

## НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ

*Ж. Ж. Трилла Париж*

### ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ К ИЗУЧЕНИЮ КОЛЛОИДОВ

Несколько лет тому назад рентгеновые лучи с успехом были применены к изучению коллоидов и сильно полимеризованных веществ. Полученные результаты, теоретическая интерпретация которых часто весьма затруднительна, дают все же очень важные новые сведения.

Уже изучение двойного лучепреломления привело к мысли, что структурные элементы биологических форм в действительности представляют собой кристаллы [крахмал, волокна животных тканей (мускулы, сухожилия), волокна целлюлозы]. Эта точка зрения была подтверждена опытами Амбронна<sup>1</sup>, который опирался на исследования Винера над двойным лучепреломлением палочек. Результаты были затем подтверждены с помощью рентгеновых лучей.

В самом деле, Дебай и Шеррер показали, что для изучения систем в двух фазах легко могут быть использованы явления интерференции, которые получаются при падении X-лучей на кристаллы: здесь идет речь о системах с двумя фазами, одна из которых кристаллическая, как это имеет место для большого числа коллоидных растворов или гелей.

В последующем мы дадим несколько замечательных примеров различных приложений этого нового метода.

#### 1. Кристаллическая структура коллоидных веществ

На основании работ Жигмонди<sup>2</sup> Шерреру<sup>3</sup> удалось показать, что коллоидное золото, так же как и коллоидное серебро, состоит в действительности из отдельных

маленьких кристалликов; то же самое имеет место для гелей кремневой кислоты, оловянной кислоты, гидроокиси глитина и это же должно иметь место для большого числа коллоидов.

Среди органических соединений большинство из осадков, рассматриваемых обычно в качестве аморфных, в действительности „скрытокристаллично“, и большое число веществ с большими молекулами также имеет кристаллическое строение [полисахариды, как крахмал, целлюлоза, инулин, некоторые сахара: манноза, ксилоза, хитин, белки, как например вещество шелковых нитей, мыла и некоторые искусственные или естественные каучукоподобные вещества].

С другой стороны среди полисахаридов гликоген аморфен так же как и манноза, полученная из вытяжки салапа. Закристаллизовавшиеся альбуминоиды, вроде гемоглобина, эдестина, и ряд других веществ дают до сих пор диаграммы аморфных тел, хотя не только их вид, но и двойное лучепреломление говорят в пользу их кристаллической структуры. Здесь весьма возможно мы имеем дело с недостатками эксперимента, так как день за днем вещества, пользующиеся репутацией аморфных, оказываются в действительности обладающими мелкокристаллической структурой.

## 2. Определение средних размеров кристаллитов

Изучение интерференционных кругов позволяет, как показал Шеррер, сделать заключение об относительной величине элементарных микрокристалликов. Для этого необходимо знать ширину интерференционной полосы: ширина интерференционных кругов связана с размерами частичек мелкокристаллического порошка или коллоидальных частичек, подвергнутых действию рентгеновых лучей. Здесь мы имеем нечто аналогичное тому, что наблюдается с обычными решетками; положение максимумов света зависит только от длины волны, в то время как интенсивности максимума и его ширина обратно пропорциональны числу черточек решетки.

Ширина интерференционных колец зависит от числа

отдельных элементов, действующих одновременно, а в случае одного кристалла — от числа атомов кристаллической решетки, принимающих участие в интерференции. Если это число велико, линии очень резки и ясны; если оно мало, они делаются слабее.

Этот метод позволил Шерреру показать, что в некоторых препаратах коллоидального золота существуют кристаллические частицы, содержащие только несколько атомов металла, т. е. образованные сложением очень небольшого числа элементарных кристаллических ячеек.

В таком крайнем раздроблении вещество еще находится в истинно кристаллическом состоянии.

В Германии Герцог <sup>4</sup> определил размеры кристаллитов целлюлозы; найденные им значения, в случае конопля например, были порядка  $100 \text{ \AA}$  ( $10 \text{ м}\mu$ ). Кроме того этот автор показал также, что, если с некоторыми предосторожностями перевести целлюлозу в нитроцеллюлозу, сохраняя волокнистую структуру этой первой, можно получить кристаллическую нитроцеллюлозу, кристаллиты которой имеют те же самые размеры, как и кристаллиты целлюлозы (см. дальше). Определение величины частичек коллоидных растворов нитроцеллюлозы методом диффузии например дает те же значения. Таким образом оказывается, что величина частичек коллоидных растворов та же, что и кристаллитов целлюлозы.

Наконец здесь уместно отметить, что соотношение, выведенное Шеррером, позволяет также в благоприятных случаях определить расположение осей кристаллитов <sup>1</sup>.

### 3. Зарождение и преобразование кристаллитов

Габер <sup>5</sup> детально изучил явления, происходящие в момент кристаллизации, пользуясь методом рентгеноспектроскопии. Оказалось, что эти явления зависят, с одной стороны от скорости, с которой молекулы приходят в контакт и группируются (скорость агрегации), и с другой стороны от скорости, с которой они распределяются (скорость размещения).

Необходимо рассмотреть 2 случая: первый, когда скорость агрегации ( $CA$ ) значительно больше скорости размещения ( $CP$ ):

$$CA \gg CP,$$

и второй, когда скорость агрегации почти равна скорости размещения:

$$CA = CP.$$

При больших скоростях агрегации и размещения сперва получаются аморфные частички, которые мало-по-малу кристаллизуются. Если же  $CP$  очень велика, это состояние не наблюдается. Осадки, которые образуются быстро, обычно аморфны; именно это имеет место для случая быстро выпадающих осадков, как осадки  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$ . В противоположность этому те осадки, для которых  $CP$  малы, например медленно полученные гидролизом соли  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , — кристалличны; то же наблюдается для силикагеля и гидрата окиси бериллия: кремний, извлеченный из животных организмов, всегда аморфен, так же как и неорганические вещества, содержащиеся в костях. Частички  $HgS$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $HgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ , имеющие отчетливо выраженную дипольность, кристалличны, в то время как гидрат  $Zn$  и  $Th$ , с слабо дипольным характером, аморфны.

Если обработать целлюлозу уксусной кислотой, сохраняя волокнистую структуру (D. R. P. № 183, 209), препарат сначала аморфен, затем мало-помалу можно наблюдать появление интерференции, которая становится все более и более интенсивной. Весьма вероятно, что здесь происходит постепенное отделение и исключение загрязнений.

Явления рекристаллизации до сих пор наблюдались только для кристаллических агрегатов металлов. Можно с уверенностью сказать, что эти явления происходят также при образовании и преобразовании тел, которые до сих пор рассматривались как аморфные; возможно также, что явление, которое носит название старения коллоидов, может быть объяснено рекристаллизацией.

Равным образом явления адсорбции могут найти объяснение при изучении с помощью рентгеновых лучей. Характерные примеры дают цеолиты (Ринне)<sup>6</sup>, которые удерживают ионы ртути, воды, алкоголя и иода, без изменения размеров кристаллической решетки и интенсивности интерференции, и кристаллы, способные адсорбировать некоторое количество кристаллизационной воды.

Метод рентгеновского анализа был также применен с успехом к изучению влияния обработки на шелк. Замечено, что все обработанные шелка дают фазердиаграммы необработанных шелков, по крайней мере в наиболее интенсивной части: волокнистая структура не претерпевает никаких изменений под действием посторонних веществ. Вещества, употребляемые для обработки, дают свои собственные хорошо выраженные диаграммы, которые накладываются на диаграмму шелка.

Шелка, обработанные фосфатом олова или растворимым силикатом калия, дают несколько интерференционных колец, интенсивность которых возрастает с вводимым количеством. В некоторых случаях протрава собирается в кристаллиты в виде оболочки (вокруг нити), так что кольца Дебая-Шеррера заменяются пятнами Лауэ. Шелка, обработанные железной протравой, цианистым калием и силикатом натрия, дают интенсивные круги, среди которых еще можно различить диаграммы шелка; в тех случаях, когда вещество протравы аморфно, появляются размытые круги вместо тонких колец. Адсорбенты, каким здесь является шелк, всегда сохраняют кристаллическую структуру, в то время как поглощаемые тела (протравы), не входя в химическую реакцию с веществом шелка, имеют то аморфную, то кристаллическую формы.

Этот пример представляет очень большой интерес по следующим причинам.

Натуральный шелк, т. е. нить, образующая шелковое волокно, состоит из кристаллических агрегатов, расположенных параллельно друг другу вдоль нити, и из аморфных веществ, которые представляют своего рода цемент, скрепляющий отдельные кирпичи стены (роль кирпичей

здесь играют кристаллиты). Вещество протравы, которое может быть введено в нити в большом количестве, входит туда, как показывает рентгеновский анализ без химических изменений. Повидимому можно думать, что вещества, сопровождающие основное кристаллическое вещество, поглощают вещества протрав и служат коллоидными тампонами.

Процессы такого рода в организме весьма многочисленны и очень часто встречаются в индустрии, например при дублировании или окраске, где они приобретают исключительную важность. Кроме того несомненно представляет интерес впервые отчетливо выявить абсорбцию квазикристаллических тел.

#### 4. Явления набухания коллоидов

Рентгеновский анализ позволяет также изучить механизм набухания коллоидных веществ растворителями; эти исследования были сделаны главным образом Катцем и Марком<sup>7</sup>.

Можно различать 2 следующих случая.

1. Вещество, вызывающее набухание, проникает между кристаллитами и поглощается трещинами или щелями в кристаллах, образуя аморфные части системы. Кристаллическая решетка в этом случае не изменяется; именно это обнаружено например было для целлюлозы в растворах солей.

2. Агент, вызывающий набухание, химически реагирует с кристаллическим веществом. В этом случае размеры решетки и положение колец изменяются.

Однако не всегда наблюдаются все предсказанные явления; так было замечено, что инулин, набухая от воды, дает только одну кристаллическую модификацию, в то время как можно было бы ожидать их несколько. То же самое имеет место для мерсеризованной целлюлозы.

#### 5. Определение кристаллических форм

Определение кристаллической структуры микрокристаллов, составляющих коллоиды, представляет достаточно

Большие трудности и могло быть проведено с успехом только в весьма ограниченном количестве случаев. В существенном метод состоит в изучении колец Дебай-Шеррера и измерениях интенсивности; когда это возможно, представляет большой интерес получать диаграммы волокон (фазердиаграммы).

В качестве примера подобного рода определений можно привести опыты Шеррера над коллоидным золотом и серебром и Герцога и Поляни над целлюлозой, волокнами шелка, хитином, нитро- и ацетоцеллюлозой и студнями.

#### 6. Ориентация кристаллов в самом коллоидном веществе

Положение и ориентация кристаллитов также могут быть изучены достаточно ясно методом фазердиаграмм согласно Поляни и Вайсенбергу.

В той же мере, как изучение металлов показало, что знание их структуры имеет большое значение для понимания их прочности, равным образом это знание представляет большой интерес и в случае тонкой структуры гелей, состоящих из скрытокристаллических частиц.

Для этой цели также был применен метод рентгеновского анализа. Был произведен ряд исследований над волокнами натуральной или искусственной целлюлозы и над животными тканями. Очевидно, что двуфазная структура этих веществ определяет их физические свойства.

Простая фазерструктура — оси кристаллов кристаллитов параллельны оси волокна — была обнаружена у волокон целлюлозы и натурального шелка. В слоистой структуре, подобной структуре листового железа например, кристаллиты параллельны между собой или хотя бы подразделены на несколько параллельных групп; такой тип ориентации также имеет место для большого числа органических веществ (жирные кислоты, мыла и т. д.) в кристаллических агрегатах биологической природы, в обработанных металлах и наконец у множества волокон скрыто или мелко кристаллических.

Эти образования, которые встречаются весьма часто в

природе, обязаны своим происхождением условиям роста кристаллов, и можно сказать, что такого рода фазереструктура возникает главным образом при протягивании, растягивании и медленном охлаждении; эта гипотеза получила совершенно точное подтверждение в работах Катца над каучуком и Герцога, Марка и Трилла над растянутой целлюлозой.

### 7. Определение индекса полимеризации веществ с высоким молекулярным весом

Анализ кристаллов рентгеновыми лучами дает средство определения степени полимеризации. В самом деле для кристаллических и микрокристаллических веществ возможно определение элементарного параллелепипеда кристалла с помощью рентгенанализа; этот элементарный параллелепипед, который должен содержать по меньшей мере одну молекулу, последовательным наложением воспроизводит самый кристалл. Спектрографическое определение можно использовать для определения молекулярного веса: действительно, если для данной элементарной ячейки известно место, занимаемое в ней определенной группой атомов, мы имеем меру для нахождения верхнего предела степени полимеризации. Отт<sup>8</sup> пытался приложить этот метод к некоторым органическим веществам такого рода как целлюлоза, каучук, амилоза и т. д. Рассуждения, которым следовал этот автор, могут быть резюмированы следующим образом.

По Брэггу атом всегда имеет почти один и тот же диаметр в кристалле, какие бы другие атомы его ни окружали. Величина этого диаметра характерна для атома: можно представлять себе атомы как сферы определенного радиуса; наиболее плотной упаковкой этих сфер воспроизводится кристалл.

Для органических веществ, вроде целлюлозы, каучука и т. д., атомные радиусы были определены Брэггом и имеют следующие значения:

Углерод . . . . .	0,77 Å
Водород . . . . .	0,75 „
Кислород . . . . .	0,66 „

Если мы рассмотрим например группу  $C_6H_{10}O_5$ , ее объем определится согласно Отту следующим образом.

