

KEEMIA TEATED

2

VII. 1937

vihk 4

Kolm pööripäeva Tartu Ülikooli Keemia-instituudi ajaloos.

1. „*Il est temps de ramener la chimie à une manière de raisonner plus rigoureuse, de dépouiller les faits dont cette science s'enrichit tous les jours de ce que les raisonnements et les préjugés y ajoutent; de distinguer ce qui est de fait et d'observation d'avec ce qui est systématique et hypothétique...*“

Seda loeme Antoine Laurent Lavoisier (1743—1794) tööst „*Réflexions sur le phlogistique*“ (Oeuvres complètes, II, 623). See on ühtlasi iseloomustavaks tolle aja veel väga noorele teaduslikule distsipliinile — keemiale. Oli veel vähe täpsaid fakte, kuid olid süsteemid ning hüpoteesid, milles küll palju fantaasiat ja teravmeelsust, kuid vähe kainet ning objektiivset kriitikat. Olgugi et siin ja seal oli juba käimas tüse töö, kuid oli veel vähe selgeid juhtnöore edukaks tööks. Lavoisier oma täpsate kvantitatiivsete uurimustega, oma tabava ning terava kriitikaga nii omade kui ka teiste tööde tulemuste hindamisel andis siin hulga terveid põhimõtteid ning kasulikke juhtnöore selle noore teaduse arendamiseks. Töö võttis hoogu. Uusi töötajaid tuli juurde. Üksteise järele kerkisid keemiaõppetoolid ülikoolide juures. Ei jäänud rahulikuks pealtvaatajaks ka Tartu ülikool. Luuakse keemia ja farmatseutika õppetool, millele **26. detsembril 1800** (v. kal. järgi 14 dets.) kinnitatakse Philipp Erdmann Heinrich Gottlieb Arzt.

Olgugi et Arzt ilmub Tartusse alles aprillis 1802 ja ei jõuagi ettevalmistustöödest kaugemale, sest et ta lahkub elavate hulgast juba 3. augustil samal aastal, siiski võiks tema ametisse kinnitamise tähtpäeva lugeda Tartu Ülikooli Keemia-instituudi asutamise päevaks. Enamvähem korrapärane õppetegevus keemia alal algab alles 20. märtsil

1803. Sel päeval algab oma tegevust Alexander Nicolaus Scherer filosoofiateaduskonna loodusteaduseklassi teoreetilise ja rakenduskeemia professorina.

Hoogsalt areneb töö ning pea ongi Tartu Ülikooli Keemia-instituut tõusnud paremate instituutide hulka, tänu eriti F. Goebeli, C. Schmidt'i ja G. Tammann'i viljarikkale tegevusele.

2. Ligikaudu esimene poolsajand oli Tartu Ülikooli filosoofiateaduskonna Keemia-instituut oma õppetegevuses tihedalt seotud arsti- ja rohuteadusega. Kuigi 1803. aasta koosseisus keemiaõppetool kannab teoreetilise ja rakenduskeemia professuuri nime, on sellega liidetud ka „farmatseutika“, nagu see ka fikseeritud järgnevate aastate koosseisus. Säärane olukord kestab kuni 1843. aastani. Sel aastal eraldatakse „farmatseutika“ keemiast ning keemiaõppetool võib sellest ajast peale rohkem rõhku panna puhtkeemilistele probleemidele. Ja seda nõuabki juba tegelik elu. Tuletagem vaid meelde, et see on ajajärk, kus keemilise analüüsi tähtsus on suurelt tõusnud ja kiirelt hakkab arenema keemiatööstus. Keemia eriteadlaste järele tõuseb nõudmine ikka rohkem ja rohkem ning ülikoolid asuvad vastavalt sellele andma eriharidust ka keemia alal. Ja seda hakkab tegema ka Tartu Ülikool.

25. märtsil 1850 jaguneb filosoofiateaduskond kaheks. Temast eraldub füüsika-matemaatika teaduskond, kuhu kuulub teiste loodusteaduste kõrval ka keemia. Sellest päevast alates hakkab Tartu Ülikool välja andma diplomeid keemia alal ning seda päeva võime lugeda Tartu Ülikooli keemiaosakonna asutamise päevaks, mil see osakond hakkab töötama oma erikava alusel. Mis puutub keemiaosakonna õppekavasse, siis on see juba algusest peale olnud füüsiko-keemilise ilmega. Tugevasti on rõhutatud keemiliste ainete kõrval matemaatika ja füüsika. Kavast võime näha ka seda, et tööstuse huvid olid küllaldaselt arvestatud. Esineb koguni kaks tehnilist ainet: tehniline keemia ja tehnoloogia. Edaspidist keemia-osakonna arenemist jälgides võib

konstateerida, et siin on saavutatud suurt edu nii teaduslikus töös kui ka keemikute ettevalmistamisel. Suure tõusu tähe all elab keemia-osakond Eesti iseseisvuse viiel esimesel aastal. Keemia õppetoolide arv tõuseb viiele. Uute õppekohtade juurde luuakse ka vastavad laboratooriumid. On tõsiselt päevakorral Keemia-instituudile uue ajakohase hoone ehitamine. Olukord kujuneb sääraseks, mis lubab loota kõige paremaid väljavaateid keemia-osakonna arenemisele ning sammupidamisele nii õppe- kui ka teaduslikus töös parimate ülikoolidega välismaal. Kuid lootused on liiga head selleks, et täituda.

3. Oleme otsimisajajärgus. Oma kultuuriliseks ja ka majanduslikuks arenemiseks otsime uusi teid. Uute teede leidmine ja usk nende kaudu oma riiki ning rahvast paremale tulevikule välja viia, see annab suurt hoogu juhtidele. Säärases ülesehitamistöös langeb nii mõnigi juba väljakujunenud kultuuriline väärtus ning asendatakse uuega. Mitte kõikidele pole antud aru saada iga sammu otstarbekohasusest ning vajadusest. Ei olnud arusaadav ka Tartu Ülikoolile ja paljudele meist keemia-osakonna likvideerimine **1. oktoobril 1936**. Üles kerkis see ühes tehnilise hariduse korraldamise küsimusega. Seisukohad selles küsimuses on olnud väga muutlikud. 1924. aastal leitakse, et meil pole vaja keemikuid-insenere (suletakse Tartu Ülikooli ja Tallinna Tehnikumi tehnoloogia-osakonnad). 1936. aastal asutakse vastupidisele seisukohale: pole tarvis puhtkeemikuid, vajame vaid keemia-insenere. Sellele veendumusele jõudes likvideeritakse 86 $\frac{1}{2}$ aastat Tartu Ülikoolis edukalt tegutsenud keemia-osakond, arvestamata Ülikooli seisukohti selles küsimuses ning hoolimata sellest, et õppetegevus osakonnas juba oli alanud. Lootusrikkalt algab oma tegevust Tallinna Tehnika-instituudi keemia-osakond.

Kas oli see küsimuse õige lahendus? Selle peale võime vastuse leida vaid tulevikus, kaugemas aja perspektiivis.

August Paris.

Kristallide struktuuri määramise alused x-kiirtega (25. aastapäeva puhul selle menetluse avastamisest).

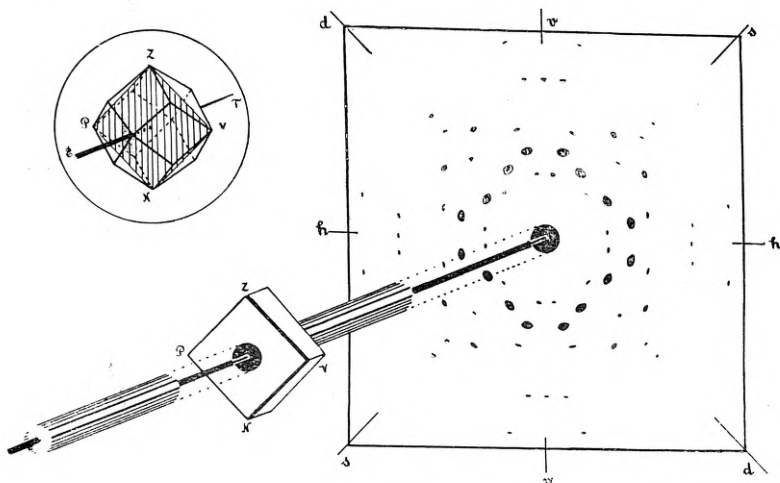
Harald Perltz.

1. Mida tähendab kristalli struktuuri määramine? — 2. Esimene seesugune uurimus. — 3. Kristalli ja selle kiiritamisel saadud fotogrammi sümmeetriakava. — 4. Eelmise jätk. — 5. Kristall ühikrakkude kogumina. — 6. Mustenduste asupaikadest võib tuletada ühikraku suurust. — 7. Ühikraku suurusest võib arvutada ühikraku sisu. — 8. Mustenduste intensiivsustest võib tuletada aatomite asupaiku ühikrakus. — 9. Ühikkuup täpistikuna ja kristall ruumilise võrena. — 10. Sfaleriidi ühikkuup aatomite ehk ionide kerastikuna. — 11. Kokkuvõte.

1. Kristalli struktuuri määramise all on mõeldud aatomite positsioonide määramine kristallis, teisiti öeldud aatomite asupaikade koordinaatide määramine kristallile omases kristallograafilises teljestikus, milline määramine võimaldus esmakordselt 1912. aastal, nii siis 25 aasta eest. Neid möödunud 25 aastat on pingselt kasutatud määramiste toimetamiseks ja määramiste menetluste väljatöötamiseks ja viimistlemiseks, millede tulemustena kristallide struktuuri määramine ja sellega seotud küsimused on kasvanud omaette ulatuslikuks alaks. Ainult seda ala käsitavate raamatute arv on juba tõusnud 33 köitele, moodustades 89 cm pika rea, seda arvestades ainult raamatute viimast trükki. Üksikpublikatsioonide arv aga ületas 1934. aasta lõpul juba üle 5000 ja kasvab keskmiselt poole tuhande võrra aastas. Struktuuride loend ajavahemikule 1913 kuni 1928 sisaldas juba andmeid 971 anorgaaniliste ning 175 orgaaniliste ühendite ja 167 sulandite, ühtekokku 1313 struktuuri kohta, ja struktuuri suhtes uuritud ühendite arv ületab nüüd juba 1400.

2. Uurimus, mis oli esimeseks sel alal ja sai aluseks struktuuri määramistele eelpooltähendatud mõttes, kannab nimeks „Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen“; ta

sai sooritatud München'i ülikooli teoreetilise füüsika instituudis autorite W. Friedrich, P. Knipping ja M. Laue koostööna; ta kanti ette Baieri teaduste akadeemia istangul 8. juunil 1912 ja ilmutati trükis ajakirjas „Sitzungsberichte der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-physikalischen Klasse“. Uurimusele lisandatud tahvli alusel on valmistatud joonis 1, mis kujutab kristalli



Joonis 1.

