

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. Kopilevich V.A., Kokhan S.S., Voitenko L.V. // 11th World Fertilizer Congress of CIEC. Proceedings. - Belgium: Ghent, 1997. -V. II. -P. 296.
3. Войтенко Л.В., Жилияк И.Д., Копилевич В.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, вып. 3. -С. 369—372.
4. Войтенко Л.В., Жилияк И.Д., Копилевич В.А. // Там же. -2004. -**77**, вып. 9. -С. 1421—1424.
5. Acharya H., Roy H. // Technology (India). -1972. -**9**, № 4. -P. 273—277.
6. Копилевич В.А., Жилияк И.Д., Войтенко Л.В. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 12. -С. 1488—1492.
7. Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копилевич В.А. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 3. -С. 223—226.
8. Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк И.Д. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 11. -С. 1769—1775.
9. Копилевич В.А., Жилияк И.Д., Войтенко Л.В., Трачевский В.В. // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 9. -С. 1445—1451.
10. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
11. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
12. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. -Минск: Навука и тэхніка, 1969.
13. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия. -М.: Наука, 1990.
14. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия / Пер. с чешск. Под ред. Б.Я. Каплана. -М.: Мир, 1980.
15. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные: Методы анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
16. Копилевич В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Киев: Ин-т сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, 1994.
17. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л.В. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, вып. 12. -С. 3114—3119.
18. El Maadi A., Boukhari A., Holt E.M., Flandrois S. // J. Alloys Compd. -1994. -**205**. -P. 243—247.
19. Calvo C., Au P.K.L. // Can. J. Chem. -1969. -**47**. -P. 3409—3416.
20. *Войтенко Л.В., Копилевич В.А., Щегров Л.Н.* // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**, № 9. -С. 2055—2060.
21. Шевченко Ю.Н. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: ИОНХ АН СССР, 1991.
22. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
23. Атлас ИК-спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В.В. Печковского. -М.: Наука, 1990.

Национальный аграрный университет, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Уманский государственный аграрный университет

Поступила 22.09.2008

УДК 532.781-785-548.1

В.Д. Александров, О.В. Соболев, Е.Э. Самойлова, Н.В. Щebetовская, В.А. Постников
СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТАГИДРАТА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Проведены термографические исследования процессов плавления и кристаллизации тиосульфата натрия пятиводного (ТСН-5) и его водных растворов методами ЦТА и ДСК. Определены параметры синтеза ТСН-5 и тепловые эффекты при кристаллизации ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде и из водных растворов. Предложена методика анализа путей кристаллизации различного типа на основании диаграммы состояния вода—соль ТСН и термограмм плавления и кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и его водных растворов.

К числу перспективных способов аккумуляции энергии относится тепловое аккумулярование на основе фазовых превращений [1—4]. Эффективность этого способа обусловлена тем, что

для многих материалов, особенно солевых систем, используемых для этой цели, значение энтальпии фазового перехода выше теплосодержания за счет теплоемкости. Одним из этих материалов

* Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины в рамках темы Ф-25.1/009.

© В.Д. Александров, О.В. Соболев, Е.Э. Самойлова, Н.В. Щebetовская, В.А. Постников, 2009

является пятиводный тиосульфат натрия ТСН-5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), кристаллизация которого подробно исследована в работах [5—9]. По аналогии с системой вода—лед, в которой переход из одного состояния в другое осуществляется при 0°C с соответствующим выделением (поглощением) теплоты $\Delta H_{\text{SL}} = 335$ кДж/кг, плавление ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде происходит при температуре 48.2°C [8, 10, 11]. Очевидно, что в системе вода—ТСН-5 параметры тепловыделения и теплопоглощения можно менять в пределах от 0 до 48.2°C . Для этого важно знать энтальпии плавления ΔH_{SL} льда и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако для ТСН-5 имеется значительный разброс данных по ΔH_{SL} . Так, согласно справочной литературе [10, 12, 13], ΔH_{SL} составляет 94.84, 94.35, 140.0 кДж/кг соответственно. В работе [8] приведено значение ΔH_{SL} , равное 193.55, а в [2] — 201.0 кДж/кг.