Атом радиуса  $r$  содержится в кубе со стороной  $2r$  и объемом  $(2r)^3 = 8r^3$ . Таким образом полный объем группы  $C_6H_{10}O_5$  будет равен:

объем 6 атомов . . .	$C = V_C = 48r_C^3 =$	$== 22 \text{ \AA}^3$
" 10 "	$. . . H = V_H = 80r_H^3 =$	$== 31 \text{ \AA}^3$
" 5 "	$. . . O = V_O = 40r_O^3$	$11 \text{ \AA}^3$
Объем $C_6H_{10}O_5 = V = V_C + V_H + V_O =$		$64 \text{ \AA}^3$

Атомная группа  $C_6H_{10}O_5$  заполняет таким образом объем около  $64 \text{ \AA}^3$ . Первая часть задачи находит таким образом свое разрешение; теперь необходимо определить объем элементарного параллелепипеда.

Но большинство из органических веществ кристаллизуются в классах с низкой симметрией, и не образует никаких строгих кристаллографических форм. Если мы обратимся к диаграммам очень тонко раздробленных порошков (метод Дебая-Шеррера), кольца оказываются слабо выраженными: это затрудняет полное определение структуры.

Все же возможно найти порядок величины элементарного объема, и таким образом определить верхний предел степени полимеризации. Этот метод, предложенный Оттом<sup>8</sup>, хотя и вызывает большую критику, может иметь однако некоторые приложения.

Равенство Брэгга

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

показывает, что для колец первого порядка максимум  $d$  получается для минимальных значений  $\theta$ . Следовательно линия, наиболее близкая к центру диаграммы, соответствует наибольшим расстояниям между сетками, которые обычно равны характеристичным элементарным расстояниям (в случае куба) (Отт).

Таким образом из размеров самого внутреннего кольца можно получить величину характеристичного максимального расстояния и отсюда верхний предел длины ребра

элементарного параллелепипеда. Куб, рассчитанный по этому ребру, дает верхний предел объема элементарной ячейки; деля этот объем на объем, найденный теоретически для химической группы (например  $64 \text{ \AA}^3$  для  $C_6H_{10}O_5$ ), мы получаем предел степени полимеризации изучаемого вещества.

Пользуясь этими рассуждениями, Отт пришел к следующим результатам.

Вещество	Вероятная формула	Расстояние между сетками максимальное	Максимальная возможная формула для элементарной ячейки
Диамилоза . . .	$(C_6H_{10}O_5)_2$	11,35 Å	$(C_6H_{10}O_5)_{22}$ ?
Тетраамилоза . . .	$(C_6H_{10}O_5)_4$	9,02 "	$(C_6H_{10}O_5)_{12}$ ?
Октамилоза . . .	$(C_6H_{10}O_5)_8$	15,96 "	$(C_6H_{10}O_5)_{13}$ ?
Триамилоза . . .			
Гексаамилоза . . .	$(C_6H_{10}O_5)_6$	7,27 "	$(C_6H_{10}O_5)_8$
Инулин . . . . .		7,34 "	$(C_6H_{10}O_5)_6$
Целлюлоза . . . .	$(C_6H_{10}O_5)_4$	6,01 "	$(C_6H_{10}O_5)_3$
Лихенин . . . . .		7,69 "	$(C_6H_{10}O_5)_7$
Амидон . . . . .	$(C_6H_{10}O_5)_2$	5,21 "	$(C_6H_{10}O_5)_3$

Большинство из этих результатов не согласуется с теми, которые дает для степени полимеризации химия. Индексы полимеризации, которые дает химия, значительно меньше. Следует заметить, что этот подсчет вызывает сомнения: с одной стороны, самое внутреннее кольцо часто выпадает для спектрографического анализа и, с другой стороны, едва ли правильно принимать во внимание только максимальные расстояния между сетками для построения элементарной ячейки. Однако результаты, полученные с помощью рентгеновых лучей и химии, подчас отличны друг от друга также и потому, что понятие об индексе полимеризации не одно и то же в этих обоих случаях.

### Изучение полиоксиметиленов

В настоящее время задача изучения органических микрокристаллов и полимеров разрешена более рациональным способом Штаудингером <sup>10</sup>, Ми и Генгстенбергом <sup>11</sup>. Эти авторы обратились к изучению полиоксимети-

ленов и ацетатов полиоксиметиленов, специально приготовленных для этих исследований в виде сильнополимеризованных продуктов формальдегида, для того чтобы получить наглядную модель целлюлозы.

Штаудингер <sup>10</sup> и его сотрудники предположили, что естественные коллоидные продукты образуются путем полимеризации веществ, существенно мономерных. Полимеризация происходит по „главным валентностям“, которые физически определяются тем фактом, что силы, им соответствующие, значительно больше тех, которые приводят к образованию кристалла из отдельных молекул. Величина молекулы не должна быть обязательно идентичной с величиной частичек или кристаллитов; она их определяет только, поскольку конечная группа (ацетил например) разделяет отдельные этажи строения, образованные последовательным наложением основных тел. Синтез такого рода полимеризованных соединений не приводит к образованию вполне определенных веществ: появляются скорее смеси, из которых трудно выделить определенные вещества вследствие чрезвычайного сходства их физических свойств.

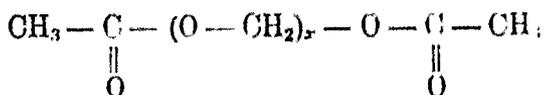
Следуя идее, что изучение неизвестного основного тела, а значит и хода процесса полимеризации есть непосильная задача для естественных комплексных веществ, Штаудингер <sup>10</sup> пытался проверить эту теорию, взяв в качестве примера полимеризованный формальдегид и его химические производные, поскольку это оказалось возможным.

Генгстенберг, Ми <sup>11</sup> и Отт <sup>12</sup> с своей стороны также изучали эти вещества методом спектрографии рентгеновых лучей. Именно эти исследования мы сейчас и резюмируем.

Полиоксиметилены имеют формулу



Их средняя степень полимеризации, определенная химиками, — порядка 60; помимо этой существуют еще другие модификации, называемые  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . С помощью этих веществ можно образовать диацетиловые эфиры:



Эти эфиры могут быть приготовлены с средней степенью полимеризации, достаточно хорошо определенной, и включать в себя от 1 до 22 групп  $\text{CH}_2\text{O}$ ; они жидки при числе групп от 1 до 7 и тверды, если число групп больше 7; эти последние и изучались с помощью X-лучей. Само собой разумеется, что различные продукты, полученные таким образом, представляют собой не чистые тела, а смеси, которые образуются из веществ со степенями полимеризации средней и более высокой.

Для того чтобы получить фазердиаграммы, позволяющие измерить периоды идентичности, которые не получаются из диаграммы порошков, Генгстенберг и Ми прибегли к давлению, чтобы вызвать статическое расположение кристаллитов; при этом произошло явление ориентации кристаллитов аналогичное тому, которое имеет место для жирных кислот, и удалось получить интенсивные полосы или дуги кругов, соответствующие некоторому кристаллографическому направлению и в некоторых случаях даже линии слоев (Schichtlinien).

Полученные кристаллиты имеют слишком большие размеры для того, чтобы вызвать уширение полос (размеры  $> 0,5$ ); для всех изученных продуктов не удалось установить соотношений между величиной частиц и физическими свойствами, в противоположность тому, что обычно получается для других сильно полимеризованных веществ; это показывает, что в этом случае величина молекулы не имеет ничего общего с величиной частичек: частички и кристаллиты не имеют для полимеризации формальдегидов никакого химического смысла.

Исследование с помощью рентгеновых лучей и сравнение получен диаграмм приводят к следующим важным результатам: линии занимают одно и то же положение и обладают одной и той же интенсивностью, какова бы ни была изучаемая модификация<sup>1</sup>. Следовательно элементарное вещество одно и то же для всех полимеров; слабые различия в тол-

щине и интенсивности линий могут быть связаны только с возможностью малых изменений в положении атомов, но недостаточны для объяснения химических результатов.

Изучение диацетатов полиоксиметиленов, более определенных химически, позволяет сделать интересные заключения. Помимо того, что линии или кольца не изменяются

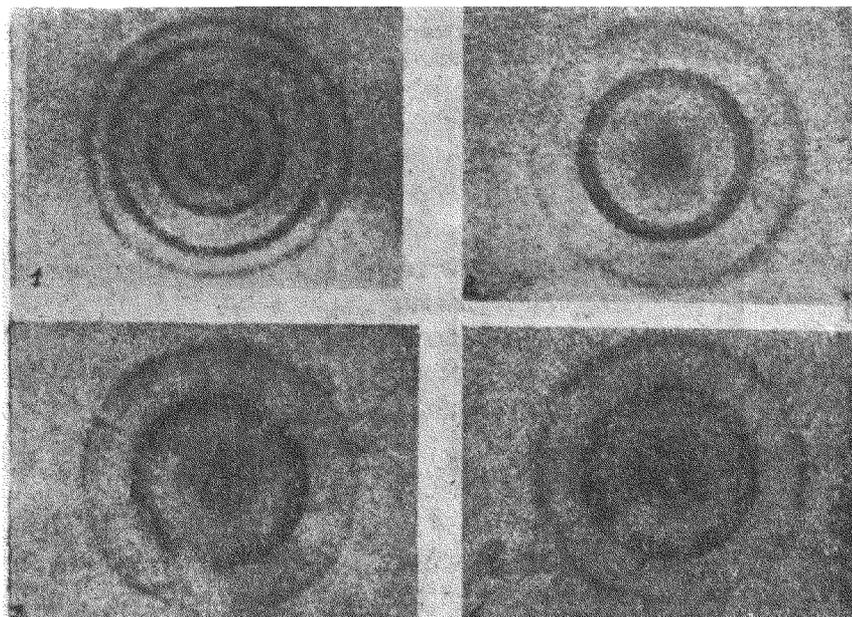
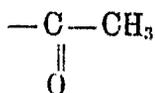


Рис. 1. Спектры полиоксиметиленов.

1 — полиокси метилен ( $d = 25 \text{ м.м.}$ ) (параформальдегид дает тот же спектр)  
 2 — диацетат полиоксиметилена ( $f = 93-95^\circ$ ) — ( $d = 51 \text{ м.м.}$ ); 3 — диацетат полиоксиметилена ( $f = 31-34^\circ$ ) — ( $d = 51 \text{ м.м.}$ ); 4 — диацетат полиоксиметилена ( $f = 52-54^\circ$ ) — ( $d = 51 \text{ м.м.}$ ).

сеткой полиоксиметиленов, возле центра появляется серия колец, соответствующая последовательным порядкам отражения на сетчатых плоскостях, расположенных на больших расстояниях друг от друга (совершенно так же, как для жирных кислот или триглицеридов); диаметр этих колец уменьшается с возрастанием степени полимеризации; это значит, что прибавление групп  $\text{CH}_2\text{O}$  к молекуле увеличивает расстояние между сетками (рис. 1)

(спрессованные порошки). Молекулы диацетатов оказываются расположенными нормально к этим сетчатым плоскостям, содержащим конечные ацетиловые группы



В этих условиях элементарный объем (рассчитанный для диацетатов с индексом 9) согласно Ми и Генгстенбергу равен

$$25 \cdot 8,3 \cdot 4,47 \text{ \AA}^3 = 985 \text{ \AA}^3.$$

Молекулярный объем по плотности (1,353) и молекулярному весу = 451  $\text{\AA}^3$ . Таким образом число молекул в элементарной ячейке = 2.

То же число получается и для высших диацетатов; симметрия — псевдогексагональная.

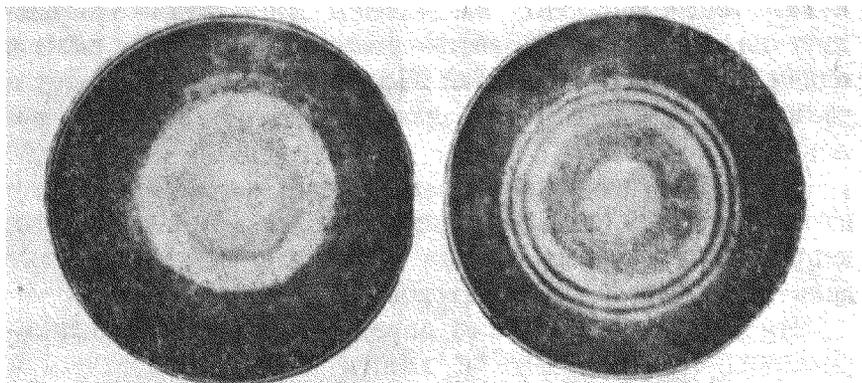
Наиболее интересным фактом является правильное возрастание длины периода, который согласно Ми и Генгстенбергу представляет длину молекулы. В зависимости от индекса полимеризации мы получаем следующие значения:

$n$ (степень полимеризации)	8	9	10	12	14	15	16	17	19
$d$ в ангстремах	23,7	25,2	27,2	32,1	34,6	36,8	38,5	40,4	43,7

которые представляют благодаря существованию смеси только средние значения. Постоянное возрастание на группу  $\text{CH}_2\text{O}$  достигает приблизительно 1,9  $\text{\AA}$  Отт.<sup>12</sup> Интерес этого результата очевиден: простой расчет величины периода идентичности позволяет в этом случае определить степень полимеризации.

