

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

240. Mitteilung

Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen¹⁾

Von G. V. Schulz und E. Nordt

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1940)

Um einen hinsichtlich seiner Molekülgröße uneinheitlichen Stoff in Fraktionen mit verschiedenen Molekulargewichten zu zerlegen, benutzt man bisher fast ausschließlich die Tatsache, daß die Löslichkeit in einer polymerhomologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt²⁾. Die Fraktionierung wird dann entweder in der Weise vorgenommen, daß man durch allmählich gesteigerten Zusatz von Fällungsmittel zu einer Lösung des Stoffes zunächst seine höchstmolekularen Anteile, dann die nächstniedereren usw. ausfällt; oder, indem man umgekehrt zunächst mit einem schlechten Lösungsmittel die niedersten Anteile des Stoffes in Lösung bringt, und dann durch allmähliche Verbesserung des Lösungsmittels Fraktionen immer höheren Molekulargewichtes herauslöst.

Wie früher³⁾ gezeigt wurde, ist es für eine gute Einstellung des Lösungsgleichgewichtes am günstigsten, wenn der Anteil des Stoffes, der nicht in Lösung geht, in Form

¹⁾ 239. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Auf diesen Zusammenhang machte bei makromolekularen Stoffen zuerst H. Staudinger aufmerksam. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926); 62, 2912 (1929).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 321 (1937).

einer flüssigen Phase auftritt, da nur in diesem Fall die Möglichkeit dafür besteht, daß sich die verschiedenen großen Moleküle des Stoffes zwischen den beiden Phasen glatt austauschen. Diese Bedingung ist bei den meisten makromolekularen Stoffen erfüllt (z. B. Nitrocellulose und andere Cellulose-derivate, Polystyrol, Polymethacrylsäureester usw.¹⁾). Bei anderen Stoffen jedoch nimmt der unlösliche Anteil den Charakter eines festen (fast völlig ungequollenen), wahrscheinlich kristallisierten Bodenkörpers an. In solchen Fällen ist eine Zerlegung in Anteile verschiedenen Molekulargewichtes oft sehr schwer zu erzielen. Ein Beispiel für derartige Stoffe ist das Polyäthylenoxyd, das wir wegen des kristallinen Charakters, den es als Bodenkörper im Lösungsgleichgewicht annimmt, trotz zahlreicher Versuche durch Fällung nur in Fraktionen zerlegen konnten, deren Molekulargewichte kaum voneinander verschieden waren²⁾.

Da, wie erwähnt, bei den gut fraktionierbaren Stoffen das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper ein solches zwischen 2 flüssigen Phasen ist, lag der Gedanke nahe, die Fraktionierung des Polyäthylenoxydes (und ähnlicher Stoffe) in der Weise vorzunehmen, daß man es zwischen 2 Flüssigkeiten abgestufter Zusammensetzung, die untereinander nicht mischbar sind, verteilte. Bei unserem Versuch bestand die eine Phase aus Wasser, die andere aus einem Gemisch von Chloroform

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936). Vgl. ferner G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B (erscheint demnächst).

²⁾ Diese Schwierigkeiten hängen wahrscheinlich mit den sehr starken Überschreitungserscheinungen zusammen, die beim Ausfällen des Polyäthylenoxyds auftreten. Diese äußern sich darin, daß bei der Fällung sehr starke Verzögerungserscheinungen auftreten, und daß daher die Menge des Fällungsmittels, die man dessen Lösungen zusetzen muß, nicht genau reproduzierbar ist. Andererseits zeigten E. H. Lovell u. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1916 (1939), daß man bei molekular einheitlichen Polyäthylenoxyden sehr genau diese Mengen bestimmen kann. Die flüssige hat gegenüber der festen Ausfällung außer der leichten Austauschbarkeit der Moleküle noch den Vorteil, daß bei ihr keinerlei Überschreitungserscheinungen auftreten. In unmittelbarer Nähe des Fällungspunktes kann man durch Zugabe weniger Tropfen Fällungs- oder Lösungsmittel fast momentan Fällung und Auflösung reversibel ineinander überführen.

