

1. С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, Изд. «Высшая школа», М., стр. 225.
2. В. А. Садовничий, С. Х. Сендов, Математический анализ, Изд. «Наука», М., 1980, стр. 573.
3. Э. Полак, Численные методы оптимизации (единый подход), Изд. «Мир», М., 1974, стр. 27, 294.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 219—223 (1984 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123,6+541.78+546.32+546.33

### ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0 И 25°C

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. С. АПЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1983

Изотермическим методом при 0 и 25° изучено фазовое равновесие в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$  с установлением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу. Система характеризуется отсутствием химического взаимодействия с образованием новых соединений.

Установлены области существования кристаллизующихся твердых фаз:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , твердые растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Идентификация полученных твердых фаз проведена с помощью химического, кристаллооптического, рентгенофазового, термографического анализов.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 11.

Согласно работам [1—6], в синтетических моющих композициях комплексно употребляются полифосфат, карбонат и силикат натрия. Нами при 0 и 25° изучена система  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ , которая является частью четверной системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

При исследовании системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  необходимо изучать три изотермы боковых тройных систем, две из которых —  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$  — при 25° уже известны [7, 8].

Изучение проводилось методом изотермической растворимости с установлением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу. В работе использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «х. ч.».

Время установления равновесия 4 недели. Состав жидкой и твердой фаз определяли аналитически:  $\text{P}_2\text{O}_5$  — дитратным,  $\text{Na}^+$  — пламенно-фотометрическим,  $\text{CO}_2$  — кальциметрическими методами. Результаты исследований сведены в табл. 1, 2, по данным которых построены диаграммы 0 и 25° (рис. 1, 2).

Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$  при 25° характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации из равновесных растворов. Первая ветвь соответствует кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,

вторая—соосаждению  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , третья—кристаллизации  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Химические соединения в исследуемой системе не образуются.

Таблица 1

Система  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°

| Состав жидкой фазы, вес. %           |                          | Состав твердой фазы, вес. %          |                          |                       | Состав твердой фазы   |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|---|
| $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | влаж-ность по разнице |   |
| 13,0                                 | 1,5                      | 55,3                                 | 1,1                      | 43,4                  | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
| 14,5                                 | 3,9                      | 56,1                                 | 2,0                      | 41,9                  | .   |
| 14,9                                 | 4,7                      | 58,0                                 | 1,8                      | 40,2                  | .   |
| 16,0                                 | 5,3                      | 30,0                                 | 15,0                     | 43,0                  | .   |
| 16,3                                 | 6,1                      | 24,0                                 | 20,0                     | 54,9                  | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$<br>$+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ |
| 14,9                                 | 6,0                      | 15,1                                 | 22,0                     | 62,9                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
| 12,0                                 | 7,8                      | 10,3                                 | 23,0                     | 66,7                  | .   |
| 7,5                                  | 11,0                     | 11,0                                 | 28,1                     | 61,9                  | .   |
| 6,7                                  | 14,9                     | 7,0                                  | 30,0                     | 63,0                  | .   |
| 6,0                                  | 12,0                     | 5,1                                  | 28,1                     | 66,8                  | .   |
| 5,0                                  | 17,3                     | 3,5                                  | 27,3                     | 69,2                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$<br>$+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$            |
| 3,5                                  | 17,1                     | 2,5                                  | 30,2                     | 67,3                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   |
| 1,5                                  | 20,0                     | 0,7                                  | 32,0                     | 67,3                  | .   |

Таблица 2

Система  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 0°

| Состав жидкой фазы, вес. %           |                          | Состав твердой фазы, вес. %          |                          |                       | Состав твердой фазы   |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|---|
| $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | влаж-ность по разнице |   |
| 13,9                                 | 2,7                      | 55,3                                 | 1,0                      | 43,7                  | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
| 14,9                                 | 3,7                      | 58,1                                 | 1,5                      | 44,9                  | .   |
| 15,3                                 | 4,5                      | 53,3                                 | 1,8                      | 47,5                  | .   |
| 15,0                                 | 4,3                      | 40,0                                 | 12,5                     | 47,5                  | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$<br>$+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ |
| 14,3                                 | 3,8                      | 15,0                                 | 22,5                     | 62,5                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
| 12,9                                 | 4,7                      | 11,0                                 | 27,5                     | 61,5                  | .   |
| 9,0                                  | 5,0                      | 9,0                                  | 24,0                     | 65,0                  | .   |
| 7,5                                  | 5,3                      | 7,9                                  | 30,0                     | 62,1                  | .   |
| 5,2                                  | 7,5                      | 4,9                                  | 28,3                     | 66,8                  | .   |
| 5,0                                  | 7,9                      | 1,9                                  | 28,3                     | 66,8                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$<br>$+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$            |
| 3,5                                  | 7,8                      | 2,5                                  | 25,1                     | 69,8                  | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   |
| 2,5                                  | 7,5                      | 0,9                                  | 27,2                     | 71,9                  | .   |

