

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XXIII, serie 6<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., fasc. 6. - Roma, marzo 1936-xiv.

---

**Chimica.** — *Esame della cellulosa coi raggi di elettroni*<sup>(1)</sup>.  
Nota di G. NATTA e M. BACCAREDDA presentata<sup>(2)</sup> dal Socio  
G. BRUNI.

Già numerosi sperimentatori tentarono di esaminare la struttura di alcuni derivati della cellulosa coi raggi di elettroni approfittando della proprietà che essi manifestano di dare con grande facilità films di spessore estremamente piccolo, quale richiedono i metodi elettronici per trasparenza.

In una precedente Nota<sup>(3)</sup> abbiamo dimostrato però che le interferenze che danno le films dei derivati della cellulosa per invecchiamento, ove non si usino particolari cautele, sono dovute a impurezze imponderabili di sostanze di natura grassa, che inquinano in strati di spessore mono- o bimolecolare la superficie del preparato. A tali impurezze si devono i fotogrammi a punti pubblicati da diversi noti sperimentatori<sup>(4)</sup>.

Solo impiegando speciali cautele siamo riusciti ad ottenere dei fotogrammi da lamine di derivati della cellulosa che non sono dovuti ad impurezze e che, a differenza dei fotogrammi ottenuti dai precedenti sperimentatori, non contrastano coi risultati röntgenografici.

Abbiamo esteso ora le nostre ricerche alla cellulosa non eterificata, per cercare di ottenere dei fotogrammi coi raggi E possibilmente più nitidi di quelli coi raggi X, allo scopo di completare gli incerti e contraddittori dati röntgenografici.

Tutti i tentativi fatti per ottenere fotogrammi da lamine sottili di cellulosa nativa, sia esaminando delle membrane epiteliali monocellulari, sia sezionando con microtomo dei preparati cellulosici, come ad es. midollo di sambuco, non raggiunsero lo scopo a causa dello spessore, ancora eccessivo, delle lamine esaminate. È necessario, infatti, per l'impiego dei metodi elettronici per trasparenza, ottenere delle films di spessore non superiore a qualche centomillesimo di centimetro.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(2) Nella seduta del 15 marzo 1936.

(3) G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI, « Gazz. Chim. Ital. », 65, 182 (1935).

(4) G. P. THOMSON, « Proc. Roy. Soc. Lond. », 117, 607 (1928); E. TAYLOR JONES, « Philos. Mag. », 12, 641 (1931); F. KIRCHNER, « Naturwiss. », 19, 463 (1931); A. DAUVILLIER, « Compt. Rend. », 191, 708, 1441 (1931); J. J. TRILLAT, « Trans. Faraday Soc. », 29, 995 (1933); « Compt. Rend. », 198, 1025 (1934). Il dubbio che tali fotogrammi potessero esser dovuti a sostanze diverse da quelle in esame fu solo espresso da H. MARK e J. J. TRILLAT « Erg. d. techn. Röntgenkunde », 4 (1934), 70.

Per dissoluzione della cellulosa in solventi adatti e riprecipitazione è possibile ottenere delle lamine dello spessore desiderato, oppure anche denitrando delle lamine di collodio.

Nella maggior parte dei casi le lamine, anche se di spessore adatto, non diedero linee di interferenza ma solo bande molto sfumate. Solo per azione dell'acido cloridrico gassoso su lamine liquide di soluzione cupriammoniacale di cellulosa sopportate da reticelle di nichel fittissime (10.000 maglie per cmq.) e martellate si ottennero dei preparati di cellulosa che, purificati per lavaggio molto accurato prima con acido cloridrico diluito e poi con acqua, diedero alcune linee di interferenza.

I preparati così ottenuti, a causa della conduttività elettrica del supporto, si elettrizzano più difficilmente delle lamine di cellulosa di maggiori dimensioni e si prestano meglio all'esame coi raggi E. Difatti a fenomeni di elettrizzazione è dovuto, secondo noi, il fotogramma pubblicato da Trogus e collaboratori (1).

Non tutti i tipi di cellulosa dopo dissoluzione nel liquido di Schweizer e riprecipitazione fornirono dei preparati capaci di dare buoni fotogrammi.

I migliori risultati si sono ottenuti per dissoluzione di cellulosa proveniente da fibre di canapa (*cannabis sativa*) elementarizzate con soluzione di soda caustica all'1% alla pressione di 8 atmosfere, secondo il brevetto Natta-Gianoli (2).

È da notare che anche coi raggi X la canapa tesa, analogamente al ramie, fornisce dei fotogrammi migliori di quelli degli altri tipi di cellulosa, dovuti forse alla particolare disposizione rettilinea delle fibre.

Nella tabella I vengono esposti i risultati del calcolo di un fotogramma elettronico di cellulosa proveniente da canapa.

