

УДК 678.86 + 661.632.32 + 541.132.3

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, М. П. КУЗЬМЕНКОВ,
Г. Х. ЧЕРЧЕС

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТОВ НАТРИЯ И СМЕСИ ПОЛИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Ранее установлено, что метод гель-фильтрации позволяет разделять сложные смеси конденсированных фосфатов и изменением различных параметров можно достичь высокой степени разделения [1, 2].

Однако, чтобы гель-фильтрация стала надежным методом исследования неорганических фосфатных полимеров (изучения их состава и строения, разделения и выделения из сложной смеси, определения молекулярных весов), необходимо установить зависимость между степенью разделения конденсированных фосфатов на сефадексах и факторами, влияющими на нее. К числу таких факторов относятся марка сефадекса, высота колонки, скорость элюирования, концентрации и количество исследуемых фосфатов и др.

В настоящей работе исследовали гель-фильтрацию простых и сложных смесей конденсированных фосфатов, а также некоторых индивидуальных фосфатов в зависимости от марки сефадекса и высоты колонки. Интересно также было исследовать характер зависимости между коэффициентом распределения полифосфатов и их молекулярными весами и распределение кольцевых фосфатов в процессе гель-фильтрации.

Работ, посвященных исследованию указанных вопросов, в литературе не найдено.

Объектами исследования выбраны смесь полифосфорных кислот, в составе которых, по данным хроматографического анализа, присутствуют, наряду с цепочечными, и кольцевые фосфорные кислоты, а также следующие фосфаты натрия: триполи-, пиро-, ортофосфат и кольцевой триметафосфат*.

Смесь полифосфорных кислот получали дегидратацией ортофосфорной кислоты (ч.д.а.) при 350° С в течение 1 ч.

По данным хроматографического анализа исходных солей установлено, что триполифосфат натрия загрязнен примесью пирофосфата, а кольцевой триметафосфат — высокомолекулярными фосфатами, не поднимающимися со старта.

Применяли сефадексы G-10 и G-15 при высоте гель-фильтрационных колонок 0,5 и 1 м. Гель-фильтрацию проводили по методике [1]. Скорость элюирования поддерживали постоянной и равной 12 мл/ч. Во всех опытах сохраняли постоянной концентрацию растворов полифосфатов натрия, равную 10 мг/мл, и концентрацию смеси полифосфорных кислот — 20 мг/мл.

Хроматографирование проводили на английской бумаге ватман 3 в кислотном и щелочном растворителях [3].

Для построения элюентных диаграмм характеристиками концентрации вещества в элюированных фракциях служили показания интерферометра (*n*), снимаемые на приборе ИТР-2 [4]. Элюирующим растворителем служила бидистиллированная вода.

* Образцы синтезированы в НИУИФ Л. А. Ионовой.

Коэффициенты распределения K_d элюируемых фосфатов рассчитывали по формуле [5]

$$K_d = (V_e - V_0) / (V_t - V_0 - mV)$$

где V_t — полный объем слоя геля, mV — объем матрицы геля, V_e — элюентный объем, V_0 — элюентный объем высокомолекулярного вещества с $K_d = 0$, который является постоянной величиной для данного сефадекса и растворителя.

При гель-фильтрации органических полимеров для определения V_0 имеется набор различных эталонов — высокомолекулярных полимеров (с точно известными молекулярными весами), выбор которых можно проводить в соответствии с данной маркой сефадекса. В случае конденсированных фосфатов определять V_0 , пользуясь органическими полимерами как эталонами, невозможно, так как законы, которым подчиняется процесс гель-фильтрации неорганических полимеров, и в общем случае — неорганических веществ, по-видимому, зависят от ряда дополнительных факторов. Вероятно, большое значение здесь приобретает электролитная природа их растворов. Кроме того, можно предположить, исходя из литературных данных, что распределение органических и неорганических полимеров по отношению друг к другу в процессе гель-фильтрации происходит точно в соответствии с их молекулярными весами, когда сравнимы степень полярности элюента и элюируемого вещества. Так, например, сравнивали в процессе гель-фильтрации распределение глюкозы и хлористого натрия [6]. Оказалось, что коэффициент распределения глюкозы несколько больше NaCl (элюирование проводили водой).

