

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *

Ж. Ж. Трилля, Париж

В этой статье мы предполагаем рассмотреть исследования органических соединений, производимые с помощью рентгеновых лучей, и показать достаточно подробно, какие теоретические и практические выводы можно сделать на основе этого изучения в области, которая до сих пор оставалась закрытой для спектрографических исследований рентгеновыми лучами.

Здесь мы не будем касаться всего того, что не относится непосредственно к определению кристаллической структуры органических веществ за исключением тех случаев, когда такое рассмотрение будет находиться в прямом отношении с нашей непосредственной задачей. Мы будем рассматривать лишь соотношения физико-химического порядка, как-то: определения длины молекул, явления ориентации, изучение поверхностных реакций, аналитические приложения, изучение явлений смазывания и т. д.

ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Расположение молекул и их ориентация тесно связаны с явлениями капиллярности. Изучение некоторых тонких пленок, — таких, как мыльные пузыри, показало, что эти пленки построены из серии листочков равной толщины и что поверхностное натяжение пленки зависит от этой слоистой структуры. Существует также большое число веществ,

* Глава из книги J. J. Trillat, Les applications des Rayons X.

обладающих такой пластинчатой структурой и в твердом и в вязком состоянии. Достаточно для примера упомянуть, что жирные кислоты, будучи расплавлены на стекле, ориентируются так, что их молекулы располагаются между прямолинейными равноотстоящими плоскостями, образуя настоящую слоистую структуру.

Так как изучение значительного числа органических соединений при помощи рентгеновых лучей непосредственно связано с наличием такого слоистого состояния, не бесполезно дать краткий обзор работ, посвященных этому вопросу; существует кроме того ряд проблем более важных, связанных с изучением поверхностных слоев тонких пленок, как-то: явления капиллярности; явления, так называемые контактные, благодаря которым происходит очень большое число химических реакций; явления трения, смазки и т. д.

Состояние поверхностных слоев, обуславливающее необычайное число фактов, является во многих случаях более важным для изучения, чем внутренняя структура тел.

Мы уже упоминали о мыльных пленках; Ж. Перрену удалось показать, что в известных условиях эти пленки составлены наложением друг на друга листочков, аналогичных листочкам бумаги одинаковой толщины, скользящих один по другому. С другой стороны, Лэнгмюр,² изучая такие слои жирных кислот на поверхности воды, высказал предположение, что молекулы, расположенные на поверхности воды в момент максимального натяжения имеют вытянутую форму и всегда располагаются на поверхности соответственно сродству воды к гидроксильной группе. Такие состояния своеобразной поляризации для твердых тел характеризуются появлением поверхности, способной смачиваться водой, и поверхности внешней, не удерживающей жидкость (Дево).³ Во всех этих тонких пленках молекулы располагаются бок о бок, образуя листочек твердый в одном направлении, в то время как присутствие плоскости CH_3 вызывает образование слоев, скользящих один по другому, создавая тем самым свойства своеобразного течения, в направлении, перпендикулярном к указанному выше.

Изучение кристаллических форм с помощью рентгеновых лучей показывает, что своеобразное расположение молекул таких тонких поверхностных пленок обнаруживается как у веществ, находящихся в состоянии промежуточном между жидким и твердым, так и у твердых кристаллов. Такое расположение является характерным для очень большого числа веществ.

Опыт показал, что эти вещества, особенно когда они обнаруживают пластинчатую структуру, обладают сетчатыми плоскостями, способными отражать рентгеновы лучи так же, как и правильно образованные кристаллы.

Для веществ, которые не имеют кристаллического состояния, нужно искать происхождение этих сетчатых плоскостей в образовании цепочек из длинных молекул, как это имеет место для некоторых жидких кристаллов. Располагаясь параллельно друг другу, молекулы становятся так, что их концы образуют систему равноотстоящих плоскостей; так как эти концы обладают более значительной способностью рассеяния рентгеновых лучей, чем остальная часть молекулы, то плоскости, по которым эти концы располагаются, образуют сетчатую систему, способную отражать рентгеновы лучи.

У других веществ, которые, не обладая подлинно кристаллической структурой, обнаруживают тем не менее некоторые признаки кристаллического строения, появление отражающих плоскостей происходит вследствие преимущественного расположения микрочристаллов, вызванного внешним влиянием, как например плавление на ориентирующей подставке, давление и т. д. В этом случае молекулы не располагаются свободно, но образуют как бы кристаллическую решетку. Можно представить себе, что большое число маленьких призматических кристаллов с параллельными основаниями, расположенных рядом друг к другу и слой на слой, вызывает появление равноотстоящих плоскостей, в которых находятся концы молекул. Вещества, таким образом ориентированные, также обладают пластинчатой или слоистой структурой, которая может быть выявлена и оптическим способом.

Таким образом благодаря этому явлению, к обширному классу веществ, не обладающих настоящим кристаллическим строением, оказалось возможным применить методы рентгеновского анализа, и изучение этих веществ было произведено с таким же удобством, как и изучение правильно образованных кристаллов вроде каменной соли и слюды.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ

Первая серия исследований в этом направлении была произведена в 1928 г. Мюллером и Ширером над жирными кислотами гомологических рядов от C_{20} до C_{22} . Исследования были недавно продолжены вплоть до кислот с двумя S -атомами.

Техника исследования была такова: небольшое количество расплавленного вещества наносилось на стеклянную пластинку так, чтобы получались полоски в 2-3 мм шириной, 1 см длиной и от 0,1 до 0,2 мм толщиной. Повидимому в этих условиях испытуемое вещество располагается в слое, параллельные поверхности стекла и способные производить, достаточно интенсивное отражение рентгеновых лучей.¹

Для доказательства этого был применен метод вращающегося кристалла.

Монохроматические лучи падают на стеклянную пластинку, покрытую исследуемым веществом, которая медленно вращается вокруг вертикальной оси; как только угол, образованный падающим лучом с поверхностью исследуемого вещества, соответствует длине употребляемых волн, — происходит отражение рентгеновых лучей, которые, падая на фотографическую пластинку, помещенную сзади, оказывают на нее известное действие.

Отражение происходит также при углах, отвечающих двойному, тройному и т. д. значению длины волн, согласно хорошо известному закону

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Кристаллические пленки, будучи ориентированы параллельно поверхности стекла, действуют как единый кристалл

и дают серию линий, характерных для данного вещества. На полученных таким образом фотографиях можно видеть (рис. 1) группу хорошо выраженных линий, симметричных по отношению к центральному пятну. Важно отметить, что взаимное расположение этих линий меняется с веществом. Оно уменьшается с возрастанием числа CH_2 , что соответствует увеличению расстояний между сетками. На фотографии можно видеть линии, относящиеся к 10-му порядку отражения.

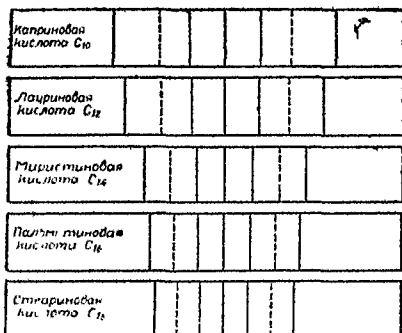


Рис. 1.

Кроме этих интенсивных линий, происходящих от отражения на плоскостях наибольшей плотности, существуют другие, которые располагаются между предыдущими и происходят от плоскостей, разделенных меньшими расстояниями; положение этих линий по-

стоянно для одной и той же серии веществ.