Определение основного элементарного ядра высших полимеров было произведено также Ми и Генгстенбергом при помощи простого расчета; с помощью фазердиаграмм можно рассчитать размеры и следовательно и объем элементарной ячейки, если воспользоваться волокнистыми соединениями или спрессовать вещество таким образом, чтобы придать ему волокнистую структуру. Полученный таким образом объем  $\text{CH}_2\text{O}$  равен 33,2  $\text{\AA}^3$ ; мы получаем число  $\text{CH}_2\text{O}$ , деля объем элементарной ячейки на 33  $\text{\AA}^3$ .

Итак диацетаты, метиловые эфиры и т. д. полиоксиметиленов (мало полимеризованные) представляют собой соединения с хорошо определенными молекулами; исследование рентгеновыми лучами показывает, что молекула служит конструктивным элементом при построении кристалла, т. е. решетки здесь молекулярны; длина молекулы есть линейная функция степени полимеризации и определяет различные физические свойства, как то плотность, растворимость, способность к кристаллизации, величину кристаллитов. Идентичные результаты получены для диметиловых эфиров полиоксиметиленов. Как и в случае жирных кислот, можно выявить внутреннюю структуру молекулы (периодичность группы  $\text{CH}_2\text{O}$ ).



а — полимеризованная

б — нормальная

Рис. 2. Диаграмма смолы „шеллак“.

Что же касается более высоких полимеров, они не образуют так хорошо определенных молекулярных решеток, так как они содержат, подобно смеси, молекулы с очень различными длинами; но эти вытянутые молекулы располагаются параллельно, подобно палочкам различных размеров.

По двум направлениям, перпендикулярным к главной оси молекулы, получается правильное сетчатое расположение, причем именно группы  $\text{CH}_2\text{O}$  своей правильной последовательностью в молекуле и вдоль оси дают начало такому расположению. Силы между конечными группами (метилы,

ацетилы и т. д.) исчезающе малы по сравнению с силами группы  $\text{OH}_2$ . Мы имеем таким образом дело с действительными кристаллами (Ми и Генгстенберг), где большее расстояние между сетками более не проявляется благодаря неправильному чередованию конечных групп, которые образуют только изолированные дефекты решетки; период идентичности решетки  $\text{OH}_2$  оказался равным 17,35 Å.

По многочисленным параллелизмам между полиоксиметиленами и целлюлозой можно заключить, что эта последняя также обладает очень полимеризованной молекулой. Согласно Штаудингеру полимеризованный формальдегид можно взять за модель целлюлозы и рассматривать эту последнюю как продукт полимеризации некоторого основного неизвестного вещества; мы должны допустить, — это следует из предыдущих работ, — что в сетке  $(\text{OH}_2)_n$  силы в одном направлении обладают характером сил химических и таким образом достаточны для образования длинных молекул.

Для вещества, значительно более сложного, вполне возможно существование химических связей в различных направлениях, связей такого сорта, что весь кристаллит делается своего рода гигантской молекулой.

Что касается вопроса об определении индекса полимеризации, столь важного с химической и биологической точки зрения, в настоящее время его окончательное разрешение с помощью рентгеновской спектрографии еще невозможно; тем не менее знание размеров элементарной ячейки, с одной стороны, основных групп и коллоидных частичек — с другой, должно привести к разрешению этой проблемы.

Следует указать, что между результатами, полученными физическими и химическими методами, существует постоянная разница, — разница, которая кроется в том факте, что оба метода по существу имеют дело с различными элементами, а также и в том, что мы еще не знаем точно, какой физический смысл имеет слово „индекс полимеризации“.

## БИБЛИОГРАФИЯ

## Применение рентгеновых лучей к изучению коллоидов

1. Ambrohn, Koll. Zeit., 6, 144, 1910; 13, 103, 200, 1913; 8, 80, 90, 73, 1916; 20, 173, 1917.

2. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig, 1920.

3. Sherrer, см. Kolloidchemie von Zsigmondy, p. 387, Leipzig 1920.

Определение величины частиц в золях золота.

4. Herzog, Svensk Pappers Tidning, № 8, p. 19, 1927. Исследование целлюлозы при помощи X-лучей. Journ. of Phys. Chem., 30, 457, 1926. Природа структуры целлюлозы и ее значение в химических превращениях.

5. Haber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 55, 1717, 1922. См. также Böhm und Niclassen, Zeit. f. anorg. Chem., 132, 1, 1923.

6. Rinne, Fortschr. d. Min. Krist. und Petrogr., 3, 159, 1923.

7. Katz und Mark, Phys. Zeit., 25, 321, 431, 1924; Zeits. f. Elektrochem., 105, 1925.

Katz, Naturwissenschaften, 3, 316, 1924; 4, 154, 1925.

8. Ott, Phys. Zeit., p. 174, 1926.

9. Ott, Naturwiss., 14 320, 1926. Величина молекул каучука.

10. Staudinger, Johner, Signer, Zeits. phys. Chem., 126, 425, 1925.

11. Mie und Hengstenberg, Zeit. phys. Chem., 126, 425, 1927.

Hengstenberg, Ann. d. Phys., № 18, 1927.

12. Ott, Helv. Chim. Acta, 5, 1, 300, 1928.

## Другие библиографические указания

## Изучение коллоидов при помощи рентгеновых лучей

Katz und Sammwell, Naturwiss., H. 30, S. 592, 1929. Новые взгляды на форму молекулы целлюлозы и ее полимеров.

Herzog und Weissenberg, Koll. Zeit. 46, 277, 1928. Термический, механический и рентгенографический анализ целлюлозы.

Katz, Zeit. f. phys. Chem. 125, H. 5/6, 1927. Влияние полимеризации на рентгенограммы.

Herzog, Koll. Zeit., p. 345. Dec. 1925. Применение рентгеновской спектрографии к изучению коллоидных систем.

Kurt Meyer, Zeit. f. angew. Chemie, № 34, 1928. Новые пути в изучении структуры органических соединений и в исследовании высокополимеризованных соединений.

Clark, Applied X-Rays, p. 174.

Freundlich, Zeit. f. angew. Chem., p. 1328, 1927. Структура и образование коллоидных частиц.

Mark, Koll. Zeit., 38, 351, 1926. Экспериментальная методология рентгенографии коллоидных систем.

Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Bredig.

Clark, Ind. and Eng. Chem., Febr. 1929. Применение X-лучей к изучению проблемы полимеризации.

Trillat, Rev. Coll. mars. avril, septembre 1928; Journal de Physique, Octobre, 1929.

### Структура коллоидов

Duciaux, 2-e Congrès Solvay, Bruxelles, avril 1925; Revue des Colloïdes, № 61, p. 9, 1929. Структура коллоидных веществ в твердом состоянии.

Arsem, J. Phys. Chem., p. 306, mars 1926.

Obriest, Rev. gen. Coll., août 1927. О явлениях, сопровождающих пластификацию.

Andrejew, Koll. Zeit., Sept. 1927. Новый метод исследования коллоидных систем.

Kuhn, Koll. Zeit., p. 365, 1925. Методы определения величины коллоидных частиц.

Sheppard, Nietz ant Keenan. Ind. and Eng. Chem., 21, 126, 1929. Супермолекулярное состояние полимеризованных веществ.

### Исследование целлюлозы и ее производных

Несколько лет тому назад Герцогом и его сотрудниками, Катцем, Мейером, Кларком, Шеррером и Трилла было произведено большое число исследований над целлюлозой и ее производными с помощью рентгеновых лучей (см. библиографию).

Учитывая важность полученных результатов, мы дадим в этой главе подробное резюме этих работ, интересных как с точки зрения теоретической, так и с практической.

#### I. Волокна естественной целлюлозы

Естественные волокна так же как и целлюлоза, осажденная из дисперсных растворов, оказываются состоящими из маленьких более или менее правильно расположенных кристаллов. В своем естественном состоянии (волокна рами, хлопка, конопли и т. д.) целлюлоза состоит из кристаллических агрегатов, аналогичных тем, которые находятся в

волокнах коры, в покровах зерен и в других растительных или животных тканях.

В волокнах коры кристаллиты часто расположены так, что их оси параллельны оси волокна, или по крайней мере кристаллиты одного и того же слоя образуют определенный угол с осью волокна; в хлопке они расположены спирально по отношению к этой оси. Можно сказать, что наблюдения, сделанные с помощью двойного лучепреломления и объясненные мицеллярной гипотезой Негели<sup>1</sup> или теориями Виера, были полностью подтверждены при помощи рентгеновского анализа.

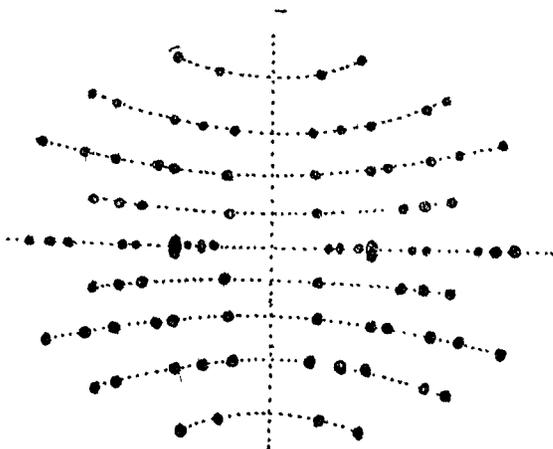


Рис. 3. Схематическая диаграмма целлюлозы (по Герцогу).

Диаграммы, полученные например от волокна рами в направлении, перпендикулярном оси волокна, аналогичны тем, которые дал бы монокристалл, вращающийся вокруг одной из своих осей, играющей роль оси волокна: они характеризуются пятнами, лежащими на гиперболах (рис. 3) (случай плоской пластинки) или на параллельных прямых (в случае цилиндрической пленки с препаратом в центре). Метод исследования состоит в освещении монохроматическими X-лучами (лучи K- $\alpha$  меди или железа) пучка волокон, закрепленных каким-либо образом; этот пучок может быть помещен в различных положениях по отношению к

направлению падающих рентгеновых лучей, что позволяет получать различные фазердиаграммы. Эти опыты показали, что различные сорта натуральной целлюлозы (рамы, конопля, лен, дрок, шелковница, хлопок и т. д.) имеют кристаллическую структуру и, более того, принадлежат к одной и той же кристаллической системе; изменяется только степень ориентации: рамы, например, обладает очень правильным расположением кристаллитов вдоль оси нити, хлопок напротив гораздо менее правильным (рис. 4 и 5).



Рис. 1. Диаграммы целлюлозы.  
 Фазердиаграмма целлюлозы по Герцогу (лучи  $K\alpha$  и  $K\beta$  меди).  
 Фазердиаграмма естественной целлюлозы (рамы) по Марку (лучи  $K$  меди).

Наличие вуали и кругов заставляет предположить присутствие аморфных веществ; какова химическая природа этих веществ еще неизвестно, но можно полагать, что они содержат целлюлозу в аморфном виде, существование которой было отмечено Гессом и Трогусом<sup>2</sup>.

Таким образом согласно взглядам Негели, Веймарна<sup>3</sup> и Дюкло<sup>4</sup> целлюлоза обладает кристаллической структурой: это результат первостепенной важности. Но изучение рентгенограмм позволяет идти гораздо дальше; число точек (пунктирность) различных кругов, их интенсивности дают возможность с помощью некоторых гипотез

<sup>2</sup> Фазердиаграммой называется тип диаграмм, получаемых при освещении рентгеновыми лучами волокнистых веществ.

определить кристаллическую систему целлюлозы; это чрезвычайно трудная задача, совершенно невозможная для разрешения в случае, когда на диаграммах появляются только кольца (микросталлы не ориентированы), облегчается в некоторых случаях появлением пятен, расположенных частью на кольцах, частью на гиперболах или параллельных прямых.

Рис. 3 представляет схематическую диаграмму целлюлозного волокна, обладающего совершенной ориентацией кристаллитов (Герцог<sup>5</sup>); гораздо чаще однако, даже если микросталлы все ориентированы, наблюдаются только кольца Дебай-Шеррера, более или менее полные. Классическая формула Брэгга

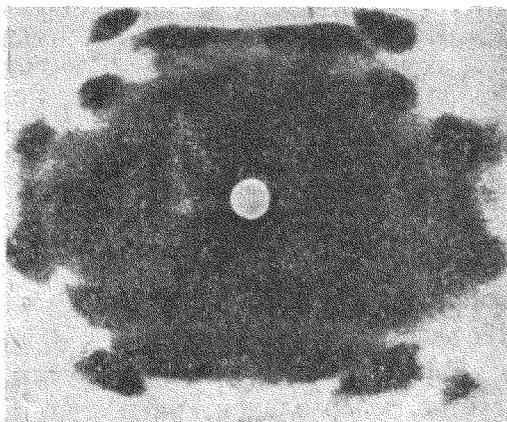


Рис. 5. Диаграмма льна по Герцогу.

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

( $n$  — порядок отражения,  $\lambda$  — длина волны,  $\theta$  — значение угла селективного отражения от плоскостей, расположенных на расстояниях  $d$ ) вместе с равенством Поляни (фазердиаграммы) позволяет определить расстояние между плоскими сетками.

Табл. 1 дает сводку основных результатов, полученных для целлюлозы (Герцог).

