ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 4 (2007) С. 771-775

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 4 (2007) P. 771-775

УДК 532. 781-785-548.1

ISSN 1729-4428

В.Д. Александров, О.В. Соболь, М.В. Савенков

Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода – пентагідрат тіосульфату натрію

Донбаська національна академія будівництва та архітектури,
86123, Україна, Донецька обл., м. Макіївка, вул. Державіна, 2, E-mail: cluck@mail.ru

Дана робота присвячена експериментальному дослідженню передкристалізаційних переохолоджень і характеру кристалізації зразків у системі вода – п'ятиводний тіосульфат натрію (ТСН-5) методом циклічного термічного аналізу (ЦТА).

Ключові слова: кристалізація, тіосульфат натрію п'ятиводний, переохолодження, циклічний термічний аналіз

Стаття поступила до редакції 14.04.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Впливові термічної передісторії рідкої фази на кристалізацію переохолоджених розплавів присвячено досить багато робіт [1-8]. Подібні дослідження в основному проводилися на простих хімічних речовинах, сплавах і деяких хімічних сполуках. У цьому плані маловивченими є такі розповсюджені об'єкти як кристалогідрати, що знаходять усе зростаюче застосування як акумулятори теплоти і холоду, тверді електроліти й ін.

Діаграма стану H_2O – $Na_2S_2O_3$ (рис. 1, ліворуч) є діаграмою евтектичного типу з інконгруентною крапкою плавлення $T_L = 48{,}2°C$ при концентрації тіосульфату натрію (ТСН) $C_i = 61{,}5$ вага % [8].

