

CIÈNCIA

ANY IV REVISTA CATALANA ABRIL
NÚM. 30 DE DE 1929
CIÈNCIA I TECNOLOGIA



CONSTITUCIÓ DE LA CEL·LULOSA I DELS POLÍMERS SUPERIORS

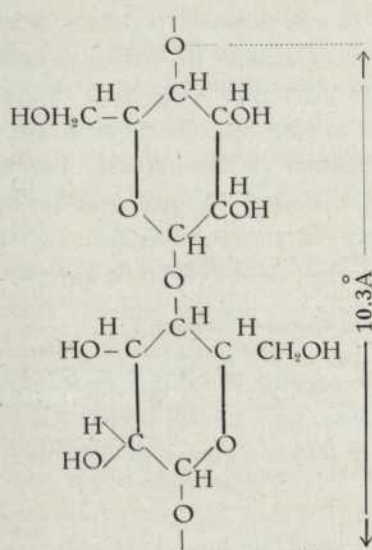
EN la investigació dels cossos naturals de molècula grossa—supermoleculars—com són les albúmines, els hidrats de carboni polimeritzats, etc., es poden seguir dos camins diversos per tal de arribar a aclarir llur estructura. D'una banda, es pot investigar directament sobre l'objecte de l'estudi, cosa factible parcialment des de fa una desena d'anys; per l'altra, es pot procedir per analogia amb allò que ens diuen els compostos sintètics orgànics, és a dir, escorcollant no en els complicats models de polímers superiors que es troben en la naturalesa, sinó en aquells productes sintètics d'alta polimerització que són més fàcils d'obtenir, resseguint des del monòmer la formació del polímer, comparant les propietats del cos així obtingut amb les propietats que caracteritzen els productes naturals. Aquest és el vell camí petjat des d'antic en la química orgànica: el que fressà Emil FISCHER, per exemple, en comparar els polipèptids sintètics amb les albúmines naturals, el que ha conduït a H. STAUDINGER a formular la seva teoria macromolecular de l'estructura de la cel·lulosa, del cauxú i molts altres polímers superiors. És cosa que parla ferm de la fina clarividència dels seguidors d'aquest darrer mètode, el fet que els resultats obtinguts i les teories sobre d'ells edificades hagin trobat recentment una bella comprovació en els resultats que han donat aquells procediments moderníssims, que permeten atacar directament els problemes gens senzills de la constitució dels polímers elevats.

Aquests procediments d'estudi es basen en l'aplicació de l'anàlisi mitjançant els raigs X; K. H. MEYER i MARCK acaben d'obtenir resultats de gran

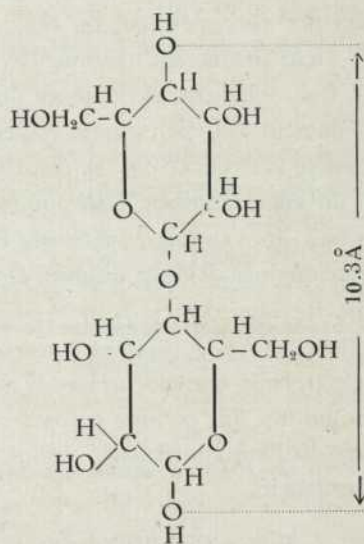
importància en aplicar aquest mètode a l'estudi de la cel·lulosa; però abans de referir-nos a ells ho serà resumir breument els que, seguint-lo, obtingueren altres investigadors. SCHERRER i HERZOG, independentament l'un de l'altre, foren els qui demostraren, abans que ningú, que la cel·lulosa dona un diagrama Röntgen; però fou el segon qui seguí inlassable l'estudi de la cel·lulosa, sempre amb l'ajuda de la magnífica arma de treball que SCHERRER i DEBYE acabaven de fornir a la ciència. Col·laboradors afortunats de HERZOG foren MARCK, POLANYI i WEISSENBURG. POLANYI arribà a explicar bastant aproximadament un diagrama de fibra segons el qual el cos elemental de la cel·lulosa conté quatre residus d'anhídrid de glucosa o sigui 24 àtoms de carboni; WEISSENBURG provà l'existència d'eixos diagonals helicoidals. Segons aquests estudis, la cel·lulosa sols podia tenir dues estructures: o bé la de cadenes de valences principals de llargària indefinida, o estar formada per grups d'un o dos residus de sucre, els quals, d'acord amb el que aleshores ja havia demostrat la química, únicament podien ésser glucosa o cel·lobiosa. HABER, en fer darrerament la crítica d'aquests treballs, ha afirmat, no sense motiu, que eren d'una manifesta inseguretat, i coincideix amb MARCK a assenyalar llur relativa exactitud, sense que això vulgui dir que se'ls negui el progrés formidable que representen en la història de la química de la cel·lulosa. Així les coses, els treballadors infadigables de la "I. G. Farbenindustrie A. G." continuaren sota l'impuls de K. H. MEYER la tasca d'obtenir nous diagrames Röntgen i d'aprofundir llur estudi, via en la qual han arribat a resultats, si no definitius, molt satisfactoris.

