

В.Д. Александров, О.В. Соболев, 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](mailto: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  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (рис. 1, ліворуч) є діаграмою евтектичного типу з інконгруентною крапкою плавлення  $T_L = 48,2^\circ\text{C}$  при концентрації тіосульфату натрію (ТСН)  $C_i = 61,5$  вага % [8].

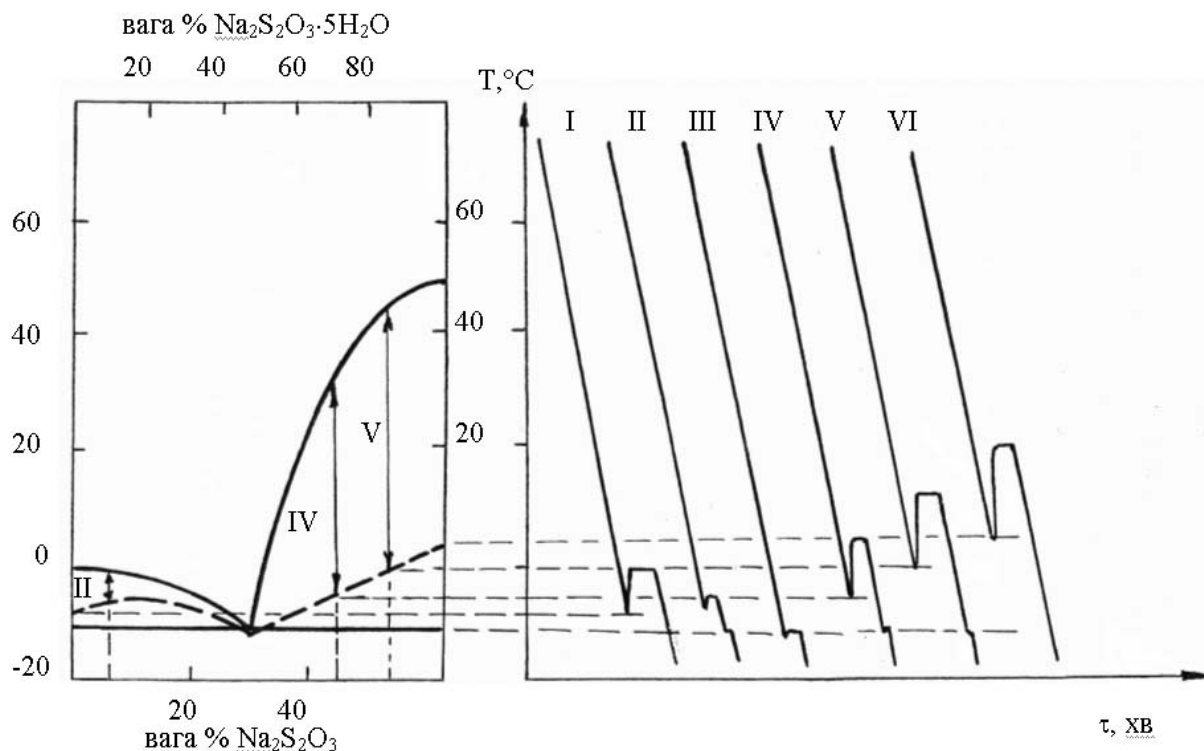


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  із указівкою фізичних переохолоджень і характерних кривих охолодження.

Евтектика приходить на температуру  $T_e = -12^\circ\text{C}$  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.