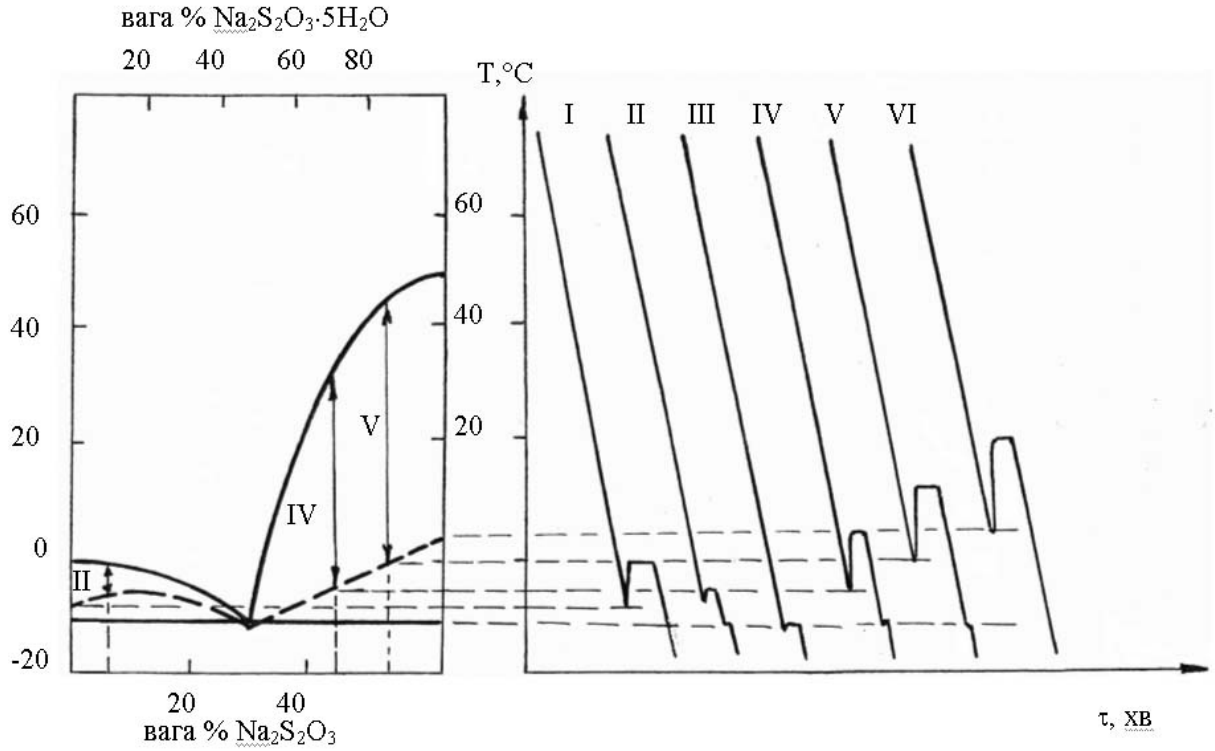

Рис. 1. Діаграма стану системи H_2O–$Na_2S_2O_3$·$5H_2O$ із указівкою фізичних переохолоджень і характерних кривих охолодження.

Евтектика приходиться на температуру $T_Є$ = –12°С при концентрації ТСН 29 вага %. Для доевтектичних розчинів у процесі затвердіння нижче лінії ліквідус T_L^* викристалізовується в основному лід з незначним змістом евтектичної суміші лід – ТСН.

У заевтектичній зоні випадають великі кристали п'ятиводного тіосульфату натрію ТСН-5 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) із дрібнозернистої евтектичної суміші льоду – ТСН-5. Діаграму вода – ТСН (до 66% ТСН) можна представити також у виді діаграми стану H_2O – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (верхня шкала на рис. 1, ліворуч).

Зразки в системі H_2O (100 - *x)* – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (*x)*, одержували в наступній пропорції: 0 (I); 12,5 (II); 47,5 (III); 75 (IV); 87,5 (V); 100 вага % (VI). Зразок I – це двічі перегнана дистильована вода. Як зразок VI використовували стандартні кристали $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ марки Ч. Розчини складів II – V готували шляхом змішування п'ятиводного тіосульфату натрію з водою. Усі зразки мали однакові маси по 4,0 г, що поміщали в скляні пробірки. Нагрівання й охолодження зразків проводили за допомогою спеціально виготовленої печі опору в інтервалі температур від –18 до +80°С. Для цього установку з піччю і зразками виносили узимку на «вулицю» у безвітряну ясну морозну погоду з температурою повітря –20 ÷ –23°С. Вимірювальний блок і пульт керування знаходилися в приміщенні. Швидкість нагрівання й охолодження складала 0,08 ÷ 0,10 град/с. Температуру записували на діаграмну стрічку за допомогою потенціометра КСП–4 зі шкалою на 2 mV. Погрішність виміру температури складала 0,5 градуса. Вивчено по трьох зразка кожного складу, на кожнім з яких проведено понад десяток послідовних термоциклів нагрівання й охолодження. Надійність і вірогідність отриманих результатів ґрунтувалася на збігу реперних крапок з довідковими даними і багаторазовим повторенням відповідних єкзо- і ендотермічних ефектів при безперервному термоциклюванні.

Дані для окремих зразків.

П'ятиводний тіосульфат натрію (VI). Експерименти показали, що плавлення кристалів хімічної сполуки $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ починалося при температурі 44 ºС і закінчувалося при 48 ºС, що відповідає температурі плавлення T_L даної речовини [9] (рис. 2).

Надалі дослідження проводилися в два етапи. На першому етапі вивчався вплив перегріву ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$) рідкої фази в інтервалі $0 \div 25°$, а на другому етапі вивчався вплив ΔT^+ в інтервалі $25 \div 32°$ на кристалізацію і різні види переохолодження. Установлено, що температура рівноважного затвердіння рідкої фази T_S була завжди нижче температури плавлення T_L і складала $T_S = 41 \pm 1$ ºС, тобто мало місце своєрідне

