

УДК 678.86

В. В. ПЕТКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, А. Д. АЛЕКСЕЕВ,
Л. Н. ЩЕГРОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Настоящая работа посвящена исследованию труднорастворимых поли- и метафосфатов методами бумажной хроматографии, потенциметрического титрования [1, 2] в сочетании с гель-фильтрацией — новым хроматографическим методом, применяемым для изучения органических полимеров [3].

Использование указанных методов для анализа труднорастворимых полифосфатов оказалось возможным в результате перевода последних в соответствующие поликислоты катионным обменом согласно методике [4].

С получением и использованием гелей спитого декстрана (сефадексов) гель-фильтрация превратилась в важный метод разделения полимеров по их молекулярным весам. Обладая спитой трехмерной структурой, сефадексы не растворяются в воде, а только набухают в ней, образуя гель. Степень набухания зависит от степени спитости, т. е. от пористости трехмерной сети. При хроматографическом элюировании образца через колонку с гелем молекулы (ионы) растворенного вещества с размерами, большими размеров пор гранул сефадексов, не задерживаются гелем и выходят первыми из колонки. Более мелкие молекулы образца непрерывно обмениваются между двумя фазами — растворителем внутри гранул геля и вне их, в соответствии с их коэффициентом распределения K_d , и поэтому выходят из колонки позже более крупных молекул. В зависимости от степени спивки декстрана сефадексы подразделяются на марки: G-10, -15, -25, -50, -75, -100, -150 и -200, которые отличаются друг от друга размерами пор, а следовательно, и величиной удерживаемых молекул. Установлено, что для каждого типа сефадекса в определенных пределах молекулярных весов элюентные объемы V_e , а также коэффициенты распределения находятся в линейной зависимости от логарифма молекулярных весов [5]. Хроматографические же кривые описываются функцией $C = f(V_e)$, где C — концентрация вещества в элюате или величина, ее характеризующая. Коэффициенты распределения K_d для отдельных фракций рассчитывают по известной формуле [3]

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

где V_e — элюентный объем, включающий растворитель между гранулами и внутри гранул геля с той частью молекул, которые проникли туда в данный момент, мл; V_0 — объем растворителя между гранулами геля, мл; V_t — объем, занимаемый гелем.

В литературе имеется работа [6], в которой испытана возможность применения гель-фильтрации к разделению фосфатных полимеров (растворимых в различных солях), в частности, фосфата калия. Детальное исследование фосфатов в элюированных фракциях в работе не проводилось.

При исследовании возможности применения гель-фильтрации к изучению неорганических фосфатных полимеров существенным моментом является выбор метода определения концентрации фосфатов в элюате. Весовой или колориметрический методы определения фосфора в данном случае ока-

зываются весьма трудоемкими и неточными, так как определение необходимо проводить в малых объемах с предварительным гидролизным переводом анионов PO_3^- в PO_4^{3-} .

Так как в настоящей работе осуществлялась гель-фильтрация полифосфорных кислот, предлагается использовать потенциометрическое титрование одновременно для исследования состава поликислот в элюированных фракциях и для определения в них количества фосфора. Для того, чтобы

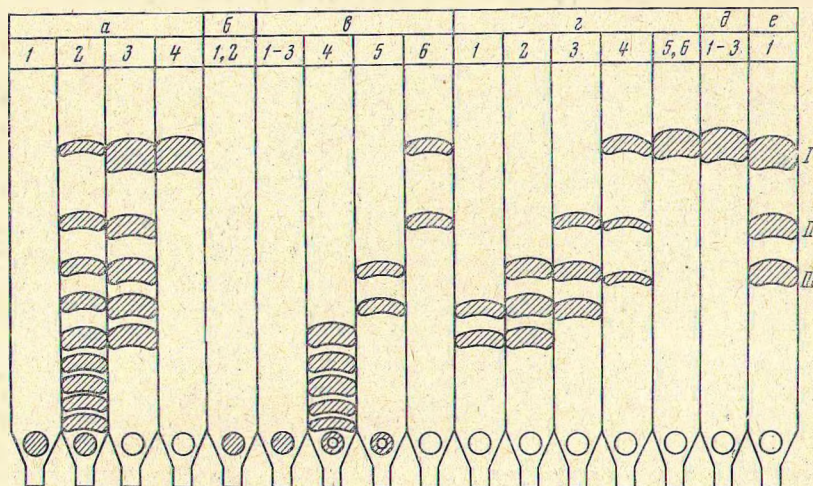


Рис. 1. Хроматограммы поли- и метафосфатов кальция

а — исходные образцы, не подвергавшиеся гель-фильтрации: 1 — $\beta[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, 2 — $\alpha[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, 3 — продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные при 300°C , 4 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б — $\beta[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$: 1, 2 — фракции 1, 2 соответственно; в — $\alpha[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, 1—6 — фракции 1—6 соответственно; г — продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные при 300°C : 1—6 — фракции 1—6 соответственно; е — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1—3 — фракции 1—3 соответственно; е — эталон. Формы фосфатов: I — орто-, II — пиро-, III — триполифосфат

