

# ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА К ИЗУЧЕНИЮ КАУЧУКА, РЕЗИНЫ, ЖЕЛАТИНЫ И Т. П. \*

*Ж. Ж. Трилла, Париж*

## I Изучение каучука с помощью рентгеновых лучей

Каучук, применяемый в повседневной жизни в такой большой степени, является веществом, о котором мы обладаем весьма скудными сведениями. Его состав и причина его эластичности, явления вулканизации, эффект Джоуля при растягивании представляют проблемы, которые в настоящее время не получали определенного разрешения; однако важное открытие, сделанное Катцем, положило начало новому этапу в этом вопросе, а применение дифракции рентгеновых лучей к каучуку позволило построить новые гипотезы, которые далеко вперед продвинули наше представление о структуре этого вещества.

Известно, что при деформациях каучук обладает заметным временным двупреломлением; было бы интересно узнать, как это вещество ведет себя по отношению к рентгеновым лучам, применив те же самые методы, которые привели к такому большому прогрессу в наших знаниях о кристаллах. Эти исследования были проведены, главным образом, в Германии и в Голландии — Катцем, Бингом, Гаузером, Марком, Росбаудом (Rosbaud), Локком, Гунемордером, в Швейцарии — Оттом, в Соединенных штатах Кларком.

### 1. Изучение нерастянутого каучука

Если, следуя методу Дебая-Шеррера, осветить пучком монохроматических рентгеновых лучей большой длины волны (например  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$ ) недеформированный образец каучука, на фотографической пластинке получается диаграмма, аналогичная тем, которые дают жидкости; в данном случае эта диаграмма состоит из двух концентрических колец [Гаузер и Росбауд (2), рис. 1]. Не входя в детальное толкование этих „аморфных“ диаграмм, достаточно сказать, что с помощью классической

\* Из книги J. J. Trillat, *Les applications des Rayons, X*; см. У.Ф.Н. XI, 493, 595, 847, 1931; XII, 215, 1932.

формулы Брэгга, или согласно следующей формуле (Френеля)

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

где  $\lambda$  — длина волны, а  $\theta$  — угол дифракции. Можно связать метр этих колец (измеренный между местами максимальной интенсивности) с расстоянием между центрами дифрагирующих частиц.

Для каучука оказывается, что внешнее кольцо соответствует расстоянию 6,05 Å и внутреннее — расстоянию 134,88 Å. расстояния, которые связаны с положением максимумов интенсивности колец, соответствуют наиболее вероятному или наиболее часто встречающемуся расположению центров дифракции. Из этого факта, что между этими двумя кольцами находится еще зона потемнения, следует заключить, согласно теории Эффенста, что расстояния, средние между теми, которые были вычислены, также возможны, хотя и менее вероятны. Во всяком случае, отсутствие высших порядков отражения показывает, что в этом состоянии нет налицо правильной, как в кристаллах, сетчатой структуры и, если даже допустить в нерастянутом каучуке предварительное образование каких-то мицелл, то это состояние следует считать неправильным, по сравнению с кристаллической решеткой.

Аморфное состояние является основным случаем для подвергнутого деформации каучука; все резины дают аналогичные диаграммы. Аналогичные диаграммы дает синтетический каучук из изопрена, что говорит за родственность его с естественным, тогда как существуют различия между диаграммами естественного каучука и каучука, полученного синтетически: бутадиена и диметилбутадиена (Катц) <sup>1</sup>.

Однако существует одно важное исключение из этого общего случая: изучая лежалый каучук (образцы сорта, называемого „скокедшитс“), сделавшиеся твердыми и хрупкими „замороженный каучук“, Гаузер и Росбауд <sup>2</sup> наблюдали вместо „аморфных“ колец кольца Дебай-Шеррера, обнаружившие наличие большого числа беспорядочно ориентированных микроскопических кристаллов; этот же каучук, разогретый в горячей воде, перемятый, или много раз растянутый и расслабленный в состоянии покоя (без деформации), снова становится аморфным.

## 2. Изучение растянутого каучука

Если взять образец невулканизованного каучука, который дает только кольца, характерные для аморфных веществ, и подвергнуть его растяжению, наблюдается весьма важное явление, открытое Катцем <sup>3</sup> и изученное также Гаузером, Росбаудом, Марком, Кларком и др. <sup>4</sup>. При увеличении растяжения появ-

ются внезапно, при удлинении от 80 до 100% (рис. 1, 2, 3, 4). Заметные интерференционные точки. Если продолжать растяжение, эта картина кристаллической интерференции делается все более и более интенсивной, и ее отчетливость достигает той же степени, как та, которая наблюдается для хорошо кристаллизующихся органических веществ. Эти интерференционные пятна расположены точно на дебаевских кольцах замороженного каучука: во время растяжения они не меняют своих положений, меняется только их интенсивность, которая растет вместе с растяжением. Что касается аморфного кольца ( $6 \text{ \AA}$ ), оно остается на том же месте, но постепенно слабеет, чтобы в конце концов почти исчезнуть при сильных растяжениях.

После растяжения каучук, вернувшийся в первоначальное состояние, не дает более следов кристаллической интерференции, и вновь получаются „аморфные“ диаграммы, наблюдавшиеся до растяжения.

Вместе с этими основными наблюдениями необходимо сделать еще следующие замечания:

а) замороженный каучук, который дает, как уже было сказано, полные кольца Дебая-Шеррера, может дать, если его осторожно растягивать, также интерференционные точки, расположенные на этих кольцах, точки, которые постепенно теряют свою интенсивность с возрастанием растяжения;

б) скорость растяжения (Гаузер, Росбауд и Гунемордер)<sup>2</sup> имеет большое значение (рис. 1 в конце статьи), — оперируя с очень малыми скоростями, можно растянуть каучук совсем изотропно — так, что он почти не дает явлений интерференции, и этот важный результат находится в согласии с кривыми растяжения, которые, как показали Росбауд и Шмидт<sup>5</sup>, совершенно отличны при различных скоростях растяжения;

в) существует соответствие между временем растяжения и временем снятия диаграммы; в самом деле, молекулы, ориентированные благодаря растяжению, имеют тенденцию терять эту ориентацию и медленно возвращаться к беспорядочному расположению. Именно поэтому резко растянутый каучук, поддерживаемый под растяжением и получивший волокнистую структуру, через несколько часов вновь делается совершенно аморфным;

д) наконец, Фейхтер<sup>6</sup> указал способ приготовления каучук, растянутый на 10 тыс. %; этот каучук имеет вид нити, подобной скрипичной струне. Эти нити дают интенсивные диаграммы с пятнами, идентичные с теми, которые дает растянутая резина. Но если прогреть их в теплой воде, они возвращаются к своему первоначально аморфному состоянию.

### 3. Гипотезы о строении каучука

Какие заключения мы можем сделать из описанных явлений? Прежде всего, основным фактом является то обстоятельство, что для дос...ых растяжений все происходит так, как если бы образовались кристаллы, ориентированные параллельно опреде-

ленному направлению и способности, следовательно, давать фазовые диаграммы, получающиеся, как и в случае чистых металлов, и целлюлозы, вследствие наличия преобладающего направления.

Мы увидим далее, следует ли здесь действительно говорить об образовании настоящих кристаллов, или только о появлении квазикристаллической структуры; прежде всего, встает вопрос: существуют ли эти кристаллические или псевдокристаллические ячейки в каучке до того, как он был подвергнут деформации?

Согласно Катцу, эти ячейки образуются во время растяжения; каучук, следовательно, представляет собою сильно деформированную кристаллическую решетку, которую растяжение приводит в порядок. Вернее всего, что сперва неорганизованные элементы образуют решетку, может быть, потому, что в таком виде они занимают минимальный объем.