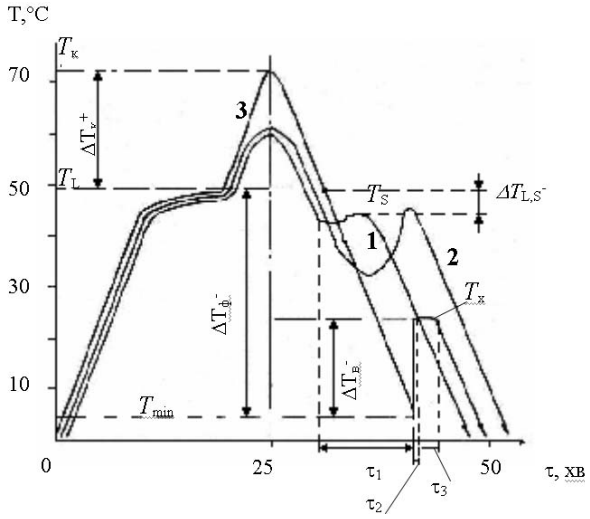

Рис. 2 Схематичні термограми нагрівання й охолодження натрію тіосульфату п'ятиводного, що характеризують перехід від квазірівноважної (1) до монотоної (2) і неравновісно-вибухової (3) кристалізації.

переохолодження $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$ із середнім значенням ≈7 °. При нагріванні рідкої фази на 1-4 ° вище T_L і наступному охолодженні фіксується квазірівноважна кристалізація (КРК) при T_S (рис. 2, крива 1).

При прогріві рідкого гідрату до 70 ºС, тобто при перегрівах ΔT_L^+ відносно T_L на 5 - 25 ° і наступному охолодженні реєструються три види переохолодження: $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$, фізичне $\Delta T_ф^- = T_L - T_{min}$ і видиме $\Delta T_в^- = T_S - T_{min}$; при цьому $\Delta T_ф^- = \Delta T_{LS}^- + \Delta T_в^-$, де T_{min} – мінімальна температура в області переохолодження перед початком кристалізації (рис. 2, крива 2). При температурі T_{min} починається процес мимовільної кристалізації, що носить монотоний характер і завершується при температурі T_S. Область температур від +72 до +74 ºС із середнім значенням +73 ºС є «критичної» для рідкого гідрату в тім плані, що при перегріві вище T_K^+ і наступному охолодженні різко міняється характер кристалізації від монотонної до вибухової (рис. 2, крива 3). При охолодженні «перегрітої» рідини вище T_K^+ ($\Delta T_L^+ = T_K^+ - T_L \geq 25°$) кристалізація починалася при температурі T_{min}=+4 ºС, тобто при максимальних переохолодженнях $\Delta T_{ф\,max}^- \approx 44°$. У даному випадку кристалізація на початковому етапі носила вибуховий характер – при цьому температура стрибком піднімалася від T_{min} = +4 ºС до T_x = +25 ºС зі швидкістю порядку 40 град/с, а подальше затвердіння відбувалося равновесно при температурі T_x.

Розрахунки, проведені по термограмах, показали, що загальний час τ затвердіння зразка масою 4 г при швидкості охолодження 0,04 град/с склало в середньому 15 хв незалежно від виду кристалізації. При цьому час τ складалося з трьох частин $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, де τ_1 – інкубаційний період

зародження нової фази, τ_2 – час коагуляції зародків, τ_3 -час наступної масової ізотермічної кристалізації. Для монотонної кристалізації (рис. 2 крива 2) між величинами τ_1, τ_2, τ_3 немає чіткі границі. У випадку неравновісно-вибухової кристалізації (НРВК) весь процес має чіткі границі. Для приклада, приведеного на рис. 2 (крива 3) $\tau = 11{,}69$ хв, $\tau_1 = 11{,}4$ хв, $\tau_2 = 0{,}06$ хв, $\tau_3 = 0{,}23$ хв.

