

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ

Сложный состав продуктов дегидратации монозамещенных ортофосфатов обуславливает необходимость комплексного их изучения различными физико-химическими методами.

Первостепенное значение приобретают методы бумажной хроматографии и потенциометрического титрования, позволяющие идентифицировать полифосфатные анионы со степенью полимеризации $n \leq 10$ и определить длину цепи и средний молекулярный вес более высокополимеризованных фосфатов.

В настоящей работе сообщается о применении этих методов для исследования водонерастворимых конденсированных фосфатов кальция; последние предлагается переводить в раствор в виде соответствующих поли- и метакислот путем ионного обмена на катионите «Дау-экс-50×12» [1].

Методом бумажной хроматографии проанализированы продукты дегидратации монофосфата кальция в интервале 100—360°, причем для образца, полученного при 360°, достигнута степень разделения, находящаяся почти у верхнего предела чувствительности хроматографического метода анализа.

Чтобы перевести в раствор высокотемпературные конденсированные фосфаты кальция, увеличивали навеску смолы в среднем до 10 г (при навеске образца 0,2—0,5 г) и время ионного обмена до 3—4 ч. Хроматографирование проводили на английской бумаге «ватман-3» согласно методикам [1, 2]. Образцы нагревали в силитовой печи со скоростью 5—10 град/мин.

Поли- и метакислоты, соответствующие высокотемпературным фосфатам, также хроматографически не выявлены. Таким образом, закономерность, проявляющаяся в соответствии состава получаемых поликислот составу твердой фазы, сохраняется и при дальнейшем ее усложнении.

Все это обуславливает возможность применения метода потенциометрического титрования, так как в данном случае исследованию подлежат полифосфорные кислоты, представляющие собой бифункциональные полиэлектролиты [3, 4]. В них на каждый атом фосфора (в случае линейных фосфатов) имеется только один атом водорода, титрующийся как сильная кислота, остальные ионы водорода титруются как слабая кислота и соответствуют атомам фосфора концевых групп. При этом между среднечисловым молекулярным весом \bar{M} и измеренной концентрацией слабокислых ионов существует соотношение $\bar{M} = \frac{2 \cdot 10^3}{[H^+]}$, где $[H^+]$ — концентрация слабокислых водородных ионов в миллиграмм-эквивалентах на 1 г полифосфата.

Однако использование метода потенциометрического титрования для водонерастворимых полифосфатов включает специфические осо-

