

## 69. Fraktionierung einer wasserlöslichen Methyl-cellulose

von R. Signer und J. Liechti.

(2. IV. 38.)

Im Rahmen von Bemühungen, die Form und Grösse von Fadennolekeln in Lösung zu erschliessen, wurden wasserlösliche Methyl-cellulosen verschiedenen Molekelgewichts benötigt. Die Präparation derartiger Produkte wird in dieser Abhandlung beschrieben, während in der nachfolgenden ihr ultrazentrifugales Verhalten mitgeteilt und diskutiert wird.

Nach den Erfahrungen *Staudinger's* an synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen kommen für die Herstellung einer polymer-homologen Reihe von Methyl-cellulosen mehrere Verfahren in Betracht. Man könnte einmal eine Reihe verschieden stark abgebauter Cellulosen methylieren<sup>1)</sup>. Es liesse sich zweitens eine hochmolekulare Methyl-cellulose durch Hydrolyse verschieden weit abbauen, und es müsste drittens möglich sein, irgend eine methylierte Cellulose unter Ausnützung ihrer Polydispersität durch Fraktionierung in hoch- und niedermolekulare Anteile zu zerlegen<sup>2)</sup>. Das letzte Verfahren verspricht die wenigst polydispersen, die molekular einheitlichsten Produkte zu liefern, weshalb es hier zur Anwendung kam.

Eine polydisperse Substanz kann entweder durch fraktionierte Fällung oder fraktionierte Auflösung in hoch- und niedermolekulare Anteile zerlegt werden. Beide Verfahren kamen bereits bei verschiedenen hochmolekularen Verbindungen zur Anwendung<sup>3)</sup>, wobei in neuerer Zeit auch über die Vor- und Nachteile des Lösens und Fällens diskutiert wurde<sup>4)</sup>. Im Berner Laboratorium gesammelte Erfahrungen bei der Fraktionierung verschiedener hochmolekularer Stoffe (Methyl-cellulosen, Acetyl-cellulosen<sup>5)</sup>, Nitro-cellulosen und Gelatine<sup>6)</sup> liefern folgenden Beitrag zu dieser Frage: die von ver-

<sup>1)</sup> So wurden von *Staudinger* und *Schulz* Methyl-cellulosen von den Molekelgewichten 46000 bis 82000 hergestellt. Vgl. B. **63**, 2327 (1935).

<sup>2)</sup> Dass eine hochmethylierte Cellulose durch Extraktion mit heissem Benzol in verschiedene Fraktionen aufgeteilt werden kann, wurde von *Abel* und *Hess* beobachtet. Cellulosechem. **16**, 78 (1935).

<sup>3)</sup> *Staudinger* gewann schon in den Jahren 1925—1927 unter anderm durch frakt. Fällungen seine Einsichten über den makromolekularen Aufbau polymerer Verbindungen. Vgl. z. B. B. **60**, 1782 (1927). Neuerdings hat *G. V. Schulz* die Fällung theoretisch behandelt. Vgl. Z. physikal. Ch. [A] **179**, 321 (1937).

<sup>4)</sup> Vgl. *S. Rogowin* und *S. Glasmann*, Koll. Z. **76**, 210 (1936). Ferner *J. Craik* und *F. D. Miles*, Faraday **27**, 756 (1931).

<sup>5)</sup> Vgl. Diss. *F. Opderbeck*, Bonn 1938.