La determinació de l'estructura de la cel·lulosa solament es pot basar, com és natural, sobre els fets establerts d'una manera suficient, i un dels fets més clars i indiscutibles és que el 60 % de cel·lulosa es pot transformar en cel·lobiosa, en unes condicions que no permeten pensar que pugui ésser formada mitjançant la glucosa. La constitució de la cel·lobiosa és explicada clarament per la fórmula que proposà HAWORTH. Ara bé, combinant els resultats de l'anàlisi pels raigs X amb la fórmula de la cel·lobiosa, ens podem explicar la constitució de la cèl·lula elemental de la cel·lulosa i mirar de veure com es troben lligades aquestes cèl·lules elementals en la fibra. Els anàlisis Röntgen de què abans hem fet esment, perfeccionada ja avui llur exactitud, ens donen les mides següents de la cèl·lula elemental: es tracta d'una forma quadràtica—simetria monocínica—, amb l'eix una mica alterat; $a = 8,35$; $b = 10,3$; $c = 7,96$; $\beta = 83^\circ$, i el grup espacial és C_2^2 és a dir, existeixen eixos helicoidals diagonals paral·lels a l'eix de la fibra.

Comparem, ara, les dues fórmules següents:



Cadena de cel·lulosa



Cel·lobiosa

En la fórmula de l'esquerra es pot veure com si es junten dos residus de glucosa en formen un de cel·lobiosa i que la distància entre els oxígens terminals és 10,3 Å, calculant que a cada grup C—C li correspon 1,5 Å, com succeeix en el cas del diamant; a cada grup C—O, 1,2 Å, una mica més llarg que en el diòxid de carboni (1,10 Å); donat el període d'identitat, resulta que els grups de cel·lobiosa es trobaran col·locats en la direcció de l'eix de la fibra.

Si es construeix un model de cel·lulosa amb les dades que donen els anàlisis Röntgen, trobarem que l'espai en la direcció de la fibra val, precisament, 10,3 Å, segons K. H. MEYER i MARCK. Aquest fet fa molt versemblant la suposició que es tracta d'una unió per valences principals en la direcció de l'eix de la fibra i MEYER i MARCK creuen lícit afirmar que el principi químic estructural preformat de la cel·lobiosa travessa el cristallit (o la micella) i segueix tot el llarg de l'eix de la fibra. En una paraula: aquests investigadors creuen que els resultats röntgenomètrics lliguen perfectament amb la idea de les cadenes de longitud indefinida i no amb una estructura de molècules de cel·lobiosa isolades afegides per valences secundàries o cosa semblant, com era sostingut pels partidaris de la teoria d'associació, mitjançant la qual HESS i PRINGSHEIM explicaren la constitució dels polímers superiors. Per ara, els estudis röntgenogràfics no ens donen cap dada sobre la longi-

