

obengenannten Salze kurz angegeben. Die Behandlung dieser farblosen Verbindungen könnte durch Entwickeln des Chromatogramms im Lichte der Analysenquarzlampe durchgeführt werden¹⁾. Wir verwendeten statt dessen die Kupplung mit diazotierter Echttrot JTR-Base, die mit 1-Naphtol-4-sulfosäure einen roten, mit 2-Naphtol-4-sulfosäure einen violetten Farbstoff bildet.

In einem Falle wurde das Chromatogramm so lange mit Wasser entwickelt, bis das Natriumsalz der ersteren Säure als Filtrat ablief und in der Diazolösung unter Bildung des roten Farbstoffs aufgefangen wurde; bei weiterem Entwickeln kuppelte das letzte Filtrat violett. In einem andern Versuch wurde das entwickelte Chromatogramm mechanisch aus dem Rohr herausgestossen und mit der Diazolösung übergossen. Die obere Hälfte färbte sich violett, die untere rot.

Diffusion der drei Orange-Farbstoffe (3-proz. Gelatine).

	17 Std.	45 Std.	58 Std.
Orange I	12 mm	20 mm	21 mm
Orange II. . . .	11 mm	18 mm	21 mm
Farbstoff III . .	7 mm.	13 mm	14 mm

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

9. Sur l'élasticité de la cellulose.

(Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV)²⁾

par Kurt H. Meyer et Walter Lotmar.

(24. XII. 35.)

I. INTRODUCTION.

Un grand nombre de travaux traitent des propriétés élastiques des substances inorganiques et des relations quantitatives entre celles-ci et la structure et les forces du réseau cristallin. A cet égard les substances organiques sont beaucoup moins connues, même celles qui sont employées dans l'industrie pour leurs propriétés mécaniques comme par exemple la cellulose, la soie, etc.

Nous avons donc essayé d'étudier les propriétés élastiques de la cellulose en fonction de différents facteurs et de déduire de

¹⁾ P. Karrer und K. Schöpp, Helv. 17, 693 (1934); A. Winterstein, Naturwiss. 22, 237 (1934); Z. physiol. Ch. 230, 146 (1934).

²⁾ Série commencée par K. H. Meyer et H. Mark. Communication I: B. 61 593 (1928); II. Z. physikal. Ch. [B] 2, 115 (1929); III. Z. physikal. Ch. [B] 4, 431 (1929).

ces expériences des résultats théoriques. La cellulose est spécialement propre à ces fins parce que, parmi toutes les substances polymères naturelles, sa constitution et sa structure cristalline sont le mieux connues.

Des recherches sur l'élasticité peuvent en effet donner des renseignements sur les points suivants :

a) L'influence de la température sur la tension d'un corps tendu fait connaître quelle est la nature des forces responsables de la tension. D'une part il est possible, comme c'est le cas dans les cristaux, que des atomes écartés de leur position d'équilibre tendent à y revenir; ou bien, comme c'est le cas chez le caoutchouc non cristallisé, des chaînes entières d'atomes ou de molécules sont transportées et orientées par la déformation, et le mouvement thermique qui tend à faire reprendre à ces chaînes leur position désorientée, plus probable, est la cause de la tension.

Dans le premier cas, le coefficient thermique de la tension est négatif, dans le deuxième positif¹⁾.

b) Le premier cas (coefficient thermique négatif) est toujours réalisé quand on a affaire à des matériaux cristallins comme par exemple la cellulose. Il est alors possible de calculer, à partir de la valeur du module d'élasticité, la force agissant dans la direction de l'extension rapportée à la section de la maille élémentaire. De la grandeur de cette force on peut tirer des conclusions sur la nature des liaisons entre les atomes.

c) Enfin des expériences sur la variation du module d'élasticité en fonction de la direction ou d'autres facteurs donnent des renseignements sur la texture des micelles.

II. TRAVAUX PRÉCÉDENTS.

Quoique l'élasticité de la cellulose ait été souvent mesurée vu la grande importance technique des propriétés élastiques des fibres textiles, il existe dans la littérature très peu de données expérimentales à ce sujet. Sans vouloir être complets²⁾, nous citons quelques auteurs. D'après *Dreaper et Davis*³⁾, la viscose présente un module d'élasticité de 600 kg/mm² environ. Dans un travail bien connu, *Barratt*⁴⁾ a déterminé le module d'élasticité du coton mercerisé à 800 kg/mm². *Karger et Schmid*⁵⁾ ont publié différentes données sur le module d'élasticité de la cellulose et de ses dérivés. *Brown, Mann et Peirce*⁶⁾ ont communiqué quelques déterminations concernant le coton. Selon l'humidité relative de l'air, les valeurs se trouvent comprises

¹⁾ Comparer *Meyer et Ferri*, Helv. **18**, 570 (1935).

²⁾ Cf. *Steinberger*, Physics **5**, 53 (1934).

³⁾ J. Soc. chem. Inst. **31**, 161 (1912).

⁴⁾ Faraday **20**, 274 (1924).

⁵⁾ Z. techn. Physik **6**, 124 (1924).

⁶⁾ J. Text. Inst. **21**, T 186 (1930).

entre 260 et 800 kg/mm². Nous devons à *E. Valkó*¹⁾ des mesures à basse température. D'après *Valkó* le module d'élasticité de la cellophane à la température de l'air liquide (— 180°) est de 4200 kg/mm² 2). Des films d'éthers de cellulose (acétates, nitrates) donnent des valeurs de 500 à 1000 kg/mm². Enfin on trouve dans le livre de *Mark*³⁾ quelques valeurs concernant des soies au cuivre et des soies à la viscose de très haute orientation (soies *Lilienfeld*) qui s'élèveraient à 25 000—40 000 kg/mm². Nous n'avons pu trouver pour ces valeurs aucune communication originale et supposons, en nous fondant sur nos propres observations, qu'il s'agit ici d'un malentendu ou d'une erreur.

Les mesures existantes ne sont pourtant pas suffisantes pour la discussion proposée.

III. LA TENSION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons mesuré, à l'aide du dynamomètre de *Polanyi*⁴⁾, la tension en fonction de la température de plusieurs objets en cellulose étirés. Les résultats de ces mesures, réunis dans le tableau 1, sont représentés dans la fig. 1.