Расчет больших расстояний между сетками показывает, что их увеличение с числом CH_2 постоянно (рис. 2): для насыщенных жирных кислот $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ ока-

залось равным одно-

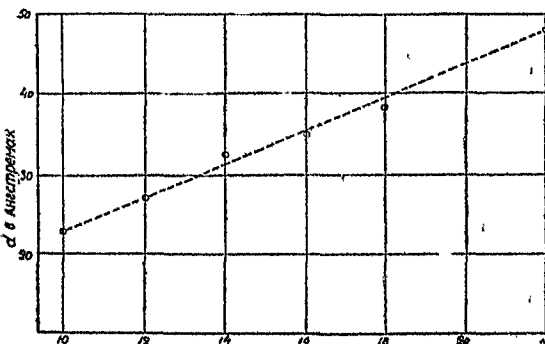


Рис. 2.

му ангстрему. Таким образом прибавление каждой группы CH_2 проявляет свое влияние в постоянном и измеримом удлинении молекулы.

Другая серия опытов была произведена с насыщенными жирными кислотами, с насыщенными углеводоро-

дами, эфирами, кетонами, алкоголями и множеством других веществ с длинной цепью. Для всех перечисленных веществ оказалось, что увеличение числа CH_2 сопровождается правильным изменением расстояния между сетками.

Таким образом можно выставить теперь еще один основной закон, справедливый для всех веществ подобного типа.

„Длина углеродных цепей, углеводов одного и того же гомологического ряда и следовательно расстояния сетчатых плоскостей, образуемых этими соединениями, правильно возрастает с числом атомов углерода“.

Исследуем теперь глубже эти явления, чтобы показать, что дает спектрографическое изучение таких тел для физики и химии. Рассмотрим сперва физическую сторону вопроса, затем химическую.

ФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ

Исследование соединений с длинной цепью с помощью рентгеновых лучей могут дать новые сведения относительно ориентации молекул и различных факторов, ее определяющих.

Возьмем например пальмитиновую кислоту, нанесем на стеклянную пластинку и снимем спектрограмму по методу вращающегося металла, изложенному выше.

При этом можно наблюдать следующее:

1. Влажное состояние поверхности пластинки мешает ориентации молекул. М. Дево удалось показать другим методом, что прилипание жирных веществ к стеклу происходит только в условиях непосредственного контакта и что даже одномолекулярный слой воды между стеклом и веществом может помешать ему прилипнуть.

Нагревание, которое позволяет совсем высушить пластинку, способствует прилипанию и следовательно ориентации. Автору удалось это подтвердить экспериментально. Вероятно это явление находится в связи с появлением у жирных веществ двух поверхностей — смачиваемой и не смачиваемой.

2. Если резко охладить препарат или если нанести кислоту на холодную пластинку, слои не будут иметь времени для образования благодаря слишком большой скорости кристаллизации; молекулы будут фиксироваться в тех положениях, в которых они достигли стекла. Но тот же тонкий слой, нагретый и медленно охлажденный, дает хороший спектр ориентации.

3. Кислотные или основные свойства поверхности. Стекло — щелочной силикат, и жирная кислота смачивает его достаточно хорошо. Интересно проследить, будут ли явления повторяться в случае кислотной поверхности, как например у кварца. Опыт показывает, что в этом случае жирная кислота плохо смачивает поверхность и собирается в шарики благодаря увеличению поверхностного натяжения. Группы COOH , вместо того чтобы притягиваться, в известной мере отталкиваются от поверхности, и получаемый спектр характеризует эту дезорганизацию. Таким образом химическое действие либо благоприятствует, либо мешает ориентации молекул.

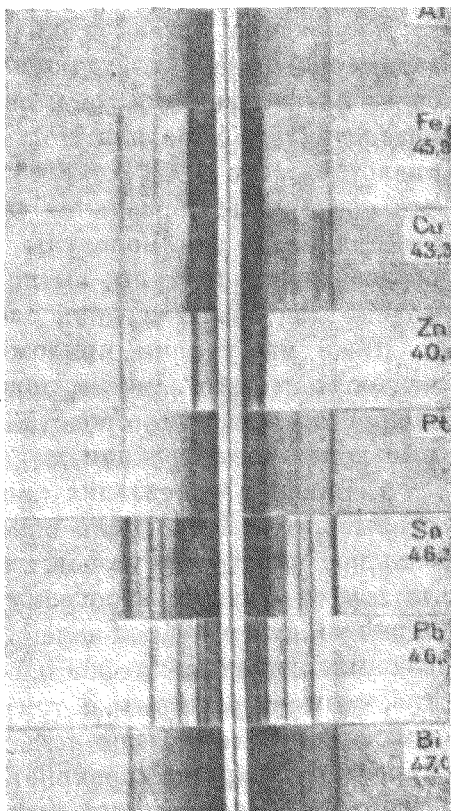


Рис. 3.

4. Если это явление действительно имеет место, можно рассчитывать обнаружить его также в случае жирных кислот на поверхности металлов (Трилля, loc. cit.).

В этом случае часто наблюдается спектр сложного вида,

при изучении которого можно обнаружить, кроме обычного спектра жирной кислоты, еще один спектр, очевидно от ориентированных молекул соли, образующийся при соприкосновении кислоты с пластинкой (рис. 3). Этот последний часто бывает очень интенсивен и характеризует испытуемое вещество.

Для разных металлов он различен. Так, спектр образовавшегося мыла, достаточно интенсивный для Pb и Sb, еще более интенсивен для Sn и очень ярк для Bi, Fe, Cu. Его интенсивность мала для Mo и Ni, которые слабо разъедаются кислотой, а Au и Pt совсем не образуют спектров мыла. Эти спектры не образуются также для Al. Al удерживает в соединении три молекулы кислоты, и это препятствует образованию молекулы, вытянутой в одну линию, что необходимо для возникновения слоев.

Ниже мы увидим приложения этого явления; прежде чем оставить его, заметим однако, что этим способом можно попробовать изучать сродство металла к кислоте и некоторые контактные реакции.

5. Наконец ориентация кислот на воде также дает интересные результаты. Если поместить на нагретую воду небольшое количество пальмитиновой кислоты, оставить охладиться, и снять спектрограмму методом Лауэ, получается серия концентрических колец, соответствующих расстояниям главных сетчатых плоскостей кислоты, т. е. 36 Å. Напротив, если оперировать с тем же самым веществом тонко распыленным, получают только кольца большого диаметра, характеризующие микрокристаллы.

Чтобы объяснить этот результат, приходится допустить, что в контакте с водой первые ряды молекул ориентируются, причем все молекулы располагаются параллельно друг другу. Эти явления ориентации имеют место для большого количества веществ; они же, как предполагает Лэнгмюр, лежат в основе явлений катализа.

6. В заключение заметим, что изучение распределения интенсивностей по различным порядкам спектров (Ширер, в Трилля⁵) указывает на одно важное обстоятельство. Элементарные листочки соединений, молекула которых

оканчивается химически активной группой (жирные кислоты, спирты, глициды и т. д.), бимолекулярны, причем две молекулы повернуты друг к другу „спи-нами“. Листочки мо- номолекулярны, если на конце молеку- лы нет такой ак- тивной группы (угле- водороды, некоторые кетоны); один взгляд на полученные спек- тры позволяет ска- зать, к какому клас- су относится изучае- мый продукт (рис. 4).

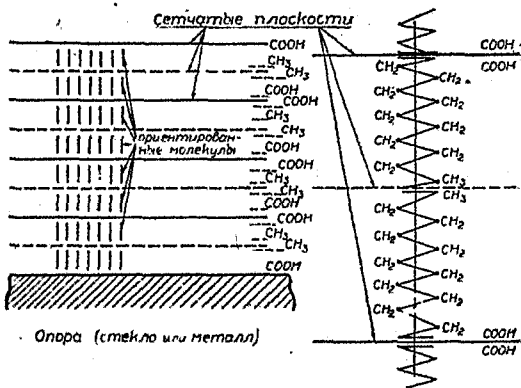


Рис. 4.