То обстоятельство, что одновременно наблюдаются колебания аморфных веществ и явления, соответствующие ориентированым кристаллическим порошкам, приводит к заключению об одновременном присутствии двух компонент, различающихся более или менее по своему физическому состоянию: одна из них аморфна, другая стремится образовать кристаллическую структуру. К этому предположению о двух различных фазах, впрочем, приходили уже различные авторы; Оствальд<sup>17</sup> считает вероятно, существование внутри шариков коллоида другого вещества, имеющего более рыхлую консистенцию и меньшую степень полимеризации, чем оболочка. Фрейндлих и Гаузер<sup>7</sup> доказали это остроумным методом микросечений. Шеневе и Гейм предполагали такого рода состояния, по крайней мере, неявно, в их исследовании кривой растяжения; начало этой кривой соответствует деформации легко деформируемой компоненты, средняя часть — одновременному растяжению обеих, конец — деформации одной только твердой фазы. Катц не разделяет мнения этих авторов о существовании с самого начала двух компонент, сам он предполагает, что одна из них образуется во время растяжения за счет другой.

Его гипотеза также учитывает довольно своеобразные детали кривой растяжения каучука, не похожей на обычную форму этой кривой для других веществ. Закон Гука (пропорциональность деформации действующей силе) оправдывается только в начале и конце кривой. В то время как металлы вытягиваются в проволоку, если перейти за предел упругости, т. е. перед самым разрывом, каучук же легче всего растягивается, когда нагрузки невелики. Деформации становятся относительно меньшими в области больших удлинений.

Если предположить то, что структура постепенно переходит в кристаллическую по мере растяжения, то эти явления естественно объясняются тем обстоятельством, что кристаллы менее деформируемы, чем аморфное вещество, и что пропорция этих последних постепенно уменьшается по мере растяжения. Но что это кристаллической или псевдокристаллической фазе каучук обязан своему „нерву“: действительно, опыты, произведенные с

Если измерить также интенсивность пятен при отражении от других плоскостей (200, 220 111), получаются похожие друг на друга кривые и притом почти параллельные одна другой (рис. 3), но не проходящие через начало координат; кроме того отношение интенсивностей пятен, получающихся при отражении от различных плоскостей, не остается постоянным по мере возрастания удлинения. Если исследовать, как изменяется интенсивность интерференции, не в функции удлинения, а в функции соответствующего напряжения, получаются кривые, совершенно отличные от прежних, как и следовало того ожидать (рис. 4).

Гаузер и Марк показали, что в случае непрерывного роста кристаллов интенсивность возрастает пропорционально квадрату удлинения, тогда как в случае удвоения числа одинаковых кристаллов интенсивность также только удваивается (предполагая, что частички достаточно малы для того, чтобы не производить

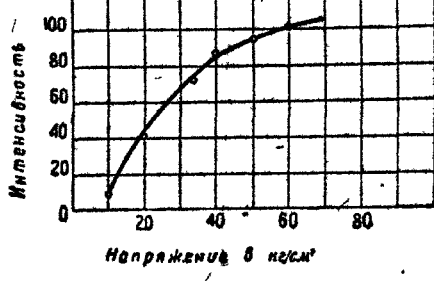


Рис. 4. Интенсивность дифракции в зависимости от напряжения, каучук.

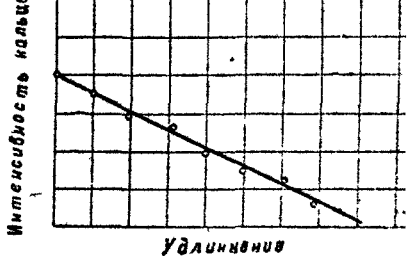


Рис. 5. Интенсивность аморфного кольца в зависимости от удлинения (каучук).

сколько-нибудь заметного поглощения). Это именно и имеет место в случае каучука: мы не наблюдаем в нем роста уже существующих кристаллов, а видим, как вокруг новых ядер растут новые кристаллики пропорционально степени удлинения.

В случае NaCl, отношение интенсивностей остается постоянным, если количество кристаллов, подвергнутых действию удлинения, возрастает. Это не имеет места для каучука, для которого отношение интенсивностей изменяется с удлинением. Основываясь на рассуждениях, которые мы не можем здесь развивать Гаузер и Марк пришли к заключению, что сила, удерживающая частичку решетки в ее положении равновесия, возрастает с степенью удлинения и что кристаллическая структура делается мало-помалу более прочной по мере роста кристаллика.

Что касается интенсивности аморфного кольца, — она убывает пропорционально растяжению (рис. 5).

Эти экспериментальные результаты позволяют сделать заключение, что интерференция, наблюдаемая при растяжении, имеет очень большое сходство с интерференцией от кристаллов, с некоторыми, однако, отличиями. Все приводит к заключению, что мы имеем дело с уже существующими агрегатами определенных размеров

Если измерить также интенсивность пятен при отражении от других плоскостей (200, 220 111), получаются похожие одна на друга кривые и притом почти параллельные одна другой (рис. 3), но не проходящие через начало координат; кроме того отношение интенсивностей пятен, получающихся при отражении от различных плоскостей, не остается постоянным по мере возрастания удлинения. Если исследовать, как изменяется интенсивность интерференции, не в функции удлинения, а в функции соответствующего напряжения, получаются кривые, совершенно отличные от прежних, как и следовало того ожидать (рис. 4).

Гаузер и Марк показали, что в случае непрерывного роста кристаллов интенсивность возрастает пропорционально квадрату удлинения, тогда как в случае удвоения числа одинаковых кристаллов интенсивность также только удваивается (предполагая что частички достаточно малы для того, чтобы не производить

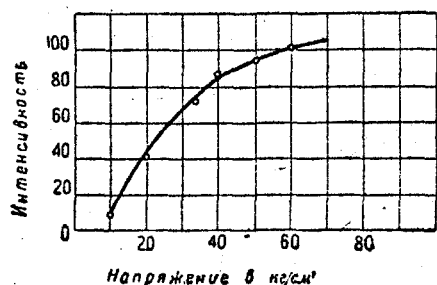


Рис. 4. Интенсивность дифракции в зависимости от напряжения каучука.

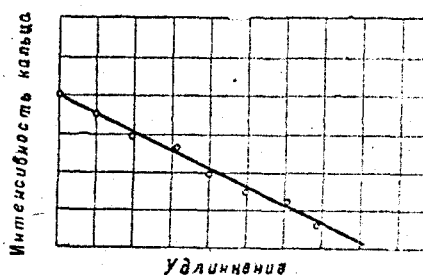


Рис. 5. Интенсивность аморфного кольца в зависимости от удлинения (каучук).

сколько-нибудь заметного поглощения). Это именно и имеет место в случае каучука: мы не наблюдаем в нем роста уже существующих кристаллов, а видим, как вокруг новых ядер растут новые кристаллики пропорционально степени удлинения.

В случае NaCl, отношение интенсивностей остается постоянным, если количество кристаллов, подвергнутых действию излучения, возрастает. Это не имеет места для каучука, для которого отношение интенсивностей изменяется с удлинением. Основываясь на рассуждениях, которые мы не можем здесь развивать Гаузер и Марк пришли к заключению, что сила, удерживающая частичку решетки в ее положении равновесия, возрастает с степенью удлинения и что кристаллическая структура делается мало-помалу более прочной по мере роста кристаллика.

Что касается интенсивности аморфного кольца, — она убывает пропорционально растяжению (рис. 5).

Эти экспериментальные результаты позволяют сделать заключение, что интерференция, наблюдаемая при растяжении, имеет очень большое сходство с интерференцией от кристаллов, с некоторыми, однако, отличиями. Все приводит к заключению, что мы имеем дело с уже существующими агрегатами определенных размеров.

