

УДК. 546.06

В.Д. Александров, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *

Методами термоциклирования построена диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с метастабильными областями. На основании ранее исследованных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена диаграмма тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ. Кристаллогидраты сульфата и тиосульфата натрия находят широкое применение при создании термоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе периодических фазовых превращений плавление \rightarrow кристаллизация [1—7]. Основными характеристиками ТАМ являются высокие значения энтальпий плавления ΔH_L , устойчивая стабильность эндо- и экзотермических эффектов при многократном термоциклировании, знание разновидностей кристаллизации и величин предкристаллизационных переохлаждений. В работах [8, 9] при изучении кинетики кристаллизации в системах вода—тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), вода—сульфат натрия (Na_2SO_4) методом циклического термического анализа (ЦТА) были установлены величины предкристаллизационных переохлаждений, разновидности кристаллизаций и влияние различных факторов на них, найдены границы метастабильности растворов, которые были нанесены на соответствующие диаграммы состояния [10] в части, ограниченной соответствующими кристаллогидратами декагидрата сульфата натрия (СН-10) и пентагидрата тиосульфата натрия (ТСН-5).

В данной работе методами термоциклирования изучена кинетика кристаллизации смеси кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и предпринята попытка построить самостоятельную диаграмму состояния между указанными кристаллогидратами и тройную диаграмму вода—СН-10—ТСН-5 с учетом ранее полученных результатов [8, 9]. С этой целью все смеси в системе СН-10—ТСН-5 исследовались в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты СН-10 и ТСН-5 имели достаточно хорошее переохлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали смеси $(\text{СН-10})_{100-x} - (\text{ТСН-5})_x$, где $x = 0(\text{I}), 10(\text{II}), 25(\text{III}), 35(\text{IV}), 40(\text{V}), 45(\text{VI}), 50(\text{VII}), 52(\text{VIII}), 60(\text{IX}), 65(\text{X}), 75(\text{XI}), 80(\text{XII}), 90(\text{XIII}), 100\%$ вес. ТСН-5 (образец XIV).

Образцы готовили по стандартной методике [8, 9]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 4 г, помещали в стеклянные пробирки, закрытые специальными тампонами. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от -23 до $+70$ °С. Для этого печь и образцы помещали в морозильную камеру ВЕКО FSE 1010, работающую при температуре -23 °С. Скорость нагревания и охлаждения составляла $0.04 - 0.06$ град/с. Температуру с помощью хромель-алюмелевой термопары записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 град. Изучено по три образца каждого состава, на каждом из которых проведено свыше десятка последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Надежность и достоверность полученных результатов основывались на совпадении реперных точек (температур плавления СН-10, ТСН-5 и льда) со справочными данными и многократной воспроизводимости соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. На первом этапе образцы нагревали и охлаждали с целью определения температур ликвидуса T_L , солидуса T_S , минимальной температуры T_{\min} на момент начала кристаллизации и степени предкристаллизационного переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$.

В таблице даны составы образцов и соответ-

* Работа выполнена в рамках госбюджета по плану Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

Экспериментальные средние значения температур ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$, минимальной предстартовой температуры кристаллизации $\langle T_{\min} \rangle$, переохлаждения $\langle \Delta T \rangle$ относительно соответствующих температур T_L в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Весовой состав смесей кристаллогидратов	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_S \rangle$	$\langle T_{\min} \rangle$	$\langle \Delta T \rangle$
	°C			
СН-10	32.4	-15	8	24.4
90 % СН-10—10 % ТСН-5	29	-14	5	24.0
75 % СН-10—25 % ТСН-5	18	-16	-1	19
65 % СН-10—35 % ТСН-5	10	-15	-5	15
60 % СН-10—40 % ТСН-5	7	-16	-7	14
55 % СН-10—45 % ТСН-5	3	-14	-4	7
50 % СН-10—50 % ТСН-5	-5	-17	-10	5
48 % СН-10—52 % ТСН-5	-8	-15	-12	4
40 % СН-10—60 % ТСН-5	-15	-15	-17	2
35 % СН-10—65 % ТСН-5	2	-14	-16	18
25 % СН-10—75 % ТСН-5	15	-15	-9	24
20 % СН-10—80 % ТСН-5	28	-16	-5	33
10 % СН-10—90 % ТСН-5	40	-15	-3	43
ТСН-5	48.5	-15	4.5	44

ствующие им средние температуры ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$, $\langle T_{\min} \rangle$ и переохлаждений ΔT . Разброс указанных температур от средних значений составлял ± 2 градуса от цикла к циклу.