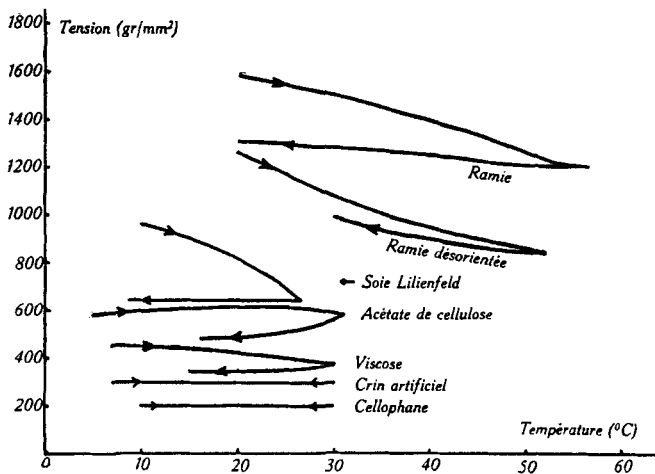


Fig. 1.

La tension en fonction de la température.

Les fibres fixées dans l'appareil de *Polanyi* étaient soumises à la tension indiquée par le début de la courbe, puis chauffées et refroidies aussi vite que possible dans un bain d'air ou d'eau. Une mesure durait environ 10 minutes. On voit que pour la plupart des échantillons examinés la valeur primitive de la tension n'est plus atteinte en revenant à la température primitive (relaxation). Il est tout de même possible de déterminer le sens de l'inclinaison moyenne des courbes, c'est-à-dire le signe du coefficient thermique de la tension, $\frac{\partial F}{\partial T}$.

¹⁾ Melliands Textilberichte Nr. 9 (1932).

²⁾ Voir la remarque note 3, p. 84 et 85.

³⁾ Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932.

⁴⁾ Description chez *Meyer et Ferri*, l. c.

Tableau 1.
Coefficient thermique de la tension F .

		$\frac{\partial F}{\partial T}$
Ramie brute	}	dans l'air
Ramie désorientée ¹⁾		
Viscose bien orientée (soie <i>Lilienfeld</i>)		dans l'eau
Crin artificiel (viscose)	}	dans l'eau
Soie viscose		
Cellophane		
Soie à l'acétate (fils).		dans l'eau

Tous les objets en cellulose pure montrent donc un coefficient thermique négatif ou nul; seuls les fils de l'acétate de cellulose possèdent un coefficient positif qui caractérise également le caoutchouc. Nous croyons que ce dernier fait se rattache à la structure amorphe de cet éther décelée par röntgénographie. Si par contre les chaînes se trouvent dans un réseau cristallin comme c'est le cas pour tous les objets en cellulose, l'effet du type caoutchouc ne se rencontre jamais. Dans ce cas les forces d'attraction entre les atomes ou la déformation des angles de valences sont donc responsables de l'élasticité.

IV. MÉTHODE ACOUSTIQUE DE MESURE DU MODULE D'ÉLASTICITÉ.

Pour éviter l'inexactitude causée par la relaxation pendant la mesure dans l'appareil de *Polanyi* nous avons fait usage de la méthode « adiabatique » acoustique, c. à d. que nous avons déterminé la vitesse de propagation d'ondes longitudinales dans les fibres. Cette méthode présente en outre l'avantage qu'il n'est pas nécessaire de connaître la section transversale de la fibre parce que la vitesse du son n'en dépend pas.

Le calcul du module d'élasticité est fondé sur l'équation de *Laplace* pour la propagation des ondes longitudinales dans les milieux élastiques:

$$v = \sqrt{\frac{E}{s}}$$

dans laquelle v est la vitesse du son, E le module d'élasticité²⁾ et s la densité. v est déterminé par la fréquence des vibrations longitudinales stationnaires qui naissent sur une fibre de longueur L , fixée aux deux extrémités. On a

$$v = 2 L n$$

où n signifie la fréquence. A fréquences égales, les modules d'élasticité de deux fibres suivent la relation:

$$E_1 = s_1 \left(\frac{E_2}{s_2} \right) \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^2 .$$

¹⁾ Ratatinée dans la soude caustique à 18%.

²⁾ Equation de définition de E voir chap. VII.

La méthode de mesure adoptée consiste à faire varier la longueur d'une corde de module d'élasticité connu jusqu'à ce que la fréquence soit égale à celle de l'échantillon examiné. Le son a été excité par frottement dans la direction du fil avec un bouchon ou du cuir et un peu de colophane.

Comme substance étalon nous avons employé un fil artificiel de fibroïne (silk-worm) dont la valeur E/s avait été déterminée directement comme suit:

Le fil, à une longueur de 54,4 cm, vibrait avec une fréquence de 2850 sec^{-1} , déterminée en cherchant le même son sur un violon accordé avec diapason. La valeur E/s était donc $980 \text{ kg mm}^{-2}/\text{g cm}^{-3}$. (Avec une densité de 1,5 on aurait donc un module $E = 1470 \text{ kg/mm}^2$.)

Les densités des substances examinées ont été déterminées les unes en pesant des morceaux de dimensions connues (films), les autres d'après la méthode des liquides lourds dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de benzène.

Il a été trouvé:

Tableau 2.
Densités.

Ramie	} (d'après Mark) ¹⁾ . . . 1,55	Crin artificiel	1,49
Chanvre		Soie <i>Lilienfeld</i>	1,45
Lin		Cellophane	1,48
		Acétate de cellulose (film) .	1,26
		Nitrate de cellulose (film) .	1,45

Afin de pouvoir constater si le module d'élasticité dépend de la tension, le dispositif expérimental était le suivant: la fibre, en position horizontale, était fixée seulement par une extrémité tandis que l'autre passait sur une poulie et pouvait être chargée de poids variables. Une relaxation éventuelle ne pouvait donc influencer ni la force ni la longueur; la déformation étant petite, même chez les fibres qui présentaient la relaxation la plus forte, la tension ne pouvait donc pas être changée appréciablement.

L'erreur d'une mesure individuelle sur E s'élève à environ 10% pour les valeurs les plus grandes de E . Cela est dû surtout au fait que la longueur des fibres naturelles ne dépasse pas 60 cm environ, ce qui donne naissance à des sons très élevés et difficilement comparables ($n \sim 7000$). La précision est meilleure pour les valeurs inférieures de E et des fils plus longs (fibres artificielles).

