопросу, весьма велико. В особенности много занимался этим Катц, исследуя, главным образом, самые разнообразные органические соединения.

На жидкостях с мало отличающейся сжимаемостью Зогани нашел, что симметрия молекулы бензола (резкое кольцо) могло меняться при введении легких групп, например ОН (фенол), NH₂ (анилин), CH₃ (толуол) и т. д. (рис. 1). Молекулярная асимметрия возрастает с возрастанием числа дифрагирующих электронов, введенных вместе с группой. Так, например, этилбензол и нитробензол имеют очень расширенные кольца по сравнению с указанными выше молекулами. Если рассматривать случай одновременного введения нескольких групп, то их взаимное расположение, оказывается, также играет важную роль. В этом случае часто появляется второе кольцо, и рентгенограммы уже не имеют одинакового вида, например, для орто-, мета-и пара-положений (Кришнамурти⁵³,⁵⁴,⁵⁷, Стюарт и Морроу¹²).

Катц⁹, изучавший влияние формы молекул на дифракционные кольца, показал, что когда получается два кольца, то внутреннее кольцо, вообще говоря, удовлетворяет уравнению Кезома, между тем как внешнее дает величину a тем большую, чем более длинными являются боковые цепи (рис. 8); и действительно, это явление получается особенно в случае органических молекул, содержащих в себе несколько одинаковых групп. Эта величина a довольно хорошо совпадает с величиной, даваемой присоединенным радикалом. Например, трипропиламин дает два кольца, соответствующие (согласно формуле Эренфеста) следующим величинам:

$$a_1 = 8,1 \text{ \AA}, a_2 = 5,3 \text{ \AA},$$

между тем как пропиловый алкоголь дает кольцо, соответствующее

$$a' = 5,3 \text{ \AA}.$$

Таким образом существует период идентичности, обусловленный средними расстояниями боковых цепей. Точно так же наблюдаются два кольца в случае паральдегида, где имеется несколько сходных групп, но соединенных в виде кольца. Однако возникновение второго кольца может зависеть от соединения нескольких молекул, образующих большие единицы или даже от комплексных химических соединений, более или менее стойких или кратковременных. По этому поводу Трилла и Тибо недавно показали, что второе кольцо, весьма интенсивное, часто может быть приписано сплошному спектру, излучаемому трубкой, если толщина просвечиваемой жидкости является достаточной.*

Наконец, существуют случаи (жирные кислоты, нормальные спирты), где одна неразветвленная молекула может давать два кольца (Катц, Стюарт и Морроу, см. выше); таким образом проблема влияния формы молекулы является пока еще далекой от разрешения.

Изучение жидких соединений с длинной цепью и статистической ориентации. В своих недавних работах Стюарт, Скиннер и Морроу^{12, 59} занимались изучением нормальных спиртов и жирных кислот с длинной углеродистой цепью, для чего пользовались ионизационной камерой, причем рентгеновы лучи получались в трубке с молибденовым антикатодом.

Кривые ионизации (рис. 9) показывают два максимума.

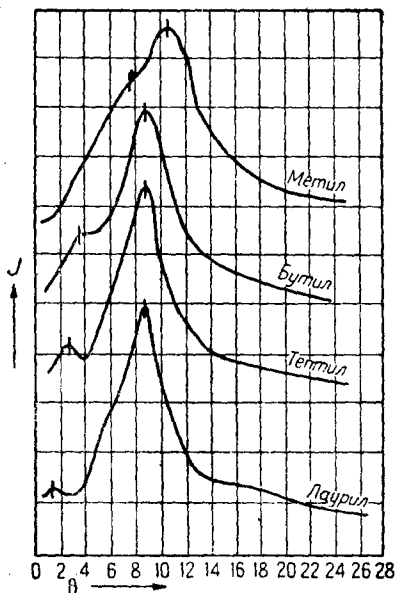


Рис. 9. Дифракция нормальными спиртами с длинной углеродной цепью (Стюарт и Морроу).

* J. Tibaut et J. J. Trillat, C. R., 4 et 75 nes 1929.

Один из них практически не зависит от длины цепи; другой — меняется линейно с числом атомов углерода. Эти максимумы соответствуют величинам, аналогичным тем, которые были получены Катцем фотографическим способом, причем „главное кольцо“ имеет порядок $4,6 \text{ \AA}$, а „переменное кольцо“ — от $9,6$ (нормальный пропиловый алкоголь) до $15,8 \text{ \AA}$ (гептиловый алкоголь). Эти изменения носят линейный характер, причем каждому новому углеродному атому соответствует $1,3 \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с величинами, полученными Адамом в случае с мономолекулярными слоями на воде, и Мюллером, Ширером и Трилла (loc. cit.) для алкоголей и кислот в твердом состоянии. *

Стюарт и Морроу приходят к заключению, что, как и в твердом состоянии, молекулы алкоголей и нормальных жирных кислот связаны по две своими активными группами. Расстояние $4,6 \text{ \AA}$ весьма хорошо совпадает с поперечником молекул, который был найден в предыдущих работах, так что можно утверждать, что оно представляет собой среднее расстояние между молекулами жидкости. Рассмотрение плотностей также дает весьма хорошее согласие с теорией. Однако структура твердого состояния не сохраняется целиком в жидком состоянии; так, например, расстояния $35,6 \text{ \AA}$ и $4,2 \text{ \AA}$ в твердом лауриловом алкоголе становятся соответственно $24,7 \text{ \AA}$ и $4,6 \text{ \AA}$ в жидком алкоголе. Структуры двух состояний могут иметь некоторую аналогию, но они, очевидно, не могут быть сходными. Значит, группы молекул жидкости не являются просто кусочками кристаллов твердого тела, что доказывается также и отсутствием отражений высших порядков.