<sup>6)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

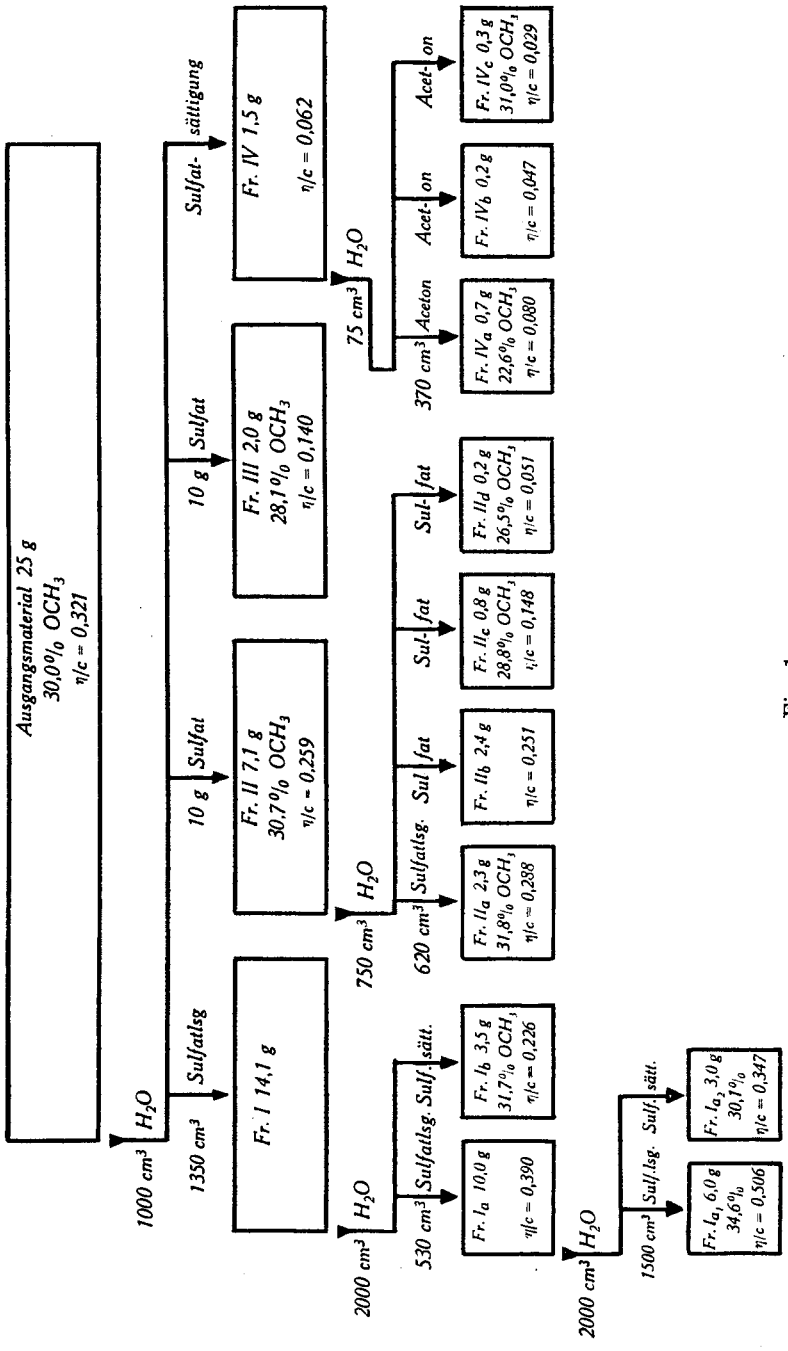


Fig. 1.  
Fraktionierung einer Methyl-cellulose.

schiedenen Autoren erwähnten Nachteile der fraktionierten Fällung verschwinden, wenn mit genügend verdünnten Lösungen gearbeitet wird, so dass dieses Verfahren bei richtiger Handhabung der fraktionierten Lösung mindestens ebenbürtig wird.

Als Ausgangsmaterial kam ein technisches Produkt mit ca. 30% Methoxyl zur Anwendung<sup>1)</sup>. Eine 2,5-proz. wässrige Lösung wurde durch Zentrifugieren von kleinen Mengen grob disperser Anteile befreit. Die Lösung wurde mit gesättigter Natriumsulfatlösung versetzt, bis Methyl-cellulose ausfiel (Fraktion I), die abzentrifugiert wurde. Zugabe von festem Natriumsulfat lieferte in analoger Weise die Fraktionen II, III und IV. Die vier Produkte wurden durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Ausfällen weiter unterteilt. Bei Nr. IV wurde dies mit Aceton statt mit Natriumsulfat durchgeführt. Die salzhaltigen Fällungen wurden durch Dialyse und Elektrodialyse gereinigt, wobei ihr Aschegehalt auf weniger als 0,1% sank. Fig. 1 gibt über die Quantitäten der Lösungen, der Fällmittel und der ausgefällten Methyl-cellulosen Aufschluss.