Было бы очень трудным сделать заключение о кристаллической системе целлюлозы только на основании этих данных: эти измерения скорее могут служить исходным пунктом для проверки чистоты вещества или для обнаружения новой кристаллической формы, это и составляет по нашему мнению один из наиболее интересных практических результатов.

ТАБЛИЦА 1

Угол отражения для интерференционных нитей

Хлопок . . . . .	7°26'	10°15'	11°26'	17°28'
Рапи . . . . .	7°26'	10°19'	11°25'	17°34'
Конопля . . . . .	7°26'	10°19'	11°25'	17°32'
Лен . . . . .	7°24'	10°12'	11°25'	17°36'
Кора розового лавра . . . . .	7°25'	10°19'	11°27'	17°36'
Кора тутового дерева . . . . .	7°27'	10°15'	11°27'	17°09'
Кора виноградной лозы . . . . .	7°28'	10°18'	11°25'	17°25'
Ржаная солома . . . . .	7°32'	10°20'	11°25'	17°32'
Животная целлюлоза . . . . .	7°14'	10°14'	11°26'	17°18'
Целлюлоза (по Отту) . . . . .	7°21'30"	11°13'30"	14°53'	17°11'30"

Полное определение элементарной ячейки было произведено Герцогом <sup>5</sup> и его сотрудниками и совсем недавно Мейером и Марком <sup>6</sup> на основании расчетов Поляни для фазердиаграмм.

Действительно рентгенограммы позволяют рассчитать длины ребер элементарной кристаллической ячейки, причем можно найти не только их отношение — оно может быть найдено для микрокристаллов с помощью гониометра, — но и измерить эти длины в абсолютных единицах.

Эти определения очень рискованы и деликатны в случае диаграмм порошков; но если вещество обладает волокнистой структурой, т. е. если оно образовано кристаллитами, оси которых параллельны оси нити (по Дюкло — структурой „кирпичной трубы“), определение длины ребра в направлении этой оси ориентации делается значительно более легким.

Согласно Поляни существует простое соотношение между расстояниями различных гипербол или параллельных прямых, на которых группируются пятна, и периодом идентичности в направлении оси (эти гиперболы, или прямые, называются „шихтлинниями“ рис. 6, 3, 4 и 5).

Этот период идентичности для различных целлюлоз, дающих фазердиаграммы, был найден первоначально равным 10,38 Å (Герцог). Но для полного определения элементарной ячейки необходимы еще два измерения длины ребер, которые являются весьма сомнительными, так как нет

никакого способа ориентировать кристаллы в направлении двух других осей, т. е. осуществить полный макрокристалл.

Приходится прибегнуть к гипотезам, опирающимся на соотношения, которыми пользуются в кристаллографии для определения геометрических свойств кристалла; это соотношение, называемое „квадратичным уравнением решетки“, получается между координатами различных периодов идентичности в комбинации с основным уравнением Брэгга.

Квадратичная форма изменяется в зависимости от симметрии кристалла и характеризует ее; она позволяет объяснить все явления интерференции X-лучей в кристалле и рассчитать различные углы, соответствующие интерференции, т. е. отнести их к системе плоских сеток, или, выражаясь кристаллографически, определить индексы.

Определение квадратичной формы целлюлозы было произведено сначала Поляни 7.

Период идентичности вдоль оси волокна был определен, как мы уже сказали, по расстояниям между шихтлинниями. Для определения элементарных размеров в других направлениях пришлось предположить а priori ромбическую симметрию: эта гипотеза опирается на данные стереохимического строения целлюлозы.

Квадратичная форма, полученная в этих условиях Поляни и Герцогом, следующая:

$$4\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,031h^2 + 0,03923k^2 + 0,02275l^2.$$

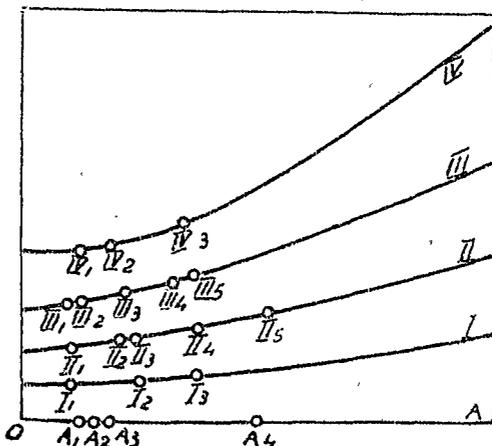


Рис. 6. O — точка падения основного пучка рентгеновых лучей; A — экватор; I, II, III, IV — линии слоя; A1, A2, A3 и т. д. — по ложение интерференции (по Герцогу).

Это уравнение позволяет рассчитать значения  $b$  соответствующие различным значениям индексов  $h, k, l$ : согласие между этими результатами и результатами, найденными для  $b$  экспериментально, позволяет до некоторой степени судить о правильности гипотезы ромбической структуры.

Расчеты, произведенные Герцогом для различных пятен диаграммы целлюлозного волокна (рис. 3), показали удовлетворительное согласие с экспериментом и позволили приписать ребрам элементарного параллелепипеда следующие значения:

$$\begin{aligned} a &= 8,60 \cdot 10^{-8} \text{ см,} \\ b &= 7,78 \cdot 10^{-8} \text{ см,} \\ c &= 10,22 \cdot 22^{-8} \text{ см,} \end{aligned}$$

откуда объем  $V$  элементарной ячейки

$$V = 684 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

С другой стороны, из формулы для объема элементарной ячейки

$$V = \frac{Mn}{Nd},$$

где  $M$  — молекулярный вес группы  $C_6H_{10}O_5$ , 162,  
 $N$  — число Авогадро  $= 6,06 \cdot 10^{23}$ ,  
 $d$  — плотность целлюлозы  $= 1,52$ ,  
 $n$  — число групп  $C_6H_{10}O_5$  в ячейке,

можно найти  $n$ . Оказалось, что  $n = 4,03$ , т. е. ячейка содержит 4 радикала  $C_6H_{10}O_5$ .

Согласно другим авторам в ней должно заключаться 2 или 6 групп  $C_6H_{10}O_5$ .

Принимая во внимание гипотезы, которые лежат в основе всех этих определений, нет необходимости обсуждать это несогласие; вопрос не может быть разрешен достаточно строго до тех пор, пока не будет получен монокристалл целлюлозы, достаточный для спектрографического исследования размеров.

Следует заметить, что некоторые из пятен интерференции не могут быть отождествлены с значениями, получаемыми на основании вышеуказанной квадратичной формы;

согласно Янке, эти аномалии не могут быть объяснены присутствием второго кристаллического вещества, они вызываются скорее деформациями решетки целлюлозы во время роста.

Равным образом следует заметить, что диаграммы этих веществ не достаточно отчетливы для точных измерений: здесь конечно сказывается некоторая неопределенность, о которой не следует забывать. Наконец имеется вторая форма квадратичного уравнения, дающая результаты, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными наблюдениями (Мейер и Марк <sup>6</sup>).

Как бы то ни было, можно сказать, что в настоящее время структура целлюлозы, если и не определена абсолютным образом, то с большою степенью приближения, благодаря превосходным работам Поляни, Герцога и их сотрудников.

Последняя работа Марка и Мейера, относящаяся к вопросу о строении целлюлозы <sup>6</sup>, кажется дает еще более близкое решение <sup>1</sup>.

Рис. 7 дает структуру элементарной ячейки, к которой пришли эти последние авторы.

Шестиугольники представляют „остатки“ глюкозы (не принимая в расчет шести атомов С и гидроксильных групп). Эти глюкозные остатки расположены цепями, между ними точками включен кислород; эти цепи представляют собой „цепи главных валентностей“, которые создают своей группировкой кристаллит благодаря существованию сил ассоциации. В общем спектрографические исследования на основе некоторых других рассуждений химического порядка, принадлежащих в частности Гессу <sup>8</sup>, позволяют построить волокно целлюлозы согласно следующей идее, достаточно хорошо согласующейся с представле-

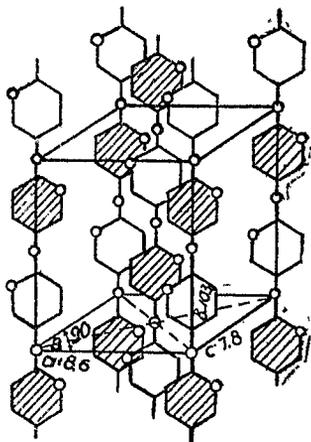


Рис. 7. Элементарная ячейка целлюлозы (по Марку). Малые круги означают атомы кислорода; заштрихованные части соответствуют вращению на 180° по отношению к незаштрихованным (остатки глюкозы).

ниями Дюкло: на внешних частях расположен аморфный слой, более или менее тонкий, который может быть удален слабой уксусной кислотой, внутри — вытянутые кристаллы (рис. 8), оси которых параллельны оси нити и которые могут быть отделены друг от друга (Hess, loc. cit.). Весьма вероятно, что аморфная целлюлоза, представляющая собой своего рода среду, в которой находятся кристаллы, играет равным образом роль цемента между этими кристаллами.

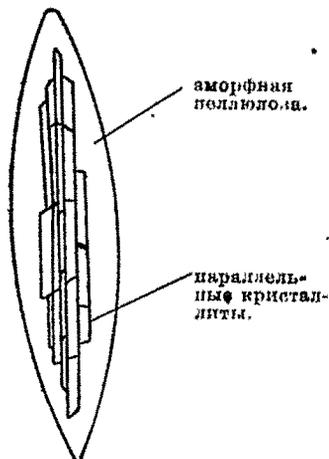


Рис. 8. Схема целлюлозного волокна.

Мы находим здесь новое доказательство существования целлюлозы в двух фазах, которые кажутся необходимыми для объяснения явлений набухания и дисперсии.

Прежде чем закончить изучение волокон целлюлозы не бесполезно указать, что результаты, полученные с помощью X-лучей относительно величины молекулы или значения степени полимеризации коллоидных веществ, таких как целлюлоза, ацето- и нитроцеллюлоза, каучук, желатин и т. д., существенно отличаются от тех, которые получены физическими или

химическими методами. В самом деле кристаллографическая ячейка есть своего рода геометрическая функция; лучи X дают размеры не всей молекулы, а только элементарной ячейки, которая для этих веществ много меньше химически полной молекулы или мицеллы: элементарные составляющие оказываются таким образом значительно более простыми, чем то, что дает исследование с помощью коллоидной или органической химии. Таким образом было бы неправильным сказать, что молекула целлюлозы состоит из 4 групп  $C_6H_{10}O_5$ : полная молекула должна рассматриваться скорее или как агрегат, связанный вторичными валентностями, или исходя из предположения о периодичности структуры внутри некоего слабо связанного соединения, способной отражать X-лучи так, как если бы

оно состояло из отдельных слоев, подобных слоям жирных веществ (Трилл 16, Катц 9). Именно эту концепцию мы будем развивать во второй части этой главы; однако необходимо заранее подчеркнуть принципиальную разницу между результатами химическими и рентгенографическими, разницу, непонимание которой может привести к бесконечным спорам между химиками и физиками.

## II. Влияние химической обработки на волокна целлюлозы

Мы останавливались до сих пор на результатах, полученных для естественной, чистой целлюлозы, и на ее кристаллической форме; равным образом рентгеновы лучи позволяют изучать ее различные преобразования под действием различных химических веществ. Здесь мы подведем итоги главнейшим исследованиям в этой области.

### а) Гидраты целлюлозы. Исследования мерсеризации

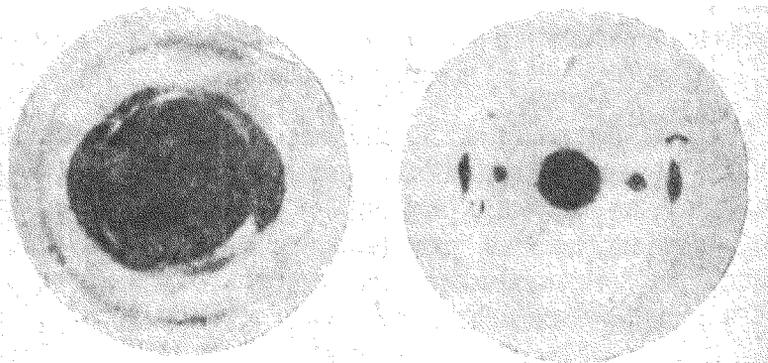
Как известно, если подействовать на целлюлозное волокно щелочью, волокно сокращается; если избежать этого сокращения путем растягивания, нить делается блестящей и образует продукт, имеющий весьма широкое применение в текстильной промышленности (мерсеризация).

После тщательной промывки обработанные таким образом нити дают диаграммы, отличающиеся от диаграмм той целлюлозы, из которой они получены. Эта разница тем заметнее, чем полнее мерсеризация. В нитях, мерсеризованных без растяжения, происходит искривление частичек, и пятна фазердиаграмм преобразуются в мало отчетливые дуги кругов. Классифицируя получающиеся диаграммы, можно проследить процесс постепенной мерсеризации целлюлозы (рис. 9).

Оказывается, что собственные диаграммы очень чистой целлюлозы исчезают для концентраций щелочи, равной той, которая соответствует перелому на кривой абсорбции (Фивег и Гесер), т. е. образованию комплексов  $(C_6H_{10}O_5)_2 NaOH$  и  $(C_6H_{10}O_5)NaOH$ . Новая интерференция

всегда происходит в одних и тех же местах, независимо от того, какая щелочь была употреблена: натрий, калий или едкий литий; это показывает, что действие щелочей может преобразовать целлюлозу в изомер (Катц, Марк и Фивег<sup>3</sup>).