Другой существенной проблемой для термоаккумулирующих систем, в частности для системы вода—ТСН-5, является установление величин предкристаллизационных переохлаждений, разновидностей кристаллизаций и влияние таких факторов на них, как предыстория раствора, число термоциклов нагревания—охлаждения и др.

Цель настоящей работы — изучение условий синтеза пентагидрата тиосульфата натрия из водных растворов, относящихся к заэвтектической области диаграммы вода—ТСН-5, определение значений переохлаждений при различных видах кристаллизации и величины энтальпии плавления кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде и в водных растворах.

Диаграмма состояния H_2O — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является диаграммой эвтектического типа с инконгруэнтной точкой плавления $T_L = 48.2^\circ\text{C}$ при концентрации тиосульфата натрия (ТСН) 61.5 % вес. [10]. Эвтектика приходится на температуру $T_3 = -12^\circ\text{C}$ при концентрации ТСН 29 % вес. Для доэвтектических растворов в процессе затвердевания ниже линии ликвидус выкристаллизовывается в основном лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед—ТСН. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы пятиводного тиосульфата натрия ТСН-5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с мелкозернистой эвтектической смесью лед—ТСН-5. Диаграмму вода—ТСН можно представить также в виде диаграммы состояния системы H_2O — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из указанной диаграммы для поставленной

цели наибольший интерес представляет заэвтектическая область, включая и химическое соединение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, слева). Поэтому в работе изучали как ТСН-5, так и его водные растворы с содержанием ТСН-5 47.8 (Э), 70 и 87.5 % вес. В качестве ТСН-5 использовали стандартные кристаллы марки ч. Растворы готовили, смешивая ТСН-5 с дважды перегнанной дистиллированной водой в соответствующей концентрации. Все образцы имели одинаковые массы по 4.0 г, которые помещали в стеклянные пробирки. Кинетику плавления и кристаллизации, температуры фазовых превращений и степени переохлаждений изучали методом циклического термического анализа (ЦТА) [14]. Нагрев и охлаждение образцов проводили с помощью специально изготовленной печи сопротивления в интервале температур от -18 до $+80^\circ\text{C}$. Скорость нагревания и охлаждения составляла 0.04—0.06 град/с. Температуру записывали на диаграммную ленту с помощью потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 градуса. Изучено по три образца каждого состава, на каждом из которых проведено несколько десятков последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Надежность и достоверность полученных результатов основывались на совпадении реперных точек со справочными данными и многократном повторении соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

Энтальпии фазовых превращений в системе вода—ТСН-5 определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [17]. Для этого брали навески соответствующего состава массами от 10 до 20 мг, охлаждали до -40°C , а затем измеряли эндотермические эффекты при нагревании до 100°C . Исследуемые образцы при ДСК-методе находятся в изотермических условиях по отношению к инертному материалу. При этом количество теплоты от внешнего источника, необходимое для поддержания изотермических условий, фиксируется как функция времени. Преимущество метода ДСК перед методом ЦТА (и ДТА) состоит в более точном количественном определении тепловых эффектов при фазовых превращениях.

Вначале приведем пример термограмм с записью процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 методом ЦТА в координатах температура T —время t . При нагревании кристаллы ТСН-5

