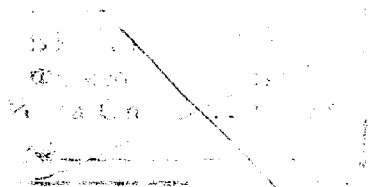


# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физiol

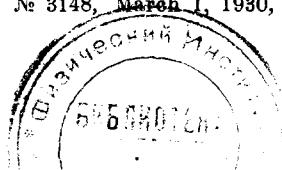


## СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СВЕТЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА <sup>1</sup>

Уильям Г. Брэгг, Лондон

Детальное изучение встречающихся в природе химических соединений показывает, что преобладающую роль в них играют вполне определенные атомы, молекулы и комбинации молекул, тогда как другие атомы, молекулы и комбинации встречаются сравнительно редко. Известная нам часть вселенной построена на 50% из кислорода, на 27% — из кремния и на 8% — из алюминия; остаток же почти целиком состоит из железа и некоторых других элементов, причем на долю подавляющего большинства (около 80) элементов приходится, в общей сложности, не более 2%. В морях, которыми, как известно, покрыта большая часть земной поверхности, колоссальное преобладание имеет, конечно, молекула воды  $H_2O$ . В минералах основной структуры служит атом кислорода: последняя работа У. Л. Брэгга и его сотрудников показала, что почти вся земная кора построена из атомов кислорода, скрепленных друг с другом атомами других элементов: кремния, алюминия, железа и магния. В некоторых случаях расположение атомов кислорода носит чрезвычайно простой характер и определяется, повидимому, исключительно размерами занимаемого ими пространства. В других же веществах, например, в кварце, наблюдается значительно

<sup>1</sup> Лекция, читанная в Королевском институте в Лондоне 24 января 1930 г. Напечатана в Suppl. to Nature, № 3148, March 1, 1930, p. 315. Перевел С. Шубин.



более сложная структура, образующаяся под влиянием взаимного притяжения атомов кремния и кислорода.

Среди элементов, образующих живую материю, наиболее существенное значение имеет атом углерода. Хотя общая масса углерода составляет всего около  $\frac{1}{10}^{0}/_{10}$  общей массы вещества во вселенной, значение его для жизни поистине огромно. В живой материи наиболее часто встречаются два типа молекулярной структуры: длинная цепь атомов углерода, представляющая собой основу строения большинства жиров, масел, парафинов и т. д., и бензольное кольцо, состоящее из шести атомов углерода, тесно связанных друг с другом в виде шестиугольника.

Большая часть органической химии имеет дело именно с этими двумя типами молекул и их производными; кроме того, они чрезвычайно существенны для биохимии и для промышленной химии.

#### Целлюлоза и волокнистое строение тканей

Основную роль в процессе роста растений играет молекула целлюлозы. Для того, чтобы представить себе все ее, на первый взгляд непонятное, значение, достаточно вспомнить, что леса, кустарники, злаки и вообще все виды растений состоят, главным образом, из целлюлозы. Какими же свойствами молекулы целлюлозы обуславливается ее исключительная роль?

Через посредство целлюлозы происходит рост растений. Она встречается и в животном мире. Иными словами, при помощи молекулы целлюлозы устанавливается „направленность“ в развитии живой материи. Поскольку процесс роста происходит вдоль определенных линий, ясно, что целлюлоза, входящая в состав растений, не может обладать одинаковыми свойствами по всем направлениям. За одним—двумя исключениями (вроде например асбеста), ни одно из неорганических веществ не обладает тем любопытным свойством, которое обозначается словом „волокнистость“.

Целлюлоза представляет собой волокнистое вещество. Этот факт, очевидно, коренится в самом строении ее молекулы (или комбинации молекул). Волокнистый характер

растительных стеблей и листьев является их наиболее характерной чертой. В основе всего процесса их роста и всех их конструктивных способностей лежит вышеуказанное свойство „направленности“. Этим свойством мы пользуемся и для технических целей. Из естественных волокон хлопчатника, пеньки, джута и т. д., мы выпрадаем нитки и веревки, специальное назначение которых состоит в том, чтобы выдерживать напряжение в одном определенном направлении. Из волокон хлопка мы ткем себе одежду, из измельченной целлюлозы делаем бумагу. В этих случаях волокна распределяются в одной плоскости по различным направлениям и образуют таким образом слои, выдерживающие двухмерные напряжения. В последние годы из специально приготовленной целлюлозы начали изготавливать нити искусственного шелка. Таким образом, волокнистое строение целлюлозы имеет существенное значение не только для ее естественных качеств, но и для технических применений. Что же представляет собой эта целлюлоза и в чем заключаются особенности ее структуры?

