

**Ключові слова:** o-терфеніл, термічний аналіз, плавлення, кристалізація, перегрів, переохолодження, зародкоутворення, коагуляція, ентальпія кристалізації, ентальпія зародкоутворення, ентальпія коагуляції, кристалічна решітка.

**V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya FEATURES OF CRYSTALLIZATION O-TERPHENYL COOLING LIQUID PHASE**

The method of cyclic thermal analysis is study crystallization small drops o-terphenyl as a function of preheating the liquid phase and subsequent cooling. Found two varieties of crystallization: the quasi-equilibrium and non-equilibrium explosive. Found that the crystallization temperature of about o-terphenyl  $T_S \approx 321$  K, which has always been below the melting temperature ( $T_L = 330$  K) at  $\sim 9 \pm 0.5$  K. Found a three precrystallization hypothermia:  $\Delta T_{\phi}^-$  – physical,  $\Delta T_B^-$  – visible and  $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$ , with  $\Delta T_{\phi}^- = \Delta T_B^- + \Delta T_x^-$ .  $\Delta T_{\phi}^-$  and  $\Delta T_{LS}^-$  – const,  $\Delta T_B^-$  is increases with the increase of mass from 0.01 of a 1 g. Given the three stages of crystallization, introduced the concepts of enthalpy of nucleation, coagulation of embryos and continuation of crystallization sample. The results are interpreted in terms of molecular structure of the liquid phase and the crystal structure of o-terphenyl.

**Keywords:** o-terphenyl, thermal analysis, melting, crystallization, overheating, overcooling, nucleation, coagulation, enthalpy of crystallization, enthalpy of nucleation, enthalpy of coagulation, the crystal lattice.

**Александров Валерий Дмитриевич** – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина, тел. (0622) 90-15-02, (06232) 22-05-45.

**Покинтелица Елена Анатольевна** – аспирант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина; e-mail: lnk0013@gmail.com

**Щебетовская Наталья Витальевна** – канд. хим. наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина.

УДК 546.06

**А.Ю. Соболев** (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл.)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРЕХВОДНОГО АЦЕТАТА НАТРИЯ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Методами термического анализа ДСК, ДТА, ЦТА исследованы процессы плавления, гидратации и кристаллизации трехводного ацетата натрия (АН-3). Установлены энтальпии плавления АН-3 – 274,4 Дж/г, испарения кристаллизационной воды – 642,2 Дж/г в пределах от 100 до 175°C, кристаллизации 275÷278 Дж/г, а также энтальпии плавления сухого ацетата натрия 103,3 Дж/г. Установлено два типа кристаллизации – равновесная и неравновесно-взрывная в зависимости от перегрева жидкой фазы АН-3 относительно температуры плавления. Показано, что масса образцов от 0,001 г до 1,0 г не влияет на предкристаллизационные переохлаждения (~78 градусов). На основании данных рентгеноструктурного анализа сконструирована кристаллическая решетка АН-3, с ссылкой на которую, а также на межмолекулярные связи в этом веществе в конденсированном состоянии трактуются результаты экспериментов.

**Ключевые слова:** ацетат натрия трехводный, термический анализ, энтальпия плавления, гидратация, кристаллизация, переохлаждение, кристаллическая решетка.

Трехводный ацетат натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (АН-3) является объектом повышенного внимания физико-химиков и технологов в силу уникальности его теплофизических свойств, благоприятных для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе фазовых превращений [1-7]. Важнейшими характеристиками ТАМ являются значения энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$ , а также предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  относительно температуры плавления. К величинам  $\Delta H_{LS}$  предъявляют требования их устойчивости при многократном термоциклировании, а к  $\Delta T^-$  - установление условий их снижения до минимальных значений. В литературе имеется обширная информация об этом веществе: структуре, свойствах, плавлении, кристаллизации, дегидратации и др. [8–15]. Однако при изучении фазовых превращений, происходящих в этом веществе, отсутствует системный подход. Даются противоречивые сведения по энтальпиям плавления  $\Delta H_{LS}$ , переохлаждениям  $\Delta T^-$ . Так, приводятся следующие данные по  $\Delta H_{LS}$ : 290 [6], 220 [4], 180 Дж/г [10]. Значения же  $\Delta T^-$  по разным источникам лежат в пределах от 30 до 90 градусов. Последнее обусловлено тем, что в этих работах кристаллизация осуществляется в разных условиях. Кроме того отсутствуют данные о влиянии массы образцов, термической предыстории, различного рода примесей на переохлаждения.