tud de les cadenes, degut a què la molècula travessa diverses cèl·lules elementals. Les petites molècules que constitueixen el polímer no es troben unides per forces reticulars, sinó per valences normals (valences principals). Hem de fer constar que K. H. MEYER i MARCK no parlen de molècules, i sí, solament, de cadenes de valences principals; però això en realitat, solament vol dir, segons comentà STAUDINGER, que de moment ens és impossible d'explicar-nos la constitució molecular de la cel·lulosa. Per una sèrie de consideracions físico-químiques, que HABER ha qualificat de més plausibles que precises, relacionà K. H. MEYER els seus resultats amb les concepcions usuals de la química col·loidal, parlant de micelles i de forces micel·lars. Resulta, com ja haurà endevinat el llegidor, que tot just ens trobem als començos del coneixement estructural de la cel·lulosa; però és innegable que els treballs que tan breument acabem de resumir són d'una gran importància, no tan sols pel que pertoca a la cel·lulosa, sinó, també, perquè ens han dut una brillant confirmació de les idees que tenien alguns químics sobre la polimerització.

* * *

La constitució dels polímers superiors és un dels vells problemes de la química més difícils de resoldre, donats els mitjans d'estudi que avui tenen els investigadors. Acabem de veure que els procediments röntgenomètrics no diuen la darrera paraula. Els antics mètodes per analogia, dels que hem fet esment en començar aquest article, han donat dades prou importants perquè se'ls tingui en compte. Ells són els que han portat a la formulació de les dues teories més acceptades: la de l'associació de HESS i PRINGSHEIM, que acabem de veure contradita pels treballs de K. H. MEYER i MARCK i la teoria macromolecular de STAUDINGER.

El primer concepte que es tingué de la constitució de substàncies com la cel·lulosa, el cautxú, l'albúmina, etc., fou de què es tractava de cossos de molècula grossa, i aquesta idea es basava, entre altres coses, en el coneixement de la seva volatilitat. En efecte, és ben sabut que dintre una sèrie de compostos anàlogament constituïts, són volàtils els de baix pes molecular i que a mida que creix aquest disminueix llur volatilitat. Aquesta conclusió pogué ésser acceptada fins el dia en què es demostrà que també existeixen en la química orgànica, com en la inorgànica, compostos moleculars. Privà desseguida la idea que els polímers superiors estaven constituïts per petites unitats estructurals—molècules—l·ligades per valences secundàries, cosa que ja hem vist que és innacceptable, i encara hauríem d'afegir al que hem dit altres consideracions derivades dels estudis de MEYER, qui relacionà la volatilitat amb el calor de vaporització, provant que en els compostos de valen-

ces principals, el calor de vaporització es pot calcular a partir de determinades constants i que creure en l'existència de petites unitats estructurals com a formadores dels polímers superiors és cosa que no lliga amb els seus resultats obtinguts en estudiar el calor de vaporització dels esmentats polímers. Tampoc és acceptable la comparació que féu BERGMANN entre les sals complexes heteropolars—tals com, per exemple, el cloroplatinat potàssic—, i els compostos orgànics homopolars, perquè la petita volatilitat de la sal és prou entenedora tenint en compte les fortes forces reticulars iòniques allí existents, la valor de les quals no assoleix mai les forces reticulars dels compostos homopolars; això apart de què al costat dels polímers superiors no volàtils, es coneixen els d'un pes molecular més baix que són volàtils.

Un comportament semblant presenta la solubilitat dels polímers superiors, que són o insolubles o donen solucions col·loïdals, mentre que és completament normal la solubilitat dels compostos de constitució anàloga de molècula petita.

La investigació química, adés demolint els polímers superiors fins arribar a tenir cossos prou senzills per poder fixar llur constitució, adés sintetitzant-los, és el que més clar parla de la constitució i magnitud molecular dels polímers; però no és general el cas de concordança entre els procediments físics i químics per determinar el pes molecular, si bé s'ha presentat en els polioximetilens, poliestirols i polidens.