построить элюентные диаграммы, в качестве функции выбрано количество щелочи, идущее на титрование срединных ОН-групп, концентрация которых, исходя из теории потенциометрического титрования полифосфорных кислот, характеризует число атомов фосфора в цепи (средняя степень полимеризации и средний молекулярный вес определяются концентрацией концевых ОН-групп). О наличии фосфатов в элюированных фракциях можно судить также по величине рН исследуемого раствора.

Объектами исследования служили поли- и метафосфаты кальция, полученные в результате дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) при 300 и 1100°C , причем при 1100°C получены два образца — метафосфатное стекло $\alpha[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ и полностью закристаллизованный метафосфат модификации $\beta[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ (первый получен быстрой закалкой плава метафосфата кальция, второй — медленным охлаждением).

Синтезированные таким путем поли- и метафосфаты кальция представляют собой смеси фосфатов, отличающиеся молекулярными весами [4, 7].

Обжиг $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводили в силитовой печи со скоростью $5-10$ град/мин. Конденсированные фосфаты переводили в раствор в виде поли- и метакислот на катионите Дауэкс 50×12 [4]. Гель-фильтрацию осуществляли на сефадексе G-15 по методике [3].

Предварительно сефадекс испытывали на устойчивость к действию данных поликислот. Количество поликислот для фракционирования составляло 3 мл, концентрация — $0,5-1\%$. Кислоты фракционировали на колонке высотой 35 см и диаметром $0,9$ см с использованием дистиллированной воды в качестве элюирующего растворителя; при помощи склянки Мариотта скорость элюирования поддерживали постоянной и равной 12 мл/ч. 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 NaOH. Хроматографирование велось на английской бумаге ватман-3 [4, 8].

По данным хроматографического анализа исходных образцов, не подвергавшихся фракционированию (рис. 1, а), видно, что β - и α -модификации $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ состоят в основном из высокомолекулярных (нехроматографирующихся) фосфатов; продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при 300°C) представляют смесь олигофосфатов.

