

УДК 546.226'221

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ПО ТЕРМОГРАММАМ ПЛАВКОСТИ

В.Д. Александров¹, Ш.К. Амерханова², В.А. Постников³, А.Ю. Соболев¹, О.В. Соболев¹

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, ул. Державина, 2

²Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова

100028, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28

³ФГБУН «Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН»

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59

cluck@mail.ru

Аннотация: По термограммам нагревания-охлаждения дан анализ процессов плавления, дегидратации, гидратации и затвердевания кристаллогидратов солей натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CH_3COO \cdot 3H_2O$. Предложены схемы структурообразования гидратов в жидком состоянии. Дана трактовка причин различных видов кристаллизации от квазиравновесной до неравновесно-взрывной. Рассмотрены различные этапы кристаллизации при КРК и НРВК. Выведены уравнения энтальпий зародышеобразования, коагуляции и изотермической докристаллизации.

Ключевые слова: кристаллогидраты, растворы, кристаллизационная вода, плавление, дегидратация, гидратация, переохлаждение, равновесная и неравновесная кристаллизация, зародышеобразование, коагуляция, энтальпия.

Результаты экспериментальных исследований процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов солей натрия свидетельствуют о том, что в зависимости от величины прогрева жидкой фазы относительно температуры плавления и дальнейшего охлаждения имеют место два вида кристаллизации [1-7]. Первый вид – это квазиравновесная кристаллизация (КРК), которая происходит при температуре T_s . Второй вид является неравновесно-взрывной кристаллизацией (НРВК), которая начинается при $T_{min} < T_L$, т.е. после достижения определенных предкристаллизационных переохлаждений $\Delta T^- = T_L - T_{min}$. КРК обычно имеет место после небольших перегревов $\Delta T^+ \leq \Delta T_k^+$ жидкой фазы, а типа НРВК после относительно больших перегревов $\Delta T^+ > \Delta T_k^+$ и дальнейшего охлаждения. Величина ΔT_k^+ является как бы водоразделом между последующими видами кристаллизации. На рис. 1 в качестве примера приведены термограммы, характеризующие оба вида кристаллизации КРК (I) и НРВК (II) в координатах температура T – время τ для десятиводного карбоната натрия.

Подобные явления перехода от КРК к НРВК в зависимости от термической предыстории расплава наблюдались не только на кристаллогидратах, но и на многочисленных других веществах –

химических элементах и соединениях [1, 8, 9]. Трактовку причин разных видов кристаллизации обычно связывают с наследственной структурой жидкой фазы вблизи температуры плавления [10-13]. Согласно рентгеноструктурных исследований [8, 14-15] сразу после плавления в жидкой фазе в некотором температурном интервале сохраняются фрагменты ближнего порядка, т.е. кристаллоподобные кластеры. При охлаждении подобной кластеризованной жидкой фазы кластеры становятся как бы «затравками» для кристаллизации, и она происходит практически без переохлаждения по типу КРК (см. рис. 1, термограмма I).

