

УДК 546.06

И. В. СЕЛЬСКАЯ, А. Ю. СОБОЛЕВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАПЕЛЬ ВОДНОГО
РАСТВОРА $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**

В работах различных авторов при исследовании кинетики кристаллизации $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и его водных растворов методом циклического термического анализа был установлен основной фактор влияния на различные виды кристаллизации – предварительный прогрев жидкой фазы относительно температуры T_L плавления и изучено влияние затравок на термические эффекты кристаллизации. Вместе с тем представляет интерес изучить влияние различных затравок на форму кристаллов, начальную и последующую стадии кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия из собственной кристаллизационной воды и из его водных растворов другими методами. В данной работе методами оптической микроскопии изучена кинетика кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ из капель водного раствора и влияние затравок в виде солей натрия на характер его кристаллизации и морфологию кристаллов. Установлено, что родственные затравки – кристаллы $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и $Na_2S_2O_3$ ускоряют процесс затвердевания, а другие – задерживают. Разработана схема путей кристаллизации раствора на диаграмме вода – тиосульфат натрия.

оптическая микроскопия, водные растворы, пентагидрат тиосульфата натрия, декагидрат сульфата натрия, декагидрат карбоната натрия, хлорид натрия, кристаллизация раствора, затравка

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы пентагидрата тиосульфата натрия (ТСН-5) находят широкое применение в качестве теплоаккумулирующего материала (ТАМ) [1–2] на основе фазового превращения плавление-кристаллизация. Одной из основных проблем при использовании ТСН-5 в качестве ТАМ является подавление переохлаждения и взрывной кристаллизации, что достигается обычно введением различных добавок. В работах [3–5] при исследовании кинетики кристаллизации ТСН-5 и его водных растворов методом циклического термического анализа был установлен основной фактор влияния на различные виды кристаллизации – предварительный прогрев жидкой фазы относительно температуры T_L плавления и изучено влияние затравок на термические эффекты кристаллизации. Вместе с тем представляет интерес изучить влияние различных затравок на форму кристаллов, начальную и последующую стадии кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и из его водных растворов другими методами.

В данной работе методами оптической микроскопии изучена кинетика кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ из капель водного раствора и влияние затравок в виде солей натрия на характер его кристаллизации и морфологию кристаллов.

МЕТОДИКА

Объектом исследования являлись капли водного раствора тиосульфата натрия с концентрацией ~62 масс. % ТСН-5 массой ~ 15÷16 мг. Раствор готовили смешиванием дистиллированной воды с кристаллогидратом натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ марки «ч» при температуре 60 °С. Выбор данного процентного состава водного раствора пентагидрата тиосульфата натрия связан с тем, что исследования проводились при комнатной температуре, т. е. при температуре максимальной растворимости ТСН-5 в воде, которая составляла 41,2 г на 100 г воды при 20 °С. На первом этапе изучали кристаллизацию водного раствора ТСН-5 без введения добавок. Для этого капли раствора помещали на предметное стекло микроскопа «Биолам»; при этом капли растекались в жидкое «пятно» толщиной ~70÷80 мкм

и площадью $\sim 100\text{--}110$ мм². За процессом кристаллизации и структурой образовавшихся кристаллов наблюдали с помощью микроскопа при увеличениях от $\times 20$ до $\times 110$. Скорость роста v_p отдельных кристалликов по направлению наибольшего продвижения фронта кристаллизации определяли с помощью объект-микрометра и секундомера. Массовую скорость v_m кристаллизации находили по времени появления первых зародышей до полного затвердевания. Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом «OLYMPUS», встроенным в микроскоп.

На втором этапе этим же методом изучали влияние затравок на кристаллизацию водного раствора ТСН-5 [затравки выбирались по катионному (Na^+) признаку]. В качестве затравочных веществ выступали: собственные кристаллы ТСН-5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); безводные кристаллы ТСН ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); кристаллогидрат десятиводного сульфата натрия СН-10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); безводная соль сульфата натрия СН (Na_2SO_4); хлорид натрия ХН (NaCl).