De plus, une section transversale inégale des fibres entraîne des erreurs: la réflexion ne se produit pas exactement aux extrémités et la longueur effective se trouve changée. Pour cette raison, on obtient des valeurs de E beaucoup plus constantes pour les fibres artificielles (de section assez constante) que pour les fibres naturelles. Si l'épaisseur de la fibre est plus grande au milieu qu'aux extrémités, le module d'élasticité semble trop bas. (Essais avec des fils de quartz.)

¹⁾ Phys. u. Chemie der Cellulose.

Le tableau 3 montre une comparaison de quelques valeurs de E obtenues par mesure statique (appareil de *Polanyi*) d'après la méthode de « détente rapide » (*Karger* et *Schmid*), avec les valeurs acoustiques.

Tableau 3.
Comparaison des mesures statiques et acoustiques de E (kg/mm²).

	mes. stat.	mes. acoust.
Crin artificiel (Viscose)	850	1170
Soie <i>Lilienfeld</i> (Viscose orientée) . .	2460	3400
Cellophane ¹⁾	660	1060
Acétate de cellulose ¹⁾ (film)	300	415
Nitrate de cellulose ¹⁾ (film)	300	510

Comme on pouvait s'y attendre, toutes les valeurs acoustiques sont plus élevées que les valeurs statiques; ces dernières s'approchent d'autant plus des valeurs acoustiques que la relaxation est plus faible et la mesure plus rapide. Nous croyons donc que les valeurs acoustiques représentent les vraies valeurs des modules d'élasticité de la déformation élastique.

V. RÉSULTATS.

Avec cette méthode nous avons obtenu les résultats ci-dessous (tableau 4).

Tableau 4.
Modules d'élasticité de différents objets en cellulose sous conditions variées.

	E (kg/mm ²)
Crin artificiel mouillé (viscose)	135
» » séché à l'air	1170
» » refroidi à env. - 50°	1600
Ramie brute (native)	5000—7000
» désorientée, faible tension (14 kg/mm ²) . .	1350
» » forte tension (50 kg/mm ²)	3000
» mercerisée sous tension	8200
Chanvre brut	6000—8000
Lin brut	8000—11000

On voit que les valeurs de E varient entre 100 et 11 000 kg/mm² selon les échantillons de cellulose et les conditions. Il était donc nécessaire de faire varier systématiquement les différents facteurs afin de connaître leur influence.

a) *Influence de l'humidité.* Une augmentation de la teneur en eau diminue toujours le module d'élasticité, mais les substances en

¹⁾ Pour la mesure acoustique nous avons employé une bande longue et étroite.

cellulose régénérée sont plus sensibles à l'humidité que les fibres natives. Le tableau 5 donne quelques exemples.

Tableau 5.
Influence de l'humidité sur E.

	E (kg/mm ²)		
	mouillé	séché à l'air	séché énergiquement ¹⁾
Crin artificiel (viscose)	135	1170	1500
Soie <i>Lilienfeld</i> (viscose orientée) . . .	900	3400	4550
Soie à l'acétate	175	620	—
Ramie brute	1900	5200	6000
Chanvre brut	3500	5800	7000

b) *Influence de l'abaissement de la température.* Il a été trouvé par *Valkó*³⁾ que la relaxation de différents objets en cellulose et ses dérivés peut être éliminée en les refroidissant à -180° (air liquide). On devrait donc obtenir aussi avec l'appareil de *Polanyi* les « vraies » valeurs de *E*. Nous avons exécuté quelques mesures dans l'appareil de *Polanyi* à la température de l'oxygène liquide et constaté qu'en effet les valeurs du module d'élasticité augmentent considérablement et s'approchent des valeurs acoustiques qu'on obtient en séchant énergiquement les échantillons:

	E (kg/mm ²)		
	mesure statique		mesure acoustique 20°
	20°	-190°	
Crin artificiel	850	1350	1500
Cellophane	380	740	1060
Ramie	—	4000—5500 ³⁾	6000 (en moyenne)

c) *Influence de l'orientation.* Une comparaison entre des viscoses à texture plus ou moins orientée montre, en concordance avec les autres observateurs, que le module d'élasticité augmente avec le degré d'orientation. On trouve les valeurs les plus élevées chez les fibres naturelles dont l'orientation est presque parfaite. Ce sont le chanvre, le lin et la ramie, surtout quand cette dernière a été mercerisée sous tension.

d) *Influence de la tension.* Nous avons examiné le module d'élasticité en fonction de la tension. Ici la méthode acoustique

¹⁾ Dans un courant d'air chaud qui avait passé par un tube de chlorure de calcium.

²⁾ L. c.

³⁾ D'après *Valkó*, cité par *Mark*, l. c., p. 10.

présente encore l'avantage qu'on obtient immédiatement le module d'élasticité pour chaque tension donnée tandis que la méthode statique exige pour chaque valeur au moins deux mesures. Il est donc plus facile de déterminer, avec la méthode acoustique, le module d'élasticité très près de la limite de rupture. Dans la fig. 2 nous reproduisons quelques courbes typiques.

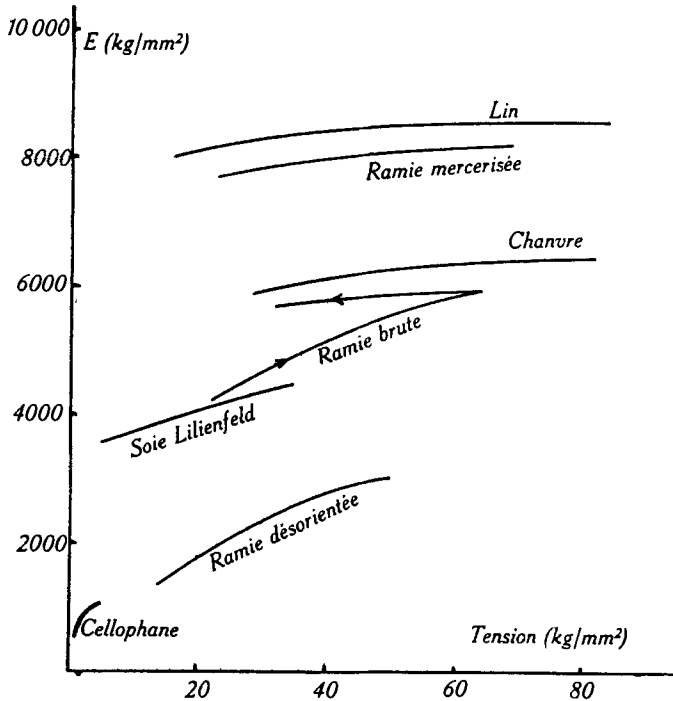


Fig. 2 ¹⁾.