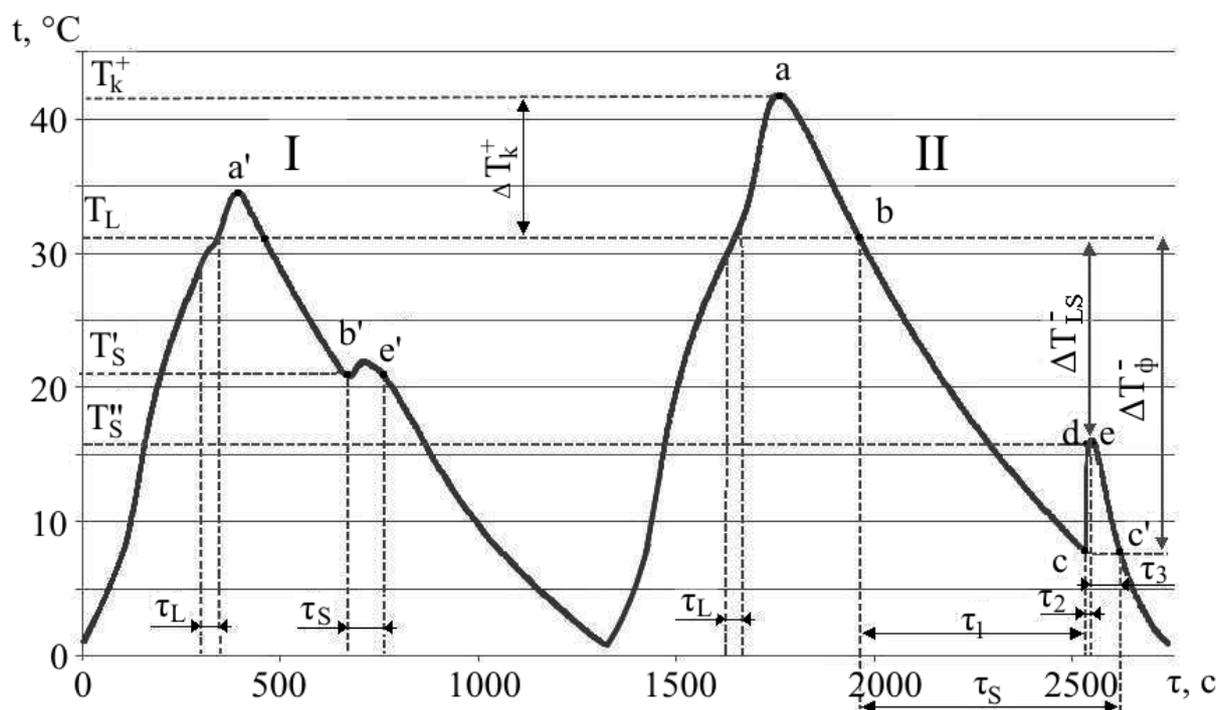
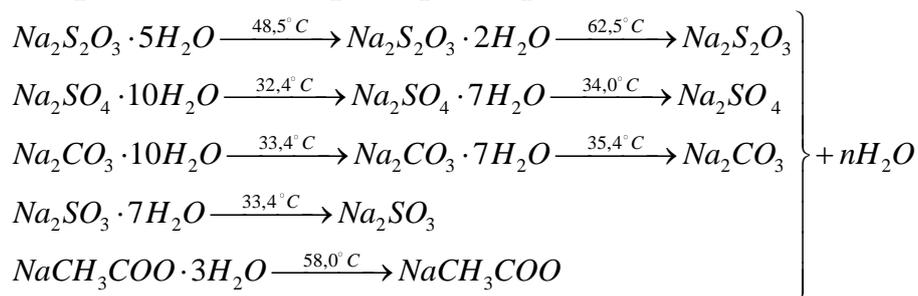


Рис. 1. Термограммы, характеризующие равновесную (I) и неравновесную (II) кристаллизацию десятиводного карбоната натрия.

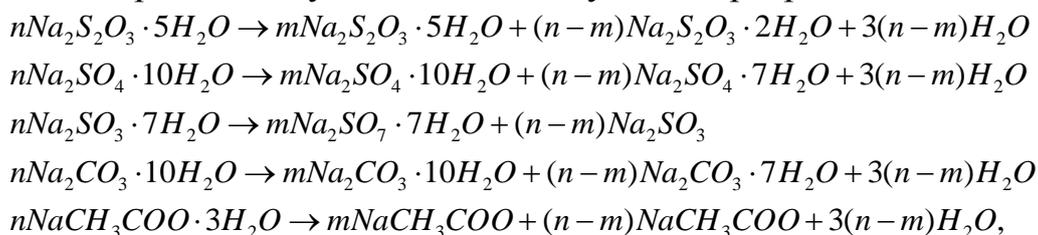
При больших прогревах $\Delta T^+ > \Delta T_k^+$ жидкой фазы кластеры разрушаются, а при охлаждении подобной жидкости ниже T_L необходим определенный инкубационный период τ_1 (см. рис. 1, термограмма II) в течение которого связи между молекулами восстанавливаются, образуя те же самые кластеры или зародыши. Если такая трактовка перехода от КРК к НРВК более или менее уместна для простых веществ, то для более сложных химических соединений, например тех же кристаллогидратов, не все так однозначно, поскольку при их нагревании и охлаждении изменяется химический состав жидкой фазы за счет гидратации и дегидратации в собственной кристаллизационной воде. Рассмотрим схему, характеризующую деструкцию молекулярного строения некоторых