Le poche linee abbastanza forti ma allargate indicano che i germi cristallini sono molto piccoli o deformati e denotano l'orientamento bidimensionale delle cristalliti.

Le poche linee presenti si ordinano tutte per una struttura tetragonale con un indice eguale a zero (nella tabella sono indicati con  $p, q, r$  gli indici delle facce relative a questo ordinamento). Delle costanti reticolari che si ricavano, solo quella secondo l'asse  $b$  coinciderebbe con quella nota dall'esame röntgenografico per la cellulosa, mentre l'altra (6,15 Å) differisce notevolmente.

Soltanto eseguendo uno spostamento degli assi cristallografici in modo che la faccia (100) secondo il precedente ordinamento diventi la (101) rispetto ai nuovi assi, e fissando in modo adatto uno dei quattro parametri fondamentali ( $a, b, c, \beta$ ) ed il volume della cella monoclinica che definisce la struttura della cellulosa, risultano per gli altri tre parametri dei valori

(1) C. TROGUS, H. HALBERSCHADT e K. HESS, « Naturwiss. », 18, 846 (1930).

(2) G. NATTA e M. GIANOLI, « Brev. Ital. », n. 410444 (1935).

che accordano con quelli röntgenografici ammessa una lieve mercerizzazione della cellulosa.

Per la cellulosa non mercerizzata Mark e Meyer infatti trovano<sup>(1)</sup>:

$$a = 8,3 \quad b = 10,3 \quad c = 7,9 \quad \beta = 84^\circ.$$

Per quella mercerizzata Andress<sup>(2)</sup> trova le seguenti costanti:

$$a = 9,1 \quad b = 10,3 \quad c = 8,1 \quad \beta = 62^\circ$$

alquanto diverse da quelle proposte quasi contemporaneamente da Burgeni e Kratly<sup>(3)</sup>:

$$a = 8,89 \quad b = 10,35 \quad c = 8,04 \quad \beta = 64,30^\circ.$$

Ammettendo  $c = 8,00$  e  $V = 672 \times 10^{-24}$  cc., ipotesi che risultano verosimili in quanto che in base ai risultati röntgenografici soprariferiti il volume  $V$  rimane lo stesso ( $= 672 \times 10^{-24}$  cc.) mentre il valore di  $c$  varia di poco per effetto della mercerizzazione, risultano dal calcolo del nostro fotogramma coi raggi di elettroni  $b = 10,30 \text{ \AA}$   $a = 8,25 \text{ \AA}$  e  $\beta = 82^\circ$ . Si deve tener presente che solo il valore  $b = 10,30 \text{ \AA}$  è indipendente da ogni presupposto valore per le altre costanti e risulta quindi veramente sicuro. Appare quindi indubbio l'orientamento dell'asse  $b$  delle cristalliti nel piano della film ed inoltre appare molto probabile che il piano (101) si presenti normalmente al piano di queste, imponendo un orientamento bidimensionale alle cristalliti stesse.

Risultati analoghi riportati nella tabella II provengono dal calcolo di un fotogramma röntgenografico di un fascio di fibre di canapa elementarizzata leggermente teso, ottenuto disponendo l'asse del fascio normalmente alla direzione dei raggi X monocromatici.

In queste condizioni compaiono sul piano equatoriale le riflessioni dovute alle faccie che presentano un indice eguale a zero e precisamente quello relativo all'asse parallelo alla direzione delle catene cellulosiche ( $k = 0$ ). Dette riflessioni possono portare alla determinazione univoca di tre delle costanti, ammesso per la costante  $b$  il valore di  $10,3 \text{ \AA}$ , che in base ai dati numerosi della letteratura ed ai fotogrammi elettronici risulta il parametro più sicuramente determinato, che si mantiene invariato nella massima parte dei derivati della cellulosa e che nel nostro caso viene confermato dal calcolo delle interferenze relative alle facce con  $k = 1$  e  $k = 2$ .

Nel fotogramma compaiono riflessioni corrispondenti a facce dei tre tipi: (hOh), (hO $\bar{h}$ ), (OOl), ed applicando quindi le tre relazioni che esprimono le rispettive costanti reticolari in funzione delle incognite  $a$ ,  $c$ , e  $\beta$ , ne risulta un sistema di tre equazioni a tre incognite, che venne risolto.

(1) K. H. MEYER e H. MARK, « Ber. », 61, 593 (1928); H. MARK e K. H. MEYER, « Zeitschr. phys. Chem. », Abt. B, 2, 115 (1929).

(2) K. R. ANDRESS, « Zeitschr. phys. Chem. », Abt. B, 4, 190 (1929).

(3) A. BURGENI e D. KRATLY, « Zeitschr. phys. Chem. », Abt. B, 4, 401 (1929).

TABELLA I.