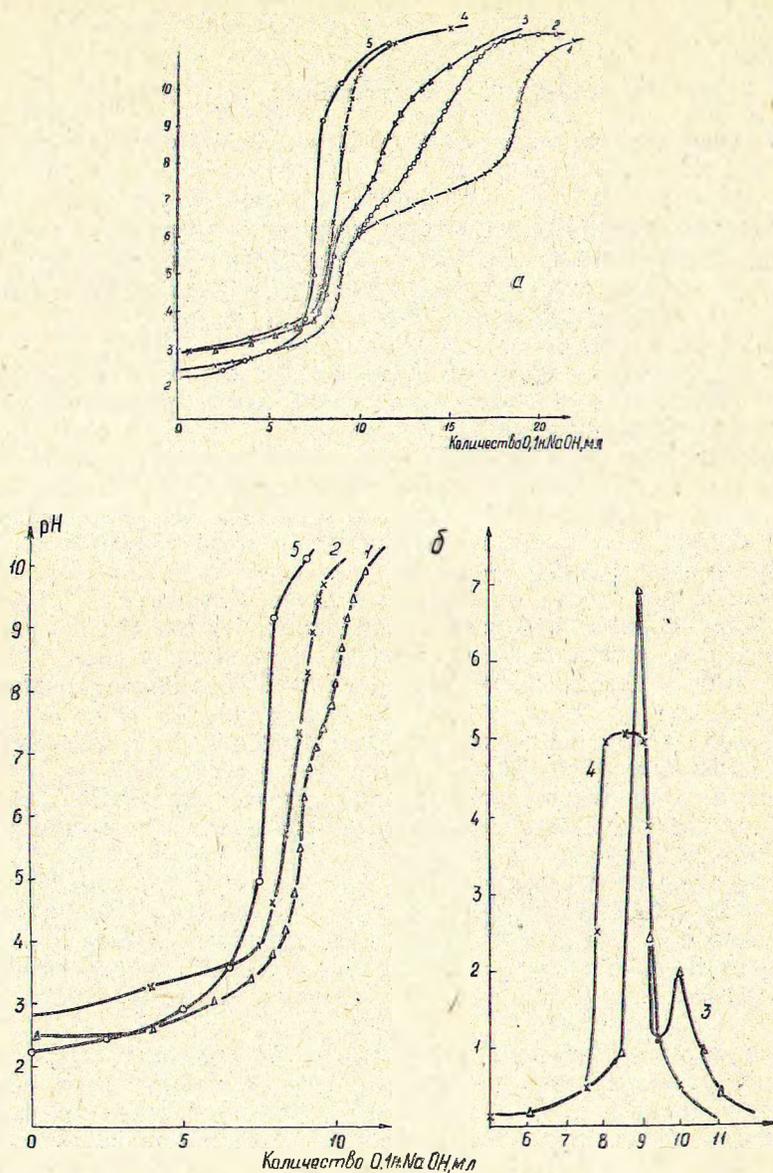
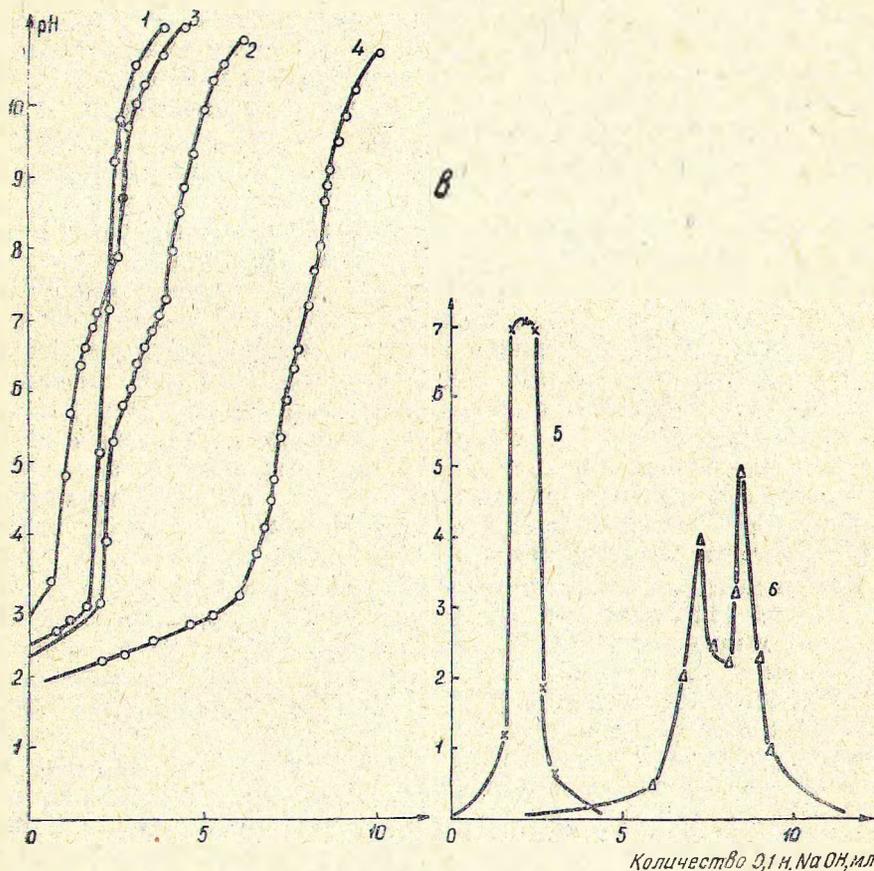


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования. а: 1 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2—4 — кислота. б: 1, 3 — $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$; 2, 4 — $\beta\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$; 5 — триметафосфорная гидролиза 60° , время нагревания 1 ч); 3 — ортофосфорная