Такие результаты можно легко объяснить, если предположить, что молекулы находятся в состоянии подвижной ориентации. Постоянное расположение молекул твердого состояния становится подвижным распо-

* См. библиографию к статье „Органические соединения“, „У. Ф. Н.“ вып. 3, 1931 г.

ложением в случае состояния жидкого. По всей массе жидкости в данный момент находится значительное количество групп, обладающих найденным пространственным расположением; вероятность существования таких групп будет максимальной, но это не исключает возможности существования несколько иных расположений, чем и объясняется ширина максимумов или колец.

Таким образом в каждый момент в жидкости будут существовать кратковременные расположения молекул, помещенных параллельно друг другу; активные группы располагаются в параллельных плоскостях и, повидимому, дают место отражению рентгеновых лучей, причем эти плоскости могут иметь некоторый наклон по отношению к направлению цепей. Это состояние, для которого Стюарт и Морроу придумали название „циботаксис“ (sybatactic), предполагает существование подвижности, но это не будет беспорядочным движением. Оно и будет характеризовать жидкое состояние. Таким образом молекулы можно считать обладающими одинаковой ориентацией, причем образуемые ими группы являются слишком малыми для того, чтобы дать место оптической анизотропии.

Стюарт²⁴ показал, что насыщенные нормальные углеводороды (парафины) дают только один максимум, а именно тот, который не меняется с числом атомов углерода; несомненно, что их следует приписать отсутствию активных групп.

Катц (loc. cit.) в работе по изучению жирных кислот и алкоголей приходит к аналогичному заключению; согласно его взглядам, молекулы этих жидкостей в большинстве случаев соединяются в очень небольшие группы, в которых существует преобладающая ориентация, причем сами эти группы расположены по закону случая. Такая ориентация должна получаться благодаря тому, что молекулы под влиянием высоких внутренних давлений располагаются в узких пространствах. Следует здесь заметить, что к такому же представлению пришел и Трилла при изучении вопроса о влиянии давления на ориентацию молекул углеводородов, входящих в состав масел, в соприкосновении с металличе-

скими стенками; молекулы ориентируются и размещаются параллельно, чтобы оказывать сопротивление внешнему давлению (см. ст. Трилла об органических соединениях, „Успехи физических наук“, вып. 3, 1931 г.).

В самое последнее время Принсу⁵⁰ также удалось подтвердить эти результаты; однако увеличение длины цепей на каждый атом углерода, в особенности в случае жирных кислот, оказывается более слабым, чем это было найдено Стюартом.

Как бы там ни было, но мы можем констатировать, что все современные теории строения жидкостей принимают тонкую структуру расположения молекул, — структуру статистическую, меняющуюся от одного момента к другому, но доступную истолкованию на основании рентгенограмм. С молекулярной точки зрения, эта подвижная структура может рассматриваться как анизотропная, но в общем получается статистически изотропная среда: в этом сказывается глубокая разница между явлением молекулярным, рассматриваемым отдельно, и комплексом молекулярных явлений.

Таким образом главное кольцо в случае жидкостей возникает, повидимому, за счет правильного распределения межмолекулярных расстояний. Каким образом можно было бы уподобить молекулу некоторому центру дифракции и как можно было бы объяснить появление других колец, — это представляет собой еще не разрешенную проблему, причем здесь возможны лишь качественные соображения, а точные цифровые данные пока недоступны. И действительно, пока приходится основываться то на одном каком-либо понимании этой проблемы, то на другом. Очевидно, что трудности этого вопроса заключаются в том, что случай жидкости не является настолько же простым, как случай кристалла с его совершенной правильностью или даже случай газа с его абсолютным хаосом. Наши познания в области жидкого состояния далеко еще не полны, так что для более совершенного понимания явлений естественно требуются более глубокие экспериментальные исследования. Все, что можно сказать в настоящее время, это то, что жидкое состояние является промежуточным состоянием между твер-

дым кристаллическим состоянием (совершенно ориентированные молекулы) и газовым (распределение по закону случая), причем выражение „аморфное состояние“, строго говоря, должно быть оставлено только для последнего случая.

Соотношение между жидким и кристаллическим состояниями. На основании вышеприведенных заключений можно теперь спросить себя: не будет ли жидкое состояние в некотором роде „напоминать“ кристаллическое состояние или, иначе, не существует ли какой-либо связи между положением аморфных колец жидкости и колец Дебая-Шеррера, которые получаются в случае микрокристаллических тел?

Герцог и Янке²⁶ изучали с этой целью большое количество твердых и расплавленных органических соединений, причем для получения диаграмм во всех случаях выдерживалось одно и то же расстояние. Сравнение фотографий привело их к следующему эмпирическому правилу: интенсивное аморфное кольцо помещается либо вблизи особенно интенсивного кристаллического кольца, либо вблизи группы многих кристаллических колец. Когда аморфные кольца находятся вблизи центрального пятна, то они смещены наружу по отношению к кристаллической интерференции, а если они занимают периферию, они, наоборот, смещаются внутрь по отношению к кристаллическому кольцу.

Таким образом вблизи наиболее интенсивного кристаллического кольца данного вещества всегда находится аморфное кольцо, соответствующее расплавленному состоянию, но обратное бывает не всегда. Это обстоятельство, повидимому, подтверждает, что в жидком состоянии имеется нечто, свойственное кристаллическому состоянию.

