

УДК.541.122:535.568

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
И D-(+)-ВИННОКИСЛОГО КАЛИЯ НАТРИЯ****С.Я.ОДЖАГВЕРДИЕВА, Э.А.МАСИМОВ, Т.О.БАГИРОВ,  
Я.Х.ШАХВЕРДИЕВ, Н.Дж.МУСАЕВА, К.А.ИСКЕНДЕРОВА**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*rsfmo@rambler.ru*

*Методами рефрактометрии, волюмометрии и полярометрии при 293,15K изучены водные растворы полиэтиленгликоля - 4000 (ПЭГ-4000) и D-(+)-виннокислого калия натрия (ВККNa) в отдельности, а также водные растворы содержащие оба компонента в различных соотношениях. Получены соотношения, описывающие зависимости показателя преломления, плотности и величины угла вращения плоскости поляризации растворов от концентрации. Определены мольные объемы водных растворов полиэтиленгликоля, вычислены парциальные мольные объемы ПЭГ и получено уравнение зависимости их от концентрации раствора. Показано, что уменьшение парциального мольного объема ПЭГ с концентрацией должно быть связано с образованием в растворах сравнительно стабильных пространственных структур.*

**Ключевые слова:** парциальный мольный объем, удельное вращение

Исследованию двухфазных систем полимер - соль - вода и их применению для очистки, разделения и фракционирования биологических объектов в последнее время посвящено достаточно много работ. Однако, механизм разделения таких систем на две водные фазы не достаточно изучен. А между тем, исследования различных свойств как равновесных фаз, содержащих оба компонента в различных соотношениях, так и водных растворов отдельных компонентов с применением различных методов физико-химического анализа могут оказаться весьма полезными в решении указанной проблемы. Кроме того, накопление и систематизация экспериментальных данных, нахождение уравнений зависимостей различных свойств от состава облегчит задачу исследования подобных систем. Данная работа посвящена изучению водных растворов ПЭГ-4000 и виннокислого калия натрия методами рефрактометрии, волюмометрии и поляриметрии

### Экспериментальная часть

Растворы готовили в пикнометрах на 10 мл, объемы которых были предварительно определены при  $20 \pm 0,02^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0,005$  мл. Показатель преломления растворов определяли на рефрактометре ИРФ-54В с точностью до  $\pm 0,0001$ , а величина угла вращения плоскости поляризации растворов  $\alpha_D^{20}$  определяли при D линии натрия на поляриметре СМ-2 с точностью  $\pm 0,02$  градуса. В работе был использован ПЭГ марки «Карбовакс» производства США молярной массой 4000 г/моль и оптически активный ВККNa (сегнетова соль) марки ЧДА ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), перекристаллизованный из водных растворов. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. На рис.1 представлена зависимость показателя преломления  $n_D^{20}$  (a) и плотности  $\rho^{20}$  (b) водных растворов от концентрации ПЭГ, выраженной в весовых процентах  $W_p$ .

Обработка экспериментальных данных приводит к следующей зависимости показателя преломления растворов от концентрации ПЭГ