бенности. Чтобы рассчитать концентрацию концевых H^+ -ионов (или концевых OH -групп), необходимо знать величину навески исходных поликислот. При ионном обмене в предлагаемой методике не достигается полного перевода исходных фосфатов в соответствующие кислоты. Поэтому для расчета концентрации концевых OH -групп при титровании данных поликислот предлагается следующее. Следует найти количество щелочи, идущее на титрование срединных H^+ -ионов (или OH -групп), характеризующих число атомов фосфора, а значит, и навеску титруемого образца, и сопоставлять ее с количеством щелочи, идущим на титрование срединных OH -групп в эталонной кислоте, навеска ко-

торой точно известна. Количество же щелочи, необходимое для оттитрования срединных и концевых ОН-групп, устанавливается местонахождением скачков потенциалов в областях рН, соответствующих точкам эквивалентности на кривой титрования. Это определение удобнее выполнять путем графического дифференцирования данных кривых.

Для потенциометрического титрования использовали рН-метр ти-



продукты дегидратации при 300, 450, 900° соответственно; 5 — триметафосфорная кислота. в: 1, 5 — β -[Ca(PO₃)₂]_n; 2 — продукты депolyмеризации (температура кислоты; 4, 6 — модифицированный метафосфат (2% MoO₃).

на ЛПУ-01 со стеклянным электродом; титрование проводили 0,1 н. раствором едкого натра.

На рисунке 1, а представлены кривые титрования кислот, соответствующие продуктам дегидратации монозамещенного ортофосфата кальция, полученным при 300, 450, 900°, а также кислоты, соответствующей исходному монофосфату. Уменьшение концентрации концевых ОН-групп, а значит, увеличение средней длины полифосфатной цепи с повышением температуры дегидратации находится в полном соответствии с данными хроматографического анализа; это подтверждает возможность применения потенциометрического титрования как метода

исследования труднорастворимых конденсированных фосфатов, в особенности высокомолекулярных.

При 1100° получены два образца — метафосфатное стекло и полностью закристаллизованный метафосфат — α - и β -модификации $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ соответственно работам [5, 6] (первый — в результате быстрой закалки плава метафосфата кальция, второй — путем медленного охлаждения). Кривые титрования для данных образцов резко отличаются друг от друга (рис. 1, б, кривые 1, 2). Особенно наглядно это различие проявляется на кривых графического дифференцирования (рис. 1, б, кривые 3, 4).

Кривая титрования кислот, соответствующих α - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, характеризуется двумя четкими перегибами — две точки эквивалентности в областях рН, где оттитровываются срединные и концевые ОН-группы, причем концентрация концевых ОН-групп незначительна, и расчетная степень полимеризации $n = 23-25$.

По форме кривая титрования, соответствующая β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, приближается к кривым титрования сильных кислот (к которым относятся кольцевые фосфорные кислоты) и имеет один перегиб в той области рН, где оттитровываются срединные ОН-группы. Однако по сравнению с кривой титрования эталонной триметафосфорной кислоты (кривая 5, рис. 1, б) на данной кривой наблюдается наклон в области рН, соответствующей титрованию концевых групп. Можно предполагать, что образец представляет собой смесь высокополимеризованных цепных фосфатов (так как концентрация концевых ОН-групп мала) и что в составе β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ содержатся фосфаты с кольцевым строением. Это согласуется с предположениями, высказанными в работе [7].

С помощью хроматографического анализа показано, что в составе α - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, наряду с высокомолекулярными фосфатами, входят также и олигофосфаты (хроматограмма 1, рис. 2).

При нагревании кислот (полученных после ионного обмена), соответствующих β -метафосфату, произошла их деполимеризация, что показано потенциметрическим титрованием. Кривая титрования деполимеризованного образца по сравнению с кривой титрования β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ (рис. 1, в, кривые 1, 2) является типичной кривой титрования ортофосфорной кислоты, по форме и концентрации сильнокислотных и слабокислотных H^+ -ионов совпадающей с кривой титрования эталонной фосфорной кислоты (рис. 1, в, кривая 3).

