

О СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФИТОВ И НИТРИТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин, А.А. Трубникова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург
Высшая школа технологии и энергетики

Рассмотрены опубликованные и представлены собственные данные о растворимости сульфитов и нитритов натрия и калия в метаноле и этаноле. Обсуждена невозможность реакции алкоголиза указанных солей в температурном диапазоне 20–50°C.

Ключевые слова: сульфит натрия, сульфит калия, нитрит натрия, нитрит калия, метанол, этанол, растворимость, алкоголиз.

Сульфиты и нитриты щелочных металлов, прежде всего калия и натрия, относятся к востребованным и, следовательно, крупнотоннажным продуктам неорганического синтеза [1, 2]. Сульфиты натрия и калия применяются для удаления остаточных количеств хлора (после отбеливания тканей) и серы из (вискозного волокна после формования), как флотоагенты для руд цветных металлов, в производстве пестицидов, для обезвреживания сточных вод, содержащих хром. Кроме того, сульфит калия применяется как консервант в качестве пищевой добавки E225. Применение нитритов щелочных металлов более разнообразно. Так, нитриты натрия и калия применяются в качестве пищевых добавок (E249 и E250) – улучшителей окраски и консервантов в изделиях из различных видов мяса и рыбы; противоморозных добавок к бетонам; при производстве азокрасителей, органических нитритов и нитросоединений, а также в качестве сосудорасширяющих и бронхолитических лекарственных средств. Наряду с метабисульфитами и гидросульфитами, сульфиты используются для стабилизации виноматериалов.

В распространенных справочниках по растворимости солей [3-6] и в энциклопедии [2] отсутствуют сведения о растворимости сульфитов щелочных металлов в метаноле, этаноле, в других спиртах, диолах и глицерине. В отдельных статьях нами обнаружена лишь информация о растворимости сульфитов калия или натрия в водно-спиртовых растворах [7-9]. Чуть лучше обстоят дела с опубликованными данными о растворимости нитритов щелочных металлов в 95%-ом этаноле и

абсолютных спиртах. В таблице 1 приведены литературные сведения о растворимости нитрита натрия в метаноле и этаноле.

Т а б л и ц а 1. Литературные данные о растворимости нитрита натрия в метаноле и этаноле

| Температура, °С | Растворимость, г/100 г растворителя | | Ссылка |
|-----------------|-------------------------------------|--------|-----------|
| | Метанол | Этанол | |
| 19,5 | 4,43 | 0,31 | [4], [10] |
| 19,5 | 4,24 | 0,31 | [3] |

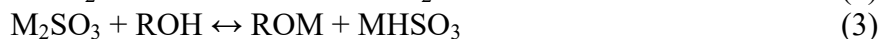
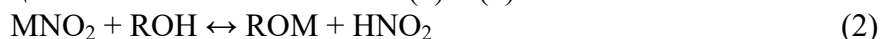
Известно [11-17], что некоторые соли щелочных металлов и слабых неорганических кислот, такие как, карбонаты, сульфиды, цианиды, орто- и пирофосфаты, а также другие производные щелочных металлов, могут вступать при определенных условиях в реакцию алкоголиза (1) с одно- и многоатомными спиртами, а также простыми моноэфирами этиленгликоля с образованием соответствующих алкоголятов:



где: X – S, CO₃, PO₄, CN, P₂O₇; M – щелочной металл.

Алкоголиз вышеуказанных солей используется в лабораторной практике в реакциях, предполагающих образование и, следовательно, каталитическое действие алкоголятов щелочных металлов, таких как переэтерификация, О-алкилирование, дегидрогалогенирование и др.

Целью данной работы является изучение возможности реакции алкоголиза нитритов и сульфитов щелочных металлов. Теоретически эти реакции можно описать схемами (2) и (3):



где: R – алкил; M – щелочной металл

Реакцию (3) можно рассматривать не только как лежащую в основе синтеза алкоголятов, но и как путь получения другого ценного продукта неорганического синтеза – гидросульфита щелочного металла в безводном состоянии. Одним из свойств солей щелочных металлов и слабых неорганических кислот, по которому можно предполагать, что эти соли вступят в реакцию алкоголиза, является их «растворимость» в спирте при комнатной температуре, которая должна составлять более 2 г/100 г спирта. Поэтому, исходя из имеющихся литературных данных, можно предположить, что нитрит натрия, имеющий растворимость в метаноле более 4 г/100 г должен вступать в реакцию алкоголиза. Кроме того, в гипотетической реакции метанолиза нитрита натрия должна образовываться азотистая кислота – легколетучее (газообразное, в том

числе, за счет ее разложения до оксидов азота) соединение, что должно являться причиной сдвига равновесия реакции алкоголиза (2), и что аналогично алкоголизу цианидов щелочных металлов с образованием циановодорода [17], а также реакциям образования алкоголятов из гидридов, ацетиленидов, амидов, азидов, нитридов и элементоорганических соединений щелочных металлов [12, 13].

