

УДК 661.635.64+661.635.68

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, Л. Н. ЩЕГРОВ

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИФОСФАТОВ
ИЗ ИХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ СЕФАДЕКСОВ***(Представлено академиком АН БССР Н. Ф. Ермоленко)*

Одной из важных, но сложных задач в химии конденсированных фосфатов является анализ их смеси и выделение индивидуальных полифосфатов. Подобная задача еще более осложняется, если исходные полифосфаты труднорастворимы.

В данной работе сообщается об исследовании конденсированных фосфатов и выделении из их смеси индивидуальных полифосфатов с использованием сефадексов (гель-фильтрация, или гель-хроматография). Метод гель-фильтрации широко применяют в органической химии и биохимии для разделения органических полимеров и определения их молекулярных весов (1, 2).

Объектами исследования в работе служили конденсированные фосфаты кальция, полученные в результате дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при разных температурах.

В ранее проведенном исследовании состав продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (полученных при температурах 100—400 °С) был установлен с помощью метода бумажной хроматографии и инфракрасной спектроскопии (3—5). Было показано, что с ростом температуры дегидратации средняя степень полимеризации полифосфатов кальция увеличивается, и при температурах, например, 300—400 °С продукты дегидратации представляют собой смесь весьма сложного состава.

Согласно данным термографического анализа, процесс дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заканчивается в области 400 °С, и выше этой температуры образуются γ , β , α -модификации метафосфата кальция $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ с высокой степенью полимеризации. Представляло большой интерес использовать метод гель-фильтрации для разделения различных смесей фосфатных полимеров; с этой целью были выбраны продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные при 300, 360 °С, а также α , β -модификации $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$. Гель-фильтрации подвергались поликислоты, полученные из труднорастворимых полифосфатов кальция с помощью Н-катионита (3). Для определения их в элюате предлагается использовать метод потенциометрического титрования и бумажной хроматографии (3, 6).

Разделение полифосфорных кислот осуществляли, применяя сефадексы G-15 и G-25. Количество поликислот для фракционирования составляло 3 и 6 мл, высота колонок 35 и 65 см, диаметр 0,9 и 1,1 см соответственно; в качестве элюирующего раствора использовали дистиллированную воду, а скорость элюирования поддерживали равной 12 мл/час с помощью склянки Мариотта. Объем отбираемой фракции элюата составлял 1—2 мл.

Для потенциометрического титрования использовали рН-метр типа ЛПУ-01 со стеклянным электродом; титрование проводили 0,1 н. раствором едкого натра; хроматографирование велось на английской бумаге ватман 3.

На рис. 1, а представлена элюентная диаграмма, построенная в результате элюирования через колонку с сефадексом G-15 поликислот. Концентрацию поликислот в элюате оценивали по количеству щелочи, идущей на титрование сильноокислых H^+ -ионов в срединных OH -группах по разработанной методике (7).

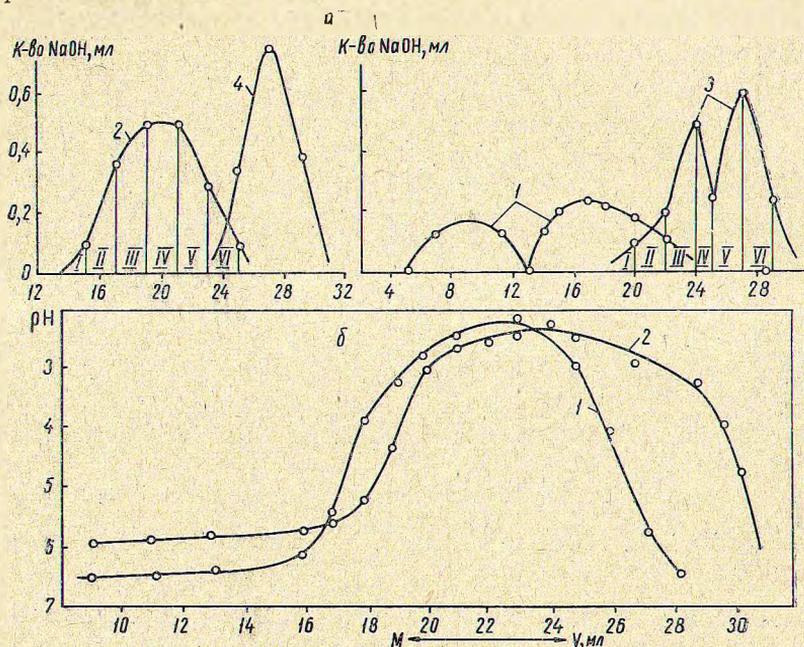


Рис. 1. Элюентные диаграммы кривых гель-фльтрации:

- а) 1 — β -[Ca(PO₃)₂]_n, 2 — α -[Ca(PO₃)₂]_n, 3 — продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, полученных при 300 °С, 4 — исходный Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (сефадекс G-15);
 б) 1 — α -[Ca(PO₃)₂]_n, 2 — продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, полученных при 360 °С (сефадекс G-25)

В зависимости от своего молекулярного веса кислоты действительно проходили через колонку с разной скоростью и распределялись в элюированных фракциях в соответствии с определенными величинами коэффициентов распределения K_d . При подсчете K_d оказалось, что в β -[Ca(PO₃)₂]_n присутствуют фосфаты с коэффициентом распределения, близким к нулю; K_d кислоты, соответствующей монофосфату, оказался равным 1. Наличие широких максимумов и пиков на кривых гель-фльтрации может служить косвенным подтверждением сложности состава исследуемых образцов.