кристаллогидратов солей натрия при нагревании [16]:



с образованием соответствующего гидрата и воды. Подобные изменения происходят при полной деструкции гидратов в соответствующих условиях. При частичной дегидратации (в зависимости от температуры, прогрева, скорости нагревания, времени пребывания в жидком состоянии) возможно разнообразное содержание гидратов и воды.

При слабых прогревах $\Delta T^+ < \Delta T^+_к$ жидкой фазы для тех же кристаллогидратов следует ожидать следующих превращений по схеме:



где n и m – целые числа ($n < m$).

При охлаждении подобных растворов должна происходить квазиравновесная кристаллизация типа термограммы I на рис. 1, поскольку состав молекул близок к стехиометрии соответствующих кристаллогидратов.

С повышением температуры растворов реакции дегидратации продолжают свою «разрушительную» миссию, в результате кластеры типа $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CH_3COO \cdot 3H_2O$ и т.д. могут быть полностью разрушены. Тогда при схематическом изображении гидратационных процессов, происходящих при нагревании подобных растворов, стрелки в схеме I следует развернуть на 180 градусов.

Сопоставляя процессы плавления и кристаллизации с процессами дегидратации и гидратации можно говорить о том, что при плавлении имеем фактически растворение кристаллогидрата в собственной кристаллизационной воде. Растворение кристаллогидрата сопровождается выпадением осадка дегидрированного вещества.

При охлаждении подобного раствора должен происходить обратный процесс – вначале гидратация осадка с образованием насыщенного раствора до стехиометрического кристаллогидрату состава, а затем

кристаллизация такого раствора. Гидратация осадка это фактически его растворение в кристаллизационной воде.

Что касается кристаллизации, то она может быть равновесной (КРК), либо неравновесной (НРВК). Это зависит от того, успеет ли раствор при охлаждении дойти до состояния насыщения. Если охлаждать раствор медленно, либо (как было показано выше) не перегревать его, то следует ожидать КРК (см. рис. 1, термограмма I). Если же насыщение раствора при охлаждении до температуры плавления не происходит, то он переохлаждается, а для начала кристаллизации необходим определенный инкубационный период τ_1 (см. рис. 1, термограмма II). О восстановлении стехиометрии раствора по отношению к кристаллогидрату свидетельствует тот факт, что от цикла к циклу фиксируется одна и та же температура плавления, соответствующая плавлению одного и того же кристаллогидрата, в данном случае десятиводного карбоната натрия (см. рис. 2). Эти же термоциклы говорят об обратимости фазовых превращений и хорошей воспроизводимости эндо- и экзотермических эффектов.

Отличительной особенностью кристаллогидратов является тот факт, что температура их кристаллизации T_s находится ниже соответствующей температуры плавления T_L как при КРК, так и при НРВК. Возможно, это связано с тем, что при кристаллизации раствора образуется промежуточный кристаллогидрат, например, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ вместо $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ вместо $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ вместо $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и т.д. Для кристаллогидратов, у которых отсутствуют промежуточные гидраты, это может быть следствием формирования смешанных продуктов гидратации. При этом дополнительная затрата энергии на гидратацию может способствовать понижению температуры кристаллизации по отношению к температуре плавления [19].

О периодичности и обратимости процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов свидетельствуют циклические термограммы на примере кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (см. рис. 2). Из этого рисунка видна хорошая воспроизводимость экзо-эндо-термических эффектов при фазовых превращениях, которые свидетельствуют об отсутствии дегидратационных явлений в растворе.