Затравочный материал использовали либо стандартный (ТСН-5, СН-10, NaCl), либо специально приготовленный. В частности, безводную соль ТСН получали путем отжига кристаллогидрата ТСН-5 при температуре ~ 400 °С в течение 2 часов. Затравки вводили в раствор через промежутки времени 10 мин, 30 мин, 24 часа после нанесения капли раствора на стекло. Затравки вносились на кончике иглы на поверхность изучаемой капли водного раствора ТСН. Отсчет времени для выяснения роли затравок на параметры кристаллизации проводили с момента их помещения в раствор. В процессе опыта фиксировали следующие отрезки времени: τ_1 – время выдержки раствора перед вводом затравки; $\langle \tau_2 \rangle$ – время растворения затравки; $\langle \tau_3 \rangle$ – время до начала кристаллизации после полного растворения затравки (это время можно считать инкубационным периодом зарождения центров кристаллизации); $\langle \tau_4 \rangle$ – время кристаллизации раствора. На основании многочисленных опытов рассчитывались средние значения времен $\langle \tau_2 \rangle$, $\langle \tau_3 \rangle$, $\langle \tau_4 \rangle$ и скоростей $\langle v_m \rangle$ – массовая скорость кристаллизации раствора; $\langle v_p \rangle$ – линейная скорость роста кристаллов. Температура кристаллизации раствора составляла во всех экспериментах $\sim 20 \pm 1$ °С.

Масса затравок была примерно на порядок меньше массы капли испытуемого водного раствора ТСН. Всего изучено около ста капель затравок водного раствора ТСН, а для выяснения роли затравок последние вводились в раствор по несколько раз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия без затравок установлено, что после расплавления выше температуры плавления $T_n = 48$ °С и охлаждения капли ТСН-5 закристаллизовывались мгновенно. Наблюдать за динамикой затвердевания было практически невозможно. Поэтому для дальнейших опытов был выбран 62%-й водный раствор

Исследования показали, что капля раствора после размещения ее на стеклянной подложке при температуре ~ 20 °С закристаллизовывалась лишь спустя нескольких суток. При многочасовой выдержке часть воды испаряется и наступает состояние пересыщения. В данном случае создаются условия для самопроизвольной кристаллизации, что и наблюдается на опыте. О том, что из водного раствора ТСН-5 растут кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а не кристаллы безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ подтверждается рентгеноструктурными исследованиями и схожестью габитуса растущих кристаллов с известными литературными данными [6–7].

Первые зародыши кристаллов обычно возникают на краю капли, которые растут в одном направлении. Кристаллизация ТСН-5 из раствора после появления зародышей происходит довольно быстро и вся капля затвердевает в течение нескольких минут. При этом кристаллы имеют пластинчатую форму (рис. 1) и растут с линейной скоростью $\langle v_p \rangle$ в пределах от 36 до 50 мкм/с.

Результаты исследования влияния затравок на кристаллизацию ТСН-5 из водного раствора приведены в табл.

Из этих данных следует, что при введении затравок в раствор тиосульфата натрия спустя некоторое время τ_1 после его приготовления наблюдается их растворение в течение времени $\langle \tau_2 \rangle$. Затем после инкубационного периода $\langle \tau_3 \rangle$ появляются первые зародыши – кристаллики $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. От момента их появления до полного затвердевания всей капли проходит время $\langle \tau_4 \rangle$.

Установлено, что чем дольше время τ_1 пребывания раствора в нормальных условиях, тем быстрее начинает кристаллизоваться раствор после введения в него любой из изученных затравок. Наряду с этим увеличивается и массовая скорость $\langle v_m \rangle = m / \langle \tau_4 \rangle$ затвердевания. Закономерностей в зависимости линейных скоростей $\langle v_p \rangle$ отдельных кристалликов от времени τ_1 , $\langle \tau_2 \rangle$, $\langle \tau_3 \rangle$ установить не

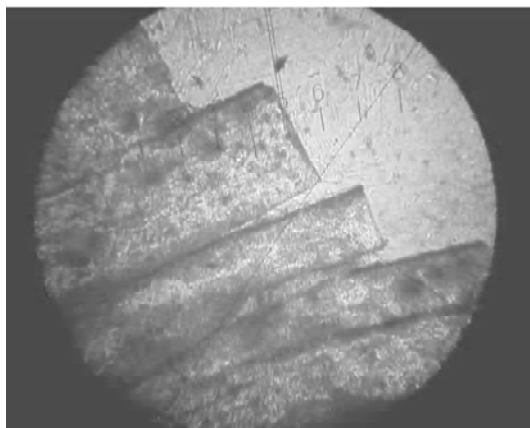
Рисунок 1 – Растущие кристаллы ТСН-5 (без затравок) $\times 60$.