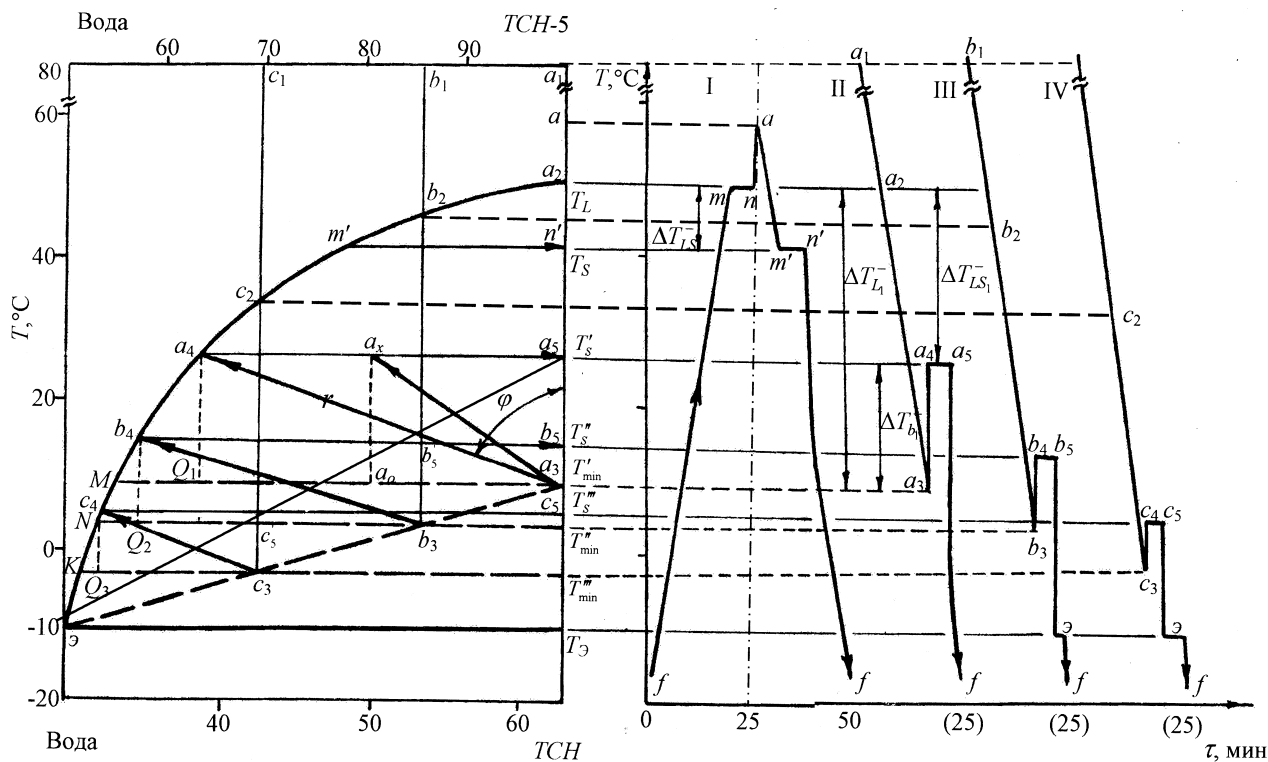


Рис. 1. Слева — заэвтектическая диаграмма состояния системы вода—ТСН (либо вода—ТСН-5) с указанием путей кристаллизации растворов, соответствующих составов и видов кристаллизации; справа — термограммы охлаждения кристаллогидрата ТСН-5: I — кристаллизация равновесного типа при температуре T_S ; II — кристаллизация взрывного типа; III, IV — кристаллизация растворов с 70 и 87.5 % вес. ТСН-5 соответственно.

плавятся при температуре $T_L=48^\circ\text{C}$ (участок mn рис. 1, термограмма I). При охлаждении слабо прогретой жидкости происходит изотермическая кристаллизация при температуре $T_S=41^\circ\text{C}$ (участок $m'n'$). Таким образом, имеется устойчивая разность $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S = 7^\circ\text{C}$. Кристаллизация на диаграмме вода—ТСН, очевидно, будет проходить согласно схеме $a \rightarrow a_2 \rightarrow m' \rightarrow n'$ (рис. 1, слева). В данном случае возможно, что в жидкой фазе ниже температуры T_L вначале образуются кристаллические зародыши безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с последующей их изотермической гидратацией при $T_S=41^\circ\text{C}$ с образованием кристаллогидратов по схеме $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если это так, то концентрация ТСН в воде при понижении температуры от T_L до T_S будет уменьшаться до 48 % (от точки a_2 до точки m'), а при формировании кристаллогидратов путь дальнейшей кристаллизации идет от точки m' до точки n' .

После значительных прогревов до 80°C той же жидкости и последующего охлаждения характер кристаллизации резко меняется от равновес-

ной (термограмма I) до неравновесно-взрывной (термограмма II). Термограмма II характеризует процесс охлаждения пятиводного тиосульфата натрия, начиная от температуры 80°C (точка a_1) до температуры -20°C (точка f). Несмотря на плавление ТСН-5 при $T_L=48^\circ\text{C}$, его кристаллизация в указанных условиях начинается при температуре $T_{\min}=9^\circ\text{C}$ с переохлаждением $\Delta T_L^- \approx 39^\circ\text{C}$ относительно T_L и носит на первых порах самопроизвольный и взрывной характер. При этом температура скачком поднимается от точки a_3 с температурой $T_{\min}' \approx 28^\circ\text{C}$, при которой идет изотермическая кристаллизация в течение времени τ_3 (от точки a_4 до a_5).