Le module d'élasticité en fonction de la tension.

On trouve donc qu'en général le module d'élasticité augmente avec la tension (la loi de *Hooke* n'est pas strictement applicable). Nous sommes d'avis que ce phénomène n'est pas causé par une orientation des chaînes due à la déformation. On connaît par les travaux de *Kratky* l'influence de la déformation sur le degré d'orientation: un allongement de 2 à 3% dont il s'agit ici ne provoque pas encore des orientations appréciables. A notre avis la variation de E avec la tension est due principalement aux deux causes suivantes:

1) Les ondulations macroscopiques du fil sont égalisées de plus en plus avec l'augmentation de la tension. On sait en effet qu'il est difficile de définir la valeur zéro de la tension dans les diagrammes

¹⁾ Les tensions ont été déterminées d'après les limites de rupture indiquées par *Mark*, l. c.

tension/déformation de fibres telles que la cellulose ou la laine lorsqu'elles présentent des ondulations naturelles. L'influence de cet effet sur E devrait cependant être réversible, les ondulations des fils ne causant pas de relaxation.

A ce cas se rapporte probablement la courbe de la ramie ratainée dont le module d'élasticité varie assez fortement, mais réversiblement, en fonction de la tension (fig. 2).

Si on humecte une fibre de ramie native, ou de la cellophane, et qu'on les sèche ensuite sous tension, les ondulations macroscopiques sont égalisées et les fibres acquièrent un module d'élasticité qui ne dépend plus de la tension et atteint ou même surpasse la valeur obtenue avec le matériel primitif à tension maximum. On trouve alors pour la ramie une valeur de 9200, pour le chanvre de 8700 et pour la cellophane de 1280 kg/mm².

2) Des accrochements défectueux se consolident lors de l'étirage. Cet effet se rencontrera pour des tensions très élevées et sera irréversible. Cette conception peut être soutenue par l'observation suivante: une fibre de ramie brute qui avait été chargée presque à la limite de rupture conservait ensuite, même pour une faible tension, une valeur de E de 5700 kg/mm² alors que précédemment E était de 4800 kg/mm² pour cette même tension (fig. 2). Une discussion plus détaillée de toutes ces influences sera donnée dans le chapitre VIII.

VI. VALEUR MAXIMUM DE E .

Dans le tableau 6 nous avons rassemblé les valeurs les plus élevées du module d'élasticité qui ont été obtenues pour des fibres natives bien orientées.

Tableau 6.
Valeurs maximum de E .

	E (kg/mm ²)
Jute brute	6600
Ramie brute	5000—7000
Ramie mouillée et séchée sous tension	9200
Ramie mercerisée sous tension	8200
Chanvre sec	7000
Chanvre séché sous tension	8700
Lin brut	8000—11000

La plus haute valeur, 11 000, a été mesurée pour une fibre mince de lin fortement tendue, qui avait été mouillée et séchée sous tension et dont la section paraissait uniforme¹⁾. Mais nous n'avons jamais réussi à dépasser cette valeur et nous croyons donc que les valeurs

¹⁾ Des valeurs de 10 000 ont été obtenues plusieurs fois.

plus hautes pour la soie *Lilienfeld* (40000) indiquées par *Mark* sont le résultat d'une erreur, d'autant plus qu'elles sont un multiple de la valeur calculée théoriquement (voir la partie suivante).

VII. CALCUL DU MODULE D'ÉLASTICITÉ.

Le fait que le module d'élasticité des fibres naturelles les mieux orientées ne dépend plus de la tension, et qu'il tend pour toutes ces fibres vers la même valeur d'environ 11000 kg/mm² (voir tableau 6) indique, à notre avis, que cette valeur possède une signification physique réelle et qu'elle n'est plus influencée par les différents facteurs qui déterminent les valeurs plus basses de *E*.

Nous voulons maintenant comparer cette valeur de 11000 kg/mm² avec celle que l'on peut déduire du modèle des chaînes de valences principales de *Meyer* et *Mark* (fig. 3)¹⁾ et des connaissances actuelles sur les forces moléculaires que l'on peut déduire des données spectroscopiques relatives aux molécules simples.

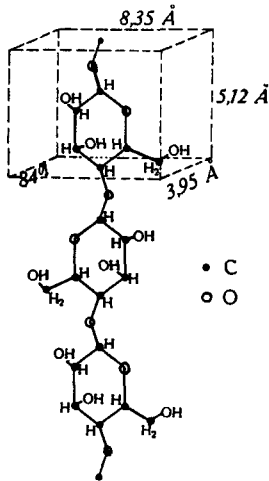


Fig. 3.
Modèle de la cellulose
d'après Meyer et Mark.
(La maille indiquée repré-
sente un quart de la maille
élémentaire).

1. *Module d'élasticité, forces interatomiques et fréquences de vibration.*

Le module d'élasticité est défini par l'équation:

$$E = \frac{P}{q} \frac{L}{\Delta L} \quad 1)$$

dans laquelle *L* est la longueur et *q* la section d'une tige qui est allongée de ΔL par la force *P*.

Si nous appliquons cette équation au volume occupé par un reste de glucose (dont les dimensions sont déterminées par röntgénographie), (fig. 3) *P* est donc la force agissant entre les deux extrémités d'un tel reste de longueur *L*. En considérant le reste de glucose comme un ressort, ayant une constante de ressort *f* (*f* est numériquement égal à la force allongeant le ressort de 1 cm), nous pouvons admettre pour la force la loi harmonique:

$$P = f \cdot \Delta L \quad 2)$$

Cette conception est toujours valable pour des élongations faibles dont il s'agit ici. Cela n'est plus le cas si on considère les forces de rupture; c'est une des raisons pour lesquelles il est difficile de comparer les limites de rupture expérimentales avec la théorie.