Важнейшим из условий реакции алкоголиза солей является их безводное состояние и отсутствие воды в растворителях, т.к. ее наличие в солях (в том числе, в кристаллогидратном виде) и растворителях приводит к гидролизу с образованием соответствующих гидроксидов, которые вступают в реакцию алкоголиза (4):



где: R – алкил; M – щелочной металл

Поэтому в данной работе метанол, этанол, сульфиты и нитриты калия и натрия сушили по опубликованным методикам [18, 19]. Растворимость и алкоголиз сульфитов и нитрита калия определяли следующим способом [17]. Смеси соли и спирта (1 г/100 г спирта для систем на основе сульфитов и 10 г/100 г для нитрита калия) готовили весовым методом, погрешность измерения массы не превышала 5 мг. Предварительно нагретый и герметично закрытый сосуд со смесью соль/спирт помещали в термостатируемую ячейку, где поддерживалась заданная температура с точностью 0,05°C. Смесь непрерывно перемешивали в течении 30 часов. По истечении указанного времени жидкую фазу отделяли от твердой с помощью нагретого до температуры опыта фильтра Шотта, который доводили до постоянной массы удалением остатков растворителя в вакууме и определяли массу не растворившейся твердой фазы. Из жидкой фазы отгоняли под вакуумом растворитель, и остаток дополнительно сушили в атмосфере аргона до постоянной массы. Экспериментальные данные о растворимости нитрита калия, а также сульфитов калия и натрия в метаноле и этаноле при температурах 20 и 50°C приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Растворимость нитрита калия, сульфитов калия и натрия в метаноле и этаноле

| Соль | Растворимость, г соли/100 г спирта, при t , °C | | | |
|---------------------------------|--|--------|---------|--------|
| | 20 | | 50 | |
| | метанол | этанол | метанол | этанол |
| Na ₂ SO ₃ | 0,11 | 0,03 | 0,18 | 0,07 |
| K ₂ SO ₃ | 0,14 | 0,05 | 0,22 | 0,10 |
| KNO ₂ | 5,10 | 0,41 | 6,20 | 0,55 |

Из данных таблицы 2 видно, что максимальная растворимость сульфитов составляет менее 0,3 г/100 г спирта при 50°C. Установлено, что образование соответствующих метилатов и этилатов из нитритов и сульфитов калия и натрия не происходит. Отметим, что дополнительным «доказательством» невозможности реакции алкоголиза нитритов и сульфитов щелочных металлов является отсутствие опубликованной информации о применении спиртовых растворов этих солей в органическом синтезе, в том числе, в реакциях, подразумевающих катализ алкоголятами.

Список литературы

1. Laue W., Thiemann M., Scheibler E., Wiegand K.W. Nitrates and nitrites. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. V. 24. P. 149–176.
2. Barbera J.J., Metzger A., Wolf M. Sulfites, thiosulfates, and dithionites. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. V. 34. P. 695–704.
3. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т. I. Книга 1. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. 960 с.
4. Seidell A., Linke W.F. Solubilities of inorganic and metal organic compounds: A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. V. 1. 3^d ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1940. 1254 p.
5. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под ред. Н.К. Скворцова. СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. 1280 с.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 432 с.
7. Клебанов Г.С., Остапкевич Н.А. // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5, № 10. С. 2329–2332.
8. Navratil J., Nyvlt J. // Chem. Prum. 1968. V. 18 (43), № 11-12. P. 612–614.
9. Pei K.-K., Zhao R.-X., Zhang G.-L., Xia Q., Zhang F.-B. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63, № 5. P. 1556–1567.
10. Lobry de Bruyn C.A. // Z. Phys. Chem. 1892. Bd. 10. S. 782–789.
11. Loder D.J., Lee D.D. Preparation of alkali metal alkoxides // Pat. USA № 2278550 (1942).
12. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. 568 p.
13. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Сиваков А.А., Голикова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 12. С. 14–23.
14. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: «Химия». 2019. № 3. С. 46–55.
15. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: «Химия». 2019. № 3. С. 56–60.

16. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: «Химия». 2017. № 3. С. 78–81.
17. Полторацкий Г.М., Евдокимов А.Н., Голикова В.С., Курзин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 9. С. 111–112.
18. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. 4-е изд., доп. и перераб. М.: Химия, 1974. 408 с.
19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук., зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: anchem@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: zakora@mail.ru

Трубникова Алина Андреевна – студентка Высшей школы технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

ALCOHOL SOLUTIONS OF THE POTASSIUM/SODIUM SULFITES AND NITRITES

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, A.A. Trubnikova

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg
Higher School of Technology and Energetics

The published and new experimental data on solubilities of the sodium / potassium sulfites and nitrites in methanol and ethanol have been considered and presented. The impossibility of alcoholysis reaction for the alkali metal sulfites and nitrites in the temperature range 20-50°C was discussed.

Keywords: *sodium sulfite, potassium sulfite, sodium nitrite, potassium nitrite, methanol, ethanol, solubility, alcoholysis reaction.*