По данным таблицы построена диаграмма состояния декагидрат сульфата натрия — пентагидрат тиосульфата натрия (рис. 1, а). Эта диаграмма соответствует диаграмме состояния эвтектического типа. Эвтектика Э_3 приходится на состав 40 % вес. СН-10—60 % ТСН-5 при эвтектической температуре -15°C . На этой диаграмме показаны области метастабильного состояния растворов. Ви-

дно, что по мере приближения к эвтектическому составу Э_3 предкристаллизационные переохлаждения уменьшаются как для СН-10 в доэвтектической, так и для ТСН-5 в заэвтектической областях.

Схематические термограммы нагревания и охлаждения СН-10 (I), СН-10+25 % вес. ТСН-5 (III), эвтектики СН-10+60 % вес. ТСН-5 (IX), СН-10+80 % вес. ТСН-5 (XII) и ТСН-5 (XIV) показаны на рис. 1, б.

На рис. 2 сведены воедино в тройную диаграмму три двойные диаграммы: система СН-10—ТСН-5 (данная работа), а также полученные нами ранее системы вода—СН-10 и вода—ТСН-5 [8, 9]. Построенная тройная диаграмма состояния вода—СН-10—ТСН-5 в развернутом виде характеризует метастабильное состояние этой системы, а также области синтеза либо индивидуальных кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, либо их смесей из переохлажденного состояния.

Тройная диаграмма состояния вода—СН-10—ТСН-5 представлена в собранном виде (рис. 3, а). По ней можно определить поверхность ликвидуса $A\text{Э}_2B\text{Э}_3C\text{Э}_1A$, области синтеза кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тенденцию сближения эвтектик Э_1 , Э_2 , Э_3 (пунктирные линии) к тройной эвтектике Э , в зависимости от температуры.

По изотермическим и политермическим разрезам можно в достаточно наглядной форме представить динамику изменения составов и температур для синтеза не только отдельных кристаллогидратов СН-10 и ТСН-5, но и их смесей. В качестве примера рядом с тройной диаграммой дан (рис. 3, б) концентрационный треугольник с проекция-

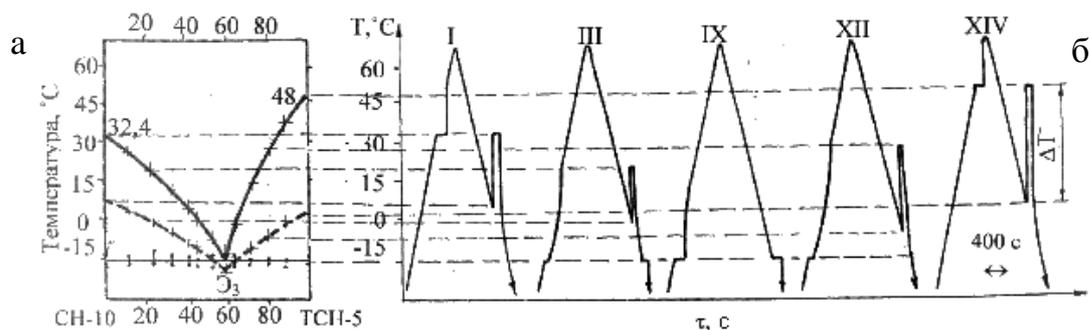


Рис. 1. Диаграмма состояния СН-10—ТСН-5 с переохлаждениями (а) и схематические термограммы (б) нагревания и охлаждения составов I, III, IX, XII и XIV.