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Этим вопросом занимались, главным образом, химики, которым удалось разложить целлюлозу на составляющие ее атомы, причем оказалось, что она представляет собою кратное группы  $C_6H_{10}O_5$ . Сам по себе этот факт недостаточен, конечно, для объяснения свойств целлюлозы, поскольку тем же самым составом обладает и ряд других веществ (крахмал, гликоген, декстрин и т. д.). Характерные черты целлюлозы должны, очевидно, определяться взаимным расположением образующих ее 21 атомов. Задача заключается в том, чтобы найти это расположение. Было бы неуместно излагать здесь подробно те попытки, которые делались в этом направлении химиками. Мы слышали недавно в Королевском обществе доклад сэра Джемса Ирвина, пионера в этой области исследований, о расположении атомов в молекуле сахара (по своей структуре целлюлоза чрезвычайно близка к сахару). Для нас будет достаточно вкратце указать на некоторые полученные химиками результаты.

Может считаться доказанным, что в интересующих нас соединениях шесть атомов углерода расположены в цепном порядке. Эту цепь не нужно, однако, представлять себе в виде прямой линии. Когда химик пишет формулу прямолинейного характера, он хочет указать этим только порядок расположения атомов и ничего больше. На рис. 1 показан обычный способ записывания формулы для глюкозы, в которой группа  $C_6H_{10}O_5$  находится в ангидридной форме.

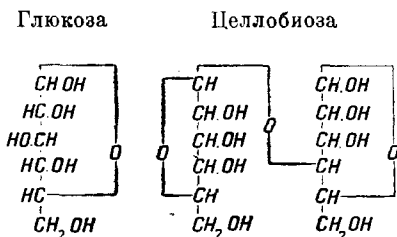


Рис. 1

Согласно этой формуле, каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами. Атомы водорода и группы OH нарисованы по разные стороны атома углерода, для того чтобы показать, что перестановка их меняет характер вещества. Самое замечательное в этой диаграмме то, что первый и пятый атом углерода связаны между собой через посредство атома кислорода. Возможно, впрочем, что в действительности соединены друг с другом таким образом не первый и пятый, а первый и четвертый атомы. Большинство исследователей придерживалось долгое время именно этой точки зрения, но последние работы (принадлежащие, главным образом, Гаворту) сделали более вероятным соединение 1 : 5, из которого мы пока и будем исходить.

Тот атом кислорода, который на диаграмме помещен сбоку, в реальном пространстве находится, очевидно, в соприкосновении с теми двумя атомами, с которыми он связан по формуле. Под выражением „находится с соприкосновении“ мы в данном случае понимаем то, что расстояние между центрами рассматриваемой пары атомов при прочих равных условиях практически постоянно. Ясно, что кисло-

род не может одновременно соприкаться с первым и пятым атомами углерода, находясь с ними на одной прямой линии. Для того, чтобы такое соприкосновение стало возможным, нужно, чтобы наша цепь была изогнута. Отсюда и возникает представление о шестиатомном кольце, состоящем из 5 атомов углерода и одного атома кислорода.

Безусловно доказано, что это кольцо является основным структурным элементом всех живых растений и всех веществ, для которых они служат материалом. Этот поразительный факт уже сам по себе служит достаточным стимулом для того, чтобы предпринять исследование строения кольца всеми имеющимися в нашем распоряжении методами. Кроме того, в такого рода исследовании непосредственно заинтересованы те промышленные предприятия, в которых употребляется целлюлоза: всякого рода хлопчатобумажные фабрики, предприятия, имеющие дело с целлюлоидом, взрывчатыми веществами, некоторыми лаками и т. д.

Химические методы не дают возможности пойти в этом направлении дальше указанной картины. Все результаты более глубоких исследований химиков чрезвычайно туманны и не поддаются однозначному истолкованию. Наиболее важным из этих результатов является установление формулы одной из производных целлюлозы — так назы-

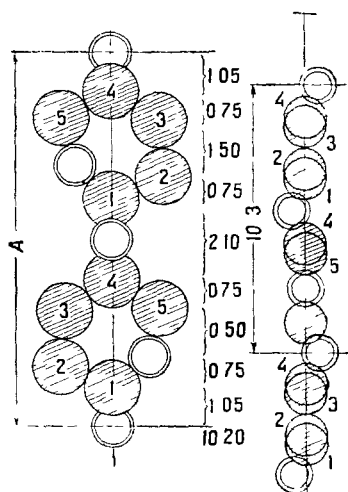


Рис. 2. Модель целлюлозы. Заштрихованные круги изображают атомы углерода; атомы кислорода представлены в виде двойных кругов, с целью показать пределы, между которыми, вероятно, лежат их диаметры. Эта модель, принадлежащая Марку, представляет два кольца глюкозы, лишённые атомов несущественных для показания способа комбинации и соединённых между собою атомами кислорода в ядро молекулы целлюлозы. На рисунке показана модель, как она представляется в двух перпендикулярных направлениях. Размеры ядра в направлении, отмеченном стрелкой *A* (период повторения) = 10,3 Å.  
Ср. рис. 1.