Aquests fets, juntament amb la investigació röntgenòptica, són els que ens vénen a demostrar l'existència de la polimerització, sovint confosa amb el fenomen de l'associació; d'ací que sigui convenient desllindar aquests dos conceptes.

STAUDINGER entén per forces d'associació aquelles forces que poden posar-se en paral·lel amb les forces formadores dels cristalls, o sigui aquelles forces, per exemple, que en les solucions de sabó mantenen, formant un complex, els ions de sabó i el sabó sense dissociar. Les matèries associades pel mitjà d'un dissolvent apropiat ens poden furnir una dispersió molecular.

En canvi, en la polimerització es troben les molècules fonamentals, cada una per ella mateixa, lligades químicament amb les altres formant les molècules col·loïdals, les dites macromolècules. Encara que es canviï el dissolvent no s'obté una dispersió molecular. K. H. MEYER coincideix en el fons amb STAUDINGER en definir aquests conceptes, però ho fa emprant altres paraules i no queden tan clars. Per polimerització entén K. H. MEYER la reunió de les molècules per tal de cloure les valences principals, i per associació la justaposició de les molècules per l'acció de les forces de VAN DER WAALS i les valences secundàries. Recordem que la valença principal en els compostos homopolars és una covalença. La valença secundària no respon sempre

a un concepte definit, per al que sembla més pròpia la definició de STAUDINGER. És sabut que, de vegades, una valença secundària vol dir una covalença coordinativa, altres vegades una força intramolecular condicionada pel caràcter dipolar de la molècula, i, encara algun cop, significa les forces reticulars dels cristalls.

Per molècula s'entén la suma dels àtoms units per covalences normals; el nombre d'aquests i llur forma d'unió és, precisament, el que caracteritza una substància. Aquesta definició és aplicable a les macromolècules característiques dels polímers superiors.

Un polímer elevat es diferencia d'una substància de baix pes molecular en què aquesta està formada per molècules iguals, mentre que el polímer superior és una barreja de molècules que es distingeixen entre elles per llur grau de polimerització, o siga per la longitud de les cadenes, fins el punt de poder parlar de polímers homòlegs. En realitat, això és el que passa amb els polímers sintètics; però l'afirmació no es pot fer tan rotundament tractant-se de productes com el cautxú i la cel·lulosa.

Foren les investigacions sobre el material sintètic dels polimetilèns i poliestirols les que explicaren per primera vegada la constitució dels compostos d'elevada polimerització: s'arribaren a establir sèries homòlegues d'aquests polímers, en les quals es segueix el pas dels cossos de molècula petita fins a formar els de molècula grossa, fixant així el principi de llur constitució.

És ben sabut que en les sèries homòlegues—de les parafines, per exemple—, la diferència entre les propietats físiques esdevé més petita entre dos membres veïns a mida que és major llur pes molecular, fins arribar un moment en què és gairebé impossible separar-los si es troben barrejats. El pes molecular que es pot determinar aleshores és, simplement, un pes molecular mitjà. El mateix passa amb els polímers superiors. Els polímers superiors són barreges de diversos representants d'una sèrie polímera homòloga. El pes molecular determinable és, així mateix, un pes molecular mitjà; però aquesta dada, tot i essent molt important, és insuficient per determinar la constitució del polímer; es limita a fixar la llargària de la cadena i queda quasi sense tocar la constitució química dels polímers. És cosa que tothom sap que en les parafines, alcohols, àcids grassos superiors, etc., tenim cadenes de valences principals molt semblants i, en conseqüència, aquests cossos tenen propietats físiques igualment semblants; però no ignora tampoc ningú les grans diferències químiques que existeixen entre ells. La longitud de la cadena determina solament les propietats físiques; però el caràcter químic ve condicionat pels grups terminals capaços de reaccionar. Limitar-se, doncs, a estudiar la longitud de les cadenes dels polímers és recloure la investigació a les seves propietats físiques. És cert que, sovint, es presenten

casos, com el de la cel·lulosa, on no podem parlar de res més que de cadenes de valences principals, perquè, per desgràcia, no passen d'ací els nostres coneixements sobre aquest polímer tan important. L'opinió de STAUDINGER que identifica les llargues cadenes de valença principal de la cel·lulosa amb la "molècula de la cel·lulosa", no és compartida per tots els químics. K. H. MEYER i altres, com ja hem esmentat, consideren les partícules de cel·lulosa com a micelles.