und Benzol, dessen Zusammensetzung variiert wurde. Wie im folgenden gezeigt wird, ist auf diesem Wege eine Trennung durchführbar. Die Methode ist selbstverständlich auch auf andere makromolekulare Stoffe anwendbar, vorausgesetzt, daß sich für den zu fraktionierenden Stoff 2 Lösungsmittel finden, die untereinander nicht oder nur beschränkt mischbar sind.

Theoretische Grundlagen

Verteilt sich ein Stoff zwischen zwei flüssige Phasen, so findet eine Anreicherung desselben in der Phase statt, in dem seine Moleküle die geringere potentielle Energie (bzw. die höhere Lösungswärme) besitzen. Die Konzentrationen in den beiden Phasen c_1 und c_2 hängen dann mit der Differenz der potentiellen Energie $E = E_2 - E_1$ nach Boltzmann in folgender Weise zusammen

$$(1) \quad \frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{E}{RT}}$$

Die Energiedifferenz E ist hier pro Mol des gelösten Stoffes gerechnet. Nach Brönsted nimmt in einer polymerhomologen Reihe E proportional dem Molekulargewicht zu¹⁾. Bezeichnen wir mit ε die Energiedifferenz für ein Grundmol der Substanz und mit P den Polymerisationsgrad, so können wir schreiben

$$(2) \quad E = P \varepsilon$$

und wir erhalten

$$(3) \quad \frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{P\varepsilon}{RT}}$$

Man sieht aus Gleichung (3), daß die Phasenverteilung sehr stark vom Polymerisationsgrad abhängen muß, und zwar wird sie um so extremer, je größer P ist (je nach dem Vorzeichen von ε in der einen oder der anderen Richtung).

Bestehen die beiden Phasen aus zwei reinen Flüssigkeiten, so hat ε für jeden zwischen ihnen verteilten Stoff einen bestimmten Wert. Besteht jedoch die eine Phase aus 2 Kom-

¹⁾ J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. Bodenst.-Festband 1931, 279. Brönsted bezeichnet derartige Stoffe als isochemisch. Diese unterscheiden sich nicht im chemischen Bau, sondern nur im Molekulargewicht

ponenten (z. B. einem Lösungsmittel und einem Nichtlösungsmittel), so hängt ε von der Zusammensetzung dieser Phase ab. Ist γ der Gehalt der Mischphase an der einen Komponente (z. B. dem Nichtlösungsmittel), so kann man nach G. V. Schulz¹⁾ näherungsweise setzen

$$(4) \quad \varepsilon = A + B \gamma .$$

Gleichung (4) wird mit konstantem A und B um so besser gelten, je kleiner der Bereich ist, innerhalb dessen γ variiert wird. Aus (3) und (4) ergibt sich

$$(5) \quad \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{PA}{RT} + \frac{PB}{RT} \gamma .$$

Gleichung (5) wurde an Polyäthylenoxyden nachgeprüft¹⁾. Die beiden Phasen bestanden aus Wasser einerseits und Chloroform-Benzol andererseits. Zwischen diesen Phasen

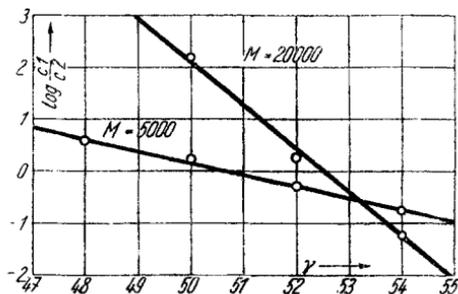


Abb. 1. Teilungsverhältnis zweier Polyäthylenoxyde zwischen Wasser und einer Mischphase von Chloroform-Benzol bei verschiedenen Benzolkonzentrationen γ (γ ist in Vol.-% gerechnet)