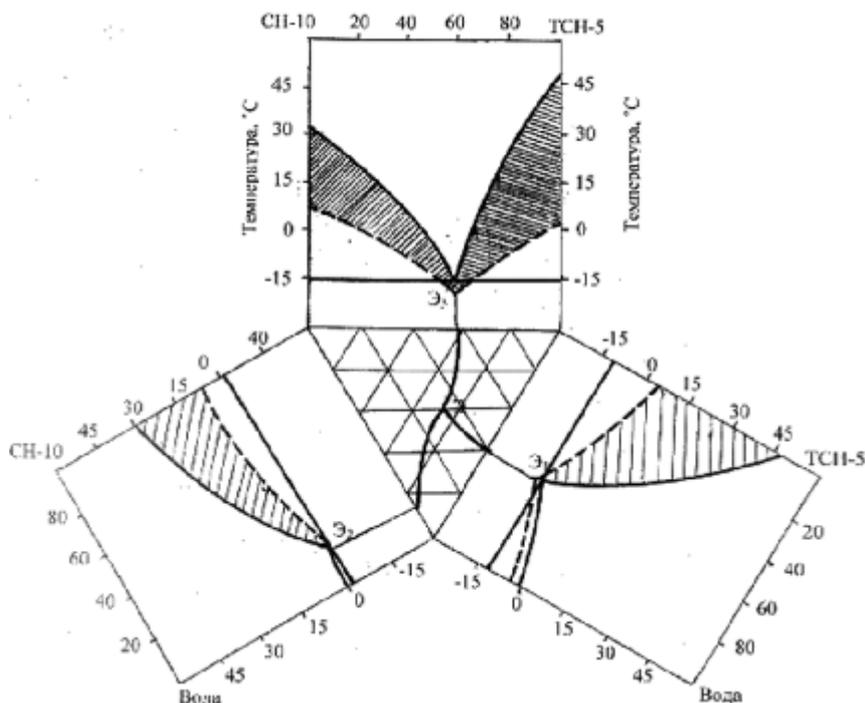


Рис. 2. Развернутая диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с указанием метастабильных областей синтеза соответствующих кристаллогидратов (заштрихованные области).

ми изотермических разрезов при температурах 17.5 °С (кривая 1), 40 °С (кривые 2 и 2') и условной температуре $T_{\text{Э}}$ тройной эвтектики (кривые 3). Координаты начальных (a_1, a_2, c) и конечных (b_1, b_2, d) точек линий растворимости 1, 2 и 2' вычисляли по собранной диаграмме (рис. 3, а). Координаты эвтектик $\text{Э}_1, \text{Э}_2$ взяты из работ [8, 9], а точка Э_3 определена выше. Эти точки имеют следующие примерные координаты: точке a_1 при 40 °С соответствует состав 12 % СН-10 + 88 % ТСН-5; точке b_1 — 40 °С и 17 % H_2O + 83 % ТСН-5; точке a_2 — 17.5 °С и 30 % СН-10 + 70 % ТСН-5; точке b_2 — 17.5 °С и 38 % H_2O + 62 % ТСН-5; точке c — 17.5 °С и 22 % ТСН-5 + 78 % СН-10; точке d — 17.5 °С и 40 % H_2O + 60 % СН-10; точке Э_1 — -12 °С и 40 % H_2O + 60 % ТСН-5; точке Э_2 — -5 °С и 80 % H_2O + 20 % СН-10; точке Э_3 — -15 °С и 40 % H_2O + 60 % ТСН-5; ориентировочный состав тройной эвтектики Э: 38 % H_2O + 28 % СН-10 + 34 % ТСН-5.

Температура 40 °С лежит ниже температуры плавления ТСН-5 ($T_{\text{L}}=48.5$ °С), но выше T_{L} для СН-10 (32.4 °С). Поэтому изотерма 1 на рис. 3 характеризует линию растворимости ТСН-5 в воде

при 40 °С. Выше линии 1 раствор с кристаллами ТСН-5, а ниже ее до линии 2 синтезируются кристаллы ТСН-5 и СН-10 в водном растворе обеих солей. В случае областей ниже границ растворимости кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кривые 2 и 2') синтезируются оба кристаллогидрата, поскольку эти изотермы лежат ниже температуры плавления СН-10 (32.4 °С). Пользуясь известными правилами рычага и фаз Гиббса, в любой области тройной системы можно рассчитать концентрацию компонентов, фаз и число степеней свободы. Например, фигуративная точка М расположена между линиями растворимости 2 и 2', она соответствует 17 % H_2O + 31 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 52 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и характеризует трехфазное состояние раствор—кристаллогидрат СН-10—кристаллогидрат ТСН-5. Число степеней свободы $i=3-1+$

$+1=3$ для точки М, а для точек N_1 и N_2 $i=3-2+1=2$. Ниже эвтектической поверхности, ограниченной эвтектическими линиями $\text{Э}_1 \rightarrow \text{Э}, \text{Э}_2 \rightarrow \text{Э}, \text{Э}_3 \rightarrow \text{Э}$, наряду с кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизовывается также и лед.

Сравним концентрационный треугольник вода плюс кристаллогидраты (рис. 3, б) с построенным нами концентрационным треугольником в системе вода—безводная соль Na_2SO_4 —безводная соль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 4) по общепринятой схеме [11] с изотермической проекцией, например при 17.5 °С.

