LA MACROMOLECULA ORGANICA

Por el
DR. ANTONIO SOLER
Catedrático de Química Orgánica

Existe un dominio de sustancias naturales de gran importancia desde los puntos de vista biológico y técnico, del que los químicos se han contentado, durante muchos años, con el conocimiento de unos pocos datos sobre sus estructuras, sin llegar a determinarlas en su totalidad. Está constituído fundamentalmente por tres grupos: las proteínas, los polisacáridos y el caucho.

A estas sustancias se han incorporado en los últimos años otras muchas, las llamadas resinas sintéticas o sustancias artificiales, a las que en principio, considerando únicamente las analogías en propiedades físicas y mecánicas con unas u otras de aquellas naturales, se les adjudica una estructura del mismo tipo; estructura que por el momento llamaremos "macromolecular".

La razón fundamental para esta pereza en la investigación tal vez esté basada en las propiedades tan especiales que poseen, como después veremos, y que impiden la utilización de los métodos empleados con las sustancias sencillas, por lo menos tal como en ellas se aplican (obligan a precauciones especiales).

Sólo cuando han coincidido la perfección en los aparatos de medida y el hallazgo de nuevos métodos físico-químicos y químicos con la enorme ampliación del campo de utilización de aquellas materias sintéticas

UNIVERSIDAD DE MURCIA

y naturales—tanto que se puede decir que casi no hay actividad ordinaria en la que deje de intervenir alguna de dichas sustancias—, se ha desarrollado una investigación constante y amplísima en esta dirección.

En un estudio general de estas sustancias se han de tomar en consideración tres aspectos, que si bien se hallan estrechamente relacionados, pueden ser tratados independientemente. Son:

a) *La molécula como partícula independiente, ya en disolución, ya formando parte de una estructura sólida.*

b) *La molécula desde el punto de vista químico.*

Estos dos puntos llevan a lo que podríamos llamar "estructura primaria de la macromolécula orgánica"; a ellos se ha de añadir

c) *"Estructura secundaria", consecuencia de la dependencia entre las macromoléculas que constituyen el sólido.*

Desarrollaremos preferentemente en este trabajo el primero de los tres aspectos citados. Sobre los otros dos haremos algunas indicaciones que nos den una idea sobre el estado actual del concepto "macromolécula".

a) FISICO-QUIMICA DE LA MACROMOLECULA ORGANICA

Los nombres que se destacan en el estudio físico-químico de las sustancias macromoleculares van desde HATWORTH a STAUDINGER, pasando por MARK, MEYER y sus colaboradores, OSTWALD, BERGMANN, THE SVEDBERG, etc.

Las investigaciones en este campo se han de conducir en dos direcciones:

1.° Sobre las sustancias en estado sólido.

2.° Sobre sus disoluciones.

En el primer caso sólo se pueden utilizar métodos ópticos (rayos X y electrónicos), pero la interpretación de los diagramas obtenidos no se consigue sin hacer determinadas hipótesis previas; para las cuales se han de utilizar precisamente los conocimientos adquiridos en las disoluciones. Por ello trataremos en primer lugar de éstas.

LAS PARTÍCULAS EN DISOLUCIÓN COLOIDAL

Las disoluciones de estos grupos de sustancias son, con arreglo al criterio de STAUDINGER (1), coloidales (más de 1.000 y menos de 10^9 átomos en una partícula dispersa).

Es sabido que las disoluciones coloidales se pueden dividir en disper-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

soides o liófobas, cuyas partículas dispersas poseen carga eléctrica extraña a las mismas y son incapaces una vez provocada la precipitación por neutralización de recuperar el estado de sol; y liófilos, cuyas partículas están o no cargadas, pero en el segundo caso la carga de las micelas pertenece a la misma (iones), ellos son reversibles.

En las sustancias naturales y artificiales que estamos estudiando hay pocos ejemplos del primer grupo (latex del caucho, con una proteína como protectora); la casi totalidad se disuelve dando coloides liófilos.

Sobre la naturaleza de las partículas que constituyen dichas disoluciones se ha desarrollado una amplia discusión entre MARK y su escuela (2) por un lado y STAUDINGER por otro (*), en la que parece ser que ha llevado la mejor parte el último (4). MARK y MEYER, apoyándose en teorías anteriores sobre la estructura del protoplasma celular de ZSIGMONDY (5), son partidarios de la micela, partícula constituída por la unión mediante fuerzas «micelares», de valor intermedio entre las intermoleculares (VAN DER WAALS) e intramoleculares (valencias principales), de muchas moléculas (microelementos) cuyos átomos están ligados a su vez entre sí por valencias principales y cuyo tamaño será pequeño, por ejemplo, en la celulosa, cada molécula consistiría en una cadena formada por treinta a cincuenta restos de glucosa ligados por valencias principales y cincuenta a sesenta de tales restos estarían relacionados entre sí por fuerzas micelares constituyendo una micela o cristalito; el peso molecular químico no coincidiría con el físico (micelar o molat).

STAUDINGER considera, por el contrario, dichas partículas como verdaderas moléculas independientes, que por su elevado tamaño son incapaces de existir en un estado de dispersión inferior; el peso molecular químico coincidirá con el físico. Para las fuerzas que actúan en estas moléculas gigantes e independientes, entre los grupos o moléculas sencillas que acoplándose por procesos de polimerización o policondensación las constituyen, estableció STAUDINGER la expresión «fuerzas reticulares de valencia principal», caso de los polioximetilenos; mientras que para las que actuarían en polímeros sencillos sólidos (tri y tetraoximetilenos) propuso la de «fuerzas reticulares de valencia cristalina» (6). Al mismo tiempo no elimina la posibilidad de que varias de estas macromoléculas se unan en una micela, que se podría llamar de segundo orden.

Con arreglo a este criterio se dividen los coloides liófilos en dos grupos: moleculares y micelares; al primero pertenecen aquellos tres tipos

(*) Independientemente de las hipótesis de PRINSGHEIM, HESS y KARRER (3) en el campo de los polisacáridos y HARRIES en el de caucho, de tipo wernerianо, pues consideran las partículas dispersas como micelas constituídas por un número elevado de pequeñas moléculas unidas por afinidades residuales; así, según KARRER, los polisacáridos serían anhídridos de biosas asociados formando micelas. Estas hipótesis pronto han sido desechadas.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

de sustancias naturales y los polimeros sintéticos, las llamadas *sustancias macromoleculares;* al segundo, las sales alcalinas de los ácidos grasos superiores (jabones) y las sales de bases de amonio cuaternario con restos alifáticos elevados, así como las disoluciones coloidales de las sustancias colorantes en el agua; en ellas posee la micela los restos orgánicos R en el interior, ligados por fuerzas de VAN DER WAALS y en el exterior los hidrófilos o ionógenos solvatados; en otros, coloides micelares organófilos, como las sales de amonio cuaternarias en tetracloruro de carbono la disposición está invertida.

Para los coloides no moleculares ha propuesto STAUDINGER el nombre «coloides de asociación».

Un indicio de que se trata con una disolución coloido-molecular es de que las partículas superiores, en este caso moléculas, se disuelven coloidalmente en el mismo disolvente en el que lo hacen en disolución verdadera los términos inferiores de la serie polímero-homóloga. Así, los hidrocarburos altos polímeros se disuelven coloidalmente en hidrocarburos y derivados halogenados, pero no en agua ni en alcohol. Por el contrario, los altos polimeros hidroxilados forman, como las correspondientes moléculas sencillas, disoluciones en agua y alcohol, pero no en los típicos disolventes orgánicos.

Este hecho es explicable, ya que las fuerzas que actúan en una disolución verdadera entre soluto y disolvente lo harán análogamente aun cuando el primero posea moléculas gigantes. Por el contrario, con los coloides de asociación o micelares sólo es posible la disolución en disolventes en los que las partículas sencillas monomoleculares no se disuelven.

UEBERREITER (7) establece la zona de tránsito entre el dominio macro y micromolecular para cadenas carbonadas (homo o heterocadenas) de 50 a 100 eslabones, fundándose en el comportamiento térmico y en la dependencia entre la longitud de las moléculas y sus temperaturas de fusión o de estabilización molar.

CARACTERIZACIÓN DE LA MACROMOLÉCULA

Los hechos básicos en que se funda STAUDINGER para el establecimiento del carácter macromolecular son:

1.° La regla de la sustancia residual de GAY LUSSAC: «La solubilidad de una sustancia homogénea es independiente de la parte no disuelta en presencia de la disolución saturada». En los llamados coloides moleculares la solubilidad crece, por el contrario, con la proporción de sustancia no disuelta, hecho que fué establecido por OSTWALD y VON BUZAGH (8). Esta anomalía es fácilmente comprensible al suponer que las moléculas

UNIVERSIDAD DE MURCIA

disueltas poseen distintos tamaños y, por lo tanto, diferentes solubilidades (las menores, más solubles), ya que a cada tamaño de molécula corresponde un individuo químico distinto.

2.° Se obtiene el mismo valor de peso molecular (o de partícula) a partir de una sustancia y el mismo disolvente en condiciones distintas (pH, temperatura...) o en diferentes disolventes.

3.° Al transformar las citadas sustancias en otras distintas mediante un proceso químico de sustitución que no provoque demolición molecular (sustituciones, polímero-análogas), se obtienen en las sustancias resultantes valores para el peso molecular, así como para otras características físico-químicas, que corresponden con los de las no sustituídas; por ejemplo, en las transformaciones

almidón	⟶	triacetato
glucógeno	⟶	triacetato
alquil celulosas	⟶	acetil-alquil celulosas
celulosa	⟶	nitrocelulosa
polipreno	⟶	poliprano
poliindeno	⟶	exahidropoliindeno

En la Tabla I se dan algunos de los resultados obtenidos por STAUDINGER y HUSEMANN (9) en las dos primeras transformaciones, y en la Tabla II, por el primero (5) en la última.

TABLA I

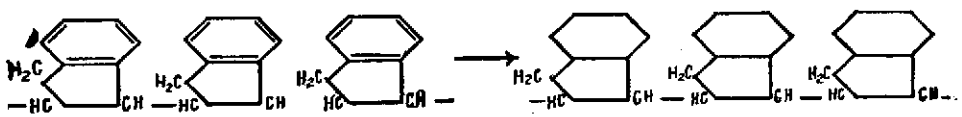
SUSTITUCIONES POLIMERO-ANÁLOGAS SOBRE ALMIDÓN Y GLUCÓGENO

SUSTANCIA	*Grado de polimerización (grupos C_6 por partícula)*		
	del polisacarido	*del triacetato*	*del polisacarido regenerado*
Almidón.	185	190	185
»	560	540	570
»	940	960	870
Glucógeno.	1.750	1.700	1.750

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA II

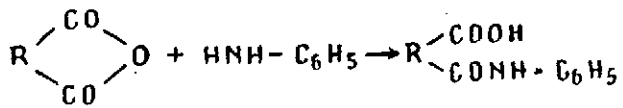
HIDROGENACIÓN DEL POLIINDENO SOBRE Ni A 270° SEGÚN



POLIINDENO		POLIINDANO	
Pm. crioscópico	*t. descompos.*	*Pm. crioscópico*	*t. descompos.*
3.900	240°	4.000	260°
6.200	270°	5.600	260°
3.400	245°	3.500	240°
2.200	215°	2.500	230°

En la proteína del virus del mosaico del tabaco, una de las mayores partículas dispersas actualmente caracterizadas, han demostrado SCHRAUM y MÜLLER (10) la naturaleza macromolecular por acetilación mediante cetena; ni el peso molecular ni su actividad fisiológica se alteran por esta reacción.

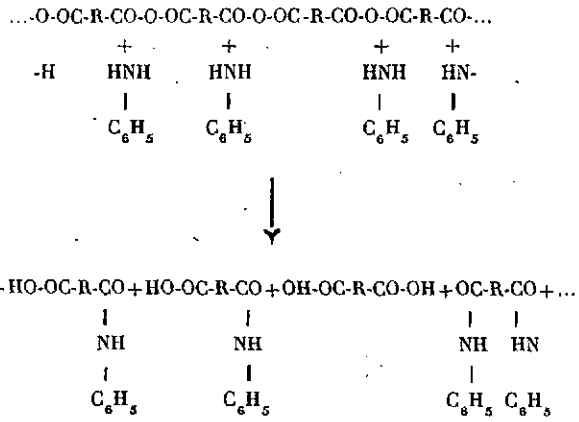
4.° Químicamente. Un ejemplo de la aplicación de una simple reacción química en este aspecto nos lo proporciona CAROTHERS al hacer reaccionar los polianhídridos de ácidos dicarboxílicos con anilina. Mientras que un anhídrido monómero daría únicamente moléculas de monoanilida,



los polianhídridos de CAROTHERS dan una mezcla de monoanilida, dianilida y ácido dicarboxílico en la proporción molar 2 : 1 : 1, hecho no explicable con una partícula constituída a partir de determinado número

UNIVERSIDAD DE MURCIA

de moléculas de monoanhídrido ligadas por valencias secundarias, es decir, conservando su estructura inicial, mientras que un polianhídrido lineal podrá dar, según el mecanismo formulado a continuación, aquellos tres tipos de productos.



Determinación del peso molecular

La utilización de los métodos válidos en la determinación del peso molecular en sustancias de moléculas sencillas sobre sus disoluciones verdaderas, encuentran al ser aplicados a las coloidales, tanto micelares como moleculares, las dos dificultades siguientes:

1.ª La heterogeneidad.
2.ª El elevado valor del peso de molécula o partícula.

Así, sólo se han encontrado partículas únicas (del mismo tamaño) en disoluciones de xilano, dentro del grupo de los hologlucósidos y en las proteínas de los líquidos orgánicos (11), particularmente comprobada en las que intervienen en procesos respiratorios (hemocianina y hemoglobina, por ejemplo). En todos los demás casos resulta un valor medio, ya que al estar constituídas estas sustancias, o por la unión repetida de un grupo único, en los compuestos polimoleculares, como por ejemplo la celulosa (*),

$$—C_6H_{10}O_4—O—C_6H_{10}O_4—O—C_6H_{10}O_4—O—C_6H_{10}O_4—O—$$

(*) Hablar de polidispersidad en la celulosa tal vez sea algo aventurado, pues realmente aún no se ha llegado a investigar, sino tras procesos de separación o purificación, en los que hay que prever una alteración molecular que puede no ser idéntica en todas las moléculas iniciales

UNIVERSIDAD DE MURCIA

o de dos alternativas, en los compuestos heteropolímeros, como, por ejemplo, las poliamidas de diaminas y diácidos

$$—NH—OC—(CH_2)_x—CO—NH—(CH_2)_y—NH—$$

en un número dado de moléculas, las habrá de distintos grados de polimería.

El peso molecular medio sería el que habrían de tener todas las moléculas para que provasen sobre el parámetro que permite medirlo el mismo efecto que produce la mezcla.

El segundo inconveniente impide que se puedan utilizar los métodos crioscópicos directo o de RAST y ebulloscópicos directo y del punto de rocío de Mc. BAIN y S. SALMÓN, agravado por el hecho de que producen en la mayoría de los casos valores anormales (*). De los restantes métodos, útiles para las sustancias de molécula sencilla, sólo son aplicables los osmóticos propiamente dichos y el de diálisis.

Los primeros: directo o por destilación isoterma, ya estática o dinámica, tienen la ventaja decisiva frente a los crioscópicos y ebulloscópicos, de que una pequeña cantidad de impurezas constituídas por sustancias de molécula sencilla, por lo tanto, en disolución verdadera, no perturbarán los resultados, ya que al no ser detenidas por las membranas permeables utilizadas en la célula osmótica no influyen sobre la presión osmótica de la disolución coloidal. Precisamente se atribuyen a dichas impurezas los resultados anormalmente bajísimos que se obtienen crioscópica y ebulloscópicamente.

El método desarrollado por BRINTZINGER (13) de diálisis a través de una membrana, puede aplicarse tanto con partículas homo como polidispersas, pero tiene el inconveniente de que el valor de k de la igualdad empírica

$$\Lambda \cdot \sqrt{M} = k,$$

donde

$$\Lambda = \frac{\log. Co - \log. Ct}{t \cdot \log. e}$$

depende tanto de la naturaleza de la membrana como de la magnitud y tipo de las partículas difusibles.

Este inconveniente queda eliminado con el método de destilación isoterma de ULLMANN (14), pues en él actúa el mismo vapor del disolvente como membrana.

(*) Una recopilación muy completa de los resultados obtenidos con estos métodos, tanto en polisacáridos y sus derivados como con caucho y proteínas, se encuentra en la obra de ULLMANN (13).

UNIVERSIDAD DE MURCIA

También se han utilizado en algunos casos métodos químicos; ellos presentan los inconvenientes de que precisan el conocimiento previo de la forma de las moléculas y de que proporcionan únicamente valores límites mínimos. Por ejemplo: La determinación del cobre contenido en la hemocianina da un peso molecular de 24.000, mientras que el método de difusión produce el de 23×10^6; los resultados obtenidos por distintos caminos químicos en la celulosa son, en todos los casos, muy inferiores a los que proporcionan los métodos físicos. Así:

Bergmann y Machemer (15), determinando grupos terminales aldehido por oxidación mediante disolución alcalina de iodo, encuentran 70.000;

Schmidt (16), determinando el poder reductor, 16.200, y

Hawort y Machemer (17), metilando y determinando la proporción de tetrametilglucosa puesta en libertad en la hidrolisis, encuentran valores entre 20.000 y 40.000.

Pero, además, se conocen actualmente nuevos métodos aplicables a las macromoléculas en general. Ellos son:

El de ultrafiltración.—Se ha aplicado a la determinación del tamaño de los llamados virus filtrantes, pero sólo es útil bajo la hipótesis de forma esférica en las partículas consideradas. El peso de partícula viene dado por la fórmula

$$M = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot s. .N,$$

donde d representa el diámetro de la partícula, s su densidad y N el número de Loschmidt.

Algunos de los resultados obtenidos con este método—G. Bozza (19)—han sido:

Virus del mosaico del tabaco.	$5{,}5.10^6$ a 1.10^7
Virus de la peste de las gallinas. . . .	8.10^7 a $2{,}6.10^8$
Virus de la rabia	7.10^8
Virus de la fiebre amarilla.	$3{,}8.10^6$
Bacteriófago C_{16}	$4{,}5.10^7$ a $1{,}5.10^8$
Bacteriófago C_{13}	$1{,}8.10^5$ a $6{,}2.10^5$

A pesar del valor enormemente grande de estos números, no parecen exagerados, pues coinciden con los determinados por métodos especialísimos; por ejemplo, midiendo el diámetro de la molécula del bacteriófago del *bacilus colii* a partir de su distribución en capa monomolecular sobre la superficie de este organismo.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

El de la ultracentrífuga.—Este método, debido a THE SVEDBERG (19), venciendo innumerables dificultades técnicas, permite la obtención de resultados muy seguros, pero tiene el inconveniente de precisar aparatos muy costosos y de manejo delicadísimo, que naturalmente limitan una aplicación general. Se han llegado a utilizar aparatos con una aceleración centrífuga equivalente a casi 10^6 veces la de la gravedad, pero resisten poco tiempo sin romperse.