Методом бумажной хроматографии и потенциметрического титрования выявлены существенные изменения, происшедшие в составе метафосфатов при их модифицировании добавками молибдена (молибден вводили в виде MoO_3). Визуально отмечено, что при небольших добавках MoO_3 (0,25—2%) в метафосфатах кальция, полученных нагреванием смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с MoO_3 до 1000° образуются аморфные соединения, в то время как немодифицированные метафосфаты кальция закристаллизовываются.

Действительно, при титровании немодифицированного образца получена кривая, характерная для β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ (рис. 1, в, кривая 1), тогда как на кривой титрования, соответствующей модифицированному фосфату (рис. 1, в, кривая 4), четко выражены два скачка в областях рН, где оттитрованы срединные и концевые ОН-группы, что подтверждается графическим дифференцированием данных кривых (рис. 1, в, кривые 5, 6). При хроматографировании модифицированных и немодифицированных образцов последние не поднимаются со старта.

(рис. 2, хроматограммы 2, 3). В составе же модифицированного образца присутствуют олигофосфаты.

Труднорастворимые продукты дегидратации монофосфата кальция исследованы методом гель-фильтрации, или молекулярного просеивания, открытого в 1959 г. и применяемого для фракционирования органических полимеров [8].

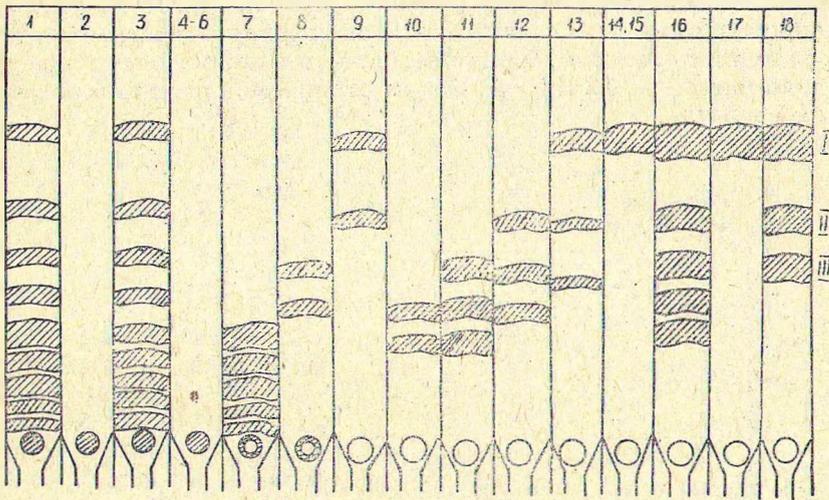


Рис. 2. Хроматограммы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации: 1 — $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$; 2 — $\beta\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$; 3 — модифицированный метафосфат (2% MoO_3); 4—9 — $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, фракции 4—9 соответственно, полученные в результате гель-фильтрации; 10—16 — продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300° ; 10—15 — фракции 10—15 соответственно (в результате гель-фильтрации); 16 — исходные продукты; 17 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 18 — этанол; I — окта-, II — пиро-, III — триполифосфат.

Установлено [8, 9], что при хроматографическом элюировании образца через колонку с сефадексом, в довольно широких пределах молекулярных весов элюентные объемы (V_c), а также коэффициенты распределения макромолекул (K_d) находятся в линейной зависимости от логарифма молекулярных весов. Хроматографические же кривые описываются функцией $C = f(V_c)$, где C — концентрация вещества в элюате, или величина, характеризующая ее.

Важным обстоятельством при исследовании возможности применения гель-фильтрации к изучению неорганических фосфатных полимеров является выбор метода нахождения концентрации фосфатов в элюате. Весовой или колориметрический метод определения фосфора в данном случае оказывается очень трудоемким и неточным, так как определение должно проводиться в малых объемах и необходим предварительный перевод полиметафосфатов в анионы PO_4^{3-} путем гидролиза.

Для оценки количества фосфора в элюированных фракциях предлагается использовать потенциометрическое титрование и выбрать в качестве функции — с целью построения элюентных диаграмм — количество щелочи, идущее на титрование срединных OH-групп, концентрация которых (как указано выше) характеризует концентрацию образца в титруемой фракции.