Видно, что значительную площадь треугольника занимают составы, включающие в себя безводные соли Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Последняя диаграмма подходит для выявления условий синтеза безводных солей, но для кристаллогидратов представляется более удобной схема, которая приведена на рис. 3, б.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в работе впервые методом термического циклического анализа (ЦТА) построена диаграмма состояния между двумя кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что данная диаграмма является ди-

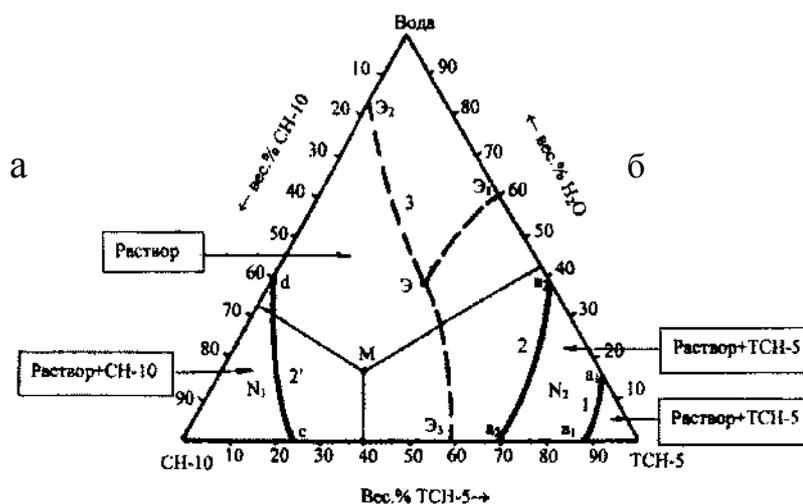
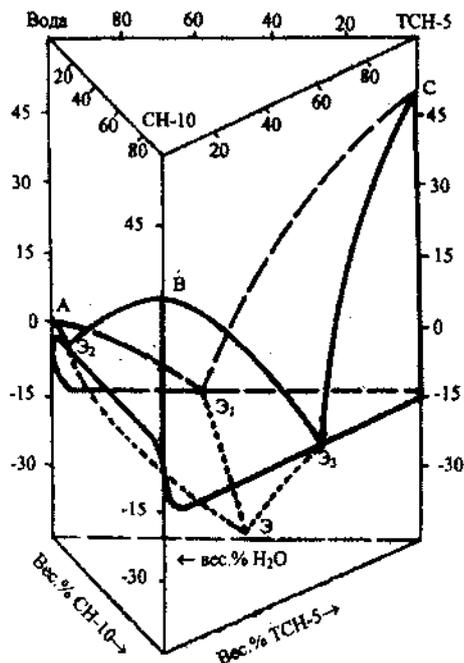


Рис. 3. Диаграмма состояния (а) тройной системы: вода—кристаллогидрат СН-10—кристаллогидрат ТСН-5 и концентрационный треугольник (б) с изотермическими проекциями при температуре 40 (1), 17,5 °С (а₂, в₂, с₂) и при эвтектической температуре Т_э.