Dos sistemas se pueden seguir en la determinación: La medida de la velocidad de sedimentación o la del equilibrio. En ambos se observan fotométrica o refractométricamente las variaciones de concentración a lo largo de la célula o tubito que contiene la disolución; es decir, por la variación del coeficiente de absorción para una longitud de onda retenible por la sustancia a estudiar o del índice de refracción (deformación de una escala), respectivamente.

Por el primer método, medida de la velocidad de sedimentación, se deduce para el peso molecular o de partícula, la relación

$$M = \frac{R \cdot T \cdot s}{D\,(1 - V\,d)}$$

en la que:

D es la constante de difusión determinada previamente,
V el volumen específico parcial de la sustancia disuelta,
d la densidad de la disolución y
s la constante de sedimentación o valor que tomaría la velocidad de sedimentación en un campo centrífugo unidad.

Por el segundo, a partir del equilibrio de sedimentación, se deduce:

$$M = \frac{2\,RT \cdot \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - V \cdot d)\,w^2\,(x_2^2 - x_1^2)}$$

siendo:

c_2 y c_1 las concentraciones a las distancias x_2 y x_1, respectivamente, del eje de giro, y
w la velocidad angular de la centrífuga.

Las únicas precauciones que hay que tomar en este método son: utilizar concentraciones pequeñas para evitar perturbaciones entre las moléculas del soluto y la elección de un disolvente cuyas moléculas no solvaten a las del soluto.

El del microscopio electrónico.—Por este método se han podido observar y medir partículas, que si bien son de dimensiones pequeñísimas, por

UNIVERSIDAD DE MURCIA

ejemplo, en el virus del mosaico del tabaco, se encuentran por RUSKA dimensiones que corresponden a un diámetro de 15.10^{-7} cm. y longitud entre 150 y 300.10^{-7} cm. (luego la partícula no es esférica, como se supuso en la ultrafiltración, sino alargada), no llegan a abarcar más que a las partículas o moléculas dispersas coloidalmente de mayor tamaño. El límite actual de la visión electrónica está comprendido entre 10 y 5.10^{-7} centímetros (20).

Se han propuesto, por otro lado, métodos especiales limitados a casos determinados.

Así HESS y MESSMER (21) han determinado un valor óptimo para la relación estequiométrica celulosa-cobre, midiendo el poder rotatorio de la disolución de celulosa en reactivo Schweitzer, encuentran que vale un grupo C_6 por átomo de cobre, al mismo tiempo comprueban que la ley de acción de masas se cumple para el equilibrio

$$\text{celulosa} + \text{cobre} = \text{complejo}$$

tomando como molécula independiente el grupo $C_6H_{10}O_5$. A este resultado, que llevaría a una estructura anhidroglucosa para la celulosa, se han opuesto GILLAVRY y VALKO.

MARINESKO también ha querido determinar el peso molecular en sustancias con momento dipolar y carácter hidrófilo a partir de la función: Longitud de onda-constante dieléctrica; pero los resultados obtenidos son totalmente anormales, ya que dependen de las posibles asociaciones de dipolos moleculares, función a su vez de la concentración de la disolución entre otros factores.

Un nuevo método desarrollado en los tres últimos años es el de dispersión de las radiaciones infrarrojas. Se funda en el *efecto Plotnikow*, que consiste en la difusión de un haz cilíndrico luminoso cuando pasa a través de una sustancia sólida o en disolución (22), resultando por ello un haz cónico. El fenómeno ha sido estudiado especialmente por LEPESCHKIN (23) utilizando radiaciones rojas e infrarrojas y moléculas superiores (poliestirol, hemocianina, etc.), llegando a la conclusión de que los aumentos de superficie en los haces difundidos por el paso a través de disoluciones de distintas sustancias, aunque de la misma estructura molecular y en condiciones idénticas de disolvente y concentración, son directamente proporcionales a las raíces cúbicas de sus pesos moleculares.

Así, comparando hemocianina del *helix pomatia* con albúmina de huevo de peso molecular conocido, se deduce para aquélla un peso molecular igual a 5.900.000, muy próximo al determinado por THE SVEDBERG con su ultracentrífuga (5.080.000).

Este fenómeno es totalmente independiente del efecto Tyndall, pre-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

cisamente éste perturba los resultados de aquél cuando se presentan juntos.

También es aplicable el método a sustancias sencillas (24); así, en el caso de los alcoholes octílico y amílico, se obtiene una relación de superficies igual a 1,14, que coincide con la de las raíces cúbicas de sus pesos moleculares (1,13); pero cuando se comparan sustancias no homólogas, por ejemplo las parejas: ovoalbúmina-sacarosa, ácido cítrico-sacarosa, etc., se ha de utilizar para igualar las relaciones experimentales y teóricas un factor que parece depender de la presencia de determinados grupos o particularidades estructurales en las sustancias de que se trata.

La forma de las macromoléculas

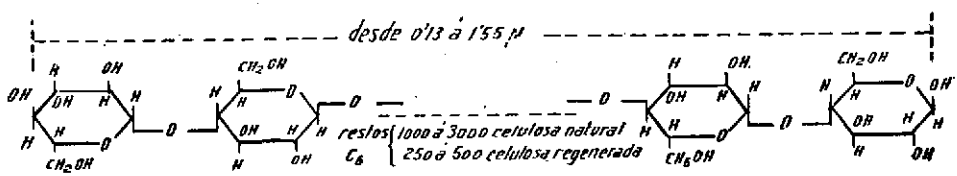
Del comportamiento de las disoluciones coloido-moleculares respecto de los métodos expuestos para medir el peso molecular de la sustancia dispersa, se deduce la existencia de dos tipos límites de moléculas sin solución de continuidad: las moléculas lineales o filiformes, en las que una dimensión predomina sobre las otras dos y las esféricas, con las tres dimensiones del mismo orden de magnitud.

Al primer tipo, coloides filiformes o lineales, pertenecen el caucho, la celulosa y sus derivados, la pectina y los polímeros sintéticos solubles.

Al segundo pertenecen el glucógeno y sus derivados y entre las proteínas, la ovoalbúmina y hemoglobina; a él pueden adscribirse, en principio, algunos polímeros de condensación y polimerización propiamente dichos, de naturaleza sintética, como los esteres de la glicerina y ácidos dibásicos y los poliestiroles que se han formado a partir de estirol impurificado por divinil-benceno; pero en estas sustancias se produce con facilidad el paso al estado monoagregado, en el que por estar todos los átomos que constituyen un trozo dado de sólido ligados por valencias principales, se ha de considerar que todo el trozo constituye a su vez una sola molécula. Naturalmente, en este último caso la sustancia no es capaz de pasar a disolución.

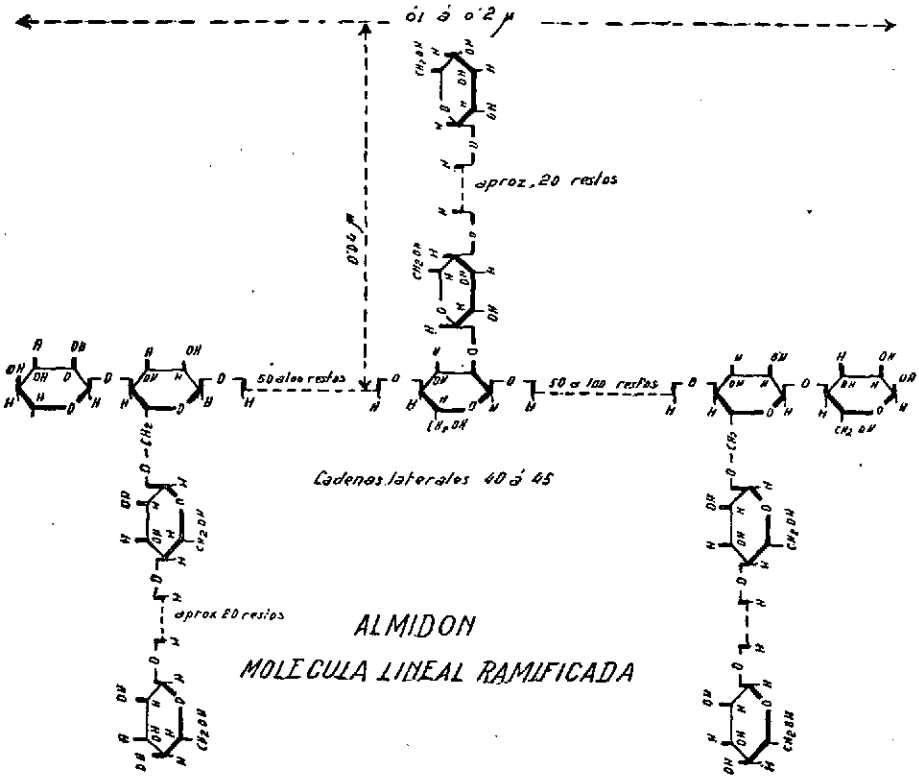
Un lugar intermedio ocupa el almidón: coloide lineal ramificado.

A continuación se esquematizan estructuras correspondientes a cada uno de los tres tipos.



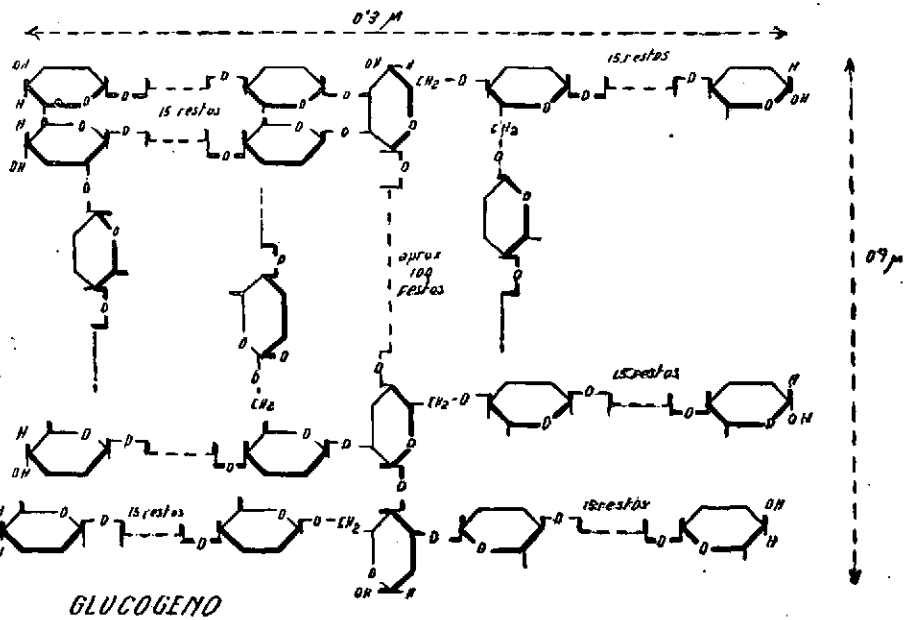
CELULOSA - MOLECULA LINEAL

UNIVERSIDAD DE MURCIA



ALMIDON

MOLECULA LINEAL RAMIFICADA



GLUCOGENO

MOLECULA ESFEROIDE

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Según su constitución, las sustancias de cada grupo pueden ser:

a) De carácter homopolar.
b) De carácter heteropolar.
c) De carácter homopolar, pero poseyendo grupos de carácter coordinativo, como OH y NH_2.

Los hechos experimentales que permiten diferenciar los diferentes tipos estructurales son:

1.° *La viscosidad.*—La magnitud que se toma en consideración en las medidas de viscosidad de las disoluciones coloidales es la llamada «viscosidad específica»: diferencia entre la viscosidad relativa de la disolución al disolvente puro y la unidad; es decir, el aumento de la viscosidad relativa por el hecho de la disolución:

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1$$

En los esferocoloides, la viscosidad específica es baja, aun para disoluciones relativamente concentradas (alrededor del 5 por 100); además, cumplen la ley de EINSTEIN (25):

$$\eta_r = 1 + K.\ \varphi$$

siendo:

φ la porción de volumen ocupada por la fase dispersa, y
K una constante, de valor 0,0025 aproximadamente para los distintos solutos.

Puesto que

$$\varphi = \frac{c}{s}$$

c, concentración, y
s, densidad del soluto,

se tendrá para la viscosidad específica:

$$\eta_{esp} = \frac{K\ c}{s} \qquad y \qquad K = \frac{\eta_{esp}\ S}{c}$$

es decir, la relación expresada en el segundo miembro de la última igualdad será constante e independiente de la concentración de la disolución (*). Estas condiciones se cumplen, entre otras, en las suspensiones de goma guta—BANCELIN (26)—, en el latex del caucho—STAUDINGER (27)—y en

(*) Una forma muy clara de enunciar la ley de EINSTEIN sería «Para distintos esferocoloides, cualquiera que sea el tamaño de la partícula disuelta, y para una concentración unidad, son inversamente proporcionales la viscosidad específica y la densidad de los solutos respectivos, valiendo la constante de proporcionalidad 0,0025».

UNIVERSIDAD DE MURCIA

algunos latex sintéticos (por ejemplo, del poliestirol)—VALKO (28)—; pero en otros casos, si bien se mantiene constante la citada relación dentro de un amplio dominio de concentraciones, no toma el valor 0,0025, sino otros que difieren más o menos del mismo, dependientes incluso de la naturaleza del disolvente. De entre las innumerables medidas de STAUDINGER sobre disoluciones de glucógeno y derivados, destacaremos las resumidas en la Tabla III (8):

TABLA III

MEDIDAS DE VISCOSIDAD SOBRE DISOLUCIONES DE GLUCÓGENO Y DERIVADOS EN DIFERENTES CONDICIONES DE MAGNITUD MOLECULAR Y CONCENTRACCIÓN DE DISOLUCIÓN

Sustancia	*Disolvente*	*Grado de polimerización*	*Conc. — gr/l.*	*K*
Glucógeno	Agua	1.750	10	0,013
»	»	410	10	0,013
»	Disol. $Cl_2Ca.N/10$	5.000	10	0,013
»	»	5.000	15	0,013
»	»	5.000	20	0,013
»	»	5.000	30	0,014
»	»	5.000	50	0,016
»	»	5.000	100	0,023
»	Formamida	5.000	10	0,014
»	»	410	10	0,013
Triacetato de glucógeno	Cloroformo	5.300	10	0,014
»	»	1.680	10	0,014
»	»	390	10	0,017
Xantogenato de glucógeno	Agua	2.250	10	0,0099
»	»	2.250	20	0,0098
»	»	2.250	30	0,0103
»	»	2.250	40	0,0108

El valor obtenido para *K*, varias veces superior al de EINSTEIN, se explica fácilmente por STAUDINGER, suponiendo la existencia de solvatación, cuya magnitud, y naturalmente la de *K*, depende de la naturaleza de soluto y disolvente.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

En los coloides lineales no se cumple la sencilla relación de EINSTEIN, sino, por el contrario, la viscosidad específica, ya muy alta para concentraciones muy pequeñas, depende extraordinariamente del grado de polimerización o magnitud de la molécula dispersa.

Para establecer la relación entre las dos magnitudes, STAUDINGER partió de moléculas «modelo», en las que, como en las supuestas macromoléculas lineales, se repite determinado grupo constitutivo (fundamental), pero que no llegan a alcanzar el enorme tamaño de aquéllas, permitiendo establecer el peso de la molécula por caminos idénticos a los utilizados en las de pequeño tamaño.

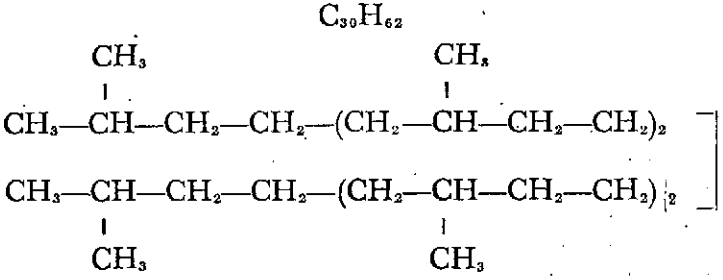
Entre las moléculas modelo utilizadas se encontraban:

Hidrocarburos saturados, como el pentatriacontano:

$$C_{35}H_{72} \qquad CH_3—(CH_2)_{33}—CH_3$$

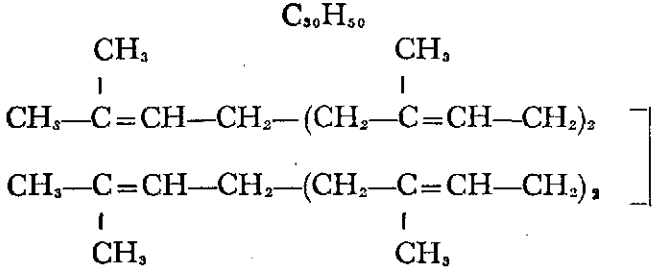
e hidroescualeno:

$C_{30}H_{62}$



Hidrocarburos poliénicos, como el escualeno:

$C_{30}H_{50}$



Animas, la diesteáril-metil-anima:

$$C_{37}H_{77}N \qquad CH_3—(CH_2)_{16}—CH_2—N(CH_3)—CH_2—(CH_2)_{16}—CH_3$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Acidos, como el palmítico (dimolecular):

$C_{32}H_{64}O_4$ $CH_3—(CH_2)_{14}—COOH.HOOC—(CH_2)_{14}—CH_3$

Anhídridos de ácido, el palmítico:

$C_{32}H_{62}O_3$ $CH_3—(CH_2)_{14}—CO.O.OC—(CH_2)_{14}—CH_3$

Esteres, dicetílico del ácido sebácico:

$C_{42}H_{82}O_4$

$CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2—O.OC—(CH_2)_8—CO.O.CH_2—(CH_2)_{14}—CH_3$

Y, finalmente, verdaderos polímeros-homólogos, pero de bajo grado de polimerización como los polioximetilenos:

$(CH_2O)_x$ $—O—CH_2—O—CH_2—$

y los esteres metílicos de los ácidos poli-oxi-undecanoicos:

$$HO—CH_2—(CH_2)_9—CO.[OCH_2—(CH_2)_9—CO]_x —O.CH_2—(CH_2)_9—CO.OCH_3$$

determinando en estos últimos el peso molecular física y químicamente (crioscopía y grupos finales, respectivamente).

Del gran número de resultados obtenidos con estas sustancias modelos, dedujo STAUDINGER la sencilla relación:

$$\frac{\eta \text{ esp.}}{C_{g\ m}} = K_m\ M$$

en la que:

$c_{g.m}$ representa la concentración en moléculas-eslabón gramos por litro, y

M, el peso molecular;

dividiendo por el peso de la molécula-eslabón, resulta:

$$\frac{\eta \text{ esp.}}{C} = K_m.\ P$$

donde:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

c es la concentración en gramos/litro, y

P el grado de polimerización o número de eslabones contenidos en la molécula.

A la relación anterior la llama STAUDINGER número de viscosidad y número correcto a su producto por el peso específico de la sustancia disuelta.

KRAEMER y LAMSING (29) llaman viscosidad propia (η) al límite a que tiende la relación

$$\frac{\eta \text{ esp}}{c}$$

para $c \longrightarrow O$, referida la concentración a gramos por 100 gr. de disolución; es igual, por lo tanto, al número de viscosidad de STAUDINGER multiplicado por $10.\delta$ (δ, densidad de la disolución). Y HUGGINS (30) llama viscosidad intrínseca a la misma magnitud, pero propone una nueva constante, *Ki*, deducida de la fórmula:

$$P = Ki.(\eta), \text{ equivalente a } \frac{1}{10.K_m.\delta}$$

Multiplicando en la anterior fórmula de STAUDINGER P por el número de átomos-eslabón que forman cada molécula-eslabón y dividiendo Km por el mismo número, resulta:

$$\frac{\eta \text{ esp}}{c} = K_{eq} . n$$

donde n representa el número total de átomos que constituyen la cadena de la macromolécula (C, O, N...).