$$n_D^{20} = 1,3330 + 1,02 \cdot 10^{-3} W_p^{1,093} \quad (1)$$

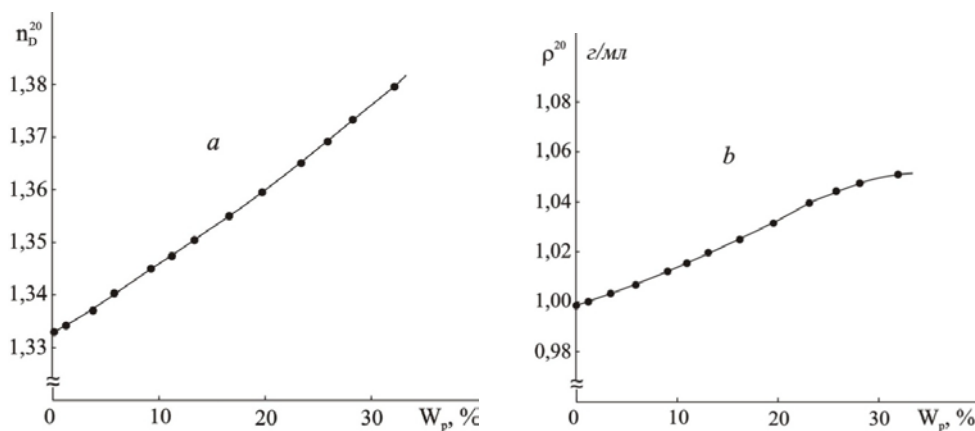


Рис.1. Зависимость показателя преломления  $n_D^{20}$  (a) и плотности  $\rho^{20}$  (b) водных растворов от концентрации ПЭГ-4000 при 293,15К.

Зависимость плотности этих же растворов от концентрации ПЭГ имеет несколько сложный характер и описывается двумя следующими соотношениями

$$W_p \leq 19 \quad \rho^{20} = 0,9982 + 1,19 \cdot 10^{-3} W_p^{1,106} \quad (2)$$

$$19 \leq W_p < 33 \quad \rho^{20} = 0,9820 + 4,6 \cdot 10^{-2} W_p^{0,794} \quad (3)$$

Были вычислены молярные объемы  $V_M^{20}$  для изученных растворов. В сравнительно широком интервале концентраций зависимость молярного объема раствора от концентрации ПЭГ оказывается линейной (Рис.2а), что позволяет, приняв парциальные молярные объемы воды  $\bar{V}_1$  в этих растворах равными молярному объему чистой воды  $V_1^0$ , вычислить через кажущиеся молярные объемы парциальные молярные объемы ПЭГ [1]. Зависимость парциального молярного объема ПЭГ от концентрации, выраженной в молярных долях, представлена на рисунке 2б.

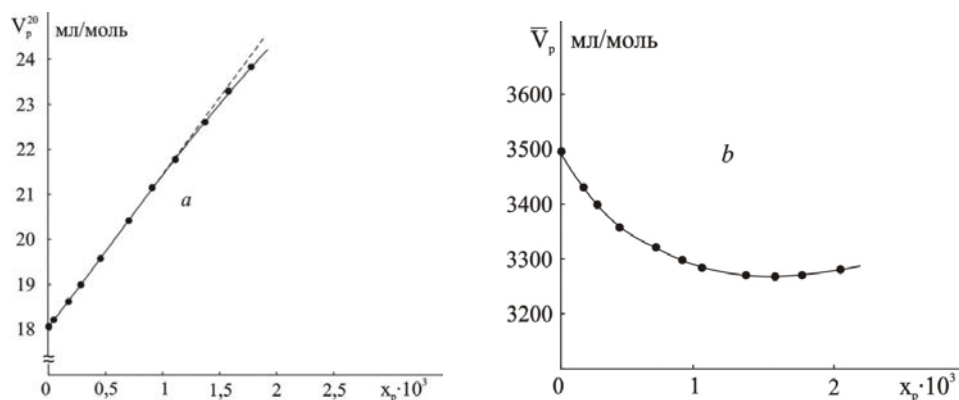


Рис. 2. Зависимость молярного объема водных растворов (а) и парциального молярного объема ПЭГ (б) от молярной доли его в растворе (Т=293,15К).

Нами получено уравнение зависимости парциального молярного объема ПЭГ от молярной доли его ( $x_p$ ) в водном растворе при 293,15 К.

$$\bar{V}_p = 3493 - 25,57 \cdot 10^4 x_p + 72,68 \cdot 10^6 x_p^2 \quad (4)$$

Следует отметить, что полученное нами значение парциального молярного объема ПЭГ-4000, отвечающего бесконечно разбавленному раствору ( $\bar{V}_p^{\infty} = 3493 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}$ ) хорошо согласуется с результатом, полученным авторами работы [2]. Как видно из рис.2б, парциальный молярный объем ПЭГ заметно уменьшается с увеличением его содержания в растворе, проходит через пологий минимум, сравнительно мало меняясь в интервале концентраций 20-30 весовых % ПЭГ. Для растворов с сравнительно малым содержанием ПЭГ значения избыточных молярных объемов практически равно нулю. Удельная рефракция этих растворов также аддитивно складывается из удельных рефракций отдельных компонентов. Далее, имеет место сжатие растворов ( $V_E < 0$ ) и значение избыточного молярного