Мы увидим также далее приложение изучения распре- деления интенсивностей в спектре к определению распо- ложения кетона C=O в углеродной цепи (Ширер).

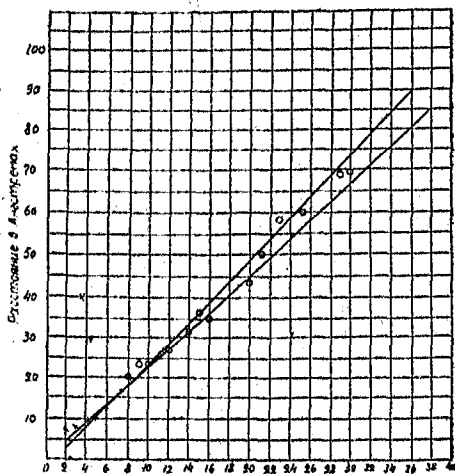


Рис. 5.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Перейдем теперь к химической стороне вопроса.

Жи р н ы е к и с л о т ы. Спектрографическим методом был изучен полный ряд жирных кислот с четным числом атомов С. Именно из этого изучения выведен закон, высказанный нами вначале. Пополняя этот ряд изучением насыщенных кислот с нечетным числом атомов С, автор нашел,

что они не располагаются на одной прямой с четными кислотами (рис. 5). Некоторое различие в свойствах четных и не-

четных кислот уже было подмечено химиками: в самом деле, кислоты четные часто встречаются в природе и легко приготавливаются, кислоты нечетные встречаются реже; в молекулярных объемах и точках плавления также наблюдаются чередования (Гарнер, Мадден, Рощбрук ⁷).

Следующая таблица дает некоторые из полученных результатов:

Кислоты	Число атомов С	Расстояние между сетками
Каприловая	8	19,3
Нониловая	9	22,9
Каприновая	10	23,3
Лауриновая	12	27,2
Миристиновая	14	31,1
Пентадекановая	15	36,1
Пальмитиновая	16	35,1
Датуровая	17	41,4
Стеариновая	18	30,1
Бегеновая	22	47,9
Арахидовая	23	55,0
Неоцериновая	25	63,0
Церотиновая	27	65,5
Мелиссиновая	31	73,5
Лакцероновая	32	74,0

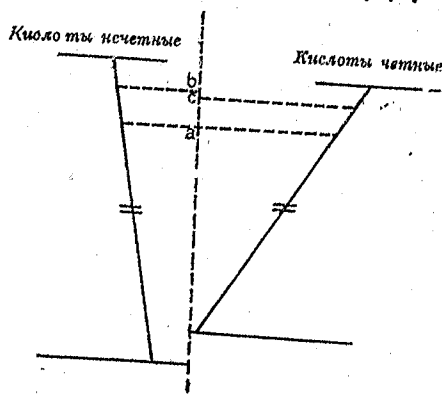


Рис. 6.

Итак в каждом ряде четном и нечетном возрастание расстояний между сетками с увеличением числа атомов С постоянно, но это возрастание неодинаково в обоих рядах. Этот результат можно объяснить или принимая во внимание способ расположения атомов С в этих двух рядах,

или скорее различный наклон молекул между слоями (рис. 6). Аналогичное явление имеет место у насыщенных кислот: здесь кислоты четные и нечетные также не располагаются на одной прямой.

Мыла. Мы видели выше, что жирные кислоты способны соединяться с металлами, давая хорошие дифракционные спектры. Очень легкая коррозия, которая получается в результате, — слабая, потому что взаимодействуют очень малые количества вещества, — представляет соль металла, например пальмитат свинца, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$ укореняются в металл, и молекулы, получив твердую базу, ориентируются параллельно, группируя свои концы в равноотстоящих плоскостях.

Возьмем какой-либо металл, например Pb, и исследуем его разъедание насыщенными кислотами. Прежде всего обнаруживается один интересный факт: жирные кислоты, жидкие при обыкновенных температурах, могут быть изучаемы на стекле только с помощью сложных приспособлений (камера низких температур Гиббса, loc. cit.¹⁵); эти же кислоты при простом нанесении на свинцовую пластинку дают очень интенсивные спектры, которые представляют естественное продолжение спектров мыл твердых кислот. (Этим приемом можно в настоящее время дойти до самого начала ряда и даже изучить уксусную кислоту.)

Мы изучили таким приемом все жирные кислоты, начиная от первых членов ряда и кончая кислотой C_{32} . На сним-

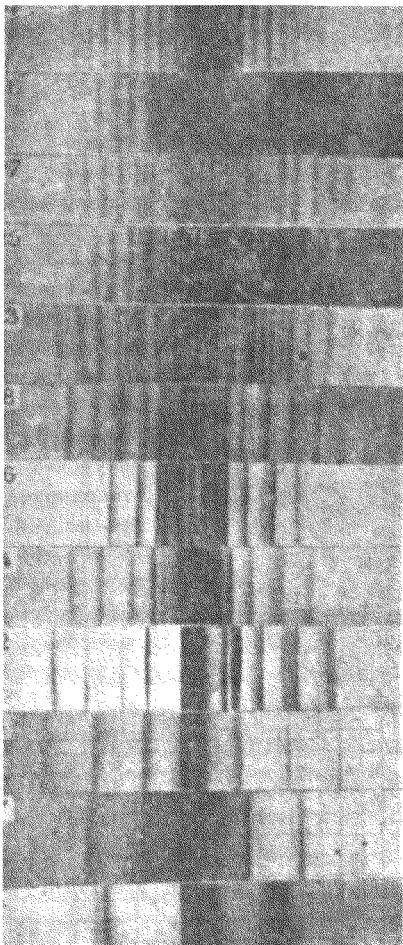


Рис. 7.

ках (рис. 7) отчетливо видно сближение характеристических линий. В случае далеких членов ряда при экспозиции в $\frac{3}{4}$ часа можно получить отражения 10—12 порядка (лучи K_{α} и K_{β} Cu).

Мыла	Число атомов С	Расстояния между плоскостями в Å
(свинцовая соль уксусной кислоты	2	12,6
" " масляной	4	14,3
" " валерианов.	5	14,3
" " капроновой	6	20,0
" " гептиловой	7	23,6
" " каприловой	8	25,4
" " пеларгоновой	9	28,2
" " каприновой	10	30,6
" " лауриновой	12	35,8
" " миристинов.	14	41,2
" " пальмитин.	16	46,3
" " датуровой	17	51,0
" " стеариновой	18	51,3
" " арахидиновой	23	65,0
" " неоцеротин.	25	71,6
" " церотиновой	27	76,5
" " мелиссиновой	31	86,0
" " лауриновой	32	92,0

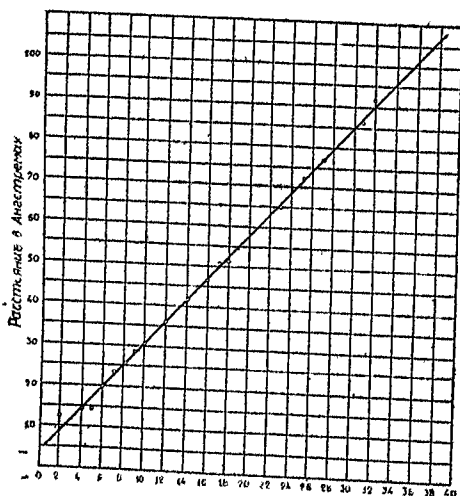


Рис. 8.

Полученные точки очень хорошо ложатся на одной прямой; на каждый добавляемый С-атом происходит увеличение расстояний между плоскостями $1,3 \text{ \AA}$ (рис. 8).