Почему же эти агрегаты не проявляют себя в нерастянутом каучуке? Последние исследования структуры различных органических соединений, например производных целлюлозы<sup>19,20</sup>, заставили нас классифицировать их как вещества „квазимоногенные“, вследствие, например, их свойств в растворенном состоянии. Исследования с помощью рентгеновых лучей показали, что набухание или растворение не ограничивается определенной поверхностью, со стороны которой происходит действие, но идет одновременно во всем кристалле. Мы находим аналогичные явления, нагревая бензофенон почти до точки плавления; в этот момент, несмотря на то, что кристаллы, наблюдаемые под микроскопом, представляются еще хорошо сформированными, мы не в состоянии получить рентгенограммы. В обоих случаях причина одна и та же: слишком сильные колебательные движения молекул не допускают образования отчетливой интерференции. Кристаллы, образованные сильно полимеризованными углеводородами каучука, оказываются в набухшем состоянии, причем слабо полимеризованные углеводороды являются веществом, производящим набухание. До достижения такого состояния амплитуда колебаний молекул слишком велика для образования отчетливой интерференции, и на рентгенограммах не получается ничего кроме колец, характерных для аморфных веществ. Если растянуть каучук и вернуть его к прежнему состоянию, вещество стремится принять свое первоначальное равновесное состояние. Это приводит, разумеется, к исчезновению интерференции. Таким образом появление интерференции в каучуке является следствием вызванного растяжением своеобразного процесса обратного набухания и для объяснения этих явлений необходимо присутствие двух фаз с различной степенью полимеризации.

Механизм должен быть следующим (Гаузер, Марк и Росбауд). Растяжение начинает ориентировать частички и в то же время эти частички уменьшают степень набухания; при максимальном удлинении все такие частички ориентируются параллельно; они сделались кристаллическими совершенно так же, как целлюлоза, которую можно заставить набухать в щелочах и затем вымыть и „высушить“. Именно при этом и наблюдается появление фазердиаграмм. Если ослаблять натянутый каучук, происходит обратный процесс.

В случае затвердевшего каучука следует предположить, что благодаря продолжительному хранению или под действием холода произошел процесс, обратный набуханию частичек, вновь приведший к кристаллической фазе. Частички расположены случайно и дают в монохроматическом пучке рентгеновых лучей полные кольца Дебай-Шеррера, проходящие через места пятен фазердиаграммы.

Если разминать или растягивать много раз затвердевший каучук, образуется смесь двух фаз; частички с малой степенью набухания вновь начинают набухать и дают картину дифракции аморфных тел; тот же самый эффект можно получить при помощи нагревания также и для растянутого каучука.

Эта остроумная теория объясняет эластические свойства каучука, предполагая равновесие между полимеризованным углеводородом и, по крайней мере, одним углеводородом той же химического строения, но менее полимеризованным. Она сверх того, согласуется с некоторыми выводами, полученными иначе. Тем не менее, она не совсем неуязвима для критики: один из принципиальных возражений касается влияния скорости растяжения каучука на образование и интенсивность интерференции. Выше мы указывали, что при растяжении, производимом очень медленно, сохраняется аморфная структура, что является возражением для теории, из которой вытекает пропорциональность интенсивностей и удлинения.

Необходимо оперировать со строго определенной скоростью, и, более того, снимать диаграммы за чрезвычайно короткие промежутки времени, учитывая возможность процесса „усыхания“ частичек.

Кроме того, нельзя ручаться, что здесь нет влияния изменения степени полимеризации благодаря растяжению, причем нет необходимости в том, чтобы такая модификация сопровождалась изменением размеров ячейки, которое вызвало бы смещение пятен. Можно, вообще, предполагать, что теплота и разминание производят деполимеризацию резины, сопровождающуюся, в частности, изменениями, происходящими в физических (кривые растяжения) и химических (ацетонная вытяжка, каучуковые смазки) свойствах.

Впрочем, Марком и Сузином<sup>4</sup> и Мейером и Марком<sup>11</sup> (1928) недавно выставлены новые гипотезы относительно этой проблемы. По мнению этих авторов является хорошо обоснованным то, что при растяжении атомы, составляющие каучук, ориентируются и располагаются в решетку, давая начало кристаллитам, сложение которых образует мицеллы. Такие кристаллиты должны иметь в длину от 300 до 600 Å, их толщина и ширина от 10 до 200 Å, и они должны были бы содержать от 10 до 20 тыс. элементарных ячеек, или от 80 до 150 тыс.  $C_5H_8$ .

Из того обстоятельства, что вещество каучука приобретает определенную ориентацию вследствие растяжения, можно заключить, что мицелла в этом состоянии имеет форму продолговатой коробочки и что, по крайней мере, на 80% каучук получает кристаллическую структуру благодаря растяжению.

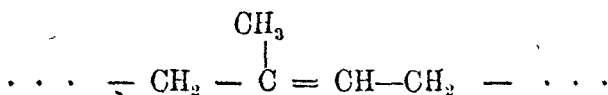
Большая молекула каучука обладает, таким образом, правильным внутренним расположением атомов и групп, и делается кристаллом, способным дифрагировать рентгеновы лучи. Элементарные группы связаны побочными валентностями образующими достаточно слабые связи, допускающие легкие сдвиги и дающие возможность сооружению, построенному таким образом, принимать различные формы. В этом, повидному, находит себе объяснение легкая деформируемость каучука.

Конечно, эти результаты являются весьма приближенными, так как трудно сказать, имеют ли все кристаллиты одинаковы

размеры и какова их настоящая форма. Интересно отметить, что мы приходим здесь еще раз к построениям, аналогичным тем, которые мы сделали в случае целлюлозы, где нам пришлось допустить существование элементарных ячеек, группировку элементарных ячеек или кристаллитов, группировку кристаллитов или мицеллы, влекущее за собой интермолекулярную дифракцию, вследствие правильного расположения основных маленьких групп.

Второе интересное наблюдение, сделанное Мейером и Марком (loc. cit.), заключается в следующем. Ориентация, которая происходит во время растяжения, протекает чрезвычайно быстро, как то можно установить непосредственным наблюдением на флуоресцирующем экране. Не может быть и речи о медленной кристаллизации. При прекращении натяжения происходит полная дезориентация цепей, сопровождаемая исчезновением интерференции. Эта дезориентация, однако, не приводит к полному разрушению связей между отдельными  $C_5H_8$ -группами; измерения осмотического давления показывают, что некоторое количество цепей всегда остается соединенным в мицеллы.

Следуя Марку и Мейеру, причину эластичности каучука следует искать в существовании двойной связи в изопреновом радикале; который может быть написан в виде:



Действительно, если предположить, что цепи главных валентностей имеют тенденцию изгибаться или свертываться благодаря правильному расположению двойных связей, понятно, что свойства эластичности каучука следует отнести за счет этих цепей; это тем более вероятно, что Лангмюр и Леконт дю Нон<sup>18\*</sup> указывают на возможность таких деформаций во многих веществах с двойными связями (олеиновая кислота, олеат Na и т. п.). Эта основная причина, связанная со структурой цепей, может быть, разумеется, усилена благодаря вторичным связям, появляющимся вследствие мицеллярной структуры каучука.

## 5. Определение элементарной ячейки

Получающиеся диаграммы позволяют сделать кое-какие заключения относительно структуры кристаллической фазы каучука. Однако мы должны сделать те же оговорки, как и для целлюлозы.

Действительно, по уравнению Поляни, возможно рассчитать параметр решетки в направлении растяжения; таким образом

\* Относительно эластичности см. также последний мемуар Мейера<sup>1900</sup>.

получается  $c = 7,68 \text{ \AA}$ ; остается, однако, найти еще два другие параметра для того, чтобы каждому из пятен присвоить соответствующие индексы. Если предположить, что две экваториальных точки, расположенные наиболее близко к центру, соответствуют индексам (110) и (200), для двух других осей получаются  $a = 8,0 \text{ \AA}$  и  $b = 8,6 \text{ \AA}$ . Квадратичная форма для  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  в предположении ромбической симметрии получается в виде (Гаузер и Марк):

$$(\text{Cu } K\alpha) \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00921 h^2 + 0,0097 k^2 + 0,00997 l^2,$$

уравнение, в которое хорошо укладываются полученные результаты: вычисленные и найденные экспериментально положения пятен совпадают.

