

tained! Instead aminogroups appeared which has been confirmed by IR spectral analysis. When the process was carried out with ethanolamine and triethylamine acetate groups were present and no amine addition to polyvinylalcohol was observed in the IR spectra of the latter. Polyvinylacetate did not undergo methanolysis in the presence of triethanolamine, morpholine or pyridine ( $pK \sim 10^{-5} - 10^{-9}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливинилный спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
2. Пат. США 2464290, 2431388 Кл. 260—9,3—1949; кл. 280—43, 1947.
3. Пат. ФРГ 948087 кл. С 1956.
4. А. Вайбергер, Э. Проскауэр, Дж. Раддик, Э. Туле, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
5. Н. Деханг, Р. Данц, В. Килмер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976.
6. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
7. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
8. Пат. Франции 657715, 1948.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 303—306 (1982 г.).*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+661.322

#### О РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0 и 20°C

А. П. ГЮНАШЯН, С. Е. ДАВТЯН и С. С. АПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1981

Исследованы растворимость и твердые фазы в тройной системе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 0 и 20°. Установлено, что в системе кристаллизуются гидраты ортофосфата и гидроксида натрия и что большие концентрации гидроксида натрия в растворе благоприятствуют кристаллизации твердых растворов на основе двенадцативодного ортофосфата натрия. Твердые фазы идентифицированы методом остатков Шрейнемакера, а также кристаллооптическим, рентгенографическим, термографическим и ИК спектроскопическими методами.

Рис. 3, табл. 1, биб. ссылок 4.

Система  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{H}_2\text{O}$  исследована Уэндро и Кобе [1] от 0 до 100° в ограниченном диапазоне концентраций гидроксида натрия, а именно, при 0° от 2,23 до 9,28 масс. %, а при 25° от 2,88 до 30,35 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе. Изотерма при 20° не исследована. Авторы установили, что из водных растворов двенадцативодный ортофосфат натрия кристаллизуется с некоторым избытком щелочи, образуя  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Целью настоящей работы являлось изучение растворимости в системе в полном концентрационном интервале и получение новых фаз с высоким содержанием гидроксида натрия.

В качестве исходных веществ служили перекристаллизованный двенадцативодный ортофосфат натрия и гидроксид натрия марки «х.ч.», очищенный от карбоната. Растворимость в системе изучали изотермическим методом в воздушном термостате (при 20°) и в холодильной камере (при 0°) при периодическом перемешивании. Время установления равновесия 2—4 недели (соответственно при 20 и 0°). В жидких фазах и «остатках» определяли содержание Na<sup>+</sup> пламеннофотометрическим методом, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—весовым методом, OH—по разности. Идентификацию твердых фаз проводили методами остатков Шрейнемакера, а также кристаллооптическим, рентгенографическим, термографическим и ИК спектроскопическим методами.

Таблица

Растворимость в системе Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—NaOH—H<sub>2</sub>O