Получается только одна прямая, независимо от того, были ли кислоты четными или нечетными; результат этот объясняется тем, что свинец соединяется с двумя молекулами кислоты, образуя соль. Кроме того рас-

стояния между сетчатыми плоскостями оказываются несколько большими, по сравнению с теми, которые получаются для кислоты на стекле. Повидимому, атом свинца располагается между двумя молекулами и их раздвигает.

Между прочим заметим, что расстояния между сетчатыми плоскостями, которые получаются в этих случаях, значительно больше тех, которые когда-либо были измерены спектрографически: например, постоянная решетка слюды, которая обладает самой большой постоянной решеткой среди минеральных кристаллов,—10,1 Å; наибольшее

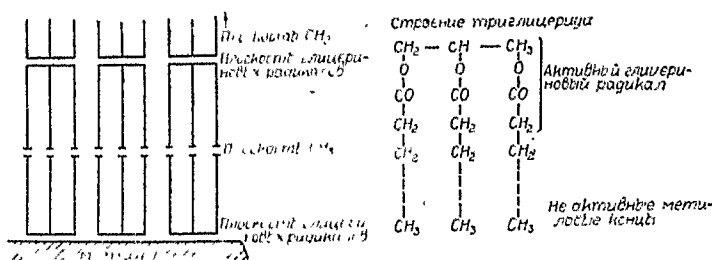


Рис. 9.

значение, полученное Мюллером и Ширером,—54 Å; здесь же расстояние между сетчатыми плоскостями достигает 92 Å. Такие дифракционные решетки были использованы для изучения рентгеновых лучей большой длины волны чисто спектрографическими методами и позволили совсем недавно сомкнуть между собой области крайней ультрафиолетовой и рентгеновой части спектра (Довийе⁸).

Глицериды. Остановимся еще на жирах или глицериды. Их спектры тоже характерны и выявляют тот же закон возрастания. Молекулу жира в грубых чертах можно рассматривать как род „вешалки“ с тремя длинными крюками (рис. 9). Такие „вешалки“, поставленные друг на друга и сложенные спинками попарно, образуют бимолекулярные слои.

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ

Все эти результаты позволяют указать общий принцип построения молекул веществ с длинной цепью. Эти моле-

кулы строятся путем последовательного присоединения группы CN_2 . Это присоединение, согласно некоторым авторам, идет по ломаной линии, зигзагами; по мнению других авторов — по прямой линии. Ориентация происходит благодаря присутствию активной группы на конце молекулы: группы кислотной, алкогольной, глицеринового радикала и пр. Молекулы, расположенные вначале как попало, становятся нормально или наклонно на их подставке, оставаясь параллельными между собой, и образуют таким образом серию листочков. Плавление вещества или легкое давление на его поверхность способствует улучшению такой структуры; таким образом можно искусственно получить настоящие кристаллы из веществ по внешнему виду вполне аморфных, как жиры, сало, масло, лецитин.

Исследованиями последнего времени удалось совершенно точно установить положение и форму углеродных цепей путем полного изучения хорошо построенных кристаллов жирных кислот и углеводов (Марк, Мейер, Брилли, Уайков, Мюллер⁹).

Полученные результаты повлекли за собой целый ряд следствий, некоторые из которых оказались достаточно неожиданными. Однако оставим здесь область молекулярной физики, чтобы перейти к рассмотрению различных приложений рентгено-спектрографии органических веществ с длинной молекулой.

Аналитические приложения

Первое приложение спектрографии с помощью рентгеновых лучей, представляющее достаточно большой интерес, — это анализ.

Если подумать о трудностях и времени, которое требует химический анализ органических веществ при всей его неточности, нельзя не прийти к мысли о том, что именно здесь рентгенографический метод мог бы иметь многочисленные практические приложения.

Мы уже видели, как в определенном гомологическом ряду оказалось возможным определить число атомов угле-

рода одного из соединений этого ряда, рассчитывая расстояния между сетками по положению линий на рентгенограмме. При этом, однако, следует соблюдать некоторую осторожность, так как на спектры может оказать влияние способ приготовления ориентированных слоев (см. далее изоморфизм). Тем не менее, с небольшими предосторожностями, этим методом можно в течение нескольких минут определить число атомов углерода данной цепи: мы при-



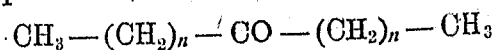
Рис. 10.

Рис. 11.

ложили этот метод к датуровой кислоте, формула которой много раз дискутировалась и которая оказалась насыщенной кислотой с C_{17} ; исследование было произведено с помощью спектрограмм этого вещества сначала на стеклянной пластинке, затем на свинцовой (Трилла, ¹⁰ рис. 10 и 11).

а) Определение положения кетонной или эфирной группы в цепи

Замечательное приложение спектрографического метода дали Ширер и Севиль. ⁵ Изучая распределения интенсивностей в спектрах различных порядков кетонов формы $CH_3(CH_2)_n - CO - (CH_2)_n - CH_3$, они заметили, что элементарные листочки мономолекулярны (нет активных групп на концах). Далее, в зависимости от положения групп в цепи, некоторые порядки оказывались ослабленными или вовсе исчезали: так, если группа CO расположена посредине симметричной цепи кетона



— исчезают четные порядки; если же группа CO занимает положение, определяемое отношением:

расстояние между группой CO и концом молекулы,
длина молекулы

то некоторые порядки были усилены, другие ослаблены таким образом, что первый же взгляд на спектры позволял тотчас же определить положение группы CO (рис. 12 и 13).

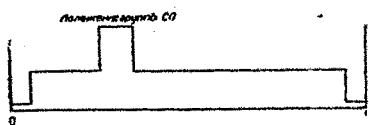


Рис. 12.

Подобного же рода расследование может быть произведено над эфирами с формулой $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$.

Эти два интересных примера характеризуют важность метода, который позволяет из чисто физических соображений быстро определить положение химических групп в цепи в тех случаях, где химические методы слишком длинны и сомнительны. Полная теория этих явлений дана частью Севилем и Ширером,¹¹ частью де Бройлем и Трилля.^{12,5}

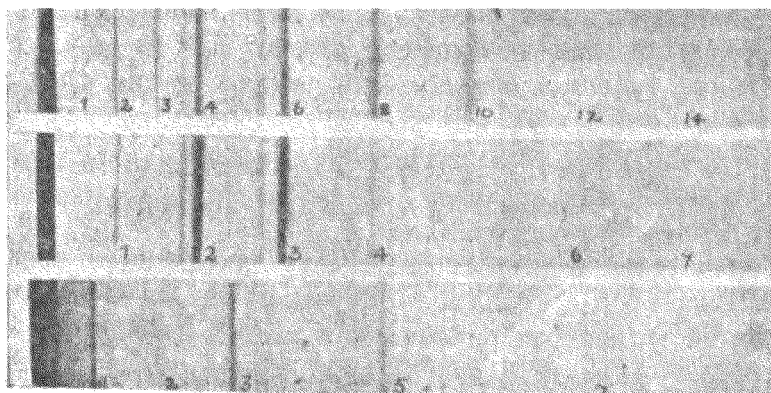


Рис. 13.

в) Анализ смесей

Можно думать а priori, что спектрографический метод может оказать большие услуги в таком деликатном вопросе, как изучение смесей веществ, близких по своему составу. Здесь в очень большом количестве случаев явления изоморфизма искажают результаты и не позволяют получить ничего кроме сомнительных цифр. Все же возможно, принимая

некоторые предосторожности, вывести правильные заключения, если оперировать в строго определенных условиях. Так, для случая смеси триглицеридов нам удалось получить спектры с очень отчетливо разделенными линиями трилаурина, трипальмитина и тристеарина (Трилля, *Ann. de Phys.*, loc. cit. и *C. R. Acad. Sc.* ¹⁰). Также и в случае смеси стеариновой и пальмитиновой кислот удалось получить линии отличные от линий датуровой кислоты с C_{17} (рис. 10 и 11). Однако эти методы пока лишь качественные и не позволяют открывать малых количеств.