wurden Polyäthylenoxyde verteilt. Es wurden 2 Präparate mit den Molekulargewichten 5000 und 20 000 verwendet. In Abb. 1 ist das Versuchsergebnis dargestellt. In ihr ist der Logarithmus des Teilungsverhältnisses als Funktion des Prozentgehaltes an Benzol aufgetragen. Nach Gleichung (5) muß hierbei eine Gerade resultieren mit der Neigung PB/RT . Wie man sieht, trifft dieses zu, und die Neigung nimmt, wie erwartet, mit dem Polymerisationsgrad ungefähr proportional zu. Bei gegebenem γ wird daher die Verteilung um so extremer je größer P ist.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 321 (1937).

Benutzen wir die Verteilung zwischen 2 Phasen, um einen Stoff in Fraktionen zu zerlegen, so kommt es uns nicht auf das Konzentrationsverhältnis sondern auf das Mengenverhältnis in den beiden Phasen an. Wir bezeichnen mit $m_{P(1)}$ die Menge (in g) des Stoffes vom Polymerisationsgrad P in der Phase 1, entsprechend $m_{P(2)}$ in der Phase 2. Die Volumina der beiden Phasen seien v_1 und v_2 . Die Phase mit dem Index 1 habe die niedrigere potentielle Energie. Dann ist nach Gleichung (3)

$$\frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}} = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2} = \frac{v_1}{v_2} e^{\frac{P \epsilon}{RT}}.$$

Setzen wir

$$\varphi = \frac{v_2}{v_1},$$

so ergibt sich

$$(6) \quad \frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}} = \frac{1}{\varphi} e^{\frac{P \epsilon}{RT}} = \vartheta.$$

Die Größe ϑ , die also eine Funktion von P , ϵ und φ ist, sei als Trennungsverhältnis bezeichnet. Wir bedenken hierbei, daß ϵ durch die Zusammensetzung der Mischphase bestimmt wird. Hierbei ist ϵ in cal zu rechnen, wenn RT in cal gerechnet wird.

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, in welcher Weise sich die Werte von ϵ und φ auf den Fraktioniereffekt auswirken, sollen die nachfolgenden Betrachtungen an einem Gemisch angestellt werden, das in einem großen Bereich sämtliche Polymerisationsgrade (von $P = 1$ an) in gleicher Menge enthält. Diese Menge sei zunächst willkürlich gleich 1 gesetzt. Wird dieses Gemisch in zwei flüssigen Phasen verteilt, so wird die Menge jedes Polymerisationsgrades in die beiden Anteile $m_{P(1)}$ und $m_{P(2)}$ zerlegt, die für jeden Polymerisationsgrad anders ausfallen. Da nach Voraussetzung von jedem Polymerisationsgrad die Menge 1 vorlag, ist

$$(7) \quad m_{P(1)} + m_{P(2)} = 1.$$

Zusammen mit Gleichung (6) ergibt sich dann

$$(8a) \quad m_{P(1)} = \frac{\vartheta}{1 + \vartheta},$$

$$(8b) \quad m_{P(2)} = \frac{1}{1 + \vartheta},$$

wobei \mathcal{D} nach (6) für jeden Polymerisationsgrad zu berechnen ist.