Темп., °C	Жидкая фаза, масс. %				„Остаток“, масс. %		Твердая фаза
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O	
0	4,38	—	95,62	39,88	2,05	58,07	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O
0	4,65	3,04	92,31	34,25	1,85	63,90	•
0	2,48	5,68	91,84	33,62	3,28	63,10	•
0	2,25	8,40	89,35	33,48	3,72	62,80	•
0	2,18	11,18	86,64	33,00	6,41	60,59	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O + + твердый раствор
0	1,78	13,85	84,37	24,10	9,31	66,59	Твердый раствор
0	1,52	17,18	81,30	21,20	13,20	65,60	•
0	1,52	19,33	79,15	19,75	16,12	64,13	•
0	1,58	20,48	77,94	19,25	16,18	64,57	•
0	2,24	22,30	75,46	8,00	26,25	65,75	Твердый раствор + + NaOH·4H <sub>2</sub> O
0	1,54	25,84	72,62	1,55	30,00	68,45	NaOH·4H <sub>2</sub> O
0	—	29,50	70,50	—	33,25	66,75	•
20	10,80	—	89,20	42,05	2,56	55,39	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O
20	7,98	2,06	89,96	38,12	2,89	58,99	•
20	4,69	4,78	90,53	76,73	2,75	59,52	•
20	2,98	9,18	87,84	38,41	4,13	57,46	•
20	2,68	11,15	86,17	32,51	10,44	57,05	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O + + твердый раствор
20	2,14	14,80	83,06	31,48	12,60	55,92	Твердый раствор
20	1,98	18,15	79,87	29,80	14,20	56,00	•
20	1,83	20,84	77,33	26,10	21,52	52,38	•
20	1,69	26,48	71,83	13,55	30,23	56,22	•
20	1,69	28,30	70,01	3,55	38,78	57,67	Твердый раствор + + NaOH·H <sub>2</sub> O
20	1,41	34,70	63,89	0,53	62,15	37,32	NaOH·H <sub>2</sub> O
20	0,84	42,13	57,03	0,20	60,31	39,49	•
20	—	52,23	47,77	—	68,90	31,10	•

Изотермы растворимости системы Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—NaOH—H<sub>2</sub>O (табл. рис. 1, 2) при 0 и 20° содержат три ветви кристаллизации: двенадцативодного ортофосфата натрия, гидрата гидроксида натрия (NaOH·4H<sub>2</sub>O при 0°, NaOH·H<sub>2</sub>O при 20°) и твердых растворов, которые установлены и выделены нами впервые. Несмотря на то, что оба компонента имеют положительные температурные коэффициенты растворимости в воде, с

повышением концентрации гидроксида натрия в растворе растворимость ортофосфата натрия понижается (при 0° от 4,39 до 1,52 масс. %, а при 20° от 10,80 до 2,98 масс. % при соответствующих содержаниях гидроксида натрия 8,40 и 9,18 масс. %).

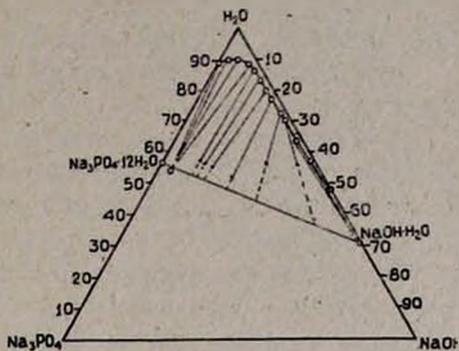
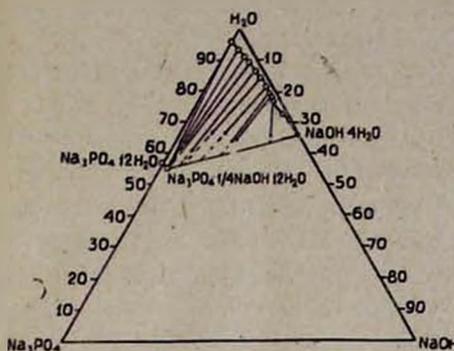


Рис. 1. Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 0°С.

Рис. 2. Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 20°С.

Расходящийся пучок лучей, соединяющих изобразительные точки составов жидких фаз и «остатков», указывает на образование твердых растворов. Они кристаллизуются в довольно широком интервале концентрации щелочи в растворе, и с повышением температуры область их существования расширяется (при 0° 11,18—20,48, при 20° 9,18—28,30 масс. % NaOH в растворе).

Выделенные твердые фазы имеют показатели преломления  $N_{\text{ср}} = 1,450\text{—}1,458$  и описанную в литературе форму кристаллов двенадцативодного ортофосфата натрия [2].