объема возрастает по абсолютной величине с концентрацией ПЭГ, достигая максимального значения при содержании последнего в растворе, равного 28,28 вес. % ( $V_{max}^E = -0,344 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}, 1,4\%$ ). Аналогично возрастает различие между удельной рефракцией растворов и величиной, определяемой из правила аддитивности удельной рефракции растворов [3].

Зависимости плотности и показателя преломления водных растворов виннокислого калия натрия могут быть описаны следующими соотношениями

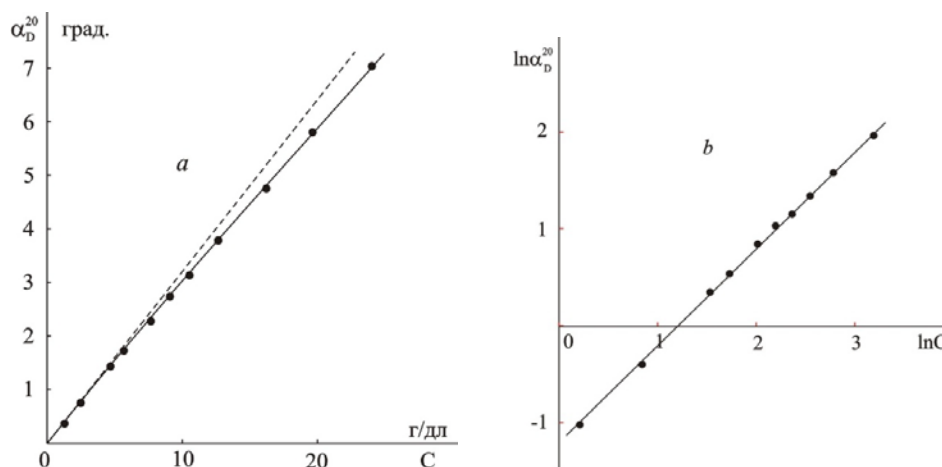
$$\rho^{20} = 0,9982 + 6,94 \cdot 10^{-3} W_p \quad (5)$$

$$n_D^{20} = 1,3330 + 1,40 \cdot 10^{-3} W_p \quad (6)$$

Были также изучены плотности и показатель преломления водных растворов, содержащих одновременно ВККNa и ПЭГ. Обработка экспериментальных данных приводит к следующим соотношениям зависимости плотности и показателя преломления от концентрации ПЭГ ( $W_p$ ) и ВККNa ( $W_s$ ).

$$\rho^{20} = 0,9982 + 1,19 \cdot 10^{-3} W_p^{1,102} + 8,65 \cdot 10^{-3} W_s^{0,895} \quad (7)$$

$$n_D^{20} = (1,3330 + 1,02 \cdot 10^{-3} W_p^{1,095}) \cdot e^{0,0012 W_s} \quad (8)$$



**Рис.3.** Зависимость величины угла вращения (а) и  $\ln \alpha_D^{20} = f(\ln C)$  (b) для водных растворов виннокислого калия натрия.

На рис.3а представлена зависимость величины угла вращения плоскости поляризации водных растворов от концентрации виннокислого калия натрия. Кривые такого типа могут быть описаны соотношением

$$\alpha_D^{20} = AC^B \quad (9)$$

Для нахождения константы уравнения (9) последнее приводим к виду

$$\ln \alpha_D^{20} = \ln A + B \ln C \quad (10)$$

Как видно из рис.3b эта зависимость линейна. Найдены константы уравнения  $A = 0,318, B = 0,978$ . Таким образом, величина угла вращения водных растворов виннокислого калия натрия хорошо описывается следующим соотношением