En introduisant 2) dans 1) nous obtenons:

$$E = \frac{L}{q} \cdot f \quad 3)$$

¹⁾ Voir p. ex. „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, Leipzig 1930.

où L est maintenant la longueur et q la section d'un reste de glucose qui est représenté par un ressort harmonique de constante f .

Le reste de glucose étant composé de différents atomes reliés entre-eux d'une manière assez compliquée, il s'agit donc de calculer la constante de ressort résultante f à partir des constantes de ressort individuelles entre les atomes. Deux sortes de ressorts interviennent: les forces de valence entre les atomes voisins et les forces stabilisant les angles de ces valences. Les valeurs de ces forces sont obtenues à partir des fréquences données par la spectroscopie de la manière suivante:

Pour des élongations faibles, la fréquence de vibration ω d'une molécule biatomique se déduit de la force de liaison f entre les atomes à l'aide de l'équation classique du pendule

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (\text{loi harmonique}) \quad 4)$$

où μ est la masse réduite ($1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$, m_1 et m_2 étant les deux masses). f est défini par l'équation 2).

D'une manière analogue à l'équation 2), les forces angulaires peuvent être représentées par une loi harmonique:

$$P = d \cdot s \cdot \Delta \alpha \quad 5)$$

(fig. 4), où α est l'angle entre deux valences, s la longueur du bras, perpendiculairement auquel agit la force P (on suppose l'autre bras fixé). d correspond alors à la constante de ressort angulaire et est numériquement égal à la force qui écarte l'atome mobile de 1 cm de sa position d'équilibre.

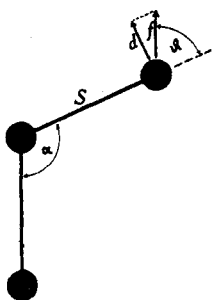



Fig. 4.

L'équation 4) peut être généralisée pour le cas d'une molécule polyatomique. Elle s'applique alors aux vibrations dites normales¹). A celles-ci appartiennent aussi les vibrations dites de déformation, c'est-à-dire celles pour lesquelles les distances entre les atomes ne changent pas mais bien les angles de valences (par exemple pour une molécule triatomique ). On obtient donc aussi des constantes de ressort pour les forces angulaires.

On peut obtenir les fréquences de vibration ω par l'analyse des spectres de bandes et en particulier à partir de l'effet *Raman*. On obtient par exemple la valeur de f relative à la liaison C—C que nous désignons par $f(\text{CC})$ à partir du spectre *Raman* de l'éthane, considéré comme molécule biatomique, en supposant²) les masses des

¹) Définition exacte voir p. ex. *Stuart*, Molekülstruktur, Berlin 1934.

²) Comme le montre un nouveau travail de *Bartholomé et Sachsse* (Z. physikal. Ch. [B] 30, 40 (1935), cela est justifié avec une bonne approximation.

trois atomes d'hydrogène réunies à celle de l'atome de carbone en une masse 15 et en introduisant dans l'équation 4) la vibration réciproque des deux groupes CH_3 . De même on obtient la valeur de la liaison C—O à partir du spectre de l'alcool méthylique, et la constante de ressort de l'angle C—C—C désignée par \bar{d} (CCC) à partir du spectre du propane.

2. *Introduction des forces interatomiques dans le modèle de la cellulose.*

Nous représentons alors un reste de glucose comme formé d'un certain nombre de ressorts de valence et de ressorts d'angle dont les valeurs individuelles sont connues par la spectroscopie. Pour simplifier le calcul nous schématisons le reste de glucose suivant la fig. 5. Nous admettons que l'anneau est un hexagone régulier et que toutes les constantes f_1 à f_8 et d_1 à d_8 sont égales entre elles. Cela est permis parce que les forces entre C—C et C—O ne diffèrent pas beaucoup (voir p. 82). Nous désignons ces valeurs moyennes par f_m et \bar{d}_m .

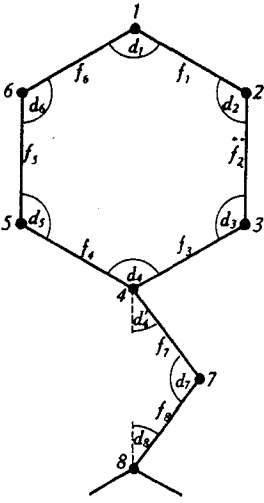


Fig. 5.

Reste de glucose schématisé.

Nous négligeons le groupe CH_2OH et les groupes OH et H latéraux qui ne participent pas par des valences principales à la liaison le long de la fibre¹⁾. Le pont d'oxygène doit se trouver dans un plan perpendiculaire à l'anneau (pour plus de clarté le dessin montre une perspective).

3. *Superposition des ressorts.*

Les forces angulaires agissent perpendiculairement aux valences. Par conséquent, les actions des forces de valence et des forces d'angles sont indépendantes. Le reste de glucose est donc constitué par deux ressorts composés dont l'un ne contient que les forces de valence et l'autre les forces angulaires. Nous pouvons donc considérer d'abord ces deux espèces séparément.

a) *Forces de valence.* Tout d'abord la plupart des ressorts (valences) ne se trouvent pas dans la direction de la force extérieure

¹⁾ En négligeant les groupes latéraux lors du calcul nous ne devons pas avoir introduit une grande faute comme le montrent les faits suivants. Une fibre de ramie mercerisée sous forte tension, dont le module d'élasticité de 8200 km/mm^2 a une valeur assez voisine de la valeur maxima, montrait dans le diagramme roentgénographique, à côté d'une forte orientation, l'étirement des points d'interférence le long des strates (Schichtlinien), phénomène décrit par *Andress* (Z. physikal. Ch. [B] 4, 190 (1929)). On peut en conclure que le réseau est imparfait perpendiculairement à l'axe de fibre. Le roentgénogramme a les caractéristiques d'un réseau linéaire dans la direction de la fibre.

(axe de chaîne). La constante f d'un ressort qui forme avec la force un angle ϑ paraît augmentée dans le rapport $1/\cos \vartheta$ pour un allongement dans la direction de la force (pour $\vartheta = 90^\circ$ le ressort est rigide). Notre modèle (fig. 5) peut être considéré comme construit d'un certain nombre de ressorts placés parallèlement ou en série. f_1 et f_6 , f_2 et f_5 , f_3 et f_4 sont parallèles. Ces trois paires sont reliées en série ainsi encore que f_7 et f_8 . Il est clair que la constante de ressort d'un système de deux ressorts égaux parallèles est le double de celle d'un ressort unique.