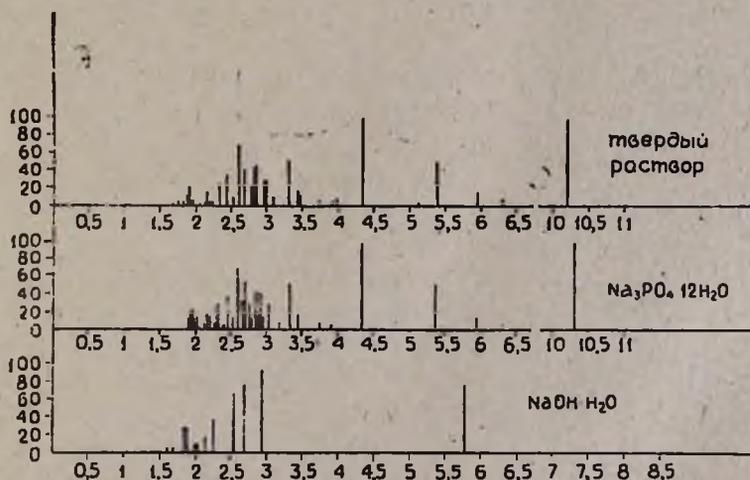


Рис. 3. Рентгенограмма твердых фаз: а —  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , б —  $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в — твердого раствора.

Рентгенографическое исследование (рис. 3), проведенное на дифрактометре ДРОН-1,5 на медном излучении, с никелевым фильтром, показало, что различные образцы твердых растворов имеют аналогичные

дифрактограммы, которые отличаются друг от друга лишь незначительным смещением дифракционных максимумов в сторону больших углов. (Определенные нами параметры решетки твердого раствора ( $a=11,87$ ,  $c=12,72 \text{ \AA}$ ) близки к параметрам гексагональной элементарной ячейки двенадцативодного ортофосфата натрия [3].

Частоты колебаний твердых растворов хорошо согласуются с данными Лазарева, полученными для ортофосфата натрия [4].

Весь комплекс исследований твердых растворов подтверждает их образование на основе двенадцативодного ортофосфата натрия.

Термографическое исследование показало, что твердый раствор при  $60^\circ$  плавится инкогруэнтно и теряет гигроскопическую воду ( $\sim 5$  масс. %). До  $140^\circ$  он теряет 37,5, а до  $340^\circ$ —54,0 масс. % кристаллизационной воды, что составляет 10,5 молекул. Оставшиеся 0,5 молекулы удаляются в температурном интервале  $340$ — $785^\circ$ . Температура полиморфного превращения  $410^\circ$ , плавления  $785^\circ$ .

### ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԴՈՒՄ Օ և $20^\circ$ -ՈՒՄ

Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ, Ս. Ե. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է լուծելիությունը  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  համակարգում 0 և  $20^\circ$ -ում: Պարզված է, որ համակարգում հավասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանոմ են նատրիումի հիդրօքսիդի և օրթոֆոսֆատի բյուրեղահիդրատները և նատրիումի հիդրօքսիդի մեծ քանակությունները լուծույթում նպաստում են նատրիումի օրթոֆոսֆատի հիման վրա պինդ լուծույթների առաջացմանը:*

*Բյուրեղաօպտիկական, ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է ստացված պինդ ֆազերի անհատականությունը:*

### SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ AT 0 AND $20^\circ\text{C}$

A. P. GYUNASHIAN, S. E. DAVTIAN and S. S. APIAN

The solubility in the title system has been studied at 0 and  $20^\circ\text{C}$ . It has been found that in the system crystallohydrates of sodium hydroxide and orthophosphate crystalized out from saturated solutions in equilibrium. Large amounts of sodium hydroxide in the solution favour the formation of solid solutions on the basis of sodium orthophosphate. The solid phases have been identified by crystallooptical, X-ray, thermo-graphical and IR spectroscopical studies.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Wendrow, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 44, 1439 (1952).
2. А. Н. Винцелл, Г. В. Винцелл, «Оптические свойства минералов», Изд. «Мир», М., 1967, стр. 261.
3. Krist, 93, 107 (1937).
4. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. АН СССР, 1968, стр. 87.