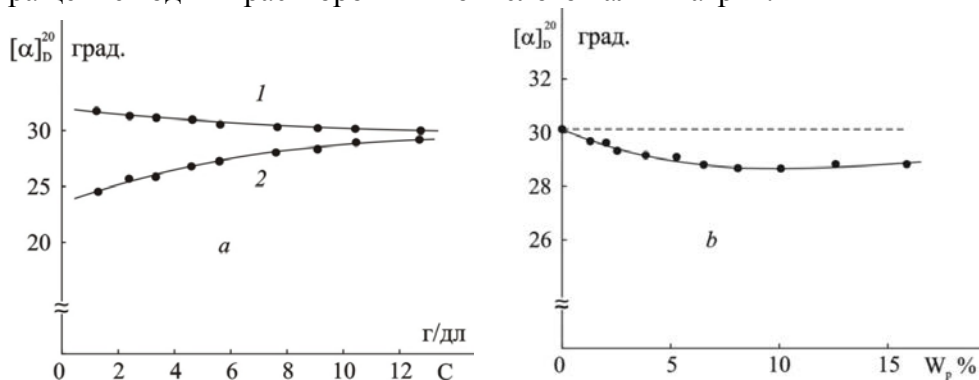
$$\alpha_D^{20} = 0,318 \cdot C^{0,978} \quad (11)$$

Удельное вращение этих растворов  $[\alpha]_D^{20}$  дается соотношением

$$[\alpha]_D^{20} = 3,18 \cdot C^{-0,022} \quad (12)$$

где  $C$  - число граммов оптически активного компонента в 100 мл раствора.

Нами также было изучено влияние полиэтиленгликоля на удельное вращение водных растворов виннокислого калия натрия.



**Рис. 4а.** Зависимость удельного вращения водных растворов от концентрации виннокислого калия натрия в отсутствии (кривая 1) и присутствии ПЭГ ( $W_p = 9,89$ ) (кривая 2).

**Рис. 4б.** Зависимость удельного вращения водных растворов с постоянным содержанием ВККNa ( $C = 12,33 \pm 0,03$ ) от концентрации ПЭГ.

На рис. 4а. представлена зависимость удельного вращения водных растворов от концентрации виннокислого калия натрия в отсутствии (кривая 1) и присутствии постоянного количества ПЭГ (кривая 2,  $W_p = 9,89 \pm 0,03$ ). Как видно, различие в удельных вращениях этих двух растворов уменьшается по мере уменьшения отношения массы ПЭГ, приходящейся на единицу массы виннокислого калия натрия. На рис.4б представлена зависимость удельного вращения водных растворов с постоянным содержанием виннокислого калия натрия ( $C = 12,33 \pm 0,03$ ) от концентрации ПЭГ. Увеличение относительного содержания ПЭГ в растворе приводит к уменьшению его удельного вращения, однако, это

влияние нивелируется по мере увеличения концентрации ПЭГ.