В диаграммах чистой и мерсеризованной целлюлозы замечаются следующие различия (Герцог).



После обработки.

До обработки.

Рис. 9. Изменение диаграммы целлюлозы при мерсеризации (27% NaOH и промывка) по Катцу.

1. Квадратичная форма, определенная для немерсеризованной целлюлозы, подходит только в первом приближении; если предположить, что элементарная ячейка мерсеризованной целлюлозы содержит 4 группы и имеет ромбическую симметрию (как и целлюлоза), квадратное уравнение, получаемое из диаграмм, было бы таким:

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03080 h^2 + 0,03660 k^2 + 0,024430 l^2.$$

Сравнение результатов, найденных для волокон чистой целлюлозы и целлюлозы мерсеризованной, позволяет сделать следующая таблица (Герцог).

Таблица 2

Угол отражения  $\theta$

Целлюлоза чистая . . . . .	7°28'	10°19'	11°25'	17°34'
Мерсеризованная конопля (волокна).	6°8'	10°0'	10°59'	18°8'
Мерсеризованная (волокна) . . . . .	6°3'	10°4'	11°3'	18°10'

Если сравнивать размеры элементарной ячейки необработанной целлюлозы и целлюлозы мерсеризованной, оказывается, что длина  $c$  (вдоль оси волокна) изменяется от 10,22 Å (чистая целлюлоза) до 9,88 Å, что соответствует сокращению в 3% в этом направлении; эта цифра несколько выше в конце мерсеризации. В то же самое время размеры  $a$  и  $b$  возрастают от 8,60 до 8,88 и от 7,78 до 8,05 Å.

Для объема  $V$  элементарной ячейки получаем

$$V = 706 \text{ \AA}^3,$$

что хорошо согласуется с значениями, полученными по молекулярному весу и плотности ( $V = 704 \text{ \AA}^3$ ). Этот объем несколько больше объема целлюлозы ( $V = 684 \text{ \AA}^3$ ).

2. На экваторе точки  $A_3$  и  $A_4$  обладают различным отношением интенсивности; для мерсеризованной целлюлозы эти точки имеют почти одну и ту же интенсивность, в то время как для чистой целлюлозы их интенсивности относятся как 1/3 к 5.

3. Две экваториальные точки, которые не получаются из квадратичного уравнения целлюлозы, исчезают после достаточно полной мерсеризации.

4. На экваторе появляется новая точка, которая находится ближе к центру и которая не может быть объяснена квадратичной формой целлюлозы.

Обсуждение этих результатов приводит к следующим двум возможностям:

- а) полное изменение квадратичной формы,
- б) аномальную интерференцию <sup>4</sup> следует приписать присутствию нового кристаллического вещества.

Первая гипотеза кажется лучше согласующейся с экспериментальными данными; она приводит к построению новой квадратичной формы, характеризующей мерсеризованную целлюлозу, формы, которую мы указали выше.

Что касается второй гипотезы, она встречается с теми же трудностями, как и в случае чистой целлюлозы: в самом деле непонятно, почему новое кристаллическое вещество проявляет себя только одной или двумя аномальными точками и не вызывает появления новых пятен интерферен-

ции, расположенных на новых линиях (шихтлинках), в случае, если это новое вещество обладает также волокнистой структурой.

Диаграммы мерсеризованной целлюлозы получаются каждый раз, когда целлюлозу заставляют набухать. Они получаются также в случае дисперсной формы от золь целлюлозы и ее производных; целлюлоза, восстановленная из различных „растворителей“, дает диаграммы гидроцеллюлозы.

Если не принять мер предосторожности и не работать при одновременном растягивании, волокнистая структура в свою очередь исчезает, и получаются только полные кольца Дебай-Шеррера, указывая на исчезновение всяких следов ориентации. Все искусственные шелка, имеющие основой целлюлозу, дают диаграммы мерсеризованной целлюлозы (растворение в хлористом цинке и промывка и т. д.). Следовательно диаграммы гидрата целлюлозы появляются всегда, когда целлюлоза достигает определенной степени набухания (рис. 9 и 10). \*

Вопрос, который встает теперь, — это выяснить, чем вызваны изменения, замеченные в диаграммах мерсеризованной целлюлозы. Полученные результаты (табл. 2) позволяют сделать заключение, что мерсеризация заключается в новом расположении атомов внутри элементарной ячейки; эти модификации могут осуществляться как перегруппировкой групп атомов в элементарной ячейке, так и путем введения новых атомов в нее. Предполагая этот последний случай, мы должны отметить, что изменение, полученное благодаря вторжению новых атомов, незначительно, особенно если учесть, что плотность остается почти постоянной (естественная целлюлоза — 1,58; гидроцеллюлоза — 1,52); именно это согласно Герцогу приводит к мысли, что во время мерсеризации происходит вклинивание атомов

\* Способ, которым образуется прогрессивная мерсеризация, может быть изучен путем получения диаграмм через правильные короткие промежутки времени. Техника получения таких диаграмм была недавно предложена Марком и Суэичем, 1929.

в элементарную ячейку, вызванное или вклиниванием цепей  $C_6H_{10}O_5$  одна в другую, или внутренней перегруппировкой групп  $C_6H_{10}O_5$ .

Эти заключения чисто геометрические или кристалло-

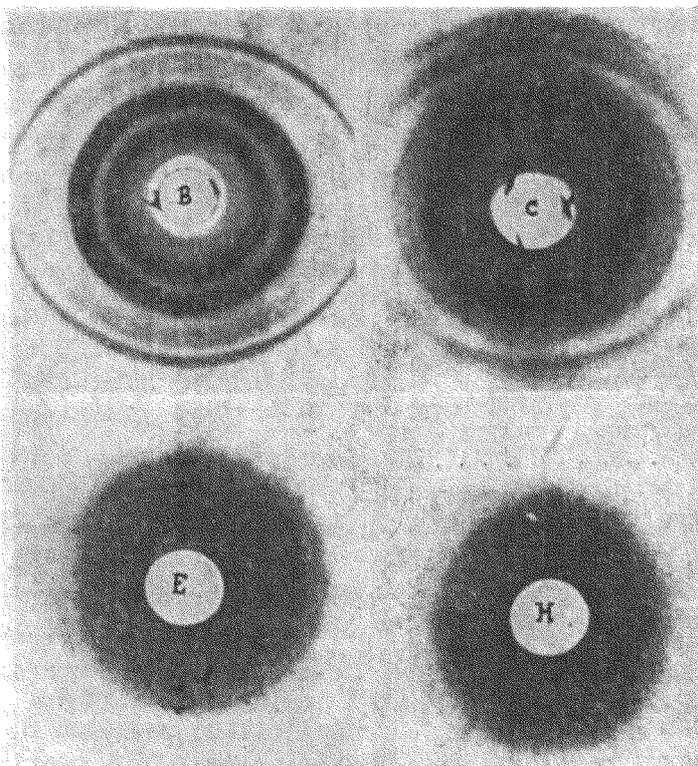


Рис. 10.

- |   |   |
|---|---|
| В) Оксигеллюлоза.                           | С) Гидроцеллюлоза.                              |
| Е) Ацетилцеллюлоза (максимум) гетерогенная. | Н) Гомогенный ацетат.<br>(40 и ниже) по Трилла. |

графические могут быть целиком проверены, если наблюдаемое различие имеет физический (механическая деформация например) или химический (новые соединения) характер.

Наблюдения Гоннеля <sup>6</sup>, казалось бы, установили существование химического процесса на ряду с механиче-

для нитей, мерсеризованных содой или обработанных азотной кислотой.

Как видно из всех предыдущих рассуждений, вопрос еще не вполне ясен; однако он представляет большой интерес как с точки зрения чисто научной, так и с точки зрения практической.

б) Лигнин, гидронеллюлоза и оксигеллюлоза

Исследования Каррера <sup>10</sup> и его сотрудников показали, что между лигнином и целлюлозой должна существовать тесная родственная связь. Эти вещества ведут себя так, что возможно отождествление их с точек зрения химической и физико-химической; разница проявляется в действии агентов, вызывающих гидролиз, как-то минеральных кислот и энзимов. В то время как целлюлоза не растворима в воде, лигнин способен давать своего рода коллоидные растворы в воде, с другой стороны лигнин гораздо быстрее превращается в сахар, чем целлюлоза.

Эти различия могут быть вызваны либо разным строением, либо различной дисперсностью, или различной степенью полимеризации; исследования с помощью рентгеновых лучей позволяют бросить некоторый свет на эти вопросы.

Пользуясь методом Дебая-Шеррера ( $K\alpha$  излучение меди). Отту <sup>11</sup> удалось показать, что целлюлоза и лигнин дают разные диаграммы (табл. 4).

Таблица 4.

Целлюлоза	Лигнин
7°21'30" яркая	5°45' слабая
11°13'30" яркая	10°06' яркая
14°53' слабая	13°42' слабая
17°11'30" яркая	17°19'30" слабая

Разумеется, этого недостаточно для того, чтобы полностью разрешить вопрос о том, вызвана ли эта разница в диаграммах разницей в химическом строении или разницей в кристаллической структуре.

Далее, исследуя целлюлозу, осажденную определенным образом фосфорной кислотой, мы получаем в точности те же диаграммы, как и для лигнина. То же самое имеет место для оксицеллюлозы, приготовленной из вискозы, обработанной перманганатом калия, и для гидроцеллюлозы, приготовленной тоже из вискозы растворением и осаждением (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Целлюлоза, осажденная фосфорной кислотой		Оксицеллюлоза		Гидроцеллюлоза	
5°48'	слабая	5°48'	слабая	5°48'	слабая
10°06'	яркая	10°09'	яркая	10°09'	яркая
13°42'	слабая	13°45'	слабая	13°42'	слабая
17°19'30''	слабая	17°19'30''	слабая	17°21'30''	слабая

Тождество кристаллических частичек осажденной целлюлозы, осажденных окси- и гидроцеллюлозы с лигнином таким образом, вполне выявляется, и в то же самое время мы находим подтверждение представлениям о близкой родственной связи лигнина и целлюлозы; если целлюлоза под действием таких различных способов обработки оказывается всегда приведенной к форме лигнина, то следует предположить, что преобразование сводится к простому переходу из одной формы в другую, измененную; объяснение с помощью химической перегруппировки было бы мало понятным.

Из этих исследований вытекает наконец, что конструктивная кристаллическая частичка одна и та же как у гидроцеллюлозы, оксицеллюлозы, так и у лигнина.

Герцог, также занимавшийся этими вопросами, справедливо замечает, что следовало бы различать реакции, которые происходят в гомогенной среде, от тех, которые происходят в среде гетерогенной: в первом случае растворение предшествует реакции; во втором случае получаются местные химические перегруппировки (реакция топохимическая согласно Кольшюттеру) без изменения формы волокон. Этот последний процесс возможен благодаря присутствию маленьких сильно вытянутых кристалликов, лежа-

щих вместе и способных набухать; кристаллические зерна таким образом мало-по-малу изменяются, начиная от внешних частей по направлению к внутренним.

Образования из гидро- и оксицеллюлозы смеси, в которой часть целлюлозы химически преобразована, часть осталась неизменной, должны были бы дать согласно этому автору аморфные продукты, не производящие следовательно никакой резкой интерференции рентгеновых лучей. \*

Несколько дальше мы дадим диаграммы кристаллов, которые мы получили для этих веществ и которые показывают напротив, что эти вещества вполне кристаллически.

### с) Ацето- и нитроцеллюлозы

В течение долгого времени нитро- и ацетоцеллюлоза считались веществами совершенно аморфными; только в последнее время удалось получить для них кристаллические рентгенодиаграммы.

Известно, что пленки нитроцеллюлозы, подвергнутые сильному растяжению, обладают двойным лучепреломлением; Амбронн и Дюкло обнаружили двупреломление также в препаратах нитроцеллюлозы и ацетоцеллюлозы, приготовленных специальным образом. \*\* Исследования с помощью рентгеновых лучей показали, что можно обнаружить кристаллическую структуру этих веществ, если их специально приготовить, сохраняя волокнистую структуру, <sup>12</sup> т. е. путем реакции в гетерогенной среде, не сопровождающейся растворением. Таким образом получают фазердиаграммы, на основании которых Герцог, Янке и Парай-Цзабо <sup>13, 24</sup> смогли дать характеристику этих веществ (рис. 11 и 12).

В основном нити ацетоцеллюлозы и нитроцеллюлозы дают фазердиаграммы, отличные от фазердиаграмм целлюлозы и характерные для каждого из веществ.

Различные углы отражения в точности повторяются для нитроцеллюлоз, содержащих различные проценты азота [от

\* Herzog, Svensk Pappers Tidning 8, 1927.

\*\* См. также Herzog и Jancke <sup>23</sup>, Ueda <sup>24</sup>, Marki Susich <sup>25</sup>, Susich и Nagy-Szabo <sup>26</sup>, Trillat <sup>22</sup>.