Явления изоморфизма

При получении всех вышеупомянутых результатов предполагалось само собой очевидным, что определенное органическое соединение с длинной цепью, исследуемое по методу вращающегося кристалла, дает всегда один и тот же спектр. Однако это утверждение верно только в известных границах. Пайпер, Малкини Остин, де Бер, Кларк и Тибо ¹³ показали, что одно и то же вещество может давать два или даже три ряда характеристических линий, относящихся к двум или даже трем различным расстояниям между сетчатыми плоскостями, в зависимости от метода приготовления образца (плавлением, давлением или испарением растворителя), в зависимости от температуры, а также и в зависимости от чистоты продукта. Так, для пальмитиновой кислоты, кроме обычных расстояний 35,6 Å, можно обнаружить еще расстояния 41 Å и 39,08 Å; для стеариновой кислоты — 39,9, 43,9 и 46,6 Å. Нормальные парафиновые углеводороды также дают в зависимости от температуры две различные постоянные решетки.

Эти результаты показывают, что некоторые соединения могут кристаллизоваться в нескольких формах; каждая из этих форм устойчива при вполне определенных внешних условиях, которые трудно точно установить. Вероятно различные формы получаются благодаря различному наклону молекул по отношению к нормали листочков.

Исследования смесей жирных кислот (стеариновая кислота, пальмитиновая кислота), произведенные Пайпером и автором (Трилля) показали, что высшая кислота заставляет низшую располагаться в той решетке, в которой расположены ее собственные молекулы; так, за исключением очень большого содержания пальмитиновой кислоты, в ее смеси со стеариновой кислотой, наблюдается спектр, соответствующий расстояниям близким или несколько меньшим расстояниям сетчатых плоскостей стеариновой кислоты. Напротив, в смеси кислот с достаточно различным числом атомов С, например в случае смеси лауриновой или миристиновой кислоты со стеариновой, наблюдаются спектры каждой из кислот. Здесь налицо то же самое явление как и в парафинах, изученных Кларком: расстояния между плоскостями изменяются в зависимости от скорости кристаллизации — чем больше время, даваемое молекулам для ориентации, тем большими делаются эти расстояния.

Следует отметить один замечательный факт: такой продукт, как парафин, содержащий до 18 углеводов с различными длинами цепей, образует равноотстоящие друг от друга слои и дает спектр как бы одного вещества. В этом направлении необходимы, очевидно, дополнительные исследования.

Таким образом перед нами стоит еще большое число проблем, которые требуют объяснения. Изучение соединений с длинной цепью, повидимому, не так просто, как это кажется с первого взгляда. Измерения расстояний между сетчатыми плоскостями этих тел, если их употреблять как средство идентификации, должны быть произведены с большой тщательностью; тем не менее следует заметить, что „нормальные“ расстояния между сетчатыми плоскостями, т. е. те, о которых шла речь в предыдущих параграфах и которые наиболее часто получаются при исследованиях, получаются всегда, когда препараты жирных кислот приготовлены плавлением. Применяя этот метод, автор наблюдал в течение многих сотен опытов всегда только одну группу сетчатых расстояний — тех самых, которые следуют вышевыказанным законам. Кроме того способ разъедания метал-

лических пластинок жирными кислотами позволяет как будто бы избегать ошибок, связанных с изоморфизмом. У образующихся при этом мыл до сих пор это явление не обнаружено.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ЯВЛЕНИЮ СМАЗЫВАНИЯ

Маслянистость

Согласно предположению Брэгга, ¹⁶ объяснение явлениям смазывания следует искать в слоистой структуре тонких ориентированных пленок. В таком образовании боковые стороны молекул прочно связаны между собой, в то время как метиловые концы обладают слабым сцеплением, поэтому слои легко скользят один по другому. Подобной структурой обладает графит: изучение его спектра действительно приводит к представлению о существовании листочков одинаковой толщины, сцепление между которыми очень слабо. Известно также, что графит часто используется в качестве смазочного вещества.

Было бы интересным проверить эту гипотезу на настоящих смазочных жирах, а не на кристаллизующихся веществах, вроде стеариновой кислоты (Трилля ¹⁴).

Выше было указано, что если нанести жирную кислоту, безразлично — твердую или жидкую, на металлическую пластинку и затем снять спектр этой кислоты по методу вращающегося кристалла, то кроме спектра самой кислоты, даже и в том случае, когда эта кислота твердая, получают спектр, характеризующий разъедание металла кислотой. На рис. 3 мы уже видели некоторые из этих спектров. Их интерпретация и расчеты показывают, что при разъедании металла кислотой происходит образование очень тонких пленок, в большинстве случаев невидимых, и что эти пленки обладают структурой, напоминающей колоду игральных карт: COOH внедряется в металл, и молекулы, получив таким образом твердую базу, ориентируются параллельно, группируя свои концы в равноотстоящих плоскостях.

В точности те же явления происходят, если иметь дело с минеральным маслом, обладающим свободной кислотностью,

или же с маслом, в котором растворена жирная кислота, Молекулы кислоты, очень активные и обладающие заметным сродством к металлу, притягиваются металлической поверхностью, укореняются в ней, ориентируются и образуют ряд листочков одной и той же толщины, расположенных одни на других. Металлическая поверхность оказывается таким образом замененной поверхностью, составленной группами CH_3 , и интенсивное силовое поле металла оказывается частью нейтрализованным и замененным значительно более слабым полем концов CH_3 , поэтому трение, вызванное молекулярным притяжением, оказывается уменьшенным.

Молекулы углеводов легко скользят по этой новой поверхности. Листочки, образованные из ориентированных таким образом молекул, легко скользят один по другому с трением ноль или почти ноль, сопротивляясь деформациям во всех прочих направлениях. Сравнение с колодой игральных карт дает достаточно точное представление об этой структуре.

Сродство жирной кислоты к металлической поверхности позволяет обеспечить стабильность масляной пленки. Экспериментально констатировано, что минеральное масло, не содержащее активных молекул, не стабилизируется и действительно нет или очень мало причин для того, чтобы молекулы укреплялись в металле. В противоположность этому то же самое масло, содержащее жирные кислоты, будет стабилизироваться и плотно пристанет, благодаря образованию слоистой и ориентированной внутри пленки (Вуг¹⁶).

Однако жирные кислоты не представляют собой единственные вещества, способные энергично ориентироваться на поверхности металлов. Нам удалось показать например, что то же самое явление имеет место для триглицеридов. Здесь речь идет не о химическом сродстве, а о чисто физическом взаимодействии, вызванном присутствием активных концов. Этот факт был проверен для всех твердых, глицеридов, трипальмитида, тристеарина, тримиристина и т. п. Как было указано выше, молекула этих веществ может быть уподоблена как бы вешалке с тремя крючками, причем активной частью является глицериновый радикал,

именно он закрепляется на опоре, затем вертикально поднимаются три цепи (рис. 9); вторая молекула обращается лицом к первой и располагается в обратном направлении. Элементарный листочек здесь содержит две молекулы.

Плоскости CH_3 суть плоскости легкого скольжения; действительно, взаимная активность метиловых концов очень слабая, к тому же по распределению интенсивностей в спектрах различных порядков можно обнаружить, что между двумя плоскостями CH_3 , расположенными параллельно, существуют как бы пустые места.

При минимальном усилии, касательном к этим плоскостям, происходит скольжение или легкое скалывание; именно поэтому эти вещества производят ощущение жира и скользкости. Главным образом именно в этой своеобразной структуре нужно искать объяснения явлениям маслянистости.