Произведение  $a \times b \times c$  дает объем элементарной ячейки  $V = 529 \text{ \AA}^3$ .

Предполагая среднюю плотность равной 0,920, можно определить число групп  $\text{C}_5\text{H}_8$ , входящих в ячейку:

$$M = 529 \cdot 0,92 \cdot 10^{-24} \quad z = n \cdot 68 \frac{10^{-23}}{6,06}$$

(68 = молекулярному весу группы  $\text{C}_5\text{H}_8$ ), откуда:  $n = 4,12$ .

Таким образом элементарная ячейка должна содержать 4 изопренных группы  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Мы пришли бы к иному заключению в предположении моноклинической или триклинической симметрии элементарной ячейки; согласно Отту (12), мы получили бы в этом случае  $n = 6$ .

Наконец, последние работы Марка и В. Сузи<sup>14</sup> и Мейера и Марка<sup>11</sup>, в которых эти авторы снимали с каучука диаграммы в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 6), позволяют как будто бы точно определить все три параметра:

$$\begin{aligned} c &= 8,1 \text{ \AA} \quad (\text{направление растяжения}) \\ b &= 8,3 \text{ \AA} \\ a &= 1,8 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Отсюда получается следующая квадратичная форма:

$$\sin^2 \theta = 0,00392 h^2 + 0,00857 k^2 + 0,00890 l^2 \quad (\text{для Cu } K\alpha)$$

(симметрия орторомбическая).

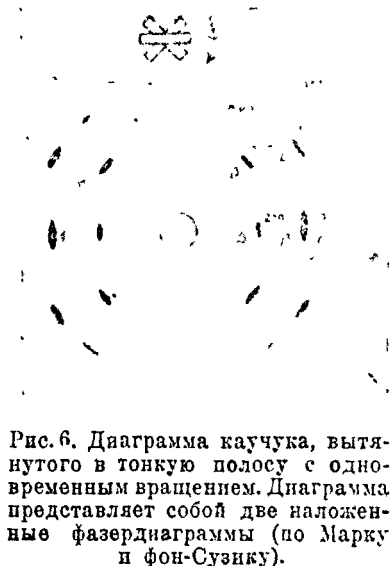


Рис. 6. Диаграмма каучука, вытянутого в тонкую полосу с одновременным вращением. Диаграмма представляет собой две наложенные фазердиаграммы (по Марку и фон-Сузику).

Число групп  $C_5H_8$  в элементарной ячейке равно 8; их расположение было изучено этими авторами (рис. 7 и 8); группы  $C_5H_8$  ориентированы параллельно направлению  $C$ , и могут, кроме того, поворачиваться вокруг этого направления. Это представление кажется в данный момент наиболее близким к действительности.

○ С Атомы    ●  $C_5H_8$  Группы

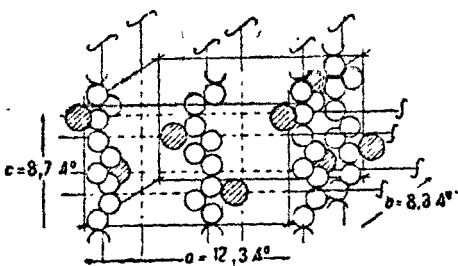


Рис. 7. Элементарная ячейка каучука (по Мейеру и Марку).

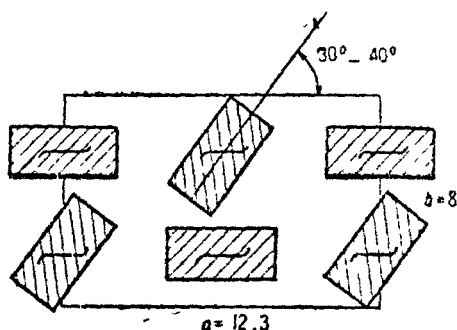


Рис. 8. Элементарная ячейка каучука. Схематический разрез, перпендикулярный к оси цепей главных валентностей (ось волокна).

## 6. Аномальный эффект Джоуля в каучуке (Двойное преломление)

Представляется интересным сопоставить эти результаты с прежними наблюдениями и посмотреть, как они взаимно увязываются.

Джоуль в 1857 г. показал, что каучук нагревается при растяжении под действием большой нагрузки, в то время как другие вещества охлаждаются в тех же самых условиях; при малых растяжениях каучук ведет себя нормально.

Если сопоставить этот факт, как это отмечает Катц, с тем обстоятельством, что в переохлажденном теле при кристаллизации выделяется тепло, можно предположить, что причину выделения тепла, начиная с некоторых удлинений, следует искать в кристаллизации первоначально аморфного вещества каучука; для меньших нагрузок должно наблюдаться нормальное охлаждение. Таким образом находится объяснение до этого непонятному явлению; аномалии кривой растяжения зависят от той же причины.

Наконец, объясним, как можно связать эти явления с уже давно известным фактом двупреломления, происходящего при растяжении.

Известно, что каучук, подобно большому числу веществ, таких как желатина, рыбий клей, делается двупреломляющим при растяжении как одноосный кристалл.

Известно далее, что отношение

$$\lambda = \frac{\text{нарастание двупреломления}}{\text{увеличение длины}}$$

имеет для малых деформаций меньшие значения, чем для больших.

Это наблюдение хорошо согласуется с тем обстоятельством, что в начале растяжения нет кристаллов, существует лишь ориентация молекул или частичек, из которых впоследствии образуются кристаллы (ориентация набухших частичек), тогда как к концу растяжения вещество почти полностью принимает кристаллическую структуру; двойное лучепреломление кристаллов должно быть, разумеется, гораздо более интенсивно выраженным, чем для аморфных веществ.

Эти наблюдения можно сопоставить с теми, которые были сделаны относительно двупреломления волокон или пленок растянутой целлюлозы, в которых нельзя было получить полной кристаллизации, а лишь очень хорошую ориентацию молекул обнаруживающуюся при сильных растяжениях появлением эллиптических колец в рентгеновых лучах и усилением интенсивности в некоторых направлениях (Герцог, Янке, Юда, Марк, В. Сузих, Трилла) (см. предыдущие главы).

Резюмируем: опытами Катца, Гауера, Марка, Росбауд, Мейера и др. экспериментально доказано, что во время растяжения каучука некоторые элементы ориентируются; эти элементы оказываются того же порядка величины, как и молекулы углеводорода. Эта ориентация сопровождается, повидимому, одновременной ориентацией мицелл, хотя и существуют еще некоторые сомнения относительно строения этих последних.

## 7. Изучение вулканизованного каучука

(Влияние ингредиентов)

До сих пор мы рассматривали только случай природного чистого каучука, растянутого или нерастянутого; что же обнаруживается, если мы будем изучать продажный каучук, подвергнутый вулканизации?

Катц<sup>18</sup> занялся этой проблемой и нашел, что для каждого продукта вулканизации необходимо достижение некоторого критического удлинения для того, чтобы получить фазердиаграммы (диаграммы отдельных пятен): около 225% при малом содержании серы, и 275% при более продолжительной вулканизации и том же содержании серы). С возрастанием содержания серы это критическое удлинение возрастает. При содержании серы до 20% сразу же получают отчетливые фазердиаграммы, в то время как для сильно вулканизированного каучука (25% S, 120 мин. при 132°) пятна интерференции делаются диффузными. Во всех случаях положения пятен интерференции остаются теми же, как и для сырого каучука.

Теория Остромысленского, согласно которой вулканизация является процессом набухания, при котором каучук с серой является средой, в которой набухает неизменный каучук, как будто бы подтверждается результатами рентгеновского анализа. Во всяком случае, сера затрудняет кристаллизацию углеводородов каучука. Микроскопические исследования Поляни и Реньо:

показывают, что в вулканизованном каучуке скорее существует чистая сера, чем каучуксера.

По теории Гаузера, Марка и Росбауда, вулканизация вызывает затверждение первоначально мало полимеризованной среды и, таким образом, затрудняет явление „разнабухания“ частичек. Такое же усложнение „разнабухания“ („усыхания“) появляется и при наличии других присадок; в таком случае вулканизация состоит в коллоидальном диспергировании серы в каучуке.