Необходимо отметить, что после затвердевания раствора как в первом случае (термограмма I), так и во втором (термограмма II), в результате последующего нагревания твердое вещество плавилось при температуре $T_L=48.2^\circ\text{C}$. Это означает, что при различных видах кристаллизации образуется кристаллогидрат со стехиометрическим составом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствует так-

же отсутствие эндо- и экзотермических эффектов вблизи эвтектической температуры.

Методом ДСК измерена энтальпия плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде (рис. 2), которая оказалась равной 204.8 кДж/кг, что наиболее близко к значению 201.0 кДж/кг, полученному авторами работы [2].

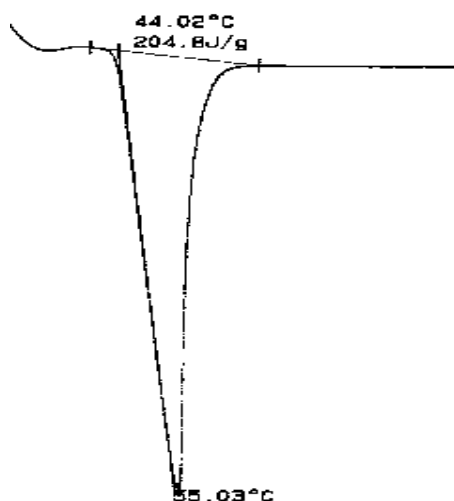


Рис. 2. ДСК-измерения энтальпии плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде.

Таким образом, при затвердевании кристаллогидрата соли ТСН-5 во втором случае имеют место три разновидности переохлаждения: физическое ($\Delta T_{L1}^- = T_L - T'_{\min}$), видимое ($\Delta T_b^- = T'_S - T'_{\min}$) и устойчивая разность между температурами плавления T_L и изотермической кристаллизации T'_S : $\Delta T'_{LS1} = T_L - T'_S$. Согласно кластерно-коагуляционной модели [15] наличие этих переохлаждений, очевидно, связано с тем, что в сильно прогретой жидкой фазе разрываются более сильные связи, что приводит к дроблению структурных единиц на молекулы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O , ионы Na^+ , S_2O_3^- и др.

При охлаждении подобной жидкости требуется инкубационный период τ_1 для восстановления связей и образования первичных кристаллитов соли ТСН в области температур до T'_{\min} . Затем происходит их коагуляция за время τ_2 , и дальнейшая гидратация ТСН до ТСН-5 при T'_S с присоединением к первоначальному остову все новых кристаллитов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за время τ_3 .

Кристаллизация кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отличается от кристаллизации простых веществ и безводных химических соединений тем, что после стартовой взрывной кристаллизации из

области переохлаждения дальнейшее затвердевание носит изотермический характер при температуре $T'_S < T_L$, как для равновесной кристаллизации (термограмма I), так и для “взрывной” кристаллизации (термограмма II). Кроме того, она отличается и от кристаллизации сплавов. Поскольку жидкое состояние ТСН-5 фактически является раствором соли ТСН в воде, то по идее процесс кристаллизации в этой системе должен был происходить от температуры ликвидуса T_L до температуры солидуса не изотермически, как это происходит при кристаллизации ТСН из водного раствора, а непрерывно от T_L до T'_S .

Путь политермической на начальной стадии, а затем изотермической кристаллизации ТСН-5 при охлаждении от точки a_1 можно проследить на диаграмме вода—ТСН (рис. 1, слева). Он будет проходить через точки $a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_4 \rightarrow a_5$, поскольку при подъеме температуры от T'_{\min} до T'_S состояние предельной растворимости приходится на точку a_4 . В частности, для системы вода—соль ТСН при $T'_S = 28^\circ\text{C}$ концентрация соли оказывается равной $\sim 38\%$ вес. Очевидно, что при образовании ТСН на начальном этапе снимается пересыщение на 12% на участке Q_1M на линии MT'_{\min} , так как точке M соответствует концентрация ТСН 26%. Вектор \vec{r} от точки a_3 до точки a_4 указывает на направление насыщения раствора при образовании соли перед ее гидратацией на участке a_4a_5 . Угол φ направления этого вектора с вертикалью и положение начала данного вектора зависят от различных факторов — скорости охлаждения, термической предыстории, вида и концентрации затравочных частиц.