Свойство маслянистости, согласно результатам, полученным с помощью рентгеновых лучей, определяется главным образом легкостью, с которой вещество может ориентироваться и принимать слоистую или пластинчатую структуру. Является ли маслянистость постоянным свойством веществ или чем-то случайным, искусственно вызванным? Рентгеновы лучи должны дать нам ответ на этот вопрос.

Обратимся к таким веществам как сало, смазки для кранов, густые смазки и пр., которые имеют аморфное строение и обладают вязкой консистенцией.

Небольшое количество одного из этих веществ нанесем на стеклянную или металлическую пластинку, прикроем другой пластинкой, придадим ей движение взад и вперед по отношению к первой, одновременно прижимая пластинки одна к другой. При этом можно заметить, что сопротивление движению, вначале большое, уменьшается прогрессивно по мере того как смазка распределяется, и слой становится тоньше. Можно затем скольжением разделить обе пластинки; каждая из них оказывается покрытой тонким слоем смазки. Приготовленный таким образом препарат можно исследовать по методу вращающегося кристалла (Трилля¹⁴).

Для большинства изученных этим способом веществ констатировано появление спектров ориентации, иногда

очень интенсивных. Эти спектры показывают, что смазочная пленка расслоилась благодаря движению пластинок одна относительно другой. В некоторых случаях простого размазывания пальцем достаточно, для того чтобы вызвать появление этих спектров.

Наконец, если нанести смазку на нагретую пластинку и оставить ее затем охладиться, — расслоение происходит очень слабо или вовсе не происходит, и спектры исчезают.

При движении машин между трущимися частями равным образом образуется расслоенная пленка смазки. Если нанести смазку на ось колеса, то при вращении колеса происходит прежде всего своего рода „прокатка“ этой смазки в тонкий слой, в результате которой вещество приобретает слоистую структуру. Именно этой стадии соответствует то сопротивление, которое противопоставляют движению свежесмазанные части машин. После того как расслоение произошло, образовавшиеся листочки скользят один по другому, подобно игральным картам.

Расслоение, наблюдаемое для смазочных материалов, охватывает достаточно толстый слой, так как, для того чтобы имели место отчетливые явления дифракции, необходима стопка по меньшей мере из 100—200 листочков. Кроме того весьма вероятно, что основные вещества, входящие в состав смазки, расслаиваются каждое по-своему, как это можно видеть в некоторых случаях, где наблюдаются два или даже три налагающихся друг на друга спектра. Повидимому, молекулярная ориентация, которая лежит в основе этих явлений, устанавливается с поверхности стекла или металла, совершенно так же, как в случае жирных кислот, нанесенных на металлы.

Наконец уместно отметить, что явления расслоения, наблюдаемые у смазок, могут быть использованы для анализа. В самом деле, вычисляя расстояния между сетками и исследуя распределение интенсивности в спектрах, можно судить о составе смазочного вещества. Равным образом, пользуясь последовательно стеклянной и металлической пластинками, можно обнаружить входящие в состав смазки

кислоты, которые проявляют себя появлением новых спектров при нанесении на металл.

Наконец, этот крайне чувствительный метод позволяет также исследовать изменение смазываемых поверхностей...

Из этих исследований вытекает следующее важное обстоятельство: маслянистость является скрытым свойством вещества; оно проявляется под действием внешних физических агентов, как давление или трение, и в сущности старый прием оценки маслянистости смазки путем растирания ее пальцем на ладони получает здесь полное основание.

Несмотря на довольно значительные трудности исследования, эти результаты удалось распространить на случай жидких смазочных веществ. В жидких смазках, таких, как вазелиновое масло, содержащее олеиновую кислоту, сдвинутых между металлическими или стеклянными пластинками, мы также обнаружили слоистую структуру. Повидимому все молекулы, если только они достаточно асимметричны, способны ориентироваться под давлением, а в некоторых случаях кроме того и размещаться параллельными листочками. Именно это и должно происходить каждый раз, когда тонкий слой масла сжат и „прокатан“ между движущимися частями. Такое расслоение получается не только в случае смазочных масел, — мы его обнаруживаем рентгеновыми лучами в прокатанных металлах, в пленках, исследуя структуру каучука или тянутого стекла. Асимметричные молекулы жидкой массы, подвергнутой действию значительных натяжений или давлений, отвечают на это воздействие более или менее совершенной ориентацией, которая проявляется почти во всех случаях в значительном оптическом дупреломлении (Трилла¹⁷). Это явление ориентации, сопровождаемое расслоением, является общим свойством смазочных масел, независимо от того, активны или неактивны молекулы этих веществ. Однако присутствие активных молекул значительно усиливает это явление; в этом случае происходит кроме того прилипание или точнее адсорбция на поверхности металлов, придающая слоям те особые качества, которые, собственно говоря, и характери-

зуют явления маслянистости. В случае смесей активных и неактивных молекул, первые селективно адсорбируются благодаря интенсивности молекулярного поля, которое они образуют, или средству, которым они обладают по отношению к металлу. То обстоятельство, что в смеси молекул можно наблюдать спектры нескольких сортов, показывает что расслоение происходит по довольно сложным законам, и что слои содержат и то и другое вещества попеременно. Что касается неактивных молекул, они, имея слабое средство, располагаются поверх этих слоев.

Таким образом можно выдвинуть гипотезу, которая отчасти подтверждена результатами исследований с X-лучами, так же, как и другими многочисленными экспериментами: молекулы реагируют на давление, противодействуя ему, и ориентируясь при этом так, чтобы общая энергия их была минимальной; они располагаются перпендикулярно поверхности металла и бок-о-бок, образуя ряды молекулярной кладки. Ориентация не должна ограничиваться только одним слоем, так как концы молекул, повернутые к жидкости, также имеют силовое поле, хотя и более слабое по сравнению с тем, которое образует сама молекула, и конечно значительно слабее того, которое производит твердое тело. Но благодаря его правильности, поле концов молекул первого слоя достаточно для того, чтобы ориентировать новый слой молекул или допустить образование нового слоя из молекул, способных ориентироваться; этот листочек покрывается в свою очередь третьим слоем молекул и т. д., причем каждый слой будет ориентироваться под влиянием предыдущего, до тех пор пока какие-нибудь внешние возмущения не помешают образованию новых ятажей. Молекулы с тождественными концами, мало активные, как например в случае насыщенных углеводов, образуют мономолекулярные плохо прилипающие слои, так как поле таких молекул слабо. В случае кислот триглицеридов, молекулы которых асимметричны, листочки бимолекулярны и их прилипание более сильно благодаря большей величине образованного ими поля.

Приложение к окислению ненасыщенных кислот

Еще одно приложение этого метода исследования можно сделать к высыханию красок или по существу к окислению ненасыщенных жирных кислот. Вопрос этот чрезвычайно сложен и далек от ясности. Полученные результаты дают однако некоторые новые сведения (Трилля, Ann. d. Phys. ⁵).

Ненасыщенные жирные кислоты густеют на воздухе; это явление аналогично с явлением затвердевания высыхающих красок. Затвердевание сопровождается реакциями полимеризации и окисления, которые делают исследования почти невозможными.

Различные жирные кислоты, извлеченные из льняного масла, наливались на свинцовую пластинку; двух-трех капель вполне достаточно для того, чтобы произошло взаимодействие и поверхность металла очистилась. Свинец не был выбран случайно — он очень быстро окисляется и следовательно должен способствовать затвердеванию высыхающих красок. Именно поэтому все краски содержат небольшие количества свинца или марганца и кобальта, которые действуют подобным же образом.

Если поместить свинцовую пластинку на столик спектрографа и снимать рентгенограммы одну за другой, в течение 2 или 3 час., можно заметить, что по мере сгущения жидкого слоя получаемые спектры изменяются (рис. 14).