Les grosses molècules desigualment llargues—les macromolècules de STAUDINGER—, poden trobar-se col·locades paral·lelament a la xarxa d'un cristall formant els cristallits que en la cel·lulosa estudià fa cinquanta anys NAGELI, el qual els anomenà micelles. Cristallits són aquelles substàncies cristallitzades la xarxa molecular de les quals està formada per molècules de longitud diferent; en els cristalls, en canvi, les xarxes moleculars estan bastides per molècules de la mateixa llargària. L'estructura fibrosa és una conseqüència de trobar-se els cristallits col·locats paral·lelament.

Tant en els cristalls, com en els cristallits, són forces reticulars moleculars les que mantenen unides les molècules, i com sigui que aquesta força creix a mida que augmenta la longitud de les cadenes, resulten disminuïdes la solubilitat i la volatilitat en fer-se més llargues les cadenes. Si la llargària de les cadenes és suficient, la magnitud de les forces reticulars és tan grossa que el dissolvent no és capaç de vèncer-les i el polímer és insoluble; però, en alguns casos, per exemple, en els derivats de la cel·lulosa, el dissolvent, tot i essent incapaç de dissoldre, pot penetrar entre les molècules donant lloc a interessants fenòmens de tumefacció.

El concepte que avui es té en Col·loidequímica de les micelles no és, pròpiament, el que tenia NAGELI d'aquestes partícules. En realitat, en parlar de les micelles de la cel·lulosa, NAGELI volia dir els cristallits que formen la fibra, ja que avui considerem com a micelles aquelles partícules col·loïdals que estan formades, com en els sabons, per l'associació de molècules unides no solament per les forces de VAN DER WAALS sinó, també, per les enèrgiques forces elèctriques dels ions carregats. Per a K. H. MEYER, les partícules col·loïdals del cautxú, de l'acetat de cel·lulosa etc., és a dir, les partícules dels compostos homopolars, són micelles i refereix les variacions de la viscositat a una desagregació de les micelles. La longitud de les micelles de la cel·lulosa és, segons MEYER i MARCK, 500 Å i llur gruix uns 50 Å. Aquestes micelles es formen perquè, gràcies a les forces micel·lars, són mantingudes senceres les cadenes de valença principal, i ací radica l'essència de la constitució de les molècules d'alt pes molecular. La discrepància entre els que podríem anomenar seguidors dels principis estructurals de la vella química, STAUDINGER especialment, i l'escola de K. H. MEYER en aquest punt és evident. Per

a STAUDINGER, són les valences terminals sense saturar les que fan sorgir les forces particulars (micel·lars?) que mantenen els polímers. Les partícules que tenen una acció osmòtica són identificades per STAUDINGER amb les macromolècules, és a dir, amb les cadenes de valences principals. Aquestes són les partícules dels col·loides veritables, anomenats així per oposició als hemicol·loides—col·loides per associació, com els sabons, per exemple—, en els quals les partícules col·loïdals estan formades per nombroses molècules petites. En canvi, per a K. H. MEYER, en les dispersions de substàncies d'elevada polimerització existeixen grups o feixos de cadenes de valences principals, o sigui grups de magnitud indefinida, que es troben quasi sempre en un estat d'equilibri d'agregació. Per a aquest darrer autor, les variacions de la viscositat són o bé una desagregació de les micelles o són degudes a una transformació de les micelles en altres de més petites; però, aleshores, si es tractés d'una simple separació de micelles, ens trobaríem davant d'un fenomen reversible que és el que passa, realment, en els sabons, però no en els polímers alts. Si admetem, però, com STAUDINGER, que les variacions de la viscositat per l'acció del calor són degudes a què es trenquen les molècules, el fenomen no serà reversible, i, de fet, no ho és. Considerant els polímers com a formats per macromolècules—les quals, diguem-ho de passada, en principi no es distingeixen de les demés molècules—, llur dissolució es farà, exactament igual a com es dissolen les substàncies de baix pes molecular, amb l'única diferència que el treball que haurà d'acomplir el dissolvent per vèncer les forces intramoleculares serà més fort a mida que vagi creixent la llargària de les cadenes.