Эвтонический раствор совместной кристаллизации  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  имеет состав  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 16\%$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5,1\%$ , а совместной кристаллизации  $(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 6,5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 14\%$ .

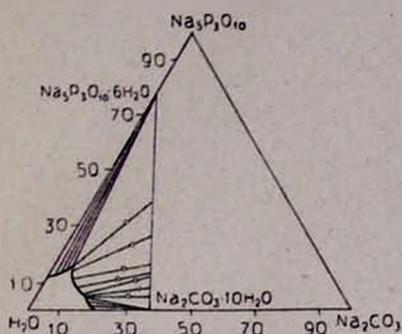


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

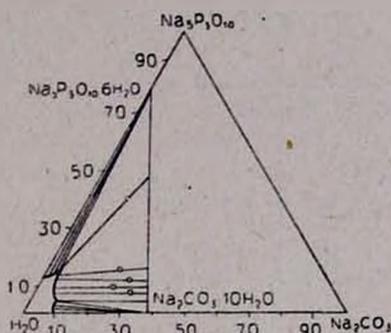


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ$ .

Идентификация полученных фаз проведена с помощью кристаллооптического, рентгенофазового и термографического анализов.

Кристаллооптический анализ показал, что с десятиводным карбонатом натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) осаждается и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . В пробах из области десятиводного карбоната натрия наблюдаются мелкие агрегатизированные зерна со слабым двупреломлением и средним показателем преломления  $N_{\text{ср}} \approx 1,46$ , соответствующими кристаллам  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также снежвидные агрегаты игольчато-призматических кристаллов с высоким двупреломлением и с показателями  $N_{\text{д}} \approx 1,55$ ,  $N_{\text{р}} = 1,43$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  [9].

Дифрактограмма  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  имеет лишние пики с  $d/a - 8,043$ ;  $5,7909$ ;  $4,3837$ , которые, по-видимому, принадлежат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Из-за отсутствия в литературе рентгенографических данных для  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  идентификация этих пиков невозможна. В области совместного соосаждения полифосфата и карбоната натрия наблюдаются также кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \approx 10\%$  общей массы. В этой области установлена трехфазность переменного состава с показателями преломления:  $N_{\text{ср}} \approx 1,46$ ;  $N_{\text{д}} \approx 1,46$ ;  $N_{\text{р}}' \approx 1,45$ ;  $N_{\text{д}} \approx 1,55$ ;  $N_{\text{р}} \approx 1,43$ , соответствующими кристаллам  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Данные рентгенофазового анализа приведены в табл. 3, где указаны межплоскостные расстояния ( $d/a$  Å) фаз, соответствующие трем областям кристаллизации:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученные межплоскостные расстояния сравнены с литературными данными [10, 11].

На дериватограмме осадка из области  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеются эндотермические эффекты при  $40$ ,  $100$ ,  $160$ ,  $368$  и  $825^\circ$  (рис. 3). Первый эндотермический эффект ( $40^\circ$ ) соответствует плавлению соли с кристаллизационной водой, следующие три ( $100$ ,  $160$ ,  $368^\circ$ ) — удалению влаги и кристаллизационной воды, последний ( $825^\circ$ ) — спеканию соли.