### Заключение

Прежде всего, рассмотрим влияние ПЭГ на оптическую активность виннокислого калия натрия в водном растворе при постоянном количестве полимера. Учитывая, что при малом содержании оптически активной соли число анионов  $C_4H_4O_6^{2-}$  десятки раз меньше, чем число атомов кислорода в данном количестве ПЭГ, способных участвовать в образовании водородных связей со свободными молекулами воды, можно предположить, что понижение удельного вращения ВККNa в растворе связано с уменьшением степени гидратации оптически активного аниона. Увеличение концентрации виннокислого калия натрия должно привести с одной стороны к нарушению указанного соотношения, а с другой – способствовать, как и все соли, разрушению структуры воды [4 - 5]. Это должно привести к увеличению числа гидратации оптически активных анионов и как следствие уменьшению различия в удельном вращении водных растворов ВККNa в отсутствие и присутствии ПЭГ. Что же касается случая, когда постоянна концентрация ВККNa, то по выше указанной причине должно быть ясно, что увеличение содержания ПЭГ приведет к уменьшению величины удельного вращения растворов. На основании анализа волюмометрических данных можно предположить, что вследствие исключительной гибкости кислородных связей  $-CH_2-O-$  [6], по мере увеличения концентрации ПЭГ в растворе имеет место переход рыхлых клубкообразных молекул, существующих в разбавленных растворах, в относительно стабильную пространственную структуру, где молекулы ПЭГ соединены между собой свободными молекулами воды за счет водородных связей. Образование такой пространственной структуры, сохраняющей в определенной мере кооперативность связей, по всей вероятности, служит причиной некоторого постоянства парциального мольного объема ПЭГ при повышенных концентрациях его в растворах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bares J., Cerni C., Fried V., Pick J. Recueil de problemes de chimie physique. Gauthier-Vilars, Paris, 1966, p. 236-238.
2. Zafarani-Moattar M.T., Hamzazadeh Sh., Hosseinzadeh Sh. Fluid Phase Equilibria 268, 2008, p. 142-152.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983, с.15-16.
4. Zaslavsky B.Y. Aqueous Two-Phase Partitioning. Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marsel Dekker, New York, 1995.
5. Zaslavsky B.Y., Bagirov T.O., Masimov E.A. J. Colloid and Polymer Science, 1986, v.264, № 12, p.1066-1071.
6. Бильмеер Ф. Введение в химию и технологию полимеров. М.: ИЛ., 1958, с.37-39.

**POLİETİLENQLİKOL VƏ ÇAXIR TURŞUSUNUN KALIUM NATRIUM DUZUNUN  
SULU MƏHLULLARININ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI**

**S.Y.OCAQVERDİYEVA, E.Ə.MƏSİMOV, T.O.BAĞIROV, Y.X.ŞAHVERDİYEV,  
N.C.MUSAYEVA, K.A.İSKƏNDƏROVA**

**XÜLASƏ**

Refraktometriya, volumometriya və polyarometriya metodları ilə 293,15K-də polietilenqlikol (PEQ-4000) və D-(+)-çaxır turşusunun kalium natrium duzunun bircə və ayrılıqda sulu məhlulları tədqiq edilmişdir. Məhlulların sındırma əmsalı, sıxlığı və polyarizasiya müstəvisinin fırlatma bucağının qatılıqdan asılılığını ifadə edən tənliklər alınmışdır. PEQ-in sulu məhlullarının molyar həcmi təyin edilmişdir və onun bu məhlullarda partial molyar həcmliəri hesablanmışdır. PEQ-in parsial molyar həcmnin qatılıqdan asılılığını ifadə edən empirik tənlik təklif edilmişdir. Polietilenqlikolun parsial molyar həcmnin qatılıqla azalması məhlullarda nisbətən stabil fəza strukturlarının yaranması ilə əlaqədar olması göstərilmişdir.

**Açar sözlər:** parsial molyar həcm, xüsusi fırlanma

**PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYETHYLENE  
GLYCOL AND SODIUM TARTRATE POTASSIUM**

**S.Y.OJAGVERDIYEVA, E.A.MASIMOV, T.O.BAGIROV, Y.Kh.SHAHVERDIEV,  
N.J.MUSAYEVA, K.A.ISGANDAROVA**

**SUMMARY**

The aqueous solutions of polyethylene glycol - PEG 4000 and D-(+) - potassium sodium tartrate in isolation, as well as aqueous solutions containing both components in different ratios have been studied at 293.15 by refractometric, volumetric and polyarometric methods. The relations describing the dependence of the refractive index, density, and the angle of rotation of the polarization plane of the solution concentration have been gained. Molar volumes of aqueous solutions of polyethylene glycol were determined and its partial molar volumes in this solution were calculated. The empirical equation of the partial molar of PEG volume depending on the concentration of the solution was proposed. It is noted that the decrease in the partial molar volume of PEG concentration should be associated with the formation of relatively stable spatial structures in solutions.

**Key words:** partial molar volume, specific rotation.

*Принято в редакцию: 05.03.2013 г.*

*Подписано к печати: 06.03.2013 г.*