Промежуточные состояния материи. Переход из твердого состояния в жидкое не всегда бывает резким. Может существовать ряд последовательных этапов, дающих место более или менее определенным структурам. В настоящее время считают, что эти этапы являются более многочисленными и более частыми, чем это предполагалось до сих пор. Примеры этому мы имеем в случае растягивания коллоидных гелей, поверхностных структур и т. д.

Известно, что имеется ряд органических тел, изученных, главным образом, Леманом, для которых существует определенная область температур между точкой плавления и той точкой, где жидкость становится чистой, а именно — область, соответствующая мутному состоянию. Наблюдения с поляризационным микроскопом показывают, что такая мутная жидкость обладает особыми оптическими свойствами, а именно молекулярной анизотропией.

Фридель в своей замечательной статье ²⁷ установил оптическим путем существование трех мезоморфных анизотропных фаз, характер которых зависит от температур главных структур жидких кристаллов. Могэн также занимался изучением явлений ориентации, наблюдающихся у многочисленных тел, принадлежащих к этому классу, причем эта ориентация получается под влиянием магнитного поля или благодаря образованию осадков на поверхности стекла или кристаллов ²⁸.

Эти промежуточные состояния определяются Фриделем следующим образом: 1) нематическое состояние, где молекулы распределяются по закону случая, но где все они имеют одно общее направление; 2) смектическое состояние, где молекулы, имеющие одно общее направление, кроме того распределяются по равностоящим параллельным поверхностям; 3) холестерические тела, которые образуют третью группу, представляют собой тела нематические, наделенные кручением.

Если эти идеи точны, то ни нематические, ни холестерические тела не должны давать чистой дифракции рентгеновых лучей. Это и было показано Гюккелем ²⁹ и ван-дер-Лингеном ³⁰. Дебай-шерреровские диаграммы нематического состояния полностью напоминают диаграммы жидкого аморфного состояния, хотя те и другие образуются несколько различным способом. Наоборот, смектические тела, обладающие периодическим распределением молекул, должны действовать на рентгеновы лучи, как системы с параллельными сетчатыми плоскостями кристалла. В частности, известная доля смектического вещества, которая характеризуется всевозможными ориентациями этих парал-

лельных поверхностей, должна дифрагировать монохроматические лучи и давать спектр, образованный из концентрических колец.

М. де Бройль и Фридель³¹ и затем Пайпер³² пытались подтвердить это на некоторых мылах, например на олеате натрия, калия и аммония. Однако характер рентгенограмм не позволяет утверждать о присутствии аморфного кольца, если не считать присутствия последовательных порядков отражения на плоскостях, отделенных большими расстояниями. С другой стороны, эти результаты оспаривались Мак Бэном³², который допускает существование в мылах и их растворах присутствие пяти различных форм. Как бы там ни было, но мыла, по видимому, должны существовать либо в мелкокристаллической форме, либо в анизотропной, конечно, смектической, форме (олеаты' натрия в опытах Пэррена и Веллса³⁴), что зависит от их концентрации.

Дальнейшие опыты Фриделя³⁵ с типичными смектическими телами (азоксибензойный этил и азоксикоричный этил), производившиеся по методу вращающегося кристалла, показали, что ниже некоторой температуры T_1 получаются рентгенограммы кристаллических тел, между T_1 и T_2 (анизотропная фаза) — рентгенограмма совершенно особого типа, обнаруживающая единое направление равноотстоящих плоскостей, характерных для смектического состояния, а ниже температуры T_2 (изотропное плавление) не получается никаких диаграмм. Стало быть, эти вещества кристаллизуются в одном направлении, а аморфные — в направлении перпендикулярном, так что получение аморфного кольца должно соответствовать среднему расстоянию молекул в направлении, перпендикулярном направлению периодического распределения.

Вскоре вслед за этим Каст³⁶, работавший с параоксианизолом в твердом и анизотропном состоянии (рис. 10), показал, что (рис. 11) нематическое плавление дает

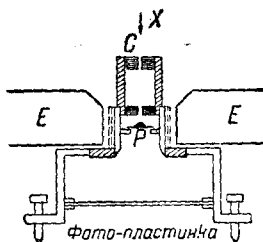


Рис. 10. Аппарат Каста для рентгенографического изучения параоксианизола коллиматор, $P-C$ — препарат, нагреваемый электрическим способом, — электромагнит.

диаграмму обыкновенной жидкости, между тем как, если анизотропную жидкость поместить в магнитное поле, перпендикулярное к рентгеновым лучам, так чтобы длинные молекулы ориентировались по этому направлению, то аморфное кольцо разбивается на два кольца, дающих два сектора. В общем, здесь получается несовершенная фазердиа-