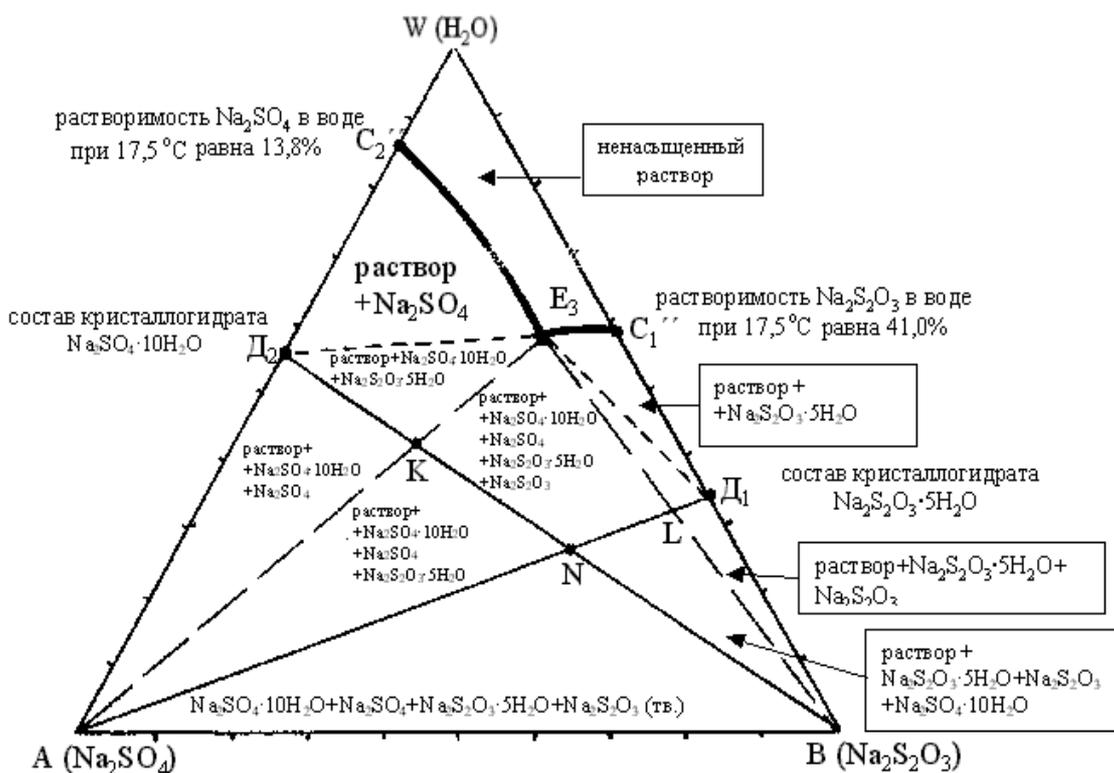


Рис. 4. Концентрационный треугольник системы вода—сульфат натрия—тиосульфат натрия с проекциями изолиний при температуре 17,5 °С.

аграммой состояния эвтектического типа с эвтектическим составом СН-10 + 60 % вес. ТСН-5 при

температуре Т_э = -15 °С. На этой диаграмме показаны предкристаллизационные переохлажде-

ния, которые уменьшаются по мере приближения к эвтектике. Пользуясь известными диаграммами состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также полученной диаграммой состояния $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена тройная диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и показаны метастабильные области в этой системе.

РЕЗЮМЕ. Методами термоцикування побудовано діаграму стану системи $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з метастабільними областями, а на основі раніше досліджених систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — діаграму потрійної системи $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. By the methods of thermocycling the condition diagram of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with metastable areas constructed. Based at early studied systems $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ diagram of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ constructed.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Поступила 25.09.2009

УДК 541.127:542.943

С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ В ОЦТОВОМУ АНГІДРИДІ

Вивчено рідкофазне окиснення толуолу озоном в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що озон реагує з толуолом переважно по ароматичному кільцю з утворенням олігомерних пероксидів (92.0 %). Серед продуктів окиснення по метильній групі ідентифіковано бензилацетат (4.5 %), бензилідендіацетат (2.2 %), бензальдегід ($<10^{-4}$ моль/л). В умовах вичерпного окиснення толуолу з'являється бензойна кислота. Виявлено ланцюговий механізм розкладу озону. Визначено ефективну константу швидкості реакції озону з толуолом.

Відомо [1], що окиснення толуолу озоном по бічному ланцюгу в оцтовій кислоті перебігає з утворенням бензойної кислоти (16.9 %). Виділити в цих умовах як кінцеві продукти окиснення толуолу по метильній групі — бензиловий спирт і бензальдегід — неможливо через їх високу реакційну здатність. На наш погляд, це можливе лише за умов, коли проміжні продукти — бензиловий спирт і бензальдегід — в момент появи в оксидаті створюють стійкі до дії озону сполуки, наприклад, ацильовані похідні.

1. Sun Xinquan, Gong Yuqin, Xu Baoqing. // Hanhzhou Univ. Natur. Sci. -1990. -17, № 2. -P. 195—200.
2. Li Gyong, Li Dong Gu, Li Sung Hwan // Chem. and Chem. Eng. -1990. -№ 3. -P. 21—24.
3. Hans Pierre. // C. r. Acad. Sci. -1973. -277, № 19. -B 533—B 535.
4. Заявка 646083, Японія, МКИ. C09K 5/06. -Заявл. 29.06.87., опубл. 10.01.89.
5. Kimura Hiroshi. // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -P. 251—253.
6. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.1986.
7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83., № 504601.
8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. - № 4. -С. 1—5.
9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
10. Киргинцев А.Н., Трушнікова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. - Л.: Химия, 1972.
11. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. -Л.: Химия, 1972.

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення толуолу озонотвільною сумішшю в оцтовому ангідриді — сильному ацилюючому агенті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Кінетику окиснення толуолу в оцтовому ангідриді досліджували в реакторі типу "каталітична качка". Змішування газової і рідкої фаз у реакторі досягали за рахунок струшування його зі швидкістю 8 с^{-1} , що дозволяло працювати в кінетичній області. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концент-

© С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян, 2010