*Fotogramma coi raggi E di cellulosa da soluzione cupriammoniacale di canapa elementarizzata  $\lambda = 0.0474 \text{ \AA}$ . Distanza preparato-lastra mm 420.*

I. Oss.	diam. cerchi (mm)	d	p q r	$d_{101} (b/d_{101} = 1.68)$	h k l	b
md	6.45	6.172	1 0 0	6.17	1 0 1	10.27
f	15.00	2.653	2 2 0	6.17	2 2 2	10.29
ff	25.90	1.537	4 0 0	6.15	4 0 4	10.24
dd	30.00	1.327	4 4 0	6.11	4 4 4	10.32
d	38.80	1.026	6 0 0	6.15	6 0 6	10.26

TABELLA II.

*Fotogramma coi raggi X di fibre di canapa elementarizzata Fe anticatodo.*

Int.	oss. $\theta/2$	d	h k l	b
------	-----------------	---	-------	---

Interferenze sul piano equatoriale ( $k = 0$ )

m	9°00'	6.178	1 0 1	10.05
md	10°05'	5.473	1 0 $\bar{1}$	10.22
m	12°40'	3.997	$\beta$ 0 2	10.31
ff	14°00'	3.996	0 0 2	10.31
d	20°30'	2.761	2 0 $\bar{2}$	10.32
d	29°00'	1.995	0 0 4	10.29

Interferenze ad indice  $k = 1$

md	20°30'	2.761	3 1 0	10.28
----	--------	-------	-------	-------

Interferenze ad indice  $k = 2$

md	12°35'	4.420	1 2 0	10.28
----	--------	-------	-------	-------

Paragoniamo i risultati così ottenuti con quelli risultanti dai fotogrammi coi raggi E in base all'ipotesi predette:

Fotogramma coi raggi X di canapa tesa secondo l'asse delle fibre.	Fotogramma coi raggi E di lamine sottili esaminate per trasparenza.
<i>a</i> 8,60	8,25
<i>b</i> 10,30	10,30
<i>c</i> 8,07	8,00
$\beta$ 82°	82°
	$V = 672$

I valori in corsivo nel precedente specchio corrispondono a quelli introdotti come noti pel calcolo dei rimanenti.

Se paragoniamo questi risultati con quelli di Mark e Meyer per la cellulosa nativa e con quelli di Andress o di Burgeni e Kratly per la cellulosa mercerizzata, risulta che tanto la canapa elementarizzata con soluzione di soda all'1% alla pressione di 8 atmosfere, quanto quella proveniente dalla precipitazione di canapa disciolta nel liquido cupriammoniacale ed essicata nel vuoto catodico, presentano costanti reticolari simili ed intermedie a quelle della cellulosa nativa e di quella mercerizzata, ma molto più vicine a quelle della prima.

Dato che Herzog<sup>(1)</sup> osservò che la cellulosa precipitata dalle soluzioni nel liquido di Schweizer fornisce fotogrammi identici a quelli della cellulosa mercerizzata coi comuni metodi, così si deve ritenere che il processo di essiccamento molto spinto che ha luogo nel vuoto catodico porti nelle lamine sottili ad una retrocessione del processo di mercerizzazione. Ciò conferma il risultato di Centola<sup>(2)</sup> sulla reversibilità del processo di mercerizzazione, ottenuto per altra via, e dimostra che la cellulosa mercerizzata deve la sua struttura al suo stato di maggiore solvatazione.

*Conclusioni.* — All'esame röntgenografico la cellulosa proveniente dalle fibre di canapa (*cannabis sativa*) per elementarizzazione con una soluzione di soda caustica all'1% ad 8 atmosfere, presenta le seguenti costanti reticolari:  $a = 8,60$ ,  $b = 10,30$ ,  $c = 8,07 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 82^\circ$ , denotando una leggerissima deformazione del reticolo noto per la cellulosa verso quello della cellulosa mercerizzata.

All'esame coi raggi di elettroni le cristalliti di cellulosa nelle lamine sottili, ottenute per precipitazione di soluzioni di fibre di canapa elementarizzata come sopra nel liquido di Schweizer ed essicate nel vuoto catodico, risultano orientate in modo tale che il piano (101) si trova ad essere normale al piano delle lamine e l'asse  $b$  ad essere contenuto in quest'ultimo. La costante  $b$  risulta  $10,3 \text{ \AA}$  ed, ammesso  $c = 8,00$  e  $V$  (volume della cella elementare)  $= 672 \times 10^{+24} \text{ cc.}$ ,  $a$  risulta eguale ad  $8,25 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  a  $82^\circ$ .

(1) R. HERZOG, «Naturwiss.», 12, 955 (1924).

(2) G. CENTOLA, «Gazz. Chim. Ital.», 65, 1015 (1935).