Целью данной работы являлось комплексное исследование различных превращений в трехводном ацетате натрия по мере нагревания и охлаждения, а также влияния различных факторов на переохлаждение.

### Методика эксперимента

Тепловые процессы плавления и дегидратации трехводного ацетата натрия исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а плавления и кристаллизации – методами дифференциального термического (ДТА) и циклического термического анализа (ЦТА) [14]. Все образцы марки ЧДА изучались в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты имели достаточно хорошее переохлаждение. Для исследования влияния массы на величину переохлаждения были взяты следующие образцы: 0,001 (I); 0,010 (II); 0,100 (III); 1(IV); 2(V) г. Их помещали в стеклянные пробирки с притёртыми крышечками. Нагрев и охлаждение осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от  $-25$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Для этого печь помещали в морозильную камеру, работающую при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . Скорости нагрева и охлаждения подбирались примерно одинаковыми и варьировались в диапазоне 0,1 – 0,2 К/с. Запись кривых ЦТА и ДТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи измерителя-регулятора ТРМ202 фирмы «Овен» и компьютера. Образцов каждой массы использовалось не менее 3-х, количество термоциклов на каждом образце – не менее 20.

### Результаты экспериментов

Вначале приведем исследования, проведенные авторами работы [15] методом ДСК термических эффектов при нагревании трехводного ацетата натрия (АН-3). На рис. 1 приведена запись эндотермических эффектов при нагревании ацетата натрия массой 10 мг от водного до безводного в интервале температур от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+380^\circ\text{C}$  методом ДСК. Согласно этому рисунку

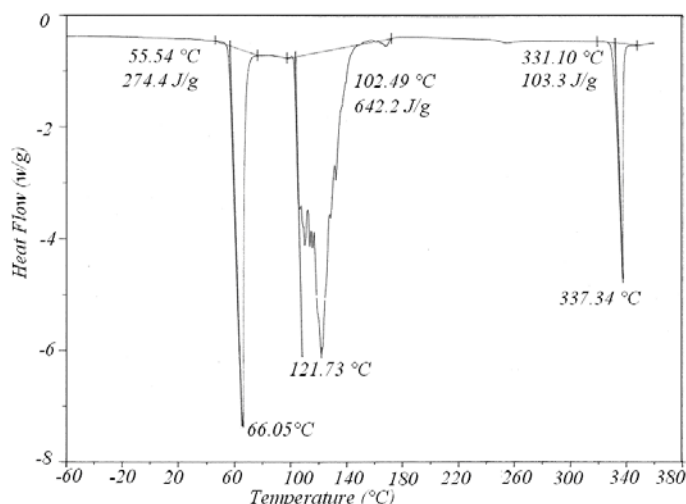


Рис. 1. ДСК-граммы термических эффектов при нагревании АН-3→АН

температуре 337°C, составил 103 Дж/г, что меньше энтальпии плавления водного ацетата натрия в 2,66 раза.

Для проверки значений энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$ , её соизмеримости с энтальпией кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  и их устойчивости к многократному термоциклированию использован метод ДТА. На рис. 2 приведена ДТА-грамма АН-3. Видно, что эндо- и экзотермический эффекты практически совпадают друг с другом ( $\Delta H_{LS} \approx \Delta H_{SL}$ ). Они лежат в пределах 275÷278 Дж/г, которые близки к значениям  $\Delta H_{LS}$ , полученным методом ДСК.

На втором этапе методом ЦТА изучали влияние массы на параметры кристаллизации в условиях, при которых фиксировались устойчивые физические переохлаждения  $\Delta T_{\phi}^{-}$  относительно температуры плавления  $T_L$  ( $\Delta T_{\phi}^{-} = T - T_{\min}$ , где  $T_{\min}$  - температура начала самопроизвольной кристаллизации), а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер. Для этого все образцы термографировали в пределах температур от -25°C до 80°C, т.е. охватывалась область температур на 22 градуса выше температуры плавления ( $T_L = 58^\circ\text{C}$ ) и на 83 градуса ниже  $T_L$ . Предварительный перегрев жидкой фазы на 22 градуса обеспечивал при последующем охлаждении