Так как в настоящее время не имеется высокомолекулярных эталонов конденсированных фосфатов с точно известными молекулярными весами, V_0 должен определяться экспериментально, каждый раз при использовании новой марки сефадекса.

В настоящей работе предлагается определять V_0 химическим анализом элюированных фракций, соответствующих высокомолекулярным поликислотам (объем фракций равен 1 мл). Состав фракций исследовали методом бумажной хроматографии. Анализ проводили на содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 [7]. Предварительно высокомолекулярные поликислоты в первоначальных фракциях элюата подвергали гидролизу концентрированной азотной кислотой (время кипячения с кислотой 1 ч). Таким путем находили первую фракцию, в которой содержалась P_2O_5 , и величину элюентного объема, соответствующего данной фракции, принимали за V_0 . В результате оказалось, что для марок сефадексов G-10 и G-15 $V_0 \approx 5$ мл.

Так как обнаружено, что триполифосфат натрия — смесь триполи- и пирофосфата, его очищали в процессе гель-фильтрации на колонке высотой 1 м (сефадекс G-15). В результате получены фракции элюата, свободные от примеси пирофосфата. Чистый триполифосфат натрия затем использовали для изучения его поведения при гель-фильтрации и расчета коэффициента распределения. Таким путем показана принципиальная возможность получения чистых реактивов, свободных от постоянных примесей других полифосфатов.

На рис. 1 представлены элюентные диаграммы, отражающие распределение данных фосфатов в процессе гель-фильтрации. Согласно закону гель-фильтрационного распределения, элюентные объемы, соответствующие максимальным количествам триполи-, пиро- и орто-фосфата натрия, смещены относительно друг друга в соответствии с их молекулярными весами (рис. 1, диаграмма *a* — *в*). При этом характер смещения аналогичен независимо от марки сефадекса и высоты колонки. Полное соответствие этому распределению подтверждается положением элюентных кривых, построенных в результате гель-фильтрации чистого триполифосфата натрия и с примесью пирофосфата (рис. 1, диаграмма *a* — *в*, кривые 3, 4

соответственно). Присутствие в образце фосфата с меньшим молекулярным весом сдвигает максимум на элюентной кривой в сторону увеличения элюентного объема.

При изучении поведения кольцевого триметафосфата натрия найдено, что в процессе гель-фильтрации данный фосфат также распределяется в соответствии с его молекулярным весом; V_e максимума элюентной кривой триметафосфата натрия (рис. 1, диаграммы *a*, *b*, кривые 4, 5) расположен между величинами элюентных объемов, соответствующих максимумам V_e пиро- и триполифосфата. На основании хроматографического