ваемой целлобиозы. Как мы говорили выше, целлюлоза представляет собой целое кратное элемента  $C_6H_{10}O_5$ , т. е. состоит из вышеописанных колец (колец глюкозы). Целлобиоза содержит два таких кольца, расположение которых в обычных химических обозначениях показано в правой части рис. 1. Как видно из рисунка, при таком расположении первый атом углерода кольца глюкозы соединен с четвертым атомом второго кольца. Далее, в процессе соединения колец выпадают два атома водорода и один атом кислорода, т. е. составные части одной молекулы воды. При соединяя к молекуле целлобиозы, при помощи такого же скрепляющего атома кислорода, третье кольцо, мы получаем молекулу целлотриозы, состоящую из трех колец. Идя таким путем дальше, мы, в конечном счете, после присоединения известного числа колец, приходим к молекуле целлюлозы. Реальное расположение атомов в последней, повидимому, соответствует рис. 2, но для окончательного установления вида этой диаграммы приходится обратиться к рентгеновскому анализу. Поэтому мы прервем здесь свое изложение и перейдем к описанию данных, полученных при помощи рентгеновских лучей.

### МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Как известно, мощность нового метода рентгеновского анализа заключается в его способности обнаружить любую регулярность в расположении атомов или молекул. Этот метод настолько чувствителен, что с его помощью можно получить точные сведения о взаимном расположении нескольких сот молекул (при большем числе молекул уже появляются неточности).

Как мы уже говорили выше, если целлюлоза действительно играет такую существенную роль в процессе роста растений, какую мы ей приписываем, то она должна обладать какими-то особыми свойствами в одном определенном направлении. Конечно, а priori не исключено, что эта „направленность“ обуславливается свойствами какой-нибудь другой, доселе неизвестной, составной части растений. Но

в пользу целлюлозы говорит, во-первых, то, что она является наиболее существенной составной частью всех растений, и, во-вторых, то, что, как мы увидим ниже, анизотропию ее свойств сравнительно легко объяснить.

Всякая анизотропия может существовать только при наличии известной правильности в расположении молекул. Последние должны образовывать какую-то регулярно повторяющуюся решетку, ориентация которой, в данном случае, связана, очевидно, с направлением линии роста. Поэтому при прохождении рентгеновских лучей через волокно хлопчатника или пеньки нужно ожидать появления на фотографической пластинке такого же эффекта, как при прохождении их через кристалл. В самом деле кристалл есть не что иное, как правильно расположенная совокупность атомов.

Опыт показывает, что такой эффект действительно наблюдается. Более того, наличие его можно рассматривать как доказательство волокнистой структуры данного вещества. Остановимся более подробно на этом пункте.

Когда монохроматический пучок рентгеновских лучей проходит через кристалл, вращающийся вокруг какой-нибудь оси, то плоскости кристалла одна за другой приобретают характерный для них угол отражения, причем из кристалла выходит отраженный луч, составляющий с первоначальным пучком угол, равный удвоенному углу отражения. Напомним, что через узлы кристаллической решетки можно мысленно провести бесчисленное множество систем параллельных равноотстоящих плоскостей. Для каждой из таких систем существует характерный угол отражения, связанный с длиной падающей волны  $\lambda$  и расстоянием между плоскостями  $d$  формулой  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , где  $n$  — целое число.

Фотографическая пластинка может быть расположена так, чтобы давать изображения различных отраженных лучей. Если и ось вращения и пластинка перпендикулярны первоначальному пучку, то на пластинке появляются симметрично расположенные пятна. В качестве примера можно взять хотя бы рис. 3. На нем представлена рентгенограмма

кристалла аспарагина — производной одной из составных частей шерсти — весом порядка одного миллиграмма.

Методы рентгеновского анализа дают возможность, исходя из данных о расположении и интенсивности пятен, получать сведения о структуре кристалла. Применяемые при этом вычисления носят отчасти геометрический, отчасти физический характер. Мы не останавливаемся здесь на этих

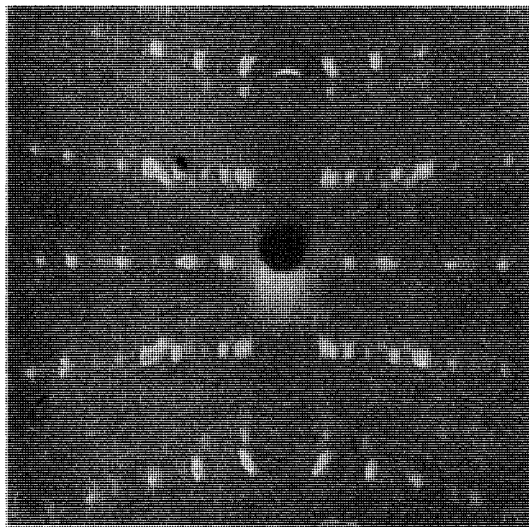


Рис. 3. Аспарагин. Рентгеновская диаграмма, полученная У. Г. Джорджем (W. H. George) при помощи метода „вращения“. Рентгеновские лучи — монохроматические; кристалл вращался во время экспозиции. Сетка, на фоне которой получена диаграмма, нанесена для удобства интерпретации.

деталей. Отметим лишь, что интерпретация рентгенограмм отнюдь не легка: некоторые результаты можно получить быстро и точно, но другие требуют более сложного анализа.

Четкое выделение пятен на фотографии аспарагина и тот факт, что они расположены на нескольких резко очерченных линиях, показывают, что ось вращения совпадает с каким-то исключительным направлением в кристалле.