Рассмотрим процесс кристаллизации водных растворов ТСН-5. Охлаждение этих растворов проводили от температуры 80°C до отрицательных температур. Термограмма III, соответствующая кристаллизации раствора вода + 70% вес. ТСН-5, проходит по пути $b_1b_3b_4b_5$, а термограмма IV — для раствора вода + 87.5% вес. ТСН-5 — по пути $c_1c_3c_4c_5$ (рис. 1, справа). Как видно из рис. 1, с увеличением содержания воды закономерно снижаются температуры начала взрывной кристаллизации $T_{\min}^{\text{III}} < T_{\min}^{\text{II}} < T_{\min}^{\text{I}}$, температуры дальнейшего изотермического затвердевания $T_S^{\text{III}} < T_S^{\text{II}} < T_S^{\text{I}}$, а также соответствующие переохлаждения на участках $\Delta T_b^-(c_4c_3) < \Delta T_b^-(b_4b_3) < \Delta T_b^-(b_4b_3)$. Значения температур T_S , T_{\min} и переохлаждений ΔT_b^- приведены в таблице. Эти данные относятся к эвтектическим растворам и характеризуют усло-

вия синтеза кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из переохлажденной области.

Пути кристаллизации кристаллогидрата ТСН-5 из соответствующих растворов приведены на диаграмме вода—ТСН-5 (рис. 1, слева): для раствора вода + 87.5 % вес. ТСН-5 этот путь проходит через точки $b_1b_3b_4b_5$, а для раствора вода + 70 % вес. ТСН-5 — через точки $c_1c_2c_3c_4c_5$. Кроме того, на диаграмме показаны начальные температуры кристаллизации переохлажденных растворов, температуры изотермической гидратации соли. Это позволяет выделить в заэвтектической зоне растворов метастабильную область, ограниченную линиями ликвидуса и пунктиром $a_3b_3c_3э$, для синтеза кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и границу изотермической гидратации ($a'_3b'_3c'_3э$). Как видим, при приближении температуры T_{\min} начала кристаллизации кристаллогидрата к эвтектической температуре все меньше становится величина переохлаждения. Как указывают авторы работы [17], такая закономерность обуславливается возрастающей активностью молекул H_2O по мере увеличения их концентрации в водном растворе тиосульфата натрия и приближении температуры раствора к эвтектической $T_э$. Активность молекул H_2O способствует уже при данной температуре формированию структуры льда наряду со структурой кристаллогидрата. Об этом свидетельствует увеличение эвтектического плато при $T_э$ на рис. 1 (справа) с ростом концентрации воды.

Особый интерес представляет определение удельных энтальпий плавления кристаллогидрата ТСН-5 в растворах вода—ТСН-5 в заэвтектической области, поскольку именно в этой зоне в основном происходит синтез ТСН-5 из водных растворов, и их сравнение с энтальпией плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде. На рис. 3 представлены термограммы, полученные методом ДСК при плавлении предварительно замороженных до -40°C растворов вода + 70 % вес. ТСН-5, вода + 87.5 % вес. ТСН-5 соответственно.

Результаты ДСК-анализа кристаллизации растворов вода + 87.5 % вес. ТСН-5 (рис. 3, а) и вода + 70 % вес. ТСН-5 (рис. 3, б) показывают наличие двух независимых друг от друга эндотермических эффектов $\Delta H_э$ и $\Delta H_{\text{КГ}}$ соответственно вблизи эвтектической температуры $T_э$ и вблизи температуры плавления кристаллогидрата $T_L=48^\circ\text{C}$.