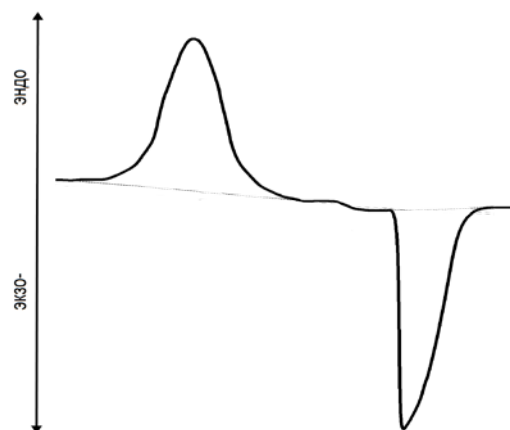


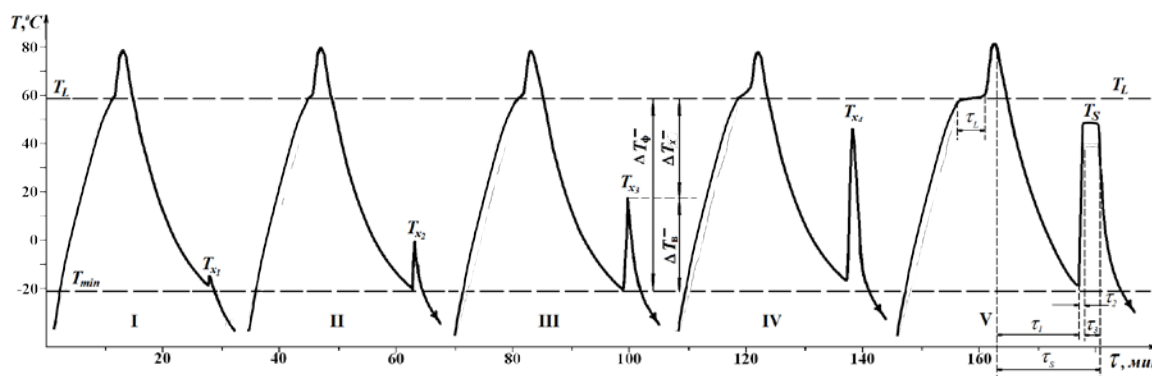
Рис. 2. ДТА-грамма ацетата натрия тригидрата, характеризующая эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации

переохлаждение  $\Delta T_{\phi}^{-} = 78 \pm 4$  К. Как показали дальнейшие эксперименты эта величина не зависела ни от массы, ни от количества термоциклов нагревания – охлаждения (после установления устойчивых переохлаждений). При анализе термограмм было установлено, что для ацетата натрия тригидрата, имеющего малые массы (термограммы I-IV на рис. 1), регистрируются три

энтальпия плавления  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  составила 274,4 Дж/г, которая ближе всего к данным работы [6]

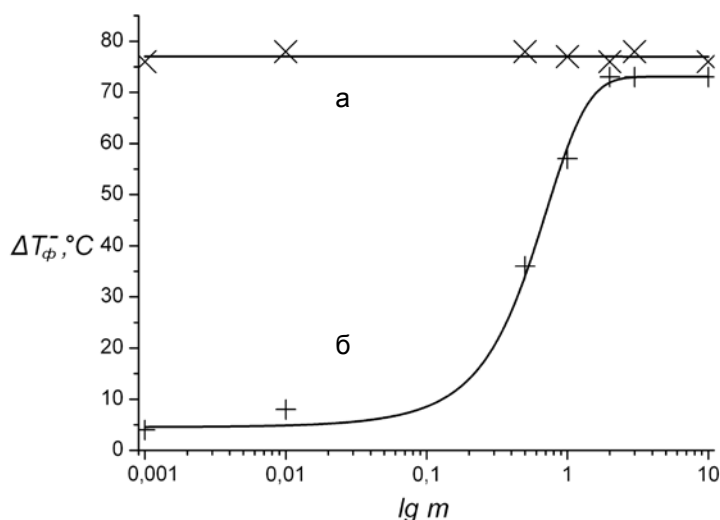
Следующий эндотермический эффект, показанный на рис. 1, соответствует эффекту потери кристаллизационной воды. Тепловой эффект испарения кристаллизационной воды составил 642,2 Дж/г в интервале от 100°C до 175°C. Тепловой эффект плавления безводного ацетата натрия, который начинается при температуре 324°C и заканчивается при

