

УДК 544.344.3

РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОФОСФАТА НАТРИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ, МЕТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВЕ И ГЛИЦЕРИНЕ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Изучена растворимость пирофосфата натрия в этиленгликоле, метилцеллозоле и глицерине при 25 и 35 °С. В системе пирофосфат натрия/этиленгликоль обнаружено кислотно-основное равновесие с образованием диэтиленгликолята натрия и дигидропирофосфата натрия.

Ключевые слова: пирофосфат натрия, этиленгликоль, метилцеллозольв, глицерин, растворимость, алкоголяты, алкоголиз.

Пирофосфаты металлов используются в пищевой промышленности, в гальванотехнике (в процессах меднения, цинкования, никелирования и др.) [1], а также при изготовлении бытовых химических средств. Кроме того, они играют важную роль в живых организмах [2]. Опубликованы данные о растворимости пирофосфата натрия в 87.27 % водном растворе глицерина при 20 °С, которая составила 9.6 г соли в 100 г растворителя [3].

Реакции алкоголиза соединений, чувствительных к действию «активного (или кислого) водорода», представляют большой интерес. Их практическая важность определяется потребностями производства алкоксидов для различных процессов органического синтеза. Так, в патенте [4] сообщается об алкоголизе карбонатов щелочных металлов этиленгликолем и метилцеллозоле с образованием алкоголятов. Кроме того, известно, что в кислотно-основное взаимодействие с этиленгликолем вступают ортофосфаты калия и натрия [4; 5].

Цель работы: определить растворимость пирофосфата натрия в этиленгликоле, метилцеллозоле (монометиловый эфир этиленгликоля, 2-метоксиэтанол) и глицерине, а также установить возможность алкоголиза пирофосфата с образованием соответствующих алкоголятов.

Экспериментальная часть

Пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, товарный реактив (ч.д.а.)) тщательно обезвоживали под вакуумом при температуре 70–85 °С в течение 5 ч, измельчали, просеивали сквозь сито 160 меш и хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Абсолютизацию этиленгликоля, метилцеллозоля и глицерина (товарные реактивы (ч.д.а.)) проводили обработкой смесью $\text{Mg} + \text{I}_2$ с последующей дистилляцией под уменьшенным давлением.

Чистоту и наличие воды в растворителях оценивали газохроматографическим методом. Содержание воды в полученных абсолютизированных растворителях не превышало 0.01 %. Осушенные растворители хранили над цеолитом 4А.

Определение растворимости

а) в нереакционных системах

Смеси пирофосфата натрия и спирта готовили весовым методом, погрешность измерения массы не превышала 0.1 мг. Предварительно прогретый герметично закрытый сосуд с взвешенным образцом помещали в термостатируемую ячейку, где поддерживалась заданная температура с точностью ± 0.05 °С. Смесь непрерывно перемешивали в течение 10 ч при заданной температуре. Время перемешивания было определено в предварительных экспериментах. По истечении указанного времени жидкую фазу отделяли от твердой с помощью прогретого до температуры опыта фильтра с пористой пластинкой (фильтр Шотта). В случае полного растворения соли проводили повторный эксперимент с уменьшением соотношения количеств твердой и жидкой фаз. Фильтр Шотта доводили до постоянной массы в вакууме, определяя массу нерастворившейся твердой фазы. Из жидкой фазы отгоняли под вакуумом растворитель, остаток дополнительно сушили под вакуумом в атмосфере аргона до постоянной массы.

б) в реакции алкоголиза

В реакционной системе растворимость определяли аналогично пункту «а». После отгона из жидкой фазы под вакуумом растворителя остаток дополнительно сушили под вакуумом в атмосфере аргона до постоянной массы. Остаток и отделенную твердую фазу экстрагировали бензолом. В твердой фазе алкоголяты отсутствовали, в бензольных экстрактах их содержание определяли в форме NaOH титрованием после предварительного гидролиза водой.

Результаты и их обсуждение

Нами установлено, что в кислотно-основное взаимодействие с этиленгликолем вступает пирофосфат натрия, при этом образуются диэтиленгликолят и дигидропирофосфат натрия:



Образование алкоголятов в растворах пирофосфата натрия в метилцеллозольве и глицерине не обнаружено (таблица). Закономерности, замеченные в случае повышения температуры для этиленгликолевых растворов пирофосфата натрия, те же, что и при алкоголизе ортофосфатов калия и натрия [5]. Состав продуктов реакции в системе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /этиленгликоль подтвержден элементным анализом.

Концентрация пирофосфата и этиленгликолята натрия в реакционной системе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /этиленгликоль, растворимость пирофосфата натрия в метилцеллозоле и глицерине при 25/35 °С, г/100 г

Спирт	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	RONa
Метилцеллозоль	0.456/0.677	-
Этиленгликоль	2.874/3.505	1.083/0.752
Глицерин	1.212/1.407	-

Повторим, что этиленгликолевый раствор пирофосфата натрия является алкоголятгенерирующей системой. Помимо пирофосфата натрия алкоголяты в спиртовых растворах образуют карбонаты, гидроксиды и некоторые другие соединения щелочных металлов (металлоорганические соединения, ацетилениды, амиды, гидриды, нитриды и азиды) [4–10]. Алкоголиз указанных соединений может быть описан общей реакцией:



где М – щелочной металл; X – CO_3 , S, CN, OH, PO_4 , P_2O_7 , $\text{C}\equiv\text{C}(\text{H})$, NH_2 , H, N_3 , N, R; R – алкил; n = 1-4; ROH – спирт, диол, глицерин.

Список литературы

1. Андрющенко Ф.К., Орехова В.В., Павловская К.К. Пирофосфатные электролиты. Киев: Техника, 1965. 83 с.
2. Heinonen J.K. Biological role of inorganic pyrophosphate. New York: Springer, 2001. 250 p.
3. Roborgh J.A. // Pharm. Weekblad. 1927. Bd. 64. S. 1205–1209.
4. Loder D.J., Lee D.D. // Pat. 2278550 USA. Preparation of alkali metal alkoxides.
5. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С., Федоров В.А. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 5. С. 842–843.
6. Полторацкий Г.М., Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. Т. 54, № 9. С. 111–112.
7. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55, № 9. P. 4080–4081.
8. Турова Н.Я., Новоселова А.В. // Усп. химии. 1965. Т. 34, № 3. С. 385–434.
9. Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 568 p.
10. Platonov A.Y., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiyorova H.D. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47, № 5. P. 1175–1176.

SOLUBILITY OF SODIUM PYROPHOSPHATE IN ETHYLENE GLYCOL, METHYL CELLOSOLVE AND GLYCEROL

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

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

The solubility of sodium pyrophosphate in ethylene glycol, methyl cellosolve and glycerol at 25 and 35 °C has been considered. In the system sodium pyrophosphate/ethylene glycol the acid-base interaction of these compounds was found with formation of sodium diethylene glycolate and sodium dihydropyrophosphate.

Keywords: *sodium pyrophosphate, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, glycerol, solubility, alkoxides, alcoholysis.*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: eanchem@mail.ru.

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: zakora@mail.ru.