Von jeder Fraktion wurden die Viskositäten verdünnter wässriger Lösungen im *Ostwald'schen* Viskosimeter bestimmt<sup>2)</sup>. (Kapillarenlänge 10,0 cm, Kapillarenradius 0,0153 cm, Auslaufzeit für Wasser 247,8 Sek., Temp.  $20,00 \pm 0,01^{\circ}$ .) Viskositäts-Konzentrations-Kurven einiger Produkte zeigt Fig. 2. Auch bei dieser Stoff-

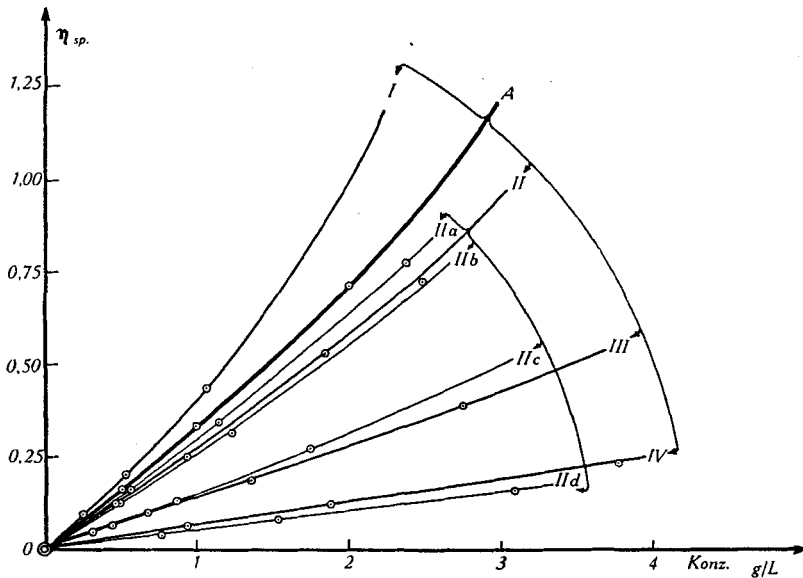


Fig. 2.

Spezifische Viskositäten einiger Methyl-cellulose-Fractionen.

<sup>1)</sup> Das Präparat wurde uns von der Firma *Kalle & Co. A.-G.* in Wiesbaden-Biebrich in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

<sup>2)</sup> Die Viskositäten aller Lösungen gehorchen dem *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetz.

reihe erstreckt sich der praktisch lineare Anstieg der Viskosität über ein um so grösseres Konzentrationsgebiet, je niedriger das Molekulgewicht ist. Fig. 1 enthält für alle Fraktionen den für unendliche Verdünnung charakteristischen Viskositätswert

$$\left[ \lim \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0}$$

unter der abgekürzten Bezeichnung  $\frac{\eta}{c}$ . Die Konzentration  $c$  bedeutet bei diesen Angaben Gramm im Liter.

In den  $\frac{\eta}{c}$ -Werten der einzelnen Produkte zeigt sich, dass die fraktionierte Fällung ein wirksames Verfahren zur Aufteilung eines Gemisches polymer-homologer Methyl-cellulosen ist. Es wird ferner offenkundig, dass das Ausgangsmaterial sehr polydispers sein muss. Fig. 3 gibt einen Eindruck von seinem Molekelbestand<sup>1)</sup>. Man sieht dass Molekeln mit Gewichten über 5000 und unter ca. 120000 stark vertreten sind.

