

УДК 541.64:536.7

Т. И. Нифантьева, В. Матоушова, З. Адамцова, В. М. Шкинев

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Изучены фазовые равновесия в водно-солевых растворах полиэтиленгликоля. Показано, что высаливать полимер с образованием второй жидкой фазы способны только соли, анионы которых проявляют явно выраженное структурирующее или деструктурирующее действие на воду. Изучено влияние кислот и щелочей на ширину области гетерогенности систем и определены составы равновесных фаз.

Двухфазные водные системы, образующиеся при высаливании ПЭГ из водных растворов неорганическими солями, успешно применяются для экстракции гидратированных комплексов металлов [1–3]. При решении аналитических задач по разделению смесей неорганических ионов может возникнуть необходимость получения таких систем на основе самых разнообразных солей. Однако из имеющихся в литературе данных нельзя сделать однозначного вывода о том, какие соли и при каких концентрациях способны к образованию гетерогенных систем с ПЭГ при комнатной температуре. Поэтому одной из задач настоящей работы было изучение фазовых равновесий в водно-солевых растворах ПЭГ с целью выбора условий получения гетерогенных систем.

Для экстракции многих элементов требуется вводить в систему кислоты или основания в концентрациях, сопоставимых с концентрациями основных компонентов, значительные концентрации дополнительных солей, которые влияют на фазовые равновесия в системе. В этой работе изучено расслаивание водных растворов ПЭГ при его высаливании смесями электролитов.

Использовали ПЭГ с $M=600, 1500, 2000, 3000, 6000$ фирм «Loba Chemie» и «Chemische Werke Hüls» и неорганические соли квалификаций х. ч.

Фазовые равновесия изучали методом титрования водного раствора полимера раствором соли до точки помутнения. Для определения содержания сульфата аммония в равновесных фазах системы ПЭГ 2000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ использовали кондуктометрическое титрование раствором BaClO_4 с концентрацией 0,02 моль/л. Содержание полимера в обеих фазах находили по величине коэффициента преломления; при этом принимали, что его величина возрастает пропорционально концентрации полимера [4]. Растворы помещали в запаянные ампулы объемом 50 мл и доводили систему до равновесия путем перемешивания в течение 5 ч в терmostате при 20°. После разделения фаз в течение 3 ч одну из фаз отбирали и взвешивали, массу другой рассчитывали по разности с общей навеской. Плотность фаз определяли пикнометрически. Вязкость растворов полимера находили, используя вискозиметры ВПЖ-2 при 20°.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы систем ПЭГ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Видно, что область II равновесия двух жидких фаз, которая и используется в качестве экстракционной системы, занимает значительную часть треугольника Гиббса – Розебома и с увеличением ММ полимера она расширяется, т. е. чем выше степень полимеризации ПЭГ, тем ниже его концентрация, требуемая для получения гетерогенной системы. При этом наиболее существенные изменения наблюдаются в интервале ММ от 600 до 2000. В то же время вязкость растворов полимера резко возрастает с увеличением его ММ (табл. 1). Например, вязкость 40%-ного раствора ПЭГ-600 лишь в 2,3 раза меньше, чем 40%-ного раствора ПЭГ-2000, а в интервале ММ от 2000 до 6000 вязкость 40%-ных растворов возрастает более чем в 7 раз. Таким образом, оптимальное соотношение ширины об-

Таблица 1

Вязкость водных растворов ПЭГ в зависимости от его концентрации и ММ

[ПЭГ], %	$\mu \cdot 10^3$ (н·с/м ²) растворов с молекулярной массой ПЭГ				
	600	1000	2000	6000	20 000
10	1,38	1,42	1,69	3,15	9,01
20	2,12	2,48	3,39	9,76	61,3
30	3,54	4,65	6,90	37,3	236
40	5,89	9,14	13,4	97,6	799

Таблица 2

Составы и плотности равновесных жидких фаз в системе ПЭГ-1500 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O при 20°

H_2O , %	ПЭГ, %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	ρ , г/см ²	$[\text{H}_2\text{O}]$, %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	ρ , г/см ²
фаза ПЭГ				фаза соли		
68,3	23,8	7,9	1,087	80,4	19,6	1,091
60,8	34,2	5,0	1,086	79,0	21,0	1,116
56,9	39,2	3,9	1,084	76,9	23,1	1,129
49,6	48,2	2,2	1,057	72,5	27,5	1,161
47,1	50,9	2,0	1,046	70,0	30,0	1,176

ласти гетерогенности и вязкости растворов получено для ПЭГ с $M=1500-2000$, которые и использовали в дальнейшем для изучения фазовых равновесий.