Відносна концентрація α_1 зародків кристалів на момент початку кристалізації у всьому обсязі зразка при температурі T_{min} дорівнює $\alpha_1 = \frac{\tau_1}{\tau}$. Для кривій 3 (рис. 2) це відношення дає значення $\alpha_1 \approx 0{,}9$. Відносну концентрацію α_2 зародків на момент їхньої коагуляції в деякому обсязі V_x того ж зразка оцінювали з рівняння теплового балансу $Q_1 \approx Q_2$ без обліку тепловтрат у навколишнє середовище: $Q_1 = c_p m \Delta T_в^-$, $Q_2 = Lm_x$ і таким чином $\alpha_2 = \frac{m_x}{m} = \frac{V_x}{V} = \frac{c_p \Delta T_в^-}{L}$, де c_p – питома теплоємність, L – питома теплота плавлення. Розрахунки, проведені по даній формулі при $\Delta T_в^- = 20$ ° (рис. 1, крива 3), $c_p = 1{,}45 \cdot 10^3$ Дж/кгК, $L = 140 \cdot 10^3$ Дж/кг [9] дали значення $\alpha_2 = 0{,}2$. Подальше затвердіння зразка за час τ_3, очевидно, відбувається по механізму приєднання до обсягу V_x зародків, що залишилися, в $V - V_x$ обсязі , відносна концентрація яких дорівнює $\alpha_3 = \alpha_1 - \alpha_2$.

На рис. 3 приведені узагальнюючі графіки залежності фізичного $\Delta T_ф^-$ і «видимого» $\Delta T_в^-$ переохолоджень ТСН-5 у залежності від величини попереднього перегріву ΔT^+ рідкої фази. Видно, що зі збільшенням ΔT^+ від нуля до $\Delta T_к^+ \approx 25°$ ступінь передкристалізаційного переохолодження збільшується в середньому до 20° для $\Delta T_ф^-$ і до 13° для $\Delta T_в^-$. Стрибкоподібний перехід від монотонної кристалізації до вибухової відбувається у випадку

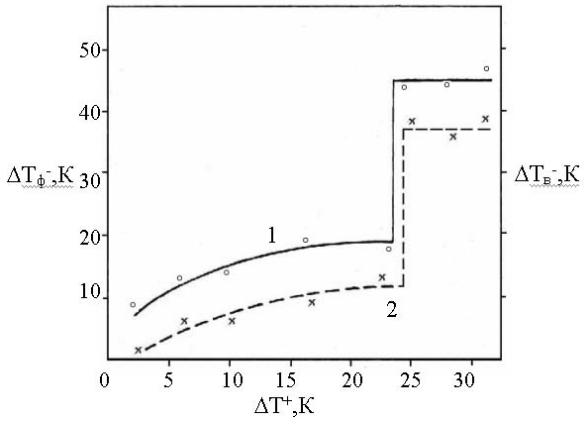

Рис. 3. Залежність фізичного $\Delta T_ф^-$ (1) і видимого $\Delta T_в^-$ (2) переохолоджень при кристалізації натрію тіосульфату п'ятиводного від перегріву ΔT^+ щодо температури плавлення T_L.

попереднього перегріву рідини до деякого середнього значення $\Delta T_к^+ = 25°$. Подальший перегрів рідкої фази вище $\Delta T_к^+$ не впливає на $\Delta T_ф^-$ (у середньому 46°) і на $\Delta T_в^-$ (у середньому 20°).

Розчини складів II – IV прогрівали до 80°С, а потім прохолоджували. При охолодженні всі розчини починали кристалізуватися після досягнення ними визначеної для кожного розчину мінімальної температури T_{min} в області переохолодження. Ця температура склала в середньому -8°С для розчину II, -12°С для III, -5°С для IV і -1°С для V відповідно. При цьому початкова стадія кристалізації повсюдно носила вибуховий характер, як і в чистого $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. У результаті виділення теплоти кристалізації температура зразків на початковій стадії затвердіння швидко піднімалася від T_{min} до температури T_x = -4 °З(II), -10 °З(III), +5°З(IV) і +13°(V) відповідно. Таким чином, фіксувалися видимі переохолодження $\Delta T_в^- = T_x - T_{min} =$ 4 (II), 20 (III), 10 (IV) і 14°(V). Подальше затвердіння розчинів II – V йшло ізотермічно при відповідних температурах T_x.