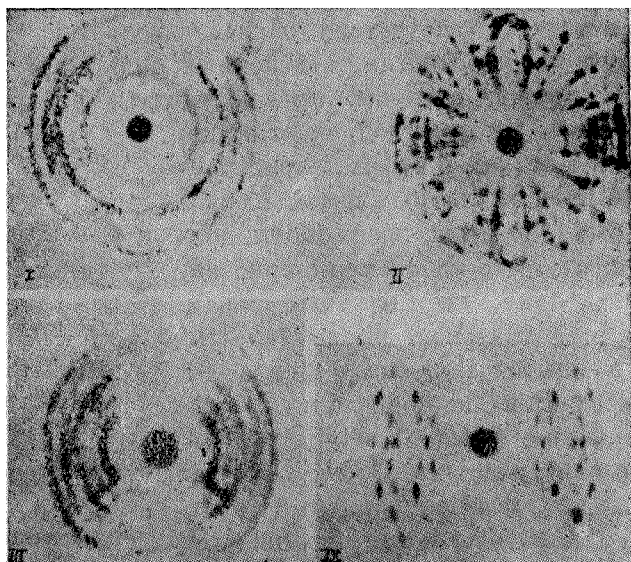


Рис. 11. Рентгенограммы параазоксианизола (Каст). I. Палочка, охлажденная в латунной трубке диаметром 1 мм и затвердевшей в магнитном поле, параллельном оси трубки. II. Трубка 10 мм диаметром. Молекулы, ориентированные параллельно оси трубки. III. Палочка, охлажденная в латунной трубке диаметром 1 мм и затвердевшая (действие стенок). IV. Вращение одного кристалла вокруг оси.

грамма. Отношение интенсивностей колец в направлении магнитного поля и перпендикулярно к нему представляет собой, кроме того, меру степени совершенства магнитной ориентации (Орнштейн⁶⁰). На одном из рисунков, например, можно видеть, что интенсивность колец в направлении поля равна нулю ($H = 3000$ гаусс), откуда следует, что для этого значения поля ориентация будет уже совершенной, что находится в согласии с электрическими измерениями.

Действие стенок на ориентацию также изучалось Кастом. С этой целью он охлаждал параоксианизол в нематической фазе, находившийся в маленькой латунной трубочке, в присутствии или отсутствии магнитного поля. В первом случае он наблюдал, что действие ориентации распространяется довольно далеко от стенок, причем ось C кристаллов имеет тенденцию располагаться вдоль оси трубки. Во втором случае, если взять магнитное поле, параллельное оси латунной трубки радиусом 10 мм, и направить рентгеновы лучи перпендикулярно к трубке, то в центральной части вещества наблюдается весьма сильная ориентация кристаллитов, причем кольца Дебая-Шеррера разбиваются на точки (рис. 11). Здесь молекулы ориентируются параллельно оси. Таким образом оказывается, что, исходя из нематического состояния ориентации, можно получить также поликристаллическое ориентированное состояние. Стало быть, анизотропная фаза характеризуется разрушением решетки, но не межмолекулярного сцепления, которое исчезает лишь при более высоких температурах.

Существует ли между жидким и твердым состоянием, кроме рассмотренных выше, также и другие промежуточные состояния? В настоящее время можно на этот вопрос ответить утвердительно. Кларк³⁷ ввел с этой целью два новых термина, а именно: состояние „паракристаллическое“ и состояние „метакристаллическое“. Первое соответствует переходному состоянию, примыкающему к кристаллическому, второе соответствует случайному симметричному расположению центров дифракции, связанному с некоторыми внешними условиями, что не составляет этапа перехода к кристаллу; сюда относятся, например, каучук и растянутая желатина, о чем была речь в другой статье.

Автору⁴⁷ при изучении сильно растянутых гелей нитро- и ацетоцеллюлозы также удалось показать, что структура этих гелей первоначально аморфная (в смысле жидкости) изменяется при растягивании: круглые кольца становятся эллиптическими, причем большая ось эллипса совпадает с направлением растягивания, и появляются более или менее отчетливые усиления, которые в точности совпа-

дают по положению с пятнами от тех же тел в кристаллическом состоянии. Таким образом растягивание может давать место молекулярной ориентации, затем группировке молекул, близкой к той, которая соответствует кристаллическому состоянию. Кристаллическая фаза не является совершенной, и молекулы могут иметь некоторое движение около их среднего положения. Кроме того, эта кристаллическая фаза для каждого значения растяжения находится в равновесии с аморфной фазой, причем обе структуры в известном смысле являются дополнительными друг к другу. *

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Метод капли. Весьма большое количество работ по ориентации органических тел с длинной цепью, выполненное за последние годы, показало, что огромный интерес представляет возможность изучения областей раздела между этими телами и ориентирующими их поверхностями (стекло, металл, вода и пр.); в большинстве случаев метод вращающегося кристалла позволяет исследовать эти тела и обнаруживать явления ориентации.

Очевидно, что было бы еще более интересно изучить поверхности раздела жидкость — воздух, твердое тело — воздух и жидкость — жидкость, так как эти поверхности представляют особый интерес с точки зрения явлений адсорбции, поверхностного натяжения, а может быть, и катализа. Именно с этой целью автор и воспользовался методом, основанным на следующем принципе ⁴⁰.

Известно, что метод вращающегося кристалла требует этого вращения для того, чтобы получить последовательно различные углы падения пучка рентгеновых лучей на поверхность. Если же вместо этой плоской поверхности взять искривленный кристалл, то без всякого вращения автоматически получается ряд дифракционных пятен, соответствующих отражениям от семейства сетчатых плоскостей.

* Укажем также на работу Катца по этому вопросу „Сходство в рентгеновых спектрах жидко-кристаллических и жидких фаз вещества“ ⁶¹. Читатель отсылается также к фундаментальным работам Форлендера ⁶².

Именно этим методом и воспользовался М. де-Бройль при изучении листочка искривленной слюды. Если теперь вместо искривленной кристаллической поверхности рассматривать поверхность, полученную при расположении капли жидкости на плоскости, и если щель коллиматора сделать горизонтальной, то форма капли при одной и той же своей кривизне должна позволить получить углы (между поверхностью и лучом), меняющиеся от 0° до величины, определяемой краевым углом.