X-kiirte kimp, langedes risti fotofilmile, jätab oma läbimise jäljena suure ümmarguse sentraalse mustenduse. Kui aga kiirte teel, näiteks kohas $ZPNV$ asub kristallist väljalõigatud plaadike, siis ilmuvad filmile veel väiksed läätsetaolised mustendused, ümbritsedes suure mustenduse.

Pildistis filmil evib sümmeetriakesentrumit, milleks on sentraalne mustend; 4 sümmeetriapindu, millede jälgedeks on jooned $h-h$, $v-v$, $d-d$, ja $s-s$; ja neljast sümmeetriatelge, milleks on langev kiirtekimp. Läätsetaolised mustendused grupeeruvad sentraalse mustenduse ümber sel viisil, nagu see näidatud pildistisel siis, kui kiirte risti asuv plaadike on lõigatud välja kristallist, nii nagu seda näitab viiratud pindala sõõris oleval detail-joonisel, millest ka nähtub, et vaatlemisel ET piki kristall evib samu sümmeetria elemente, mis pildistis filmil.

kiiritamist x- ehk röntgenkiirte-torust lähtuvate kiirtega ja sel puhul tekkinud toimet fotoplaadile, mis on asendatud teis-poolt kristalli risti kiirtele. Sel puhul kui kohas $ZPNV$ poleks mingit kristalli, siis x- ehk röntgenkiirte-torust lähtuv kiirte kimp, langedes risti plaadile ja läbides seda sentris, tekitaks

seal läbimise jäljena ainult sentraalse, suure ümmarguse mustenduse. Nüüd võtke sfaleriit, mis on looduses mineraalina esinev tsinksulfiidi vorme, nii nimetatud beeta-tsinksulfiid (β -ZnS)¹⁾, ja lõigake sellest kuubilisest kristallist õhuke plaadike risti kristalli ühele kuubilisele teljele, näiteks risti teljele *ET*. Asetage nüüd plaadike *x*-kiirte kimpu, kohta *ZPNV*, ja nimelt nii, et plaadike oleks risti torust väljunud kiirtekimbule, siis asetub mainitud kuubiline telg rööbiti torust väljunud kiirtekimbule. Nüüd tekivad plaadile peale sentraalse, suure ümmarguse mustenduse veel kõik need vähemad läätsetaolised mustendused, mis on kujutatud joonisel 1. Suure mustenduse tekkimist põhjustab *x*-kiirte-torust lähtuv kiirtekimp, primaarne kiirtekimp; väikeste mustenduste juuretekkimist aga põhjustab sfaleriit, mis asendatuna primaarsesse kiirtekimpu hajutab selle, tekitades sekundaarseid kiiri, millede jäljedena ongi väiksed läätsetaolised mustendused.

3. Kristall on sümmeetriline kujund ja teatavat sümmeetriat evivad ka joonisel 1 pildistatud mustendused, mida tekitavad sekundaarsed kiired fotoplaadil. Tõuseb küsimus, missuguses seoses on kristalli sümmeetriakava kiiritamisel saadud fotogrammi sümmeetriakavaga? Vaadelgem esmalt fotogrammi joonisel 1. Kohe torkab silma, et suur ümmargune mustendus on väikeste läätsetaoliste mustenduste sümmeetriakeskuseks. Edasi, poolitades fotogrammi vertikaaliga *vv*, näeme, et parempoolne osa on vasakpoolse peegeldis; samuti poolitades horisontaaliga *hh*, kaldjoonega *pp* ja kaldjoonega *ss* näeme, et üks pool on teise poole peegeldis. Need neli joont on nelja peegelduspinna jäljed, kusjuures peegelduspinnad ise on risti fotogrammile ja kõik neli lõikuvad ühiselt primaarses kiires. Lõpuks, pööreldes fotogrammi primaarse kiire ümber ühe täisringi võrra, leiame, et pildistis fotogrammil seejuures kattub neli korda. Primaarne kiir on seega pildistise neljaseks pöördeteljeks. Sümmeetria sentrum, neli peegelduspinda ja neljane pöördtelg

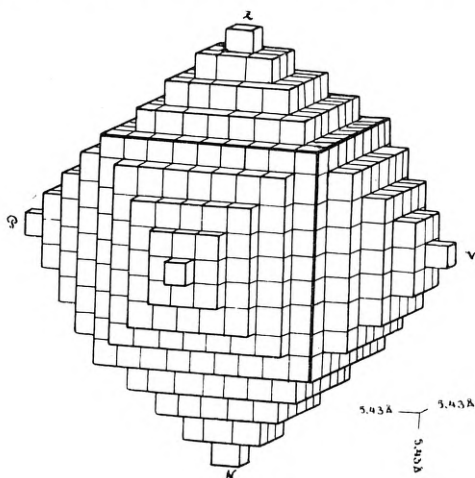
1) Esineb meil alamsiluuri kihtides Tallinna ümbruses ja de-vooni kihtides Arusaare ümbruses.

moodustavad pildistise sümmeetriakava, seejuures lõikuvad kõik neli peegelduspinda ühiselt neljases pöördeteljes ja samal teljel asub ka sümmeetria sentrum. Kuid kõik selle sümmeetriakava elemente meie silmame samuti sfaleriidi kristallis, kui vaatleme kristallile ühe kuubilise telje, näiteks telje *ET* piki.

4. Äsja mainitud sümmeetria elemendid, pöördetelg, peegelduspinnad ja sümmeetriacentrum on saadud sfaleriidi kristalli kuju vaatlemisest, nad on seega iseloomulikud sfaleriidi välisele sümmeetriale. See väline sümmeetria, mis avaldub kristalli kujus, põhjeneb aga teataval sisemisel sümmeerial, mis omakorda põhjeneb neil korrapärastel aatomite rühmitustel, millistesse aatomid liituvad kristalli tekkimisel ja kasvamisel. Seesugune sisemine sümmeetria on säilinud ka plaadikeses, mis kristallist lõigatud välja. Sellepärast võib siis ka väita, et sümmeetriakava, mida evib joonisel 1 pildistatud fotogramm, väljendab sfaleriidi sisemist sümmeetriat ja lõppude lõpuks põhjeneb neil aatomite erilistel rühmitustel, mis tekivad sfaleriidi moodustamisel tsiingi ja väävli aatomitest. Sellest järeldub, et kristallide kiiritamine x-kiirtega peaks osutama menetluseks, mille abil saab määrata aatomite rühmitusviise ja asupaiku kristallis, see on, määrata kristalli ehitust, kristalli struktuuri.

5. Valides otstarbekalt kristallist väljalõigatavaid plaadikesi ja kiiritades neid, võib tuletada saadud fotodest kristallile omase sümmeetriakava ja seda ka puudulikult arenenud ja rikutud kristallide puhul. Kristalli sümmeetriakava aga määrab kristalli ühikraku kuju, see on nende algeliste rööptahukate kuju, mis evivad kristalli sümmeetriakava ja milliseid selle tõttu võib lugeda kristalli algosadeks, ühikuteks millede ladumisest üksteisele tekibki kristall. Nii on sümmeetriakava, mis on tuletatud joonisel 1 pildistatud fotogrammist, sama, mida evib kuubi serv, ja teisi, kuubile omaiseid, sümmeetria elemente leiaksime kiiritades sfaleriidi teistes sihtides. Sellest järeldub, et sfaleriidi algeline rööptahukas on kuup. Algkuupide seisukohalt vaadatuna on sfaleriit kuu-pide kogu, kuubistik, milles kristalli algosad, algelised kuu-

bid on nii loatud üksteisele nagu nähtub joonisest 2. Et aga vaatlemisel kristall siiski jätab sirgjooneliste servade ja tasapinnaliste tahkudega piiratud kujundi muljet, mitte aga murdjoonte ja astmeliste pindadega piiratud kujundi muljet, siis meie oletame, et murdjoone elemendid ja astmete kõrgused



Joonis 2.

Rombiline dodekaeeder sõrrist jooniselt 1 kuubistikuna. Vastavad kohad mõlemal joonisel on märgistatud samade tähtedega. Sfaleriidi puhul on kujutatud kuubistiku ühikkuubi servapikkus 5,43Å ja iga ühikkuup sisaldab 4 tsiingi ja 4 väävli aatomit.

on nii väikesed, et murdjoon näib meile sirgjoonena ja astmeline pind näib meile tasasena. Et meil jääb kristallist sirgjooneliste servade ja tasapinnaliste tahkude mulje ka kristalli vaatlemisel kõige tugevama mikroskoobiga, siis peame oletama, et murdjoone elemendi ja astme kõrguse ülempiir peab olema vähem valguse lainepikkusest, see on alla kümnetuhandendiku sentimeetri (alla $1/10\,000\text{ cm} = 0.0001\text{ cm} = 10^{-4}\text{ cm}$). Murdjoonte elementide pikkused ja astmete kõrgused on aga tingitud kristalli ühikraku servade pikkusest, nii tuleb siis oletada, et kristallide ühikraku servapikkused on alla kümnetuhandendiku sentimeetri. Alla kümnetuhandendiku sentimeetri on siis ka iga ühikkuubi servapikkus, mis joonisel 2 kujutab sfaleriidi algosa.

6. Seni saadud tulemused nagu sümmeetriakava, ühikrakk ning selle kuju ja servade ning tahkude astmelisus pole aga veel kuigi iseloomulikud kristalli kiiritamisel saadud tulemustele. Samu tulemusi on saadud juba ammu enne kiiritamise tarvituselevõttu teistest menetlustest. Kiiritamine ainult kinnitab veel kord neid tulemusi ja varemate menetluste usaldusväärust. Kiiritamise täielik väärtus ja selle menetluse viljakus ilmnevad alles siis, kui meie siirdume juba ühikraku, see on just paraku seal, kus teised menetlused jätaavad meid maha. Kõik teised menetlused on liig jämedakoelised selleks, et neist oleks kasu nii väikese kujundi uurimisel, nagu seda on ühikrakk; nende abil saadud tulemused lubavad ainult oletada ühikraku olelut ja kuju. Kiiritamine selle vastu on küllalt peen ja võimeline menetlus, et võimaldada ka veel määrata ühikraku suurust ja aatomite arvu ning asukohti ühikrakus. Ühikraku suurust ja sisustist määravate arvude saamiseks meie peame süvendama kiiritamisel saadud fotogrammi analüüsimist. Senist analüüsimist, vaatlemist, peame täiendama mõõtmisega, et mõõtmisel saadud arvudest tuletada ühikraku iseloomustavaid arve. Mõõtmise esemeks on meil seejuures fotogrammil esinevate mustenduste asupaigad ja intensiivsused. Lähtudes mõõtmisel saadud andmetest mustenduste asupaikade kohta ja teades kiiritamisel tarvitatud lainepikkusi ning tundes ühikraku kuju, meie võime juba arvutada ühikraku servade pikkusi, see on ühikraku suurust. Kõnealusel erijuhtumil, sfaleriidi puhul, leiaksime ühikkuubi servapikkusele

5.43 sadamiljonendikku sentimeetrit

$$(0.000\ 000\ 054\ \text{cm} = 5.43 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 5.43\ \text{Å})$$

või 5.43 Ångströmi.