Точнее говоря, она проходит через большое число узлов решетки и служит пересечением нескольких основных систем плоскостей. По законам кристаллической решетки, расстояние между двумя любыми соседними узлами, лежащими на оси вращения, должно быть одинаково. Величину этого расстояния легко определить по фотографии. Все пятна расположены на системе гипербол. Если  $v_n$  есть расстояние от фокуса  $n$ -ой гиперболы до горизонтальной линии, называемой экватором, а  $D$  — расстояние от кристалла до фотографической пластинки, то искомое расстояние между узлами дается формулой  $\frac{1}{n} \lambda \operatorname{cosec} \theta$ , где  $\operatorname{tg} \theta = \frac{V_n}{D}$ . Доказательство этой формулы можно найти в специальных курсах.

Если пятна не очень расплывчаты, то по этой формуле можно получать результаты с точностью, по крайней мере, в 1—2%.

Ясно, что, заставляя кристалл последовательно вращаться относительно трех различных (не копланарных) осей, можно таким способом определить характер его периодичности по трем направлениям, т. е. найти форму кристаллической решетки.

### РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИАГРАММА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Если пропускать вышеописанным образом монохроматический пучок рентгеновских лучей через какое-нибудь целлюлозное волокно, напр. рами, то на фотографической пластинке получится система пятен совершенно такого же характера, как в случае кристалла аспарагина. Отсюда ясно, что по своему строению волокно в известном смысле аналогично кристаллу. При получении рентгенограммы рами мы встречаемся, однако, с той существенной особенностью, что в данном случае фотографируемое вещество вовсе не нужно вращать, как мы это делаем с аспарагином. Эта особенность объясняется тем, что рами содержит не один кристалл, а целый ряд кристаллов, которые имеют одно общее характерное направление (существование его

и обуславливает четкость линий на фотографии). Вокруг этого направления кристаллы могут быть ориентированы как угодно, так что диаграмма вполне аналогична той, которая получилась бы в случае одного вращающегося кристалла.

Заметим, что фотография рами (рис. 4) несколько более расплывчата чем другие. Это объясняется, главным обра-

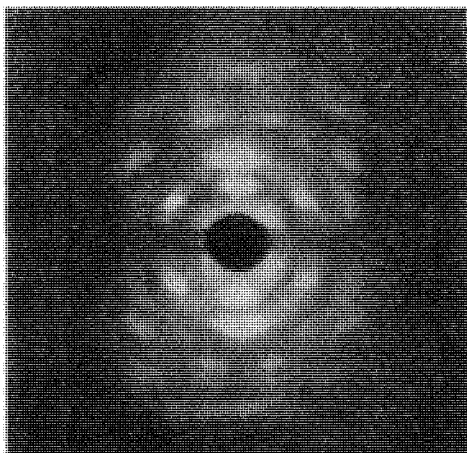


Рис. 4. Рентгенограмма волокон рами.

зом, несовершенствами в правильности взаимного расположения кристаллов.

Допустим, что это расположение носит совершенно хаотический характер, т. е. что в нашем волокне имеются любым образом ориентированные кристаллы. В этом случае на фотографии не может быть какого бы то ни было преимущественного направления, в частности ни вертикальной, ни го-

ризонгальной оси симметрии. Она должна представлять собой просто ряд колец, подобно обычной фотографии волокна, подвергаемого быстрому вращению в своей плоскости вокруг центра. Примером такой фотографии служит рис. 5; в качестве материала здесь взят цистин — одна из составных частей шерсти. Эта фотография получена В. Т. Эстбюри из Отдела текстильных изысканий Лидского университета.

Когда кристаллы правильно ориентированы по отношению к одному определенному направлению — направлению волокна — пятна на фотографии носят резко очерченный характер. Когда такая ориентация совершенно отсутствует, мы имеем фотографию типа рис. 5. Между этими двумя крайними случаями возможны любые промежуточные ста-

дии: при всяком нарушении правильности ориентации пятна начинают попросту расплываться вдоль тех кругов, на которых они лежат.

В известной мере эта расплывчатость объясняется также небольшими размерами кристаллов. Действие рентгенов-

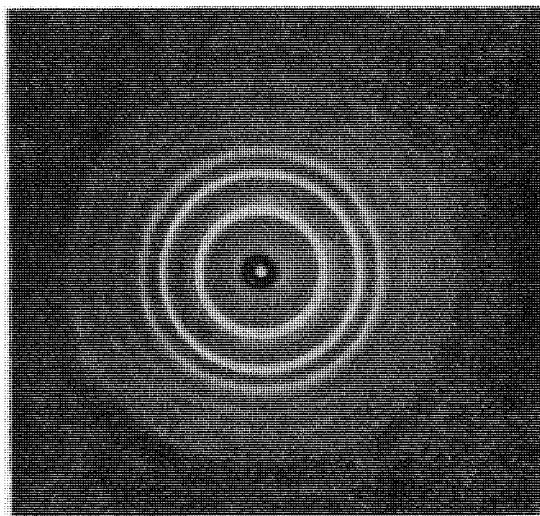


Рис. 5. Цистин. Эта диаграмма, принадлежащая Эстбюри, характерна для вещества, состоящего из очень маленьких кристалликов, расположенных совершенно беспорядочно.