In den folgenden 3 Abbildungen ist dargestellt, in welcher Weise ein Gemisch verschiedener Polymerisationsgrade der oben charakterisierten Art in 2 Fraktionen zerlegt wird. Als Abszisse ist der Polymerisationsgrad aufgetragen, als Ordinate die Menge, die von dem jeweiligen Polymerisationsgrad in den beiden Fraktionen vorhanden ist. Die Menge in der Fraktion bzw. Phase 1 (mit der niederen potentiellen Energie) ist von

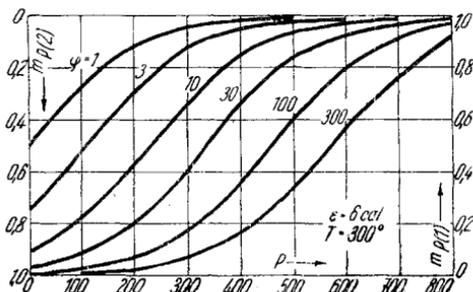


Abb. 2. Trennungskurven bei verschiedenen Volumverhältnissen φ

unten nach oben gerechnet. Die Menge der Fraktion bzw. Phase 2 von oben nach unten. Beide Mengen zusammen geben wegen Gleichung (7) den Wert 1.

Die dargestellten Kurven stellen jeweils einen Schnitt dar, der durch das polymerhomologe Gemisch gelegt wird. Wäre die Fraktionierung eine ideale, so müßte die Kurve eine senkrechte Gerade sein. Das würde bedeuten, daß oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades alle Substanz in die Phase 1, unterhalb in die Phase 2 ginge. Tatsächlich kann man eine derartige Aufteilung jedoch nur annähernd erzielen, wie aus den Abbildungen hervorgeht. D.h. es befindet sich von jedem Polymerisationsgrad in beiden Phasen etwas; unter günstigen Bedingungen nähert sich allerdings die Menge bestimmter Polymerisationsgrade in der einen Phase dem Werte 0.

In Abb. 2 ist der Einfluß des Volumenverhältnisses φ dargestellt. Man sieht zunächst, daß für $\varphi = 1$ die Trennung außerordentlich unwirksam ist. Die kleinsten Polymerisationsgrade teilen sich im Verhältnis 1:1 auf, die größten gehen quantitativ in die Phase 1 (mit der niedrigeren potentiellen

Energie). Läßt man nun φ anwachsen, d. h. vergrößert man das Volumen der Phase 2, dann wird die Verteilung zunehmend günstiger. Man kann das so auffassen, daß die großen Moleküle wegen ihrer geringeren Beweglichkeit die Phase mit der niedersten potentiellen Energie aufsuchen, während sich die kleinen beweglicheren Moleküle bevorzugt in der Phase mit dem größeren Volumen befinden. Gleichzeitig mit der Verbesserung des Fraktioniereffektes verschiebt sich, wie aus Abb. 2 hervorgeht, der Schnitt nach höheren Polymerisationsgraden hin.

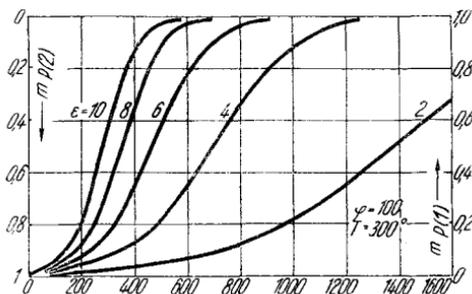


Abb. 3. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für die Übergangsenergie ε

In Abb. 3 ist φ konstant gleich 100 gesetzt und ε variiert (wie man es durch Veränderung von γ nach Gleichung (4) erzielen kann.) Man bekommt dann eine Schar von Kurven, die, wie man leicht erkennt, durch eine lineare Maßstabveränderung der P-Achse auseinander hervorgehen. Mit wachsendem ε verschiebt sich der Schnitt nach kleineren Polymerisationsgraden hin.