Рассмотрим подробнее различные этапы затвердевания кристаллогидратов из метастабильной области по термограмме II на рис. 1. Кривая охлаждения *abcdef* с учетом фазового превращения дает достаточную информацию о кинетических параметрах затвердевания: скорости массовой кристаллизации dm/dt , инкубационном периоде τ_1 зародышеобразования, времени коагуляции зародышей τ_2 , времени докристаллизации τ_3 , степени переохлаждения ΔT^- , времени

затвердевания $\tau_s : \tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. При охлаждении жидкой фазы за время τ_1 из точки b до точки c на термограмме какие-либо экзотермические эффекты не фиксируются. Как было отмечено выше, в растворе при охлаждении до температуры T_L (от точки a до точки b) могут происходить гидратационные процессы по восстановлению стехиометрического состава раствора до насыщенного состояния. Этот процесс может продолжаться в метастабильной области от точки b до точки c . Далее температура быстро поднимается от температуры T_{\min} до температуры плавления T_s'' за время τ_2 . Быстрый подъем температуры от точки c до точки d свидетельствует о некотором адиабатном процессе, происходящем в переохлажденном растворе, в результате которого последний прогревается от T_{\min} до T_s'' .

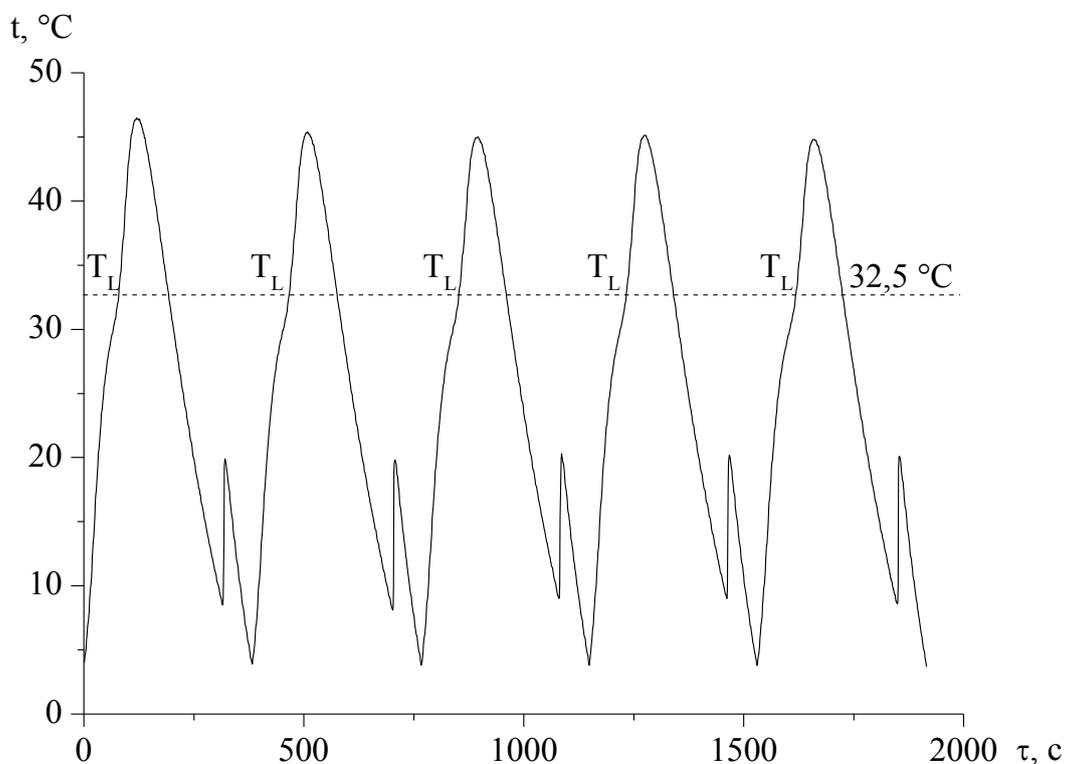


Рис. 2. Термоциклирование нагрева и охлаждения десятиводного карбоната натрия.

Кроме этого, за время τ_1 начинают формироваться зародыши кристалла, т.к. размеры зародышей и работа их образования зависят от степени переохлаждения ΔT^- [1-2]. При образовании зародышей должна выделяться определенная энергия в виде теплоты Q_1 за инкубационный период времени τ_1 . Тот факт, что на участке bc не фиксируются какие-либо признаки экзо-эффектов, не есть доказательство того, что за время τ_1 в растворе ничего не происходит. Имеется немало работ [9-13], свидетельствующих о том, что в переохлажденном состоянии

флуктуационно возникают единичные зародыши кристаллов. Однако теплота, выделяемая при этом настолько мала, что практически не может быть зарегистрирована измерительной аппаратурой.