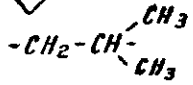
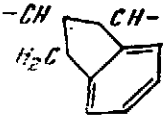
Las dos últimas relaciones son, por lo tanto, independientes para una misma serie polímero-homóloga del espesor de la molécula.

Los últimos valores de STAUDINGER para Km, recopilados por DREHER, son (31):

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA IV

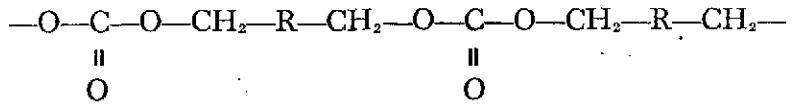
VALORES DE Km

Sustancia	*Grupo fundamental*	*Disolvente*	*Km.10⁴*
Hidrocarburo parafínico . . .	—CH_2—	Cl_4C	1,06
Poliprenos	—CH_2—CH=$\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}$—$CH_2$—	Tolueno	1,4
Polibutandienos	—CH_2—CH=CH—CH_2—	»	1,4
Polipranos	—CH_2—CH_2—$\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}$H—$CH_2$—	»	1,4
Poliestiroles.		»	1,2
Poliisobutilenos		»	1,7
Poliindenos.		»	1,8
Polioximetilenos	—O—CH_2—	CCl_3H	0,8
Polioxietilenos	—O—CH_2—CH_2—	Benceno	0,83
Poliésteres		»	0,93
Derivados polivinílicos y poliacrílicos	.....	Acetona Ac. acetico	1,2
Celulosa.	—O—$C_6H_{10}O_4$—	Schweitzer	5 (*)
Triacetocelulosa	—O—$C_{12}H_{16}O_7$—	CCl_3H	5,3
Trinitrocelulosa	—O—$C_6H_7O_{11}N_3$—	Acetona	11

(*) KRAEMER (32) propone el valor $3,85.10^{-4}$ (un 25 por 100 más bajo), correspondiente al de 260 para la constante *Ki*.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

El valor de la constante vendrá influenciado por distintos factores, unos que dependerán de las macromoléculas propiamente dichas, aisladamente (acciones intramoleculares u ovillamientos) o entre dos o más (acciones intermoleculares o asociaciones), otros de la relación entre el disolvente y el soluto (solvataciones). Así, en la serie de los poliesteres del ácido carbónico y *w*-glicoles



disminuye K^m al crecer la longitud de la cadena hidrocarbonada (R) del glicol y simultáneamente aumenta la solubilidad en los disolventes orgánicos; ambos hechos son la consecuencia de la disminución relativa y aumento de distancias entre los grupos $C=O$ de fuerte carácter coordinativo (SCHEELE) (33).

Naturalmente, el camino seguido para el establecimiento de la relación de STAUDINGER es inseguro, pues está ligado a una extrapolación. Una orientación más correcta sería comparar los valores determinados para el peso molecular a partir de la viscosidad con los de otros métodos, pero precisamente en moléculas superiores del mismo orden de magnitud a las que STAUDINGER aplica su ley.

La comparación con medidas osmóticas sobre sustancias filiformes, aun monodispersas, tiene el inconveniente de que, como después veremos, varía más rápidamente la presión osmótica que la primera potencia de la concentración, y por ello se han de utilizar concentraciones muy pequeñas y aun extrapolar la relación π/c a concentración O, con lo cual resultan valores muy pequeños para π y por ello poco seguros. Pero aún resulta menos correcta la comparación cuando se trata de sustancias heterogéneas, pues entonces el valor obtenido para M no representa la misma magnitud media que el deducido de la viscosidad.

Así, según KLAEMER y LAUSING (34), el valor deducido para M a partir de medidas de presión osmótica representa el peso medio de partícula calculable partiendo de los números que de capa tipo existen en un número total dado, y el obtenido de medidas viscosimétricas representa el peso medio de partícula calculable a partir de las que de cada magnitud contiene un peso dado de sustancia.

El primero, *Mn* (media de números), vendrá definido por la relación:

$$Mn = \frac{\Sigma\, ni\ Mi}{\Sigma\, ni} = \frac{\Sigma\, Ci}{\Sigma \frac{Ci}{Mi}}$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

y el segundo, *Mp* (media de pesos), por:

$$Mp = \frac{\Sigma\ Ci\ Mi}{\Sigma\ Ci} = \frac{\Sigma\ ni\ Mi^2}{\Sigma\ ni\ Mi}$$

puesto que

$$Ci = ni\ Mi$$

Naturalmente, para una mezcla dada no serán iguales ambos números medios, sino *Mp* resultará siempre mayor que *Mn;* por ejemplo, en el caso sencillo de una mezcla de igual número de partículas de pesos 30.000 y 70.000:

$$Mn = \frac{30.000 \times 0{,}5 + 70.000 \times 0{,}5}{1} = 50.000$$

y

$$Mp = \frac{30.000^2 \times 0{,}5 + 70.000^2 \times 0{,}5}{30.000 \times 0{,}5 + 70.000 \times 0{,}5} = 58.000$$

y si en la mezcla hubiesen pesos iguales de moléculas de peso molecular 30.000 y 70.000:

$$Mn = \frac{1}{\frac{0{,}5}{30.000} + \frac{0{,}5}{70.000}} = 41.000$$

y

$$Mp = \frac{0{,}5 \times 30.000 + 0{,}5 \times 70.000}{1} = 50.000$$

Por ello, habrá que buscar otro método que dé la misma magnitud media que el viscosimétrico. MOSIMANN (11) utiliza la ultracentrífuga y determina *Mp* en distintas muestras de nitrocelulosa sometidas a un frac-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

cionamiento más o menos pronunciado; los resultados dependen de la concentración, por bajo de determinada concentración límite, alrededor del 0,7 por 100, pueden considerarse prácticamente independientes de la misma. Comparando los valores obtenidos para *Mp* con los deducidos a partir de la ley de STAUDINGER, no resulta estrecha concordancia entre ambos, la función

$$\frac{\eta \text{ esp}}{c} = f(Mp)$$

no es lineal, sino que *Km* varía en sentido inverso a los valores de *Mp*, hecho que la misma escuela de STAUDINGER ha puesto de manifiesto más de una vez; pero de todas formas, no puede negarse el importante valor práctico de la fórmula viscosimétrica, la que, por otra parte, ha sido deducida teóricamente por caminos hidrodinámicos, entre otros, por HERMANS P. H. y J. J. y VERMAAS (35), admitiendo la existencia en las disoluciones de moléculas lineales, no de moléculas rectas (realmente en zigzag), sino de ovillos moleculares que están deformándose y reorganizándose constantemente, de tal modo, que estadísticamente se les puede atribuir una o unas estructuras determinadas.

En el cálculo, relativamente sencillo, desarrollado por HERMANS J. J. (36), se considera la viscosidad específica igual al producto de las magnitudes «módulo de impulso» y «tiempo de relajación». La primera depende de los ovillamientos y desovillamientos constantes y sucesivos que experimentan los trozos rectos que constituyen cada molécula filiforme ovillada y el segundo representa el tiempo que precisa cada molécula para restablecer la formación inicial (más probable). Se llega, finalmente, a la expresión

$$\frac{\eta \text{ esp}}{C \text{ grs.}} = \frac{4s^3}{\nu^2} \cdot \frac{l^3}{Mf} \cdot 10^{20} \cdot M$$

en la que las nuevas magnitudes l, ν, s y Mf representan:

l, longitud del eslabón fundamental.

Mf, su peso.

s, la relación entre la longitud media de los trozos rectos del ovillo y la del eslabón fundamental.

ν, número medio de eslabones fundamentales que constituyen cada trozo recto del ovillo.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

ν, es, naturalmente, superior a s.

Comparando aquella expresión con la fórmula de STAUDINGER, se deduce para la constante Km el valor:

$$Km = \frac{4s^3}{\nu^2} \cdot \frac{l^3}{Mf_o} \cdot 10^{20}$$

que no depende del disolvente, al menos mientras tampoco lo hagan s y ν.

De los valores de STAUDINGER para Km se deducen los de s en el supuesto de una relación ν/s aproximadamente igual a 1,5. Resultan para s valores que coinciden con los obtenidos por medidas de doble refracción o anisotropía óptica en disoluciones de las mismas sustancias.

De la no constancia de Km al variar la concentración, puede deducirse, en principio, cualitativamente, la existencia de un mayor ovillamiento, tanto en lo que se refiere a un acortamiento de los trozos rectos de la molécula como a la estabilidad de los nudos o puntos de entrecruzamiento o contactos inter o intramoleculares (37).

Sobre el valor de las investigaciones y teorías de STAUDINGER en el campo de las sustancias macromoleculares, tenemos una indicación en el cambio de posición que se observa por parte de MEYER; éste, si bien continúa combatiendo la obra de aquél, se limita en la actualidad a su ley viscosimétrica, no entrando a discutir sobre la existencia de moléculas gigantes e independientes en la disolución (38).

También W. OSTWATD, el padre de química coloidal, en un trabajo póstumo (39), en el que, como MEYER, discute la fórmula viscosimétrica a base de los mismos resultados de STAUDINGER y su escuela, llegando a conclusiones que no coinciden con la simple relación lineal, pero que sí permiten considerarla como una primera aproximación al comportamiento real de la función número de viscosidad-grado de polimerización, admite implícitamente la existencia de la macromolécula como entidad independiente en los mismos casos propuestos por STAUDINGER.

Independientemente de las consideraciones anteriores, el mismo STAUDINGER considera que su relación es una expresión límite que sólo se cumple en disoluciones muy diluídas (soluciones sol); a partir de ciertas concentraciones límites, aumenta la relación

$$\frac{\eta_{esp.}}{c}$$

con la concentración. Este hecho, según él, está determinado por el campo creado por las moléculas alargadas, que se perturbarán entre sí cuando

UNIVERSIDAD DE MURCIA

el volumen de la disolución sea inferior a la suma del ocupado por los cilindros engendrados al girar libremente las moléculas alrededor de su diámetro o mínima dimensión; volumen que para cada una valdrá:

$$\left(\frac{l}{2}\right)^2 . \pi . d$$

es decir, la concentración límite de las disoluciones sol es proporcional al cuadrado de la longitud de la molécula.

También aparecen anomalías dependientes de la velocidad de caída, por lo que no se cumple la ley de Hagen-Pouiselle.

Para evitar una y otra perturbación, se modifica la fórmula en el sentido

$$\lim_{\substack{c \longrightarrow 0 \\ \text{velocidad} \longrightarrow 0}} \frac{\eta esp}{c} = \text{Keq} . \eta$$

límite determinable por extrapolación gráfica.

Gee (40) propone la ecuación

$$\frac{\eta esp}{c} = a + (A . a)^2 . c$$

para la relación entre viscosidad y concentración; en ella *a* representa la expresión límite anterior y *A* una constante característica de todas las sustancias del mismo tipo; así, en las nitrocelulosas es independiente, tanto del peso molecular como del contenido en nitrógeno.

Otras fórmulas viscosimétricas propuestas son:

Por Fikentscher y Mark (41):

$$\eta r = 1 + d . \frac{G . K' . M^2}{v}$$

G, peso de sustancia disuelta.
v, volumen total de la disolución.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Por DOBRY (42):

$$R_o = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o \cdot C}$$

elimina la influencia de la concentración.

BERL y colaboradores (43):

$$\eta_r = 10^{Kc \cdot c}$$

de donde

$$K_c = \frac{\log \cdot \eta_r}{c}$$

Esta se puede aplicar a concentraciones superiores que la de STAUDINGER; *Kc* es característica de cada término de la serie homóloga, se la llama constante molecular de viscosidad y concentración y está relacionada con el peso molecular por:

$$M = K_{cm} \cdot K_c = \frac{\log \cdot \eta_r}{C} \cdot K_{cm}$$

donde *Kcm*, constante de concentración, sólo depende de la naturaleza de la serie polímero-homóloga de que se trate; vale, por ejemplo:

poliestiroles y poliprenos.	10^4
acetocelulosa	5.10^3

BREDEE y DE BOOYS (44):

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{esp}}{c} = 2{,}5\, v_o$$

donde:

c representa concentración en volumen, y

v_o, el producto $Km \cdot P$ de la ecuación de STAUDINGER; BREDEE le llama «voluminosidad».

Finalmente, el mismo STAUDINGER (45), al deducir de su enorme ba-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

gaje experimental que el aumento de la viscosidad con la concentración es, a su vez, función de la longitud de la molécula, propone la expresión:

$$\frac{\eta esp}{Cg \cdot m} = Km \cdot M \cdot c^{2'303 \cdot Ki \cdot Cg \cdot m}$$

y como

$$Km \cdot M = \lim_{c \longrightarrow 0} \left[\frac{\eta esp}{Cg \cdot m} \right]$$

sustituyendo y tomando logaritmos:

$$\log \frac{\eta esp}{Cg \cdot m} = \log. \lim_{c \to 0} \left[\frac{\eta esp}{Cg \cdot m} \right] + Cg \cdot m \cdot Ki$$

en la cual *Ki* representa el coeficiente angular de la recta correspondiente a la función lineal

$$\log \frac{\eta esp}{Cg \cdot m} = f\,(Cg \cdot m)$$

Otra diferencia provocada en el comportamiento viscosimétrico se manifiesta en los coloides de naturaleza heteropolar. En los esféricos, la viscosidad no cambia por adición de electrolitos, mientras que en los lineales se modifica sensiblemente, pues los iones rompen los enjambres que en aquéllos existen, permitiendo que sus disoluciones se comporten como las sol de los coloides lineales homopolares. Por ello, se puede determinar el peso molecular de la celulosa en disolución cuproamoniacal a partir de la fórmula de STAUDINGER.

El carácter heteropolar de las proteínas ha perturbado, asimismo, la aplicación del criterio viscosimétrico a la determinación de la forma de la macromolécula. Sin embargo, POLSON (40) ha avanzado en la resolución del problema. Para ello, calcula a partir de medidas con la ultracentrífuga, valores que le permiten establecer la relación entre los ejes de las moléculas de algunas proteínas supuestas elipsoides y determina después la viscosidad, encontrando que ésta crece proporcionalmente al cuadrado de la relación axial. De todas formas, aún es demasiado limitado el dominio investigado para poder establecer una generalización de este hecho.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

En las materias pécticas se ha determinado por HEINGLEIN (47) una estructura macromolecular filiforme (ácido poligaclaturónico) análoga a la de la celulosa, precisamente estudiando el comportamiento viscosimétrico de los ésteres nítricos de la misma.

En las sustancias intermedias, lineales-ramificadas, se tienen valores para la constante *Km*, de ocho a diez veces inferiores a los de las lineales no ramificadas. Así, en el caso del almidón y comparativamente con la celulosa, resulta, según STAUDINGER:

TABLA V

Derivado del polisacárido	*Disolvente*	*Km . 10⁴-celulosa*	*Km . 10⁴-almidón*
Polisacárido.	Schweitzer	5,0	——
	Formamida	——	0,63
Triacetato.	CCl_3H	5,3	1,02
Nitrato (12,4 %-N) . .	Acetona	10 a 11	0,68
Metil (25 % de OCH_3).	Agua	10 a 11	0,72 a 1,07

y en las proteínas se encuentran para la relación $\frac{\eta esp}{c}$ valores tanto más altos y distantes del producto de EINSTEIN *0,0025 . s* cuanto más alargada es la molécula (48); así, HUSEMANN da los siguientes:

Ovoalbúmina	0,0030
Hemoglobina	0,0033
Pseudoglobulina	0,0068
Seroalbúmina	0,0105
Gelatina	0,0320

Ultimamente se ha localizado por la escuela de STAUDINGER un grupo de polímeros sintéticos, en los que el grupo fundamental contiene dos átomos de carbono, que desde el punto de vista viscosimétrico se comportan anormalmente. Lo constituyen, entre otras sustancias:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

los polioximetilenos:

$$—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—$$

los esteres polimeta-acrílicos:

$$—CH_2—\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}—$$

y los cloruros de polivinilos:

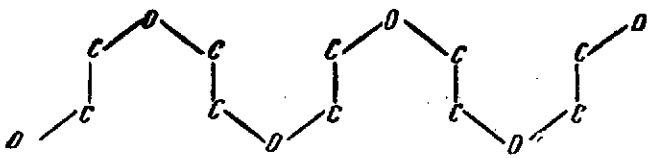
$$—CH_2—CHCl—CH_2—CHCl—$$

En ellos se ha de modificar la fórmula de STAUDINGER introduciendo un nuevo parámetro, x (49), en la forma

$$\eta_{esp} = Km \cdot P + x$$

y siendo los valores de Km inferiores a los calculados para molécula lineal, así en los polioxietilenos vale $0{,}57.10^{-4}$ en lugar del valor esperado, alrededor de $3.0{,}95.10^{-4}$.

Todos estos hechos llevan a STAUDINGER y LOHMANN a establecer un nuevo tipo de estructura no ramificada, pero de configuración meandriforme:



suposición que ha sido comprobada posteriormente por SAUTER (50) por interferometría sobre la sustancia cristalizada. De la presencia del parámetro x deducen que los primeros eslabones de la molécula poseen estructura lineal.

2.° *El comportamiento osmótico.*—En los esferocoloides, la fórmula

$$M = \frac{R \cdot T \cdot c}{\pi}$$

se cumple dentro de un amplio intervalo de concentraciones.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

En los coloides lineales se producen, por el contrario, desviaciones; por ello, se ha de sustituir en la fórmula anterior la relación π/c por su límite para $c \longrightarrow O$. También se puede modificar en la forma:

$$\pi = \frac{R \cdot T \cdot c}{M\,(1\text{-}b)} = \frac{R \cdot T \cdot c}{M\,(1\text{-}c \cdot s)}$$

donde:

b representa el covolumen o volumen propio de la parte disuelta, y
s su densidad.

Pero s no es constante, sino que depende de π por la relación

$$\pi = k \cdot s^{-\nu}$$

siendo k y ν constantes independientes de π, cuyos valores se determinan en moléculas sencillas de la serie polímera de que se trate.

3.° *Por medio de la ultracentrífuga.*—A partir de la relación f/f_o, en la que f representa el coeficiente de frotamiento determinado experimentalmente partiendo de los valores de peso molecular M deducidos con la ultracentrífuga

$$f = \frac{M\,(1\text{-}V \cdot d)}{s}$$

y f_o el coeficiente de frotamiento calculado viscosimétricamente a partir de la fórmula de STOKES:

$$f_o = 6 \cdot \pi \eta \cdot N \left(\frac{3 \cdot M \cdot v}{4 \cdot \pi \cdot N}\right)^{1/3}$$

siendo v el volumen específico de la disolución.