Von Interesse ist die Beantwortung der Frage, wie wirkt eine Veränderung von φ auf die Fraktionierbarkeit ein, wenn man durch eine gleichzeitige Veränderung von ε dafür sorgt, daß die Trennung im Mittel immer bei demselben Polymerisationsgrad stattfindet? Um letzteres zu erreichen, müssen, wie a. a. O.¹⁾ gezeigt werden wird, ε und φ in der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{RT \ln \varphi}{P}$$

¹⁾ Genauere Berechnungen erscheinen demnächst in der Z. physik. Chemie.

miteinander stehen, also mit wachsendem φ auch ε anwachsen. In Abb. 4 sind die Werte für φ und ε so gewählt, daß die Trennung im Mittel bei $P = 600$ eintritt. Es zeigt sich hier sehr deutlich, daß mit wachsendem φ die Fraktionierung immer besser wird, ohne allerdings die Eigenschaften einer idealen

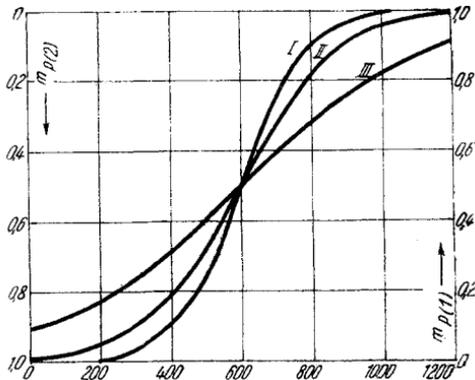


Abb. 4. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für φ und ε , derart, daß die Trennung im Mittel bei gleichem Polymerisationsgrad stattfindet.

I: $\varphi = 10$, $\varepsilon = 2,3$. II: $\varphi = 100$, $\varepsilon = 4,6$. III: $\varphi = 1000$, $\varepsilon = 6,9$

Fraktionierung zu erreichen. Während für $\varphi = 10$ noch 10% der kleinsten Moleküle in die Phase 1 gehen, sind bei $\varphi = 1000$ in dieser Phase praktisch keine Moleküle mit niederen Polymerisationsgraden als 200 mehr vorhanden.

Für die praktische Durchführung einer derartigen Fraktionierung durch Verteilung zwischen 2 flüssigen Phasen ist es nach den obigen Ausführungen wichtig, das Volumverhältnis φ so groß wie möglich zu machen. Die genaue Abstufung von ε nimmt man zweckmäßigerweise rein empirisch vor, indem man die geeigneten Mischungsverhältnisse γ ausprobiert. Einen noch besseren Anhaltspunkt geben Vorversuche in der Art, wie sie in Abb. 1 dargestellt sind.

Im allgemeinen wird im Ausgangsgemisch nicht die Verteilung vorliegen, die oben angenommen wurde, sondern die Mengen der einzelnen Polymerisationsgrade werden untereinander verschieden sein. Ist nun vom Polymerisationsgrad P im Ausgangsgemisch die Menge $m_{P(0)}$ vorhanden, so geht in die Phase 1 die Menge

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1 + \vartheta}$$

Man erhält also aus der ursprünglichen Verteilungsfunktion diejenige einer Fraktion durch Multiplikation mit dem Faktor $1/(1 + \vartheta)$ bzw. $\vartheta/(1 + \vartheta)$. Zerlegt man eine Fraktion weiter, so erhält man die Verteilungsfunktion der neuen Fraktion durch weitere Multiplikation mit diesen Faktoren, wobei letztere nach Gleichung (6) mit den jeweils angewandten Werten von φ und ε auszurechnen sind.