Після охолодження зразків до -18°З їх знову прогрівали до 80°С. При нагріванні сумішей II – V на термограмах спостерігали перепади в районі температур T_L^* = -2 (II), +10 (III), +31 (IV) і +43 °З(V) відповідно. Ці дані близькі до довідкового по температурах ліквідусу для цих сумішей [8] із середнім відхиленням від них на ±2 °С. Якщо відлік переохолоджень вести від температури ліквідус T_L^* для розчинів II – V у системі $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, крім видимого $\Delta T_в^-$ фіксується і т.зв. фізичне переохолодження $\Delta T_ф^- = T_L - T_{min}$. Для розчинів II – V вони склали відповідно 5 (II), 2 (III), 21 (IV) і 42°(V).

Переохолодження $\Delta T_ф^-$ і $\Delta T_в^-$ варто відрізняти від концетраційних, що представляють різницю між температурою плавлення одного з чистих компонентів і температурою замерзання (ліквідусу) розчину з визначеною концентрацією другого компонента.

Зразок I – Вода. Раніше вода докладно була досліджена нами [10] на предмет впливу термічної передісторії на величину переохолодження $\Delta T_ф^-$. Тому в контексті даної роботи іспиту води проводили лише для фіксації передкристалізаційного переохолодження в заданих у даній роботі умовах: маса води 4,0 г, швидкість охолодження 0,08 – 1,0 град/с, попередній перегрів $\Delta T^+ = 80$°С. На рис. 1 праворуч, приведена крива охолодження води (I). На відміну від п'ятиводного тіосульфату натрію (VI) і його водних розчинів (зразки II – VI) при кристалізації води величина $\Delta T_ф^-$ виявлялася рівної видимому переохолодженню $\Delta T_в^-$, тобто температура T_x завжди досягала 0°С. У цих умовах середнє фізичне переохолодження води складало ~ 8°.

Отримані значення мінімальних температур T_{min} початку кристалізації і відповідних переохолоджень $\Delta T_ф^-$ для усіх вивчених зразків I-VI у системі H_2O – $Na_2S_2O_3$ у частині, що відноситься до системи H_2O – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, нанесені на відповідну діаграму стану (рис. 1, ліворуч). З цього малюнка видно, що в міру наближення до эвтектическому складу як ліворуч так і праворуч величини $\Delta T_ф^-$ закономірно зменшуються і досягають мінімальних значень ~2° для євтектичної суміші (III).

По рівнянню теплового балансу і по величині $\Delta T_в^-$ були розраховані відносні концентрації α_2 зародків кристалів льоду в зразках I і II і п'ятиводного тіосульфату натрію в зразках IV-V. Ці дані приведені в таблиці 1.

Результати роботи можна трактувати з позицій кластерно-коагуляційної моделі кристалізації [11], а також структур кристалогідрата і рідкої фази. У структурі моноклінних кристалів ТСН-5 система водневих зв'язків розбита на чотири класи: дві сильні (H_2O – кисень молекули $Na_2S_2O_3$), дві H_2O – H_2O і три H_2O – S [12]. При цьому один з атомів водню не бере участь у водневому зв'язку. При плавленні кристалогідрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ відбувається поетапне руйнування кристалічного каркаса, починаючи від слабких зв'язків, у першу чергу, за рахунок дегідратації. У невеликому інтервалі температур вище T_L у водному розчині співіснують молекулярні фракції різного складу в тому числі і кристалоподібні кластери. Очевидно, що при охолодженні такого розчину, слабкі зв'язки між різними угрупованнями швидко відновлюються з утворенням солі ТСН, а її насичення водою до концентрації ТСН-5 відбувається при температурі T_S. Тому кристалізація в даному випадку носить квазирівноважний характер (рис. 1, крива 1). У міру підвищення температури в рідкій фазі відбувається подальше «дроблення»

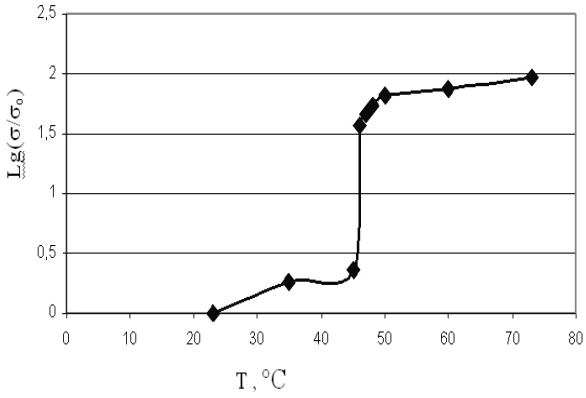

Рис. 4. Графік зміни відносної електропровідності ТСН-5 від температури.