Dicha relación vale en los coloides esféricos la unidad; en los lineales se separa tanto más de ella cuanto menos ramificada es la molécula. Así, mientras que en la metilcelulosa vale 4,5, en un poliestirol ramificado sólo 2. HUSEMANN (48) da los siguientes valores para algunas proteínas:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VI

Proteínas	f/f_0	*long./espesor*
Ovoalbúmina.	1,01	1
Pepsina	0,95	1
Insulina	0,99	1
Hemoglobina	1,01	1
Seroalbúmina.		3
Seroglobulina.		5,5
Zeína	2,1	2,3

4.° *Opticamente.*—Al pasar un rayo de luz a través de una disolución de un coloide lineal en movimiento a lo largo de un tubo se produce doble refracción; los índices de refracción determinados en la dirección del movimiento y perpendicularmente a ella son distintos.

Este fenómeno no se presenta en las disoluciones de los esferocoloides. Realmente, sólo nos puede dar un criterio cualitativo sobre la forma de la macromolécula.

5.° *Por el comportamiento en el proceso de disolución.*—Los esferocoloides se disuelven sin hincharse, mientras que los lineales pasan por un estado gel intermedio entre sustancia sólida y disolución. Ello es debido al acoplamiento de las moléculas del disolvente entre y sobre las de la sustancia a disolver.

La presencia de puentes entre las moléculas alargadas, por ejemplo de divinilbenceno en los poliestiroles, de oxígeno en el caucho o de S—S, salinos o determinados por enlaces coordinativos o fuerzas de VAN DER WAALS entre grupos metilos u OH en las proteínas, impiden el hinchamiento y disolución posterior.

6.° *Químicamente.*—La no coincidencia del resultado obtenido al determinar el peso molecular a partir de los grupos terminales existentes en la sustancia, con el deducido por los métodos físicos antes citados, hará prever una estructura ramificada.

Así, en el glucógeno se encuentran de 12 a 18 grupos C_n por grupo terminal (que produce en la metilación completa y desdoblamiento hidrolítico posterior tetrametilglucosa) y en el almidón por cada 50.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Clasificación de los coloides lineales

En los coloides lineales, el hecho de que sus propiedades dependan del tamaño de la macromolécula, no sólo en disolución, sino también en estado sólido, obliga a establecer tres grupos (Staudinger):

Hemicoloides.—Moléculas de longitud comprendida entre 25 y 250 Å, que contienen menos de 500 átomos en la cadena y poseen un peso molecular inferior a 10^4.

Son pulverulentos, no se hinchan en presencia de los disolventes, sino que, por el contrario, pasan directamente al estado de sol. A partir de ellos se pueden obtener disoluciones muy concentradas, hasta al 20 %. Se utilizan para preparar barnices y lacas, por ejemplo de nitrocelulosas de baja viscosidad (degradadas). Entre las sustancias naturales pertenecen a este grupo las polifructosanas, xilanas y mananas.

Mesocoloides.—Sus moléculas contienen más de 200 y menos de 2.000 átomos y poseen longitudes entre 250 y 500 Å.

Constituyen la región eutécnica. Son, a consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas y de la facilidad con que se preparan sus disoluciones, los más útiles técnicamente; por ejemplo, en la preparación de fibras total o parcialmente artificiales.

Eucoloides.—Moléculas superiores a las del grupo anterior.

A este grupo pertenecen la mayoría de las celulosas naturales, el caucho y los poliestiroles, así como los otros polímeros lineales sintéticos. La nitrocelulosa más larga encontrada posee un grado de polimerización de 5.000 y 2.500 Å de longitud.

Estos coloides hinchan en presencia de los disolventes, y con ellos no se pueden obtener disoluciones lo suficientemente concentradas para permitir un trabajo cómodo; ya a concentraciones entre el 0,1 y el 1 % resultan extraordinariamente viscosas y al 10 % constituyen verdaderos geles sólidos.

Polimolecularidad

Dos problemas de interés desde diversos puntos de vista, tanto técnicos como teóricos, plantea la heterogeneidad o polimolecularidad de las disoluciones de las sustancias polímero-homólogas; son: la determinación directa del grado de polidispersidad y la posibilidad de desdoblar-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

las o fraccionarlas en productos más homogéneos y, en el caso límite, llegar a obtener disoluciones con moléculas idénticas o de un solo tipo.

El primero se ha intentado resolver por MOSSIMANN (11), comparando los valores obtenidos para *Mp* (media de pesos) (pág. 69) con la ultracentrífuga, con los deducidos osmóticamente para *Mn* (media de números) en la investigación anteriormente citada. Desde un punto de vista cualitativo se debería tener una idea sobre la polidispersidad a partir de la relación entre ambos valores, que sería tanto más diferente de la unidad cuanto menos homogénea fuese la sustancia; pero al comparar una nitrocelulosa no fraccionada con tres fracciones de la misma obtenidas por precipitaciones sucesivas, dieron los siguientes valores:

TABLA VII

Muestra	*Mp*	*Mn*
N. C. no fraccionada.	20.700	13.800
Fracción 1.ª	10.000	9.600
Fracción 2.ª	18.300	10.000
Fracción 3.ª	29.700	23.300

los cuales sólo son próximos para la fracción de peso molecular medio inferior, pero en los otros casos indican una distribución de partículas tan compleja como en la sustancia inicial.

Cuantitativamente, se ha intentado por LAUSING y KRAEMER la resolución del mismo problema, pero para ello han de hacer hipótesis previas sobre la forma de la función de distribución (por ejemplo, un solo máximo), que pueden o no cumplirse realmente.

Respecto del segundo problema, ha dado SCHULZ una relación sencilla entre el peso molecular o grado de polimerización de una sustancia y su precipitabilidad por adición de un líquido precipitante a una disolución de la misma; es:

$$\gamma = \alpha + \frac{\beta}{P}$$

donde

γ representa la concentración del precipitante, y

UNIVERSIDAD DE MURCIA

α y β constantes, dependientes sólo de la temperatura, para cada serie polímero-homóloga.

Puede utilizarse como un medio de medir pesos moleculares parciales, pero sobre todo de fraccionamiento; con este objeto se ha utilizado sobre nitrocelulosa y poliestiroles; de una muestra de este último grado de polimerización medio 460 se han obtenido diez fracciones, cuyos pesos moleculares varían entre 5.300 y 157.000, correspondientes a grados de polimerización entre 48 y 1.510.

DUCLAUX y BARBIERE también iniciaron (51) investigaciones sobre nitrocelulosa por el camino de la precipitación fraccionada, utilizando como magnitudes de control: la viscosidad, la presión osmótica y los diagramas de difracción con rayos X.

Pero el mejor método parece ser el iniciado por H. MARK y SAITO (52): la utilización del análisis cromatográfico. Han conseguido desdoblar una acetil-celulosa disuelta en acetona por adsorción a través de carbón de sangre, el cual se encontraba en la columna dispuesto en tres capas separadas por otras de lana de vidrio y asbesto y, finalmente, eluyendo con dïoxano. Los resultados obtenidos están resumidos en la tabla siguiente:

TABLA VIII

Sustancia	*Viscosidad específica*	*Proporción en la muestra inicial*
Acetil-celulosa inicial	0,090	——
Idem retenida 1.ª capa.	0,049	33 %
Idem retenida 2.ª capa.	0,065	35 %
Idem retenida 3.ª capa.	0,067	25 %
Idem no adsorbida	0,097	7 %

Anormalmente, se produce el fraccionamiento al revés de lo esperado, es decir, las moléculas más pequeñas son las primeramente adsorbidas.

LA MACROMOLÉCULA EN ESTADO SÓLIDO

La determinación de la estructura molecular de estas sustancias en estado sólido, lo que llamamos su estructura primaria, se consigue mediante difracción con rayos X. La interpretación de los resultados sólo

UNIVERSIDAD DE MURCIA

es posible con ayuda de los obtenidos sobre las disoluciones con los métodos anteriormente descritos. Pero ellos no permiten establecer las propiedades de las moléculas consideradas individualmente, por ejemplo sus longitudes, sino únicamente la estructura elemental, es decir, la naturaleza del grupo que, repitiéndose periódicamente, construye la macromolécula.

En el caso de la celulosa, ha calculado HERMANS (53) la configuración de una molécula a partir de puras consideraciones espaciales y con la ayuda de las distancias atómicas, ángulos de valencia y radios de actividad de los átomos, obteniendo resultados que sólo se diferencian de los encontrados anteriormente por MEYER y MARK (54) y ANDRESS (55) en pequeños detalles, como: posiciones relativas no paralelas de los anillos sucesivos de glucosa, posibilidad de rotación no impedida estéricamente alrededor del puente oxígeno-glucosídico de hasta 270° y de que los anillos gluco-piranosa pasen venciendo un débil impedimento energético de la forma «sillón» a la «bañera», análogamente al cicloexano. Estas hipótesis conducen, a su vez, a la suposición de una relativa facilidad para el paso de una configuración molecular recta a la ovillada o más o menos angulada.

MEYER, anteriormente, había propuesto para la celulosa una estructura constituída por un ciclo de restos glucosa, estirado de forma a quedar filiforme. Así se explicaría la observación de HESS de que en la celulosa separada de la planta con muchas precauciones no se encuentre OH libre en posición 4 (imposibilidad de obtención de tetrametilglucosa) (56). Claro es que este hecho puede también ser explicado sin necesidad de recurrir a la hipótesis de MEYER por la enorme magnitud de la molécula de celulosa nativa, que determinaría la formación de pequeñísimos vestigios de tetrametilglucosa.

Respecto de otras sustancias macromoleculares, nos limitaremos a citar los trabajos de ASTBURY (57) sobre la estructura de algunas proteínas sencillas, como la fibroína y queratina.

LA FORMA DE LA MACROMOLÉCULA Y SU DESTINO BIOLÓGICO

La forma de las macromoléculas en las sustancias naturales está íntimamente ligada con el destino biológico de las mismas. Así, dentro del grupo de los polisacáridos, nos encontramos:

Moléculas lineales como la celulosa; éstas constituyen sustancias de sostén y armazón, insolubles en los disolventes que se pudiesen encontrar en el organismo vegetal, consecuencia de la pequeña superficie en contacto con los presuntos disolventes; poseen su mayor resistencia en

UNIVERSIDAD DE MURCIA

la dirección de la fibra, en la que predominan las valencias principales, mientras que perpendicularmente a aquélla es poco resistente, ya que entre molécula y molécula existen exclusivamente acciones menos intensas, que estudiaremos posteriormente; finalmente, la existencia de pocos extremos libres en cada molécula determina una gran resistencia a los agentes hidrolíticos.

En los coloides esféricos, como el glucógeno, la presencia de gran número de grupos finales determina una mayor facilidad de disolución e hidrólisis, con puesta en libertad de moléculas de glucosa a medida que el organismo las va necesitando. Constituye, por ello, el glucógeno un excelente material de reserva.

En el almidón, de forma intermedia, se tiene un material de reserva, pero más difícilmente movilizable.

También tiene su razón biológica el tamaño gigantesco de las macromoléculas naturales, en la necesidad de que pequeñas cantidades de un reactivo (enzima) provoquen la transformación de una gran masa de sustancia (sustrato). Así, por ejemplo, en una hemocianina de peso molecular 6.680.000, como la del *Helix pomatia*, se produciría el desdoblamiento enzimático cuando actuase un gramo de pepsina de peso molecular 35.000 sobre 191 de sustancia. Pero si se le atribuye una estructura micelar, con 500 moléculas por micela, cada gramo de enzima actuaría solamente sobre menos de 0,4 de proteína.

b) LA QUIMICA DE LA MACROMOLECULA ORGANICA

Puede orientarse este punto:

1.° *Por el mecanismo químico que conduce a la formación de la macromolécula.*
2.° *Por su estructura.*

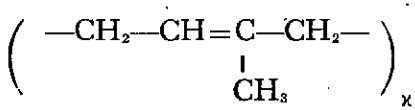
1.° Sobre el mecanismo del proceso que conduce a la macromolécula nos limitaremos a hacer unas consideraciones generales sobre el estado actual del problema que nos permitan únicamente adquirir una idea sobre él, puesto que si entrásemos en detalles nos llevarían demasiado lejos y, por otra parte, ellos han sido ampliamente desarrollados en algunos aspectos en la literatura.

Dos tipos de procesos conducen a la macromolécula: la poliadición o polimerización y la policondensación.

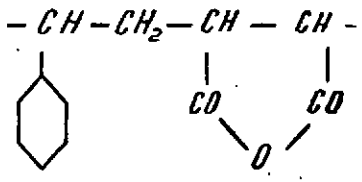
UNIVERSIDAD DE MURCIA

En el primero se produce un acoplamiento de moléculas sencillas, iguales o distintas, sin que en ningún caso se separen átomos o moléculas que después formen parte de la macromolécula.

Si las moléculas ligadas son iguales, se tendrá una «iso-polimerización» (58) (DREHER), caso de los polioximetilenos a partir del metanal $(CH_2O)x$ y caucho natural, constituído éste por moléculas de isopreno:

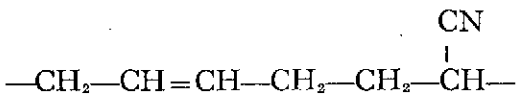


En el caso de que la molécula esté constituída por moléculas inferiores de dos o más tipos, puede ocurrir: o que los distintos componentes sean polimerizables considerados aisladamente, aunque pueden poseer una capacidad distinta de polimerización—por ejemplo, la mezcla acetato de polivinilo-cloruro de polivinilo, que constituye la fibra *vinyon*—, o bien que alguno de dichos componentes no sea polimerizable *per sé*, caso del anhídrido maleico, que solo no es capaz de polimerizarse, pero en presencia de estirol da macromoléculas lineales de constituyente o eslabón fundamental.



Al segundo tipo de polimerización mixta le llama WAGNER-JAUREGG (59) «heteropolimerización».

En la naturaleza no tenemos ejemplos de estos dos tipos de polimerización mixta; sólo se han conseguido en el laboratorio y algunos poseen incluso importancia técnica, como algunos cauchos mixtos; por ejemplo, el *buna N*, obtenido a partir de butandieno y nitrilo acrílico, con eslabón fundamental:



La polimerización, según STAUDINGER y FROST (60), RIDEAL (61) y SCHULTZ y HUSEMANN (62), puede hacerse según dos mecanismos distintos, llamados «en cadena» y «condensante» (o impropia).

UNIVERSIDAD DE MURCIA

En el primero, la molécula inicial es activada, lo que permite que sobre ella se acople una segunda molécula y sobre el dímero resultante, también activado, una tercera y así sucesivamente, hasta que, por una reacción secundaria o por cualquier otra causa, se provoca la desactivación de la cadena y con ella su interrupción. Ejemplo de este tipo lo tenemos en la polimerización del cloruro de vinilo:

$$CH_2=\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} + -CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \longrightarrow -CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \longrightarrow \text{etc}$$

mol. activa

y la del isopreno a caucho:

$$CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + -CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-$$

$$\downarrow$$

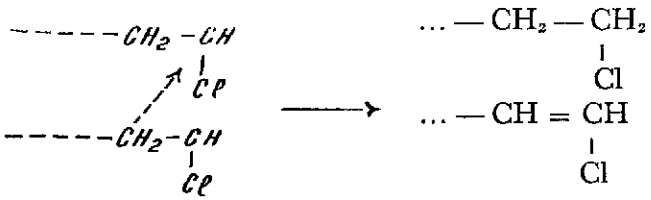
$$-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-$$

Este mecanismo está apoyado por las actuales concepciones sobre el doble enlace (63): Sistema mesómero en el que colabora, entre otras, una estructura de tipo birradical, con sus dos electrones de segundo tipo (π) desacoplados (spins antiparalelos o del mismo sentido), la cual será la que, intensificada por un aporte energético exterior, constituirá la forma activa. La intensificación podrá ser favorecida o disminuída por la naturaleza de los átomos o radicales ligados al enlace etilénico.

Las macromoléculas resultantes son, en general, de longitud extraordinaria del tipo eucoloide.

En ellas queda aún un problema por resolver: la estructura de los grupos finales; sobre él sólo se pueden hacer conjeturas, entre las que parecen más probables o un acoplamiento de átomos o radicales extraños, procedentes del disolvente o cualquier otra sustancia en presencia o, como supone SCHULTZ (64), una desproporción entre los extremos de dos moléculas, una de las cuales cede un hidrógeno a la otra, por lo que quedaría en la primera un doble enlace final y en la segunda un grupo saturado:

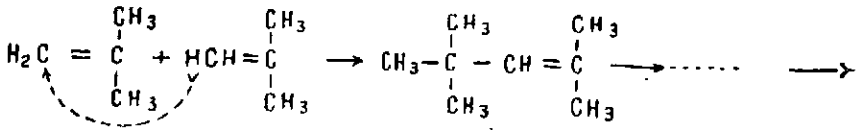
UNIVERSIDAD DE MURCIA

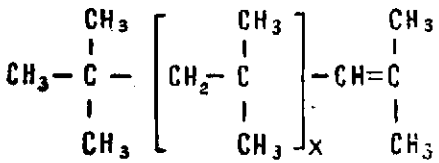


Este proceso determinará, naturalmente, la inactivación por uno o ambos extremos de las dos macromoléculas y en el segundo caso la interrupción de la etapa de crecimiento. De todas formas, una comprobación directa de la teoría resulta extraordinariamente difícil por la pequeña proporción en que se encuentran dichos grupos frente a la masa total de las macromoléculas respectivas.

En la polimerización impropia o condensante, que también ha sido ampliamente estudiada por STAUDINGER (65), las cosas suceden de otra forma: Cada molécula se adiciona sobre el doble enlace de otra (sencilla o ya compleja), dando por resultado la emigración de un átomo de hidrógeno sobre aquel doble enlace, que por ello desaparece.

En el caso de que el monómero posea un solo enlace etilénico, la macromolécula sólo conservaría en un extremo dicho tipo de enlace; éste es el caso de los poli-isobutilenos, ésteres poliacrílicos, cloruro de polivinilo y tantos otros, que esquematizamos a continuación en la primera sustancia.





Cuando el monómero posee un sistema dieno conjugado, la macromolécula consta de un número igual de dobles enlaces aislados al grado de polimerización, y sólo uno, el del último eslabón, se halla conjugado con un segundo enlace; éste es el caso de los poli-butandienos:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HCH=CH-CH=CH_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH-CH=CH_2 \longrightarrow \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-[CH_2-CH=CH-CH_2]_x$$
$$-CH=CH-CH=CH_2$$

Esta polimerización es provocada por distintas sustancias: haluros metálicos (por ejemplo, el cloruro de aluminio), peróxidos (como el de benzoílo), ácidos, metales (sodio), alquil-alcalinos (butil y fenil-litios), radicales libres, etc.

A SCHULZ (66) se debe la derivación del grado de polimerización medio en este proceso a partir de consideraciones cinéticas. Es igual a la relación entre las velocidades de las dos reacciones inversas: polimerización y despolimerización, relación que cumple la fórmula de Arrhenius:

$$\ln \bar{P} = \frac{Q}{RT}$$

lo que se ha comprobado al obtener FLORY (67) para la gráfica correspondiente a los valores experimentales de la función

$$\ln \bar{P} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

una línea recta sensiblemente, de acuerdo con dicha fórmula.