Наконец по последним исследованиям Мейера, Марка и В. Сузиха<sup>4, 11</sup> обратимое растяжение чистого каучука может быть объяснено свойствами цепей главных валентностей растягиваться и в этом состоянии иметь тенденцию к изгибанию. Растяжением сферическая мицелла преобразуется в своего рода вытянутую коробочку (см. выше). То обстоятельство, что картина интерференции одна и та же для вулканизованного и не вулканизованного каучука, означает, что внутренняя структура этих частичек не изменилась. В невулканизованном каучуке после растяжения существует непрерывное течение, сопровождаемое исчезновением интерференции, это значит, что мицеллы сдвинулись одна относительно другой во время расслабления (релаксация); известно, что этого явления в вулканизованном каучуке не наблюдается. Естественно предположить, что вследствие вулканизации каким-то образом сцепления между мицеллами крепнут.

Исследуя ближе процесс вулканизации, Мейер и Марк\* высказали предположение, что реакция хлористой серы с каучуком (холодная вулканизация) разворачивается на поверхности мицеллы; часть реактива используется на образование мостиков между oleфиновыми группами в одной и той же мицелле (1), другая часть служит для того, чтобы увязать двойные связи соседних мицелл и увеличить, таким образом, силы взаимных сцеплений. Вулканизация должна состоять, таким образом, отчасти в присоединении, отчасти в адсорбции серы; чем больше процент серы, тем меньше эластичность (эбонит), что находится в согласии с предыдущими гипотезами.

Очевидно, что эти исследования еще совсем новые и необходимо должны быть дополнены в направлении выявления этих предполагаемых соединений серы с каучуком. Проблема равным образом становится и индустриальной проблемой, разрешение которой может привести к очень важным результатам.

Влияние присадок было исследовано Катцем и Бингом<sup>12</sup>. Известно, что различные присадки, используемые в индустрии каучука, имеют различные свойства; в то время как большинство из них является простыми добавлениями, некоторые сообщают каучуку особые свойства, которые мы отмечаем, не очень ясно понимая механизм их действия. Авторы исследовали, не ориентируются ли под действием растяжения также и те кристаллические вещества, которые введены к испытываемой резине. Отметить такого рода явление было бы небезынтересным

\* Loc. cit.

так как известно на примере металлов, целлюлозы и т. д., что вместе с ориентацией элементов эластического вещества в данном направлении увеличивается и его сопротивление в этом направлении.

Исследования были произведены над образцами с 25% присадками, 4 S и вулканизированными 35% при 131°. Полосы каучука были подвергнуты 7-кратному, по сравнению с первоначальной длиной, растяжению и имели в этом состоянии толщину 1 мм. В то время как ZnO, MgO, SO<sub>4</sub> Ba, AgS, PbO<sub>2</sub>, PbO, графит не обнаруживали никакой ориентации или едва выраженную, углекислый магний, напротив, показал отчетливую ориентацию. Здесь, вероятно, сыграла роль его игольчатая микроструктурная структура; вещества, частички которых сферичны, разумеется, не склонны ориентироваться. Эта ориентация не проявляется на снимках для удлинений, меньших 300%; до этого значения получают только кольцевые диаграммы Дебай-Шеррера.

Здесь налицо некоторое запаздывание ориентации. Этот факт аналогичен подобным явлениям в каучуке, который уже до растяжения обладает частично кристаллической структурой и в котором маленькие кристаллики ориентируются один параллельно другому только при достаточно больших растяжениях.

В случае резины с большим содержанием серы получаются очень отчетливые кольца Дебай-Шеррера, исчезающие при растворении серы ацетоном, но не распадающиеся на сегменты даже и при больших растяжениях.

Все эти наблюдения показывают, что присадки испытывают затруднения при ориентации в каучуке, находящемся под действием растягивающей силы.

Равным образом интересно отметить, что в случае MgO, ZnO, PbO интерференционные кольца во всех частях представляют однородные почернения. С графитом и сульфатом бария наблюдаются также и точки, указывающие на присутствие больших кристаллов. Такого же рода явление обнаруживается для образцов с 30%-ным содержанием серы. Такая картина показывает, что сера, введенная сперва в состоянии крайней дисперсности, кристаллизуется в этом случае в крупных кристаллах.

Метод этот должен, таким образом, выявить реакции, протекающие в течение вулканизации, и показать, приводят ли они к образованию кристаллических веществ путем реакции серы с присадкой, например, или путем рекристаллизации. Можно равным образом надеяться выяснить влияние величины зерен присадки на легкость, с которой эти последние могут ориентироваться, так же как и соотношение между этой ориентацией и кривыми растяжения и изнашиваемости при трении; можно также, если это представляет интерес с точки зрения техники, придать материалу присадки такой вид, который позволял бы ему ориентироваться.

## 8. Изучение гуттаперчи и балаты

Гуттаперча и балата дают кольца Дебай-Шеррера, показывая тем самым, что уже в природном виде эти тела находятся в кристаллическом или псевдокристаллическом состоянии, как то имеет место для затвердевшего каучука. Кларк <sup>4bis</sup>, Броммен и Ланион показали, что это два вещества, исследования в состоянии покоя, дают несколько различные диаграммы.

Но в то время как затвердевший каучук еще до известной степени эластичен, балата и гуттаперча почти совсем неэластичны, и их частичкам не удастся придать сколько-нибудь заметной ориентации для того, чтобы получить фазердиаграммы. Однако Миделю <sup>20</sup> удалось показать, что при температурах 35—40° возможно вытянуть эти вещества в чрезвычайно твердые ленты, обладающие в направлении растяжения волокнистой структурой; эти ленты дают хорошие точечные диаграммы, из которых можно оценить параметр решетки в направлении оси растяжения. Обе диаграммы очень похожи, и параметр, вычисленный для балаты и гуттаперчи, равняется 9,40 Å (Гаузер, Гунемордер и Росбауд) <sup>2</sup>.

По гипотезе Гаузера и Марка следует предположить в случае рассматриваемых веществ, что среда набухания здесь гораздо более тверда, чем для сырого каучука; она приближается по свойствам скорее к состоянию в затвердевшем каучуке с еще более, впрочем, слабой эластичностью.

На основании этих наблюдений можно объяснить равным образом особенности балаты и гуттаперчи; разница в физических свойствах каучука, гуттаперчи и балаты объясняется, согласно Менделю, не различием их молекулярных весов, но большей однородностью отдельных углеродов в первом из этих веществ.

## II. Изучение смол, желатинны, протейна и т. п.

### 1. Изучение смол

Природные и искусственные смолы дают то аморфные, то кристаллические диаграммы. Так, колофан показывает наметки на кристаллизацию; эта кристаллизация проявляется отчетливее в бенжуане Суматры, сиамских смолах и смолах Элеми. Однако получаемые диаграммы изменяются с возрастом и вязкостью изучаемого вещества: по тому, получают ли аморфные кольца или кольца кристаллические, можно судить о возрасте резины. Кларк и Ланион <sup>19</sup> изучали шеллак в зависимости от степени его полимеризации; они установили, что естественный шеллак определенно кристалличесок (рис. 9): диаграмма состоит из серии концентрических колец, соответствующих главному расстоянию 3,9 Å; обнаруживается также и аморфная фаза, характеризуемая широким кольцом, которое может быть отнесено к молекулярным расстояниям в 4, 9 Å. Если шеллак полностью

поллимеризован продолжительным нагреванием или естественным старением. кольца Дебай-Шеррера нечезают и остается только широкое кольцо, усиливающееся и сохраняющее свое первоначальное положение. Этот результат показывает, что кристаллы, существовавшие вначале, по всей вероятности объединяются в более сложную молекулу, аналогичную той, которая уже существовала в аморфной фазе.