Для гель-фильтрации выбраны продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 1100 и 300°, а также $\beta\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$. Кроме того, взят исходный монофосфат кальция. Образцы перевели в соответствующие кислоты.

Гель-фильтрацию осуществляли на сефадексе G=15 по методике [8]. Количество конденсированных кислот для фракционирования составляло 3 мл, концентрация 0,5—1%. Предварительно сефадекс испытывали на устойчивость к действию данных поликислот. Кислоты фракционировали на колонке высотой 35 см и диаметром 0,9 см дистиллированной водой в качестве элюирующего растворителя; при использовании склянки Мариотта скорость элюирования поддерживалась постоянной — 12 мл/час. Объем отбираемой фракции элюата составлял 1—2 мл.

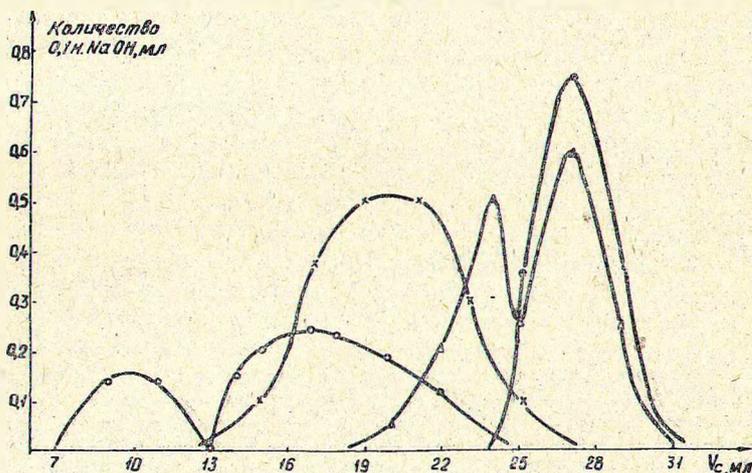


Рис. 3. Элюентная диаграмма (кривые гель-фильтрации):
○ — 1, × — 2, Δ — 3, ● — 4.

На рисунке 3 представлены элюентные диаграммы, полученные в результате гель-фильтрации данных кислот. Как оказалось, в зависимости от молекулярного веса кислоты через колонку проходили с разной скоростью (кривые 1—4). Наличие на элюентных кривых 1, 3. нескольких пиков, показывает, что данные образцы, в свою очередь, состоят из фосфатов, резко отличающихся по молекулярным весам.

Фракции элюата исследовали хроматографически и методом потенциометрического титрования. Коэффициенты распределения K_d рассчитывались по формуле $K_d = \frac{V_c - V_0}{V_t - V_0 - mV}$ [8] (табл.)

Коэффициенты распределения кислот, соответствующих первому пику кривой 1, $K_d = 0,1$, т. е., можно считать, что в составе исследуемого образца $\beta\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ присутствуют (согласно марке сефадекса) метафосфаты с молекулярными весами, равными или больше 1500. K_d кислот, относящихся ко второму пику кривой, равны $\sim 0,5$. Кривые титрования и хроматографирования аналогичны между собой и отвечают по составу $\beta\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ (рис. 1, б, кривая 2, рис. 2, хроматограмма 2).

K_d кислот, соответствующих $\alpha\text{-}[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ (рис. 3, кривая 2), в областях перекрывания кривых 1, 2 равны 0,3—0,5. Остальные фракции на участке кривой 2 характеризуются коэффициентом распределения

кислот 0,6—0,95. Даже судя по коэффициентам распределения можно заключить, что, наряду с высокомолекулярными фосфатами, в состав α -[Ca(PO₃)₂]_n входят олигофосфаты; это согласуется с приведенными выше данными. Результаты хроматографирования фракций (рис. 2, хроматограммы 4—9) показывают, что с помощью гель-фильтрации произошло расфракционирование образца. То же подтверждается кривыми потенциометрического титрования (рис. 4, а, кривые 1—6), причем состав фракций, характеризующийся равными K_d кислот, аналогичен, и это сохраняется для всех образцов, исследованных методом гель-фильтрации.