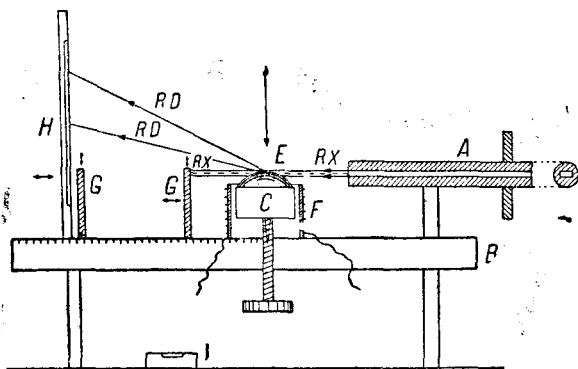


Рис. 12. Метод лежащей капли *A* — коллиматор с горизонтальной щелью, *C* — чашечка, *F* — электрическая печь, *E* — капля (регулируемая по высоте при помощи винта под чашкой *C*), *G* — *G* — экраны из свинца, *H* — фотографическая пластинка, *B* — поти-ческая скамья.

Если, стало быть, полученная таким образом поверхность представляет явление молекулярной ориентации на некоторой глубине, то легко предвидеть, что должны получиться дифракционные спектры без смещения или вращения как рентгеновской трубки, так и капли. Очевидно, что такой метод может быть применен также и к случаю застывшей капли, полученной путем охлаждения, или к случаю твердой или жидкой капли, находящейся на слое жидкости, способной ее обволакивать (рис. 12).

Все это было установлено автором в результате весьма большого количества опытов, касающихся рассмотренных выше случаев. Регулировка в этих опытах получалась

очень просто путем поднимания капли и поддерживающего ее сосудика, так чтобы она два раза пересекалась пучком рентгеновых лучей. Регистрация производилась на пленках, которые помещались на различных расстояниях от капли. Опыт показал, что центр капли можно принять за начало с достаточным приближением.

Применение к изучению ориентации жирных кислот ртутью. Прежние исследования были продолжены автором при помощи этого метода на случае ориентации жирных кислот ртутью. Для этой цели на капле ртути располагалось небольшое количество жирной кислоты, вслед за чем производилось легкое нагревание, так чтобы кислота расплавилась, если она была твердая. При этом ртуть покрывалась оболочкой малой толщины (рис. 8, снимок 4).

Спектрограммы, полученные в короткие промежутки времени (меньше одного часа), обнаруживают интенсивные спектры. Результаты можно кратко резюмировать следующим образом:

1. Несмотря на жидкое состояние ртути, получается в совершенстве ориентированный слой как в случае твердых, так и жидких жирных кислот. Таким образом становится вполне возможным изучать поверхности раздела жидкость — жидкость и жидкость — твердое тело.

2. Полученные спектры показывают правильное уменьшение расстояния между линиями, что соответствует линейному возрастанию расстояния сетчатых плоскостей с числом атомов углерода, как это было также найдено и в случае твердых металлических поверхностей.

3. Избыток кислоты дает либо аморфное кольцо (если кислота жидкая), либо чистый спектр (если кислота твердое тело).

4. Влияние температуры было прослежено примерно до 100°. Даже при этой температуре существует совершенная ориентация, несмотря на колебания молекул ртути или расплавленной кислоты.

Применение к изучению олеата свинца. Олеат свинца представляет собой тело, которое при плавлении

переходит в мутное состояние и которое разлагается при 150° . Изучение его поверхности в зависимости от температуры показывает, что на холоду вещество является мелкокристаллическим и ориентированным, как жирная кислота, причем молекулы становятся косо к поверхности. В горячем состоянии, начиная примерно с 60° , появляется новая диаграмма ориентации, тем более интенсивная, чем выше температура (рис. 8, снимки 2 и 3). Эта диаграмма содержит одно аморфное кольцо вместо колец Дебая-Шеррера, как это имеет место в первом случае. Повидимому, на холоду это вещество мелкокристаллическое, а при нагревании — аморфное в том смысле, что оно дает только одно кольцо. Эти результаты показывают, что поверхностный слой вязкого олеата, т. е. поверхность между жидкостью и воздухом, состоит из молекул, ориентированных нормально к поверхности раздела, и что, кроме того, молекулы распределены между плоскостями, параллельными к этой поверхности. Таким образом мы имеем целый ряд кривых листочков, надвинутых один на другой, что и представляет собой аналогию смектическому состоянию. Эта структура постепенно разрушается по мере того, как продвигается внутрь капли. Такое явление обратимо: после многократного нагревания и охлаждения вновь получается первая диаграмма.

В дополнение к тем заключениям относительно формы молекулы, которые можно отсюда почерпнуть ⁴⁰, интересно будет указать, что применение поляризованного света не дает ничего, может быть, потому, что двойное преломление является слишком слабым. Далее, поверхности раздела жидкости и воздуха могут быть связаны с ориентацией, распространяющейся на значительную глубину. Это было найдено при помощи такого же метода для жидких жирных кислот, триглицеридов и алкоголей, а также для медленно затвердевших жирных кислот. В этом последнем случае поверхность кислота — воздух образована из ориентированных молекул, как это имеет место в случае опорных поверхностей (см. статью об органических соединениях), но здесь снаружи располагаются группы CH_3 . Следовательно, застывшая капля должна отталкивать воду, которая

ее не смачивает, что хорошо и подтверждается на опыте (рис. 8, снимки 5 и 6).