Данные по составу равновесных жидких фаз и их плотностей ряда систем ПЭГ-1500 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что в фазе, обогащенной полимером, содержатся значительные концентрации воды и соли. Это обусловливает такие ее отличия от традиционных органических экстрагентов, как способность гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения и электропроводность экстрактов. С увеличением общего содержания соли в системе содержание ее в фазе ПЭГ понижается и уменьшается плотность фазы.

На рис. 2 представлены бинодальные кривые, разграничитывающие области равновесия двух жидких фаз и гомогенного раствора для систем, содержащих ПЭГ-2000 и калиевые, натриевые и аммонийные соли различных кислот. По значениям минимальной моляльности раствора соли c_{\min} , необходимой для получения гетерогенной системы, содержащей 15% полимера, была оценена высаливающая способность анионов.

Анион	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	F^-	ClO_4^-	SCN^-
c_{\min} , моль/кг	0,69	0,72	1,03	3,36	5,72	9,06

Полученный ряд: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$ совпадает с известным рядом Гофмейстера для биополимеров. Интересно, однако, что на основании положения аниона в ряду Гофмейстера сделать вывод о высаливающем действии соли с этим анионом, нельзя. Нами не были получены двухфазные системы для нитратов, хлоридов и бромидов металлов, хотя эти анионы занимают промежуточное положение между анионами F^- и SCN^- , для которых гетерогенные системы были получены. Не высаливают ПЭГ не только их калиевые соли, что было уже показано ранее [5] (в этом случае отсутствие гетерогенности можно было бы объяснить относительно низкой растворимостью этих солей), но и соли лития и аммония, имеющие высокую растворимость в воде.

Полученные данные опровергают утверждение авторов работы [6] о том, что в соответствии со своим положением в конце ряда Гофмейстера фториды, роданиды и иодиды ни при каких концентрациях не могут высаливать ПЭГ из его водных растворов, а проявляют только всаливающее

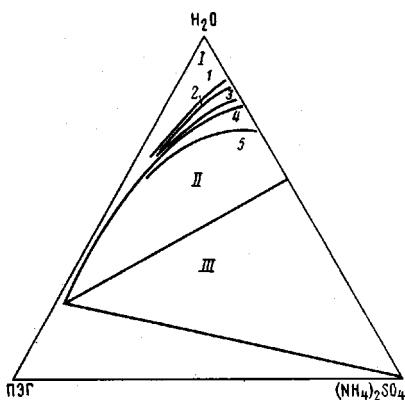


Рис. 1

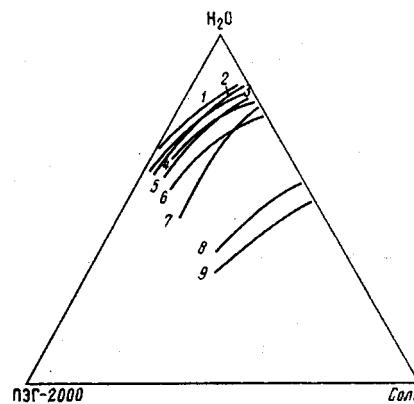


Рис. 2

Рис. 1. Фазовые диаграммы систем ПЭГ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O для различных ММ полимера: 1 – 6000, 2 – 3000, 3 – 2000, 4 – 1500, 5 – 600. I – область одной жидкой фазы, II – область равновесия двух жидких фаз, III – область равновесия твердой и жидкой фаз

Рис. 2. Фазовые диаграммы систем ПЭГ-2000 – соль – H_2O для различных солей: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 м. NaOH , 2 – K_2CO_3 , 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5 – NH_4F , 6 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 м. H_2SO_4 , 7 – KSCN , 0,6 м. HCl , 8 – NaClO_4 , 9 – KSCN

действие. Нами показано, что такое утверждение верно только для низких концентраций солей. Действительно, ряд Гофмейстера получен на основании изучения влияния солей на снижение нижней критической температуры расслаивания водных растворов полимера, т. е. в результате исследований, проводимых, как правило, при высоких температурах для ПЭГ больших ММ при низких концентрациях солей и полимера. Следовало ожидать, что при высоких концентрациях солей, требуемых для снижения критической температуры до комнатной, могут проявляться эффекты, существенно отличающиеся от того, что наблюдалось в изученных условиях.