La juxtaposition de ressorts différents placés en série s'obtient de la manière suivante:

Nous admettons une série de i ressorts de longueurs individuelles l_i et de constantes f_i , la longueur totale étant L . Pour chaque ressort individuel on a:

$$P_i = f_i \cdot \Delta l_i \quad 6)$$

et pour le train de ressorts:

$$P = f \cdot \Delta L \quad 7)$$

Il s'agit d'exprimer f en fonction des f_i . Les forces P en 6) et 7) sont égales lorsque les ressorts individuels sont en position d'équilibre.

On le voit immédiatement dans le cas de deux ressorts: si un ressort est tendu au moyen d'un poids, sa tension n'est pas modifiée lorsqu'on intercale un deuxième ressort entre le premier et le poids.

On a donc

$$\begin{aligned} f_i \Delta l_i &= f \cdot \Delta L \\ \Delta l_i &= f \cdot \Delta L \cdot \frac{1}{f_i} \end{aligned}$$

Nous sommes des deux côtés pour tous les i . Comme $\sum_i \Delta l_i = \Delta L$ (la somme des allongements individuels = allongement total) nous obtenons la relation cherchée

$$f = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{f_i}} \quad 8)$$

b) *Forces angulaires.* On peut toujours remplacer un ressort angulaire de constante d par un ressort ordinaire de constante f . Des ressorts angulaires apparaissent dans notre modèle dans trois positions différentes. 1° Pour les ressorts du type 1—2—3, la force extérieure est dirigée parallèlement au bras fixe (pour des raisons de symétrie le bras 2—3 reste parallèle à l'axe de chaîne). 2° Pour le ressort 2—1—6 la force agit suivant la bisectrice de l'angle de valences; 3° pour le ressort 4—7—8 elle est perpendiculaire à la bisectrice.

Pour le cas 1 la constante de ressort apparante dans la direction de la force extérieure est donnée par

$$f = d/\sin \vartheta$$

où ϑ est l'angle entre la force et le bras mobile comme le montre la fig. 4.

Les cas 2 et 3 sont représentés sur la fig. 6. La constante de ressort apparante f_x dans la direction de la bisectrice est définie de telle manière que la force $P = f_x \Delta x$ soit égale à la force nécessaire pour modifier l'angle α de la quantité $2 \Delta \alpha$ (les deux bras se déplacent!) ce qui entraîne $f_x \Delta x = 2 d s \cdot \Delta \alpha$ d'après l'équation 5. Comme $\Delta x = s \cdot \Delta \alpha \cdot \sin \vartheta_x$ (ϑ_x est l'angle entre la force et le bras), nous avons

$$f_x = 2 d/\sin \vartheta_x$$

Pour f_y , en revanche, nous avons comme dans le cas 1

$$f_y = d/\sin \vartheta_y$$

car une variation de $2 \Delta \alpha$ entraîne aussi une variation de $2 \Delta y$.

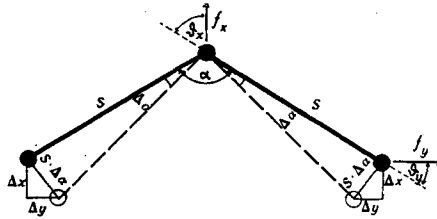


Fig. 6.

La juxtaposition des ressorts angulaires se déduit des considérations suivantes:

Les trois ressorts d_1 , d_2 et d_6 doivent être considérés comme parallèles car ils s'appliquent tous trois aux mêmes bras. (On voit facilement que d_2 et d_6 renforcent d_1 .) De même on peut considérer d_4 , d_7 et d_8 comme parallèles. Les ressorts angulaires peuvent se réduire ainsi à trois ressorts placés en série: les deux demi-anneaux et le pont d'oxygène.

c) *Superposition*: D'après ce qui était dit, les forces de valence et angulaires sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire qu'elles ne se renforcent pas. Nous devons donc placer en série la résultante des forces de valence et celle des forces angulaires suivant l'équation 8).

La somme $\Sigma 1/f_i$, qui détermine la constante de ressort résultante du reste de glucose, est donnée par:

$$\sum \frac{1}{f_i} = \underbrace{\frac{1}{\frac{f_1 + f_6}{\cos 60^\circ}} + \frac{1}{\frac{f_2 + f_5}{\cos 60^\circ}} + \frac{1}{\frac{f_3 + f_4}{\cos 60^\circ}}}_{\text{anneau}} + \underbrace{\frac{1}{\frac{f_7}{\cos \gamma}} + \frac{1}{\frac{f_8}{\cos \gamma}}}_{\text{pont d'oxygène}} +$$

$$\underbrace{\frac{1}{\frac{2d_1 + d_2 + d_6}{\sin 60^\circ}} + \frac{1}{\frac{2d_4 + d_3 + d_5}{\sin 60^\circ}}}_{\text{anneau}} + \underbrace{\frac{1}{\frac{d'_4 + d_7 + d_8}{\sin \gamma}}}_{\text{pont d'oxygène}} \quad 9)$$

forces de valences

forces angulaires

où nous avons donné à l'angle ϑ relatif à l'anneau partout la valeur de 60° , puisque nous avons décidé de le représenter par un hexagone régulier. $\gamma = 90^\circ - \frac{\alpha}{2}$, où α est l'angle de valences C—O—C.

4. Valeurs des constantes de ressort.

Nous avons introduit (p. 79) pour les constantes f_1 à f_8 et d_1 à d_8 les valeurs moyennes f_m et d_m . Celles-ci se déterminent à partir des valeurs spectroscopiques $f(\text{CC})$, $f(\text{CO})$, $d(\text{CCC})$, $d(\text{CCO})$ et $d(\text{COC})$.

$f(\text{CC})$ et $f(\text{CO})$ peuvent être déterminées directement au moyen de l'équation 4) à partir des fréquences des molécules $(\text{CH}_3)\text{—}(\text{CH}_3)$ et $(\text{CH}_3)\text{—}(\text{OH})$ considérées comme biatomiques. On obtient¹⁾

$$f(\text{CC}) = 4,3 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$f(\text{CO}) = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

Comme dans l'anneau nous avons 4 fois $f(\text{CC})$ et 2 fois $f(\text{CO})$, nous admettons

$$f_m = 4,5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

Alors que cette détermination des forces de valences est relativement sûre, celle des forces angulaires l'est beaucoup moins.