Также осуществлялось фракционирование α -[Ca(PO₃)₂]_n и продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, полученных при 360 °С, на сефадексе G-25 (высота колонки 65 см); в данном случае наличие поликислот в элюированных фракциях контролировали по величине рН анализируемого раствора (рис. 1, б, кривые 1, 2).

Ход кривой 2 (гель-фльтрация α -[Ca(PO₃)₂]_n) на рис. 1, а и 1, б практически аналогичен.

Расчитанная методом потенциометрического титрования средняя степень полимеризации фосфатов в составе α -[Ca(PO₃)₂]_n достигает 25—26. При элюировании α -[Ca(PO₃)₂]_n и продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, полученных при 360 °С, установлено, что коэффициенты распределения кислот, соответствующих данным фосфатам, в перво-

начальных фракциях примерно аналогичны (рис. 1, б, кривые 1, 2), т. е. можно считать, что и в составе полифосфатов кальция, полученных при 360 °С, имеются фосфаты со степенью полимеризации $n \sim 20-25$.

Данные хроматографического анализа представлены на рис. 2 (хроматограммы 1—14). При хроматографировании исходных образцов (хроматограммы 1, 7) оказалось, что в обоих случаях имеются полифосфаты, не поднимающиеся со старта хроматограммы, хотя в продуктах дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при 360 °С, основное количество составляют олигофосфаты. Хроматографированием первых фрак-

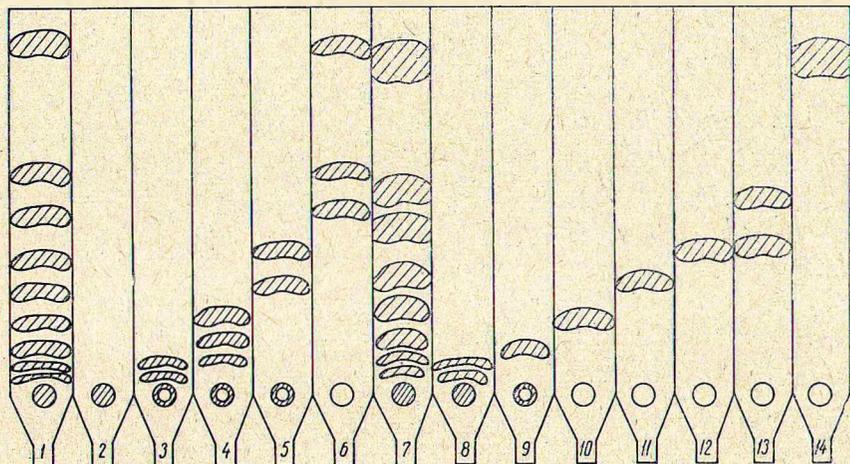


Рис. 2. Хроматограммы поли- и метафосфатов кальция:

1 — $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, до фракционирования; 2 — 6 — фракции 1—5 соответственно; 7 — продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при 360 °С, до фракционирования; 8 — 14 — фракции его элюата 1 — 7 соответственно

ций элюата обоих образцов также обнаружены фосфаты, не поднимающиеся со старта (рис. 2, хроматограммы 2, 8).

Методом бумажной хроматографии было проведено детальное исследование состава отдельных фракций элюата в случае фракционирования продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при 360 °С, с использованием сефадекса G-25. Показано, что произошло высокое разделение, и в каждой анализируемой фракции присутствует уже не смесь нескольких полифосфатов, а фосфат с определенной степенью полимеризации, расчет которой возможно произвести с помощью величин $R_f^{(6)}$ (рис. 2, хроматограммы 9—14). Так, например, выделены гепта-, гекса-, пента-, тетраполифосфаты.

Было проведено исследование зависимости стойкости сефадексов G-15 и G-25 от pH исходных кислот и качества хроматографирования от pH поликислот во фракциях элюата.

Оказалось, что наиболее подходящей для достижения высокой степени разделения поликислот является исходная величина pH, равная 1,8—2. Наилучшие результаты получены в том случае, когда pH поликислот в элюате не больше 2,5. Если величина pH раствора поликислот, подвергаемых разделению на сефадексах, оказывается меньше 1, сефадекс разрушается.

Таким образом, в данной работе установлено, что при гель-фильтрации фосфатных полимеров может быть достигнута высокая степень разделения олигофосфатов. В данном случае контролируемо выделены индивидуальные полифосфаты с числом атомов в цепи, не превышающим 8—9.

Следует также отметить, что, исходя из предварительных исследований, нельзя сделать однозначного вывода о преимуществах испытанных

марок сефадексов, скорости прохождения элюата и других параметров, относящихся к методике гель-фильтрации конденсированных фосфатов. Однако, по-видимому, более высокой степени разделения возможно достигнуть при увеличении высоты колонки.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

Поступило 3.IV 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Sephadex-del filtration on theory and practice, Uppsal, Sweden, 1966. ² P. R. Sargent, *Nature*, **206**, 1128, 1965. ³ В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, № 3, 13, 1968. ⁴ В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, Р. Я. Мельникова, А. С. Шульман, С. С. Гусев, *Весті АН БССР, сер. хім. навук*, № 1, 36, 1968. ⁵ В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, *ЖНХ*, **14**, № 1, 1969. ⁶ E. Karl-Kroira, *Anal. Chem.*, **28**, № 7, 1091, 1956. ⁷ А. С. Шульман, В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, Тезисы Всесоюзного совещания по конденсированным фосфатам, Алма-Ата, 1968, стр. 40.