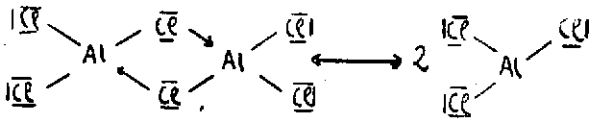
A la teoría de STAUDINGER (emigración de hidrógeno) oponen ARNOT y EISTERT sus concepciones sobre la estructura mesómera de los sistemas eno y dieno; en este caso, a diferencia del anterior, la forma límite activa será del tipo polar, la cual se estabiliza por acoplamiento o salificación con el activador. Así, en los dos casos citados las formas límites polares.

$$(-)\ CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{}^{(+)} \qquad (-)\ CH_2-CH=CH-CH_2{}^{(+)}$$

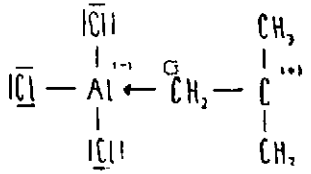
se acoplarán con los activadores correspondientes.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

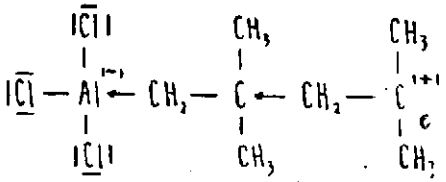
El isobutileno con el Cl_3Al, formado este previo desdoblamiento de la molécula doble electrónicamente saturada



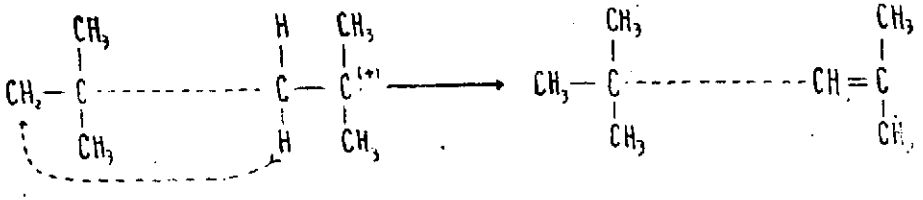
de forma que se completará la capa electrónica externa del Al (6 electrones) con los dos que existen en el punto (—) del bi-ión eteno, dando



y este nuevo doble ión adicionará una segunda molécula de eteno

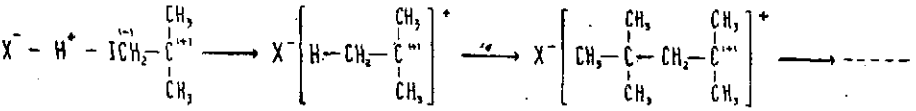


y así sucesivamente hasta que la sustancia se desdoble regenerándose el Cl_3Al y pasando el resto a molécula «normal» por separación de un protón del átomo de carbono contiguo al extremo (+) y fijación de otro o el mismo al (—):

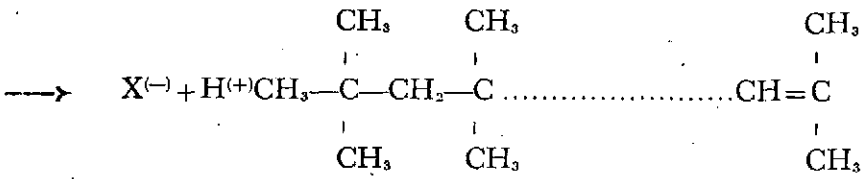


En el caso de activador ácido, el mecanismo será análogo, pero la sustancia activada consistirá en una sal de carbenio, cuyo catión está constituído por el eteno, al que se ha acoplado en su punto (—) el protón del ácido:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

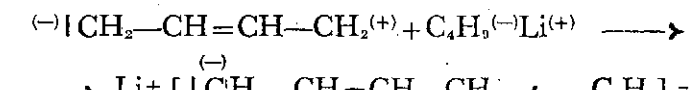


la desactivación será:

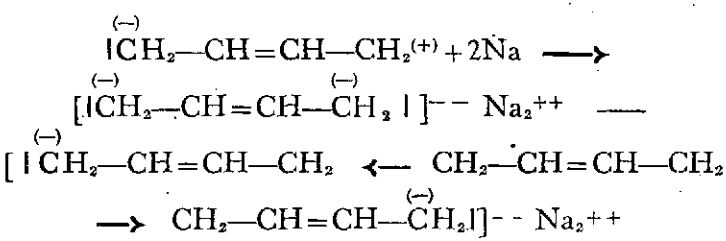


se trata, por lo tanto, más bien que de una emigración de átomos de hidrógeno, de una protontropía, tal como la definió LOWRY.

La polimerización de los dienos, provocada por los alquil-litio o simplemente por un metal alcalino, que ZIEGLER (68) explica por emigración del átomo alcalino previamente ligado al eteno, ha sido explicada posteriormente por EISTERT (69), como los anteriores, por un proceso criptoiónico, esquematizado por las reacciones:



y



en el primer caso, el crecimiento de la molécula se hace por un solo extremo y en el segundo por ambos.

La interrupción de ambos procesos se hará por iones hidrógenos, uno o dos respectivamente. No habrá, por lo tanto, emigración.

El segundo proceso que conduce a la macromolécula es la policondensación. En él, junto a la sustancia principal, resultan otra u otras de estructura sencilla (agua, NH_3, hidrácidos, etc.).

A este tipo de compuestos pertenecen dos de los tres grupos de sustancias naturales de carácter macromolecular: los polisacáridos u hologlucósidos y las proteínas, pero ellas no se han conseguido preparar hasta el día por caminos sintéticos; sólo por investigaciones complejas y de

UNIVERSIDAD DE MURCIA

gran delicadeza (FISCHER, ABDERHALDEN, etc.) se han llegado a términos sencillos de dichas series polímero-homólogas.

Por el contrario, las preparaciones de policondensados a partir de sustancias que en principio poseen diferencias poco sensibles respecto de los monosacáridos y aminoácidos han resultado relativamente fáciles y en muchos casos han alcanzado importancia teórica. De todas formas, aún les falta a las moléculas obtenidas para llegar a alcanzar los pesos moleculares de aquellas sustancias naturales.

Entre polimerización y policondensación existe una diferencia fundamental, que ha sido desarrollada principalmente por SCHULZ (66). Mientras que en el primer proceso, como indicamos anteriormente, domina un mecanismo de activación, crecimiento de cadena y desactivación o cierre de la misma y su inverso de desdoblamiento o degradación térmica y tanto uno como otro se modifican de forma a oponerse al aumento en el tamaño de macromolécula al crecer la temperatura, en el de condensación influyen exclusivamente las sencillas magnitudes que determinarán los equilibrios

$$RX + R'Y \rightleftharpoons R—R' + XY$$

entre las moléculas que se condensan y los productos de la condensación; en ellos R y R' pueden ser, como veremos después, iguales o distintos, pero también pueden representar, no sólo al radical de los monómeros, sino de macromoléculas ya formadas en etapas intermedias.

La simple aplicación de la ley de acción de masas lleva a SCHULZ a la expresión aproximada:

$$\overline{P} \sim \sqrt{\frac{K}{n_{H_2O}}}$$

en la que:

$\overline{P}$ representa el grado de polimerización medio,

K la constante de equilibrio de la reacción condensante y

n_{H_2O} el número de moles de agua (u otra molécula en su caso) en presencia de cada grupo condensable.

De aquí se deducen las condiciones que favorecen la policondensación:

1.ª Eliminación rápida y lo más completa posible del agua; y

2.ª Un mayor valor de K.

Por ello, la condensación con formación del grupo amida (enlace poptídico) conduce a mayores macromoléculas que en el caso de grupos

UNIVERSIDAD DE MURCIA

éster, por ser mayor en el primero el valor de *K;* pero aún es mayor en la condensación del metanal con fenol (resina de Bäkeland), en la que resultan enormes macromoléculas (hasta sustancias monoagregadas).

Desde el punto de vista químico, podemos clasificar las reacciones de policondensación con arreglo a los siguientes criterios:

1.° Número de grupos condensables existentes en el monómero: dos o más.
2.° Condensación entre moléculas iguales o distintas: iso y hetero-condensación.
3.° Iguales o distintos grupos funcionales en los monómeros: condensación iso y hetero-funcional.
Ellos nos llevan a establecer la clasificación:

A) *Monómeros bi-funcionales:*

a) isopolicondensación:

α) monómeros iso-funcionales.
β) monómeros hetero-funcionales.

b) heteropolicondensación:

α) monómeros iso-funcionales.
β) monómeros hetero-funcionales.

B) *Monómeros poli-funcionales.*

Los policondensados del grupo A) tendrán estructura lineal; los del B) pueden poseerla ramificada y muy compleja.

A) *Monómeros bifuncionales.*

Las condensaciones del tipo A) podemos decir que se inician en 1929 con los trabajos de CAROTHERS (70) sobre la reacción entre glicoles y ácidos dicarboxílicos, pues si bien ya había observado VORLANDER en 1894 (71) que la reacción entre el succinato de plata y el bromuro de etileno no origina sustancias sencillas, sino productos de carácter resinoso, a los que habría que atribuir una estructura confusa y un tamaño de molécula elevado, este trabajo es un hecho aislado y no originó campo de investigación alguno.
Sin dar detalles que no están indicados en este trabajo, resumiremos

UNIVERSIDAD DE MURCIA

las reacciones policondensantes que se han estudiado en los últimos años, agrupándolas dentro de la clasificación anterior:

a)—α) Isopolicondensaciones-isobifuncionales:

ácidos dicarboxílicos → polianhídridos

$$HOOC—R—COOH \longrightarrow —OC—R—CO—O—OC—R—CO—O—$$

—β) Isopolicondensaciones-heterobifuncionales:

w-oxiácidos → poliésteres

$$HO—R—OH \longrightarrow —O—R—CO—O—OC—R—CO—$$

w-aminoácidos → poliamidas

$$H_2N—R—COOH \longrightarrow —HN—R—CO—NH—R—CO—$$

w-bromo-alquilaminas → poliaminas

$$Br—R—NHa \longrightarrow —HN—R—NH—R—$$

Los w-amino- y oxi-ácidos pueden sustituirse por las lactamas o lactonas correspondientes, en cuyo caso no habría eliminación de agua, sino ruptura de ciclos.

b)—α) Hetero-policondensación-isobifuncional:

diácidos + diaminas → poliamidas

$$HOOC—R—COOH + H_2—R'—NH_2 \longrightarrow —OC—R—CO—HN—R'—NH—$$

diamidas (no sustituídas) de ácidos dicarboxílicos + parafinas dihalogenadas → poliamidas

$$H_2N—OC—R—CO—NH_2 + Br—R'—Br \longrightarrow —HN—OC—R—CO—NH—R'—$$

Acidos dicarboxílicos + hidracina → polihidrazidas secundarias simétricas

$$HOOC—R—COOH \quad H_2N—NH_2 \longrightarrow —OC—R—CO—NH—NH—$$

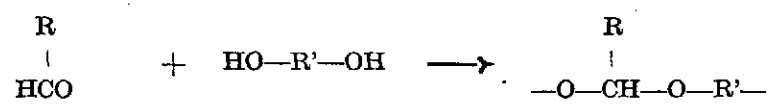
Acidos dicarboxílicos + glicoles → poliésteres

$$HOOC—R—COOH \quad HO—R'—OH \longrightarrow —OC—R—CO—O—R'—O—$$

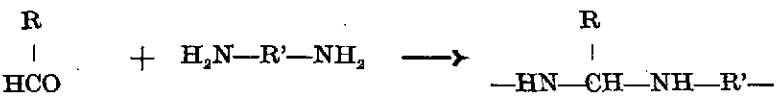
los ácidos dicarboxílicos pueden sustituirse por sus correspondientes ésteres (separación de alcohol), cloruros de ácido (de ClH), anhídridos de ácido (de agua) o dinitrilos (con adición simultánea de agua).

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Aldehidos glicoles poliacetales

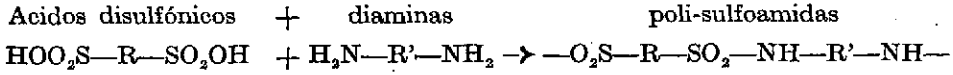


Aldehidos diaminas poli-aminas

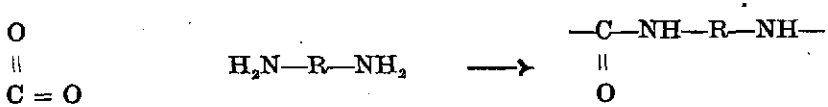


se puede considerar el grupo funcional aldehido como bifuncional bajo la forma hidrato.

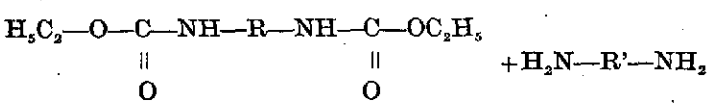
Acidos disulfónicos + diaminas poli-sulfoamidas



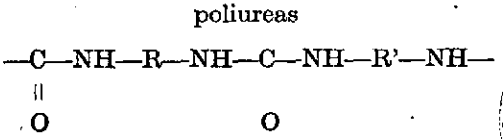
Anhídrido carbónico diaminas poli-ureas



Diuretanos diaminas



poliureas



con separación de alcohol.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Disocianatos + glicoles

$$O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O \qquad HO{-}R'{-}OH$$

$$\downarrow$$

poliuretanos

$$-C(=O)-NH-R-NH-C(=O)-O-R'-O-$$

en este caso, como en el citado anteriormente, no se cumple la condición impuesta a la condensación de separación de agua u otra molécula sencilla; se podría pensar más bien en una polimerización, puesto que la macromolécula poseerá una fórmula múltiplo de la suma de ambas moléculas condensables; pero parece más natural considerarlos como condensaciones, suponiendo etapas intermedias; por ejemplo, en el último caso, la del di-isocianato en ácido dicarbámico.

Polisulfuro de sodio + derivados dihalogenados → (thiocoles) polidisulfuros

$$Na{-}S(=S){-}Na + Cl{-}R{-}Cl \longrightarrow -S(=S)-R-$$

$R = -CH_2-CH_2-$; $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$;
$-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2$; $-CH_2-CHOH-CH_2-$; etc.

—β) Heteropolicondensación-heterobifuncional:
Sólo se han estudiado y citado las condensaciones:

Acidos dicarboxílicos + w-aminoalcoholes

$$HO{-}OC{-}R{-}CO{-}OH + H_2N{-}R'{-}OH$$

$$\downarrow$$

poliamidas-ésteres

$$-OC-R-CO-NH-R'-O-OC-R-CO-NH-R'-O-$$

Acidos dicarboxílicos + semicarbácida

$$HOOC{-}R{-}COOH + H_2N{-}CO{-}NH{-}NH_2$$

$$\downarrow$$

poliamidas-hidrácidas

$$OC-R-CO-NH-CO-NH-NH-OC-R-CO-NH-CO-NH-NH-$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

En la mayoría de las condensaciones citadas resulta en la reacción un producto inicial llamado por CAROTHERS «polímero α», en el que es posible reconocer por difracción con rayos X una estructura microcristalina y al que corresponde un peso molecular medio comprendido entre 3.000 y 5.000.

Pero cuando esta sustancia se somete al nuevo método de destilación en alto vacío de BRONSTED y WASHBURN (72), se transforma en una sustancia de estructura cíclica mono o bimolecular, sustancia «β», qué destila y un residuo de mayor grado de polimerización que el polímero «α» con peso molecular entre 8.000 y 20.000, al que se le llama sustancia «w» o super-polímero. La sustancia «β» pasa expontáneamente y con mayor o menor velocidad a la « α ».

En el caso de las poliamidas, ya obtenidas a partir de w-aminoácidos, ya de diácido y diamina, no son intertransformables «α» y «β» y el paso «α» a «w» se produce por calentamiento a unos 270° a la presión ordinaria, sin más precaución que mantener en el reactor una atmósfera inerte para evitar la oxidación del policondensado con formación de productos coloreados.

B) *Monómeros poli-funcionales.*

Entre las condensaciones del tipo B, citaremos las conseguidas a partir del metanal con fenoles y de glicerina con diácidos (ftálico, por ejemplo). En unas y otras pueden resultar moléculas lineales o ramificadas, según que del componente trifuncional entren en la reacción dos o las tres funciones.

CONSTITUCIÓN Y CAPACIDAD — PARA FORMAR MACROMOLÉCULAS

Ligado al estudio del mecanismo de las reacciones que conducen a sustancias de magnitud superior, ya sean polimerizaciones, ya policondensaciones, se presenta el problema de la dependencia entre constitución química y posibilidad de creación de macromoléculas.

Sobre él existe un amplio protocolo experimental, desde los primeros trabajos de STAUDINGER y WAGNER-JAURER ya citados, hasta los recientes de CAROTHERS y colaboradores en la escuela americana y SCHLACK y los químicos de la I. G. en la alemana. Pero unos y otros se limitan, en general, a dar sus resultados, sin intentar exponer una explicación sobre los mismos.

En el dominio de la polimerización, nos encontramos con sustancias que, poseyendo el mismo grupo activo, presentan fuertes diferencias en

UNIVERSIDAD DE MURCIA

su capacidad de adición. Así, mientras que el estirol

$$C_6H_5CH=CH_2$$

se polimeriza con gran facilidad, originando macromoléculas lineales, una sustancia tan parecida a él como al difenil-l-l-eteno, sólo produce el dímero (73)

El ácido cinámico se dimeriza a truxílico:

$$2C_6H_5—CH=CH—COOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5—CH—CH—COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ HOOC—CH—CH—C_6H_5 \end{matrix}$$

Por el contrario, sus ésteres producen macromoléculas de estructura:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 & COOC_2H_5 \\ | & | \\ —CH— & —CH— \end{matrix}\right]_x$$

Si comparamos los dos grupos paralelos de tres sustancias:

metanal	H—CHO ;	eteno	$HCH=CH_2$
aldehidos alifáticos	R—CHO ;	alquil-etenos	$R—CH=CH_2$
aldehidos aromáticos	Ar—CHO ;	aril-etenos	$Ar—CH=CH_2$

encontramos que en la primera serie (aldehidos) aumenta la facilidad de polimerización en sentido ascendente, mientras que en la segunda (etenos) lo hace en sentido opuesto. En el primer caso, los sustituyentes alquilo y arilos dificultan el proceso; en el segundo, lo favorecen.

Estos hechos impiden fundamentar una teoría sobre la base de la existencia del sistema mesómero en el doble enlace y su activación por los sustituyentes, puesto que en ambos casos influirán análogamente los mismos sustituyentes, en contra de la experiencia.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Algo parecido sucede con los dienos conjugados; en ellos iguales sustituyentes favorecen o perjudican la capacidad de polimerización, según que se encuentren sobre uno de los carbonos interiores o exteriores del sistema conjugado, respectivamente.