Для объяснения полученных результатов необходимо рассмотреть связь всаливающего или высаливающего действия солей с их действием на структуру воды, а также со структурированием воды вокруг этиленовых групп молекулы ПЭГ. В присутствии таких анионов, как HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , структурирующих воду [7], выгодным с точки зрения изменения энтропии системы оказывается усиление гидрофобных взаимодействий между неполярными звенями молекулы полимера, при которых высвобождается часть структурированной вокруг них воды. Анионы типа I^- , SCN^- , оказывают разрушающее действие на структуру воды [7] и в их присутствии возможно разворачивание цепи ПЭГ, сопровождающееся структурированием вокруг нее воды, компенсирующим действие анионов, т. е. всаливание полимера. Однако при высоких концентрациях этих анионов, когда разрушается не только решетка воды в объеме растворителя, но затрудненным оказывается и структурирование воды вокруг этиленовых групп ПЭГ, термодинамическое равновесие смещается в сторону высаливания полимера.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение авторов работы [8] о том, что фактором, определяющим возможность получения двухфазной системы с данной солью, должен являться не характер ее воздействия на структуру воды (разрушение или стабилизация), а степень ее воздействия, которая в свою очередь определяется эффективностью действия аниона и концентрацией соли. Соли, в состав которых входят анионы Cl^- , Br^- , NO_3^- , существенно не влияющие на структуру воды, не высаливают ПЭГ-2000 ни при каких концентрациях.

Возможность образования двухфазных систем с солями различных металлов была изучена на примере сульфатов. Ряд высаливающей способности катионов был получен по способу, описанному выше. Ниже приве-

Таблица 3

**Состав равновесных жидких фаз и их плотности в системе
ПЭГ-1500 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – NH_4SCH – H_2O – H_2SO_4 при 20°**

[H_2O], %	[ПЭГ], %		NH_4SCN , %	H_2SO_4 , %	ρ , г/мл	[H_2O], %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	NH_4SCN , %	H_2SO_4 , %	ρ , г/мл
Фаза ПЭГ						Фаза соли				
52,5	33,2	11,7	0,4	2,2	1,120	75,1	5,1	9,8	10,0	1,142
38,9	47,1	11,3	0,8	1,9	1,121	72,0	7,6	11,2	9,2	1,152
37,3	48,8	10,9	1,2	1,8	1,122	70,0	9,0	12,5	8,5	1,161
34,8	51,5	10,6	1,6	1,7	1,131	66,7	10,8	14,6	7,9	1,171
32,0	53,0	11,3	2,0	1,6	1,131	63,0	12,4	17,3	7,3	1,177
31,4	54,7	10,3	2,0	1,6	1,133	62,1	13,3	17,2	7,4	1,178
31,0	54,0	11,3	2,3	1,4	1,134	60,5	13,9	18,5	7,1	1,183
28,8	57,1	10,1	2,8	1,4	1,135	58,2	15,9	19,3	6,6	1,198
28,2	58,8	8,5	3,2	1,4	–	52,5	19,5	21,9	6,0	1,203
27,5	59,3	8,3	3,7	1,2	–	47,7	22,3	24,5	5,5	1,225

дены данные по высаливающему действию катионов при 15% -ном содержании ПЭГ.

Катион	Zn^{2+}	CO^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	NH_4^+	Li^+
c_{\min} , моль/кг	0,40	0,62	0,62	0,70	0,71	0,75	1,03	1,13

Способность сульфатов различных металлов и аммония высаливать ПЭГ с образованием двухфазной системы может быть использована при решении различных практических задач. Высаливающая способность катионов выражена существенно меньше, чем у анионов, и незначительно влияет на ширину области гетерогенности. Поэтому рассматривая влияние катиона на возможность получения системы с данной солью, следует в первую очередь принимать во внимание растворимость соли с этим катионом, а не его высаливающую способность. Так, вследствие относительно невысокой растворимости K_2SO_4 и Na_2SO_4 двухфазные водные системы с указанными солями не были получены.