Кларк установил также, что гудрон, так же как и пленки сиккатива, ведут себя аналогичным образом; диаметр аморфных колец этих веществ, однако, чувствителен к полимеризации, и его размеры могут служить качественным индикатором этого внутреннего строения вещества.

Нарей-Жабо<sup>18</sup> исследовал подобным же образом ряд смол и разделил их на аморфные и кристаллические.

В последнее время Трилла изучал изменение структуры бакелита в зависимости от степени полимеризации. Известно, что в состоянии *A* бакелит легко плавится и растворим, в состоянии *B* (1-й прогрев) он еще немного растворим, в состоянии *C* (2-й прогрев) он тверд, ломок, не плавится и нерастворим; именно в этом последнем состоянии он употребляется как изолятор. Диаграммы, снятые с помощью К $\alpha$ -лучей молибдена, пронизывающих кусок в 2 мм толщиной, дали в трех случаях концентрические аморфные кольца; микрофотометрия негативов показала, что первое из этих колец остается постоянным независимо от степени полимеризации, второе испытывает изменения.

Очевидно последовательная конденсация приводит к более тесному расположению дифрагирующих групп, что хорошо согласуется с изменениями физических свойств бакелита. Однако эти изменения еще не настолько существенны, чтобы, за счет их можно было отнести большую разницу состояний *A* и *C*; остается еще объяснить, какова в точности природа дифрагирующих групп, которые, на наш взгляд, должны быть очень маленькими элементарными группами, содержащими несколько атомов углерода, группами, сочетание которых в том или другом количестве дает молекулы различной степени полимеризации, группирующиеся, в свою очередь, в мицеллу. Здесь почва для применения рентгеновского исследования еще почти не тронута и требует систематической разработки.

## 2. Изучение желатинны и коллагенов

**Желатинны и коллагены.** Желатина в состоянии покоя подобно каучуку, дает диаграмму, характерную для аморфного вещества. Однако, если ее растянуть, получаемые диаграммы изменяются и показывают увеличение интенсивности в некоторых направлениях; но в отличие от каучука не проявляется кристаллической фазы, располагающей вне области аморфного кольца и добавляющейся к этому последнему: секторы большой интенсивности не имеют вида точек, но остаются более или менее интенсивными полосками, расположенными на аморфном кольце

Этим наблюдаемое явление отличается от того, что наблюдалось в каучуке, и поэтому требует другого объяснения.

Изучение растянутой и нерастянутой желатины с помощью рентгеновых лучей было произведено Катцем и Герцогсом<sup>21, 22</sup>, с другой стороны и (отчасти) Герцогом и Гоннеллем<sup>23</sup>, Кларком и Ланноном<sup>19</sup> и др.

Чтобы получить сильное растяжение желатины, Катц поступал следующим образом. Берется 20—30%-ный гель желатины в воде, оставляется на 24 часа в 60°-ном спирту, высушивается и растягивается в специальном приборе при постоянном увлажнении 60°-ным спиртом. Таким образом получают удлинения порядка 50—100%. Можно получить удлинения до 400% с гелем глицерин — желатина, который сильно растягивают и из которого затем извлекают глицерин, поместив его под натяжением в абсолютный алкоголь.

Диаграммы, полученные Катцем в этих условиях, показывают сокращение аморфного кольца в резкие сектора один экваториальный, другой, расположенный на большем расстоянии и по направлению растяжения. При удлинении в 300% образцы дают спектры, близкие к спектрам естественного волокнистого коллагена (ахиллесово сухожилие быка). Таким образом такое аморфное вещество, как желатина, может давать исключительно благодаря растяжению характеристики, присущие другим веществам, молекулы которых обладают правильным расположением; не имея возможности определенно утверждать существование кристаллической фазы, приходится предположить, что эти вещества в этом состоянии обладают мезаморфной структурой, промежуточной между аморфным и кристаллическим строением; вопрос этот еще не разрешен до настоящего времени. Как можно видеть, результат близок к полученному относительно растяжения целлюлозных пленок (см. предыдущую главу).

Результаты Кларка и Ланнона согласуются с результатами Катца\*: согласно этим авторам, чистая изоэлектрическая желатина, освобожденная от минеральных веществ и нерастянутая, дает широкое аморфное кольцо, относящееся к расстояниям 4,2 Å (рис. 10) и, кроме того, внешние очень отчетливые, относящиеся к расстояниям 2,8 Å, которые Кларк относит за счет кристаллической фазы. Для желатины, которая не доведена до изоэлектрической точки, это кольцо не появляется; возможно, что разница между результатами Катца и Кларка получилась благодаря неидентичности исходных материалов или способов их получения.

Кларк, Герцог и Гоннелль, работая с чистой, освобожденной от минеральных примесей изоэлектрической желатиной, нашли, что для удлинений в 50% „кристаллические“ кольца распадаются на два полумесяца, расположенные вдоль оси растяжения, указывая, таким образом, на преимущественную ориентацию за-

\* См. также работу Мейера<sup>16 bis</sup> p. 2°2: „Untersuchungen von Sehnen und Muskeln“ и работы Кришнамурти по исследованию желатины и декстрина<sup>27</sup>.

чаточных кристаллов. Для удлинений до 100% получаются, кроме того, две пары больших максимумов интенсивности эллиптической формы; одна из этих групп соответствует расстоянию 10 Å, вторая — 5,5 Å (рис. 10).

Подобные же результаты были получены с волокнистыми коллагенами вроде ахиллесова сухожилия.

Повидимому, способ приготовления исследуемого вещества играет существенную роль; в самом деле, Герцог и Гониез оперируя с коллагенами различного происхождения (соевые, теленные ткани, хрящи), получили более или менее отчетливые диаграммы, на которых сочетались фазы аморфная и кристаллическая; эта последняя и была одинаковой для всех полученных веществ (см. выше).

Само собой разумеется, невозможно определить кристаллическую систему этой фазы, во всех случаях можно только сделать заключение, как это уже было отмечено для целлюлозы и каучука, что элементарная ячейка должна содержать количество материала много меньшее, чем то, которое соответствует формуле Проктора:  $C_{12}H_{21}O_{13}N_{11}$ , или Вальсена  $C_{12}H_{20}O_{12}N_{10}$ ; скорее всего, если она содержит группу  $C_6H_8O_4N_4$ , что соответствует формуле Проктора, уменьшенному на 1/2. Иногда встречается разногласие между результатами, полученными химическими и физическими методами: но, как мы уже отметили в случае целлюлозы и каучука, это разногласие только кажущееся, так как результаты, полученные этими двумя методами, относятся к двум совершенно различным, хотя и связанным между собой индивидуумам.

Клей. Клей, освобожденные от минеральных примесей теми же способами, как и желатина, дают по Клерку и Ланнону (рис. 11) диаграммы, идентичные диаграммам желатинны (аморфное коллоидное вещество к 4,2 Å и без всякой кристаллической интерференции).

Куски и засохшие пленки клея дают одинаковые диаграммы; отсюда следует заключить, что склеивающие свойства этих каучуков объясняются простым затвердеванием геля вокруг маленьких волокон, как то свидетельствует, с другой стороны, изученное с помощью микрофотографии.

### 3. Изучение альбуминов и протеинов

Яичный белок может быть получен закристаллизованным согласно Соренсену в растворе  $P_n = 5,08$  путем постепенного дивления насыщенного раствора сернокислого аммония в течение восьми дней. Микрорекристаллические препараты исследовались в присутствии небольшого количества сернокислого аммония в коллоидных трубках с тонкими стенками; поскольку возможно следует избегать испарения. Получающиеся диаграммы состоят из трех правильных кругов, усеянных пятнами Лауэ, вызванных сульфатом, и совершенно отличны от фигур дифракции аморфного вещества.

ных тел (Отт)<sup>24</sup>; белок находится, таким образом, не в кристаллическом, а в действительно кристаллическом состоянии.