Данные рентгенофазового анализа различных областей кристаллизации  
в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$

| $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |              | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |              | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |              |
|---|--------------|--|--------------|--|--------------|
| $J$   | $d/\text{a}$ | $J$  | $d/\text{a}$ | $J$  | $d/\text{a}$ |
| 30  | 8,043        | 100  | 10,234       | 100  | 10,354       |
|   |              | 15   | 7,900        | 15   | 7,528        |
| 15  | 6,1085       | 10   | 6,417        | 80   | 6,371        |
|   |              | 10   | 6,0259       | 10   | 5,9060       |
| 20  | 5,7909       | 50   | 5,4246       | 10   | 5,2154       |
| 50  | 5,4246       |  |              |  |              |
| 50  | 5,3084       |  |              |  |              |
| 20  | 4,8478       | 10   | 5,0390       | 15   | 4,9009       |
|   |              |  |              | 20   | 4,3873       |
| 50  | 4,0510       | 25   | 4,0583       | 15   | 4,0404       |
| 10  | 3,7078       | 10   | 3,6926       | 15   | 3,469        |
| 15  | 3,4012       | 12   | 3,4530       |  |              |
|   |              | 15   | 3,2433       | 10   | 3,3709       |
| 40  | 3,0278       | 10   | 3,2737       | 30   | 3,0480       |
|   |              | 12   | 3,0582       | 25   | 2,9308       |
| 100   | 2,9029       | 70   | 2,9085       | 10   | 2,8456       |
|   |              |  |              |  |              |
| 20  | 2,4422       | 20   | 2,6217       | 15   | 2,7798       |
|   |              | 20   | 2,5750       | 10   | 2,6217       |
|   |              | 20   | 2,4920       | 25   | 2,5750       |
|   |              | 10   | 2,4920       | 15   | 2,3790       |
| 20  | 1,98766      | 10   | 2,1639       | 10   | 2,02296      |
|   |              | 10   | 2,01869      |  |              |
| 30  | 1,84482      |  |              | 10   | 1,74481      |
|   |              |  |              | 15   | 1,71272      |

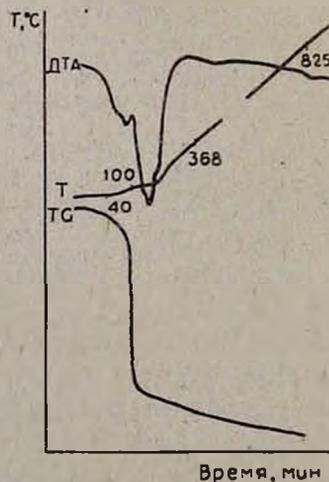


Рис. 3. Дериwатoгpамма осадка из области кристаллизации  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ$  также имеет три ветви кристаллизации:  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В этой системе при  $0^\circ$  кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  не образуются.

$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
0 և 25°-ՈՒՄ

Է. Բ. ՉՈՒՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ, Լ. Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իզոթերմիկ մեթոդով ուսումնասիրված է ֆազային համասարակշռությունը  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  համակարգում 0 և  $25^\circ\text{C}$ -ում: Որոշված է հետևյալ պինդ ֆազերի բյուրեղացման դաշտերը:

$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O})$   $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Կատարված են ստացված պինդ ֆազերի բյուրեղ-օպտիկական, ռենտգենոֆազային և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրությունները:

### SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ AT 0 AND $25^\circ\text{C}$

E. B. OVANESSIAN, V. D. GALSTIAN, S. S. APIAN and K. G. GRIGORIAN

The phase equilibrium in the system  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  has been studied at 0 and  $25^\circ\text{C}$  by an isothermal method. The crystallization fields of the following solid phases have been determined:

$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Crystallo-optical, X-ray and thermographical studies of the obtained phases have been performed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Copeland James L., Mirumo Willian G., Пат. США, № 3899436, 12. 08. 75.
2. Danesh Andre, Detergent composition, Пат. США, № 3896040. 22. 07. 75.
3. Culmone Vincent a., Kanteckl Thaddens G., Prouss for preparing powdered claining and detergent composition, Пат. США, № 3909461, 30. 09. 75.
4. Փ. Неволин, В. Г. Барыльник, Т. Г. Тинисева, А. Ш. Семенова, Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 7, 1967, стр. 79.
5. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Бери, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 391.
6. Փ. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», 1971, стр. 223.
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 4 (1961).
8. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. А. Саямян и А. Г. Агаханян, Изв. АН Арм. ССР, 25, 10 (1972).
9. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967, стр. 130.
10. В. И. Михеев, Рефрактометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957, стр. 868.
11. Американская картотека по порошковым дифракционным исследованиям, 1973.