ских лучей носит характер диффракции, причем, как известно, резко очерченные изображения получаются при совместном действии большого числа правильно расположенных объектов. Поэтому, исходя из степени расплывчатости пятна, можно грубо оценить число диффрагирующих центров в кристалле. Такая оценка дана в чрезвычайно важной работе Г. Марка.

Измеряя на фотографии ради расстояния от фокусов гипербол до экватора, можно, как было уже указано выше, найти расстояние между узлами решетки на оси вращения. Получается величина, близкая к  $10,3 \text{ \AA}$ .

Суммируя все вышесказанное, можно сказать, что: 1) целлюлоза содержит кристаллы, которые могут быть невидимы в микроскоп, но ясно обнаруживаются рентгеновским анализом; они обычно называются кристаллитами; 2) эти кристаллы более или менее правильно ориентированы вокруг одного общего им всем направления, 3) каждый кристаллит обладает вдоль этого направления определенной периодичностью, которая характеризуется длиной в  $10,3\text{Å}$  (так называемым „периодом повторяемости“).

Было бы неосторожно сказать, что вся целлюлоза целиком состоит из этих кристаллов, хотя такое утверждение и очень сильно напрашивается. По своему химическому составу целлюлоза представляет собой кратное группы  $C_6H_{10}O_5$ , причем (как уже указывалось выше) есть основания предполагать, что эта группа образует кольцо, которое служит базисом некоторой определенной структуры. Рентгеновский анализ не указывает на присутствие какой-либо другой структуры, отличной от кольцевой. Поэтому естественно предположить, что вся масса целлюлозы состоит из этой последней. Окончательно выяснить этот вопрос можно будет только тогда, когда методы рентгеновского анализа будут давать более точные данные об интенсивностях лучей, отраженных от данной массы вещества, по сравнению с другими веществами аналогичной структуры.

#### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗОВ

Вернемся теперь к результатам химического исследования целлюлозы и сравним их с вышеизложенными результатами рентгеновского анализа. Что касается первых двух из указанных выводов, то они, конечно, никоим образом не могут противоречить выводам химии: мы просто получили некоторые дополнительные сведения об исследуемой структуре. Но третий вывод носит несколько иной характер. Поскольку химия дала нам возможность установить расположение атомов, она должна объяснить и причину открытой нами периодичности.

Опыты с рентгеновскими лучами показали, что когда атомы кислорода и углерода расположены в виде правильной кристаллической решетки, они ведут себя не просто как твердые шарики, а более сложным образом. Но когда способ соединения этих двух атомов известен, расстояние между их центрами может быть определено довольно точно. В частности мы знаем, что расстояние между центрами двух атомов углерода, связанных друг с другом своими так наз. первичными валентностями (как это имеет место напр. в алмазе, графите, бензоле, углеводородах и т. д.), близко к  $1,5 \text{ \AA}$ . Расстояние между атомами кислорода и углерода известно менее точно, но из данных, полученных на кальците и других веществах, можно заключить, что оно примерно равно  $1,2 \text{ \AA}$ . На рис. 2 представлена сделанная Марком попытка использовать эти данные для определения размеров двойного кольца целлюлозы. При таком определении неизбежно должна вкрасаться, конечно, неточность, поскольку форма кольца еще окончательно не установлена. Более того, о самом расположении кислородного „моста“ можно судить только по аналогии с некоторыми другими кристаллами.

Длина двойного кольца оказывается равной  $10,3 \text{ \AA}$ , в полном согласии с данными рентгенограммы. Несмотря на всю возможную неточность этой цифры, совпадение нужно признать чрезвычайно знаменательным. Оно является прекрасным подтверждением той мысли, что целлюлоза представляет собой длинную цепь, звеньями которой служат кольца глюкозы, соединенные друг с другом кислородными „мостами“, как показано на рис. 2.

Согласно Гаворту (Сахары. Стр. 84) элементарным параллелепипедом построенной таким образом решетки является не одно кольцо, а пара колец (или звеньев), поскольку структура звеньев попеременно меняется. Это видно хотя бы из рисунка Марка. Как показано на этом рисунке, кислородный мост находится попеременно, то по одной, то по другой стороне главной плоскости молекулы. Таким образом, периодически повторяется, строго

говоря, не одно кольцо, а пара колец. Как известно, это обстоятельство должно на рентгенограмме проявиться в том, что пятна на первой, третьей, пятой и т. д. — вообще на нечетных гиперболах — должны быть слабее соответствующих пятен на четных гиперболах (по мере перехода к гиперболам высокого порядка, этот эффект мало-по-малу исчезает). И, действительно, слабость пятен на первой гиперболе по сравнению со второй сразу бросается в глаза.