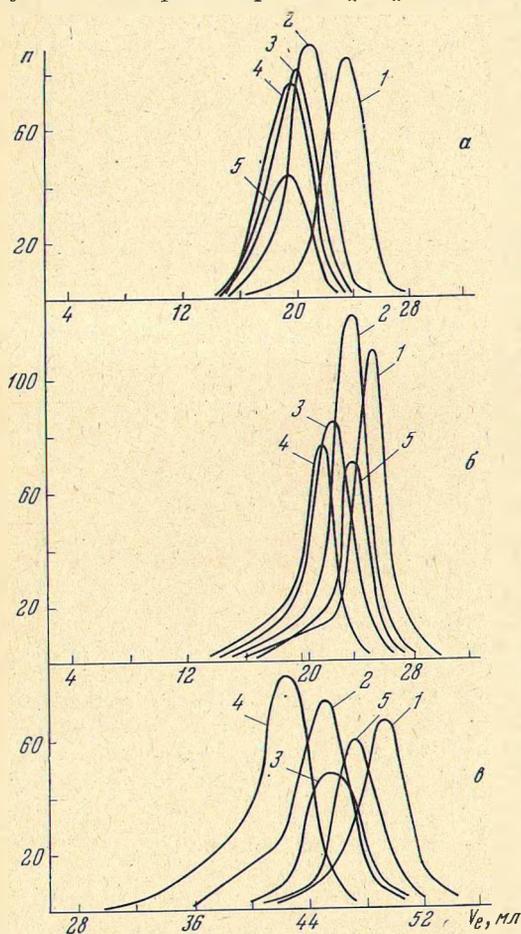


Рис. 1. Элюентные диаграммы

1—4 — кривые гель-фильтрации орто-, пиро- и триполифосфата натрия (3 — до очистки, 4 — после очистки); 5 — триметафосфата натрия; *a* — сефадекс G-10, высота колонки 0,5 м; *b* — сефадекс G-15, высота колонки 0,5 м; *v* — сефадекс G-15, высота колонки 1,0 м

анализа показано, что кольцевая структура фосфата в процессе гель-фильтрации не разрушается.

Величины K_d орто-, пиро-, триполифосфата (очищенного от примесей пирофосфата) и триметафосфата натрия, рассчитанные в случае гель-фильтрации данных фосфатов на сефадексах G-10 и G-15, также соответствуют распределению по их молекулярным весам, причем при использовании сефадекса G-15 величины K_d изучаемых фосфатов, в соответствии с маркой сефадекса, оказались несколько большими. В общем найденные коэффициенты распределения при использовании сефадексов G-10 и G-15 расположились соответственно в следующих пределах: для ортофосфата — 0,7—0,8; пирофосфата — 0,6—0,65; триполифосфата — 0,55—0,6; триметафосфата — 0,55—0,65. Высота колонки на величину K_d липейных фосфатов существенного влияния не оказывает. Действительно, отношение высот гель-фильтрационных колонок равно отношению максимумов V_e фосфатов при гель-фильтрации их на этих колонках (рис. 1, диаграммы *a* — *v*). Величина K_d кольцевого фосфата, полученная при распределении последнего на колонке высотой 1 м, несколько выше, по сравнению с K_d в случае колонки высотой 0,5 м (рис. 1, диаграмма *v*, кривая 5). По-видимому, здесь играют роль адсорбционные факторы, что наблюдается, например, в процессе гель-фильтрации циклических органических полимеров [8].

Следует отметить, что преимущество гель-фильтрационной колонки высотой 1 м (рис. 1, диаграмма *v*) проявилось достаточно четко, так как в данном случае в процессе гель-фильтрации исследуемых фосфатов увеличилось соотношение между величинами максимумов их элюентных объемов.

При сопоставлении величины K_d с логарифмами молекулярных весов (МВ) данных фосфатов оказалось, что между ними существует линейная зависимость. Форма же элюентных кривых на всех диаграммах соответствует закону гауссовского распределения. Установление линейной зависимости элюентного объема от \lg МВ позволит в дальнейшем при использовании метода гель-фильтрации проводить калибровку гель-фильтрационных колонок (с различными марками сефадексов) для определения молекулярных весов конденсированных фосфатов.

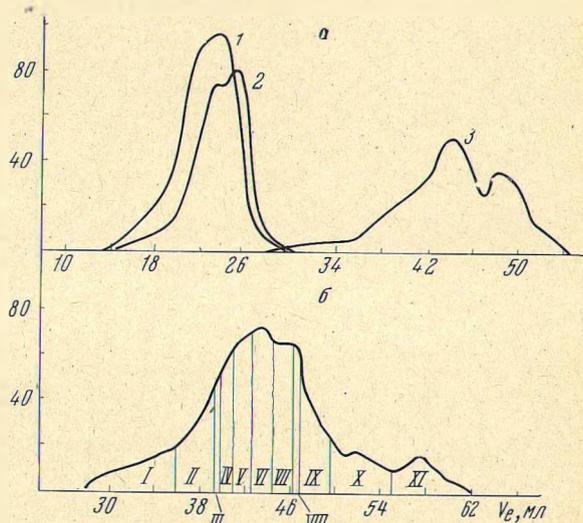


Рис. 2. Элюентные диаграммы
 а — смесь фосфатов натрия:
 1 — сефадекс G-10, высота колонки 0,5 м, 2 — сефадекс G-15, высота колонки 0,5 м, 3 — сефадекс G-15, высота колонки 1,0 м;
 б — смесь полифосфорных кислот (сефадекс G-15, высота колонки 1 м): I—XI — фракции I—XI соответственно