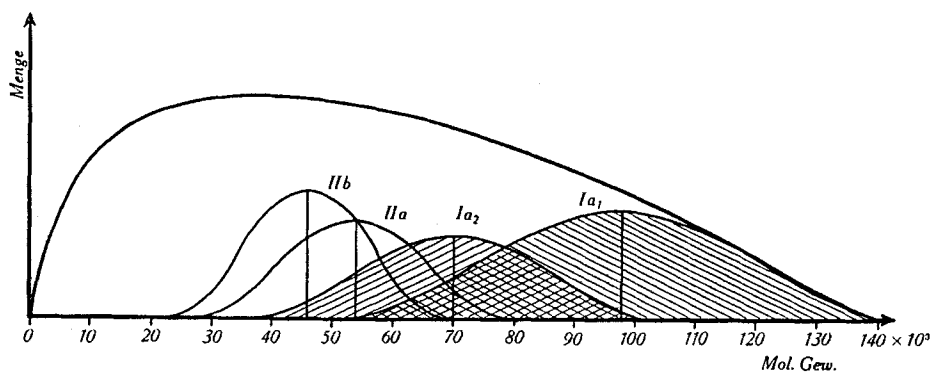


Fig. 3.  
Molekelbestand der unfraktionierten Methyl-cellulose.

Einer besonderen Erwähnung bedarf die Beobachtung, dass sich die durch Fällung erhaltenen Fraktionen nicht nur im Gewicht der Molekeln, sondern auch im Methoxylgehalt unterscheiden. Bei allen Aufteilungen wurde festgestellt, dass die höher-molekularen Anteile zugleich die stärkst methylierten sind. Eine Ausnahme von

<sup>1)</sup> Die Ordinate jedes Punktes der stark ausgezogenen Kurve gibt ein Mass für den Gewichtsanteil der entsprechenden Molekel in der Mischung. Die Kurve kommt durch Addition der Teilkurven Ia<sub>1</sub>, Ia<sub>2</sub>, IIa etc. zustande, die die Einzelfraktionen repräsentieren. Die Lage der Maxima der Teilkurven ergibt sich aus den ultrazentrifugal bestimmten Molekulgewichten. Die schraffierten Flächen sind ein Mass für die Gewichte der Fraktionen. Die Breite der Grundlinien entspricht einer Polydispersität, wie sie bei einem ähnlich fraktionierten Polystyrol experimentell ermittelt wurde. Vgl. Helv. 17, 726 (1934).

dieser Regel macht nur die niedrigst molekulare Fraktion mit auffallend hohem  $\text{OCH}_3$ -Gehalt. Fig. 1 enthält die Methoxylwerte, soweit sie bestimmt wurden. Es soll an dieser Stelle nicht versucht werden, eine theoretische Deutung für diesen systematischen Gang der analytischen Zusammensetzung zu geben, der im speziellen Mechanismus der Methylierung begründet sein kann.

An einigen Fraktionen wurde das partielle spezifische Volumen  $v$  in wässriger Lösung bestimmt. (Volumen von 1 g Substanz im gelösten Zustand<sup>1)</sup>). Im Gebiet verdünnter Lösungen ist  $v$  unabhängig von der Konzentration, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist.

Tabelle 1.

Partielles spezifisches Volumen des Ausgangsmaterials bei verschiedenen Konzentrationen.

Konz. in g/L	$v$
46	$0,726 \pm 0,0015$
22	$0,722 \pm 0,003$
11	$0,724 \pm 0,006$

Für eine niedrig methylierte Substanz mit 22,6%  $\text{OCH}_3$  (Frakt. IVa) betrug  $v = 0,683 \text{ cm}^3$ . Mit zunehmendem Methoxylgehalt steigt  $v$  fast linear an und zwar um  $0,0050 \text{ cm}^3$  pro 1%  $\text{OCH}_3$ . Man kann also gestützt auf diese Beobachtung durch Dichtemessung einer Methylcelluloselösung den  $\text{OCH}_3$ -Gehalt einfach und sicher bestimmen.

Chemisches Institut der Universität Bern,  
Organische Abteilung.

<sup>1)</sup> Diese Grösse ist bei der Beurteilung der Wirkung eines Centrifugalfeldes wichtig. Sie wird pyknometrisch nach folgender Formel bestimmt:

$$v = \left[ L_m - (L - S) \right] \frac{1}{D \cdot S}$$

$L_m$  = Gewicht des Pyknometers mit Lösungsmittel

$L$  = „ „ „ „ „ Lösung

$S$  = „ „ der Substanz im Pyknometer

$D$  = Dichte des Lösungsmittels