Häufig wird angenommen, daß hohe Polymerisationsgrade schwerer voneinander getrennt werden können als niedere. Diese Annahme ist nur bedingt richtig, denn man muß hier die absolute und die relative Trennbarkeit unterscheiden. Die absolute Trennbarkeit nimmt mit wachsendem Polymerisationsgrad ab. Das bedeutet, die Polymerisationsgrade 100 und 101 sind leichter voneinander zu trennen als die Polymerisationsgrade 1000 und 1001. Die relative Trennbarkeit ist jedoch unabhängig vom Polymerisationsgrade, wofür an anderer Stelle der genaue Beweis geliefert werden wird. Die Polymerisationsgrade 1000 und 1010 sind genau so gut voneinander trennbar wie die Polymerisationsgrade 100 und 101. Allerdings muß man im ersten Falle die Konzentration in der Mischphase genauer abstufen, da die zur Fraktionierung notwendigen ε -Werte mit wachsendem Polymerisationsgrad immer kleiner werden. Das bereitet jedoch experimentell keine Schwierigkeiten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gesetzmäßigkeiten, die hier für die Verteilung zwischen 2 flüssigen Phasen aufgestellt wurden, auch für die fraktionierte Fällung oder Lösung gelten. Nur hat bei diesen Vorgängen φ eine etwas modifizierte Bedeutung. Die hiermit zusammenhängenden Fragen sollen bald an anderer Stelle genauer auseinandergesetzt werden.

Fraktionierungsversuche

Als Material diente ein durch Katalysator polymerisiertes Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht 5000¹⁾. Es wurde durch Auflösen in Chloroform und Abzentrifugieren des Katalysators gereinigt. Letzte Reste von Katalysator, die sich in einer geringen Trübung der Lösung bemerkbar machten, ließen sich auf diesem Wege nicht entfernen, doch handelte es sich hier nur um geringe Mengen. Das Präparat wurde dann noch in Benzol gelöst und durch Eingießen in die etwa 10-fache Menge Cyclohexan umgefällt. Wie wir feststellten, gelingt die Umfällung auf diese Weise quantitativ, und man erhält ein ziemlich feines Pulver, das sich leicht bearbeiten läßt. Auch die einzelnen Fraktionen wurden auf diese Weise gereinigt.

¹⁾ Über die Herstellung von Polyäthylenoxyden vgl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2359 (1929); H. Staudinger u. H. Lohmann, ebendort 98, 2313 (1935); ferner: Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 287.

Beim Fraktionieren wurde als Phase mit der höheren potentiellen Energie Wasser, mit der niederen potentiellen Energie ein Gemisch von Chloroform mit Benzol genommen. Verteilt man Polyäthylenoxyd zwischen Wasser und reinem Chloroform, so geht es fast quantitativ in das Chloroform. Man sieht daraus, daß der Energieunterschied in diesen beiden Phasen für eine Fraktionierung zu groß ist. Um ϵ zu vermindern, wurde dem Chloroform Benzol zugesetzt. Aus Abb. 1 sieht man, daß bei etwa 51% Benzol $\epsilon = 0$ ist, da sich dann das Polyäthylenoxyd gleichmäßig auf beide Phasen verteilt. Um ϵ in der Chloroformphase zunächst um einen kleinen Betrag zu erniedrigen, wurde bei der Abtrennung der ersten Fraktion 47% Benzol zugesetzt. Hierbei ist die Konzentration des Polyäthylenoxydes mit dem Molekulargewicht 5000 in der Chloroformphase etwa doppelt so groß wie im Wasser (vgl. Abb. 1). Die weiteren Fraktionen wurden mit Chloroform immer geringeren Benzolgehaltes herausgeholt.

Die Volumina der beiden Phasen mußten so gewählt werden, daß die Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie (Chloroform-Benzol) die kleinere wurde. Es wurden daher einer Menge von 2 Liter Wasser 50 ccm Chloroform-Benzol gegenübergestellt. Demnach war $\varphi = 40$. Aus den Trennungskurven der Abb. 4 geht hervor, daß dieses Volumverhältnis noch nicht besonders günstig ist, jedoch zur Aufzeigung des Effektes ausreichend