переохладження: физическое  $\Delta T_{\phi}^{-}$ , видимое  $\Delta T_{\theta}^{-}$  (по подъему температуры от  $T_{\min}$  до  $T_x$ ) и  $\Delta T_{LS}$  (как разницу между температурами  $T_L$  и  $T_{x_i}$ ). Для наглядности эти переохладжения показаны на термограмме III. Видно, что  $\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_{\theta}^{-} + \Delta T_x$ . Кроме того из рис. 3 видно, что по мере увеличения массы от 0,001 до ~ 1,0 г видимое переохладжение растет от ~ 3-5 К для массы 0.001 и достигает максимального значения  $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 78$  К для массы 0,5 г. Термограммы I- IV на рис. 3 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания малых масс АН-3 проходит в два этапа за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , т.е. начинается при  $T_L$  и заканчивается при температурах  $T_{x_i} < T_L$ . Термограмма V характеризует три стадии затвердевания переохлажденного расплава за время  $\tau_s$ : первая – за инкубационный период  $\tau_1$ , вторая – за время  $\tau_2$ , в течение которого температура поднимается от  $T_{\min}$  до  $T_S$  ( $T_S < T_L$ ), третья - при температуре  $T_S$  за время  $\tau_3$ . Т.о.  $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ .



**Рис. 3.** Термограммы нагревания и охлаждения образцов ацетата натрия тригидрата массами 0,001 (I); 0,010 (II); 0,100 (III); 1 (IV); 2 (V) г

На рис. 4 показаны обобщающие графики зависимости  $\Delta T_{\theta}^{-}$ ,  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от массы  $m$  образцов. Видно, что  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от массы не зависит, а  $\Delta T_{\theta}^{-}$  растет по закону.



**Рис. 4.** Зависимость физического  $\Delta T_{\phi}^{-}$  (а) и видимого  $\Delta T_{\theta}^{-}$  (б) переохладжений от массы образцов в пределах от 0,001 до 3 г

$$\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle = \Delta T_{\phi, \max}^{-} \exp(-\exp(-k(m - m_0))), \quad (1)$$

где  $k \approx 2,5 \text{ г}^{-1}$ ;  $m_0 \approx 0,4 \text{ г}$ ;  $\Delta T_{\phi, \max}^{-} = 73 \text{ К}$ .

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплавов  $\Delta T^{+}$  ( $\Delta T^{+} = T - T_L$ ,  $T > T_L$ ) на переохлаждения  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_B^{-}$ . В качестве примера на рис. 5 приведены термоциклы нагревания – охлаждения образца массой 0,1 г. Было установлено, что перегрев жидкого ацетата натрия трехводного влияет как на величину  $\Delta T_{\phi}^{-}$ , так и на величину  $\Delta T_B^{-}$ . После прогрева расплава от  $T_L$  до некоторой критической температуры  $T_K^{+} \approx 69^{\circ}\text{C}$  (т.е. при перегреве  $\Delta T^{+} = 11^{\circ}\text{C}$ ) и последующего охлаждения происходила квазиравновесная кристаллизация (КРК) при температуре  $T_S \approx 53^{\circ}\text{C}$ . При этом «исчезали» как видимое, так и физическое переохлаждения:  $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 0$ ,  $\Delta T_B^{-} = 0$ , но появлялось своеобразное переохлаждение  $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 5^{\circ}\text{C}$ . При перегреве расплава

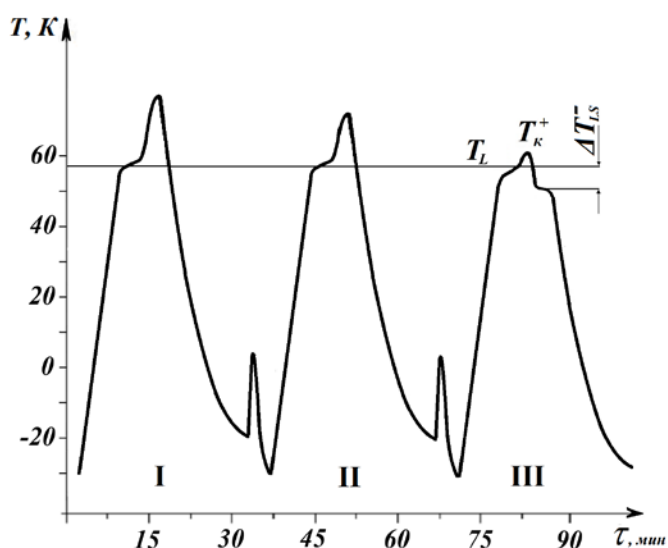
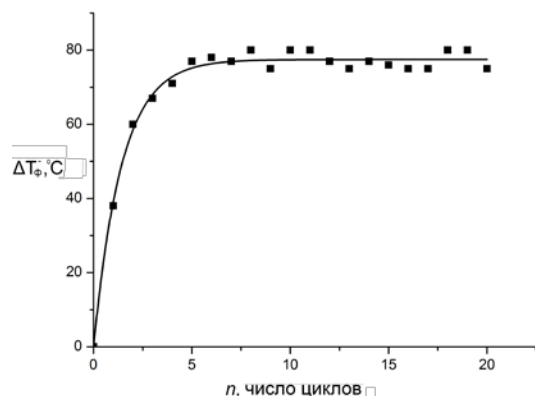