L'existència de les molècules filamentoses s'ha trobat corroborada darre-rament pels treballs de KATZ sobre la tumefacció. Aquest investigador acaba de demostrar que la finíssima capa d'una substància d'elevat pes molecular que neda damunt d'un líquid és monomolecular o, tot el més, dimolecular i d'aquesta observació deriva la conseqüència que en aquest cas les molècules han d'ésser filamentoses o, potser, com a betes. En les primeres fibres sintètiques obtingudes es troben els cristallits igualment ordenats paral·lelament a l'eix de la fibra. Aquestes fibres, fils de polioximetilèn, foren obtingudes per R. SIGNER partint del vapor de formaldehid i operant en circumstàncies determinades i llur constitució, com prova el diagrama Röntgen que donen, és semblant a la de la cel·lulosa. Ja hem dit que K. H. MEYER evita parlar de molècules quan es refereix a les llargues cadenes de valences principals de la cel·lulosa; en realitat, hi ha algunes coses que ens fan pensar que les macromolècules de STAUDINGER no són, realment, molècules ordinàries.

En la cel·lulosa, i en general en els polímers alts, són molt interessants les reaccions dites topoquímiques, reaccions que es produeixen a l'estat sòlid

i que han estat estudiades en la química inorgànica tan brillantment per KOHLSCHÜTTER. Quan la molècula és grossa i són prou fortes les forces reticulars, la dissolució no es produeix; la cel·lulosa presenta, aleshores, una sèrie de reaccions gairebé impossibles d'estudiar químicament. Ací, l'anàlisi pels raigs X ha donat altre cop excel·lents resultats. MEYER i MARCK han enfondit aquest estudi i han trobat que determinades propietats químiques de la cel·lulosa, talment l'acció dels àlcalis, la demolició pels àcids, la tumefacció per l'acció de les solucions salines concentrades, etc., vénen a mostrar ben clarament la gran persistència de l'estructura de la cel·lulosa en la direcció de la fibra. El mateix ens ensenya la röntgenofotografia de molts derivats de la cel·lulosa, com si la cohesió dels cristallits o micelles fos més forta en una direcció que en les altres dues. Així s'ha vist, en resseguir el pas de la cel·lulosa natural a la cel·lulosa merceritzada, i així parlen, igualment, moltíssims diagrames obtinguts dels acetats i nitrats de cel·lulosa.

Les reaccions, especialment les reaccions en solució, no es produeixen entre els cristallits, segons STAUDINGER, sinó entre les molècules; però resulta que en augmentar la magnitud molecular ja no es poden produir les reaccions d'una manera normal, sinó que són fortament relentides, perquè les llargues cadenes que tenen diversos grups capaços de reaccionar provoquen encadenaments entre les molècules isolades. Aquesta és una explicació de la insolubilització de molècules elevades abans solubles i del fenomen general de l'envelliment. Les macromolècules poden lligar-se, és a dir créixer, en tres direccions. Les cadenes parafíniques són l'exemple típic de molècules d'una dimensió, perquè trobant-se ja saturades totes llurs valences, llur encadenament amb altres molècules semblants és de tot punt impossible; en el cautxú, com que té dobles unions, l'acoblament de les molècules és perfectament possible. La unió de les cadenes del carboni acetilènic no es coneix perquè aquestes cadenes es transformen en macromolècules de grafit que solament tenen dues dimensions. Recordi's sobre aquesta qüestió que, des de fa temps, és considerat el diamant, i així mateix el quars, com cristalls de xarxes de valences normals per tal de distingir-los de les xarxes iòniques i moleculars.