Um den Austausch zwischen den beiden Phasen zu beschleunigen, wurden sie anfangs in einem Stutzen mit Hilfe eines kräftigen Rührers durcheinandergewirbelt. Hierbei trat jedoch als störende Erscheinung eine weitgehende Emulgierung ein, so daß eine saubere Abtrennung der Chloroformphase nicht möglich war. Wir setzten daher die beiden Phasen in eine wälzende Bewegung gegeneinander, indem wir sie in eine 5-Literflasche füllten und diese in horizontaler Lage mit mäßiger Geschwindigkeit um ihre Längsachse drehten (vgl. Abb. 5). Die Austauschbedingungen an der Phasengrenze sind hierbei sehr günstig, da die Flüssigkeiten, wie aus der Abbildung hervorgeht, gegeneinander rotieren. Um die Zeit festzustellen, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergeht, wurde folgender

Versuch gemacht. 2 Liter einer 0,8⁰/₀-igen wäßrigen Lösung des Polyäthylenoxydes wurden mit 50 ccm einer 47⁰/₀-igen Benzolchloroformlösung gewälzt. Aus der Chloroformphase wurden in Abständen von einer Stunde 2 ccm abpipettiert, und durch Eintrocknen deren Konzentration bestimmt. Man sieht

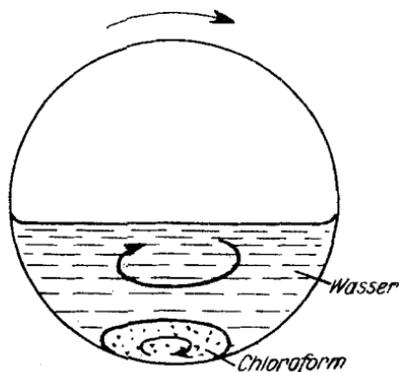


Abb. 5. Strömungsrichtungen beim Verteilungsversuch

aus der Tab. 1, daß nach 2 Stunden die Gleichgewichtseinstellung praktisch beendet ist. Bei den späteren Versuchen wurde daher immer 2 Stunden rotiert.

Tabelle 1

Zeitliche Einstellung des Gleichgewichtes

Zeit	Konzentration in Phase 1
0 Std.	0,0 ‰
1 „	1,20 ‰
2 „	1,30 ‰
3 „	1,35 ‰

Der Hauptversuch wurde in folgender Weise durchgeführt. 16 g des Polyäthylenoxydes vom Molekulargewicht 5000 wurden in 2 Liter Wasser gelöst, und dann in der oben beschriebenen Weise mit 50 ccm einer Chloroform-Benzolphase abgestufter Zusammensetzung ins Gleichgewicht gesetzt. Nach 2 Stunden wurde jeweils das Chloroform-Benzolgemisch abgetrennt und eingedampft. Das Polyäthylenoxyd wurde dann noch einmal

in Benzol gelöst und mit Cyclohexan wie beschrieben umgefällt. Der Niederschlag wurde bei 35° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz (etwa 12 Stunden) getrocknet und gewogen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Staudingerschen Methode wurde von jeder Fraktion eine 0,5%ige wäßrige Lösung hergestellt und im Ostwald-Viscosimeter deren Viscosität bestimmt¹⁾. Der mittlere Polymerisationsgrad wurde nach der Gleichung

$$(10) \quad P = \frac{1}{k_m} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

bestimmt²⁾. Hierin ist c die Konzentration in g/Liter und η_{sp} , die spez. Viscosität der Lösung (relative Viscosität - 1). Die K_m -Konstante ist von Staudinger und Lohmann³⁾ für Polyäthylenoxyde dieses Bereiches von Molekulargewichten zu $1,8 \cdot 10^{-4}$ bestimmt worden. Die so bestimmten Polymerisationsgrade und Molekulargewichte sind in der 6. und 7. Spalte der Tab. 2 angegeben.