Ühikkuubi servapikkus osutub seega tõepoolest väga väikeseks suuruseks, olles rajanduse poolest kümnetuhandendik ($1/10\ 000 = 0.0001 = 10^{-4}$) kõige väiksemast pikkusest, mida meie veel paraku tajume kõige tugevama mikroskoobi abil. Et joonisel 2 kuubistiku murdelise piirjoone elemendid võrduvad kuubi seesuguse üliväikse servapikkusega, siis selle-

pärast näivadki meile kuubistiku murdelised piirjooned sirgjoontena ja kuubistiku astmelised pinnad tasastena.

7. Ühikkuubi servapikkuse arvutamisele võib nüüd järgneda aine hulga arvutamine, mille sisaldab ühikkuup. Selleks korrutame ühikkuubi ruumala sfaleriidi tihedusega, mis võrdub 4.06 g/cm^3 . Nii leiame siis, et ühikkuup sisaldab ainet

$$(5.43 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot 4.06 \text{ g/cm}^3 = 650 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Keemilisest vaatekohast sfaleriit on tsiingi ja väävli ühendeid, (ZnS), milles iga tsiingi aatomi, (Zn), peale tuleb üks väävli aatom, (S). Ühikkuup peaks sellepärast sisaldama sama palju tsiingi aatomeid kui väävli aatomeid. Ja selle aatomite paaride arvu meie leiame jagades ühikkuubi ainehulga tsiingi ja väävli aatomipaari ainehulgaga. Selle aatomipaari ainehulga leidmiseks liidame tsiingi aatomkaalu 65.38, väävli aatomkaaluga, 32.06, ja korrutame saadud summat ainehulgaga, mida evib aatomkaalu ühik, $1.65 \cdot 10^{-24} \text{ g}$. Nii leiame, et kõnealune aatomipaar sisaldab ainet

$$(65.38 + 32.06) \cdot 1.65 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 161 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Jagades nüüd ülalleitud ühikraku ainehulga äsja leitud aatomipaari ainehulgaga, leiame, et ühikkuup peab sisaldama

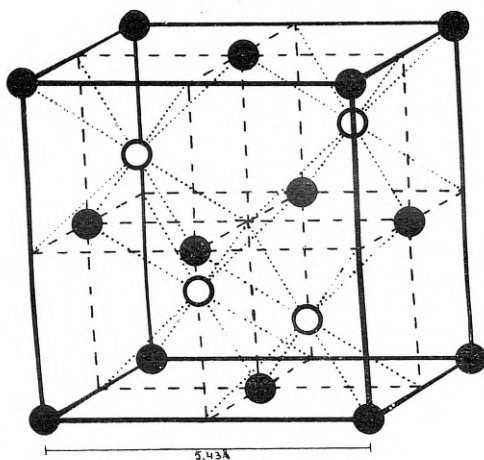
$$650 \cdot 10^{-24} / 161 \cdot 10^{-24} \text{ aatompaari} = 4.04 \text{ aatompaari}$$

või vigade piirides ligikaudselt 4 aatomipaari;

seega siis 4 tsiingi aatomit ja 4 väävli aatomit. Kokku võttes võime nüüd öelda, et tugeses läätsetaoliste mustenduste asupaikade andmetele, võisime arvutada ühikkuubi servapikkust ja aatomite arvu ühikkuubis. Kujund joonisel 2 koosneb seega kuupidest, mille servapikkused võrduvad 5.43 \AA , kusjuures iga kuup sisaldab 4 tsiingi ja 4 väävli aatomit.

8. Nüüd on jäänud kaaluda küsimus, millised on nelja tsiingi ja nelja väävli aatomite asupaigad ühikrakus. Seda küsimust meie ei saa enam lahendada mustenduste asukohtade andmetel, sest aatomite ümberpaigutused ühikraku piiris ei mõjuta mustenduste asukohti, mis sõltuvad ainult

ühikraku kujust ja suurusest. Küll aga mõjustavad aatomite asupaikade muutmised, mis sooritatud ühikraku piiris, mustenduste intensiivsusi ja mustenduste intensiivsuste hindamisest saabki tuletada aatomite asukohti ühikrakus. Sfaleriidi puhul osutub, et aatomite asupaigad ühikkuubis jagunevad kristallograafilisest vaatekohast kahte salka nii, et ühte salka kuuluvate asupaikades asuvad ainult tsingi aatomid, ja teise kuuluvate asupaikades ainult väävli aatomid. Ülevaate saamiseks asupaikadest kujutlegem neid eeskätt täppidena. Siis asuvad tsingi aatomid ühikkuubi tippudes ja ühikkuubi tahkude sentrumeis, asukohtadel, mis joonisel 3 on märgistatud mustade täppidena. Kuna tsingi aatomid asuvad nii siis ühik-



Joonis 3.

Tsingi (●) ja väävli (○) aatomite asukohad sfaleriidi ühikkuubis, mille servapikkus on 5,43Å. Nii tsingi, kui ka väävli aatomid moodustavad kuubilist täpistikku.

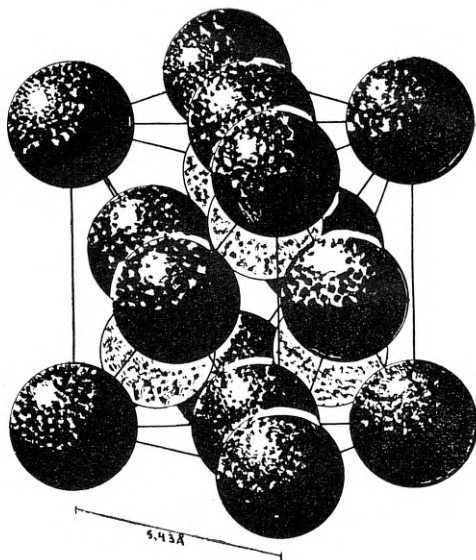
kuubi tippudes ja pinnal, asuvad kõik väävli aatomid ühikkuubi sisemuses. Väävli aatomite asupaikade määramiseks kujutlegem ühikkuubi jaotatud kaheksasse võrdsesse väiksesse kuubisse, poolitajate pindadega, millest üks horisontaalne ja kaks vertikaalsed. Märgistagem väikeste kuupide keskmid ja paigutagem väävli aatomeid keskmesse, kuid mitte iga väikse kuubi omasse, vaid ainult üle ühe, nagu näidatud joonisel 3 valgete täppidena. Nii evivad ainult pooled väi-

kestest kuupidest väävli aatomeid ja ühikkuup sisaldab $\frac{1}{2} \cdot 8 = 4$ väävli aatomit. Samuti sisaldab ühikkuup ka ainult neli tsingi aatomit. Et selles veenduda, jaotagem tsingi aatomid kahte rühma: tahkudel asetsevad aatomid ja tippudel asetsevad aatomid. Tahke on kuubil kuus ja igal tahul on üks aatom, kuid ainult üks pool igast seesugusest aatomist kuulub joonistatud kuupi, kuna teine pool kuulub naaberkuupi. Nii kuulub siis tahkudel asetsevatest aatomitest joonistatud ühikkuupi $\frac{1}{2} \cdot 6 = 3$ tsingi aatomit. Tippe on kuubil kaheksa ja igas tipus on üks aatom. Kuid igas tipus ühtub kaheksa kuupi, nii kuulub siis igas tipus asuv aatom ühiselt kaheksale ühikkuupidele ja seega ühele ühikkuubile ainult üks kaheksandik aatomit. Sellepärast kuulub ka tippudele asetsevatest aatomitest joonistatud ühikkuupi ainult $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$ tsingi aatom. Ühtekokku kuulub seega joonistatud ühikkuupi $3 + 1 = 4$ tsingi aatomit.

9. Sfaleriidi algosa kristallograafilisest seisukohast, tema ühikkuup esineb seega korrapärase, joonisel 3 kujutatud, täppide kogumina ehk täpistikuna. Parema ülevaate saamiseks täpistikust on otstarbekohane lahutada see kahte osatäpistikku: väävli täpistikku, valge täpistik joonisel 3, ja tsingi täpistikku, must täpistik samal joonisel. Väävli täpistik koosneb neljast aatomist ja need asuvad korrapärase tetraeedri tippudel. Tsingi täpistiku moodustavad samuti neli aatomit. Võtkem nende esindajateks joonisel 3 kas või täpi kuubi alumisel, vasakpoolsel, tagumisel tipul, teiseks täpi kuubi põhja sentris, kolmandaks täpi kuubi vasakpoolse tahu sentris ja lõpuks täpi kuubi tagapoolse tahu sentris, sidestades teisi musti täppe naaberkuupidega. Needki neli aatomit asuvad korrapärase tetraeedri tippudel. Ja joonisest on näha, et must täpistik on üleviidav valgesse täpistikku ühe ainsa toimingu abil, nimelt nihe abil kuubi ruumilise diagonaali pikki, selle diagonaali veerandpikkuse võrra. Nii on siis valge osatäpistik tuletatav mustast nihe abil. Seesugused kaheksa-täpilised täpistikud täidavad igat sfaleriidi ühikkuupi. Sfaleriidi kristall tervikuna on aga ühikkuupide kogum, nagu oli näitlikustatud joonise 2 najal, seega on

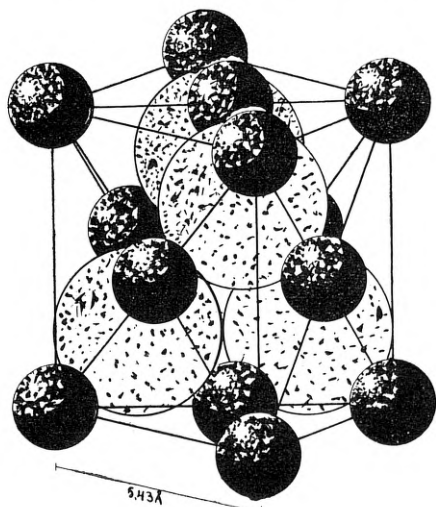
sfaleriidi kristall siis kujutletav kaheksa-täpiliste täpistikude korrapärase kogumina ehk niinimetatud kaheksalise ruumilise võrena. Sfaleriidi puhul on ruumiline võre kuubiline võre, sest võre algosaks on kuupi paigutatud täpistik ja sfaleriidile omane ruumiline võre tuleb sellest lähetäpistikust ehk niinimetatud baasist, baasi nihutamise teel rööbiti ühikkuubi servadele ühikkuubi servapikkuste täisarvuliste kordsete võrra. Kokku võttes võime öelda, et sfaleriidi kuubiline võre on liitvõre, mis koosneb kaheksast lihtkuubilisest võrest.