Рис. 5. Термограммы плавления и кристаллизации ацетата натрия трехводного массой 0,1 г, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением (I-II) и квазиравновесную практически без переохлаждения (III)

ацетата выше  $69^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T^{+} > 11^{\circ}\text{C}$ ) и последующем охлаждении появлялись переохлаждения  $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 78^{\circ}\text{C}$  и  $\Delta T_B^{-} \approx 42^{\circ}\text{C}$ , а кристаллизация начиналась при температуре  $T_{\min} \approx -22^{\circ}\text{C}$  и заканчивалась при температуре  $T_x \approx 55^{\circ}\text{C}$ , т.е. носила неравновесно-взрывной характер (НРВК). Дальнейшее увеличение перегрева жидкой фазы до  $80^{\circ}\text{C}$  не влияло при охлаждении на  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_B^{-}$ .

Особый интерес представлял вопрос о влиянии числа  $n$  термоциклов на физическое переохлаждение

$\Delta T_{\phi}^{-}$ . Учитывая влияние перегрева жидкой фазы АН-3 на величину  $\Delta T_{\phi}^{-}$ , для этих экспериментов использовались образцы массой 2 г, которые после плавления прогревались до температуры  $75^{\circ}\text{C}$ . Т.о. при изучении зависимости  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от  $n$  все термоциклы лежали в пределах температур от  $-25^{\circ}\text{C}$  до  $75^{\circ}\text{C}$ . Установлен рост переохлаждений от  $38^{\circ}\text{C}$  до  $78^{\circ}\text{C}$  на протяжении первых 5-6 термоциклов, после чего средние переохлаждения при дальнейшем термоциклировании практически не менялись (рис. 6).



**Рис. 6.** Зависимость переохладений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от числа  $n$  термоциклов

На последнем этапе изучали влияние незначительных (до 1,0%) добавок кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на величину переохладения  $\Delta T_{\phi}^{-}$ . С этой целью в образец  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с массой 2 г в жидком состоянии добавляли одну из добавок (после 8-го термоцикла, когда стабилизировались величины  $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 78^\circ\text{C}$ ). Установлено, что добавка 1 мг декагидрата сульфата натрия практически не влияла на величину  $\Delta T_{\phi}^{-}$ , тогда как добавление

1 мг карбоната натрия декагидрата приводила к резкому уменьшению переохладения (до  $\sim 30^\circ\text{C}$ ).

### Обсуждение результатов

Для трактовки результатов экспериментальных исследований обратимся к кристаллической структуре трехводного ацетата натрия. Согласно данным [16] кристаллы АН-3 имеют моноклинную решетку с параметрами  $a=18,64 \pm 0,05$ ;  $b=6,04 \pm 0,03$ ;  $c=11,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $\beta=111,65$ ;  $Z=8$  и объемом ячейки  $V = 1251,94 \text{ \AA}^3$ . На рис. 7. приводятся структура молекулы (а), её проекция на плоскость X-Y (б) [17], с указанием межатомных расстояний, а также проекция кристаллической решетки АН-3 на плоскость X-Y (в). Исходя из рентгеноструктурных характеристик АН-3 [16] была сконструирована модель кристаллической решетки (рис. 7, г).

Информация о структуре ближнего порядка жидкого АН-3 практически отсутствует. Однако, исходя из структуры кристаллогидрата  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , молекул и ионов, входящих в это вещество, можно предположить следующее.