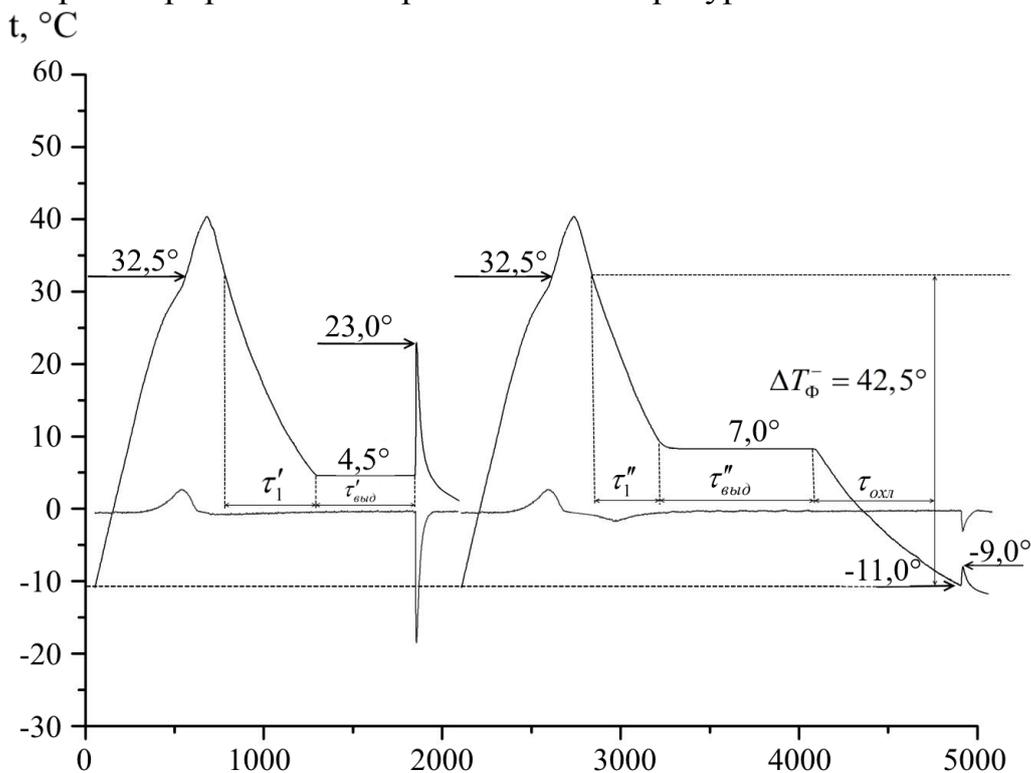


Рис. 3. Термограммы нагревания и охлаждения кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, отражающие влияние изотермической выдержки переохлажденной жидкой фазы на характер последующей кристаллизации.

В качестве примера на рис. 3 показаны две совмещенные термограммы, полученные методами циклического термического и дифференциального термического анализа, характеризующие плавление и кристаллизацию десятиводного карбоната натрия после изотермической выдержки жидкой фазы в переохлажденном состоянии. В первом случае после выдержки при $4,5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ≈ 10 мин (с учетом инкубационного периода $\tau'_1 \approx 9$ мин) наступала самопроизвольная кристаллизация, в результате чего температура скачком поднималась от $4,5\text{ }^\circ\text{C}$ до $23,0\text{ }^\circ\text{C}$. Можно говорить о том, что за время ≈ 19 мин в метастабильной жидкости происходило постепенное накопление зародышей с их последующей коагуляцией. Во втором случае изотермическая выдержка при $7\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ~ 15 мин не приводила к самопроизвольной кристаллизации. Она наступала лишь после «принудительного» охлаждения до $-11\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при физическом переохлаждении $\Delta T_\phi^- = 42,5\text{ }^\circ\text{C}$ относительно температуры плавления $T_L = 32,5\text{ }^\circ\text{C}$. Примечательно, что за время τ'_1 и τ''_1 на ДТА-граммах фиксировались небольшие экзотермические эффекты, которые

могут свидетельствовать о тепловыделении за счет формирования зародышей за инкубационный период.