В процессе гель-фильтрации смеси орто-, пиро-, триполи- и триметафосфата натрия фосфаты распределяются в соответствии с их K_d . Характерно, что кольцевой фосфат присутствует совместно с пиро- и триполифосфатом. Однако степень разрешения элюентных кривых (рис. 2, диаграмма а, кривые 1—3) оказалась недостаточно высокой, особенно при использовании колонки высотой 0,5 м (рис. 2, диаграмма а, кривые 1, 2). По-видимому, выбранная в данном случае функция для построения элюентных диаграмм $n = f(V_e)$ недостаточно чувствительна к распределению фосфатов по их молекулярным весам в процессе разделения сложной смеси. В предыдущих работах для определения фосфатов в элюированных фракциях использовали метод потенциометрического титрования и величину pH растворов элюата [1, 2]. Степень разрешения элюентных кривых оказалась еще более низкой. Все это подтверждает, что выбор функции для построения элюентных диаграмм при гель-фильтрации неорганических фосфатных полимеров — весьма трудная задача.

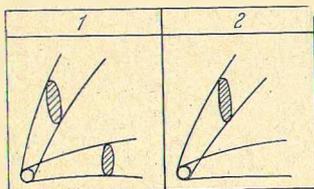


Рис. 3. Хроматограммы фракции VIII, полученной при элюировании полифосфорных кислот

1 и 2 — до и после осаднения триполифосфата соответственно

В процессе гель-фильтрации сложной смеси полифосфорных кислот (на колонке с $h = 1$ м сефадекс G-15) получена высокая степень разделения, и в элюированных фракциях присутствует ряд чистых олигофосфатов: пента-, тетра-, триполи-, а также пиро- и ортофосфат. В этом случае на элюентной кривой (рис. 2, диаграмма б) выявлены четыре пика, соответствующие индивидуальным фосфатам (фракции VI — VII, X — XI).

По данным хроматографического анализа, в исходной смеси дегидратированных поликислот имеются кольцевые фосфорные кислоты. В процессе гель-фильтрации они отделены от высокомолекулярных кислот и

выявлены во фракциях VIII, IX совместно с триполи- и пирофосфатом (рис. 2, б, фракции VIII, IX).

Исследована возможность разделения цепочечных и кольцевых фосфатов в данных фракциях. При помощи фракционного осаждения триполи- и пирофосфата по методике [9] кольцевой фосфат выделен в чистом виде (рис. 3, хроматограммы 1, 2).

ВЫВОДЫ

Низкомолекулярные фосфаты натрия распределяются в процессе гель-фильтрации в соответствии с их молекулярными весами. Между коэффициентами распределения данных фосфатов и логарифмами их молекулярных весов установлена линейная зависимость, что важно для последующего определения молекулярных весов полифосфатов методом гель-фильтрации.

Изучено поведение кольцевого триметафосфата натрия и рассчитан его K_d .

В процессе гель-фильтрации сложной смеси полифосфорных кислот достигнута высокая степень разделения на колонке высотой 1 м с сефадексом G-15 и показана возможность отделения цепочечных фосфатов от кольцевых.

Литература

1. В. В. Печковский, А. С. Шульман, А. Д. Алексеев, Л. Н. Щегров. Ж. неорган. материалы, 5, 2168 (1969).
2. В. В. Печковский, А. С. Шульман, Л. Н. Щегров. Докл. АН БССР, 14, 144 (1970).
3. E. K. Kroupa. *Analyt. Chem.*, 28, 1091 (1956).
4. М. И. Айвазов. Практическое руководство по хроматографии. «Наука», М., 1968.
5. *Sephadexgel filtration in theory and practice*. Uppsala, Sweden, 1966.
6. P. A. Neddermeyer, Z. B. Rogers. *Analyt. Chem.*, 40, 755 (1968).
7. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. «Химия», М., 1965.
8. T. W. Kwon. *J. Chromatog.*, 24, 193 (1966).
9. L. T. Jones. *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 14, 536 (1942).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
15 июля 1969 г.