10. Abstraheerides äärmuseni, oleme ruumilises võres käsitelnud aatomeid täppidena. Kuid ühikrakkude suurust arvestades, osutub, et aatomite kaugused ühikrakkudes juba võrduvad rajanduse poolest aatomite suurustega. Sellepärast tuleb pidada täppidest moodustatud ruumilist võret ainult äärmiselt skematiseeritud kujutiseks, mille otstarbeks on määrata aatomi raskuskeskmete asupaiku ühikrakus. Tõelisusele natukenegi lähema mudeli saamiseks peaks arvestama peale aatomite raskuskeskmete asupaiku veel aatomite kujudega ja suurustega. Selleks kujuteldakse aatomeid kristallides tavaliselt kerajatena ja nii suurtena, et nad paraku just puutuksid üksteist. Asendades ruumilises võres täppe seesuguste sobivas suuruses valitud kerajate kujunditega saame täppide kogumi asemel kerajatest kujunditest moodustatud kogumi, kerastiku. Sfaleriidi puhul osutuksid nii tsingi kui ka väävli aatomid keradeks, millede keskmed asuvad joonisel 3 kujutatud ühikkuubi mustades ja valgetes täppides. Kaks võimalikku kerastikku, mille moodustaksid tsingi ja väävli aatomid sfaleriidi ühikkuubis, on kujutatud joonisel 4 ja joonisel 5, millel mustad kerad kujutavad tsingi aatomeid ja täpitud kerad väävli omi. Joonis 4 on valmistatud oletusel, et sfaleriit moodustub tsingi ja väävli aatomitest; sel puhul oleksid mustade kerade diameetrid ligikaudselt 1,2-kordsed täpitud kerade omadest. Joonis 5 on valmistatud oletusel, et sfaleriit ei moodustu mitte tsingi ja väävli neutraalsetest aatomitest, vaid tsingi ja väävli ioonidest, kusjuures tsink esineb kahekordse katioonina ja väävel



Joonis 4.

Sfaleriidi ühikkuup tsingi ja väävli aatomeist moodustatud kerastikuna. Mustad kerad kujutavad tsingi aatomeid, täpitud väävli omi. Mustade kerade diameetrid on umbes 1,2-kordsed täpitud kerade omist.



Joonis 5.

Sfaleriidi ühikkuup tsingi ja väävli ioonidest moodustatud kerastikuna. Mustad kerad kujutavad tsingi katioone, täpitud väävli anioone. Mustade kerade diameetrid on umbes pooled täpitud kerade omist.

kahekordse anioonina. Selles kerastikus on mustade kerade diameetrid, tsiingi kationide omad, ligikaudselt ainult $\frac{1}{2}$ täpitud kerade diameetritest, väävli anioonide omadest. Kaks joonist sfaleriidile toonitab asjaolu, et aatomite raadiuste ja piirkondade määramine ei või toimuda ainuüksi võre alusel, see on puht geomeetrilistel kaalutlustel, peale selle on veel vaja teada, kas aatomid kristallis on elektriliselt neutraalsed või mitte. Vastavalt sellele räägitakse siis ka aatomvõredest ja ioonvõredest.

11. Eelnevais ridades on selgitatud, et fotogrammide vaatlemisest, mis saadakse kristallide kiiritamisel x- ehk röntgenkiirtega, võib tuletada kiiritatava kristallile omast sümmeetriakava, teiste sõnadega, et kiiritamisel saadud fotogramm võib olla aluseks kristallograafilise süsteemi ja klassi määramiseks, kuhu kuulub kristall, ja seega annab kristalli ühikraku kuju; et mõõtes fotogrammil mustenduste asupaiku, võib neist andmeist arvutada ühikraku suurust ja seega ka aatomite arvu ühikrakus; et mõõtes fotogrammil mustenduste tugevust võib neist andmeist arvutada aatomite koordinaate ühikrakus ja seega saada ülevaate aatomite asupaikadest kristallis. Seesuguste toimingute abil saadud, pikuti, laiuti ning kõrguti perioodiline täppidekogum, niinimetatud ruumiline grupp, määrab aatomite raskussentrite asupaiku, kuna aatomite raadiused tuletuvad naabertäppide omavahelistest kaugustest.

Principles Underlying the Determination of Crystal Structures by X-rays (Upon the 25th anniversary since the discovery of this method).

It is pointed out that from a study of the symmetry of X-ray photograms the group of symmetry elements of the crystal may be deduced, and whence the shape of the unit cell; that from a study of the positions of spots on X-ray photograms the dimensions of the unit cell and the number of atoms in it may be computed; that from a study of the intensities of spots on X-ray photograms the positions of atoms in the unit cell may be deduced.

Tartu Ülikool.
Teor. ja tehn. füüsika lab.
19. mai 1937.

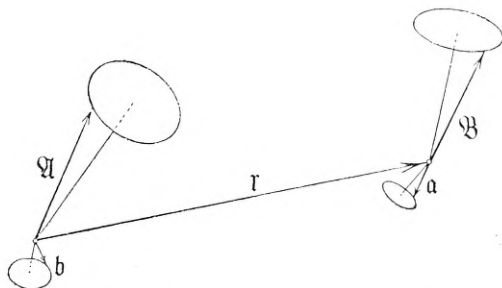
Roteerivate dipoolmomentide vastastikuste mõjutluste arvestamisest.

L. Tiganik.

Meie ajakirja eelmistes vihkudes jutustasin korduvalt dipoolmomentidest ja nende vastastikusest mõjust. See mõju ilmnis väga korrapäraselt n. n. ortoefektis. Nimelt, ortosubstitueeritud bensoolide korral lähevad vektoriaalse liitmise teel saadud ja eksperimentaalselt mõõdetud momentide väärtused tunduvalt lahku. Ma näitasin, et seda nähtust saab suurel määral seletada induktsiooni kaudu. Rakendada võib klassilisi elektrostaatika seadusi.

On huvitav seda käsitlust laiendada roteerivate dipoolmomentide kohta. Sellised roteerivad momendid esinevad näiteks $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ jne. rühmade puhul, kus momendid nurga moodustavad liitevalentsi suunaga. Minul on käepärast rida enese määratud amiinobensooli derivaatide momente; nende najal proovime siis tuletatud avaldise.

Lihtsuse mõttes arvutame kahe roteeriva dipoolmomendi juhu. Hiljemini esitan ilma tuletuseta avaldise mistahes arvu roteerivate vektorite kohta.



Meil esineb kaks dipoolmomenti \mathcal{A} ja \mathcal{B} , mis roteerivad koonuspindadel; koonuste tippe ühendab vektor r . Vektori

\mathfrak{A} alguses asub geomeetiline täpp, polariseeruvusega α , samuti vektori \mathfrak{B} alguses täpp polariseeruvusega β . Vektor \mathfrak{A} , roteerides, indutseerib \mathfrak{B} alguses roteeriva vektori \mathfrak{a} ; analoogiliselt põhjustab \mathfrak{B} roteeriva \mathfrak{b} vektori \mathfrak{A} alguses.

Kogu selle agregaaadi dipoolmomendi leiame, kui igal hetkel liidame kõik vektorid ja võtame saaduste ruutude keskmise, s. o.

$$V^2 = \frac{1}{4\pi^2} \iint (\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{a} + \mathfrak{b})^2 d\varphi d\psi \quad (1)$$

φ ja ψ on nurgad, parameetrid, millede kaudu väljendame igakordsed \mathfrak{A} ja \mathfrak{B} .

Integrimise lihtsustamiseks on otstarbekohane järgmine teisendus:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= m_1 + m_2 \sin \varphi + m_3 \cos \varphi \\ \mathfrak{B} &= n_1 + n_2 \sin \psi + n_3 \cos \psi \end{aligned} \quad (2)$$

Vektorid m_1 , m_2 ja m_3 on risti üksteisega; m_1 asub rotatsioonitelje sihis, m_2 ja m_3 lasuvad ringi pinnas, mis on tekitatud \mathfrak{A} tipu pöörlemisel, nende asend oleneb meie valikust. Analoogilised olud on vektor \mathfrak{B} komponentidel.

Ühes varem as arvutasime indutseeritud dipoolmomentide väärtusi; rakendades meie juhule on

$$\begin{aligned} \mathfrak{a} &= -\beta \frac{r^2 \mathfrak{A} - 3(\mathfrak{A} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} \\ \mathfrak{b} &= -\alpha \frac{r^2 \mathfrak{B} - 3(\mathfrak{B} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b}}{r^5} \end{aligned} \quad (3)$$

Need avaldised tuleb asetada võrrandisse (1). Integraalialused sulud avades saame rea skalaarseid korrutisi, millest võime väiksuse tõttu α^2 , β^2 , $\alpha \cdot \beta$ ära jätta.

Integrimist läbi viies saame rea üldisi kerafunktsioone kujuga

$$\left\{ -\frac{(\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{N})}{R^3} + 3 \frac{(\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{R})(\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{R})}{R^5} \right\} \quad (4)$$

kus \mathfrak{M} ja \mathfrak{N} on indutseerivad vektorid, \mathfrak{R} suunavektor ja

R distantsi absoluutväärtus. Tähistades neid kerafunktsioone märgiga Π , näiteks

$$\Pi(mn) = -\frac{m \cdot n}{r^3} + \frac{3(m \cdot r)(n \cdot r)}{r^5} \quad (5)$$

$$\Pi(mm) = -\frac{m^2}{r^3} + \frac{3(m \cdot r)^2}{r^5}$$

ja arvestades võrrandiga (2) saame:

$$V^2 = \left\{ \mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2 + 2(m_1 \cdot n_1) \right\} + \left\{ \begin{array}{l} + 2\beta\Pi(m_1 m_1) \\ + 2\beta\Pi(m_1 n_1) \\ + 2a\Pi(n_1 n_1) \\ + 2a\Pi(n_1 m_1) \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} + \beta\Pi(m_2 m_2) + \beta\Pi(m_3 m_3) \\ + a\Pi(n_2 n_2) + a\Pi(n_3 n_3) \end{array} \right\} \quad (6)$$

Vaatleme pisut seda avaldist: kolm esimest liiget moodustavad liitvektori, induktsiooni arvestamata; ülejäänud liikmed on tingitud induktsioonist. Keskmise sulu liikmed on tingitud osavektoritest m_1 ja n_1 , s. o. mitteroteerivatest komponentidest; oma „suuremat olulisust“ rõhutavad nad esinedes faktoriga 2. Kolmandas sulus on antud roteerivate komponentide lisad; siin see kordaja puudub. Kui nurk \mathfrak{A} ja liitevalentsi vahel, ehk \mathfrak{B} ja tema liitevalentsi vahel muutub nulliks, siis $\mathfrak{A} = m_1$, ehk $\mathfrak{B} = n_1$, ka m_2 , m_3 ehk n_2 , n_3 muutuvad nulliks ja ülalolev võrrand (6) omandab lihtsama kuju. Kui mõlemad mainitud nurgad on nullid, siis ülalolev võrrand on kasutatav jäiga süsteemi dipoolinduktsioon-effekti arvutamiseks.

Ei ole raske sama viisi järgi arvutada suurema hulga osamomentidest koosneva molekuli kogumomenti. Kõik vektorid võivad roteerida, ainult nende algustäppide süsteem peab olema jäik. On ülevaatlikum siin pisut teist sümboolikat kasutada.