молекулярних угруповань з одночасним утворенням іонів $Na^+, S_2O_3^-$. Про останній свідчать результати наших вимірів відносної електропровідності ТСН-5 у залежності від температури (рис. 4).

З цього рисунка видно різке збільшення (майже на два порядки) даної величини при плавленні за рахунок росту концентрації іонів Na^+ і $S_2O_3^-$. При більшій роздробленості структурних одиниць у розчині для кристалізації переохолодженої рідини потрібно визначений інкубаційний період τ_1 для відновлення зв'язків і утворення кристалічного каркаса, що відповідає в першу чергу безводної солі ТСН. Тому кристалізація відбувається з визначеним переохолодженням (рис. 1, крива 2), а ізотермічна гідратація ТСН до складу ТСН-5 йде при T_S. Та ж інтерпретація відноситься і до розчинів $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ з водою (III-IV). Що стосується чистої води аналогічний підхід докладно описаний у роботі [10].

Таблиця 1.

Відносні концентрації α_2 зародків кристалів льоду та ТСН-5.

Параметри для розрахунку α_2	**№ зразка**				
	лід		**ТСН-5**		
	I	**II**	**IV**	**V**	**VI**
$\Delta T_в^-$, К	8	4	10	14	20
c, кДж/кг·К	2,1	1,49	1,70	1,74	1,45
L, кДж/кг	334	334	140	140	140
α_2	0,050	0,018	0,121	0,174	0,2

[1] М. Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, М. 206 с. (1986).

[2] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей.* Наука. М. 230 с. (1984).

[3] Д.Н. Холломон, Д. Торнбалл. Образование зародышей при фазовых превращениях // *Успехи физических наук.* Металлургия, М. Т.1С. 360 – 367. (1956).

[4] Б.И. Кидяров. *Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы.* Новосибирск. СО АН СССР. 132 с. (1979).

[5] Я. Нывлт. *Кристаллизация из растворов.* Химия. М. 119 с. (1974).

[6] В.Д. Александров, С.А. Фролова. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // *Материалы науч. конфер. «Стародубовские чтения 2003».* Днепропетровск. Т. 1. С. 164 – 169. (2003).
[7] В.Д. Александров, С.А. Фролова. Влияние термовременной обработки на плавление и кристаллизацию серы. // *Материаловедение.* № 10 С. 44 – 47. (2003).
[8] А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде.* Химия. Л.. С. 248. (1972).
[9] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. Киев: АН УССР. 660 с. (1962).
[10] В.Д. Александров, А.А. Баранников. «Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях» // *Журнал физ. химии*. Т. 74. № 4. С. 595 – 599. (2000).
[11] В.Д. Александров, В.А. Постников. Анализ свободной энергии Гиббса при образовании кристаллов с реальной структурой при кристаллизации переохлажденных расплавов // *Физ. Химия.* № 2. С. 256. (2004).
[12] V.M. Padmanbhan, V.S. Vadava, Q.O. Navarro and ather. Neutron diffractions study of sodium thiosulphate pentahydrate $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ *// Acta crystallogr*. B. 27. № 2. P. 253 – 257. (1971).

V.D. Alecsandrov, O.V. Sable, M.V. Savencov

Research of the Before Crystallization Supercooling in the System Water - Pentahydrate Sodium Thiosulfate

Donbass national academy of building and architecture
2, Dergavina Str, Makiivca, 86123, Ukraine, E-mail: cluck@mail.ru

The given work is devoted to experimental research of the before crystallization supercooling and character of crystallization of sample in the system water - pentahydrate sodium thiosulfate by the method of cyclic thermal analysis.

Keywords: crystallization, pentahydrate sodium thiosulfate, supercooling, cyclic thermal analysis.