Герцог и его сотрудники<sup>25</sup>, исследуя рентгеновыми лучами природные альбуминовые волокна в состоянии покоя и растяжения, пришли к заключению, что они состоят из маленьких микроскопических кристалликов, составляющих только вещества; эта кристаллическая фаза была названа ими „склеротенином“. Волокно шелка, мускульные волокна, хрящи состояются составленными из сравнительно малых элементов ячеек, приводящих равным образом и к меньшему молекулярному весу.

|                          | Период в направлении<br>оси волокна | Объем элементарной<br>ячейки |            |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------|
| Фибрион шелка . . . . .  | 6,06 Å                              | 675 Å <sup>3</sup>           | 600 (d =   |
| Хрящ . . . . .           | 20,08                               | 11 000                       | 8,700 (d = |
| Мускульные волокна . . . | 21                                  | 9 300                        | 7,300 (d = |

Предполагая в первом приближении кубическую симметрию Герцог мог получить произведение  $nM$  по известной формуле.

$$V = N \cdot n \frac{M}{\alpha},$$

где  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ,  $\alpha$  — плотность,  $V$  — объем отдельной ячейки, число молекул, входящих в ячейку,  $M$  — молекулярный вес. Цифры, полученные таким образом, находятся в 3-м столбце предшествующей таблицы.

По Герцогу произведение  $nM$  с физической точки зрения представляет верхний предел „молекулярного веса“, а этот предел может быть некоторой дробью ( $1/2$ — $1/4$ — $1/8$ ) вычислен таким образом веса. Эти результаты здесь еще раз находятся в противоречии с представлениями об очень больших молекулах, которые получаются при изучении продуктов гидролиза, всегда составленных из большого числа различных аминокислот, а также молекулярными весами, получающимися обычными способами (криоскопия и осмотические давления) \*.

Очевидно эти результаты, уже не говоря о том, что они опираются на некоторые априорные предположения, нуждаются в дополнениях и проверке другими методами — именно это и пытался сделать Герцог<sup>25</sup>, предпринимая криоскопические измерения с резорцином и метокрезолом в качестве растворителей, дающих возможность избежать гидролиза. Таким образом фибролина шелка было найдено значение 300, представляющее половину того, которое получается из рентгенограмм; химическое изучение продуктов, разделенных путем обработки фенолом должно показать, обладает ли фибролин или та из его частей, которая растворима в фенолах (и это большая часть), той простотой строения, как и продукты гидролиза, как это предположается для объяснения столь малых молекулярных весов.

Герцог из этих исследований заключил, что склеротенин

\* См. также последнюю работу Мейера (16 bis).

теиний обладает структурой, отличной от протенина и альбумина. Мы же, со своей стороны, ограничиваемся замечанием, сколько самое понятие молекулярного веса для коллоидных веществ нуждается в уточнении, так как в одних случаях он носит крессам действительно существующей сложной модели в других — к весу совокупности группы, входящих в элементарную ячейку группы, которые могут быть гораздо более просты по сравнению с молекулой в целом. Противоречия, получающиеся между всеми этими результатами, на наш взгляд, могут быть устранены, если точно определить, что следует понимать под молекулярным весом коллоидного вещества, индексом полимеризации, элементарной группой, молекулой и мицеллой\*.

### III. Всеобщность явлений ориентации в биологических формациях

Из того, что мы узнали в этой и предыдущем и следует явления ориентации в высшей степени часто встречаются в структурах, получаемых из живой природы, как то: волокна целлюлозы, каучук, желатина, мускулы, сухожилия и пр. Проведение об этих веществах как аморфных должно в значительной степени колебаться, так как по мере усовершенствования рентгенографической техники оказывается все меньше и меньше веществ, находящихся в действительно аморфном состоянии.

Таким образом большинство коллоидальных веществ, с которыми только они не набухли какой-нибудь увлажняющей их жидкостью, действительно сложено из кристаллоподобных элементов. Даже те из них, которые дают аморфные диаграммы, под ориентирующим действием таких факторов, как растяжение, прокатка, часто в условиях природного роста способны выявить хотя бы не совершенно кристаллическое состояние, но во всяком случае близкое к нему — промежуточное, что предчувствовал когда-то Амброн, высказывая предположение, что образование коллоидных мицелл начинается с каких-то кристаллических элементов.

Явления ориентации констатированы, таким образом, в очень большом числе природных образований. Мы описали из них только некоторые; мы вновь встречаемся с ними в скрытом виде в волосках морского ежа, где ориентация столь совершенна, что получаются монокристалльные диаграммы (пятна Лауэ) в изгибных иглоочках губок, в паутине, в раковинах, в панцирях креветки, в надкрыльях жуков — в этом последнем случае каждый слой сложен из параллельно ориентированных кристаллитов, ориентация которых отлична от ориентации в соседнем слое. Зубная эмаль по расположению кристаллитов напоминает прокатанные металлические пленки сложноволокнистой структуры.

Все различные случаи ориентации, встречающиеся в металлах, — монокристалл, кристаллы, строго ориентированные в определенном кристаллографическом направлении (простая фаза

\* См. указатель литературы.

структура); сложная волокнистая структура, распадающаяся на агрегаты, дающие простую физическую структуру; беспорядочная аморфно-кристаллическая структура, — все это встречается в органических продуктах. В зависимости от случая зависимости, может быть, от физических свойств этих веществ они обладают той или другой структурой, которая является выражением какого-то общего закона природы, едва намечающегося перед нами.

Очевидно, что наличие маленьких кристаллов и их расположение определяют физические свойства веществ, их содержащих. Как сопротивление металлической нити зависит от расположения кристаллитов в ней, также и сопротивление волокон почти определяется теми же факторами. Изменение ориентации определяет не только физические, но и химические свойства. Понятно, что ориентация в определенном направлении молекул, имеющих группы, способные к реакции с какими-либо реагентами, может оказаться наиболее благоприятной для хода этой реакции. Существует целый ряд опытных фактов, подтверждающих такую точку зрения, например сильно вытянутые нити искусственного шелка не окрашиваются так, как в ненапрянутом состоянии, даже — образование эмульсий из масел в воде, содержащей моно- или двувалентные мыла, все явления адсорбции, а может быть и катализа, который вызывается, вероятно, поверхностной ориентацией.

Деве<sup>26</sup> в своих интересных исследованиях над ориентацией молекул в тонких пленках тоже пришел к заключению, что стенки клеточек имеют ориентированную структуру, что дает возможность объяснить их полупроницаемость в зависимости от различного расположения групп с той и с другой стороны.

Здесь мы стоим лицом к лицу с весьма важной проблемой, которая требует для своего разрешения усовершенствования рентгенографической техники и других методов.

Наконец, следует задуматься над причинами, вызывающими эти важные явления. Из исследований Амбронна и его учеников, а также и Цохера над дихроизмом окрашенных гелий как будто бы следует, что тонкие трещины или капилляры способны вызывать ориентацию зародышей кристаллизации и тем самым определять расположение кристаллов; в самом деле, неорганические кристаллиты, включенные в органические гели (перламутр), располагаются в сетки или слои, следуя направлению щелей. Таким образом каждый раз, когда маленькие кристаллики оказываются в органическом веществе — и это встречается чаще, чем обычно думают, — их положение связано с ростом и имеет значение пока еще не разгаданное.

Ключ к этим явлениям, столь важным в нашем познании вторичных процессов, будет найден совместным применением рентгеновского и поляризационного методов.