Таблица – Средние значения параметров растворения затравок и кристаллизации водного раствора ТСН-5

Типы затравок в растворе вода +62 % ТСН-5	τ_1	$\langle \tau_2 \rangle$	$\langle \tau_3 \rangle$	$\langle \tau_4 \rangle$	$\langle v_m \rangle$ мг/с	$\langle v_p \rangle$ мкм/с
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 мин	4 мин	16 мин	28 мин	0,0009	51,8
	30 мин	–	34 мин	3 мин	0,08	41
	24 часа	–	–	1 с	12,0	–
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10 мин	1 мин	3,5 часа	40 мин	0,006	36,6
	30 мин	–	–	35 мин	0,007	27
	24 часа	–	–	1 с	15,0	–
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10 мин	15 мин	7 суток	3 мин	0,083	29
	30 мин	–	7 суток	10 мин	0,25	25
	24 часа	–	6 суток	1,5 часа	0,003	57,5
Na_2SO_4	10 мин	50 мин	35 мин	150 мин	0,0017	46,8
	30 мин	–	4 суток	35 мин	0,007	47
	24 часа	–	10 мин	10 мин	0,025	99
NaCl	10 мин	6 суток	40 мин	50 мин	0,005	56
	30 мин	–	8 суток	40 мин	0,006	17,4
	24 часа	–	25 мин	1 с	15,0	–

удалось. Это связано с трудно контролируемыми в наших опытах условиями отвода теплоты кристаллизации на фронте роста каждого кристаллита, флукционным характером их появления и т. д.

Различный характер влияния конкретных затравок на затвердевание капель водного раствора тиосульфата натрия проявляется в следующем. При использовании затравок «собственной» природы – кристалликов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, либо безводного тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ после суточной выдержки исходного раствора кристаллизация происходила почти «мгновенно» сразу после их ввода в раствор. Хлорид натрия тоже способствует «мгновенному» затвердеванию подобного раствора после появления первых зародышей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако в отличие от действия собственных затравок процессу кристаллизации раствора после введения NaCl предшествует инкубационный период ($\langle \tau_3 \rangle \approx 25$ мин) после ввода затравки.

Кристаллы декагидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и сульфата натрия Na_2SO_4 не вызывают быстрой массовой кристаллизации. Кристаллизация такого раствора начинается после длительного инкубационного периода. При появлении первых зародышей капля затвердевает со скоростями на несколько порядков меньшими, чем кристаллизация, вызванная «родными» затравками в подобных условиях эксперимента. Отличие действия затравок СН-10 и СН друг от друга на кристаллизацию водного раствора ТСН заключается в том, что при использовании затравок безводной соли Na_2SO_4 раствор кристаллизуется относительно быстрее и требует меньше инкубационного периода $\langle \tau_3 \rangle$ (и то и другое примерно в 8–9 раз), чем при вводе затравок $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это отличие, видимо, связано с «вводом» новых молекул H_2O за счет кристаллизационной воды СН-10, для испарения которой необходимо дополнительное время.

Если бы кристаллы начали сразу выпадать при температуре ликвидус в точке \mathbf{b} и далее происходила изотермическая кристаллизация, то ее путь лежал бы на линии \mathbf{be} . Однако в наших опытах кристаллы в точке ликвидус (в точке \mathbf{b}) не возникали. Более того, они не появлялись и в течение длительного отрезка времени при 20°C без ввода затравок.