Коэффициенты распределения конденсированных фосфорных кислот

Образец	K_d
β -[Ca(PO ₃) ₂] _n	
Фракция 1	0,10
» 2	0,50
α -[Ca(PO ₃) ₂] _n	
Фракция 1	0,39
» 2	0,50
» 3	0,61
» 4	0,73
» 5	0,84
» 6	0,95
Продукты дегидратации Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O при 300°	
Фракция 1	0,68
» 2	0,79
» 3	0,90
» 4	0,95
» 5	~1,0
» 6	~1,0

Результаты анализа шести фракций, полученных при элюировании продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, нагретых до 300°, показали следующее. Кривые титрования фракций 1—3 (рис. 4, б, кривые 1—3) характерны для кривых титрования более высокомолекулярных фосфатов по сравнению с кривыми титрования фракций 4—6 (кривые 4—6). В последних присутствуют в основном ортофосфаты. Четкое разделение фосфатов по их молекулярным весам получено и при хроматографировании данных фракций (рис. 2, хроматограммы 10—15). На хроматограмме 16 показан состав образца, не подверженного гель-фильтрации.

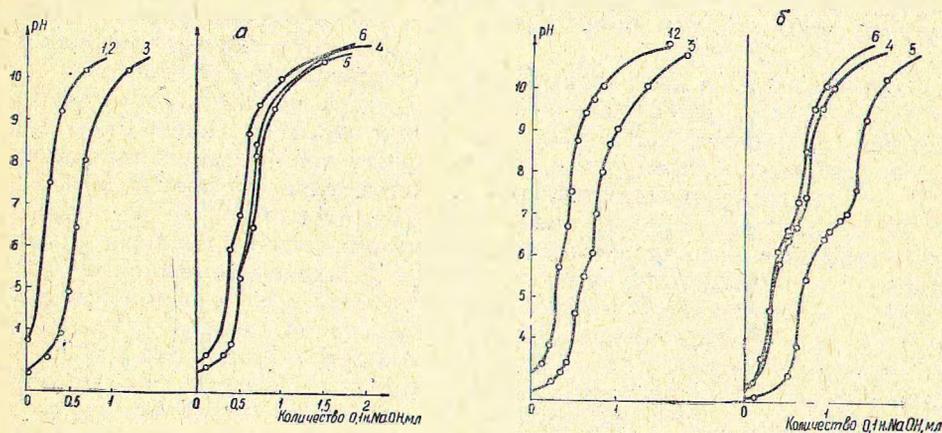


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования фракций фосфатов, полученных в результате гель-фильтрации: а — α -[Ca(PO₃)₂]_n; б — продукты дегидратации Ca(H₂PO₄)₂·H₂O при 300°; 1—6 — фракции 1—6 соответственно.

Данные гель-фильтрации подтверждают результаты, полученные при исследовании продуктов дегидратации монофосфата кальция ме-

тодами хроматографии и потенциметрического титрования и показывают возможность разделения неорганических фосфатных полимеров.

При анализе тех высокомолекулярных конденсированных фосфатов, которые не хроматографируются, а потенциметрические кривые не могут быть рассчитаны, гель-фильтрация может дать дополнительную информацию о составе и молекулярном весе исследуемых поли- и метафосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Шулман А. С. — «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1968, № 3.
2. КагI-Кгоура Е. — «Anal. Chem.», 1956, 28, № 7, 1091.
3. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962.
4. Кубасова Л. В. — В сб.: «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей». М., «Наука», 1966, стр. 151.
5. Дыканбаев М. А. Влияние солей аммония на состав и свойства конденсированных фосфатов из фосфоритов Каратау. Автореферат дисс. Алма-Ата, 1967.
6. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Мельникова Р. Я., Шулман А. С., Гусев С. С. — «Изв. АН БССР, серия хим.», 1968, № 1.
7. Полетаев Э. В., Кушников Ю. А. — В сб.: «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, «Наука», 1967, стр. 99.
8. Sephadex gel-filtration in the theory and practice 1966. Uppsala Sweden.
9. Carnegie P. R. — «Nature», 1965, 206, 1128—1130.