Nummerdame täpid ära 1, 2, 3...; täppide polariseeruvused olgu a_1 , a_2 , a_3 ... Täppidest lähtuvad vektorid \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 , \mathfrak{A}_3 ... Lahutame nad komponentideks

$$\mathfrak{A}_1 = \bar{\mathfrak{A}}_1 + \bar{\bar{\mathfrak{A}}}_1 \sin \varphi_1 + \bar{\bar{\bar{\mathfrak{A}}}}_1 \cos \varphi_1$$

$$\mathfrak{A}_2 = \bar{\mathfrak{A}}_2 + \bar{\bar{\mathfrak{A}}}_2 \sin \varphi_2 + \bar{\bar{\bar{\mathfrak{A}}}}_2 \cos \varphi_2$$

.

Distantvektori täpist 1 täppi 2 märgime ära r_{12}

„ „ 1 „ 3 „ „ r_{13}

„ „ 2 „ 3 „ „ r_{23}

.

Et Π funktsioonidesse (5) r mitte ühemõisteliselte vektoritega \mathfrak{A} sisse ei lähe, näit.

$$- \frac{\mathfrak{A}_1 \cdot \mathfrak{A}_2}{r_{31}^3} + 3 \frac{(\mathfrak{A}_1 \cdot r_{31})(\mathfrak{A}_2 \cdot r_{31})}{r_{31}^5} = \Pi(\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 r_{31})$$

näitame Π funktsioonis ka r argumendina. Siis on kogumomendi ruut:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}^2 = & \sum_{\mu} \mathfrak{A}_{\mu}^2 + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \bar{\mathfrak{A}}_{\mu} \cdot \bar{\mathfrak{A}}_{\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} a_{\mu} \Pi(\bar{\mathfrak{A}}_{\nu} \bar{\mathfrak{A}}_{\lambda} r_{\mu\nu}) + \\ & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} a_{\mu} \Pi(\bar{\bar{\mathfrak{A}}}_{\nu} \bar{\bar{\mathfrak{A}}}_{\nu} r_{\mu\nu}) + \sum_{\mu} \sum_{\nu} a_{\mu} \Pi(\bar{\bar{\bar{\mathfrak{A}}}}_{\nu} \bar{\bar{\bar{\mathfrak{A}}}}_{\nu} r_{\mu\nu}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{kusjuures } \mu &= 1, 2, 3 \dots \\ \nu &= 1, 2, 3 \dots \\ \lambda &= 1, 2, 3 \dots \\ \mu &\neq \nu \end{aligned} \quad (7)$$

Võrrandi parema poole kaks esimest liiget kokku annavad molekuli kogumomendi, induktsiooni arvestamata; kolmas liige annab mitteroteerivate osamomentide induktsiooni lisandi ning neljas ja viies liige tasapinnaliselt roteerivate osamomentide lisandi. On tähelepanuvääriv, et see käsitlus ei vaja koordinaate, et me saame distantse ja nurki kasustada, nagu nad molekulis vahetult esinevad, et neid pole tarvis projekteerida. Kuid ilmneb ka, et probleemi arvuline kä-

sitlemine väga aegavõttev võib olla. Näiteks kolme roteeriva vektori korral on võrrand (7)

esimese liikme Σ	märgi all	3	liiget
teise „ $\Sigma \Sigma$	„ „	3	„
kolmanda „ $\Sigma \Sigma \Sigma$	„ „	18	„
neljanda „ $\Sigma \Sigma$	„ „	4	„
viienda „ $\Sigma \Sigma$	„ „	4	„

Et eelolevat arutlust siiski ära kasustada eksperimentaalse materjali jaoks, ja nimelt amiinobensoolide jaoks, teeme oletuse, et bensooli tuumas esineb ainult kaks funktsionaalset rühma, mida tuleb arvestada, kas orto-, meta- või para-sendis, ja et nende rühmade momendid ja polariseeruvused asuvad samal kaugusel bensooli tuuma keskkohast. Nii-sugusel juhul lihtsustub võrrand (6); skalaarsetes suurustes vastavalt võrrand (2)-le on:

$$\mu_{\text{orto}}^2 = (A^2 + B^2 + m_1 n_1) + \frac{1}{2} \frac{\beta}{r^3} (-m_1^2 - 5m_1 n_1 + \frac{1}{2} m_2^2) + \\ + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{r^3} (-n_1^2 - 5m_1 n_1 + \frac{1}{2} n_2^2)$$

$$\mu_{\text{meta}}^2 = (A^2 + B^2 - m_1 n_1) + \frac{1}{2} \frac{\beta}{r^3} (5m_1^2 - 7m_1 n_1 - \frac{1}{2} m_2^2) + \\ + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{r^3} (5n_1^2 - 7m_1 n_1 - \frac{1}{2} n_2^2)$$

$$\mu_{\text{para}}^2 = (A^2 + B^2 - 2m_1 n_1) + 4 \frac{\beta}{r^3} (m_1^2 - m_1 n_1 - \frac{1}{2} m_2^2) + \\ + 4 \frac{\alpha}{r^3} (n_1^2 - m_1 n_1 - \frac{1}{2} n_2^2)$$

(8)

Kasustades:

rühm	moment · 10 ⁻¹⁸	polariseeruvus · 10 ²⁴
NH ₂	+1.52	2.22
CH ₃	+0.39	2.44
F	-1.47	0.61
Cl	-1.56	2.52
Br	-1.53	3.64
J	-1.38	5.48
NO ₂	-3.97	2.76

Momentide ja polariseeruvuste kaugus bensooli tuuma tsentrumist 2,5 Å. NH₂ rühma momendi kalle 40° valentsi suunast.

saame järgmise tabeli:

rühmad		eksper. leitud	arvutatud		
			induktsioon arvestatud (Fig. II)	induktsioon arvestamata (Fig. I)	plaanne aditsioon (Thomson)
orto	NH ₂ , NH ₂	1.44	2.21	2.44	2.63
	„ CH ₃	1.58	1.58	1.71	1.74
	„ F	1.67	1.83	1.66	1.55
	„ Cl	1.77	2.02	1.71	1.54
	„ Br	1.77	2.07	1.69	1.53
	„ J	1.66	2.07	1.62	1.46
	„ NO ₂	4.25	3.99	3.67	3.47
meta	NH ₂ , NH ₂	1.79	1.78	1.81	1.52
	„ CH ₃	1.44	1.42	1.42	1.37
	„ F	2.56	2.56	2.49	2.59
	„ Cl	2.66	2.68	2.56	2.67
	„ Br	2.65	2.68	2.54	2.64
	„ J	2.52	2.59	2.41	2.51
	„ NO ₂	4.94	4.99	4.76	4.91
para	NH ₂ , NH ₂	1.56	1.36	1.38	0
	„ CH ₃	1.31	1.25	1.25	1.15
	„ F	2.74	2.87	2.81	2.99
	„ Cl	2.97	2.98	2.89	3.08
	„ Br	2.99	2.97	2.87	3.05
	„ J	2.89	2.85	2.73	2.90
	„ NO ₂	6.4	5.4	5.2	5.5

Selle tabeli kohta oleks öelda:

Arvutused orto-asendi kohta on „nalja viluks“, täielikuma ülevaate pärast läbi viidud. Siin ei ole kindlasti vaba rotatsiooni tingimus täidetud ja sellepärast ei olnud ka head kooskõla oodata, nagu meta- ja para-asendis. Juba aastate eest väitsin, et valem (Tig. I) s. o. valem (6) esimesed sulud — järgi juhuslikult head resultaadid tulenevad.

Meta-asendi halogeenaniliinid andsid omal ajal peamurdmist, sest „plaanse aditsiooniga“ saavutati ilmselt paremaid tulemusi kui rotatsiooni arvestava valemiga. Nüüd on selge, et siin tegemist oli kiuslikult eksiteele viiva juhuga — arvestades rotatsiooni ja induktsiooni on kooskõla väga rahuldav.

Ka para-asendi korral on uus arvutus resultaate parandanud. On põhjust arvata, et toodud eksperimentaalne momendi väärtus p-nitraniliini jaoks liiga kõrge on. Näit. molekuliirte meetodi järgi on leitud 5,6 ($\pm 10\%$).

Võttes arvesse, et arvutuse läbiviimiseks tehti rida väga lihtsustavaid oletusi ja siiski saadi rahuldavaid tulemusi, usun, et eelolevas mõttekäigus tõetera leidub — on saavutatud suurem ühtlus käsitluses ja parem kooskõla tulemustes.

Zur Berechnung der gegenseitigen Beeinflussung rotierender Dipolmomente.

In früheren Heften dieser Zeitschrift wurde mehrmals die gegenseitige Beeinflussung von Dipolmomenten behandelt. Am ausgeprägtesten tritt die Erscheinung als sgn. Orthoeffekt bei o-disubstituierten Benzolen in Sicht. Es zeigte sich, dass der Effekt grösstenteils durch Induktion zustande kommt und rechnerisch quantitativ erfasst werden kann (vgl. Vom Dipolorthoeffekt, „Keemia Teated“ 2, 88, 1935). Es wird daher dieselbe Betrachtungsweise auf rotierende Dipolmomente ausgedehnt.

Als Ansatz dient Gl. (1), in die die induzierten Momente (3) einzusetzen sind. Als Auflösung des Doppelintegrals ergibt sich eine Summe von Kugelfunktionen der allgemeinen Gestalt (4). Für zwei rotierende Vektoren gilt (6) für n Vektoren (7). Hier bedeuten die unbestrichenen \mathfrak{A}_μ , \mathfrak{A}_ν , die primären Momente, einmal überstrichen — deren in die Rotationsachse fallenden Komponenten und die zwei-

und dreimal überstrichenen Symbole — die gekreuzten in einer Ebene liegenden Komponenten. α_{μ} ist die Polarisierbarkeit. Dieser Ausdruck ist sehr allgemein und bedarf keiner Koordinaten. Das Quadrat des gemittelten Dipolmoments ist gleich einer Summe aus drei wesentlichen Anteilen: 1) dem Quadrat des gemittelten Dipolmoments ohne Induktionsberücksichtigung, wie es bisher üblich berechnet wurde, 2) einem Induktionsbeitrag, der von den nichtrotierenden Anteilen abhängt und 3) einem Beitrag, der nur von den planrotierenden Anteilen herrührt.

Diese Betrachtungen werden ausgewertet an Aminobenzolen, die vom Autor selbst gemessen wurden. Hierbei wird angenommen, dass die Momente und Polarisierbarkeiten $2,5\text{\AA}$ vom Benzolmittelpunkt entfernt liegen, und der Winkel zwischen Dipolmoment und Bindungsvaleanz für die NH_2 -Gruppe 40° beträgt. Die übrigen benutzten Konstanten sind der ersten Tabelle zu entnehmen. In der letzten Tabelle sind die Berechnungen gegenübergestellt. In der ersten Spalte die Gruppen, in der zweiten die beobachteten Grössen μ_{μ} , in der dritten die nach dem neuen Verfahren berechneten Momente; in der vierten Spalte die unter Rotationsberücksichtigung aber Induktionsvernachlässigung berechneten und schliesslich in der fünften Spalte die nach Thomson, plan, berechneten Momente.