6,91% (мононитрат) до 11,08% (динитрат) и выше (тринитраты)], диаграммы нитей отчетливы; тем не менее оказывается, что число точек, значительно большее для нитроцеллюлоз с 12,8%, чем для нитроцеллюлоз с 6,9%, 9,46% и 11,8% азота.\*

Здесь также возможно рассчитать квадратичную форму, соответствующую наблюдаемым диаграммам. Для тринитроцеллюлозы Н а р а й - Ц з а б о, предполагая ромбическую симметрию, нашел, что в одной элементарной ячейке содержится также 4 группы  $C_6H_{10}O_5(NO_3)_3$ .

Размеры элементарной ячейки этих тел оказываются приблизительно следующими (Герцог).

Т а б л и ц а 6

Нитроцеллюлоза (в форме нитей)	Уксуснокислая целлюлоза (в форме нитей)
$a = 10,1 \text{ \AA}$	$a = 9,2 \text{ \AA}$
$b = 8,6 \text{ \AA}$	$b = 7,1 \text{ \AA}$
$c = 10,8 \text{ \AA}$	$c = 9,8 \text{ \AA}$

Отсюда заключаем, что элементарный объем в первом случае равен  $935 \text{ \AA}^3$ , во втором— $636 \text{ \AA}^3$ ;—значения очень близкие к значению элементарного объема целлюлозы.

Следует заметить, что рентгенограммы целлюлозы совсем или почти совсем исчезают даже если преобразована только часть вещества. Это, как уже было отмечено, происходит потому, что реакция гетерогенна; действие на кристаллы происходит последовательными слоями, начиная от внешних к внутренним частям нити; схема

\* Эти результаты получили недавно Марк и Сузич<sup>26</sup>, так же как Сузич и Н а р а й - Ц з а б о<sup>26</sup>, которые нашли, что нитроцеллюлоза и ацетоцеллюлоза суть смеси тринитро- и триацетоцеллюлозы с чистой неизменной целлюлозой. Против этих представлений возражают Мейлс и Крэк,<sup>27</sup> Брунsvик<sup>28</sup> и Дюкло и Нодзю<sup>29</sup>, которые поддерживают гипотезу, что исследуемые вещества суть смеси соединений с различными процентными содержаниями азота или уксусного ацетила.

целлюлозной нити, которую мы дали выше, позволяет понять этот механизм.

Сетчатые плоскости соединений целлюлозы создаются очень быстро; кроме того кислоты, проникая вдоль трещин или промежутков, разделяющих кристаллы целлюлозы, вызывают набухание и раздробление целлюлозы, которые до некоторой степени могут объяснить ослабление или исчезновение спектров этой последней.

Перейдем теперь к гораздо более важному случаю ацето- и нитроцеллюлоз, полученных путем гомогенных реакций. В этой области в настоящее время имеется очень мало работ, авторы отмечают, что в этом случае получаются круги аморфёрных веществ,—круги, природа интерференции которых еще дискутируется; тем не менее оказывается, что именно с этой стороны мы можем рассчитывать получить результаты, представляющие наибольший интерес с точки зрения коллоидальной структуры.

Здесь можно вновь цитировать одну работу Отта<sup>14</sup>, в которой сделана попытка выяснить кристаллический характер триацетата целлюлозы, приготовленного Карре-ром;<sup>16</sup> работая с сильно спрессованными препаратами, этот автор показал, что полученные им диаграммы похожи на диаграммы кристаллических веществ, составленных из чрезвычайно мелких кристалликов. Найденные результаты представлены в следующей таблице.

Таблица 7

Диаметр кругов для расстояний в 51 мм (плавстинка)	Углы
14,6 мм	4° 4'30"
19,3 "	5°21'30"
24,0 "	6°37'
32,0 "	8°42'30"
42,6 "	11°20'
52,0 "	13°30'30"

Цифры, по нашему мнению, весьма приблизительные, так как они получены для широких колец и очень неотчетли-

вых фотографий. Сказать на основании этих данных, что вещество кристаллично, было бы немного смелой экстраполяцией. Несомненно, часть исследованной ацетоцеллюлозы кристаллична, но большая часть вещества во всяком случае находится в аморфном состоянии.

Другие авторы искали разрешения этой проблемы, пытаясь получить микроскопические кристаллы ацетоцеллюлозы; эти прекрасные исследования были произведены Гессом <sup>25</sup> и только для ацетоцеллюлозы; кристаллизацию нитроцеллюлозы до сих пор произвести не удается.

Как показал Гесс, в самом деле возможно получить кристаллы диацетата и триацетата целлюлозы макроскопических размеров. Эта кристаллизация должна происходить чрезвычайно медленно из бензола + алкоголь для диацетата и из четыреххлористого углерода для триацетата. Триацетат целлюлозы кристаллизуется в иглы до сантиметра длиной, повторяя таким образом форму нити; эти иглы неустойчивы и, если их оставить, мало-по-малу преобразуются, в хорошие кристаллы тетрачлоридные. Эти кристаллы тверды и могут быть измельчены в порошок; они содержат растворитель и портятся на воздухе. Препараты, полученные таким образом, не совсем аморфны и дают иногда спектры X-лучей (длительная экспозиция).

Рентгенографическое исследование больших кристаллов дало весьма странные факты: в самом деле, получаемые линии или очень слабы или вовсе не появляются, что противоречит всему тому, что известно относительно дифракции X-лучей кристаллами. Объяснение этому явлению, еще не вполне известно: его связывают с свойством набухания этих веществ, благодаря которому они всегда удерживают растворитель; следовательно внутри кристалла может существовать молекулярное движение, нарушающее сетчатую структуру; возможно также, что этот эффект вызван присутствием натяжений. В дальнейшем мы укажем результаты, к которым мы пришли в наших исследованиях над этими веществами.

Растягивание коллоидных гелей ацето- и

нитроцеллюлозы. Автор недавно показал (Трилла),<sup>22</sup> что, если сильно растянуть пленки нитроцеллюлозы или ацетоцеллюлозы (до 300%), структура этих пленок переходит из первоначального аморфного в состояние весьма близкое к кристаллическому. Действительно, снимая диаграммы в трех взаимно перпендикулярных направлениях, наблюдают в двух из этих направлений, что кольца деформируются в эллипсы и оказываются очень интенсивными в экваториальной и полярной частях. Эти усиления в точности совпадают с положениями наиболее интенсивных пятен кристаллической ацето- или нитроцеллюлозы (фазердиаграммы); растяжение таким образом ориентировало молекулы, и они разместились в узлах решетки, одинаковой с решеткой этих веществ, закристаллизованных в волокнистом состоянии.

Подобного же рода результаты опубликованы Эда (Heda, Z. Phys. Chemie, B. 133, N. 5/6, 1928) для целлулоида, Герцогом и Янке (Herzog und Jancke, Z. f. Phys., B. 52, N. 11 и 12, 1929) для мерсеризованной целлюлозы и Марком и Сузичем (Susich) Z. f. phys. Chemie, B. 4, N. 6, 481) для целлюлозы.

Эти явления объясняют как механические свойства прокатанных пленок (сопротивление разрыву и т. д.), так и некоторые физико-химические свойства, вроде закрепления красок. Действительно, если пленка растянута, небольшие количества окрашивающего вещества удерживаются на ее поверхности благодаря ориентации активных групп, вроде группы ОН.

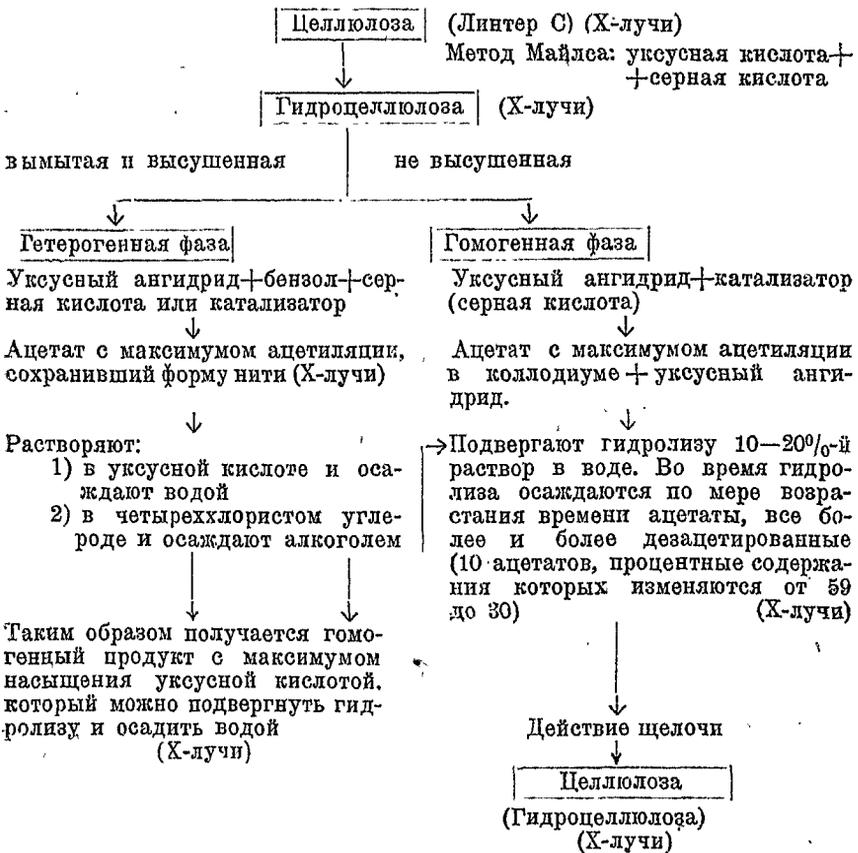
### III. Цикл преобразований целлюлозы

Автор произвел ряд исследований<sup>16</sup> для того, чтобы проследить различные этапы преобразований целлюлозы в условиях гомогенной или гетерогенной среды; эти исследования как раз и привели к строгому разделению ацетатов целлюлозы, имеющих аморфную и псевдоаморфную структуру.

Метод исследований состоит в использовании излучения

меди; специальное устройство позволяет исследовать порошок или изучаемый продукт, не заключая его в целлюлодную или стеклянную трубку (чехлы), который всегда дает собственные мешающие дифракционные круги.

Ряд изученных трансформаций может быть представлен следующей таблицей:



Полученные результаты могут быть вкратце резюмированы следующим образом.

1. Целлюлоза (хлопок Линтера) дает мало отчетливые диаграммы кристаллической структуры волокон; можно обнаружить узкие кольца, соответствующие очень малым сетчатым расстояниям порядка (1, 2 Å) (рис. 10).

2. Оксигидроцеллюлозы и гидроцеллюлозы дают очень хоро-

шие диаграммы кристаллической структуры, идентичные с диаграммами целлюлозы; ориентация кристаллов исчезает почти во всех случаях (правильные кольца). Это доказывает, что эти вещества образованы главным образом из тех же элементов, как и сама целлюлоза, что согласуется с химическими наблюдениями (рис. 10).

3. Гидроцеллюлозы дают диаграммы кристаллической структуры, отличные от диаграмм целлюлозы; диаграммы остаются такими же для восстановленных продуктов (как денитрированная нитроцеллюлоза, дезацетированная уксуснокислая целлюлоза и т. д.), приготовленных из гомогенной фазы. Этот результат соответствует измененной форме целлюлозы (несомненно физическими агентами) (рис. 10).

4. Целлюлоза, обработанная щелочью, обладает диаграммами, богатыми кольцами; эти диаграммы аналогичны диаграммам гидроцеллюлозы, но решетка несколько увеличена (набухание); кроме того здесь можно обнаружить образование соединений целлюлозы со щелочами в стехиометрических пропорциях (рис. 10).

5. Ацетаты целлюлозы, полученные в нерастворяющих средах (нити), обладают очень отчетливой кристаллической частью, рассеянной внутри аморфной фазы. Их растворение и преобразование в гомогенные ацетаты оставляет эту структуру неизменной для членов с большим процентным содержанием уксусной кислоты. По мере того как гидролиз дает продукты с все уменьшающимся содержанием уксусной кислоты, вид диаграммы изменяется; кристаллическая часть уступает место аморфной фазе. Круги имеют структуру, которая равным образом изменяется с процентным содержанием уксусной кислоты; главный круг аморфной фазы по положению соответствует кольцам кристаллической, что указывает на близкое родство между кристаллической и аморфной фазами; первая несомненно присуща вполне определенному веществу (триацетат) (рис. 10).

6. Оказалось возможным благодаря микрофотометрии проследить изменения структуры кругов с ходом ацетилизации. Замечено, что главный круг соответствует междумолекулярному расстоянию порядка  $5,2 \text{ \AA}$ , и внешний — расстоя-

нию порядка  $2 \text{ \AA}$ ; в момент перехода в растворенное состояние (в ацетоне) кристаллическая часть исчезает, и круги делаются более широкими,—это значит, что молекулы располагались более неправильным образом и более случайно. Далее при убывающем проценте ацетиляции молекулы располагаются ближе друг к другу, и внутренний круг делается более резким, в то время как внешний исчезает; эта структура сохраняется до наиболее гидролизированных ацетатов (рис. 10).

7. Выставлена гипотеза структуры твердых коллоидных гелей, образуемых например ацетатами целлюлозы; согласно этой гипотезе молекулы должны быть расположены с некоторой правильностью, так же как это предполагается для жидкостей. Среда в случае коллоида обладает чрезвычайно большой вязкостью и противопоставляет сопротивление молекулярному движению.

8. Наконец изучение диаграмм позволяет принимать или опровергать результаты химического анализа и следовательно дает весьма интересный способ контроля над изготовлением этих веществ.