Итак, те данные рентгеновского анализа, которые имеются в нашем распоряжении, говорят в пользу представления о целлюлозе как о цепи, составленной из колец глюкозы. Междоатомные связи вдоль этой цепи носят такой же прочный характер, как в алмазе. Такая концепция выдвигалась и раньше (Герцог. *Zeitstschr. anorg. Chem.* 34, 385, 1921; Полани. *Naturwiss.* 288, 1921), но отнюдь не являлась общепринятой. Она излагается, напр., в „Сахарах“ Гаворта. Ее придерживался также американский ботаник Спэнслер, пользовавшийся методами рентгеновских лучей. В особенности сильные аргументы в пользу этой точки зрения привел Г. Марк, подкреплявший свои доводы большим количеством экспериментальных исследований. Но на ряду с ними были и другие химики, возражавшие против изложенной концепции, как это делали, напр., Трогус и Гесс еще сравнительно недавно.

Результаты вышеизложенных опытов — а также тех, о которых будет идти речь ниже, — нельзя, однако, признать решающими. С одной стороны, целый ряд явлений еще не объяснен окончательно, с другой стороны рентгеновский анализ еще не достиг своего полного развития и потому им нельзя пользоваться с такой уверенностью, которая дается только долгим применением. Но даже и сейчас данные этого анализа имеют большое значение и обещают еще больше в будущем. В интересующем нас случае они служат подтверждением той периодичности структуры, которой можно было ожидать на основании очень интересной и многообещающей теории целлюлозы.

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕД ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Рентгенограмма дает нам, конечно, не только значение периода в одном направлении, о котором шла речь выше. Исходя из расположения различных пятен можно определить форму и размеры элементарного параллелепипеда решетки. Представим себе этот элементарный параллелепипед в виде ромбоидальной ячейки, показанной на рис. 6. Слово „ячейка“ означает, что если мы из точки  $O$  перейдем в  $A$ ,  $B$  или  $C$ , то не заметим в кристалле никакого изменения. Пусть теперь  $OB$  есть найденный нами период, который мы выделим, написав сбоку 103. Остальные размеры ячейки нам неизвестны и должны быть найдены.

Каждое пятно на экваторе соответствует ряду плоскостей, параллельных  $OB$ . Так, например, ряд плоскостей, последовательными членами которой являются плоскости  $OBDA$  и  $CGFE$ , дает на экваторе одно пятно, по местоположению которого можно определить расстояние между упомянутыми двумя плоскостями. То же относится и к плоскостям  $OBGC$  и  $ABFE$ . Выбрав на экваторе два пятна, мы можем — с известными ограничениями, о которых мы здесь не будем говорить — положить, что соответствующие им плоскости служат гранями элементарной ячейки решетки. Но диаграмма не дает никаких непосредственных данных о том угле, который образуют между собой эти грани. Если бы мы имели дело с одним кристаллом, то это затруднение было бы легко устранимо, так как тогда мы могли бы получить несколько добавочных диаграмм, вращая кристалл относительно хотя бы двух других направлений, напр.  $OA$  и  $OC$ . Но в данном случае у нас не один, а целое множество кристаллов и это сильно затрудняет решение задачи.

Однако и здесь можно некоторым косвенным, хотя и менее достоверным путем, получить определенный результат. Прежде всего общий вид рассматриваемой диаграммы

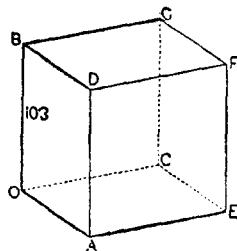


Рис. 6

и сравнение ее с другими диаграммами аналогичного характера показывает, что наш кристалл очень близок к моноклиническому типу, т. е. что прямые  $OA$  и  $OC$  почти (если не совершенно точно) перпендикулярны  $OB$ . Без риска впасть в ошибку, мы можем считать их точно перпендикулярными (для краткости я не привожу здесь обоснования этого допущения). В таком предположении у нас остается всего одна неизвестная величина, а именно — угол между  $OA$  и  $OC$ . Для определения его достаточно знать длины перпендикуляров, опущенных из  $A$  на  $OC$  и из  $C$  на  $OA$ . Таким образом, достаточно одного допущения, чтобы на основе его определить происхождение всех пятен на диаграмме. Практически при вычислении угла приходится делать выбор всего между одной — двумя возможностями.

Этот окончательный выбор вызвал целый ряд споров. В конце концов оказалось, что все детали диаграммы можно объяснить наилучшим образом, если положить  $OA = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $OC = 7,9 \text{ \AA}$  и угол  $COA = 84^\circ$ . Ребро  $OB$ , как мы уже говорили выше, равно  $10,3 \text{ \AA}$ . (Марк и Мейер. Zeitschr. Phys. Chem. Abt. B., 2, 115; Address. Zeitschr. Phys. Chem. Abt. B., 2, 380).

Имеющиеся в нашем распоряжении приблизительные данные об удельном весе целлюлозы показывают, что вышеописанная ячейка содержит четыре группы  $C_6H_{10}O_6$ .