Общие заключения о поверхностной ориентации. Эти явления поверхностной ориентации представляют большое значение не только с точки зрения чисто физической, но также и с химической и биологической точек зрения. Несомненно, что при изменении положения молекул, а значит, и различных групп, которые они составляют, изменяются также и поверхностные химические свойства. Так, например, искусственные шелка из ацетата целлюлозы, подвергнутые сильному растяжению, гораздо лучше фиксируют краски, чем шелк в обыкновенном состоянии. Далее, растянутый каучук не обладает такими же химическими свойствами, как каучук, находящийся в состоянии покоя, жирные кислоты, расплавленные на воде, имеют одну сторону молекул, которая удерживается водой, и другую нейтральную сторону, которая водой отталкивается (Дэво); то же самое наблюдается в случае жиров, откуда понятен интерес, который представляют такие явления для процесса изготовления мыла. Адсорбция обычно сопровождается ориентацией; последняя будет тем более интенсивной, чем больше адсорбированное тело будет встречать активных групп адсорбента, способных молекулы этого тела удерживать. Следовательно, колебания или вращение молекул адсорбента должны уменьшать вероятность фиксации молекул адсорбируемого вещества, как это получается, например, в случае растянутого шелка. Работы Фрея показали, что краски, пропитывающие волокна растений и ведущие к возникновению двойного лучепреломления и плеохроизма, не находятся в состоянии малых кристаллов, но что их молекулы претерпевают ориентацию под действием адсорбционных сил. Абсолютные измерения адсорбции, выполненные Мак Бэном ⁴² на веществах, вроде паратолуидина на поверхности их водных растворов, показывают, что молекулярные ориентированные цепи из растворенного вещества погружаются в раствор до тех пор, пока они не разрушаются термическими колебаниями. Поверхность чистой жидкости представляется образованной из

большого числа неустойчивых цепей, направленных внутрь жидкости, что находится в полном согласии с упомянутыми выше опытами автора. Золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$, V_2O_5 , бензопурпурина 4В и т. д., также претерпевают самопроизвольное правильное расположение, как это было показано оптическим путем Цохером ⁶².

Представляется, наконец, вероятным, что многие явления адсорбции на катализаторах также сопровождаются ориентацией молекул; поверхностное натяжение, очевидно, также находится в связи с этой поверхностной структурой, как это показали Лэнгмюр, а также Лекон дю-Нуи ⁴³.

Эти кратко описанные примеры показывают, что имеется новый весьма плодотворный путь исследований, идя по которому можно в дальнейшем достигнуть теоретических и практических результатов большой важности.

Изучение полимеризации твердых и аморфных органических веществ. Чтобы закончить эту статью, скажем еще несколько слов об изучении при помощи рентгеновых лучей аморфных полимеризованных органических веществ, вроде желатины, каучука, пластических веществ и т. д. В статье, посвященной этим веществам, мы уже указывали на полученные результаты, каковые являются весьма близкими к тому, что дают жидкости. Полного объяснения этим результатам пока еще не дано, так что можно считать, что такие гели являются идентичными с жидкостями, ставшими внезапно очень вязкими. В таком случае должно существовать состояние статистической изотропии, так что явления дифракции рентгеновых лучей могут привести здесь к тому, что наблюдается в случае жидкости. Кларк ⁴⁴ изучал каучук и пленки нитроцеллюлозы в зависимости от их чистоты, их изменчивости при старении, природы растворителя и т. д., причем ему удалось проследить изменения в межмолекулярных расстояниях, вычисляемых по формуле Брэгга. Аналогичные результаты были получены с твердыми пленками полимеризованного китайского древесного масла, со смолами, полимеризованными лаками и т. д.

В связи с этим возникает важный вопрос: не будет ли

более или менее сильное состояние полимеризации сказываться каким-либо образом на характере рентгенограмм?

Согласно Катцу⁹, аморфные полимеризованные органические продукты обладают молекулой, образованной из нескольких простых молекул, что соответствует некоторому правильному повторению элементарных групп. Полученные рентгенограммы часто (но не всегда) состоят из двух широких колец, которые, повидимому, являются „аморфными“ кольцами; в некоторых случаях внутреннее кольцо является весьма интенсивным, в других случаях оно является слабым или едва заметным. Внешнее кольцо, вообще говоря, совпадает с кольцом неполимеризованного вещества. Когда внутреннее кольцо отсутствует и внешнее кольцо совпадает для вещества полимеризованного и вещества жидкого, получается парадоксальный вывод, что эти два вещества дают одинаковые рентгенограммы, несмотря на значительные различия в плотности, растворимости, летучести и т. д. Такое явление обнаруживается, например, у изопрена и изопренового каучука, которые оба имеют один собственный период в 6 \AA (формула Эренфеста), а также у бакелитов в состоянии *A*, *B*, *C*, как это наблюдалось самим автором.

В случае твердых полимеризованных веществ существует, очевидно, некоторая неизвестность, чего нельзя сказать о жидкостях, а именно неизвестно — будет ли существовать более или менее хорошо сформированная кристаллическая фаза, способная давать место внутреннему кольцу, которое Катц называет „кольцом полимеризации“. Об этой возможности в настоящее время пока трудно судить, так что не может быть уверенности в изучении твердого полимеризованного вещества при помощи рентгеновых спектров. Однако во многих случаях можно было бы утверждать, что в твердых коллоидах кристаллическая фаза существует в равновесии с аморфной: это было найдено, например, в случае ацетата целлюлозы в порошке и различных нитроцеллюлоз, дающих кристаллические кольца³⁹, или, в несколько меньшей степени, в гелях, но именно этих веществ.