Изучены фазовые равновесия в системах на основе сульфатов, роданидов, иодидов и фторидов, содержащих значительные концентрации кислот и щелочей. Высаливающее действие иона OH^- , занимающего в ряду Гофмейстера место перед F^- , обусловливает увеличение области гетерогенности системы на основе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в присутствии NaOH (рис. 2, кривые 1 и 4). В присутствии кислоты наблюдается значительный рост области гетерогенности этой системы (рис. 2, кривые 4 и 6). В то же время для систем на основе роданидов и иодидов в присутствии кислоты существенно увеличивается область гетерогенности. Более того, системы с КІ и ПЭГ-2000 вообще не могут быть получены в отсутствие кислоты.

Необходимо отметить, что результаты изучения влияния кислотности на изменение высаливающего действия солей подтверждают обсуждавшееся выше предположение о наличии двух механизмов высаливания ПЭГ. Действительно, если высаливание полимера обусловлено действием солей, анионы которых оказывают структурирующее действие на воду, то переход в присутствии кислоты двух- и трехзарядных анионов в менее эффективные в рассматриваемом отношении однозарядные анионы приводит к снижению высаливающего действия соли и к уменьшению области гетерогенности. И наоборот, если в качестве высаливателя использовать соли, анионы которых выступают как дестабилизаторы структуры воды, то образование в кислой среде нейтральных молекул типа HSCN , деструктурирующее действие которых больше по сравнению с анионной формой, вызывает усиление высаливания полимера.

Изучены фазовые равновесия в системах ПЭГ-1500 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – NH_4X – H_2O , где $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , F^- , SCN^- , NO_3^- при весовом соотношении солей 1 : 1. Показано, что даже в том случае, когда электролит сам не образует гетерогенной системы с ПЭГ, в смеси с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ он оказывает

дополнительное высаливающее действие на ПЭГ. Составы и плотности равновесных фаз системы ПЭГ-1500 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – NH_4SCN – H_2SO_4 – H_2O при весовом соотношении солей 1 : 1 и содержании серной кислоты в системе 1 моль/л приведены в табл. 3. Интересно отметить тот факт, что с увеличением содержания полимера в обогащенной им фазе растет и содержание в ней роданида, хотя он по-прежнему концентрируется в фазе соли. Например, при концентрации ПЭГ-1500 в фазе полимера 33,2%, содержание роданида в фазе соли в 24,5 раза больше, чем в фазе ПЭГ; при концентрации ПЭГ, равной 60,2%, эта величина составляет уже только 5,5. Плотности обеих фаз увеличиваются с повышением содержания ПЭГ и солей.

Таким образом, большой выбор электролитов-высаливателей, возможность работы как в кислых, так и в щелочных растворах позволяют использовать двухфазные водные системы ПЭГ – соль – вода в качестве достаточно гибких и универсальных экстракционных систем, пригодных для решения различных задач по разделению элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107.
2. Zvarova T. I., Shkinev V. M., Vorob'eva G. A., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu. A. // Microchim. Acta. 1984. V. 3. P. 449.
3. Shkinev V. M., Molochnikova N. P., Zvarova T. I., Spivakov B. Ya., Myasoedov B. F., Zolotov Yu. A. // J. Radioanalyt. Chem. 1985. V. 88. № 1. P. 115.
4. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М., 1974. 381 с.
5. Adamcova Z. Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1971. V. 36. P. 2338.
6. Дащевская Б. И., Глузман М. Х., Фридман Г. М. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 3. С. 359.
7. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. С. 78.
8. Хиппель П., Шлейх Т. // Структура и стабильность биологических макромолекул. М., 1973. С. 330.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР

Поступила в редакцию
12.04.88

Химико-технологический институт,
Прага, ЧССР

T. I. Nifant'eva, V. Matoushova, Z. Adamtsova, V. M. Shkinev

TWO-PHASE AQUEOUS SYSTEMS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE GLYCOL AND INORGANIC SALTS

S u m m a r y

Phase equilibria in water-salt solutions of polyethylene glycol have been studied. Only the salts having anions affecting water as structurizing or destrukturizing agents were shown to be capable to salting-out of a polymer with formation of a second liquid phase. Influence of acids and alkalis on the width of the heterogeneity region of systems was studied and compositions of equilibrium phases for some systems were determined.