En el caso de la condensación, la reacción puede original, además del policondensado macromolecular inicial (forma «α»), sustancias de molécula sencilla y estructura cíclica; ellas se producen: o directamente o simultáneamente a la transformación

policondensado «α» ——→ policondensado «w»

en el proceso de destilación molecular (74). La causa determinante de la estabilidad de dichas sustancias de estructura cíclica no es más que el número de eslabones del anillo, que como sabemos y sobre la base de una disposición coplanaria, carece de tensión para el ciclo pentagonal y es muy pequeña en el exagonal, desapareciendo en éste totalmente supuesta distribución co-planaria, la cual ha sido comprobada por los trabajos de BOESEKEN y BAEYER en el cicloexano (75). Así, en el caso de los polianhídridos de ácido dibásico no se forman más que anhídridos monómeros a partir de los ácidos succínico y glutárico; los superiores producen polímero lineal, pero en la destilación molecular originan la forma «β» de estructura cíclica; ésta puede estar constituída por una sola molécula de ácido o por dos; al primer tipo obedecen los derivados de los ácidos adípico (C_6), pimélico (C_7) y a partir de éste hasta el brasílico (C_{13}) sólo los de cadena impar, por encima de él (C_{14} en adelante) también producen ciclos monomoleculares; sólo los de cadena par comprendidos entre aquellos dos—subérico (C_8), sebácico (C_{10}) y el decandicarboxílico (C_{12})—originan formas «β» de constitución.

$$O \begin{matrix} \diagup OC—R—CO \diagdown \\ \diagdown OC—R—CO \diagup \end{matrix} O$$

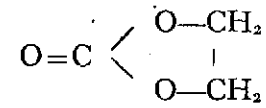
Pero excepto aquellos dos que se forman directamente, todos los restantes anhídridos cíclicos sencillos son muy inestables y tienden a originar expontáneamente macromoléculas lineales.

Análogo comportamiento presentan los w-oxi-ácidos y w-amino-ácidos: anillos estables (lactonas y lactamas) monomoleculares para ciclos de cinco y seis eslabones y macromoléculas lineales en los casos restantes.

En las heteropolicondensaciones ocurre exactamente igual, así CAROTHERS (76) al estudiar la condensación del carbonato de etilo con los

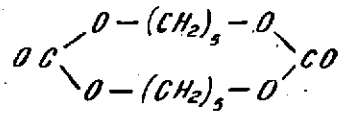
UNIVERSIDAD DE MURCIA

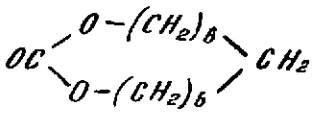
glícoles obtuvo a partir del etanodiol únicamente carbonato cíclico monocondensado



forma «β»

con el propanodiol-1-3 resultó una mezcla de ésteres mono- y policondensados («β» y «α») y para los w-dioles siguientes sólo macromoléculas lineales «α» , pero ellas en la destilación molecular originan junto a superpoliésteres (forma «w») sustancias sencillas constituídas por uno o dos grupos carbonato, predominando las primeras para dioles superiores al C_7 y las dímeras para los de cadena entre 4 y 7 átomos de carbono; por ejemplo:





De los ácidos dibásicos restantes sólo deja de dar policondensado el oxálico frente al glicol (anillo de 6 eslabones), pero es tan poco estable, que ya a la temperatura ordinaria pasa a éster polímero. Los superiores dan directamente la forma «α» y sólo la «β» como producto secundario en la destilación molecular, pero asimismo muy poco estable.

2.° *Estructura química de la macromolécula.*—Para llegar a establecerla se han de resolver los siguientes puntos:

a) Naturaleza del grupo monómero o fundamental.
b) Distribución de dichos grupos a lo largo de la macromolécula.

El primero viene determinado ya por la estructura de la molécula o moléculas que se polimerizan o condensan, ya por las sustancias que resultan en el proceso de disgregación de la macromolécula: térmico, o por agresión química.

Así, la descomposición térmica del caucho produce isopreno, la hidrolisis de los productos de condensación naturales y artificiales origina las moléculas sencillas correspondientes.

Pero será mucho más correcta la caracterización de dichos grupos fundamentales sobre la molécula íntegra, lo cual se conseguirá más bien que por procesos químicos, por métodos físicos. Los espectros de difracción por rayos X, de los que ya hemos hablado, no proporcionan real-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

mente una imagen directa de la estructura del grupo fundamental, sino sólo la posible comprobación de hipótesis previas hechas sobre la misma.

Por el contrario, otras propiedades nos pueden proporcionar una imagen «directa» de dicha estructura.

Entre ellas destacaremos el espectro Ramann; la presencia en el correspondiente a una sustancia macromolecular de determinadas frecuencias características de un tipo de enlace o de cualquier otra particularidad estructural en moléculas sencillas, será un indicio bastante seguro de que dicha agrupación o estructura se encontrará en la macromolécula. Por ejemplo, A. Simón (74) observa en el Ramann del caucho disuelto en mezcla sulfuro de carbono-tetracloruro de carbono, frecuencias que coinciden en principio con las del isopreno, pero aún más con las del trimetiletileno

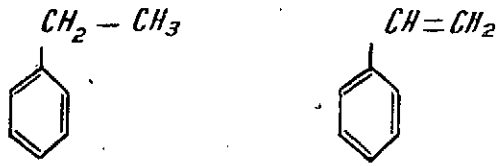
$$\overset{\circ}{C}H_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH\,CH_3$$

lo que indudablemente confirma la existencia del grupo

$$—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2—$$

en la macromolécula del caucho.

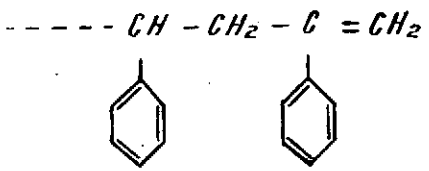
Pero no sólo puede servirnos el espectro Ramann desde un punto de vista cualitativo, sino también cuantitativamente; así, en el poliestirol se encuentra una frecuencia en aproximadamente 1.630 cm^{-1} (zona del doble enlace), única en que se diferencian, por otra parte, los espectros de la pareja de sustancias estirol y etil-benceno



pero la intensidad de dicha raya aumenta al disminuir el grado de polimerización. Este hecho nos indica que el enlace etilénico sólo se encuentra en aquella región de la macromolécula cuya proporción con relación al resto de la misma aumenta al disminuir su tamaño, es decir, en su

UNIVERSIDAD DE MURCIA

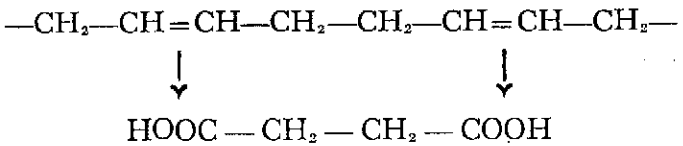
extremo, confirmándose la teoría de que el mecanismo de polimerización por emigración de hidrógeno deja intacto el doble enlace final:



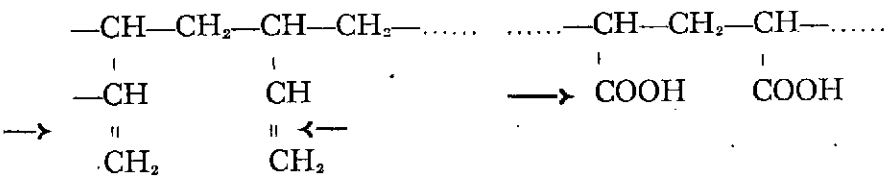
Pero también permitiría por una medida comparativa de intensidades y teniendo en cuenta los valores del peso molecular osmótico, comprobar si la estructura es lineal o ramificada, es decir, si la macromolécula posee uno o varios extremos con enlace doble.

El segundo punto, *b*), se puede resolver por reacciones de sustitución o adición sobre la macromolécula íntegra o por reacciones analíticas, en las que se originan productos sencillos, utilizando medios que no sean demasiado enérgicos para que permitan la concepción de un modelo para la molécula inicial.

De entre los muchos ejemplos que proporciona la literatura química de los últimos años, recordaremos, sin entrar en detalle, los trabajos de STAUDINGER sobre la estructura de los polimerizados del butandieno en distintas condiciones a partir de los productos que originan las correspondientes macromoléculas por degradación ozonolítica. Así, los polimerizados térmicos y los producidos por la acción catalítica del litio en éter producen, a su vez, por ozonolisis ácido succínico, lo que lleva a la estructura

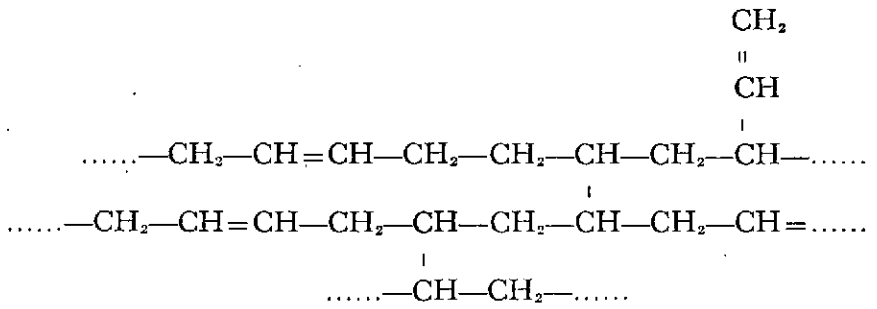


es decir, la adición de las moléculas del dieno se hace en 1-4. Pero el producto polimerizado por influencia del sodio da únicamente cantidades mínimas de ácido succínico y un ácido macromolecular, es decir, en la macromolécula se ha formado la cadena por adición 1-2:



UNIVERSIDAD DE MURCIA

Por la acción del butil-litio en benceno resultan moléculas de tipo intermedio; en ellas ha habido adición simultánea en 1-2 ó 1-4; por ejemplo:



c) ESTRUCTURA SECUNDARIA

La estructura secundaria de las sustancias macromoleculares puede ser apreciada:

a) Sobre la sustancia sólida-cristalina; es decir, cuando sus moléculas se encuentran orientadas u ordenadas según determinada ley o principio regulador; ley que depende de las acciones intermoleculares y a la que sólo se debe atribuir un alcance estadístico, sin que exista una solución de continuidad real entre el estado amorfo o totalmente desordenado y el cristalino perfecto.

b) En las disoluciones y jaleas, en las cuales se ha de tomar en consideración, junto a la sustancia macromolecular, al disolvente o gelatinizante, respectivamente, y por ello el estado de ordenación secundaria depende tanto de las acciones entre las moléculas del soluto, como entre éstas y las del disolvente.

Las fuerzas que actúan entre las moléculas pueden tener dos orígenes:

1.° En todos los casos intervienen fuerzas de dispersión de London, las cuales se fundan en las perturbaciones mutuas de las rápidas oscilaciones de corto período de los electrones correspondientes a átomos distintos. Pertenecen al tipo de acciones de recambio o intercambio que sólo tienen expresión dentro del tratamiento mecánico-ondulatorio del enlace químico; ellas actúan en todas direcciones, sin determinar ninguna ordenación mutua preferida en el caso de moléculas de longitud corta o media; por el contrario, en macromoléculas de forma lineal se puede llegar a crear, según STUART, un cierto paralelismo cuando la suma de todas las

UNIVERSIDAD DE MURCIA

alteraciones que actuarán aisladamente entre cada dos eslabones enfrentados de moléculas vecinas llegue a sobrepasar la movilidad térmica, tanto de cada molécula en su totalidad como de sus eslabones o grupos fundamentales considerados aisladamente (tendencia al ovillamiento); mientras que la longitud de la macromolécula no es la suficiente para que se alcance dicho límite inferior, la estructura secundaria de la sustancia será del tipo «guata» o «turba» y no poseerá buenas propiedades mecánicas.

Este tipo de fuerzas depende intensamente y en sentido inverso de la temperatura, disminuyendo asimismo rápidamente con la distancia entre los grupos atómicos implicados; según BROSER y colaboradores (78), son función exponencial inversa de la distancia del orden —6.

2.° Interacciones electrostáticas, bien del tipo atracción entre iones de carga opuesta (enlace polar), bien por acoplamiento entre dipolos (en el caso límite: dobles iones) pertenecientes a las moléculas ligadas.

Naturalmente, este tipo de enlace es más próximo a una valencia principal que el anterior, y por ello ligará y ordenará más intensamente las moléculas correspondientes. La intensidad del mismo disminuye con la potencia —3 de la distancia.

Sólo se presentará entre aquellas moléculas que posean grupos iónicos de carácter opuesto (ácidos + bases) o que ya establemente, ya como una forma límite en un sistema mesómero, puedan tener un momento dipolar apreciable; por ejemplo, grupos OH o carboxilo esterificado, respectivamente.

Estando ligada la estructura intermolecular a ambos tipos de fuerzas que a su vez dependen de las particularidades estructurales de las correspondientes macromoléculas, parece lógico establecer los cuatro grupos siguientes, dentro de cada uno de ellos existen analogías estructurales que determinarán, a su vez, estructuras secundarias del mismo tipo:

1.° Moléculas lineales sin grupos polares ni polarizables.

2.° Moléculas cuyos grupos polares o polarizables o no pertenecen a la cadena principal o están determinados exclusivamente por un eslabón de la misma junto a átomos o radicales a él ligados.

3.° Moléculas con grupos polarizables sobre la cadena principal; el dipolo abarca más de un eslabón de la misma.

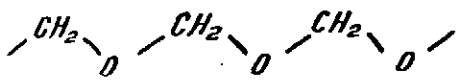
4.° Moléculas que pertenecen simultáneamente a los grupos 2.° y 3.°

Estudiaremos dentro de cada grupo algunos de los casos de mayor interés:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

1.° MACROMOLÉCULAS SIN DIPOLOS NI POLARIZABLES:

Caso de los polioxi-metilenos:



Sustancias de carácter resinoso y pequeña tenacidad, también poco solubles, consecuencia de la falta de dependencia entre las distintas moléculas.

Al mismo grupo pertenecen los hidrocarburos parafínicos macromoleculares, como los perhidropolibutandienos y poliisopranos.

En todas estas sustancias, aun si existen grupos distintos del simple eslabón CH_2, como O éter o alquilos en cadena lateral, ellos poseen una cohesión mutua tan débil, determinada únicamente por fuerzas de dispersión, que no son suficientes para vencer la propia movilidad térmica, por lo cual no se puede conseguir una ordenación paralela de las macromoléculas.

La cohesión molecular calculada por DUNKEL para algunos radicales vale en calorías por mol:

—CH_2—.	1,0
—O—.	1,6
—CH_3.	1,8
—NH_2	3,5
=CO	4,3
—OH	7,2
—COOH.	9

de todas formas, se puede observar una diferencia cuantitativa dentro de este grupo. Así, la presencia de radicales alquílicos en cadena lateral determina una solubilidad más fácil en los disolventes orgánicos; por ejemplo, mientras que el exacontano normal, $C_{60}H_{122}$, es difícilmente soluble en benceno, un perhidro-caucho natural (poliisoprano) de fórmula media, $C_{5000}H_{10002}$, aún es bastante soluble.

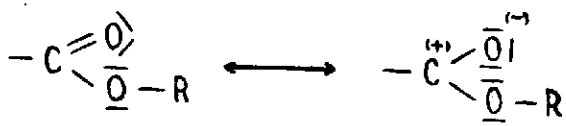
2.° MACROMOLÉCULAS CON DIPOLOS EXTERNOS:

Las macromoléculas con grupos polarizables o polares (con momento dipolar apreciable) externos, pueden diferenciarse según la naturaleza y posición de dichos grupos en:

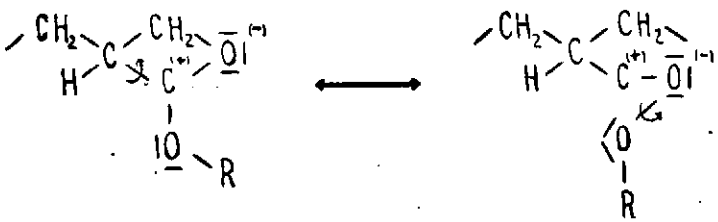
UNIVERSIDAD DE MURCIA

a) *Grupos totalmente independientes de la cadena, ya sea ésta exclusivamente carbonada o posea eslabones extraños al carbono.*

Al no formar parte el grupo polar de la cadena macromolecular, posee libertad de rotación alrededor de la valencia ordinaria que a ella le liga, y entonces las interacciones que determinan la estructura supermolecular, estabilizando cada molécula en el campo de las que le rodean, no se pueden considerar distribuídas estadísticamente de modo uniforme, lo que, naturalmente, tiene como consecuencia inmediata una debilitación de la cohesión entre dos moléculas contiguas dadas, respecto del caso en que todos los puntos activos de ambas se acoplasen mutuamente. Así, en el caso de un éster polivinílico, el grupo polar, una de las formas límites del sistema mesómero del carboxilo esterificado:



podrá ocupar distintas posiciones respecto de la cadena principal carbonada:



A este grupo pertenecen, además de los ésteres polivinílicos, la celulosa y sus derivados (ésteres y éteres), ácido pectínico y derivados, poliestiroles, etc.

Estudiaremos dentro de él con más detalle el comportamiento secundario de la celulosa y sus ésteres.

Sobre la estructura secundaria de la celulosa, tenemos las indicaciones producidas por el estudio de los diagramas conseguidos con rayos Röentgen. Fundándose en ellos, han propuesto MEYER y MISCH (79) el siguiente modelo cristalino (fig. 1). En él se distinguen dos familias de cadenas de orientaciones opuestas, desplazadas unas respecto de las otras

UNIVERSIDAD DE MURCIA

en el semieje $a/2$ (a=8,35 Å representa la anchura «práctica» de la macromolécula). Las cadenas de cada familia están relacionadas transversalmente por las valencias secundarias de los grupos OH formando laminillas; esta relación está apoyada por el hecho de que la distancia

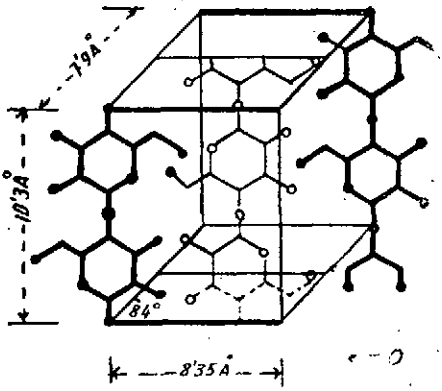


FIGURA 1

mínima entre dos OH de cadenas igualmente orientadas (2,6 Å) coincide con la que existe entre grupos OH asociados, determinada en otros casos. Los cristalitos engloban unas 80 a 100 cadenas. Esta estructura sufre una pequeña modificación al regenerar la celulosa de la álcali-celulosa (mercerización) o en cualquiera de los métodos conocidos de obtención de

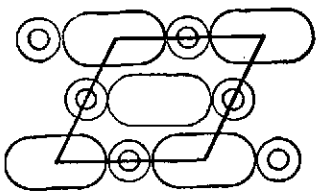


FIGURA 2
celulosa transformada químicamente

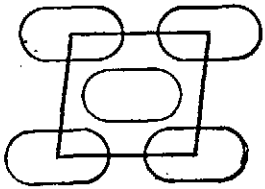


FIGURA 3
celulosa inicial

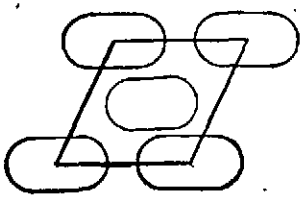


FIGURA 4
celulosa regenerada

seda artificial. Durante el ataque del reactivo, éste se introduce entre las cadenas en los puntos marcados por círculos en la figura 2, de forma que cada dos cadenas de familias alternadas sufren un pequeño desplazamiento relativo y en la regeneración, al separar el reactivo, aunque se aproximan de nuevo, no llegan a recuperar la estructura inicial (figs. 3 y 4).