Теплота Q_1 за инкубационный период может выделяться при образовании N_3 зародышей. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера l_k совершается работа A_k , то очевидно

$$Q_1 \approx A_k N_3 \quad (1)$$

При образовании, например, критического зародыша кубической формы с длиной ребра l_k :

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; A_k = -\Delta q_V \cdot l_k^3 + 6\sigma l_k^2 = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2 \quad (2)$$

где σ – межфазная поверхностная энергия.

Число «критических» зародышей N_k можно определить отношением объема тела V к объему V_{zap} одного зародыша в случае, если все зародыши полностью заполняют объем тела, т.е. суммарный объем всех зародышей равен объему тела $N_k = V / V_{zap} = V / l_k^3 = \Delta q_V^3 V / 64\sigma^3$ (принимая, что все зародыши имеют одинаковый размер). Следовательно, получаем $Q_1 = A_k N_k = \Delta q_V V / 2$. Окончательно:

$$Q_1 = m\Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L \quad (3)$$

Можно сделать вывод о том, что движущая сила кристаллизации проявляется в виде выделяющейся теплоты Q_1 ($Q_1 = \Delta G_1$) и применима лишь к участку bc (см. рис. 1), т.е. к этапу зародышеобразования за время τ_1 , связанному с переохлаждением.

Введем понятие энтальпии зародышеобразования ΔH_{zap} и свяжем ее с теплотой ΔH_{LS} , т.е.

$$Q_1 = m\Delta H_{zap} \quad (4)$$

Сравнивая выражения (3) и (4), получим связь между ΔH_{zap} и энтальпией плавления ΔH_{LS} .

$$\Delta H_{zap} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L \quad (5)$$

Из формулы (5) можно сделать вывод о том, что энтальпия зародышеобразования ΔH_{zap} есть функция от переохлаждения. При температуре плавления $\Delta T^- = 0$ и $\Delta H_{zap} = 0$, т.е. нет процесса зародышеобразования. Зависимость ΔH_{zap} от температуры T (или от переохлаждения) показана на рис. 4.

В нижеследующей Таблице для некоторых кристаллогидратов приведены расчетные значения ΔH_{zap} при одинаковых для всех веществ переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ К. Из Таблицы видно, что ΔH_{zap} составляет незначительную долю от энтальпии плавления ΔH_{LS} и лишь при температуре 0 К $\Delta H_{zap} = \Delta H_{LS} / 2$. Для сравнения приведены также данные и по воде [1].

Уравнения (3)-(5) выведены из условия, что суммарный объем всех зародышей равен объему всего тела, т.е. за время τ_1 , либо за время τ'_1 и $\tau_{выд}$ весь переохлажденный раствор оказывается полностью состоящим из кристаллоподобных зародышей. Т. е. фактически игнорируются процессы, происходящие за время τ_2 и τ_3 . Получается, что процесс массовой кристаллизации ограничивается процессом зародышеобразования. По термограмме II (см. рис. 1) это означает, что весь расплав закристаллизовывается в точке *c*. Такой вид кристаллизации действительно имеет место при больших скоростях охлаждения и при незначительных массах вещества.