Man erkennt aus Tab. 2, daß ein deutlicher Fraktionierungseffekt vorhanden ist. Die erste Fraktion hat wahrscheinlich deshalb ein etwas zu niedriges Molekulargewicht, weil in sie die kleine Menge Katalysator hineingegangen ist, die sich wie erwähnt nicht abtrennen ließ. Um die Wirksamkeit der Fraktionierung auszuprobieren, wurde die Fraktion 2 noch einmal einer Fraktionierung unterworfen. Zu diesem Zweck wurden 0,4 g in 600 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Chloroform-Benzol (45%) behandelt. In der Chloroformphase fanden sich dann 0,135 g mit dem Viscositätswert $\eta_{sp}/c = 3,02 \cdot 10^{-2}$. Das Molekulargewicht beträgt demnach 8850, ist also wesentlich höher als das der Ausgangsfraktion (6500). Diese war demnach noch sehr uneinheitlich.

¹⁾ Die Viscosimeterdimensionen sind bei G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 479 (1937) angegeben.

²⁾ Diese Gleichung geht aus der sonst meist angewandten Staudingerschen Gleichung durch Division mit dem Grundmolekulargewicht hervor. Die K_m -Konstante ist dieselbe. Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 32 (1936).

³⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 287.

Tabelle 2

Fraktionierungsversuch. Ausgangsprodukt: 16 g Polyäthylenoxyd
mit $\eta_{sp}/c = 2,05 \cdot 10^{-2}$; $\bar{P} = 114$; Molekulargewicht 5000

Fraktion	% Benzol in Phase 1	Menge in g	Menge in %	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	\bar{P}	Molekulargewicht
I	47	0,65	4,1	2,5	139	6150
II	45	3,15	19,6	2,65	148	6500
III	42	3,4	21,3	2,56	143	6250
IV	40	2,2	13,7	2,15	119	5250
V	33	2,1	13,1	1,51	84	3700
VI	25	2,35	14,7	1,45	81	3550
Rest	—	2,15	13,5		nicht bestimmt	

Zur vollständigen Beurteilung der Wirksamkeit dieser neuen Fraktioniermethode wäre es nötig, die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte im Ausgangsprodukt zu kennen. Nimmt man an, daß es ähnlich zusammengesetzt ist wie andere Polymerisationsprodukte, so kommt man zum Ergebnis, daß die Zerlegung durch fraktionierte Fällung wirksamer ist als die hier angewandte Methode; denn Polyisobutylene¹⁾ und Polystyrole²⁾ ließen sich durch Fällung in sehr viel stärker auseinanderliegende Fraktionen aufspalten. Nun ist allerdings anzunehmen, daß bei den hier angewandten Versuchsbedingungen noch nicht die maximale Wirksamkeit der Methode erreicht ist. Wie schon erwähnt, ist für den Faktor φ der Wert 40 noch ziemlich niedrig, besonders verglichen mit dem entsprechenden Faktor bei Fällungsversuchen, der wesentlich höher liegt. Es ist daher anzunehmen, daß sich die neue Art der Fraktionierung zu derselben Wirksamkeit ausgestalten läßt, wie die bisher übliche Methode der fraktionierten Fällung.

Zusammenfassung

Verteilt sich ein polymolekularer Stoff zwischen 2 flüssigen Phasen, so tritt eine Fraktionierung ein, wenn die Phase, in der die Moleküle des Stoffes die höhere potentielle Energie (kleinere Lösungswärme) haben, ein größeres Volumen besitzt

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 30, 379 (1935).

²⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. Abt. B 43, 47 (1939).

als die Gegenphase. Der Effekt kann qualitativ so verstanden werden, daß sich die größeren Moleküle wegen ihrer geringeren Beweglichkeit in der Phase mit der tieferen potentiellen Energie anreichern, während die beweglicheren kleineren Moleküle bevorzugt in die Phase mit dem größeren Volumen gehen. Der Fraktioniereffekt wird um so besser, je größer der Volumenunterschied zwischen den beiden Phasen ist.

Ein Polyäthylenoxyd wird zwischen Wasser und einer Mischphase aus Chloroform und Benzol verteilt. Durch Chloroform-Benzolgemische abgestufter Zusammensetzung läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Polyäthylenoxydes eine Reihe von Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes herausziehen.