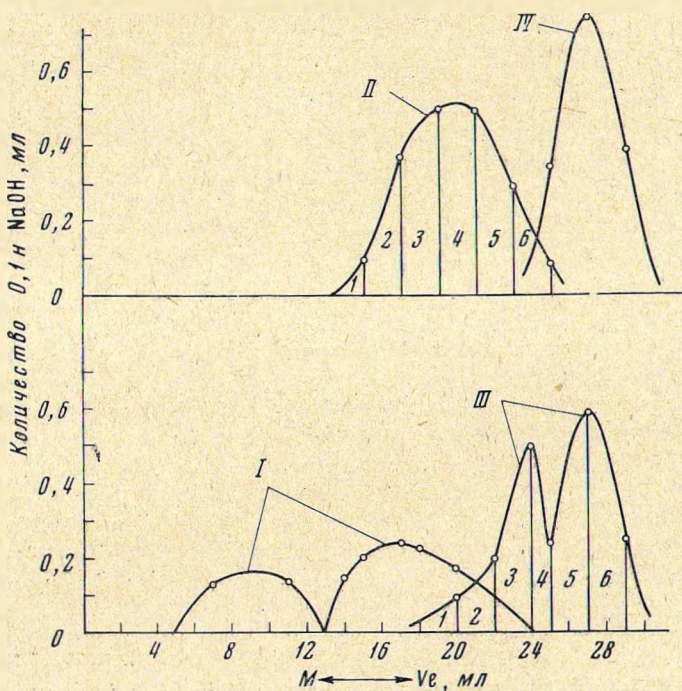


Рис. 2. Элюентные диаграммы

Кривые гель-фильтрации: I — β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, II — α - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, III — продукты дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300°C , IV — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рис. 2 представлены элюентные диаграммы, полученные в результате гель-фильтрации поли- и метафосфорных кислот. Оказалось, что кислоты, в зависимости от своего молекулярного веса, действительно проходили через колонку с разной скоростью. Так, скорость прохождения кислот, соответствующих β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$, оказалась максимальной (рис. 2, кривая I). Анализ элюентной кривой показывает, что образец имеет сложный состав и состоит из метафосфатов, резко различающихся по своим молекулярным весам (два пика на кривой I). Коэффициенты распределения мета-кислот, соответствующих первому пику, близки к нулю, а K_d кислот, соответствующих второму пику, равен 0,5, т. е. можно считать, что их молекулярные веса (согласно марке сефадекса) равны или больше 1500. Однако широкие максимумы на ветвях кривой I показывают, что, в свою очередь, две полученные фракции также состоят из фосфатов с разной степенью полимеризации, но их молекулярные веса в пределах одной фракции мало отличаются друг от друга.

То обстоятельство, что образец в целом представляет собой смесь высокомолекулярных фосфатов, еще раз подтверждается хроматографическим анализом фракций 1, 2. При хроматографировании высокомолекулярных полифосфатов последние не поднимаются со старта (рис. 1, б, хроматограммы 1, 2).

Характер кривых потенциометрического титрования каждой фракции аналогичен и также соответствует кривым титрования высокомолекулярных поликислот.

Элюентная кривая II (рис. 2) получена при гель-фильтрации поликислот, соответствующих метафосфатному стеклу. В данном случае кислоты проходят с более низкой скоростью, по сравнению с предыдущим образцом. Анализом каждой фракции элюата на участке, отвечающем максимуму кривой II, методом потенциометрического титрования наглядно показано, что

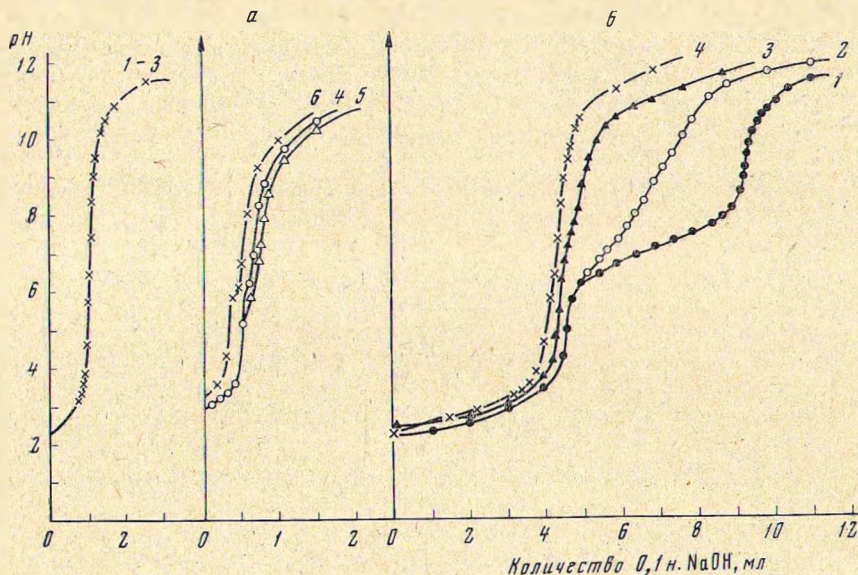


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования

α — α -[Ca(PO₃)₂]_n: 1—6 — фракции 1—6 соответственно; б — исходных образцов, не подвергавшихся гель-фильтрации: 1 — Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O, 2 — продуктов дегидратации Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O при 300° С, 3 — α -[Ca(PO₃)₂]_n, 4 — β -[Ca(PO₃)₂]_n

произошло разделение образца, и в первых фракциях (фракции 1—3) с $K_d = 0,4 - 0,6$ присутствуют более высокомолекулярные фосфаты, обнаруженные также в составе предыдущего метафосфата (рис. 3, а, кривые 1—3). Далее найдено, что хотя концентрация концевых ОН-групп чрезвычайно мала, она закономерно увеличивается с ростом номера фракции (рис. 3, а, кривые 4—6).

Методом бумажной хроматографии исследованы фракции на всем участке элюентной кривой II. За исключением кислот с $K_d = 0,7 - 0,95$, соответствующих нисходящей ветви кривой, на участке которой проходили и олигофосфаты, присутствующие в исходном стекле, причем в минимальных количествах (рис. 1, а, хроматограмма 2; рис. 1, в, хроматограммы 4—6); фосфаты, соответствующие данной кривой, высокомолекулярны (рис. 1, в, хроматограммы 1—3).