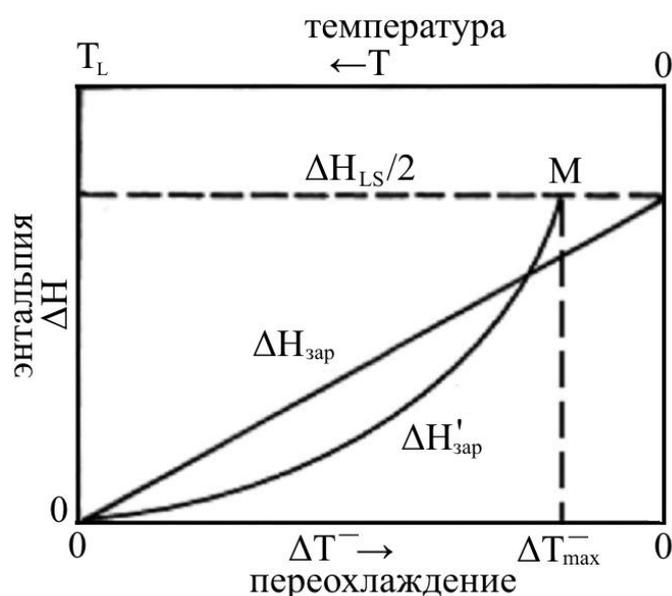


Рис. 4. Зависимость энthalпий зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, $\Delta H'_{зар}$ от переохлаждения ΔT^- , ΔH_{LS} – энthalпия плавления.

Таблица. Параметры зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, $\Delta H'_{зар}$, η и справочные характеристики [17, 18] некоторых веществ.

Вещество	T_L	ΔH_{LS} , кДж/кг	c_p , кДж/кг·К	при $\Delta T^- = 20$ °С		
				$\Delta H_{зар}$, кДж/кг	η , %	$\Delta H'_{зар}$, кДж/кг
$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	331,0	274,4	2,8	16,46	20,4	3,38
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	321,0	204,8	1,45	12,70	14,2	1,81
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	305,4	191,4	1,04	12,44	10,9	1,36
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	306,0	210,4	1,66	13,68	15,8	2,17
Вода	273,0	335,0	2,10	24,12	12,5	3,08

С учетом второго и третьего этапов характер массовой кристаллизации меняется. Если кристаллизация заканчивается в точке d на той же термограмме II (см. рис. 1) либо в точке e' на левой термограмме (см. рис. 3), то необходимо учитывать и процесс, происходящий за время τ_2 . Если кристаллизация заканчивается в точке e , то приплюсовывается процесс, происходящий за время τ_3 .

Проанализируем второй этап кристаллизации, связанный с быстрым подъемом температуры от T_{\min} до T_L за время τ_2 из области переохлаждения. За инкубационный период τ_1 в переохлажденном растворе накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В реальном метастабильном растворе распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом V_x (массой m_x) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения η_k

$$\eta_k = V_x / V = m_x / m \quad (6)$$

Близость этих надмолекулярных структур способствует их коагуляции за время τ_2 с образованием первичной твердой массы m_x . При этом выделяется теплота $Q_2 = m_x \Delta H_{LS}$, которая затрачивается на прогрев всего образца $c_p m \Delta T^-$ от температуры T_{\min} до T_L . Скорость подъема температуры от точки c до точки d за время τ_2 значительно превышает скорость теплоотвода. Это позволяет пренебречь теплотерями в окружающую среду и приравнять $m_x \Delta H_{LS} \approx c_p m \Delta T^-$, откуда можно рассчитать долю η_k первоначально закристаллизованной части раствора

$$\eta_k = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}, \quad (7)$$

где c_p – удельная теплоемкость вещества.

В Таблице при переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ °C приведены значения η_k для тех же веществ, для которых рассчитывались величины $\Delta H_{зар}$.

Вернемся к уравнениям (3) – (5) в предположении, что объем зародышей, накопившихся за время τ_1 , составляет $V_x = \eta_k \cdot V$, т.е. $V_x < V$. Тогда число зародышей в объеме V_x будет равно

$$N'_k = V_x / V_{зар} = \eta_k \cdot V / V_{зар}, \quad (8)$$

а с учетом формул (1), (2) и (7), получим выражение для теплоты Q'_1 , выделяющейся за время τ_1

$$Q'_1 = m c_p (\Delta T^-)^2 / 2 T_L \quad (9)$$

Если записать формулу (4) в виде $Q'_1 = \Delta H_{зар}$, то получаем из (9) зависимость $\Delta H_{зар}$ от переохлаждения в виде:

$$\Delta H'_{зар} = c_p (\Delta T^-)^2 / 2 T_L. \quad (10)$$

Видно, что при $c_p \approx const$ зависимость $\Delta H'_{зар}$ от ΔT^- имеет вид параболы (см. рис. 3), пересекающую прямую $\Delta H_{LS}/2$ в точке M , т.е. при некотором максимальном переохлаждении ΔT_{max}^- .