En las figuras se observa la diferencia entre ambas celulosas; la se-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

gunda, impropiamente llamada hidrato de celulosa, se ha creído que fuese la modificación estable, pero BADENHUIZEN (80) ha conseguido realizar la transformación inversa por calefacción con agua bajo presión, demostrando que, por lo menos, en las condiciones de la experiencia se trata nada más de una meta-estabilidad y que el paso al estado estable no se realiza expontáneamente a consecuencia del enorme tamaño de las moléculas.

En los últimos años se ha vuelto a tomar en consideración una hipótesis de MEYER y MARK (81) propuesta en 1928, según la cual, la celulosa natural está formada por una fracción principal cristalizada, pero entre las cadenas de glucosa colocadas ordenadamente «flotan» moléculas desordenadas, constituyendo como una matriz amorfa que contiene los cristalitos. Esta teoría no está en contradicción con los modelos anteriores, ya que el estudio de los diagramas röntgenianos sólo proporciona la estructura distinta del cristal, puesto que ellos no serían afectados por la masa amorfa de fondo.

El problema no ha sido atacado experimentalmente hasta 1940, en que BAKER, FULLER y PAPE (82) han intentado deducir la relación entre las dos estructuras a partir de la diferencia de intensidades de las manchas de difracción producidas por los nudos reticulares internos y exteriores del cristalito, en el supuesto de una distribución heterogénea de la parte amorfa. Dicho método no ha proporcionado aún resultados concluyentes.

También se han utilizado métodos químicos, por los que se caracterizarían en la masa celulósica zonas de distinta ascesibilidad frente a un reactivo dado; de ellos parece el más interesante el seguido por BADGLEY, FRILETTE y MARK (83) como consecuencia de observaciones anteriores de CHAMPETIER y VIALLARD (84); ellos miden la velocidad de sustitución de los H. oxhidrílicos por deuterio, colocando, para ello, a la sustancia en agua de elevado contenido en D_2O; los resultados indican, efectivamente, que se produce una caída de velocidad cuando ha reaccionado el 34 por 100 aproximadamente de los OH totales, número que puede apoyar tanto a la hipótesis discutida como se puede atribuir a una mayor reactividad de las funciones alcohólicas primarias que de las secundarias, ya que la proporción de las primeras coincide también con dicho número.

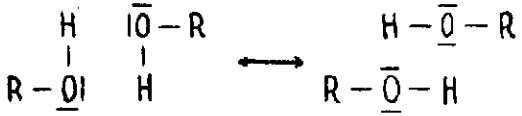
Por todo ello, creemos que aún no se puede considerar dicha supuesta estructura como un hecho real.

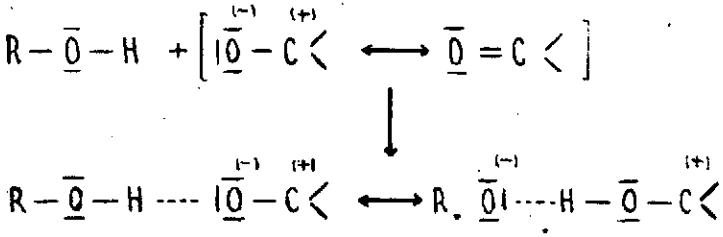
Pero aún habría que tomar en cuenta una estructura de orden superior, ya que en la celulosa nativa se deben considerar cadenas de magnitud microscópica y aun visibles a simple vista—KRATKY y MARK (85)—;

UNIVERSIDAD DE MURCIA

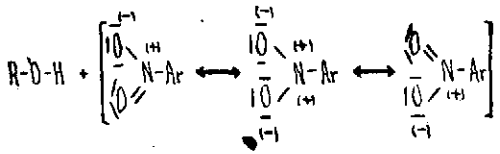
incluso FREY-WYSSLING (86) admite que las citadas cadenas poseen toda la longitud de las fibras liberianas.

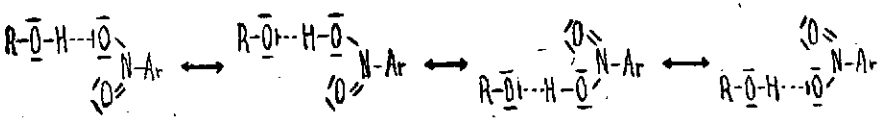
El enlace que entre dos moléculas de celulosa viene determinado por la afinidad mutua de los OH y entre la celulosa y las moléculas de un disolvente o gelatinizante por la ligadura OH-grupo de carácter coordinativo de aquél (por ejemplo: CO en las cetonas, ureas, uretanos y ésteres de ácido carboxílico y NO_2 en los nitroderivados), podría concebirse del tipo puente de hidrógeno





quedando estabilizado el sistema energéticamente por la resonancia o mesomería que se crea en todos los casos con arreglo a la formulación anterior y desplazándose por ello el sistema mesómero correspondiente a las sustancias aisladas hacia la forma dipolar:





Pero el proceso de disolución en aquellos disolventes no se produce realmente sobre la celulosa, sino sobre sus derivados: ésteres o éteres,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

pero tampoco frente a todos los disolventes cuando la esterificación o eterificación se completa; estos hechos se pueden explicar admitiendo que en la celulosa predomina la cohesión entre los grupos OH respecto de la que podrían determinar los presuntos disolventes; se precisa una debilitación de dichos enlaces, bien por acortamiento de la molécula, bien por ocupación parcial de los OH, para que puedan ponerse los grupos activos del disolvente en el campo de acción de aquéllos.

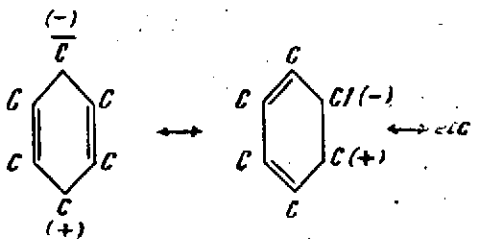
La intervención de los OH no esterificados en el caso de la nitrocelulosa en el proceso de gelatinización o dispersión por un disolvente líquido utilizado en pequeña proporción (acetona, nitrobenceno, nitroglicerina, etil-fenil-uretano, etc.) o sólido, fundido en este caso para facilitar la dispersión (dietil-difenil-urea, ftalida, dinitrotolueno, etc.) que había sido supuesta por DESMAROUX (87) y MATHIEU (88), ha sido comprobada por nosotros por distintos caminos:

1.—Temperatura polar (aproximadamente 165°-174°) para la gelatinización completa empleando la relación de pesos nitro-celulosa-gelatinizante: 1.*OH* libre/1 Grupo coordinativo y presencia de puntos de inflexión en las funciones coeficiente de gelatinización-temperatura para relaciones estequiométricamente muy sencillas (89); y

2.—Estudiando el comportamiento de masas de nitrocelulosa progresivamente gelatinizadas por mezcla nitroglicerina + centralita frente a distintas propiedades: viscosidad, en disolución, higroscopicidad, capacidad de reacción con el cloruro de acetilo, etc.; así, con el último resulta una facilidad de esterificación decreciente con el grado de gelatinización (90).

Naturalmente, no se debe de eliminar una posible intervención por parte de los OH esterificados, pero ella estará determinada únicamente por el acoplamiento entre los grupos éster y los del gelatinizante, actuando unos y otros en la forma polar (doble ión), que colabora como una forma límite más en los correspondientes sistemas mesómeros.

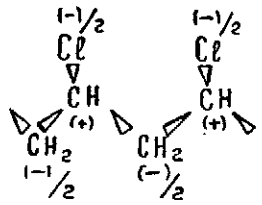
Comportamiento análogo tendrán los ésteres polivinílicos y poliestiroles; en los segundos, el enlace entre cadenas próximas dependerá del acoplamiento polar entre algunas de las formas límites excitadas biiónicas que se pueden admitir en el sistema mesómero del exa-electrónico aromático:



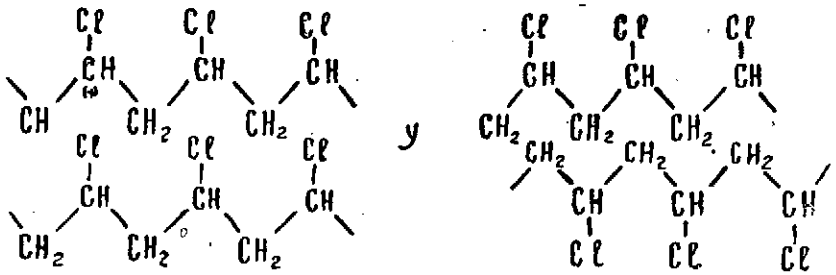
UNIVERSIDAD DE MURCIA

b) *Grupos en los que la polarización se produce entre un eslabón del esqueleto carbonado y un átomo o grupo exterior.*

Un ejemplo de este grupo nos lo proporciona el cloruro de polivinilo. En esta sustancia, a diferencia de las anteriores, la polarización, consecuencia únicamente de la afinidad electrónica del halógeno, se produce entre el átomo de cloro y el carbono a que está ligado, el cual pertenece precisamente a la cadena, pero no se limita el enlace a unir ambos átomos (desplazamiento del par electrónico hacia el cloro), sino que se propaga a lo largo de la cadena por efecto alternante, coincidiendo las influencias de cada dos cloros vecinos sobre el grupo intermedio CH_2; éste queda por ello con carga negativa, resultando finalmente una sucesión de dipolos formulable (*).



Entre dos moléculas contiguas, con cadenas en zig-zag sobre el mismo plano, son posibles dos tipos de ordenación, según que se encuentren o no desplazadas relativamente en un eslabón:



En ambas disposiciones, que realmente se presentarán mezcladas, quedan puntos cargados que no intervendrán en el acoplamiento o lo harán en el sentido de una repulsión; pero, de todas formas, se puede consi-

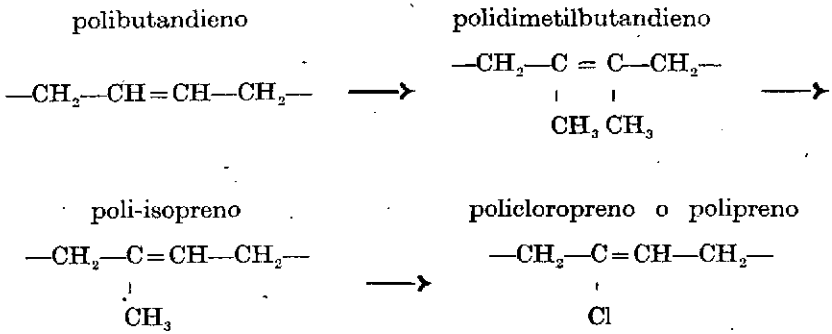
(*) Utilizamos la formulación de Eistrún para la polarización del enlace que nos parece preferible por su más fácil comprensión a la inglesa ($\delta+$, $\delta-$). No representamos con (—)/2 la distribución real de los electrones, sino únicamente intentamos dar una idea aproximada e intuitiva de la misma.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

derar dominante la acción atractiva que determinará en las sustancias de este grupo propiedades mecánicas muy adecuadas, sobre todo bajo la forma de láminas, tubos, etc.; en la práctica sucede así, ya que los polimerizados del cloruro de vinilo (Igelitas) constituyen materiales inmejorables para revestimiento (chapados), tuberías, etc., independientemente de la gran resistencia química de la función derivado halogenado (Nowak) (91).

3.° Macromoléculas con dipolos internos:

Dentro del grupo de macromoléculas filiformes con dipolos distribuídos a lo largo de la cadena se pueden distinguir, a su vez, diferencias estructurales. Así, en unas los dipolos están determinados por la existencia de parejas aisladas de electrones π, en cuya distribución energética, calculada desde el punto de vista mecánico-ondulatorio (Huckel), son presumibles estados límites polares, intensificados estadísticamente, así como en una de las dos direcciones posibles, por la presencia en los carbonos correspondientes de grupos con efectos alternantes o de campo; éste es el caso de los polibutandienos, en los que la estructura dipolar se encontrará con intensidad creciente en la serie:

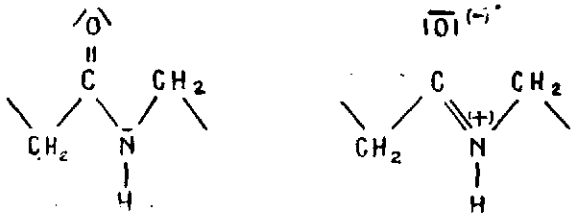


y en el mismo sentido variarán las respectivas propiedades mecánicas (tenacidad, elasticidad, etc.), consecuencia de una ordenación paralela más completa y de una más intensa cohesión intermolecular.

En otras sustancias, el dipolo está determinado, además de por una pareja de electrones π pertenecientes a un átomo de carbono de la cadena y a otro átomo (O, S ó N) a él ligado, pero que no forma parte de la misma, por otro átomo eslabón de la molécula alargada que, poseyendo parejas de electrones aisladas en su último piso, pone en juego una de ellas para crear con los π un sistema tetraelectrónico desplazable dentro de determinadas distribuciones límites (sistema mesómero), alguna o al-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

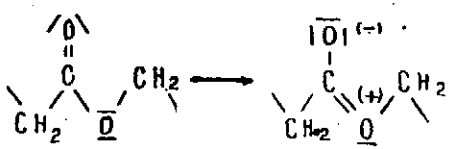
gunas de las cuales poseen carácter biiónico o polar («zwitter-ión»). Este tipo se presenta en el grupo de polímeros de condensación; así, en las poliamidas:



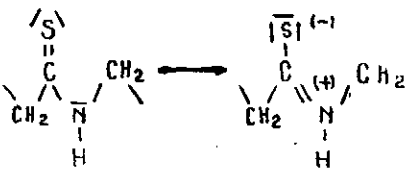
fórmula no polar fórmula biiónica

en la fórmula bi-iónica está desplazada la pareja de electrones 2*s* del átomo de nitrógeno hacia el de oxígeno.

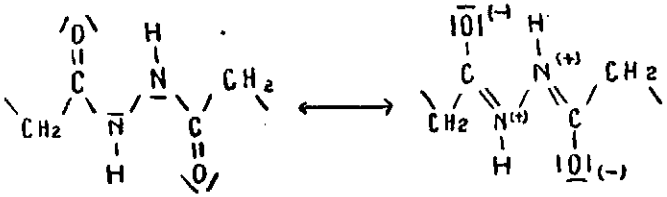
En este ejemplo, como en los poliésteres:



politioamidas:



y polihidrazidas:



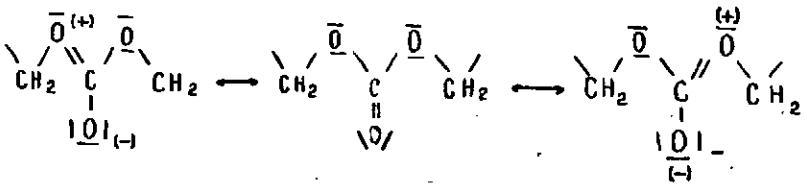
la forma bi-ión es única.

Pero cuando junto al carbono implicado en el enlace doble existen dos átomos iguales o distintos donadores de electrones, o cuando un átomo

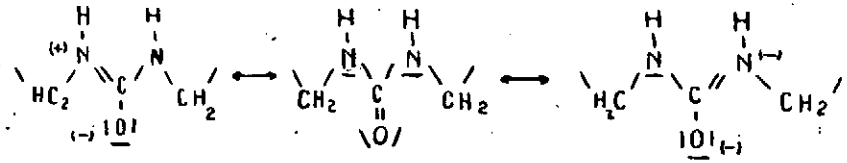
UNIVERSIDAD DE MURCIA

donador es contiguo a dos grupos con enlace doble, serán posibles dos fórmulas límites bi-ión, como en los ejemplos siguientes:

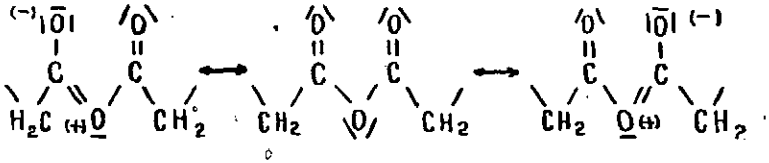
Poliésteres del ácido carbónico:



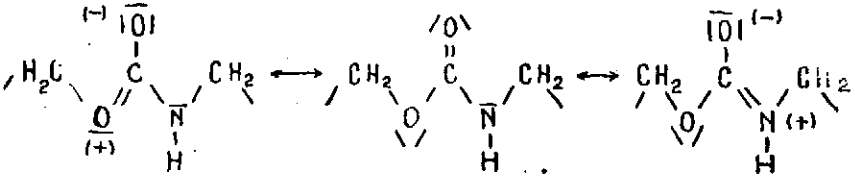
poliureas y politioureas:



polianhídridos:



y policarbamatos (o poliuretanos):



En los tres primeros ejemplos son análogas las dos formas límites bi-ión (aunque no idénticas) y, naturalmente, serán igualmente probables, pero en el cuarto no es éste el caso, y una de ellas (la amida) resulta más probable que la otra (la éster).

Una de las consecuencias de la mesomería es la estructura plana, es decir, la localización sobre el mismo plano, en este caso el de la cadena macromolecular, de los átomos que intervienen en el sistema mesómero,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

diferencia esencial entre este tipo de moléculas y las de los grupos anteriores, aun poseyendo unas y otras grupos de carácter polar.

BROSER, GOLDSTEIN y KRÜGER (92) han intentado dar una representación espacial de la estructura supermolecular de estas sustancias sobre la base de la citada disposición plana. En las superpoliamidas se encuentran muy buenas propiedades mecánicas muy superiores comparativamente a las de otras fibras naturales y artificiales, a pesar de utilizar en aquéllas moléculas de longitud mucho menor. Así, las superpoliamidas técnicas (de ácido adípico y exametilendiamina) poseen pesos moleculares viscosimétricos del orden 10.000 a 20.000, mientras que en la celulosa de algodón se llega a pesos moleculares aproximados a 200.000.

En la Tabla IX recogemos algunos de los datos indicados por KLEINE (93) y STAUDINGER (94).

TABLA IX

FIBRA	*Higroscopicidad*	*Coeficiente ruptura.-Kg/mm²*	*Elasticidad %*
Seda viscosa.	13 %	14 — 17,5	18 — 25
Seda natural.	9 %	32 — 43	19 — 21
Algodón.	7 %	13,1 — 18,8	7 — 8
Lana.	13 %	5,4 — 7,6	8 — 11
Fibra Nylon (americana	——	43	17
Fibra Perlon (alemana)	4 %	52 — 60	17 — 24

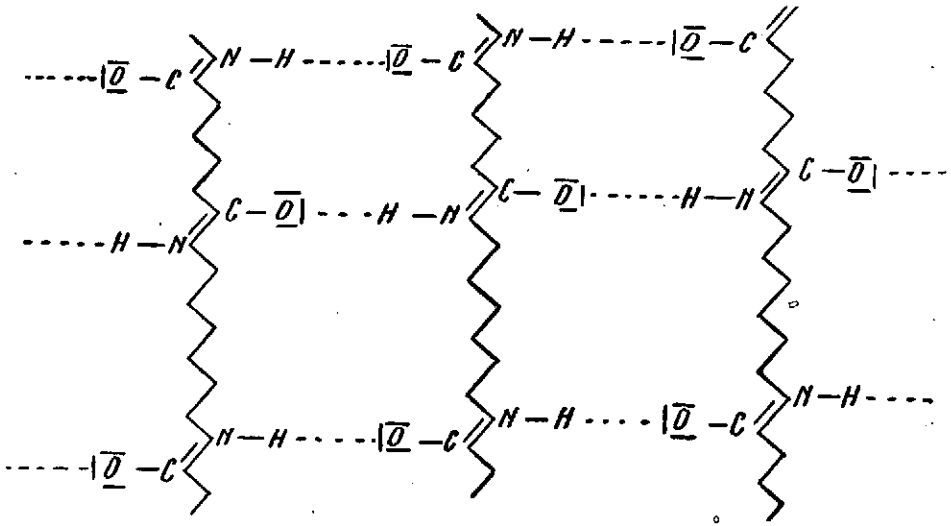
Los valores de las fibras poliamidas y policarbamidas se refieren a muestras que han sido sometidas al proceso de estirado en frío («Kaltziehen» o «Cold-drawing»), durante el cual se consiguen alargamientos de hasta siete veces la longitud de la fibra inicial; por este proceso, según ha demostrado röentgenográficamente BRILL (95), se produce una mejor orientación paralela de las macromoléculas filiformes.