При плавлении  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получается насыщенный раствор соли  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  в собственной кристаллизационной воде. В жидком состоянии при незначительных перегревах выше температуры  $T_L$  может происходить частичная дегидратация по схеме  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCH}_3\text{COO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в таком растворе возможно сохранение небольшого количества молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  плюс молекулы соли  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и воды. Кроме того, возможно сохранение некоторого порядка между соседними молекулами  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Из анизотропии связей в кристалле АН-3 можно оценить относительные значения энергий связей вдоль направлений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ :  $U^b = 1.221U^a$ ,  $U^c = 1.2U^a$ , следовательно  $U^b \approx U^c$ . Т.о. при плавлении будут разрушаться связи вдоль направления оси  $x$  (параметра  $a$ ), а в остальных направлениях связи могут еще сохраняться. Очевидно, что при охлаждении подобной жидкости (вернее жидкокристаллического состояния) связи между соседними молекулами и кристаллоподобными кластерами быстро восстанавливаются.

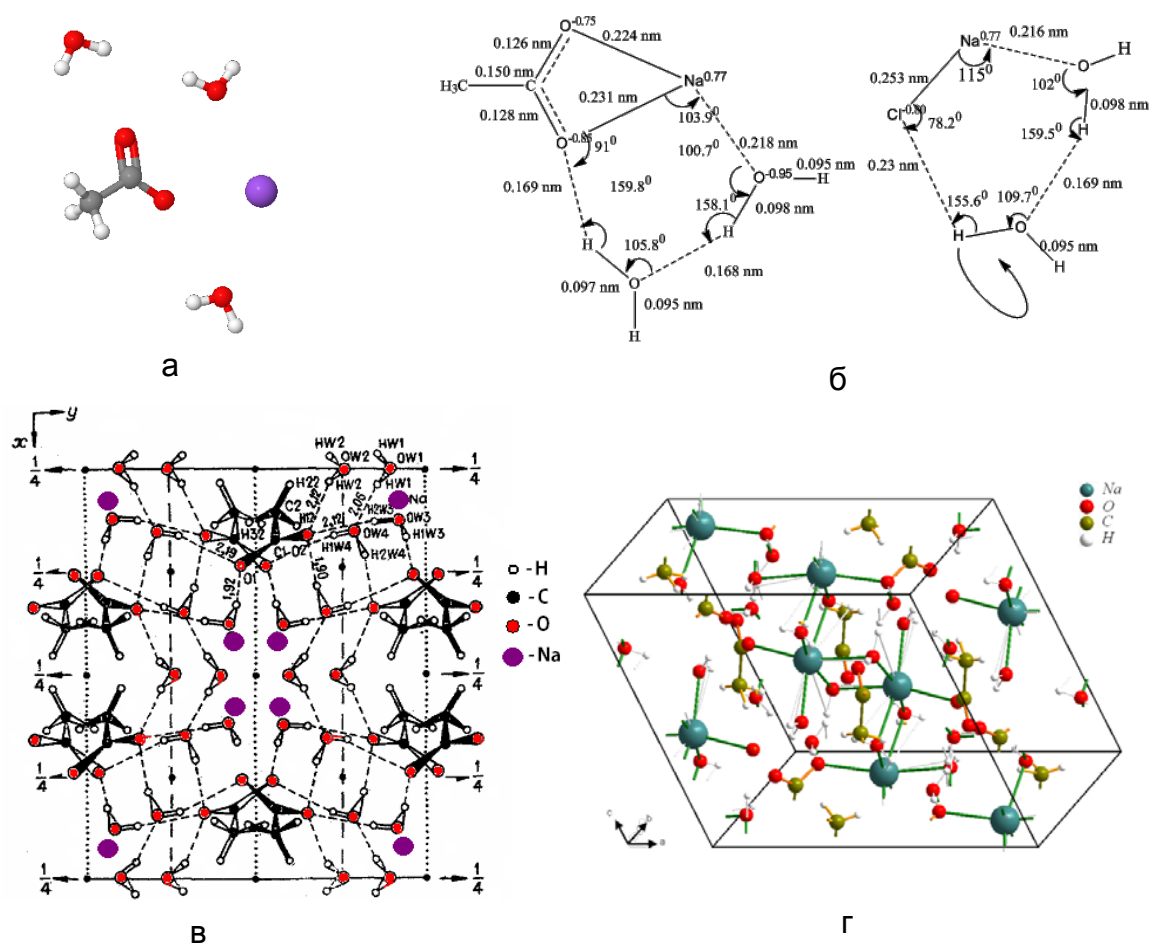
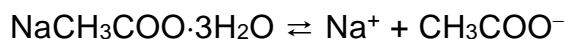


Рис. 7. Структура молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а, б) и кристаллической решетки АН-3 (в, г)

В данном случае кристаллизация должна происходить квазиравновесно с практическим отсутствием переохлаждения, как бы на собственных затравках.