Возможность принимать кристаллическую структуру при растягивании, свойственная этим веществам (ацето-

и нитро-целлюлоза), подтверждает эту гипотезу; то же самое следует сказать и о недавнем открытии чистокристаллических форм этих веществ.

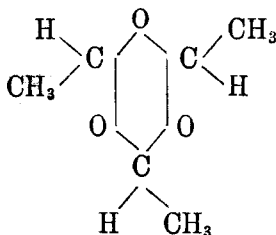
Однако некоторые полимеризованные вещества показывают иногда значительные различия с неполимеризованными такими же телами. Например, Катц приводит следующие результаты, вычисленные при помощи формулы Эренфеста:

Стирол жидкий	$a = 5,9 \text{ \AA}$
„ полимеризованный (метастирол)	$a_1 = 12,5; a_2 = 5,8$
Индол жидкий	$a = 6,5$
„ полимеризованный (метаиндол)	$a_1 = 12,45; a_2 = 6,3$
Кумарон жидкий	$a = 6,4$
Кумароновая смола	$a_1 = 12,7; a_2 = 6,15$
Ацетальдегид	$a = 4,8$
Паральдегид	$a_1 = 7,5; a_2 = 4,6$
Пропилальдегид	$a = 5,4$
Парапропилальдегид	$a_1 = 9,1; a_2 = 5,1$

Следовательно, внешнее кольцо приблизительно совпадает с внешним кольцом неполимеризованного вещества, внутреннее же кольцо согласуется со средним расстоянием полимеризованных молекул ⁴⁵. Таким образом в случае, где полимеризованное вещество представлено двумя кольцами, одно из них можно приписать тем группам, которые составляют полимер; что касается другого кольца, его происхождение остается пока неизвестным. При будущих исследованиях полимеризации необходимо будет определить зависит ли „кольцо полимеризации“ от природы полимеризации и совпадает ли эта природа полимеризации с понижением точки замерзания.

Проблема определения степени полимеризации в аморфных органических телах пока еще не привела к интересным результатам. Здесь можно просто указать на опыт Смедта ⁴⁶, основанный на произвольной теории касающихся сферических молекул, согласно которой положение колец зависит от степени полимеризации. Но мы видели, что, за исключением некоторых особых случаев, было бы невозможно приписывать эту сферическую форму молекулам, которые оказываются удлиненными. Укажем только, что для настоя-

щей симметричной молекулы, вроде молекулы паральдегида, которой можно приписать формулу



в выражении

$$a = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{nd}}$$

(где a означает расстояние, вычисленное по формуле Эренфеста, M — массу простой молекулы, d — плотность и n — степень полимеризации) очень хорошо подходит величина $n = 3$, что находится в согласии с тем, что известно о полимеризации ацетальдегида.

В статье о коллоидных веществах * мы видели, что попытки определения степени полимеризации делались в области кристаллических органических веществ; с этой точки зрения, работы Отта, Ми, Штаудингера и Генгстенберга (см. эту статью), повидимому, дают более интересные результаты, чем мы имеем в случае аморфных веществ или коллоидных гелей, где эта проблема пока еще далека от решения.

В заключение укажем, что вопросам степени ассоциации в жидких и коллоидных веществах, основанным на рентгенографии, был посвящен целый ряд новых работ, например Принса ⁵⁰, Кришнамурти ⁵³, Шiba и Ватанабе ⁵⁶. Поскольку они не выводят нас из неизвестностей в этой области, мы ограничиваемся здесь одним их упоминанием.

* Ср. „Успехи физич. наук“, 11, 595, 1931. *Ред.*

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye and P. Scherrer, *Nachrichten, Göttingen*, 16, 16, 1916.
 2. Debye, *C. R. Acad. Sci.*, 173, 140, 1921.
 3. C. W. Hewlett, *Phys. Rev.*, 27, 688, 1922.
 4. R. W. Wyckoff, *Amer. J. of Sci.*, 5, 460, 1923.
 5. Keesom and de Smedt, *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 25, 118, 1922.
 6. Keesom and de Smedt, *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 26, 112, 1923.
 7. De Smedt, *Bull. de la classe des Sci. Acad. Roy. de Belgique*, 10, 366, 1924.
 8. Prins, *Physica*, 6, 315, 1926.
 9. Katz, *Deutsche Kautschuk Ges.*, Essen, 12. Juni 1927; *Zeit. f. Phys.*, 46, 392, 1928; 45, 97, 1927; *ZS f. angew. Chem.*, 13, 329, 1928.
 10. Sogani, *The Indian J. of Phys.*, 1, 357, 1927.
 11. Krishnamurti, *The Indian J. of Phys.*, 2, 501, 1928. Дифракция рентгеновых лучей в водных растворах и жидких смесях.
 12. Stewart and Morrow, *Phys. Rev.*, 29, 919, 1927; 31, 1—15, 1928.
 13. Hartree, *Phil. Mag.*, p. 301, 1925.
 14. Bragg, Darwin, James, *Phil. Mag.* 7, 1, 897, 1926.
Havighurst, *Phys. Rev.*, 28, 869, 1926.
 15. Ehrenfest, *Proc. Roy. Acad. of Sci., Amsterdam*, 17, 2, p. 1184.
 16. Debye, *C. R. Acad. Sci.*, p. 140, 1921—1922.
 17. Datz, Доклад на I съезде Нем. науч. о-ва, 13 июня 1927.
 18. Raman and Ramanathan, *Proc. of the Indian Assoc.*, 8, 127, 1923.
 19. Einstein, *Ann. der Phys.*, 33, 1925, 1910.
 20. Smoluchowski, *Ann. der Phys.*, 35, 205, 1908.
 21. Collins, *Phys. Rev.*, 27, 242, 1926.
 22. Prins und Zerninke, *ZS. f. Phys.*, 41, 184, 1927.
 23. Raman, *Phil. Mag.*, p. 671, 1924.
 - Adam, *Proc. Roy. Soc.*, 99 A, 336, 1921; 101 A, 452, 1922; 103 A, 676, 1923.
 24. Stewart, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 13, 787, 1927.
 25. Krishnamurti, *The Indian J. of Phys.*, 2, 355, 501, 491, 1928.
- См. сноски 53 и 54.
26. Herzog und Jancke, *ZS f. Phys.*, 47, 194, 1927.
 27. Friedel, *J. Chim. Phys.*, 7, 18, 273, 1922; *C. R. Acad. Sci.*, 176, 475, 1923; *Ann. de Phys.*, nov.-déc. 1922.
 28. Mauguin, *Rev. de l'Université de Bruxelles*, 10, juil. 1921. Состояния материи.
 29. Hückel, *Phys. Zeit.*, 22, 561, 1921.
 30. Van der Zingen, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 15, 913, 1913.
 31. De Broglie et E. Friedel, *C. R. Acad. Sci.*, p. 738, 12 mar. 1923.