Значения $\Delta H'_{зар}$ для разных веществ при $\Delta T^- = 20$ °С приведены в Таблице.

Объединяя все виды тепловыделения при неравновесной кристаллизации за промежутки времени τ_1, τ_2, τ_3 можно записать

$$\Delta H_{LS} = \Delta H_{зар} + \Delta H_{коаг} + \Delta H_{\partial\kappa}, \quad (11)$$

где $\Delta H_{зар} = c_p(\Delta T^-)^2 / 2T_L$ – энтальпия зародышеобразования, $\Delta H_{коаг} = \eta_k c_p \Delta T^-$ – энтальпия коагуляции зародышей-кластеров, $\Delta H_{\partial\kappa} = (1 - \eta_k) \Delta H_{SL}$ – энтальпия изотермической докристаллизации оставшейся части $(1 - \eta_k)$ расплава.

Очевидно, что при $\Delta T^- = 0, \eta = 0, \Delta H_{SL} = \Delta H_{LS}$, т.е. энтальпия плавления ΔH_{LS} равна энтальпии кристаллизации ΔH_{SL} только при равновесном затвердевании в соответствии с термограммой 1 (см. рис.1).

Таким образом, проанализированы различные этапы кристаллизации переохлажденного расплава на основании термограмм плавкости. Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели. Предложено уравнение для расчета степени зародышеобразования. Введены понятия энтальпий зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, коагуляции зародышей $\Delta H_{коаг}$ и изотермической докристаллизации $\Delta H_{\partial\kappa}$ и уравнения для их расчета.

Библиографический список:

1. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
2. **Александров, В.Д.** Экспериментальное исследование влияния перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления T_L на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного / В.Д. Александров, О.В. Соболев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. – Вип. 8 (108). – С. 65-71.
3. **Aleksandrov, V.D.** Research of overcoolings in system $H_2O - Na_2SO_4$ / V.D. Aleksandrov, O.V. Sobol, V.A. Postnikov // Physics and Chemistry of Solid State. – 2009. – V. 10. – № 1. – P. 177-182.
4. **Александров, В.Д.** Исследование предкристаллизационных переохлаждений в системе вода – гептагидрат сульфата натрия / В.Д. Александров, О.В. Соболев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – Вип. 13 (152). – С. 41-46.

5. **Aleksandrov, V.D.** Crystallization $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ hydrate from aqueous solutions $Na_2SO_3 \cdot H_2O$ / V.D. Aleksandrov, O.Yu. Sobolev // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2011. – V. 12. – № 2. – P. 407-410.
6. **Александров, В.Д.** Построение диаграммы состояния системы кристаллогидратов $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 10H_2O$ / В.Д. Александров, О.Ю. Соболев, О.В. Соболев // *Украинский химический журнал*. – 2012. – Т. 78. – № 2. – С. 88-93.
7. **Постников, В.А.** Кинетика плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата / В.А. Постников, С.В. Горбань, О.Ю. Соболев // *Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки*. – 2010. – Вип. 2. – С. 205-210.
8. **Данилов, В.И.** Строение и кристаллизация жидкостей / В.И. Данилов. – Киев: Известия АН УССР, 1956. – 568 с.
9. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 135 с.
10. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
11. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 287 с.
12. **Флемингс, М.** Процессы затвердевания / М. Флемингс. – М.: Мир. – 1977. – 423 с.
13. **Регель, А.Р.** Закономерности формирования структуры электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука. – 1982. – 320 с.
14. **Скрышевский, А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных сред / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
15. **Татарина, Л.И.** Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татарина. – М.: Наука. – 1983. – 150 с.
16. **Киргинцев, А.Н.** Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
17. **Свойства элементов.** Справочник / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
18. **Кикоин, И.К.** Таблицы физических величин / И.К. Кикоин. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
19. **Маллин, Дж.В.** Кристаллизация / Дж.В. Маллин. – М.: Металлургия, 1965. – 342 с.