При дальнейшем нагревании жидкой фазы трехводного ацетата натрия усиливаются процессы дегидратации молекул АН-3, увеличивается подвижность ионов и могут разрушаться более прочные связи, как между молекулами в пределах кристалла, так и внутримолекулярные связи с образованием ионов и их комплексов



Таким образом, в хорошо прогретом растворе АН-3 возможно сосуществование молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ассоциатов  $\text{Na}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, «освободившиеся» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут ориентироваться по направлению ионов, образуя акваионы  $[\text{Na}(\text{nH}_2\text{O})]^+$  и  $[\text{CH}_3\text{COO}(\text{nH}_2\text{O})]^-$ .

Охлаждение жидкости с подобными «осколками» твердой фазы требует определенного времени для их коагуляции в кристаллоподобные ассоциаты. Эти частицы создают стерические помехи для налаживания связей, гидратации и встраивания в кристаллическую решетку. Поэтому такая жидкость перед кристаллизацией сильно переохлаждается. Это

подтверждают и опыты по влиянию числа термоциклов на  $\Delta T^-$ . При длительном непрерывном термоциклировании происходит поэтапное разрушение молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к увеличению предкристаллизационных переохлаждений. Разноплановое влияние на переохлаждение расплава АН-3 малых добавок кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  возможно обусловлено разным механизмом взаимодействия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  с ацетат-ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . По-видимому, наличие углерода в ионе  $\text{CO}_3^{2-}$  играет роль активатора, а наличие серы в ионе  $\text{SO}_4^{2-}$  таковым не является.

### Список использованной литературы

1. Бекман Г. Тепловое аккумулирование энергии / Г. Бекман, П. Гили. — М.: Мир, 1987. — 272 с.
2. Левенберг В.Д. Аккумулирование тепла / В.Д. Левенберг, М.Р. Ткач, В.А. Гольстрем. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
3. Данилин В.Н. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия. Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем / В.Н. Данилин, А.Г. Долесов // Вестник Кубанского гос. тех. ун-та. — 2008. — № 6. — С. 5–10.
4. Naumann R. Кристаллогидраты солей как тепловые аккумуляторы / R Naumann, H. Emons // Sitzungsber. Acad. Wiss. DDR. Math-Natur-Wiss.-Techn. — 1986. — № 3. — P. 31–44.
5. Naumann R. Thermoanalytical investigation of sodium acetate trihydrate for application as a latent heat thermal energy storage material / R. Naumann, Th. Fanghiinel and H.-H. Emons // Journal of Thermal Analysis. — 1988. — Vol. 33. — P. 685–690.
6. Cabeza L.F. Thermal Performance of Sodium Acetate Trihydrate Thickened with Different Materials as Phase Change Energy Storage Material / L. Cabeza, G. Svensson, S. Hielier // Applied Thermal Engineering. — 2003. — № 23. — P. 1697–1704.
7. Mikko Keinänen. Latent heat recovery from supercooled sodium acetate trihydrate using a brush heat exchanger // Master's thesis submitted for evaluation as graduation work for the degree of Master of Science in Technology. Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Engineering. Espoo, August 30, 2007. — 104 p.
8. Efremov V. A. Refinement of the crystal structure of sodium acetate Trihydrate / V. A. Efremov, N. O. Endeladze, V. M. Agre and V. K. Trunov // Journal of Structural Chemistry-Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii. — May-June, 1986. — Vol. 27, No. 3. — P. 177–180.
9. Wada Takahiro. Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage. I. Crystal Nucleation of Sodium Acetate Trihydrate Catalyzed by Tetrasodium Pyrophosphate Decahydrate / Takahiro Wada and Ryoichi Yamamoto // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1982. — Vol. 55, No. 11. — P. 3603–3606.
10. Levitsky E. A. Chemical Heat accumulators – a new approach to accumulating low potential heat / E. A. Levitsky and others // Solar Energy Materials. Solar Cells. — 1996. — V. 44, No. 3. — P. 219–235.
11. Wada Takahiro. Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. IV. Crystallization in the Binary System  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$  / Takahiro Wada, Fumiko Kimura and Yoshihiro Matsuo // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1983. — Vol. 56, No. 12. — P. 3827–3829.
12. Leh-Yeh Hsu. Structures of two forms of sodium acetate,  $\text{Na}^+\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  / Leh-Yeh Hsu and C. E. Nordman // Acta Cryst. — 1983. — V. 39. — P. 690–694.
13. Cameron T. S.. The crystal structure of sodium acetate Trihydrate / T. S. Cameron, K. M. Mannan and M. O. Rahman // Acta Cryst. Section B. Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — January, 1976. — Vol. 32, No. 1. — P. 87–90.
14. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В.Д. Александров. — Донецк: «Донбасс». — 2011. — 680 с.
15. Александров В. Д. Анализ тепловых эффектов различных превращений в процессе непрерывного нагревания и охлаждения от водного до безводного ацетата натрия