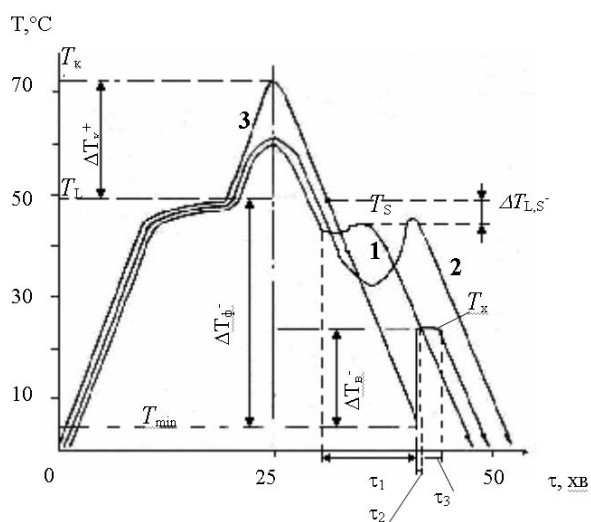
У заевтектичній зоні випадають великі кристали п'ятиводного тіосульфату натрію ТСН-5 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) із дрібнозернистої евтектичної суміші льоду – ТСН-5. Діаграму вода – ТСН (до 66% ТСН) можна представити також у виді діаграми стану  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (верхня шкала на рис. 1, ліворуч).

Зразки в системі  $\text{H}_2\text{O} (100 - x) - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (x)$ , одержували в наступній пропорції: 0 (І); 12,5 (ІІ); 47,5 (ІІІ); 75 (ІV); 87,5 (V); 100 вага % (VI). Зразок І – це двічі перегнана дистильована вода. Як зразок VI використовували стандартні кристали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки Ч. Розчини складів ІІ – 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  $+80^\circ\text{C}$ . Для цього установку з піччю і зразками виносили узимку на «вулицю» у безвітряну ясну морозну погоду з температурою повітря  $-20 \div -23^\circ\text{C}$ . Вимірювальний блок і пульт керування знаходилися в приміщенні. Швидкість нагрівання й охолодження складала  $0,08 \div 0,10$  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 зразках кожного складу, на кожному 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 екзо- і ендотермічних ефектів при безперервному термоциклуванні.

## Дані для окремих зразків.

**П'ятиводний тіосульфат натрію (VI).** Експерименти показали, що плавлення кристалів хімічної сполуки  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  починалося при температурі  $44^\circ\text{C}$  і закінчувалося при  $48^\circ\text{C}$ , що відповідає температурі плавлення  $T_L$  даної речовини [9] (рис. 2).

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



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

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

При прогріві рідкого гідрату до  $70^\circ\text{C}$ , тобто при перегрівах  $\Delta T_L^+$  відносно  $T_L$  на  $5 - 25^\circ$  і наступному охолодженні реєструються три види переохолодження:  $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$ , фізичне  $\Delta T_{\phi}^- = T_L - T_{\min}$  і видиме  $\Delta T_{\text{в}}^- = T_S - T_{\min}$ ; при цьому  $\Delta T_{\phi}^- = \Delta T_{LS}^- + \Delta T_{\text{в}}^-$ , 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 монотонний характер і завершується при температурі  $T_S$ . Область температур від  $+72$  до  $+74^\circ\text{C}$  із середнім значенням  $+73^\circ\text{C}$  є «критичною» 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  $T_K^+$  ( $\Delta T_L^+ = T_K^+ - T_L \geq 25^\circ$ ) кристалізація починалася при температурі  $T_{\min} = +4^\circ\text{C}$ , тобто при максимальних переохолодженнях  $\Delta T_{\phi \text{ max}}^- \approx 44^\circ$ . У даному випадку кристалізація на початковому етапі носила вибуховий характер – при цьому температура стрибком піднімалася від  $T_{\min} = +4^\circ\text{C}$  до  $T_x = +25^\circ\text{C}$  зі швидкістю порядку 40 град/с, а подальше затвердіння відбувалося рівновесно при температурі  $T_x$ .