#### IV. Определение величины частиц целлюлозы и ее производных

Чтобы закончить исследование целлюлозы, мы укажем еще, как возможно приблизительно определить величину кристаллитов целлюлозы и ее производных.

Мы уже видели, что можно определить элементарную ячейку этих веществ. Мы говорили, что эта элементарная ячейка имеет главным образом геометрический смысл. Наложением таких ячеек воспроизводится, как мы знаем, кристалл. В целлюлозе эти кристаллики слишком малы для того, чтобы их назвать кристалликами: вопрос, который встает теперь,—это определение их средних размеров. Это определение может быть сделано на основании работ Шеррера, который установил соотношение между шириной линий или точек интерференции и размерами частичек.

Этот метод был использован Герцогом \* для определения размеров кристаллитов в волокне конопли; им найдены два значения 117 Å и 66 Å (Герцог <sup>11</sup>, Нарай-Цзабо) <sup>12</sup>

Оказалось, что в коллоидном состоянии размеры частичек такие же, как и в этих кристаллитах. Отсюда можно сделать заключение, что дисперсия при переходе в коллоидное состояние состоит только в разделении кристаллитов.

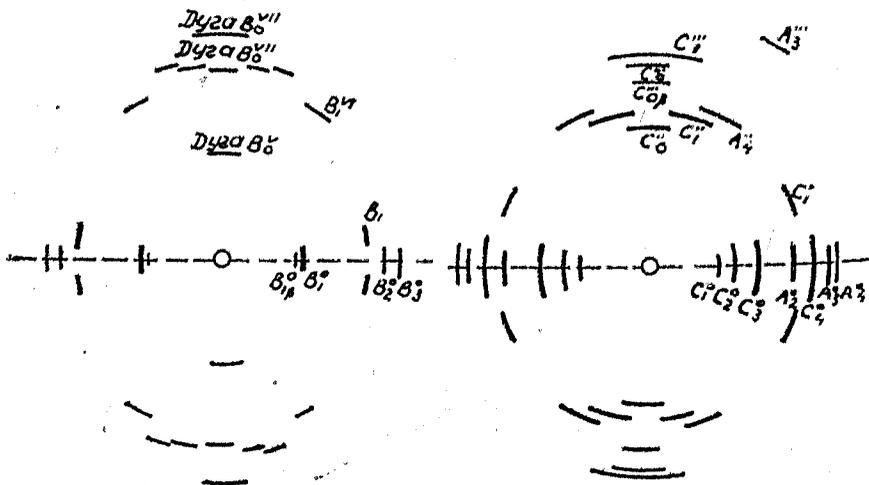


Рис. 11. Схематическая диаграмма нитроцеллюлозы (12,5% укс. к.) по Нарай-Цзабо и Сценчу. Получена при исходном веществе — нитрованной рами.

Рис. 12. Фазордиаграмма ацетицеллюлозы (37% укс. к.) по Нарай-Цзабо и Сценчу. Получена при исходном веществе — ацетилированной рами.

В самом деле, диаметр коллоидных частичек в волокне конопли, обработанном азотной кислотой, вычисленный с помощью коэффициента диффузии по формулам Эйнштейна <sup>18</sup> или Эйлера и Огальма <sup>13</sup>, равен 74 Å; в твердом состоянии для этих же частичек, если исследовать их размеры по ширине интерференционных линий, получают 100 и 58 Å. Размеры кристаллитов коллоидных нитей, определенные тем же методом — 117 и 66 Å. Эти результаты по-

\* См. также мемуар Мейера <sup>11</sup>.

казывают равным образом (Герцог) что химические преобразования происходят внутри кристаллитов без разложения их на изолированные группы  $C_6H_{10}O_5$ .

Таким образом оказывается возможным определять величину кристаллитов целлюлозы по размерам коллоидальных частичек в растворах нитроцеллюлозы.

Обработка целлюлозы такими реактивами, как кислоты или сильные щелочи, вызывает уменьшение размеров частичек в растворах нитроцеллюлозы; размер частичек шелковой вискозы после нитрации приблизительно соответствует уменьшению размеров, происходящему во время явления созревания, которое имеет место при фабрикации шелковой вискозы.

Для примера мы остановимся на результатах, полученных Нарай-Цзабо (loc. cit), с одной стороны, и Крюгером, с другой,—методом рентгенограмм и определением коэффициента диффузии по формуле Эйлера, результатах, которые слегка отличаются от данных выше.

Таблица 8

Нитроцеллюлозы	Величина частичек по X-диаграммам	Величина частичек по коэффициентам диффузии
Рами . . . . .	130 Å	82 Å
Лен . . . . .	90 "	66 "
Конопля . . . . .	86 "	74 "

Таким образом эти исследования как будто показывают, что число радикалов  $C_6$ , содержащееся в одном кристаллите, не изменяется, несмотря на химические преобразования и переход в дисперсное состояние (коллоид). Силы, которые удерживают элементы кристалла, существуют, несмотря на химические преобразования почти так же, как в молекуле бензола, в которой возможно соединение атомов водорода с другими атомами или радикалами без разрушения углеродного кольца. Эта картина делает понятным, почему некоторые химики рассматривают кристаллиты целлюлозы или коллоидные частички той же самой величины, как молекулу самой целлюлозы, несмотря на то, что эти

представления противоречат самому смыслу слова „молекула“. Заключения такого рода в настоящее время несколько преждевременны, но именно этими методами скорее всего можно судить об их правильности и тем самым внести ясность в наши сведения о целлюлозе и ее производных (см. Мейер <sup>6</sup>).

## V. Искусственный шелк и волокна, употребляемые в текстильной промышленности

Все искусственные шелка за исключением шелков, обработанных уксусной кислотой, дают рентгенограммы кристаллических тел. Эти диаграммы состоят из интерференционных полос и колец; измерения показывают, что диаграммы искусственных шелков соответствуют диаграммам мерсеризованной целлюлозы во всем, что касается положения и интенсивности интерференционных максимумов; таким образом кристаллическое вещество мерсеризованной целлюлозы содержится в искусственных шелках.

Различие между диаграммами, полученными различными способами, заключается только в большей или меньшей величине секторов, на которые распадаются дуги колец, т. е. в более или менее правильном расположении кристаллитов по отношению к оси нити. Разумеется, существует некоторое различие в резкости интерференционных колец, так же как и в размерах частиц.

Ниже приведены результаты, полученные для некоторых искусственных шелков (рис. 13).

### а) Шелк медноаммиачный

Первичный материал . . . . .	Диаграммы, наиболее близкие к фазердиаграммам, слабое обращение точек в линии
Первичный материал: целлюлоза. . . . .	Точки более вырождены в линии, чем в предыдущем случае
Искусственный . . . . .	Диаграмма представляет собой кольца со слабыми усилениями там, где появились бы точки при идеальной ориентации

в) Волокна искусственной вискозы

Шелк, полученный обычным способом или с помощью центрофуги . . . Диаграмма колец во многих случаях со слабым эффектом ориентации  
 Вистра . . . . . Точки вырождаются в полосы

е) Шелка нитроцеллюлозы (денитрованные)

Полученные сухим способом . . . . . Диаграммы колец с заметным эффектом ориентации  
 От влажных волокон . . . . . То же самое

д) Шелка с ацетатом целлюлозы (или нитроцеллюлозы)

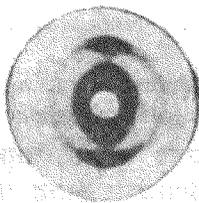
Шелк, обработанный уксусной или азотной кислотой . . . . . Диаграмма аморфного тела, линий нет, только круги вокруг центра

Другие естественные волокна, меняющие свою форму подобно шелку и шерсти, также были изучены и дали диаграмму кристаллических веществ.

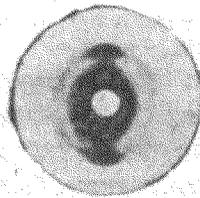
Из этих результатов следует, что в зависимости от процесса фабрикации волокна могут состоять либо из неправильно расположенных кристаллитов, или из правильно расположенных кристаллитов, или из коллоидных мицелл без какой-либо преимущественной ориентации. Оказывается, что для вискозного шелка эффект ориентации исчезает при продолжительной предварительной обработке, если окончательно получающаяся нить не растянута во влажном состоянии; наилучшая ориентация получается, если шелк изготавливается из молодой вискозы. Наиболее сильная ориентация получается для медноаммиачного шелка после обработки путем растягивания.

Что касается нитрошелка или ацетоцеллюлозы не денитрованных или не лишенных уксусной кислоты, они дают, как это установил автор, диаграмму аморфных тел, которая однако представляет интерес с точки зрения междумолекулярных расстояний и количеств кислоты, находящейся в связанном состоянии. В процессе приготовления пряжи вытягиванием получается усиление кругов в экваториальном направлении (рис. 13): таким образом в подобного рода веществах можно вызвать и достаточно сильную ориентацию. Получаемая структура приближается к такой, в которой кристаллиты расположены вдоль некоторого направления.

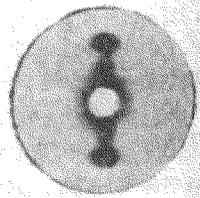
Большой интерес этих исследований очевиден. В самом деле, таким образом делается возможной количественная оценка явления ориентации, которая находится в непосредственной связи с большим числом других свойств, как например сопротивление растягиванию, абсорбция воды, красок и т. д. Эти результаты позволяют указать, в каком направлении следует изменить процесс обработки, для того чтобы получить нужные качества.



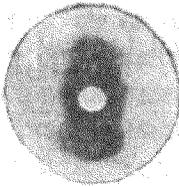
Ацетат целлюлозы  
(Дормаген).



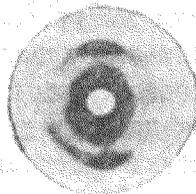
Селанезский.



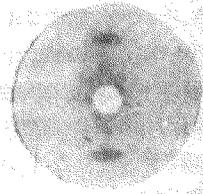
Ацетилованный  
шелк (Эльберфельд).



Селанезский  
не смыленный.



Ацетат целлюлозы  
(Вольфен).



Шелк  
Родиацета

Рис. 13. Диаграммы искусственного шелка (по Марку).

Какова же действительная причина образования этой волокнистой или ориентированной структуры? Согласно Герцогу коллоидальные частички (первичные частички), содержащиеся в растворенном состоянии в пряже, собираются в агломераты во время коагуляции, и каждая частичка преобразуется таким образом в кристалл целлюлозы. Единственная причина, которая может вызвать ориентацию кристаллов при образовании нити, это растягивание. Оно действует на коллоидные частички во время кристаллизации таким образом, что возникает очень большая скорость кристаллизации в направлении волокна. В противоположность этому при растягивании твердого волокна или волокна, уже окончательно обработанного, вероятнее всего во вто-

ричных частичках, которые образуют нить, происходит скольжение в направлении нити во время агломерации коллоидных частичек или кристаллитов. \*

Можно предположить, что этот первый случай осуществляется в процессе приготовления пряжи вытягиванием (медного шелка), в то время как второй случай доминирует при фабрикации вискозы; однако нельзя строго дифференцировать с этой точки зрения эти 2 процесса.

Повидимому явление, аналогичное тому, которое имеет место при получении пряжи путем вытягивания, имеет место также и при образовании естественного волокна: таким образом должен существовать коллоидальный раствор целлюлозы (или раствор коллоидного вещества, дающего целлюлозу при процессе образования волокна). Из этих частичек образуется совокупность ориентированных кристаллов под влиянием сил, аналогичных растягивающим силам. Вторая гипотеза заключается в предположении, что кристаллиты образуются из кристаллического раствора; агломерация и ориентация происходят таким образом очень быстро и успешно под влиянием этого вытягивания или каких-либо других причин, вызывающих ориентацию.

### Окрашивание целлюлозы и ее производных

Окрашивание волокон рами было изучено Бионом<sup>21</sup> с целью исследовать еще так мало известную степень закрепления красящих веществ. X-диаграммы, полученные этим автором, позволяют сделать следующее заключение.

1. Окраска с помощью таких элементов, как золото, серебро, селен, теллур. \*\* Окрашивание происходит благодаря абсолютно правильному распределению маленьких субмикроскопических кристалликов внутри нити. В некоторых случаях (Au, Ag) однако бок-о-бок с этим неправильным распределением появляется частичная ориентация.

\* Объяснение механических деформаций в кристаллической нити дано Марком.

\*\* Пропитыванием волокна раствором соли металла и последующим раскислением.

2. В нитях, окрашенных в серый цвет ртутью, металлы находятся в жидком состоянии.

3. С иодом, который как будто бы находится в абсорбированном состоянии, не появляется рентгенограмм этого последнего металлоида.

4. Окрашенные препараты, полученные с органическими красителями, не дают колец интерференции красящего вещества, даже если эти последние дают их сами. Если окрасить нить солями свинца красящих веществ, замечают, что их интерференционные свойства также исчезают; здесь также оказывается мы имеем дело с абсорбцией или также с растворением поверхности мимеллы.

5. В процессе окраски величина кристаллитов нити изменяется благодаря коагуляции или кристаллизации; ширина интерференционных полос позволяет оценить эти изменения.

Увеличение размеров кристаллитов нити наблюдается обычно в банях, содержащих горячие растворы соли. Горячие бани, содержащие только красящее вещество, почти не оказывают влияния.