/Александров В. Д., Щebetовская Н. В., Самойлова Е. Э., Фролова С. А. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 137(11). — С. 47–51.

16.Рахимов А.И. Влияние полифторалкильных групп в сополимере акриламид-акрилат натрия на свойства его низкоконцентрированных водных растворов / А.И.Рахимов, Д.А. Вершинин, А.В. Мирошниченко, О.С. Рахимова // Журнал «Фторные заметки» — 2011. — №4(77), [http://notes.fluorine1.ru/public/2011/4\\_2011/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2011/4_2011/letters/rusindex.html).

17.Efremov V. A. Refinement of the crystal structure of sodium acetate Trihydrate / V. A. Efremov, N. O. Endeladze, V. M. Agre, and V. K. Trunov // Journal of Structural Chemistry — Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii. — May–June, 1986. — Vol. 27, No. 3. — P. 177–180.

Надійшла до редколегії 21.01.2014.

#### **А.Ю. Соболев ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТРЬОХ ВОДНОГО АЦЕТАТУ НАТРІЮ МЕТОДАМИ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Методами термічного аналізу ДСК, ДТА, ЦТА досліджені процеси плавлення, гідратації й кристалізації трьохводного ацетату натрію (АН-3). Установлені ентальпії плавлення АН-3 – 274,4 Дж/г, випару кристалізаційної води – 642,2 Дж/г у межах від 100 до 175°C, кристалізації 275÷278 Дж/г, а також ентальпії плавлення сухого ацетату натрію 103,3 Дж/г. Установлено два типи кристалізації - рівноважна й нерівноважно-вибухова залежно від перегріву рідкої фази АН-3 щодо температури плавлення. Показане, що маса зразків від 0,001 г до 1,0 г не впливає на передкристалізаційне переохолодження (~78 градусів). На підставі даних рентгеноструктурного аналізу сконструйована кристалічна ґратка АН-3, з посиланням на яку, а також на міжмолекулярні зв'язки в цій речовині в конденсованому стані трактуються результати експериментів.

**Ключові слова:** ацетат натрію трьохводний, термічний аналіз, ентальпія плавлення, гідратація, кристалізація, переохолодження, кристалічна ґратка.

#### **A. Yu. Sobolev RESEARCH OF PHASE CHANGES OF SODIUM ACETATE TRIHYDRATE BY METHODS OF THE THERMAL ANALYSIS**

By methods of the thermal analysis of DSK, DTA, CTA investigated processes of melting, hydration and crystallization of sodium acetate trihydrate (SA-3). Enthalpies of melting of SA-3 – 274,4 J/g, of crystallizational water evaporation – 642,2 J/g ranging from 100 to 175°C, of crystallization 275÷278 of J/g, and also enthalpies of melting of dry sodium acetate 103,3 J/g are established. Two types of crystallization – equilibrium and nonequilibrium explosive depending on an overheat of the liquid phase SA-3 concerning melting temperature are established. It is shown that the mass of samples from 0,001 g to 1,0 g doesn't influence on precrystallizational overcoolings (~ 78 degrees). On the basis of data of the X-ray diffraction analysis the crystal lattice of SA-3, with the link on which is designed, and also on intermolecular communications in this substance in the condensed state results of experiments are treated.

**Keywords:** sodium acetate trihydrate, thermal analysis, melting enthalpy, hydration, crystallization, overcooling, crystal lattice.

**Соболев Александр Юрьевич** – асистент кафедри фізики і фізического матеріалознавства, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Украина, Макеевка, Донецкой обл., e-mail: [trashover@ukr.net](mailto:trashover@ukr.net)