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

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

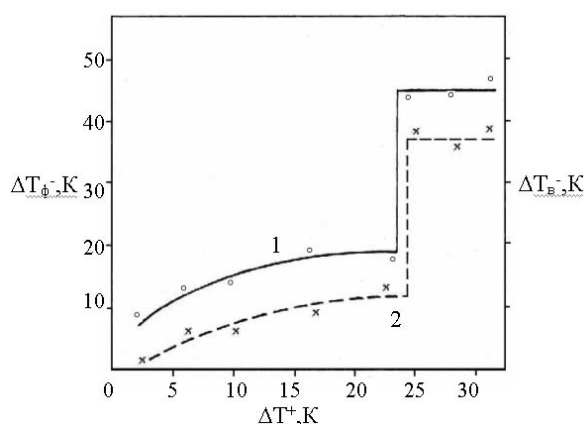
Відносна концентрація  $\alpha_1$  зародків кристалів на момент початку кристалізації у всьому обсязі зразка при температурі  $T_{\min}$  дорівнює  $\alpha_1 = \frac{\tau_1}{\tau}$ . Для кривій 3

(рис. 2) це відношення дає значення  $\alpha_1 \approx 0,9$ . Відносну концентрацію  $\alpha_2$  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:  $Q_1 = c_p m \Delta T_b^-$ ,  $Q_2 = L m_x$  і таким чином

$$\alpha_2 = \frac{m_x}{m} = \frac{V_x}{V} = \frac{c_p \Delta T_b^-}{L}, \text{ де } c_p - \text{питома теплоємність,}$$

$L$  – питома теплота плавлення. Розрахунки, проведені по даній формулі при  $\Delta T_b^- = 20^\circ$  (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  $\tau_3$ , 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  $\Delta T_\phi^-$  і «видимого»  $\Delta T_b^-$  переохолоджень ТСН-5 у залежності від величини попереднього перегріву  $\Delta T^+$  рідкої фази. Видно, що зі збільшенням  $\Delta T^+$  від нуля до  $\Delta T_k^+ \approx 25^\circ$  ступінь передкристалізаційного переохолодження збільшується в середньому до  $20^\circ$  для  $\Delta T_\phi^-$  і до  $13^\circ$  для  $\Delta T_b^-$ . Стрибоподібний перехід від монотонної кристалізації до вибухової відбувається у випадку



**Рис. 3.** Залежність фізичного  $\Delta T_\phi^-$  (1) і видимого  $\Delta T_b^-$  (2) переохолоджень при кристалізації натрію тіосульфату п'ятиводного від перегріву  $\Delta T^+$  щодо температури плавлення  $T_L$ .

попереднього перегріву рідини до деякого середнього значення  $\Delta T_k^+ = 25^\circ$ . Подальший перегрів рідкої фази вище  $\Delta T_k^+$  не впливає на  $\Delta T_\phi^-$  (у середньому  $46^\circ$ ) і на  $\Delta T_b^-$  (у середньому  $20^\circ$ ).

**Розчини складів II – IV** прогрівали до  $80^\circ\text{C}$ , а потім прооходжували. При охолодженні всі розчини починали кристалізуватися після досягнення ними визначеної для кожного розчину мінімальної температури  $T_{\min}$  в області переохолодження. Ця температура складала в середньому  $-8^\circ\text{C}$  для розчину II,  $-12^\circ\text{C}$  для III,  $-5^\circ\text{C}$  для IV і  $-1^\circ\text{C}$  для V відповідно. При цьому початкова стадія кристалізації повсюдно носила вибуховий характер, як і в чистого  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . У результаті виділення теплоти кристалізації температура зразків на початковій стадії затвердіння швидко піднімалася від  $T_{\min}$  до температури  $T_x = -4^\circ\text{C}$  (II),  $-10^\circ\text{C}$  (III),  $+5^\circ\text{C}$  (IV) і  $+13^\circ\text{C}$  (V) відповідно. Таким чином, фіксувалися видимі переохолодження  $\Delta T_b^- = T_x - T_{\min} = 4$  (II),  $20$  (III),  $10$  (IV) і  $14^\circ\text{C}$  (V). Подальше затвердіння розчинів II – V йшло ізотермічно при відповідних температурах  $T_x$ .