*Bartholomé et Teller*²⁾ donnent la règle générale suivant laquelle les forces de déformation représentent environ 20% des forces de valence ce qui donne à d_m la valeur de $0,90 \times 10^5$ dynes/cm. D'autre part on emploie souvent pour le calcul des forces le « système de forces de valence » de *Bjerrum*³⁾ qui admet des forces de valence et angulaires purement harmoniques. D'après ce modèle on obtient pour les molécules triatomiques des forces d'angle s'élevant à environ 10% des forces de valence. On obtient donc $d_m = 0,45 \times 10^5$ dynes/cm.

¹⁾ Voir p. ex. dans le livre de *Kohlbrausch*, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin 1931. Des valeurs semblables ont aussi été trouvées dans des molécules polyatomiques.

²⁾ *Z. physikal. Ch. [B]* **19**, 366 (1932).

³⁾ Voir par ex. le livre de *Kohlbrausch* déjà cité.

*Kohlrausch*¹⁾ donne par exemple pour le propane

$$d(\text{CCC}) = 0,34 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

*Cross et v. Vleck*²⁾ donnent pour l'alcool éthylique

$$d(\text{CCO}) = 0,52 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

La constante d'angle $d(\text{COC})$ serait à peu près de même grandeur, car la fréquence de déformation, les masses vibrantes et l'angle entre les valences sont assez semblables dans l'alcool éthylique et l'éther diméthylique.

Comme on n'est pas encore certain que le « système des forces de valence » donne une représentation appropriée des forces moléculaires, nous voulons calculer la valeur de E soit par ce système soit par la règle de *Bartholomé et Teller*:

1er cas (Système de forces de valence)

$$f_1 \text{ à } f_8 = f_m = 4,5 \times 10^5$$

$$d_1 \text{ à } d_8 = d_m = 0,45 \times 10^5$$

$$\alpha = 100^\circ \text{ }^3)$$

$$\gamma = 40^\circ$$

2me cas (Règle de *Barth. et Teller*)

$$f_m = 4,5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$d_m = 0,90 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$L = 5,12 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $q = 33 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (valeurs déterminées par la maille élémentaire).

En introduisant ces valeurs dans les équations 9), 8) et 3) nous obtenons dans le

1er cas:

$$\underline{E = 7900 \text{ kg/mm}^2}$$

2me cas:

$$\underline{E = 12300 \text{ kg/mm}^2}$$

La valeur expérimentale la plus élevée était $11\,000 \text{ kg/mm}^2 \pm 10\%$. Comme les imperfections de la structure ne peuvent qu'abaisser la valeur expérimentale par rapport à la valeur théorique, on peut tirer du calcul les conclusions suivantes:

1) le long de la chaîne de cellulose, les forces ont la valeur de *forces de valences principales*; des forces plus faibles entre les restes de glucose dans la direction de la fibre sont exclues.

2) les forces angulaires dans la cellulose ont une valeur moyenne s'élevant à environ 20% des forces de valence.

En raison des connaissances incomplètes que nous possédons de telles forces angulaires, cette valeur, obtenue à l'aide d'un modèle statique, peut présenter quelque intérêt et justifier l'extension de notre calcul.

VIII. LES VALEURS PLUS FAIBLES DE E .

La valeur théorique de $12\,000 \text{ kg/mm}^2$ est calculée pour une fibre compacte, constituée par des chaînes de valences principales parfaitement orientées parcourant toute la fibre. Lorsque le module

¹⁾ *Kohlrausch et Köppl*, Z. physikal. Ch. [B] **26**, 209 (1934).

²⁾ J. Chem. Phys. **1**, 350 (1933).

³⁾ 105° trouvé dans H_2O par spectroscopie (voir *Sponer*, Molekülspektren I. Berlin 1935); 100° dans $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ par interférences électroniques (*L. Bru*, An. soc. españ. Fisica Quim. **30**, 486 (1932); 100° dans F_2O , même méthode (*H. Boersch*, M. **65**, 311 (1935)).

d'une fibre naturelle atteint cette valeur, cela signifie que cette condition est presque réalisée. La plupart des fibres et notamment les fibres artificielles (soies artificielles) montrent des valeurs beaucoup plus faibles, et il faut se demander quelle est la raison de ce grand écart avec la valeur théorique. On pourrait tout d'abord penser que si les chaînes ne parcourent pas la fibre toute entière, les places où elles sont liées par des valences secondaires (forces de dipôles des groupes OH) sont responsables du faible module d'élasticité. Mais le module relativement élevé de sucres simples (rhamnose et saccharose) d'environ 4000 kg/mm² ¹⁾ montre que, si les forces de valences secondaires entre les restes de glucose de deux chaînes voisines étaient les mêmes environ que dans ces sucres, il devrait suffir que les chaînes adhèrent seulement sur 10 restes de glucose pour que le module d'élasticité atteigne pratiquement la valeur théorique. (Evaluation à l'aide de la formule 8.)

Nous devons en déduire que la *texture de beaucoup de fibres de cellulose n'est nullement parfaite et régulière*, mais présente de nombreux points où la liaison entre les cristallites est défectueuse (Lockerstellen). Cela a été admis déjà au chapitre V. La même conclusion ressort aussi pour les fibres naturelles de *la faible valeur du module de torsion*²⁾, qui n'est qu'une petite fraction de celui que l'on peut attendre d'un cristal unique de cellulose, et qui indique que les chaînes ou les cristallites (ou peut-être les fibrilles formées de cristallites) peuvent glisser facilement dans la direction de la fibre.

Pour les fibres naturelles fortement orientées, on arrive donc à la conception que le *réseau est très régulier dans la direction de la fibre mais très irrégulier dans la direction perpendiculaire* (voir aussi la remarque p. 79).

Cette irrégularité de la texture doit avoir pour conséquence des *espaces plus ou moins grands entre les cristallites*, présentant à leur surface des groupes OH libres.

Pour une disposition non orientée, désordonnée, des cristallites, comme dans la cellophane ou les viscoses mal orientées, il faut admettre que la place occupée par ces interstices est plus grande.