Кажется, что и здесь рентгенографическое изучение внесло некоторую ясность в явление окраски нитей; конечно явление преимущественной ориентации должно играть здесь значительную роль и именно в этом направлении открываются новые возможности. В самом деле ориентация вызвана преимущественным расположением некоторых химических групп; если эти группы имеют сродство к красящему веществу, абсорбция делается более значительной; так было замечено, что нити или пленки ацетоцеллюлозы, приготовленные растяжением, окрашиваются гораздо лучше, чем непротянутые.

Точно так же оказываются измененными и другие физико-химические свойства (сопротивление, проницаемость и т. д.). Полное изучение этих явлений ориентации представляет большую важность для большого числа проблем научного и технического характера.

## БИБЛИОГРАФИЯ

## Изучение целлюлозы и ее производных

1. Naegeli, Sitzungsber. Akad. Wiss. München, 9, 389, 1879.
2. Hess and Trogus, Ber. der. Deutsch. Chem. Ges., 8, 1982, 1928.
3. Weimarn, Zsigmondy Festschrift, 1927; Koll. Zeit. 42, 134, 1927.
4. Duclaux, 2-e Congrès Solvay, Bruxelles, p. 91. Структура коллоидных веществ в твердом состоянии.
5. Herzog, Svensk. Pappers Tidning, 8, 1927. Исследование целлюлозы при помощи X-лучей.  
Herzog, Journ. Phys. Chem., 30, 457, 1926. Природа структуры целлюлозы и ее значение в химических превращениях.  
Herzog, Pulp and Paper Mag. Can. 24, 821, 1926. Исследования по целлюлозе при помощи X-лучей.  
Herzog, Cellulosechemie 6, № 3, 1925. Вероятные гипотезы, касающиеся структуры целлюлозы.  
Herzog, Papier-Fabrik, 24, 137, 1926. Успехи в изучении волокон.  
Herzog and Gonnell, Koll. Zeit. 35, № 201, 1924; Cellulosechemie, 7, 26, 1926. Микроскопическая структура волокон.  
Herzog und Jancke, Zeit. f. Phys., 49, 27, 1928. Рентгенографические наблюдения над целлюлозой.
6. Meyer und Mark, Ber. der Deutsch. Chem. Ges., p. 593, 1928. О строении кристаллической части целлюлозы.  
Meyer, Zeit. f. angew. Chem., № 4, 1928. Новые пути в изучении органических структур и в исследовании высокополимерных соединений.
7. Polanyi, Naturwiss. 9, 288, 337, 1921.
8. Hess, Ambrohn Festschrift, p. 93. К вопросу о целлюлозе.  
Hess, Zeit. f. angew. Chem., 37, 792, 993, 1924; Cellulosechemie, 5, 115, 1924; 6, № 3, 1925; Pulp Paper Mag. Can., 23, 795, 1925. Новейшие результаты исследований целлюлозы.
- Hess, Naturwiss., 14, 435, 1926; Cellulosechemie, 7, 174, 1926. Новейшие результаты исследований целлюлозы в свете мицеллярной теории Негели.
- Hess, Papier-Fabrik, 23, 327, 1925. Доклад о химии целлюлозы.
9. Katz, Cellulosechemie, 6, № 3, 1-25. Результаты исследований целлюлозы при помощи X-лучей, показавшие, что существуют целлюлозы с различной степенью полимеризации.  
Katz, Cellulosechemie, 6, № 3, 1925. Результаты исследований при помощи X-лучей целлюлозы и адсорбции щелочей во время набухания целлюлозы под действием различных щелочных сред.  
Katz, Cellulosechemie, 7, 136, 1926. Сравнения выделения теплоты, которое имеет место во время набухания и мерсеризации целлюлозы, с результатами опытов с абсорпцией и рентгеноспектроскопических наблюдений.
- Katz und Vieweg, Zeit. f. Elektrochemie, 35, 157, 1925; Cellulo-

sechemie, 6, № 8, 1925. Сравнение рентгеноспектрографических наблюдений абсорбции щелочей во время набухания целлюлозы в водных и спиртовых растворах соды.

Katz und Mark, Phys. Zeit., p. 431, 1924. Исследования при помощи X-лучей набухания некоторых веществ, дающих диаграммы под действием X-лучей.

Katz und Mark, Zeits. f. Elektrochem. 31, 105, 1925. Радиограмма гидратов целлюлозы. Вид, который она принимает во время опытов с регенерацией.

10. Karrer, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Zsigmondy. 1925. Введение в химию полимерных гидратов угля.

11. Ott, Phys. Zeit. p. 174, 1926. Рентгенографические исследования высокополимерных веществ с целью определения их молекулярных весов.

12. Hess und Schultze, Naturwiss., 13, 1003, 1925; Cellulosechemie, 7, № 2—3, 1926. Кристаллическая ацетилцеллюлоза.

Hess, Schultze und Messmer, Liebigs Ann. Chem., 111, 263, 1925; Cellulosechemie, 6, 196, 1925. Кристаллическая ацетилцеллюлоза.

13. Herzog und Nagy-Szabo, Zeit. f. Phys. Chem. (Cohen Festband), 1927.

Herzog, Svensk Pappers Tidning, 30, 231, 1927.

Jancke, Koll. Zeit., 42, 1927. Рентгенографические наблюдения на одной технической пробе ацетилцеллюлозы.

14. Ott, Helv. Chim. Acta, 9, 2, 1926. Демонстрация кристаллического характера целлюлозы.

15. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, s. 176, Leipzig, 1925.

16. Trillat, C. R. Acad. Sc., p. 859, 1928. Изучение целлюлозы и ее ацетатов при помощи X-лучей.

Trillat, Rev. gén. des Colloïdes, № 53, 57, 1928; № 54, 89, 1928. Исследования целлюлозы и ее производных.

17. Herzog, Svensk Pappers Tidning, № 8, 19, 1927. Исследования целлюлозы при помощи X-лучей.

Herzog, Journ. of Phys. Chemistry, 30, 466, 1926. Природа структуры целлюлозы и ее значение в химических превращениях.

18. Einstein, Ann. Phys. (4), 19, 303, 1906.

19. Oeholm, Medd. Vetenskaps. Nobel Institut, 2, 23, 1912.

20. Herzog und Gonnell, Koll. Zeit., p. 201, 1924. О структуре искусственного шелка.

Herzog, Kunstseide, J. Springer, Berlin, 1927.

Herzog, Zeit. f. angew. Chemie, 41, 531, 1928. К химии и физике искусственного шелка.

21. Bioz, Helv. Chim. Acta, 10, 1, 1928. Рентгенографические исследования окрашенной целлюлозы. Сообщение о теории окраски.

22. Trillat, C. R. Acad. Sc. 188, 1246, 1929; J. d. Physique, oct. 1929. Явления ориентации и псевдокристаллизации, происходящие под действием растягивания коллоидных гелей.

23. Herzog und Jancke, Zeit. f. Phys., 52, Н. 11—12, 1929. Исследования деформации у волокнистых веществ.

24. Ueda, Zeit. f. Phys. Chem., 133, Н. 5/6, 1928. Рентгенографические исследования целлюлода.

25. Mark und Susich, Zeit. für Phys. Chem., 4, 431, 1929. Строение кристаллической части целлюлозы.

26. Nagay-Szabo und von Susich, Zeit. f. Phys. Chem., 134, Н. 3/4, 1928. Рентгенограммы нитроцеллюлозы и ацатацеллюлозы.

27. Miles und Craik, Nature, p. 82, 1929. Состав нитроцеллюлозы.

28. Brunswik, Zeit. ges. Schiess. und Sprengstoff, 23, 337, 1928. Природа нитроцеллюлозы.

29. Duclaux et Nodzu, Rev. des colloïdes, № 66, 241, 1929. Методы фракционировки целлюлозных эфиров.

Другие библиографические указания.

Гидро-, окси- и алкацеллюлоза

Herzog, Koll. Zeit., 39, 98, 1926; Cellulosechemie, 7, 148, 1926; Papier Fabrik, 24, 226, 1926. Набухание целлюлозы.

Herzog und Krüger, Naturwiss., 13, 1040, 1925; Cellulosechemie, 7, 13, 1926. Деполимеризация или дисперсия целлюлозы.

Hess, Papier-Fabrik, 23, № 9, 1925. Zeit. Elektrochem., 31, 1925; Cellulosechemie, 6, № 12, 1925. Гидро- и оксидцеллюлоза. Происходят ли при мерсеризации химические изменения в группировке?

Hess und Schultze, Lieb. Ann. Chemie, 450, 1926; Cellulosechem., 7, Jan., 1927. Состав целлюлозы.

Heuser, Niethamer und Bartunek, Cellulosechemie, 6, 1925. Febr., 1925; 7, Dec., 1926.

Kruger, Papier-Fabrik, 23, № 48, 1925. Величина частиц целлюлозы; дерева.

Micheel und Reich, Lieb. Ann. Chem., 450, 59, 1926; Cellulosechemie, 7, Jan. 1927. Распознавание посторонних веществ в волокне целлюлозы.

Pringsheim, Leibowitz, Schreiber, Karsten, Lieb. Ann. Chem., 418, 1926; Cellulosechemie, 7, Sept. 1926. Состав целлюлозы.

Möhring und Reix, Koll. Chem. Beihefte, 23, 1926; Cellulosechemie, 7, Dec. 1926. Двойное преломление волокон естественной целлюлозы и хитина.

Bergman, Herzog, Jancke, Naturwiss., Н. 23, 464, 1928. Рентгенографические исследования ангидрида целлобиозы.

Katz und Hess, Zeit. f. Phys. Chem., 122, 1926. О набухании и мерсеризации естественных волокон в азотной кислоте.

Sponsler, Ind. Eng. Chem., 1060, 1928. Строение волокон целлюлозы при помощи X-лучей.

Katz, Zeit. f. Phys. Chem., 124, Н. 5/6, 1927. О рентгенограмме алкалицеллюлозы Гладстона.

Herzog, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. H. 2, 600, 1927. Рентгенограмма гидроцеллюлозы.

Hess und Katona, Ann. Chem. 455, 1927. Оксидцеллюлоза.

Clark, Lanyon, Freundenthal, Kulr. См. Applied X-Rays, p. 196.

Hess, Zeit. Elektrochem, № 11, 1925. Замечание к работе Heuser'a о деполимеризации целлюлозы.

Herzog und Jancke, Zeit. angew. Chem, 34, 385, 1921. Изучение при помощи X-лучей органических соединений с высокими молекулярными весами.

Herzog und Kruger, Koll. Zeit., 39, 250, 1925; Cellulosechemie 7, 149, 1925. Опыты с диффузией растворов целлюлозы в медно-аммиачные растворы.

Hess, Cellulosechemie, 7, № 11, 1926. Растворение и деградация целлюлозы. Naturwiss., 12, 1150, 1924; Cellulosechemie, 6, № 3, 1925. О способности, которой обладает целлюлоза в твердом или растворенном состоянии, к молекулярным реакциям, независимо от степени дисперсии.

Hess und Messmer, Koll. Zeit. 36, 260, 1925; Cellulosechemie, 6, № 7, 1925. Исследования по растворимости целлюлозы в медно-аммиачной жидкости.

Hess, Weltzien und Messner, Lieb. Ann. Chem. 435, 1923. Медно-аммиачные растворы целлюлозы.

Heuser und Hiemer, Cellulosechemie, 6, Aug., Sept., Nov. 1925, 7, № 4, Apr. 1926. Деполимеризация целлюлозы.

Mark, Melland Textilberichte, Heidelberg, № 9, 1929. Структура целлюлозы и ее техническая выработка.

Meyer, Zeit. f. angew. Chem., № 4, 1928. Новые пути в изучении органических структур и в исследовании высокополимерных соединений.

#### Ацетаты и др. эфиры целлюлозы

Arard, Rev. Coll., № 54, 1928. О металлических комплексах нитратов целлюлозы.

Hess und Müller, Lieb. Ann. der Chem., 455, 205, 1927. Кристаллическая триэтилцеллюлоза.

Hess und Pichlmay, Lieb. Ann. d. Chem., 450, 29, 1926. Кристаллическая триметилцеллюлоза.

Hess und Friese, Lieb. Ann. d. Chem., 450, 40, 1926. Ацетолиз целлюлозы.

Hess und Schultze, Lieb. Ann. d. Chem., 448, 99, 1926. Криоскопическое поведение кристаллической этилцеллюлозы.

Herzog, Helv. Chim. Acta, 10, № 9, 1926; Cellulosechemie, 7, № 2, 1927. Замечания о кристаллической структуре ацетилцеллюлозы и нитроцеллюлозы.

Ueda, Zeit. f. Phys. Chem., 133, H. 5/6, 1928. Рентгенографические исследования целлулоида.

Sheppard, Nietz, Keenan, Ind. and Eng. Chem., 21, 126, 1929. Супермолекулярное состояние полимеризованных веществ.

Clark, Ind. and Eng. Chem., Febr. 1929. Изучение проблемы полимеризации при помощи X-лучей.

Meuer, Biochem Beihefte, 214, H. 4/6, 1929. О тонкой структуре, прочности и сжимаемости животных тканей.

Freundlich, Zeit. f. angew. Chem. 40, Nov. 1927. Структура и образование коллоидных частиц.

Katz und Sammweil, Naturwiss., H. 30, 592, 1929. Новое воззрение на форму молекул целлюлозы и ее полимеров.