## ЛИТЕРАТУРА

## А. КАУЧУК

1. Katz, Selman, Heyne, Das Problem der Polymerisierung und der Kautschuk, Kautschuk, стр. 215, июнь 1927.
2. Hauser u. Rosbaud, Röntgenographische Studien an Kautschuk und verwandten Substanzen, Kautschuk H. 1, январь 1927.
3. Hauser, Hünemörder u. Rosbaud, Neuere röntgengraphische Untersuchungen an Kautschuk und verwandten Substanzen, Kautschuk, стр. 27, июль 1927.
4. Katz, Koll. Zeit. 26, 300, 1925 и 37, 19, 1925; Naturwiss. 13, 410, 1925.
5. Katz u. Bing, Zs. angew. Chem. 38, 430, 1925.
6. Mark u. V. Susich, Über gegerollte Mizellarstrukturen von Kautschuk, Koll. Zs. B. XLVI, H. 1, 1928; Hauser u. Rosbaud, loc. cit. (2); Hauser u. Mark, Kautschuk, декабрь 1925; Hauser, Gummi Ztg. 40, стр. 2090, июль 1926.
7. Clark, Applied X-Rays, стр. 186—187.
8. Rosbaud u. Schmid, Dehnungsversuche an Rohkautschuk, Zs. f. techn. Phys. 2, 3, 1928.
9. Feuchter, Koll. Chem. Beihefte, XXI, 1925.
10. Frendlich u. Heuser, Koll. Zs. 36, 15, 1925.
11. Hünemörder, Röntgenographische Studien an Metastyrol, Kautschuk, март 1927.
12. Katz, Ist die Synthese des Kautschuks schon gelungen Kolloidchemische Beihefte (Anstetten Festschrift), 344, 1926.
13. Hock, Rev. gén. Coll. 767, 5 сентября, 1927; Kautschuk, 126, 1927.
14. Hauser u. Mark, Zur Kenntnis der Struktur gedehnter Kautschukproben, Kolloidchemische Beihefte, B. XXII, H. 3, 5, 63, 1926; Mark u. V. Susich, loc. cit. (1).
15. Meyer u. Mark, Über den Kautschuk, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 61, 8, стр. 1928.
16. Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymeren Verbindungen, Zs. angew. Chem. H. 34, 1928.
17. Ott, Sur la grandeur moléculaire du caoutchouc et de la gutta-percha, Naturwiss., H. 15, 14, 1926.
18. Katz, Gummi Ztg. 41, 2035, 1927.
19. Regnaud, Etudes micrographiques de caoutchouc vulcanisé montrant l'évolution du soufre libre, Chimie Industrie, стр. 397, 1927.
20. Katz u. Bing, Röntgenographische Beobachtungen an Kautschuk und anorganischen Beimischungen, Zs. f. angew. Chem., стр. 545, 18 июль, 1925.
21. Miedel, Kautschuk, стр. 230, 1927.
22. Mayer, Über Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe, Bioch. Beihefte, B. 214, H. 4, 1921; Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen, Zs. f. angew. Chem., № 4, 1928.
23. Ostwald, Zur Theorie des Röntgeneffektes gespannter Gele, im besonderen des Kautschuks, Koll. Zs. B. LX, H. 1, 1926.
24. Leconte du Noy, Equilibre superficiel des solutions colloïdales, Masson, id. Paris, 1929.

## В. Дополнительная литература по вопросу строения каучука

1. R. Fric, La structure du caoutchouc étudiée au moyen des rayons X, Rev. gén. du caoutchouc, 1927.
2. Olivier, Nos connaissances actuelles sur la constitution de la gomme des caoutchoucs, C. R. Chimie Ind., VII Congrès, стр. 537.
3. Katz, Neue Bahnen in der Röntgenspektrographie des Kautschuk, Kautschuk ähnlich dehnbaren Substanzen, Chemiker Ztg., 21 мая, 1927. Объясняет ли деформируемость каучука? Gummi Ztg., № 26 и 27, 1927. Обстоятельства интерференции в каучуке и других полимерах, id. № 36 и 37, 1927.
4. Katz, P. Van Kempen, Synthetische Kautschuke und natürliche Kautschuke, Chem. Ztg., № 6, стр. 51, 22 января, 1927.
5. Shoppard, Nietz, Keenan, Etat supermoléculaire de substances polymérisées Ind. and. Eng. Chem. XXI, no 2, стр. 126, 1929.

Katz, Einfluss der Polymerisierung auf das Röntgendiagramm. Zs. Chem., B. 125, H. 125, H. 5/6, 1927.

Clark, X-Ray Contribution to the problem of Polymerization. Ind. and Chem. февраль 1929, стр. 128.

Hauser, Nouvelle hypothèse sur la structure du caoutchouc, basée sur recherches récentes par les rayons X, Caoutchouc et Gutta-perche, стр. 11, 1927 и Ind. Eng. Chem., 19, 163, 1927.

Pulmerer, La constitution du caoutchouc, Kautschuk, стр. 233—237. Seoim, Constitution du caoutchouc, Les caoutchoucs synthétiques, Rev. du caoutchouc, стр. 3, май 1928.

P. Bari, Contribution à la connaissance de la structure du caoutchouc, Rev. gén. de caoutchouc, 11, № 20, стр. 5; № 21, стр. 3, 1926.

Schob, Kautschuk als Werkstoff, Zs. des Ver. deutsch. Ing., B. 71, 23 апреля 1927.

Dannenberg, Etude ultramicroscopique de la vulcanisation, Kautschuk, стр. 104—308, 1927.

Dugué, Observations anciennes et hypothèses nouvelles sur les caoutchoucs, Rev. gén. du caoutchouc, № 40, март — апрель, 1928.

### В. СМОЛЫ, ЖЕЛАТИНА И ДР.

19. Clark et Lanyon, Applied X-Rays, стр. 194.

20. V. Naray-Szabo, Röntgenographische Untersuchungen an Harzen, I. chem. Zs., B. 185, N. 1/3, 1927.

21. Katz u. Gerngross, Gelatine und Kollagen, Naturwiss., H. 44, J. стр. 900, 1925.

22. Katz u. Gerngross, Über die Herstellung sehr stark gedehnter Gelatinepräparate und deren Röntgendiagramm, Gelatine und Kollagen, Koll. Zs. B. 1, H. 2, 1926.

23. Herzog u. Gonnell, Berichte, 58, 2228, 1925.

24. Ott, Über röntgenometrische Untersuchungen an Eiweisskristallen. Kolloidchemische Beihefte (Ambronn, Festschrift), 1926.

25. Herzog, Zur Erkenntnis der Skleroproteine, Helv. Chim. Acta, vol. XI, 2, март, 1928.

26. Devaux, Structure moléculaire de la cellule et des tissus vivants, J. de Phys., 2 марта, 1928, № 258, стр. 31.

27. Krishnamurti, On the Nature of Dextrine of, Gelatine, and Sodium oleates as revealed by Ray Diffraction, Indian Journ. of Physics, 30 ноября, 1928.

### 1. Дополнительная литература по вопросу о строении смол, желатин и др.

Gerngross u. Katz, Röntgenographische Untersuchungen über die Hitze-Kontraktion von ungegerbeten und formaldehydgerbeten Sehnen, Kolloidchemische Beihefte (Ambronn Zeit.), стр. 368, 1926.

Herzog et Gonnell, De la systématique de la formation des structures inorganiques dans les organismes, Zsigmondy-Zeit., Dresden 1925.

W. Bragg, La cristallisation imparfaite des choses courantes, Nature, 24 июня, 1926.

Clark, Théorie de la contraction musculaire avec diagrammes de diffraction X des muscles contractés et détendus, Amer. J. Physiol., 82—181, 194, 1927.

Lutembacher, La structure des muscles striés d'après leurs propriétés optiques, C. R. Acad. Sciences, 23 января, 1928.

Herzog u. Jancke, Röntgenographische Untersuchungen von Spinnenseide Hoppe Seyler's Zeit. für phys. Chemie, B. 164, H. 4/6, стр. 306, 1927.

Meyer u. Mark, Über den Aufbau des Chitins, Ber. d. Deutsch. Ges., H. 8, стр. 1930, 1928; Über den Aufbau des Seiden-Fibroins, Ber. d. Deutsch. Ges., H. 8, стр. 1132, 1928.

Sheppard, Niets, Keenan, Etat supermoléculaire de substances polymérisées. Ind. and Eng. Chem., XXI, n° 2, стр. 126, 1929.

Bergmann et Jacobi, Sur l'augmentation de solidité conférée par étirage aux pellicules de gélatine. Koll. Zeit. 1929, стр. 46.