Після охолодження зразків до  $-18^\circ\text{C}$  їх знову прогрівали до  $80^\circ\text{C}$ . При нагріванні сумішей II – V на термограмах спостерігали перепади в районі температур  $T_L^* = -2$  (II),  $+10$  (III),  $+31$  (IV) і  $+43^\circ\text{C}$  (V) відповідно. Ці дані близькі до довідкового по температурах ліквідусу для цих сумішей [8] із середнім відхиленням від них на  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Якщо відлік переохолоджень вести від температури ліквідусу  $T_L^*$  для розчинів II – V у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , крім видимого  $\Delta T_b^-$  фіксується і т.зв. фізичне переохолодження  $\Delta T_\phi^- = T_L - T_{\min}$ . Для розчинів II – V вони склали відповідно  $5$  (II),  $2$  (III),  $21$  (IV) і  $42^\circ\text{C}$  (V).

Переохолодження  $\Delta T_\phi^-$  і  $\Delta T_b^-$  варто відрізняти від концентраційних, 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  $\Delta T_\phi^-$ . 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  $\Delta T^+ = 80^\circ\text{C}$ . 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  $\Delta T_\phi^-$  виявлялася рівної видимому переохолодженню  $\Delta T_b^-$ , тобто температура  $T_x$  завжди досягала  $0^\circ\text{C}$ . У цих умовах середнє фізичне переохолодження води складало  $\sim 8^\circ$ .

Отримані значення мінімальних температур  $T_{\min}$  початку кристалізації і відповідних переохолоджень  $\Delta T_{\phi}^{-}$  для усіх вивчених зразків I-VI у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у частині, що відноситься до системи  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , нанесені на відповідну діаграму стану (рис. 1, ліворуч). З цього малюнка видно, що в міру наближення до евтектичного складу як ліворуч так і праворуч величини  $\Delta T_{\phi}^{-}$  закономірно зменшуються і досягають мінімальних значень  $\sim 2^\circ$  для евтектичної суміші (III).

По рівнянню теплового балансу і по величині  $\Delta T_{\phi}^{-}$  були розраховані відносні концентрації  $\alpha_2$  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 ( $\text{H}_2\text{O} - \text{кисень молекули Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), дві  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  і три  $\text{H}_2\text{O} - \text{S}$  [12]. При цьому один з атомів водню не бере участь у водневому зв'язку. При плавленні кристалогідрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  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 квазірівноважний характер (рис. 1, крива 1). У міру підвищення температури в рідкій фазі відбувається подальше «дроблення»

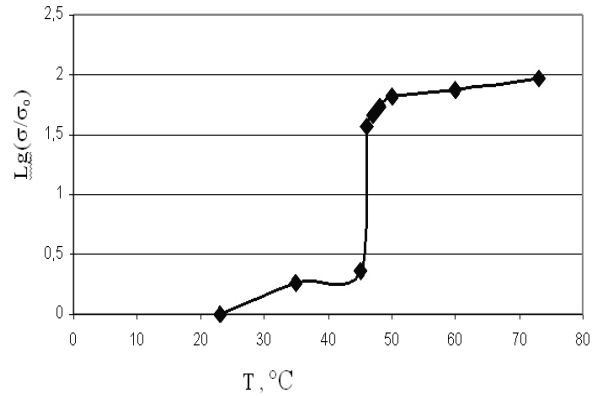


Рис. 4. Графік зміни відносної електропровідності ТСН-5 від температури.

молекулярних угруповань з одночасним утворенням іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . 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  $\text{Na}^+$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . При більшій роздробленості структурних одиниць у розчині для кристалізації переохолодженої рідини потрібно визначений інкубаційний період  $\tau_1$  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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з водою (III-IV). Що стосується чистої води аналогічний підхід докладно описаний у роботі [10].

Таблиця 1.

Відносні концентрації  $\alpha_2$  зародків кристалів льоду та ТСН-5.

Параметри для розрахунку $\alpha_2$	№ зразка				
	лід		ТСН-5		
	I	II	IV	V	VI
$\Delta T_{\phi}^{-}$ , 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
$\alpha_2$	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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // *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](mailto: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.