На рис. 14 можно видеть, что число полос уменьшается и что они делаются все менее и менее отчетливыми по мере того, как происходит высыхание. Наконец наступает момент, когда слой делается эластичным и твердым; вещество схватилось; оно высохло. С этого момента невозможно более получить спектр; на отпечатках получается сплошная вуаль, не пересекаемая никакими хотя бы едва заметными линиями.

Изучение этого явления привело к следующим гипотезам: молекулы жирных кислот удлиняются при присоединении молекулы кислорода. Каждая молекула может удержать определенное число молекул кислорода, определяемое степенью ее недонасыщения. С каждым присоединением она

удлиняется на определенную величину. Это возрастание создает неустойчивую постройку, подобно строению, к которому добавляются все новые и новые этажи. Физически удлинение молекулы проявляется в уменьшении числа линий, а ее нестабильность — в размывании их.

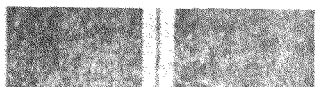


Рис. 14.

Итак наступает момент, когда конструкция ломается и рушится; осколки соединяются вместе, образуя сложные и различные соединения; этой стадии соответствует схватывание красок. Разумеется, на фотографиях, начиная с этого момента, не получается характерных линий, так как именно присутствие длинных молекул, параллельных одна другой, вызывало

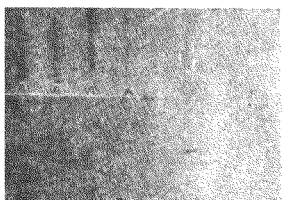


Рис. 14а.



Рис. 14б.

появление плоскостей, отражающих рентгеновы лучи. Теперь перед нами более или менее однородная куча, без хорошо выраженного расслоения, одним словом „настоящее аморфное вещество“.

Мы уже видели, насколько интересным оказалось применение спектрографии рентгеновых лучей для органической химии как с физической, так и с химической стороны. В частности, что касается столь часто встречающегося состояния расслоения, мы показали, какие приложения здесь может найти метод рентгенанализа по

отношению к изучению молекул, а также и некоторых явлений, вроде явления смазывания. Изучение этих слоев оказалось очень плодотворным для новой физики, и большинство работ, произведенных в этом направлении, нашли свое обоснование именно благодаря применению метода спектрографии с помощью рентгеновых лучей, который является одним из наилучших при исследовании этих явлений.

Прежде чем закончить эту статью, попытаемся указать еще на общие свойства органических соединений с длинной

молекулой и веществ, имеющих пластинчатую структуру (Брэгг ¹⁶).

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ДЛИННОЙ МОЛЕКУЛОЙ И ВЕЩЕСТВ, ИМЕЮЩИХ ПЛА-
СТИНЧАТУЮ СТРУКТУРУ

Методом спектрографии удалось показать, что вещества с длинной цепью, ориентированные стеклом или металлом, обладают структурой, аналогичной структуре мыльных пузырей или пленок мыла на поверхности воды. Условия, которые приводят к образованию пленок на поверхности воды, к слоистой структуре жирных кислот и других подобных тел, имеют место также и в случае образования большого числа твердых кристаллов. Они обуславливают особое слоистое состояние; кристаллы очень легко раскалываются на тонкие слои, которые скользят один по другому, создавая ощущение маслянистости. При этом боковые связи молекул должны быть более сильными по сравнению со связями концов; таким образом слои могут быть очень легко отделены один от другого. Слоистая структура этих веществ во всех случаях вызывается одними и теми же причинами — общей ориентацией молекул поперек слоя и присутствием активных концов (COOH, OH и т. д.).

Если пересмотреть основные свойства этого большого класса пластинчатых кристаллов, мы увидим, что мономолекулярные слои Лэнгмюра и многократное расслоение Перрена, так же как весь класс „тонких пленок“, имеют много общего с твердыми телами этого класса. Существует однако и некоторая разница между ними.

В самом деле, слои, которые мы изучали и которые представляют совершенные кристаллы этого класса тел, в пластинчатом состоянии, бимолекулярны; таким образом понятно, почему, например, правильный кристалл олеиновой кислоты имеет в два раза больше ориентированных частиц, чем мономолекулярная пленка кислоты на воде; мономолекулярный слой составлен из молекул, поднимающих свои цепи вверх, в то время как для полной кристаллической структуры необходимо еще присутствие молекул с проти-

воположным направлением цепей. Если предположить, что две пленки олеиновой кислоты — одна с молекулами в одном направлении, другая с молекулами противоположного направления — приходят в соприкосновение, мы будем иметь все условия, необходимые для образования кристаллической структуры. При этом карбоксильные группы встречаются и соединяются, каждая молекула верхней группы связывается с двумя или четырьмя молекулами нижней и наоборот. Полученная таким образом форма гораздо более устойчива, чем мономолекулярная пленка; две пленки стремятся благодаря этому обстоятельству увеличить зоны своего соприкосновения, что и является причиной явления растекания жирных кислот на воде.

Полученный таким образом слой представляет настоящий кристалл, несмотря на то, что олеиновая кислота плавится при 10° , ее кристаллическая структура воспроизводится и в жидком состоянии.

На первой пленке могут образовываться и другие пленки как благодаря слабому притяжению метиловых групп между собой, так и благодаря давлению воздуха. Эти слои легко скользят друг по другу и обладают структурой такой же, как действительно кристаллическая олеиновая кислота. В твердых кристаллах однако слои не скользят так легко; даже если они и скользят один по другому как нечто целое, подобно колоде игральных карт, между ними существует трение, которое их удерживает. Причина этого трения не совсем точно известна; возможно — это эффект молекулярный, и тогда скольжение не происходит, пока связи, и так слабые, не будут еще более ослаблены (близость точки плавления например). Может быть также этот эффект вызывается несовершенством кристаллической структуры.

Явления молекулярной ориентации представляют наконец большой интерес при изучении катализа и адсорбции.

Действительно, реакции существенным образом зависят от ориентации молекул и от их расстояний, так же как и от природы плоскостей, находящихся в контакте, как показал Лэнгмюр.

Поэтому в качестве базы этих контактных действий не обходимо обсудить расположение молекул на поверхность как тех, которые существовали до реакции, так и тех, которые оказываются там после нее. Как-раз эти идеи положены в основу работ Гаркинса, Адама, Перрена и др. Исследования, произведенные с помощью рентгеновых, принесли новые данные для этой теории и позволили надеяться несколько осветить этот до сих пор темный вопрос.

Б И Б Л И О Г Р А Ф И Я

Приложение рентгеновых лучей к изучению органических соединений

1. Perrin, Annales de Physique, 9 série, t. X, p. 160, 1918.
2. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., C. S. 39, 1865, 1917; Journ. Amer. Chem. Soc. p. 1865, July-Dec. 1922.
3. Devaux, J. de Phys., t. IV, 9, sept. 1923; Rev. gén. Sc., № 4 p. 143, 1913.
4. A. Müller, Trans. Chem. Soc. 123, 2043, 1923. G. Shearer Trans. Chem. Soc. 123, 3152, 1923. A. Müller et G. Shearer, Trans. Chem. Soc. 123, 3156, 1923; Chem. Soc. Report on Crystallography, 1923.
5. Müller. Structure des acides stéarique et stéarolique. Nature, p. 45, II juillet, 1925. W. Bristol Saville et G. Shearer. An x-Ray investigation on saturated aliphatic ketones. Journ. of the Chem. Soc., vol. 127, 1925. R. E. Gibbs. An x-Ray investigation of the lower members of the fatty acid series. Journ. of the Chem. Soc., vol. 127, 1925. Müller and Saville Further x-Ray measurements on long chain Compounds (N-hydrocarbons). Journ. of the Chem. Soc. 127, 1925. Jones, Chemistry, and Industry, I août 1924, La molécule des acides gras. Piper et Grindley. Structure fine de quelques sels de sodium des acides gras dans l'eau de savon, Proc. Phys. Soc. Londres, 15 août 1923. J. J. Trillat, Ann. de Physique X-série, t. VI, p. I à 101, juillet — août 1926.
6. G. Shearer, Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 108, p. 655, 1925.
7. Garner, Madden et Rushbrooke, Journ. of the Chem. Soc. p. 2491, 1926.
8. Dauvillier, journal de Physique, Janvier 1927.
9. Müller. A further x-Ray investigation of long chain Compounds (N-Hydrocarbon), Proceed. of the Royal Soc. A., vol. 120, p. 437, 1928, 114, 542, 1927. Meyer et Brill. Röntgen Untersuchungen an Laurinsäure. Z. Krystallographie, B. 67, Heft 5/6, p. 570. Wyckoff, Hunt et Merwin, Z. Krist. 62, 553, 1925. K. Meyer. Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen. Z. f. angew. Chem., № 34, 1928.