In der ortho-Lage ist gegenüber (Fig. 1) eine Verschlechterung zu buchen, was Autor schon längst vorausgesehen hatte (vgl. L. T i g a n i k, Z. phys. Ch. B. 14, 135, 1931), da hier keine freie Rotation anzunehmen ist. Die Berechnung ist nur der Vollständigkeit wegen ausgeführt.

In der meta- und para-Lage ist eine deutliche Besserung eingetreten. Hieraus ist zu schliessen, dass die induktionsberücksichtigende Betrachtungsweise gerechtfertigt ist.

Tartu Ülikool,
Keemia-instituut.

4. 1. 1937.

Aatomite vahelistest võnkumistest põhjustatud dipoolmomentidest.

Adolf Parts.

Molekuli ehituse selgitamiseks kasutatakse ühe abinõuna dipoolmomendi määramisi. Vaatamata kuhjuvale materjalile sellel alal ei ole veel mingit käsitlust leidnud küsimus, kui palju muudab või mõjustab molekuli näivat dipoolmomenti molekuli moodustavate aatomite omavaheline võnkumine. Käesoleva kirjutise ülesandeks on selgitada nimetatud küsimust ühel konkreetsel näitel.

Süsinikdioksüüdi molekul omab lineaarset sümmeetrilist kuju. Süsinikuaatomi tuuma läbival sirgel asuvad võrdseil vahemail kahel pool süsinikuaatomit hapnikuaatomite tuumad. Süsiniku- ja hapnikuaatomi vahel mõjuvad jõud, mida nimetame keemilisteks. Keemilised jõud ilmnevad, niipea kui tahame häirida normaalset aatomite korraldust süsinikdioksüüdi molekulis. Seda võime teha mitmeti. Võime püüda eemaldada korraga hapnikuaatomeid üksteisest ja süsinikust, venitada molekuli. Võime painutada molekuli, s. o. tekitada 180° erinevat nurka hapniku- ja süsinikutuumasid ühendavate sirgete vahel, võime püüda nihutada süsiniku aatomit aatomituumasid ühendaval sirgel nii, et ta ühele hapnikutuumale ligineks ja teisest eemalduks, nii-öelda deformeerida kitsamas mõttes süsinikdioksüüdi molekuli.

Aatomitesse mõjuva häiriva jõu kadumisel (jõud esineb molekulide omavahelisel kokkupõrkel või samuti kokkupõrkel võõraste molekulidega või nõu seintega) püüab molekul tagasi tasakaaluseisu. Sellega tekib aatomite omavaheline võnkumine. Esimesel juhul võnguvad hapnikuaatomid sümmeetriliselt hapniku- ja süsinikuaatomi tuumasid ühendaval sirgel, kusjuures süsinikutuum on paigal (võnkumist nimeta-

take sümmeetriliseks). Kolmandal juhul liigub ka süsiniku-aatom, kuid vastassuunas mõlema hapnikuaatomi liikumisele, kuid aatomituumad püsivad sirgel (võnkumist nimetatakse asümmeetriliseks ehk deformatsioonvõnkumiseks). Teisel juhul toimub niinimetatud painutusvõnkumine nii, et muutub nurk hapniku- ja süsinikutuumasid ühendaval sirgel.

Esitatud võnkumisi nimetatakse normaalvõnkumisteks.

Võnkumissagedus on mehaanikaseaduste järgi määratud aatomite vahel esinevate jõududega ja võnkuvate aatomite massidega. Et kõigil kolmel võnkumistel ilmnevad erinevad jõud, on ka võnkumissagedused erinevad. Võnkumisenergia oleneb igal võnkumisel muidugi võnkumisamplituudist.

Kui atomaarsetes dimensioonides toimuvad perioodilised nähtused, — siia kuuluvad ju võnkumised —, siis on tuntud tõsiasi, et nad ei toimu igasuguse mõeldava amplituudiga, s. o. igasuguse energiaga. Energia väärtused, mida aatomitest koosnev süsteem võnkumisel võib omada, on piiratud. Nad on antud harmoonilise jõu puhul suurusega $(n + \frac{1}{2})h\nu$, kus h on Planck'i konstant, ν võnkumissagedus ühes sekundis ja n võib olla igasugune positiivne täisarv või 0. Vastavalt sellele, kas n võnkuvas molekulis omab väärtust 0, 1, 2 jne., räägitakse, et molekul võngub null-, esimese, teise jne. kvandiga.

Dipoolmomentide määramistest on teada ja teoreetiliselt ka arusaadav, et normaalselt omab iga keemiline side kahe erineva aatomi vahel dipoolmomenti. Ka side süsinik-hapnik omab dipoolmomenti. Vaatamata sellele ei oma süsinikdioksüüdi molekul normaalses seisus dipoolmomenti, sest kahele sidemele hapnik-süsinik ja süsinik-hapnik vastavad dipoolmomendid on vastassuunalised ja vektoriaalsel liitmisel saame süsinikdioksüüdi dipoolmomendiks nulli.

Kujutame, et molekul võngub meil sümmeetriliselt. Ei ole põhjust oletada, nagu oleks süsinik-hapnik-sidemega seotud dipoolmomendi suurus olenematu süsinik-hapniku aatomituumade kaugusest. Järelikult peab võnkumisel ka nimetatud sideme dipoolmoment muutuma. Ent niisama suur muutumine toimub sümmeetrilise võnkumise tõttu ka teise süsinik-

hapnik-sidemega ja vektoriaalne dipoolmomentide liitmine annab sümmeetriliselt võnkuva süsinikdioksüüdi molekuli dipoolmomendiks ikka väärtuse null.

Teisiti on lugu asümmeetrilise ja paindumisvõnkumistega.

Asümmeetrilise võnkumise puhul muutuvad süsinik-hapnik-sidemega seotud dipoolmomendid erinevalt. Kui ühel pool süsinikuaatomit molekuli vasakpoolne hapniku-aatom ja süsinikuaatom üksteisest kaugenevad, siis parempoolne hapniku-aatom ja süsinikuaatom lähenevad üksteisele nimetatud võnkumisel ja ümberpöörduvad. Vektoriaalsel dipoolmomentide liitmisel resulteerub dipoolmoment, mis asetseb kogu aeg aatomituumasid läbival sirgel ning mis muudab enese suurust ja suunda.

Paindumisvõnkumise puhul ei muutu oluliselt süsinik-hapniku aatomite omavahelised kaugused; seepärast võime oletada, et selle võnkumise puhul ei muutu ka süsinik-hapniku vaheline moment. Siin moodustuvad nimetatud momendid omavahel muutuva nurga. Liidame momendid vektoriaalselt, siis näeme, et projektsioonid hapnik-süsinik-hapnik sirgele tasakaaluseisus hävivad vastastikku, kuid jääb resultant perpendikulaarselt nimetatud sirgele. Ka see resultant muudab võnkumisega enese suurust ja suunda.

Nüüsi näeme, et asümmeetrilise ja paindumisvõnkumise tagajärjel omab süsinikdioksüüdi molekul muutuva dipoolmomendi. Nimetatud dipoolmoment ilmutab end ka katseiliselt. Elektromagnetiline valgusteooria näitab, et võnkuv dipool võib emiteerida teda ümbritsevasse ruumi energiat elektromagnetilise kiirguse näol, vähendades seejuures enese energia-tagavara. Samuti võib dipool absorbeerida elektromagnetilist kiirgust, kusjuures loomulikult dipooli energia vastavalt tõuseks. Aatomiliste dimensioonidega dipool saab enese energiat muuta, pidevalt üle minnes näiteks n kvandilt $n-1$ -le ja paisates energia vahe maailmaruumi. E i n s t e i n - B o h r'i sagedusseaduse järgi on dipooli poolt emiteeritava või absorbeeritava elektromagnetilise energia sagedus ν_{ea} antud vahekorraga $\nu_{ea} = E/h$, milles E on võnkuva süsteemi energia vahe enne ja pärast emiteerimist. Et meie

süsteemi energia enne emiteerimist oli $(n + \frac{1}{2})h\nu$ ja pärast $(n - 1 + \frac{1}{2})h\nu$, saame energia vaheks $h\nu$. Seda avaldist *E i n s t e i n - B o h r*'i sagedusseadusesse *E* asemele asetades leiame $\nu_{ea} = \nu$. Sõnades: dipooli omava süsteemi võnkumissagedus ja emiteeritava ehk absorbeeritava elektromagnetilise kiirguse võnkumissagedused on võrdsed, kui süsteemi kvantarv muutub võnkumisel ühe võrra.

Vastavalt tõsiasi järele, et süsinikdioksiüdi puhul on asümmeetrilise ja paindumisvõnkumise sagedused erinevad ja vastavad esinevale elektromagnetilisele kiirgusele, mille lainepikkus on spektrumi ultrapunases osas, leiame ka süsinikdioksiüdile kaks absorptsiooni- ehk emissioonijoont, mis on seotud vastava võnkumise kvantarvu muutumisega ühe võrra.

Muutlik dipool ilmutab end asümmeetrilise ja paindumisvõnkumise puhul ka süsinikdioksiüdi murdumisnäitaja olenevuses lainepikkusest. Sellest olenevusest on võimalik, nagu seda näitasid *P a r t s* ja *T u d e b e r g*¹⁾, arvutada süsinikhapniku sidemega ühenduses olevat dipoolmomenti ja dipoolmomenti muutumist asümmeetrilise võnkumise puhul.

*D e b y e*²⁾ dielektrilise polarisatsiooni teooria järgi peaks säärane muutuva dipoolmomentiga molekul polarisatsiooni mõõtmistel tekitama lisapolarisatsiooni. Et polarisatsiooni mõõtmistest määrataks aine dipoolmoment, siis peaks resulteeruma molekulile ka dipoolmoment. Lisapolariseeritavuseks arvutab *D e b y e*

$$P = \frac{N_A \mu^2}{3kT} \text{ ja moolpolarisatsiooniks } P_M = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

kus μ on dipoolmoment, N_A *A v o g a d r o* arv, k *B o l t z m a n n*'i konstant, T absoluutne temperatuur ja α molekuli polariseeruvus peale dipoolpolariseeruvust ehk niinimetatud elektron- ja aatompolariseeruvuste summa. Nagu näha, määrab lisapolarisatsiooni dipoolmomenti ruut. Muutuva

1) *A. P a r t s* ja *A. T u d e b e r g*, *Anales de la Soc. Esp. Fis. Quimica.* 31. 319 (1933).

2) *P. D e b y e* ja *H. S a c k*, *Handbuch der Radiologie* VI/2. 69—204 (1934).

dipoolmomendi puhul asendab seda aga dipoolmomendi ruudu keskmine.