При температуре дегидратации монокальцийфосфата, равной 300° С, образуются еще более низкомолекулярные фосфаты, и соответствующие им поликислоты фильтруются с еще меньшей скоростью (рис. 2, кривая III). Присутствие в самой анализируемой смеси полифосфатов, отличающихся по своим молекулярным весам, подтверждается наличием двух пиков на элюентной кривой III. Форма пиков указывает на относительную однородность состава поликислот в соответствующих максимумах рассматриваемой кривой. Действительно, по данным потенциометрического титрования и хроматографирования поликислот во фракциях 1—3 (рис. 1, г, хроматограммы 1—3) можно заключить, что они представляют собой смесь близких по составу полимергомологов, но, по сравнению с фракциями 4—6, бо-

лее высокомолекулярных. Так, на хроматограммах 1 — 3 (рис. 1, а) проявились триполи-, тетраполи- и пентаполифосфатные анионы с наибольшей концентрацией полифосфатов в точке, отвечающей максимуму первого пика кривой (хроматограмма 2). С другой стороны, для фракций 5 — 6 кривой II и фракций 1 — 3 кривой III (рис. 2) с примерно равными K_d состав полифосфатов аналогичен. Это видно при сравнении хроматограмм 5, 6 с хроматограммами 1 — 3 (рис. 1, а).

При анализе кислот, элюированных на участке второго пика данной кривой, оказалось, что полученные фракции состоят в основном из ортофосфата (рис. 1, а, хроматограммы 4 — 6).

Следовательно, наглядно подтверждается возможность разделения сложной полифосфатной смеси при помощи гель-фильтрации даже в том случае, когда фильтруются низкомолекулярные полимергомологи. Очевидно, что при более дробном фракционировании можно произвести более четкое разделение.

Коэффициенты распределения эталонной ортофосфорной кислоты, полученной из монокальцийфосфата ионным обменом на Дауэкс 50, полностью совпадают с K_d ортокислоты, выделенной при гель-фильтрации предыдущего образца (рис. 2, кривая IV). То же подтверждается хроматографическим анализом (рис. 1, б, хроматограммы 1 — 3).

На рис. 3, б представлены кривые потенциометрического титрования исходных образцов, не подвергавшихся гель-фильтрации. Закономерное уменьшение концентрации концевых ОН-групп, а значит, увеличение средней степени полимеризации при переходе от ортофосфата к метафосфатному стеклу и закристаллизованному метафосфату кальция (кривые 1 — 4) находится в полном соответствии с данными гель-фильтрации (рис. 2, кривые I — IV).

Сравнение кривых потенциометрического титрования исходных образцов с кривыми титрования отдельных фракций элюированных поли- и мета-кислот (рис. 3) и данными хроматографического анализа (рис. 1) показывает, что метод гель-фильтрации позволяет разделить поли- и метафосфаты в широком интервале молекулярных весов. При анализе тех высокополимеров, которые не хроматографируются, а потенциометрическое титрование не позволяет рассчитать длину их цепи (так как количество концевых ОН-групп бесконечно мало), гель-фильтрация может дать дополнительную информацию о составе полимера и его молекулярном весе.

При помощи гель-фильтрации создается также возможность выделения индивидуальных полифосфатов различной степени полимеризации, что весьма важно для получения и исследования новых полифосфатных материалов.

ВЫВОДЫ

Показана возможность применения гель-фильтрации для исследования труднорастворимых неорганических фосфатных полимеров.

При помощи гель-фильтрации проведено разделение поли- и метафосфатов кальция в широком интервале молекулярных весов и показана возможность выделения индивидуальных полифосфатов различной степени полимеризации.

Литература

1. Д. Ван Везер. Фосфор и его соединения. Изд. иностр. лит., М., 1962.
2. J. R. Van Wazer, K. A. Holst. J. Amer. Chem. Soc., 72, 639 (1950).
3. Sephadex-gel filtration of theory and practice. Uppsala, Sweden, 1966.
4. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шультман. Изв. АН УзССР. Сер. хим., 3, 13 (1968).
5. P. R. Carnegie, Nature, 206, 1128 (1965).
6. S. Ohashi, N. Yoza, V. Veno. J. Chrom., 24, 300 (1966).
7. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, Р. Я. Мельникова, А. С. Шультман, С. С. Гусев. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1, 36 (1968).
8. E. Karl-Kroupa. Analyt. Chem., 28, 1091 (1956).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
7 июля 1967 г.