32. Piper, Proc. Phys. Soc., 35, 269, 1923.
33. Mac Bain, Nature, p. 554 and 49, 1124.
34. Perrin et Wells, Ann. de Phys., 69, 1921.
35. E. Friedel, C. R. Acad. Sci., 180, 269, 1925.
36. W. Kast, Ann. der Phys., 83, 418, 1927.
37. Clark, Applied X-Rays, p. 176.
38. J.-J. Trillat, Ann. de Phys., mars-avril-septembre 1928; 7, juil.-août 1926.
39. J.-J. Trillat, Revue des colloïdes, mars, avril et sept. 1928; C. R. Acad. Sci., p. 859, 1928.
40. J.-J. Trillat, J. de Phys., p. 32—43, 1929; C. R. Acad. Sci., p. 168, 1928; Congrès de Chimie physique, Paris, octobre 1928.
41. Rinne, Naturwiss., 32, 691, 1925.
42. Mac Bain, Nature, 10, sept. 1927.
43. Le compte du Noüy, Equilibres superficiels des solutions colloïdales, Masson éd., Paris 1929.
44. Clark, Nature, 120, 119, 1927.
45. Katz, ZS. f. phys. Chem., 125, p. 321.
46. De Smedt, Bull. Chem. Soc. Belg., 10, 366, 1924.
47. J.-J. Trillat, C. R. Acad. Sci., 188, 1246, 1929.
48. Prins, Nature, 15 jun. 1929. Рентгенографические данные по вопросу о межмолекулярных силах в жидкостях.
49. Coster et Prins, J. de Phys., mai 1928, p. 153, Изучение жидкостей по методу вращающегося кристалла.
50. Prins, ZS. f. Phys., 56, N. 9/10, 1929. Дифракция рентгеновых лучей в жидкостях и растворах.
51. Prins, Nature, 19 jan. 1929. Дифракция рентгеновых лучей в жидкостях, содержащих тяжелые атомы.
52. Debye, Bewilogua und Ehrhardt, Phys. ZS. Febr. 1929, S. 84. Рассеяние рентгеновых лучей отдельными молекулами.
53. Krishnamurti, The Indian J. of Phys., 2, 492, 1928. Дифракция рентгеновых лучей и ее отношение к сложности молекул в жидком состоянии.
54. Krishnamurti, The Indian J. of Phys., 2, 355, 1928. Связь между химическим составом и дифракцией рентгеновых лучей в жидкостях.
55. Mark, ZS. f. Phys., 54, 505, 1929. К теории интерференции в жидкостях.
56. Shiba and Watanabé, Inst. of Phys. and Chem. Research, Tokio, 20 march 1929. Дифракционные кольца в водных растворах электролитов.
57. Krishnamurti, The Indian J. of Phys. 15 oct., 1928. Дифракция рентгеновых лучей водными растворами тростникового сахара, левулезы и глюкозы.
- Ibid., 15 dec. 1928. Дифракция рентгеновых лучей в жидких смесях.

Ibid., 15 feb. 1929. Дифракция рентгеновых лучей в жидкостях и растворах и фактор молекулярной структуры.

Ibid., 30 nov. 1928. О природе декстрина, желатины и растворов олеата натрия на основании дифракции рентгеновых лучей.

58. Vaidyanathan, Indian J. of Phys., 15 feb. 1929. Влияние температуры на рентгеновые кольца жидкостей.

59. Stewart, Phys. Rev., 32, 558, 1928. Теория дифракции рентгеновых лучей в жидкостях.

60. Ornstein, Ann. der Phys. (4), 74, 445, 1924.

61. Katz, Naturwiss., H. 40, 758, 1928.

62. Zocher und Birstein. ZS. f. phys. Chem., A 141, 413, 1929; A 142, 113, 126, 177, 186, 1929.

63. Vorlander, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Akad. Verlagsgesell., Leipzig, 1924.

Vorlander und Selkë, ZS. f. Phys. Chem., 129, 435, 1927. Ориентация расплавленных кристаллических масс и жидких кристаллов.