Предположим, что начало кристаллизации приходится на точку \mathbf{i} . В данном случае возможны варианты. Если скорость теплоотвода в окружающую среду значительно больше, чем скорость выделения теплоты, то путь изотермической кристаллизации будет проходить от точки \mathbf{i} к точке \mathbf{e} . Если же кристаллизация на начальном этапе носит «мгновенный» (адиабатный) характер, то в идеале теплота кристаллизации $Q_1 = Lm_x$ части образца m_x может прогреть весь образец массой m на величину Δt_{\max} (линия \mathbf{eq}) до линии ликвидус по пути $\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{f}$. Без учета теплопотерь $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_2 = c_p m \Delta t_{\max}$. Откуда вычисляется доля ξ затвердевшей на начальном этапе части образца $\xi = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta t}{L}$, где c_p и L – удельные теплоемкость и теплота плавления кристаллогидратов ТСН-5. Оставшаяся часть будет затвердевать по условной линии \mathbf{fe} . Этот процесс будет политермическим со «снятием» пересыщения ΔC° (линия \mathbf{fq}). В данном примере общий путь охлаждения раствора, его изотермической выдержки, начальной и последующей кристаллизации схематически можно изобразить как $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{i} \rightarrow \mathbf{f} \rightarrow \mathbf{e}$.

В реальности температура на начальной стадии поднимается лишь на Δt_p , т. е. до точки M . Об этом свидетельствуют и термограммы кристаллизации водных растворов тиосульфата натрия [3, 4]. Точке M соответствует насыщенный раствор состава, приходящегося на точку \mathbf{f}_1 . В фигуративной точке M на диаграмме по правилу рычага можно определить и степень кристалличности α_k по коноде $\mathbf{f}_1 N$: $\alpha_k = MN / f_1 N$. Оставшаяся часть раствора будет затвердевать по политермическому пути $\mathbf{f}_1 e$ со снятием пересыщения $\Delta C_i(\mathbf{f}_1 M) + \Delta C^\circ$. Общее направление всех процессов в этом случае изобразится схемой $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{i} \rightarrow \mathbf{f}_1 \rightarrow \mathbf{e}$. Таким образом, пути кристаллизации можно представить в виде двух «концентрационно-термических» векторов $R_1(\mathbf{if}_1)$ и $R_2(\mathbf{if})$, характеризующих начальный и последующий этапы кристаллизации. Начальное положение этих векторов (точка \mathbf{i}), их величины и направления φ_i и ψ_i характеризуют состояние раствора на момент начала и последующих этапов кристаллизации. Чем ближе точка \mathbf{i} будет приближаться к точке \mathbf{e} , тем больше она будет отражать увеличивающуюся вероятность начала кристаллизации, а уменьшение углов φ_i и ψ_i – отражать тенденцию увеличения скорости затвердевания до «мгновенной» при φ_i и $\psi_i \approx 0$. Как показали опыты, подобному процессу кристаллизации водного раствора тиосульфата натрия способствуют «однотипные» затравки: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Обратный эффект наблюдается при вводе затравок другой природы, хоть и схожих по катионному признаку, но отличающихся иными химическими связями: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левенберг, В. Д. Аккумуляция тепла [Текст] / В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач. – Киев : Техника, 1991. – 220 с.
2. Кенисарин, М. М. Кратковременное аккумулярование солнечной энергии. 1. Низкотемпературные фазопереходные материалы [Текст] / М. М. Кенисарин // Гелиотехника. – 1993. – № 2. – С. 46–63.
3. Александров, В. Д. Анализ изменения энергии Гиббса при затвердевании кристаллогидратов из водных растворов [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболев, Н. В. Савенков // Вісник Донецького університету. Серія А: природничі науки. – 2006. – Вип. 1. – С. 213–219.
4. Александров, В. Д. Экспериментальное исследование влияния перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления T_L на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. – № 108(8). – С. 65–71.
5. Александров, В. Д. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода – пентагідрат тиосульфату натрію [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболев, М. В. Савенков // Фізика і хімія твердого тіла. – Івано-Франківськ, 2007. – № 4. – С. 1–5.
6. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде [Текст] : Справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушников, В. Г. Лаврентьева. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.
7. Levy, Henri Crystal structures of sodium sulfate decahydrate borax. Redetermination by neutron diffraction [Текст] / Henri Levy // Acta crystallogr. – 1978. – В. 34, № 12. – P. 3502–3510.
8. Handa, Y. P. Difference in energy between cubic and hexagonal ice [Текст] / Y. P. Handa, D. D. Klug // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84, № 12. – P. 7009–7010.
9. Александров, В. Д. Зарождение кристаллогидратов из водных растворов. Анализ изменения энергии Гиббса [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболев, С. В. Горбань // Известия ВУЗов. Серия: Материалы электронной техники. – Москва, 2006. – № 3. – С. 65–67.