Наша картина, таким образом, конкретизируется. Та длинная цепь, о которой шла речь выше, расположена параллельно  $OB$  (рис. 6). Если ось одной цепи совпадает с  $OB$ , то совершенно аналогичные цепи мы имеем и вдоль  $AD$ ,  $EF$  и  $C$  ( $G$ ). При таком расположении внутри ячейки оказывается, однако, всего только два кольца глюкозы, а не четыре. Здесь нам приходят на помощь некоторые вычисления, базирующиеся на данных об относительных интенсивностях различных пятен (методы таких вычислений изложены в специальных сочинениях по рентгеновскому анализу), которые говорят, что в середине ячейки имеется еще одна цепь, проходящая, приблизительно, через центры граней  $OAEI$  и  $BDFG$ . Этим и объясняется присутствие двух добавочных колец.



## КРИСТАЛЛИТЫ

Каждый кристаллит представляет собой совокупность этих длинных цепочек, расположенных рядом друг с другом. Возникает вопрос о том, какие силы обуславливают связь этих цепочек между собой.

Между теми силами, которые связывают друг с другом звенья каждой цепи, и теми, которые связывают одну цепь с другой, имеется существенная разница. Первые по своей величине огромны и вполне аналогичны силам, поддерживающим прочность алмаза. Вторые же обуславливаются взаимодействием атомов углерода, первичные валентности которых уже „заняты“ атомами водорода или гидроксильной группы. По своей природе они похожи, скорее, на силы взаимодействия молекул в кристаллах органических веществ, вроде, напр., нафталина.

Когда нафталин плавится или растворяется, его молекулы отделяются друг от друга, причем та работа, которая затрачивается на преодоление этих вторичных валентностей, ничтожно мала по сравнению с работой, которую пришлось бы затратить для преодоления сил первичных валентностей в самой молекуле. Правда, в нафталине нет гидроксильной группы, так что вторичные силы там не столь велики, как это, повидимому имеет место в нашем случае. Но все же силы, действующие между цепочками, должны быть значительно меньше тех, которые действуют внутри каждой цепочки.

Подтверждение этого взгляда дается самой внутренней структурой нашей модели. В то время как расстояние между центрами двух атомов углерода, связанных между собой первичными валентностями, равно  $1,5 \text{ \AA}$ , наименьшее

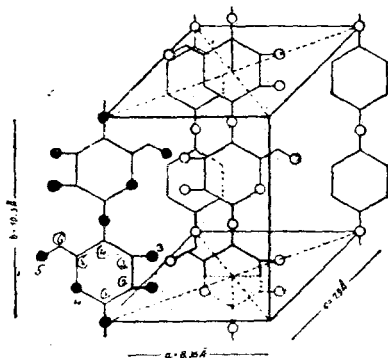
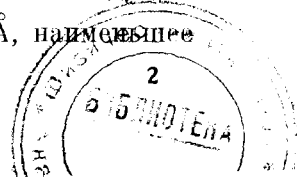


Рис. 7. Диаграмма, показывающая относительное положение цепей.



возможное расстояние между атомами углерода, принадлежащими различным молекулам, близко к  $3,5 \text{ \AA}$ . Так, например, в графите различные слои находятся друг от друга на расстоянии в  $3,41 \text{ \AA}$ ; в нафталине и в жирных кислотах соответствующее расстояние близко к  $3,5 \text{ \AA}$ . Аналогичный промежуток должен быть и в модели целлюлозы, так как в противном случае цепочки не могли бы заполнить всего занимаемого ею объема. Как показано на рис. 7. принадлежащем Марку и Мейеру (*Zeitschr. Phys. chem.*, 122, 1929), плоскости колец лежат по большей части параллельно *ab*. Отражение от этого ряда плоскостей даст самые сильные пятна на всей диаграмме (которая служит весьма существенным подспорьем при постройке модели). Расстояние между соседними принадлежащими к нему плоскостями оказывается равным  $3,95 \text{ \AA}$ , что очень хорошо согласуется с нашей гипотезой.

### Влияние температуры

Косвенное подтверждение последней можно получить и из другой области. Температурный коэффициент расширения алмаза чрезвычайно мал. У графита же он чрезвычайно мал в плоскости слоев, но во много раз больше по направлению, перпендикулярному к этой плоскости (Бэкерст. *Proc. Roy. Soc.* 102, 340, 1922). Другими словами, при повышении температуры слои не растягиваются, а удаляются друг от друга.

Напомним, что, сравнивая вид рентгенограмм при различных температурах, можно определить коэффициент расширения кристалла по любому направлению. Эта возможность сохраняется и тогда, когда кристалл микроскопически невидим, хотя в этом случае точность результатов не столь велика, как тогда, когда мы имеем дело с одним идеальным кристаллом, который можно поворачивать как угодно.

Наблюдения над алмазом и графитом делают весьма вероятным, что при изменениях температуры расстояние

между сильно связанными друг с другом атомами углерода меняется очень мало, а между слабо связанными (как напр. в графите) — претерпевает заметное изменение.

Опыты, сделанные доктором Мюллером над целлюлозой можно, рассматривать как иллюстрацию к этому утверждению. Сравнение полученных им двух фотографий (рис. 8) показывает, что повышение температуры сказывается гораздо больше на увеличении расстояния между цепочками, чем на длине каждой цепочки.