Es comprèn que el moment en què aquest aacoblament entre les molècules grosses és factible, el concepte de la magnitud molecular no tingui el clar sentit que té en les substàncies de baix pes molecular.

Per acabar, parlem de l'únic argument que, per ara, queda en contra de l'admissió de la idea de les cadenes de valences principals en la cel·lulosa; en la que coincideixen, com acabem de veure, els resultats dels estudis químics i röntgenogràfics. Aquest argument el presenten els preparats de BERGMANN i HESS. Per atacar aquest darrer baluart, K. H. MEYER i HOPFF han em-

près llur estudi. El biosan descrit per HESS ha estat estudiat per aquests investigadors, i de llurs estudis treuen la impressió que el biosan és un producte poc definit que resulta de la demolició parcial de la cel·lulosa fins a anhidrid de cel·lobiosa o de glucosa, acompanyada d'una simultània acetilació dels productes més petits que es formen. Les magnituds de què es disposa actualment, per tal de caracteritzar-los—el número del coure, la viscositat, el pes molecular, la solubilitat, etc.—, van canviant d'una manera contínua si les mostres es prenen en lapsus fixos de temps i se les investiga. Els diagrames que obtingueren d'aquests cossos DEBYE i SCHERRER no són prou clars. Per-ara, llur constitució no es pot dir que es coneix; en realitat, haurem d'esperar, per aclarir-la, els resultats d'una sèrie d'investigacions de caràcter químic-orgànic, úniques que ens podran parlar clarament i decisivament.

JOSEP SUREDA I BLANES.

BIBLIOGRAFIA

Aquest article està tret, principalment, dels treballs de:

K. H. MEYER. "Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen". *Zeits. f. angew. Ch.*, 41, 935 (1928).

H. STAUDINGER. "Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre". *Zeits. f. angew. Ch.* 42, 39 i 67 (1929).

Els estudis de la cel·lulosa de K. H. MEYER i MARK sortiren en els *Ber. Dtsch. Ch. Ges.* 61, 593 (1928); però les dades numèriques que donem són les modificades segons els darrers resultats, que presentaren aquests autors al *Kolloquium im Kaiser Wilhelm Institut für physikalische und Elektrochemie*, que tingué lloc a Berlín el 5 de novembre de 1928; el mateix passa amb el que hem assenyalat sobre el biosan de HESS. *Vegis: Zeits. f. angew. Ch.* 42, 52 (1929).

El 76 "Meeting of the American Chemical Society", que es reuní a Schwamscott, Mass. des del 10 al 14 de setembre de 1928 s'ocupà amb fruit d'aquesta qüestió. Encara que, en general, els resultats coincideixen amb el que hem apuntat, vegin-se els següents treballs, entre altres:

E. A. HAUSER. "What the X-Rays Tell Us of the Structure of Cellulose".

Georg L. CLARK. "X-Rays Contributions to the problem of Polymerization".

S. E. SHEPPARD, A. H. NIETZ and R. L. KEENAN. "Supermolecular State of Polymerized Substances in Relation to Thin Film and Interfaces".

Industrial and Engineering Chemistry, 21, 124, 126, 128 (1929).

En tots aquests treballs trobarà el lector una abundantíssima bibliografia.

Finalment, es poden consultar els llibres:

KARRER. "Polymere Kohlenhydrate", Leipzig, 1925.

HESS. "Chemie der Cellulose", Leipzig, 1928, i per a la part teòrica general:

EPHRAIM. "Chemische Valenz-und Bindungslehre". Leipzig, 1928.