10. J. J. Trillat, C. R. Acad. Sciences. 184, 812 1927. Sur l'interprétation analytique des spectres d'acides gras et de leurs mélanges. Ann. de Phys., X-e série, t. VI, p. 81, juillet-août 1926.

11. Shearer Proceedings of the Royal Soc., A, vol. 108, p. 655, 1925.

12. L. de Broglie et J. J. Trillat, C. R. Acad. Sciences, p. 1485, 4 mai 1925.

13. Clark. The variability of long diffraction spacings in paraffin Waxes Public. from the Massachusetts Institute of Technology, sept. 1927. J. Thibaut, C. R. Acad. Sciences, 184, 24. 1927; 184 96, 1927. Piper, Malkin et Austin. An x-Ray Study of some structural modification of long chain compounds. Journ. of the Chem. Soc., p. 2310, 1926. De Boer. Différentes modifications des acides gras, Nature, janvier 1927; x-Ray investigation of the polymorphism of fatty acids, Nature. 30 april 1927.

14. J. J. Trillat. Recherches, au moyen des rayons X, des phénomènes de lubrification C. R. Acad. Sc., p. 843, 29 mars 1926; et la technique du graissage. Science Industrie, № 158, 1927 et № 159, 1928.

15. P. Woog. Contribution à l'étude du graissage, onctuosité et influences moléculaires. Delagrave, éd. (Paris) 1926.

16. Bragg, Nature, 21 février 1925.

17. J. J. Trillat, C. R. Acad. Sciences. Sur les phénomènes d'orientation dans les gels colloïdaux, t. 188, p. 1246, 1929; Journal de Phys., janvier 1929.

18. J. J. Trillat. Orientations de composés organiques par des surfaces cylindriques de verre. Applications, C. R. Acad. Sc., 18 février 1929 p. 555.

Тонкие пленки. Мономолекулярные слои. Капиллярность

Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1865, 1917.

Wells, Ann de Phys., t. XVI, p. 108 (lames de savon), 1921.

Devaux. Détermination du poids moléculaire de l'acide abiétique au moyen de lames minces. Etude des propriétés de la surface du mercure. Procès verbaux, Société Sciences physiques de Bordeaux, 1926 — 1927.

R. Dubrisay. Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique. Memorial des Sciences physiques, fasc. VIII, 1929.

Devaux. Structure moléculaire de la cellule et des tissus vivants. Journ. de Phys. p. 34, 2 mars 1928.

Mouillabilité des surfaces solides. Soc. de Phys., 16 février 1923. Membrane de coagulation par simple contact de l'albumine avec l'eau. Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux, janvier 1904.

Perméabilité des lames minces. Soc. de phys., mai 1921.

A. Marcelin. Solutions superficielles, fluides à deux dimensions. Soc. Ch. Phys. 10 décembre 1924.

Solutions superficielles et loi de Gay-Lussac (Marcelin et Delaplace) Soc. Ch. Phys. 23 décembre 1925.

Épaisseur des couches très minces à la surface de l'eau. Diplôme d'études supérieures, Paris, 1918.

Solutions superficielles à deux dimensions. Ann. de Phys., t. IV, X-e série, nov.-déc. 1925.

R. Marcelin. Structure des cristaux en lames très minces. Ann. Phys., 9-e série, t. X, déc. 1918.

J. J. Trillat. Les lames minces, leurs structures et leurs dimensions. Rev. scientifique, № 17, septembre 1926.

Frazer, Phys. Rev., janvier 1929, p. 97.

Bouhet. Polarisation elliptique produite par réflexion à la surface des solutions d'acides gras dans l'eau. C. R. Acad. Sc., 2 janvier 1929, p. 59; 1 juillet 1929, p. 43; 26 décembre 1928, p. 200.

Fahir Emir. Nouvelle détermination de l'épaisseur d'un film d'acide oléique, C. R. Acad. Sc., 13 mai 1929, p. 1284; 24 juin 1929, p. 1667.

Lecomte du Nouy. Equilibres superficiels des Solutions colloïdales. Masson, éd. Paris 1929.

M. Kladam, Proc. Roy. Soc., vol. 101, p. 452, 1922; vol. 110, 1925; vol. 120, 1928; vol 110, 1928.

Mécanisme moléculaire des phénomènes capillaires, 4 avril 1925. Cohésion in surfaces films. Trans of the Faraday Soc., 81, XXIV, février 1928.

Insoluble films on water surfaces (Afan et Jessop.), ibid, 71, XXII, décembre 1926. Angles of contact and Polarity of Solid Surfaces. Journ. o the Chem. Soc., v. 127, 1926.

Kennard. La cause de la tension superficielle. Nature, 31 octobre 1925.

Schofield et Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 109, 1925; 110, 167, 1926.

Cary et Rideal, Nature, 28 mars 1925.

Schultze. Capillarité et mouillage. Koll. Z. 37, 10, 1925.

Labrouste. Transformations moléculaires dans les couches minces à la surface de l'eau. Thèse, Paris, 1920.

Lord Rayleigh, Proc. of the Roy Soc., t, XLVII, mars 1890.

Guyot. Effet Volta métal-électrolyte et couches monomoléculaires, Thèse, Paris, 1924.

Delaplace. Extension de la loi de Gay-Lussac aux solutions superficielles. C. R., v. CLXXX, p. 2020.

Nietz. Molecular orientation at Surfaces of Solids. Journ. of Phys, Chem. février-avril 1928.

Keenan. Formation de films mines sur les surfaces de mercure. Journ. of Cham., XXXIII, № 3, p. 371, 1929.

Органические вещества с длинной цепью

Becker et Rose, Z. f. Physik. 14, 369, 1923; et 5, p. 61, 1921.

Prins. Higher order X-Ray reflections from fatty acids. Nature, 17 juillet 1926; Nederl. Tydschrift voor Natuurkunde, p. 305, 1926.

Prins. Ueber die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen. Z. Physik, B. 56, H. 9/10, 1929 (см. стр. 642 и сл.).

Lubrification

Hardy et Bircumshaus, Proc. Roy. Soc., 108, mai 1925.

Hardy et Doubleday. Boundary Lubrication. Proc. Roy. Soc., A, 100, p. 550; A 101, p. 487; A 104, p. 25.

J. J. Trillat. Recherches, au moyen des Rayons X, sur les phénomènes de lubrification. C. R. Acad. Sc., 29, p. 843, mars 1926. La technique du graissage. Science et Industrie, 158, 1927, et № 159, 1928.

P. Woog. Contribution à l'étude du graissage, onctuosité et influences moléculaires. Delagrave, éd. 1926.

Petrow, Reynolds, Sommerfels, Michell. Hydrodynamische Theorie der Schmiermittelreibung. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, № 218, Leipzig, 1927.

Von Dallwitz-Wegener. Ueber neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln, R. Oldenbourg, München -- Berlin, 1910.