Katsume arvutada süsinikdioksüüdi puhul asümmeetrilise ja paindumisvõnkumisega tekkivat keskmist dipoolmomendi ruutu. Nimetatud mõlema võnkumisega muutuvad ka tsentraalse süsinikuaatomi tuuma koordinaadid ja seepärast on otstarbekohasem vaatluse alla võtta ainult süsinikuaatomi tuuma koordinaatide muutumine³⁾). Süsinikutuuma koordinaatide kaudu saab avaldada tekkivat dipoolmomenti väga lihtsalt. Valime koordinaatide teljestiku nii, et y telg ühtiks molekuli tasakaaluseisus hapnik-süsinik-hapniku ühendusirregega, et x ja z telg oleksid omavahel ja y teljega perpendikulaarsed ja et koordinaatide algtäpp oleks süsteemi raskuskeskmes, s. o. tasakaaluseisus süsinikutuuma keskel. Paindumisvõnkumine võib toimuda nii x kui z telje suunas ja temast tekitatud dipoolmomendiks leiame süsinikutuuma nihkel ainult x telje suunas x_0 võrra avaldise

$$\mu_{\text{võnk}} = \frac{2\chi\mu_p}{d} x_0 \quad (2)$$

milles $\chi = 1 + m_c/2m_o$ ja m_c -süsiniku aatomi mass, m_o -hapniku aatomi mass, μ_p on permanentne süsinik-hapniksidemega ühenduses esinev dipoolmoment ja d tasakaalus süsinik-hapniku vaheline aatomituumade kaugus. Valemis (2) esineb faktor 2 seetõttu, et x teljele projekteerime kaks süsinik-hapnik-sidemele vastavat permanentset dipooli; $x_0\mu_p/d$ annab dipoolmomendi projektsiooni ja faktor χ on tingitud sellest, et raskuskeskme paigalejäämisega võnkumisel hapnikuaatomid nihkuvad x-telje suunas vastassihis süsinikuaatomi nihkele ja suurendavad dipoolide projektsiooni.

Täpsalt samasuguse avaldise saame ka süsinikutuuma nihkel z telje suunas.

Deformatsiooni võnkumisel (asümmeetriline võnkumine) peame silmas pidama, et dipooli pikkus l süsinik-hapniksidemes ei tarvitse ühtida aatomituumade vahelise kaugu-

3) A. P a r t s ja A. T u d e b e r g, loc. cit.

sega d. Võime siiski oletada, et dipooli pikkus muutub proportsionaalselt süsinik-hapniku vahelise kauguse muutumisega, kusjuures proportsionaalsuse koefitsient olgu tähistatud f-ga. Saame süsinikutuuma nihkel y_0 silmapilkseks dipoolmomendiks

$$\mu_{\text{võnk}} = \frac{2\chi\mu_p f}{l} y_0,$$

kus faktor 2 esineb jälle seepärast, et lõpliku dipoolmomendi leidmiseks peame liitma kaks süsinik-hapnik-sideme dipoolmomenti, faktor χ esineb seepärast, et süsiniku nihkumisega nihkuvad ka hapnikuaatomid ja $\mu_p f y_0 / l$ annab dipooli muutuse. Kui toome sisse $\varphi = k \cdot d / l$, võime ümber kirjutada

$$\mu_{\text{võnk}} = \frac{2\chi\mu_p \varphi}{d} y_0, \quad (3)$$

et saada (2) säärase valemi. Valem (2) oleks erijuhus (3)-st, kui $\varphi = 1$. Oleme jõudnud väljendada süsinikutuuma võimalikkude nihetega seotud dipoolmomendid. Et momendid on süsinikutuuma võnkumise tõttu varieeruvad ja et polarisatsiooni määrab dipoolmomendi ruudu keskmine väärtus, peame edasi asuma viimase arvutamisele. Selleks oletame jällegi, et süsinikutuuma nihkumisel esinev jõud on harmooniline. Anharmoonilisus, mis tõeliselt esineb, ei ole esimeste kvantidega võnkumisel praktiliselt märgatav. Tema kõrvalehitmisega ei tee me aga mõnd põhimõttelist viga, küll aga lihtsustuvad arvutused tunduvalt.

Viimaseid võime läbi viia kahel viisil: esiteks vaatleme süsinikutuuma liikumist klassilise mehaanika seaduste abil. Ainult võnkumisamplituud muutugu kvantnõuete kohaselt. Teiseks vaatleme süsinikutuuma liikumist lainete mehaanika seadustega.

Klassilise mehaanikaga, juba mainitud oletusel, et süsinikutuuma võnkumine toimub harmooniliselt jõu $K = -b^2 u$ (u — üldiselt nihe tasakaaluseisust) mõjul, arvutub

$$b^2 = 4\pi^2 \nu^2 m_c$$

ja potentsiaalne energia pöördetäpis (mis vastab kogu võnkumisenergiale) oleks

$$E = \frac{1}{2} b^2 u_{\text{maks}}^2 = 2\pi^2 \nu^2 m_c u_{\text{maks}}^2 = (n + \frac{1}{2}) h \nu.$$

Maksimaalne nihe süsinikutuumale süsinikdioksüüdi võnkudes kvantarvuga n oleks seega

$$u_{\text{maks}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(2n+1)h}{\nu m_c}} \quad (4)$$

ja sellele nihkele vastava dipoolmomendi saaksime juba võrrandite (2) ja (3) varal, asetades viimastesse x_0 ja y_0 asemele vastavad u väärtused (4)-st, muidugi ühes katsete suurustega võnkumissagedustele. Dipoolmoment oleks see maksimaalne, mis molekulis antud võnkumiskvantarvuga võnkudes võiks tekkida.

Lisapolarisatsiooni määrab (1) järgi keskmine ruuduline dipoolmoment. Harmoonilise võnkumise korral oleks see pool maksimaalsest dipoolmomendi ruudust $\overline{\mu^2} = \frac{1}{2} \mu_{\text{maks}}^2$, nagu kerge näidata. Kui süsiniku tuum allub ruumilisele võnkumisele, siis saab niisama lihtsalt näidata, et

$$\overline{\mu^2} = \frac{1}{2} \mu_{x \text{ maks}}^2 + \frac{1}{2} \mu_{z \text{ maks}}^2 + \frac{1}{2} \mu_{y \text{ maks}}^2$$

Asetades siia valemitest (2), (3) ja (4) ning silmas pidades, et $\nu_x = \nu_y$

$$\begin{aligned} \overline{\mu^2} = & 2 \cdot \left(\frac{2\chi\mu_p}{d} \right)^2 \frac{h}{4\pi\nu_x m_c} \left(\frac{2n_x + 1}{2} \right) + \\ & + \left(\frac{2\chi\mu_p \varphi}{d} \right)^2 \frac{h}{4\pi\nu_y m_c} \left(\frac{2n_y + 1}{2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Lainete mehaanikaga kirjutame harmooniliselt võnkuvale süsinikutuumale lainete võrrandiks

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_c}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu^2 m_c u^2) \psi = 0.$$

Nõudega, et ψ peab olema lõplik, pidev ja ühe tähendusega kõikide u -de puhul, on elimineeritud pidev E muutumine, ja esitatud nõue saab täidetav olla ainult üksikute E väärtuste jaoks, missugused on antud võrrandiga

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

Omakorda on ψ väärtused vastavatele E esitatud valemiga

$$\psi = e^{-v^2/2} H_n(v),$$

kus v on lühendus $2\pi \left(\frac{m c v}{h} \right)^{1/2} u$ ja $H_n(v)$ tähistab n -dat

Hermite'i polünoomi. Alamal järgnevad nimetatud polünoomid:

$H_0 = 1$; $H_1 = 2v$; $H_2 = 4v^2 - 2$; $H_3 = 8v^3 - 12v$;
 $H_4 = 16v^4 - 48v^2 + 12$; $H_5 = 32v^5 - 160v^3 + 120v$ jne.
 ehk üldiselt

$$H_n(v) = (2v)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2v)^{n-2} + \\ + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2v)^{n-4} - \dots$$

Born'i järgi $\psi_n \psi_n^* dv$ annab tõenäosuse aatomituuma leidmiseks v ja $v + dv$ vahemikus (ψ_n^* on konjugeeritud kompleks suurus ψ_n -le või juhul, kui ψ ei ole kompleksne, $\psi_n^* = \psi_n$). Kui korrutame tõenäosuse aatomituuma leidmiseks vahemikus v ja $v + dv$ dipoolmomendi ruuduga, mis tekib aatomi olles nimetatud vahemikus, saaksime tõenäosuse dipoolmomendi ruudu $\left(\frac{2\chi\mu_P\varphi}{d} \right) u^2 \psi_n \psi_n^* dv$ selles vahemikus ja omakorda suurus

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{2\chi\mu_P\varphi}{d} \right)^2 u^2 \psi_n \psi_n^* dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_n^* dv} \quad (6)$$

peaks andma meile keskmise dipoolmomendi ruudu $\overline{\mu^2}$ siis, kui süsinikutuum võngub kvantarvuga n . On meil ψ_n nor-

maliseeritud, s. t. valitud nii, et
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_n^* dv = 1,$$
 siis

peame kirjutama normaliseerimisfaktoriks $\frac{1}{\pi^{1/4} 2^{n/2} \sqrt{n!}}$. Lõpuks asetades (6) u v-ga võime kirjutada

$$\overline{\mu^2} = \left(\frac{2\chi\mu_p\varphi}{d} \right)^2 \frac{h}{4\pi^2 m_c \nu} \frac{1}{\pi^{1/2} 2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-v^2} H_n^2(v) dv \quad (7)$$

Võrrandis (7) esinev integraal annab integreerimisel

$$\pi^{1/2} 2^n n! \left(\frac{2n+1}{2} \right)$$

ja seetõttu lõplikult

$$\overline{\mu^2} = \left(\frac{2\chi\mu_p\varphi}{d} \right)^2 \frac{h}{4\pi^2 m_c \nu} \left(\frac{2n+1}{2} \right) \quad (8)$$

Näeme, et resultaat on sama, mis klassilise mehaanikaga. Ühtiva resultaadi klassilise mehaanikaga saaksime ka siis, kui arvutaksime keskmise ruudulise momendi süsinikdioksüüdi molekuli moodustavate aatomite ruumilisel võnkumisel. Pärast integrimist koosneks avaldis kolmest üksiku telje suunaliste momentide ruutudest ja ühtiks täiesti valemiga (5).

Arvutiste lõpptulemusena võime seega öelda, et molekulis leiduvate aatomite omavahelised võnkumised põhjustavad molekulis lisadipoolmomentide tekkimist, missugused liituvad loomulikult molekulis leiduvate permanentsetega. Võnkumisest tekkinud dipoolmomentid olenevad seejuures temperatuurist, sest võnkumisolukord muutub temperatuuriga. Seega oleneks põhimõtteliselt iga molekuli summaarne dipoolmoment temperatuurist.

Kõnealusel konkreetsel juhul, s. t. süsinikdioksüüdi molekulis ei ole permanentset dipoolmomenti ja võnkumisest tekitatud dipoolmoment oleks korraga ka summaarseks

dipoolmomendiks. Kui suur arvuliselt oleks siis dipoolmoment?