La diminution de la densité que l'on constate chez les celluloses régénérées (dissoutes et précipitées) est en accord avec cette conception (voir tableau 2, chap. IV). Cette porosité est aussi mise en évidence par le dépôt en forme de cristallites de certaines matières colorantes sur les fibres³⁾.

¹⁾ Pour le rhamnose et le saccharose, les compressibilités linéaires α suivant les trois axes ont été mesurées (*Landolt-Börnstein*, III. Erg.-Band). La valeur de $E = 4000 \text{ kg/mm}^2$ est une valeur moyenne approximative $\left(E = \frac{1}{\alpha}\right)$.

²⁾ *Herzog*, Naturw. **16**, 420 (1928).

³⁾ Pour ces raisons nous doutons que la valeur de 4200 kg/mm² donnée par *Valkó* pour la cellophane à la température de l'air liquide soit vraiment caractéristique de la cellophane. Le Dr. *Valkó* a eu l'amabilité de nous céder un échantillon de la cellophane

En présence d'eau les groupes OH libres à la surface des interstices s'entourent de molécules d'eau, et ceux qui dans l'état sec sont liés entre eux, sont partiellement séparés par des molécules d'eau. Les interstices s'agrandissent encore ce qui produit un fort relâchement de la texture. Cette conception permet aussi de comprendre l'influence des basses températures: les molécules d'eau gèlent et les places affaiblies deviennent de nouveau rigides.

*Trillat*¹⁾ a montré que des membranes de cellophane deviennent perméables pour les gaz dans l'état humide alors qu'elles sont imperméables dans l'état sec.

L'invasion de l'eau dans les interstices se montre aussi dans le fait que les densités pycnométriques sont trouvées toujours plus grandes dans l'eau que dans les liquides organiques²⁾.

Comme on le sait, la cellulose des fibres natives est associée à des substances amorphes (lignine et pentosane). Celles-ci pourront atténuer les imperfections de la texture comme une sorte de ciment, ce qui est probablement la raison de l'influence relativement faible de l'humidité sur ces fibres.

Nous concluons donc en concordance avec *Kratky*³⁾ que les préparations de cellulose les moins orientées représentent un amas de cristallites liés seulement sur une partie de leur surface et qui pourront se déplacer considérablement les uns par rapport aux autres lors d'une déformation, particulièrement dans l'état humide; un tel système se comporte sous l'influence d'une déformation comme un tissu; les cristallites s'orientent. Or, les faibles valeurs du module d'élasticité sont déterminées essentiellement par la texture et par suite on ne peut pas s'attendre à trouver une relation simple entre la valeur du module d'élasticité et la constitution de la cellulose. Nous croyons plutôt avoir montré qu'une telle relation ne peut exister que pour les fibres très bien orientées et dans la direction des chaînes de valences principales.

En terminant nous tenons à remercier la Direction du jardin botanique de Genève, les Tissages de toile *Schmid et Cie*, à Burgdorf, et les *Vereinigte Glanzstoff-Fabriken*, à Wuppertal-Elberfeld, pour les matériaux mis à notre disposition.

RÉSUMÉ.

1) Le module d'élasticité de la cellulose et de quelques-uns de ses dérivés a été étudié en fonction de l'humidité, de la température, de l'orientation et de la tension à laquelle l'objet a été soumis. Les mesures ont été effectuées à l'aide de la méthode statique et surtout à l'aide de la méthode acoustique.

qu'il a utilisé, composée de 4 feuilles collées ensemble. Nous avons effectué une mesure acoustique sur une bande découpée dans une des feuilles détachée des autres et débarassée de la colle, et nous avons trouvé, comme pour notre matériel, une valeur de 1100 kg/mm². La valeur de *Valkó* ne peut donc pas être attribuée à la cellophane pure.

¹⁾ *Trillat et Mairicon*, J. chim. phys. **32**, 101 (1935).

²⁾ *Mark*, Physik u. Chemie d. Cellulose, p. 29/30.

³⁾ *Eckling et Kratky*, Naturw. **18**, 961 (1930).

2) Un coefficient thermique positif de la tension, caractéristique du caoutchouc, n'a été trouvé qu'avec les fils de l'acétate de cellulose; dans les autres cas on a trouvé des coefficients zéro ou négatifs. Pour ces derniers le mécanisme de l'élasticité diffère donc essentiellement de celui du caoutchouc. Ce sont les forces moléculaires des valences qui sont responsables de l'élasticité.

3) Les modules d'élasticité des fibres natives, d'orientation très élevée (ramie, chanvre, lin) tendent vers une valeur d'environ $11\,000 \text{ kg/mm}^2 \pm 10\%$.

4) Le calcul du module d'élasticité E à partir du modèle de la cellulose de *Meyer* et *Mark* et des forces moléculaires de rappel qui se déduisent des spectres *Raman* fournit, si l'on admet pour les forces angulaires une valeur de 10% de la force de valence principale, $E = 8000 \text{ kg/mm}^2$, et $E = 12000 \text{ kg/mm}^2$, si on évalue à 20% la force angulaire. La coïncidence de cette valeur avec celle de l'expérience montre que dans la cellulose les forces d'angle de valence valent environ $\frac{1}{5}$ des forces de valence proprement dites.

5) Des échantillons en cellulose non native ou en dérivés de cette substance montrent des modules entre 100 et 5000 kg/mm^2 . L'influence de différents facteurs a été discutée. Il se trouve que ces nombres plus faibles sont dûs à des défauts de la texture.

Genève, Lab. de Chimie inorg. et organique de l'Université.

10. Zur Aufklärung des Verlaufes der Photolyse von Fructose im Quarzlicht mit Hilfe des langwelligen ultravioletten Lichtes

von Remy Cantieni.

(24. XII. 35.)

Während Quarz fast für das gesamte (lang- und kurzwellige) UV des Quecksilberdampfbogens durchlässig ist, lässt Glas vom UV des Quecksilberlichtes nur den Spektralbereich um $\lambda = 366 \text{ m}\mu$, neben sehr geringen Mengen $\lambda = 313 \text{ m}\mu$, hindurch.

Es ist anzunehmen, dass die Photolyse der Fructose in einem relativ kleinen Wellenbereich des langwelligen UV einfacher verlaufen wird als im gesamten UV des Quecksilberlichtbogens.

Es soll mit Hilfe des Spektralbereiches um $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ des Quecksilberlichtes der Verlauf der Photolyse von Fructose gedeutet werden.