Те изменения формы, которые претерпевает кристалл под влиянием температуры, обычно очень сложны и трудно



Рис. 8. Рентгенограмма парафина  $C_{19}H_{40}$  при обыкновенной температуре (A) и при температуре жидкого воздуха (B) (по А. Мюллеру). Линии в центре представляют собою различные порядки отражения от плоскостей, отстоящих на большие расстояния, которые на самом деле представляют собою длины углеродных цепей. Положение центральных линий на обеих фотографиях одинаково. Но некоторые линии по краям, обусловленные отражениями от различных цепочек значительно смещены под влиянием изменения температуры.

поддаются интерпретации. Но в данном простом случае ясно, что они объясняются различием в поведении первичных и вторичных валентностей.

При сильном понижении температуры (вплоть до температуры жидкого воздуха) изменение длины целлюлозной цепочки тоже, очевидно, должно быть невелико. Это было доказано опытами Марка и Мейера (*Zeitschr. phys. Chem.*, 2,127), одновременно обнаружившими большие изменения длины в других направлениях.

### МЕРСЕРИЗАЦИЯ

Так называемая мерсеризация, столь интересная с научной точки зрения и столь важная технически, сильно влияет на вид рентгенограммы. Однако в последней оста-

ется так много старых характерных черт, что новую структуру безусловно можно рассматривать как модификацию старой. При этом наиболее существенно то, что расстояние между различными звеньями цепи не меняется. Андреас (Zeitschr. phys. Chem. Abt. B. 4, 190) показал, что все детали новой диаграммы можно объяснить небольшим изменением взаимного расположения цепочек, вроде того, которое показано на рис. 9 и 10. Новое распределение нужно

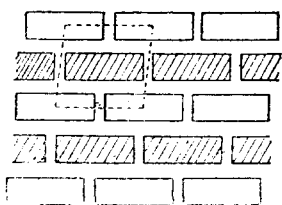


Рис. 9. Общее расположение цепей глюкозы, если смотреть вдоль оси  $c$ .

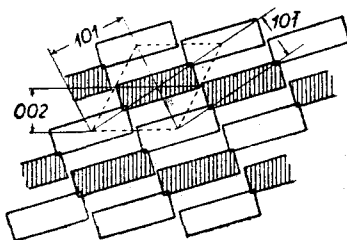


Рис. 10. Общее расположение цепей в мерсеризованной глюкозе, если смотреть вдоль оси  $c$ .

рассматривать как стабильную форму кристалла, старое — как метастабильную.

Величина периода повторяемости вдоль цепочки остается неизменной не только при различных физических процессах, вроде мерсеризации, но и при химических реакциях. Так напр., существует ряд форм триметилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и нитроцеллюлозы, которые имеют кристаллический характер, совпадают по своей общей структуре с самой целлюлозой и обладают той же периодичностью в  $10,3 \text{ \AA}$  в направлении волокна. В других же направлениях они обладают совершенно отличными свойствами. Таким образом, появление новых атомных групп вызывает только увеличение расстояния между цепочками и зачастую ничего не изменяет в них самих. Когда обычными химическими методами эти новые атомы удаляются, рентгенограмма целлюлозы принимает, по большей части, прежний вид и только в некоторых случаях (при специальных способах воздействия) переходит в рентгенограмму мерсеризованной целлюлозы.

На ряду с упомянутыми существуют, однако, и другие производные целлюлозы, в которых химические реакции вызывают более радикальные изменения. Например, в другой форме нитроцеллюлозы период повторяемости согласно Марку равен  $25 \text{ \AA}$ ; в ацетил целлюлозе и купроамин-целлюлозе обнаруживается период в  $15 \text{ \AA}$ .

Таким образом цепочка, вообще говоря, сохраняет свою природу в широкой области изменения температур и при ряде химических процессов. Это обстоятельство совершенно согласуется с тем представлением — выдвинутым химиками, изучавшими структуру сахара и теперь подтвержденным данными рентгеновского анализа — согласно которому она состоит из колец глюкозы, тесно связанных друг с другом на подобие молекул алмаза. Все цепочки связаны друг с другом в своего рода „пучки“, причем, когда длина цепочек велика, эти боковые связи — хотя каждая из них в отдельности сравнительно слаба и легко поддается физическим и химическим воздействиям — делают достаточно сильными для того, чтоб сделать из каждого пучка определенный элемент в структуре целлюлозы. Многообразие свойств растягивания и сокращения, которыми в разной степени обладают все волокнистые вещества, объясняется различными возможностями во взаимном расположении цепочек, их скольжением друг вдоль друга, их частичным возвращением в первоначальное состояние и наконец их делением при слишком большом натяжении. Все эти свойства волокна подробно изложены в других местах.

Итак, мы получили замечательную и в некоторых отношениях очень простую картину. В качестве базиса для структуры всех растений природа выбрала особый вид сочетания атомов, в самой основе которого лежит волокнистое строение. Рентгеновский анализ подтверждает и уточняет ранее предложенные модели этой структуры. Не исключено, что в ближайшем будущем методы этого анализа будут значительно улучшены, так что он начнет давать еще больше точные и определенные результаты.