Võrrandi (5) või (8) abil arvutub paindumisvõnkumisest põhjustatud dipoolmomendiks n kvandiga võnkumise puhul katseliselt leitud võnkumissagedusega $\nu = 2,012 \cdot 10^{13}$ $\sqrt{\mu^2} = \mu = \sqrt{2n+1} \cdot 0,109 \cdot 10^{-18}$ ja analoogiliselt asümmeetrilisest võnkumisest tingitud dipoolmomendiks leitud võnkumissagedusega $\nu = 6,961 \cdot 10^{13}$ $\sqrt{\mu^2} = \mu = \sqrt{2n+1} \cdot 0,314 \cdot 10^{-18}$.

Gaasis on võnkuvaid molekule $n = 0, 1, 2$ jne. kvandiga. Asümmeetrilisel võnkumisel on kuni 200°C (maksimaalne temperatuur, millel veel on mõõdetud süsinikdioksüüdi polarisatsiooni) võnkekvangi suuruse tõttu praktiliselt kõik molekulid ergastamata. Seevastu on paindumisvõnkumisel igast 1000 molekulist.

T_{abs}	ergastamata	ergastatud ühe kvandiga	ergastatud kahe kvandiga
293	962	37	1
373	924	70	6
473	869	114	17

Kui ergastamata molekul lugeda dipoolivabaks, sest võnkumine nullpunktenergiaga ei põhjusta võnkumist füüsikalises mõttes ja sellega ei tekita ka dipoolmomenti, siis leiaksime ühe ja kahe kvandiga võnkuvate molekulide varal süsinikdioksüüdi võnkumisdipoolmomendiks:

T_{abs}	μ
293	$0,053 \cdot 10^{-18}$
373	$0,076 \cdot 10^{-18}$
473	$0,101 \cdot 10^{-18}$

Arvutatud dipoolmomendi suurus on niisugune, et langeb mõõtmismeetodi täpsuse piiridesse. (Käesolevas kirjutises on meelega jäetud kõrvale küsimus, kas praegu polarisatsiooni mõõtmiseks tarvitataivate meetoditega põhimõtteliselt on võimalik võnkumisest põhjustatud dipoolmomenti üldse avastada. Selle küsimuse juurde pöördun edaspidi.)

Nii kõiguvad Jona⁴⁾, Weigt⁵⁾, Braunmühl⁶⁾, Zahn⁷⁾, Forró⁸⁾ ja Stuart⁹⁾ mõõtmistest tuletatud dipoolmomendid gaasilise süsinikdioksüüdile $0 \cdot 10^{-18}$ kuni $0,303 \cdot 10^{-18}$. Iga üksik uurija annab küll süsinikdioksüüdile dipoolmomendi, kuid kahe uurija dipoolmomendid ei ole samad. Teiselt poolt tuleb silmas pidada asjaolu, et dipoolmomendi mõõtmine gaasilises faasis toimub võrrandi (1) abil. Nimetatud võrrandit võiksime üldiselt kirjutada

$$P_M = A + \frac{B}{T} \quad \text{ehk} \quad P_M T = AT + B. \quad (9)$$

Arvutamine toimub järgmiselt: Katseliselt dielektrilise jääva mõõtmistest arvutatakse P_M väärtused ja kujutatakse graafiliselt katsetulemuste arvutused $P_M \cdot T$ ja T diagrammis. Seejuures peaks resulteeruma võrrand (9) alusel sirge, ja selle tõusust A võib arvutada elektron- ja aatompolarisatsioonide summa ning lõigust B , mis vastab täpile $T = 0$, saaksime arvutada dipoolmomendi. Valemi kasutamisel on loomulikult eelduseks, et A ja B on temperatuurist olenemata. Võnkumisest põhjustatud dipoolmomendi karakterseks omaduseks on meil aga tema temperatuurolenevus, ja kui sellele vaatamata kasutada valemit (9), ei ole arvutatud konstantidel A ja B reaalselt füüsikalist väärtust. On selge, et dipoolmomendi, seega ka B väärtuse tõeline kasvamine temperatuuriga mõjub selles suunas, et $P_M T$ ja T graafikust loeme A suuremana ja B väiksemana kui tõeliselt.

Kokkuvõte.

1. On arvutatud dipoolmoment, mis tekib süsinikdioksüüdi molekulis painutus- ja asümmeetrilisel võnkumisel.
2. Arvutus klassiliselt ja lainetemhaaniliselt annab dipoolmomendiks ühe ja sama resultaadi.
3. Võnkumisest põhjustatud dipoolmoment on temperatuurist ja seda asjaolu peab mõõteresultaatide interpreteerimisel tähele panema.

4) M. Jona, Physikal. Ztschr. 20. 15 (1919).

5) H. Weigt, Physikal. Ztschr. 22. 643 (1921).

6) H. J. Braunmühl, Physikal. Ztschr. 28. 141 (1927).

7) C. T. Zahn, Phys. Review 27. 455 (1926).

8) M. Forró, Ztschr. f. Physik 47. 430 (1927).

9) H. A. Stuart, Ztschr. f. Physik 47. 457 (1927).

Dipole Moments Caused by the Inter-Atomic Vibrations.

1. *The dipole moment caused by assymetric and bending vibrations in the molecule of carbon dioxide has been calculated.*
2. *The calculation by means of classic and wave mechanical assumptions yields exactly the same result.*
3. *The dipole moment caused by inter-atomic vibrations depends upon temperature. This fact must be taken into consideration in the interpretation of experimental measurements.*

Tartu Ülikool.

Füüsikalise keemia laboratoorium.

Detsember 1935.

Väiksemaid teateid keemia alalt.

„Uute analüütiliste reaktsioonide ja reaktiivide rahvusvahelise komisjoni” teadaanne.

The Classification of qualitative analytical Reactions.

The Committee appointed by the International Union of Chemistry, for the study of new analytical reagents, which is making a critical examination of existing data in the sensitivity (limit of identification) and selectivity of tests of identity, at its meeting in Paris, May 1937, has decided to differentiate between specific and selective reactions (and reagents) and recommends this convention for general use. Reactions (and reagents), which under the experimental conditions employed are indicative of one substance (or ion) only, are designated as specific, whilst those reactions (and reagents) which are characteristic of a comparatively small number of substances are classified as selective. From this it follows that it is permissible to describe reactions (or reagents) as having varying degrees of selectivity; on the other hand a reaction (or reagent) can be only specific or not specific.

W. Böttger (Leipzig), *F. Feigl* (Vienna), *A. S. Komarowsky* (Odessa), *C. J. van Nieuwenburg* (Delft), *N. Strafford* (Manchester).

„Neon”-torudest.

Ka meil Eestis võib juba kohati näha reklaami otstarbeil tarvituina nn. „neon”-torusid. Vastupidiselt oma nimetusele ei sisalda nad aga sugugi alati neoni. Tarvitatakse veel mitmesuguseid muid vääriskaase, mis annavad ka eri värvusi. Neon annab punase värvuse. Argon ühes elavhõbeda-aurudega annab sinise valguse. Siine valgus kollasest klaasist torudes näib rohelisena. Peaaegu valge valguse saame heeliumiga; on toru kollane, paistab valgus kullakarvalisena.

Torude valmistamisel peanõudeks on materjali ja gaaside puhutus. Elektroodid tehakse saladuses hoitava koostisega sulamist, mis ei lagune ega tolmu. Vool on kõrgepingeline, saavutatud eriliste transformaatorite ja vooluregulaatorite kaudu. Alumiiniumist reflektorid on parimad; kroomitud pind ei ole nii hea. A. L.

Koondatud soojus.

Vett võib hoida aurumisest mitte üle 375° ja sedagi vaid väga suure rõhu all. Difenüül, mida kasustatakse vee asemel kõrgete temperatuuride puhul, ei luba minna palju üle 480°. Hiljuti on aga leiutatud anorgaaniline vedelik, nn. „NS-vedelik”, mille temperatuuri ilma auruks muutmata võib tõsta kuni 800°-ni ja koguni üle selle, kui leiduks vaid küllalt vastupidav ehitusmaterjal. NS-vedelik on patentitud segu ühe- ja kolmevalentsete metallide sooladest (1 mool NaCl + 1 mool AlCl₃). Segu tardub pehmeks massiks ~150° juures ja püsib pehmena ka palju madalamal temperatuuril. Suure soojusmahu tõttu on ta kohane aine tarvitamiseks soojusakumulaatorites mõnel puhul kasutult kaotsimineva soojuse tagavaraks kogumisel. Võib ka kõrge temperatuuri saamiseks mitte enam tingimata otse leegiga kütta, vaid soojust kuuma NS-vedelikuga eemalt juurde tuua.

A. L.

Niklileide Soomes.

Soomes, Nivala kihelkonnas on leitud niklikihte. Nikkel asub paiguti õige pinna ligidal, ainult 5—6 meetrilises sügavuses. Seni on Nivalas leitud juba kolmes kohas ja otsinguid on veel käimas. On tõenäone, et kehvast kihelkonnast saab õitsev tööstuspiirkond.

L. T.

Omapärane viskoossuse muutus. Suurem osa viskoosseid vedelike segamise tagajärjel oma viskoossust ei muuda. On teada siiski rida kõrge sisehõõrumisega segusid, mis segamise tagajärjel märksa vedelamaks muutuvad; pisut aega seistes muutub nende viskoossus endiseks. Neid aineid nimetatakse tiksotroopseteks. Hiljuti avastati tiksotroopsusele vastupidine efekt. Glütseriini, tärklise ja vee segu, mis on kaunis vedel, omandab segades võisarnase konsistentsi. Seistes muutub segu jälle vedelaks. (Chem. Weekblad 1936, köide 33, lhk. 45.)

Hg-termomeetrid —60° kasustatavad. Saksa Physikalisch-Technische Reichsanstalt'i uurimuste põhjal saab termomeetrites kasustada eutektilist segu koostisega 91,5% elavhõbedat ja 8,5% talliumi. See suland omab veel —60° juures samu termomeetrilisi parameetreid, mis seni puhast elavhõbedat iseloomustasid. (Chem. Ztg. 1937, lhk. 152).

Igaaastane tööstusline proovimobilisatsioon USA's. P. A. Ühendriikide sõjaministeerium kontrollis 20 000 vabrikut ja valis nendest 12 000, mis peavad sõjapuhkemisel otsekohe sõjavarustust valmistama hakkama. Et olla alati valmis, korraldatakse tööstusele igal aastal sellane „produktiooni proovi-mobilisatsioon”.

Uus fosfori oksüüd arvatava koostisega PO₃ või P₂O₆ valmistati Königsbergi ülikoolis. Ta on harilikul temperatuuril sinakas ja kaunis püsiv, kõrgemal temp. lagunev. (Naturwissenschaften, köide 24, lhk. 651).

Schering-Kahlbaum A.-G.

Berlin.

Suuremas puhtuses
reaktiivid, laboratooriumi ja
teaduslikud preparaadid.



Optische Werke C. Reichert

Wien XVII.

Mikroskoobid, nende osad ja
lisaaparaadid.



Esindaja G. Berg

Tartu, Tiigi t. 56. Telef. 10-31.