Según BROSER, en un paquete de moléculas de cadena mesómera actúan tres tipos de fuerzas o enlaces, según las tres dimensiones de un sistema cartesiano. A lo largo de las macromoléculas actúan exclusivamente enlaces homopolares o atómicos, ya que la distancia a que se en-

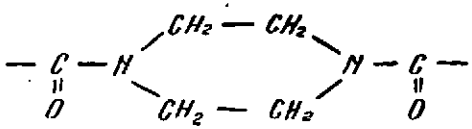
UNIVERSIDAD DE MURCIA

cuentran cada dos grupos polares vecinos de una misma molécula es demasiado grande para que puedan tomarse en consideración acciones metaiónicas.

Perpendicularmente a las cadenas moleculares en zig-zag y relacionando las que se hallan sobre el mismo plano (el determinado por las mismas cadenas) actúan enlaces metaiónicos o acoplamientos de dipolos; así se formarán planos de gran estabilidad formulables por:



Brill (96) propone, más que un acoplamiento de dipolos, un enlace entre oxígeno y nitrógeno por puente de hidrógeno, hipótesis a la que no hay que oponer más que el hecho de la existencia de propiedades mecánicas tan buenas como en las poliamidas de amina primaria (con grupo NH), en las de amina secundaria, por ejemplo de piperacina:



que, naturalmente, carecen de hidrógeno que pueda crear el puente propuesto. Tampoco es útil dicha hipótesis en los poliésteres ni polianhídridos.

Finalmente, en dirección perpendicular a los dos tipos de interacciones citados actuarán fuerzas de dispersión, que, como ya dijimos, son mucho más débiles, pero que en este caso, a causa de la buena ordenación

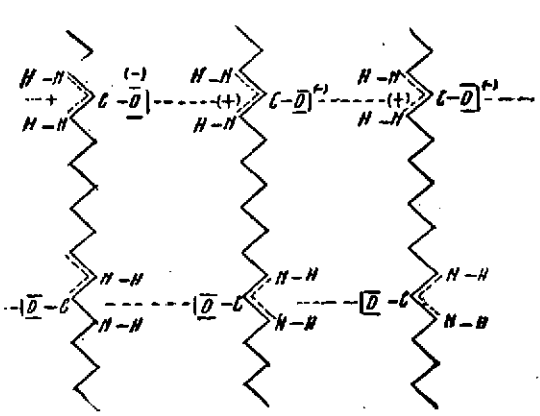
UNIVERSIDAD DE MURCIA

en cada plano, alcanzarán un valor total entre moléculas vecinas de planos distintos lo suficientemente grande para estabilizar los citados planos.

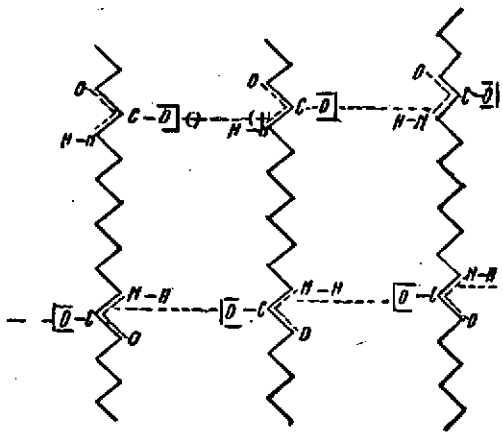
En conjunto, un cristalito de policondensados de este grupo recordará a un cartón constituído por hojas de papel pegadas paralelamente, estando formada cada hoja, a su vez, por fibras o hilos gruesos (macromoléculas) enlazados transversalmente por otros más finos.

En las moléculas con dos dipolos posibles el centro de gravedad del momento dipolar resultante se encontrará en el punto medio de ambos tomados aisladamente, cuando ellos son iguales, por ejemplo en las poliureas; pero si son distintos estará desplazado hacia el momento más intenso; así, en el caso de los «poliuretanos», se encontrará más próximo al átomo de nitrógeno que al oxígeno del éster, ya que el grupo amida posee una mesomería más intensa que el éster.

Las estructuras de los planos de red en ambos casos serán:



poliurea de exametilendiamina y di-isocianato de exametileno



poliuretano de exanodiol - 1 - 6 y di-isocianato de exametileno

Cuando en una poliamida está sustituído en el grupo amino su hidrógeno por un radical alquílico disminuye el grado de ordenación supermolecular, así como las propiedades mecánicas que de él dependen. Este hecho, comprobado en las superpoliamidas obtenidas a partir de la N-N'-diisobutil-exametilendiamina y ácido sebácico, puede explicarse, según BROSER, o por una acción de «pantalla» del grupo alquilo frente al acoplamiento de los dipolos, de tipo exclusivamente estérico, o por una «dilución» del dipolo en el sistema electrónico del sustituyente.

Otras alteraciones que provocan irregularidades en la estructura se-

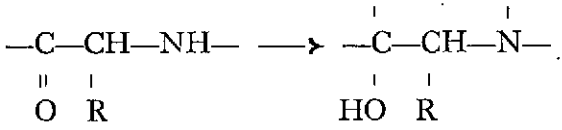
UNIVERSIDAD DE MURCIA

En el segundo caso, las atracciones electrostáticas entre COO^- y NH_3^+ de moléculas distintas originarán un estado de ordenación poco regular, que podrá llegar hasta estructuras del tipo «guata».

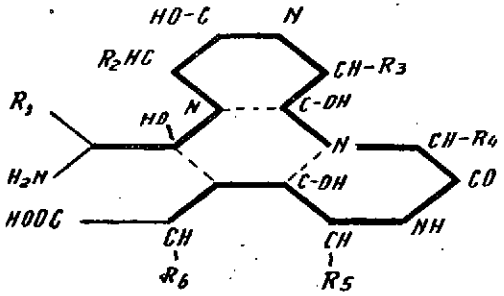
Otros enlaces que se han de tomar en consideración son: entre OH (poco frecuentes), grupos amida exteriores (de asparragina, arginina...) y, sobre todo, los puentes —S—S— formados por oxidación de dos grupos —SH de cadenas vecinas, pero en este caso no resulta correcto hablar de enlace intermolecular, ya que entonces se deberían considerar dos moléculas como una sola.

Estos enjambres moleculares ya se observan al estudiar el comportamiento viscosimétrico de las disoluciones de proteínas: la viscosidad depende extraordinariamente de la presencia de iones extraños en la disolución, iones que, al neutralizar los puntos (+) y (—) de las macromoléculas, romperán los citados enjambres.

Es curiosa la teoría del «cyclol» de Miss Wrinch (99), según la cual también se producirían acoplamientos inter e intra-moleculares al saturarse las valencias libres que quedarían al transformarse mediante una emigración de H el eslabón



en su forma tantómera, acoplamientos que determinan la formación de ciclos exagonales:



el conjunto consistiría en una red plana, erizada de cadenas laterales radicales alquílicos, —COOH, $—NH_2$, —OH, —SH, $—CONH_2$), redes que, a su vez, están distribuídas sobre las ocho caras de un octaedro regular o de otro poliedro sencilla. Miss Wrinch postula, además, que sobre cada una de dichas superficies poliédricas se encuentran 288 ó un múltiplo de

UNIVERSIDAD DE MURCIA

este número de moléculas de amino-ácido, de acuerdo con la observación de BERGMANN y NIEMANN (100): número de amino-ácidos por molécula expresable por un simple producto $2^n \cdot 3^m$.

También se podría pensar en una estructura supermolecular, en la que cada plano estuviese constituído por una molécula y el conjunto del ciclol viniese determinado por acciones intermoleculares.

Naturalmente, no es precisa aquella estructura bi-radical para el acoplamiento; bastan las fuerzas de dipolo de la cadena mesómera.

Finalmente, DERVICHIAN (101), basándose en el estudio de la distribución sobre la superficie del agua de delgadas láminas de proteídos, admite una estructura plana constituída por dos hojitas acopladas por sus caras polares. LOISELEUR (102) se funda en esta teoría para explicar el mecanismo de precipitación de una proteína por su antígeno correspondiente.

(Cátedra de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.)

UNIVERSIDAD DE MURCIA

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

BIBLIOGRAFIA

(1) H. STAUDINGER: Ber., *62*, 2.983 (1923).
(2) H. MARK y K. H. MEYER: Ber., *61*, 607 (1928).
(3) P. KARRER: «Chemie der Kohlenhydrate» (1925).
(4) H. STAUDINGER: IX Congr. Int. de Química, Madrid, t. 4.º, 132.
(5) R. ZSIGMOND y KOLLOIDCHEMIE: 5.ª ed., t. I, pág. 172 (1925).
(6) H. STAUDINGER: Ber., *59*, 3.019 (1926).
(7) UEBERREITER: Koll. Z.
(8) W. OSTWALD y v. BUZACH: Koll. Z., *41*, 165 (1927).
(9) H. STAUDINGER y H. HUSEMANN: Lieb. Ann., *527*, 195 (1937) y *530*, 1 (1937).
(10) SCHRAUM y MULLER: Z. phys. Chem., *626*, 43 (1940).
(11) H. MOSIMANN: Relv. Chim. Acta, *2.º*, 24 (1945).
(12) M. ULLMANN: «Molekülgrossenbestimmungen hochpolymerer Naturetoffe» (1936), 26 a 55.
(13) BRINTZINGER y col.: Z. anorg. Chem., *168*, 145 y 150 (1928); *172*, 426 (1928); *181*, 237 (1929); *184*, 97 (1929); *196*, 33 y 50 (1931), y *224*, 325 (1935). —BRINTZINGER, K. MAUSER y J. WALLACH: Ber., *65*, 988 (1932).
(14) M. ULLMANN: Z. phys. Chem. Abt., *A*, *156*, 419 (1931), *164*, 318 (1933) y *166*, 147 (1933).
(15) BERGMANN y MACHEMER: Ber., *63*, 316 y 2.304 (1930).
(16) SCHMIDT: Cellulose Chemie, *13*, 129 (1932).
(17) W. N. HAWORT y MACHEMER: J. Chem. Soc. London, 2.270 (1932).
(18) G. BOZZA: La Chim. e l'Ind., 541 (1940).
(19) THEESVEDBERG y R. RINDE: J. Am. Chem. Soc., *46*, 2.667 (1924) y otros. THE SVEDBERG: «Les molecules proteiques» (1939), Act. Sc. et Ind.
(20) BEISCHER: Koll. Z., *96*, 127 (1941).
(21) HESS y MESSMER: Ber., *55*, 2.432 (1922).
(22) PLOTNIKOW: Z. wiss. Photogr., *41*, 137 (1942).—NEUGEBAUER: Ann. Physik., *42* (5F), 533 (1943).
(23) LEPESCHKIN: Koll. Z., *105*, 141 y 144 (1943).
(24) LEPESCHKIN: Koll. Z., *105*, 205 (1943).
(25) A. EINSTEIN: Ann. der Physik., *19*, 289 (1906) y *34*, 591 (1911).
(26) BANCELIN: C. R., *153*, 1.382 (1911).
(27) H. STAUDINGER: «Die hochmolekularen Organischer Verbindungen» (1932), Berlín.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

(28) VALKÓ: Koll. Z., *51,* 130 (1930).
(29) KRAEMER y LAUSING: J. Phys. Chem., *39,* 153 (1935).
(30) HUGGINS: Ind. Engo. Chem., *35,* 216 (1943).
(31) E. DREHER: «Zur Chemie der Kunststoffe», 2.ª ed., pág. 36 (1941), Berlín.
(32) KREMER: Ind. Eng. Chem., *30,* 1.200 (1938).
(33) SCHEELE: Koll. Z., *98,* 222 (1942).
(34) KRAEMER y LAUSING: J. Am. Chem. Soc., *57,* 13.969 (1935) y *58,* 1.469 (1936).
(35) P. H. y J. J. HERMANS y VERMAAS: Koll. Z.
(36) J. J. HERMANS: Koll. Z., *106,* 25 (1944).
(37) J. J. HERMANS: Koll. Z., *106,* 95 (1944).
(38) H. MEYER: Koll. Z., *95,* 71 (1941).
(39) W. OSTWALD: Koll. Z., *106,* 1 (1944).
(40) G. GEE: Trans. of Farada y Soc., *36,* 1.162 (1940).
(41) FIKENTSCHER y MARK: Cellulose Chemie, *13,* 58 (1932).
(42) DOBRY: J. Chim. Phys., *31,* 568 (1934), y Koll. Z., *81,* 190 (1937).
(43) BERL y BUTTLER: Z. f. Schiess u. Spregstoff, *5,* 82 (1910).
(44) BREDEE y DE BOOYS: Koll. Z., *79,* 31 y 43 (1943).
(45) H. STAUDINGER y HEUER: Ber., *70,* 1.993 (1937).
(46) POLSON: Koll. Z., *88,* 51 (1939).
(47) HENGLEIN y SCHNEIDER: Ber., *69,* 311 (1936).
(48) H. HUSEMANN: Chem. Zeit., 24 (1943).
(49) H. STAUDINGER: «Chimica colloidale - Colloidi organici», pág. 236 (1943), Milán.
(50) SAUTER: Z. phys. Chem. Abt., *B, 21,* 161 (1933).
(51) DUCLAUX y BARBIERE: Bull. Soc. Chim. F., *53,* 4.º, 564 (1933).
(52) H. MARK y SAITO: Monatehefte für Chem., *68,* 237 (1936).
(53) HERMANS: Koll. Z., *102,* 169 (1943).
(54) K. H. MEYER y H. MARK: Ber., *61,* 593 (1928).
(55) ANDRESS: Z. Phys. Chem. (B), *2,* 380 (1929).
(56) H. MEYER: Conf. en Congr. du Palais de la Decouverte; Act. Sc. et In., núm. 723, 299 (1938), París.
(57) W. T. ASTBURY: Trans. Far. Soc., *34,* 377 (1938).
(58) DREHER: loc. cit.
(59) WAGNER-JAUREGG: Ber., *63,* 3.216 (1930).
(60) H. STAUDINGER y FROST: Ber., *63,* 2.351 (1935).
(61) RIDEAL: C. (1937), I, 819.
(62) SCHULTZ y HUSEMANN: Ang. Chem., *50,* 767 (1937).
(63) INGOLD y EISTERT: Ang. Chem., *50,* 617 (1937).
(64) SCHULTZ: Ergebn. der exakt. Naturwiss, *17,* 367 (1938).
(65) H. STAUDINGER: Ber., 1.073 (1920).
(66) SCHULTZ: «Fortsch. der Chem. Phys. u. Techn. der makromol Stoffen», 1.er t. (1939), pág. 35, Berlín.
(67) FLORY: J. Am. Chem. Soc., *59,* 241 (1937).
(68) ZIEGLER: Ang. Chem., *49,* 455 y 499 (1936).—ZIEGLER y col.: Ann., *51,* 64 (1934).
(69) EISTERT: «Tautomerie u. Mesemorie» (1938); pág. 108, Berlín.
(70) CAROTHERS: Am. Chem. Soc.. *51.* 2.548 (1929).

UNIVERSIDAD DE MURCIA

(71) VORLANDER: Lieb. Ann., *280,* 167 (1894).
(72) BRONSTED y WASHBURN: J. Am. Chem. Soc., *54,* 1.557 (1932), y Ang. Chem., *53,* 557 (1940).
(73) H. STAUDINGER: Ber., *53,* 1.077 (1920).
(74) SCHEELE: Koll. Z., *98,* 222 (1942).
(75) BOESERKEN y BAEYER en MULLER: «Neueren Auschaungen der Org. Chem» (1940), pág. 18, Berlín.
(76) CAROTHER: J. Am. Chem. Soc., *52,* 315 (1930).
(77) A. SIMÓN: Koll. Z., *96,* 169 (1941).
(78) BROSER y col.: Koll. Z., *105,* 131 (1943).
(79) MEYER y MISCH: Helv. Chim. Acta., *20,* 232 (1938).
(80) BADENHUIZEN y MEYER: Nature, *14,* 281 (1937).
(81) MEYER y MARK: Ber., *61,* 593 (1928).
(82) BAKER, FULLER y PAPE: J. Am. Chem. Soc., *64,* 776 (1942).
(83) BADGLEY, FRILETTE y MARK: Ind. Eng. Chem. ind. ed., *37;* 231 (1945).
(84) CHAMPETIER y VIALLARD: C. R., *205,* 1.387 (1937).
(85) KRATKY y MARK: Z. phys. Chem., *B, 36,* 129 (1937).
(86) FREY-WISSLING: Nature, *25,* 79 (1937).
(87) DESMAROUX: C. R., *199,* 148 (1934).
(88) MATHIEU: «La gelatinization des Nitrocelluloses. React. topochimique». Act. Sc. et Ind. (1936), París.
(89) A. SOLER y A. VIAN: ION, *II,* 745 y 883 (1942).—A. SOLER: Anales Univ. Murcia (1943).—A. SOLER: An. Física y Quím., *40,* 266 (1944).
(90) A. SOLER: ION, *IV,* 455 (1944).
(91) P. NOWAK: «Forschr. der Chem. Phys. u. Techn. der makomolek. Stoffen», t. 2.°, pág. 223 (1940), Berlín.
(92) BROSER, GOLDSTEIN y KRUGER: Koll. Z., *106,* 187 (1944).
(93) KLEINE: Chem. Z., 247 (1942).
(94) STADLINGER: Chem. Z., 171 (1943).
(95) BRILL: Naturwiss., *29,* 220 (1941).
(96) BRILL: Z. phys. Chem. Abt., *B,* 53, 61 (1943).
(97) Pat. alem. de la I. G. del 14-9-38.
(98) W. T. ASTBUURY: Trans. Far. Soc., *34,* 377 (1938).
(99) MISS WRINCH: Proc. Roy. Soc., *A, 161,* 505 (1937).
(100) BERGMANN y NIEMANN: Sciencie, *86,* 187 (1937).
(101) D. DERVICHIAN: C. R., *211,* 792 (1940), y *212,* 86 (1941).
(102) J. LOISELEUR: «Reactivité des composés biologiques». Act. Sc. et Ind. (1942), pág. 51, París.

UNIVERSIDAD DE MURCIA