10. Линников, О. Д. Механизм срастания кристаллов при массовой кристаллизации из водных растворов [Текст] / О. Д. Линников // IV международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново 24–28 сен. 2006 г. : тезисы докладов / Институт химии растворов РАН. – Иваново : Изд-во «Иваново», 2006. – С. 91.

Получено 31.05.2013

І. В. СЕЛЬСЬКА, О. Ю. СОБОЛЄВ

ВПЛИВ ЗАПАЛІВ НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ КРАПЕЛЬ ВОДНОГО РОЗЧИНУ

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У роботах різних авторів при дослідженні кінетики кристалізації $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ та його водних розчинів методом циклічного термічного аналізу було встановлено основний фактор впливу на різні види кристалізації – попередній прогрів рідкої фази щодо температури T_L плавлення і вивчено вплив запалів на термічні ефекти кристалізації. Разом з тим становить інтерес вивчити вплив різних запалів на форму кристалів, початкову та наступну стадії кристалізації пентагідрату тіосульфату натрію із власної кристалізаційної води та з його водних розчинів іншими методами. У цій роботі методами оптичної мікроскопії вивчена кінетика кристалізації пентагідрату тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ із крапель водного розчину та вплив запалів у вигляді солей натрію на характер його кристалізації і морфологію кристалів. Встановлено, що споріднені запали – кристали $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ і $Na_2S_2O_3$ прискорюють процес затвердіння, а інші – затримують. Розроблена схема шляхів кристалізації розчину на діаграмі вода – тіосульфат натрію.

оптична мікроскопія, розчин, пентагідрат тіосульфату натрію, декагідрат сульфату натрію, декагідрат карбонату натрію, хлорид натрію, кристалізація розчину, запал

IRINA SELSKAYA, ALEKSANDR SOBOLEV

INFLUENCE OF PRIMINGS ON CRYSTALLIZATION OF DROPS WATER

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ SOLUTION

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

In works of various authors at research of kinetics of crystallization of $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ and its water solutions the method of the cyclic thermal analysis a major factor of influence on different types of crystallization – preliminary warming up of a liquid phase concerning temperature of T_L of melting has been found out and influence of priming on thermal effects of crystallization has been studied. At the same time there is an interest to study influence of various priming on a form of crystals, initial and subsequent stages of crystallization of pent hydrate of thiosulphate of sodium from own crystallization water and from its water solutions other methods. In this work by the methods of optical microscopy the kinetics of crystallization of pent hydrate of thiosulphate of $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sodium from drops of water solution and influence of priming in the form of sodium salts on nature of its crystallization and morphology of crystals has been studied. It has been found out that related priming – crystals of $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ and $Na_2S_2O_3$ accelerate hardening process, and others – detain. The scheme of ways of crystallization of solution on the chart water – sodium thiosulphate has been developed.

of optical microscopy, water solutions, sodium thiosulphate pent hydrate, sodium sulphate decahydrate, sodium carbonate decahydrate, sodium chloride, crystallization of solution, priming

Сельська Ірина Володимирівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з напередзаданою структурою та властивостями.

Соболев Олександр Юрійович – асистент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з напередзаданою структурою та властивостями.

Сельская Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-

химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с напередзаданной структурой и свойствами.

Соболев Александр Юрьевич – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с напередзаданной структурой и свойствами.

Selskaya Irina – PhD (Chem. Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.

Sobolev Aleksandr – the assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.