Для эвтектического состава вода + 47.8 % вес. ТСН-5 (рис. 4) фиксируется один эндотерми-

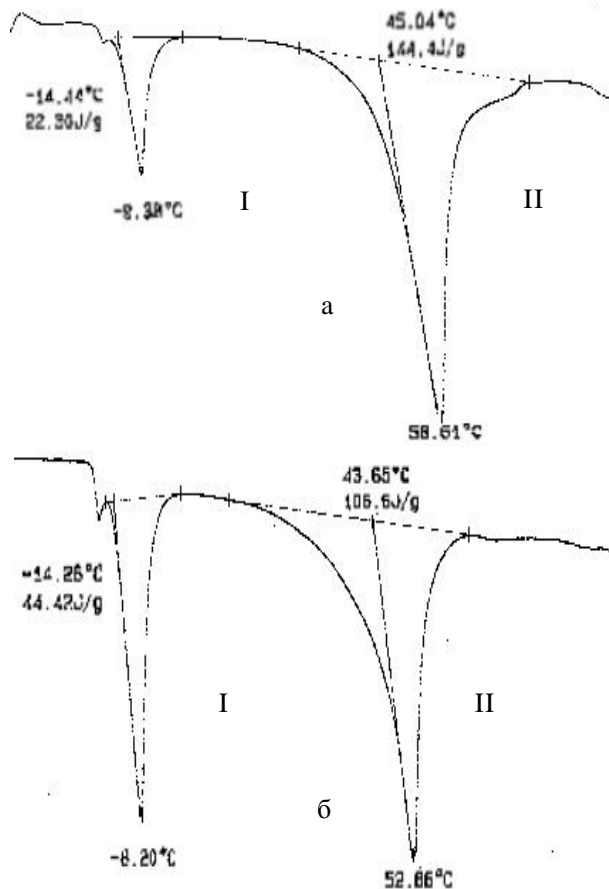


Рис. 3. Эндотермические эффекты при нагревании системы вода + 87.5 % вес. ТСН-5 (а) и вода + 70 % вес. ТСН-5 (б): I — плавление эвтектики; II — плавление ТСН-5 в системе.

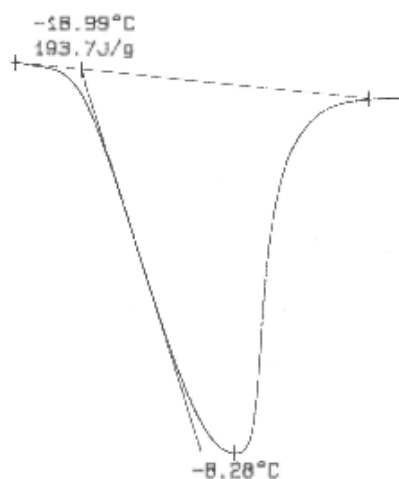


Рис. 4. Эндотермический эффект при нагревании эвтектического состава вода + 47.8 % вес. ТСН-5.

Значения энтальпий ΔH , $\Delta H_{\text{Э}}$, $\Delta H_{\text{КГ}}$ (Дж/кг), температур T_S , T_{min} , $T_{\text{Э}}$ ($^{\circ}\text{C}$) и видимых переохлаждений ΔT_b^- ($^{\circ}\text{C}$)

Раствор	ΔH	$\Delta H_{\text{КГ}}$	$\Delta H_{\text{Э}}$	T_S	T_{min}	ΔT_b^-	$T_{\text{Э}}$
ТСН-5, 100 %	204.80	204.80	0	28	10	18	—
ТСН-5, 87.5 %	166.70	144.40	22.30	17	4	13	-11.9
ТСН-5, 70 %	151.02	106.60	44.42	5	-3	8	-11.2
ТСН-5, 47.8 %	193.70	—	193.7	—	—	—	-13.6

ческий эффект при температуре $T_{\text{Э}}$.

Установлена определенная закономерность в изменениях величин $\Delta H_{\text{Э}}$ и $\Delta H_{\text{КГ}}$ в зависимости от состава раствора. С уменьшением концентрации кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ уменьшается $\Delta H_{\text{КГ}}$ и увеличивается $\Delta H_{\text{Э}}$. Значения ΔH , $\Delta H_{\text{Э}}$, $\Delta H_{\text{КГ}}$ и $T_{\text{Э}}$ приведены в таблице.

С этими данными коррелируют результаты, полученные методом ЦТА, измерений температур изотермической кристаллизации T_S , минимальных температур T_{min} начала кристаллизаций, видимых переохлаждений ΔT_b^- и теплот фазовых превращений.

Таким образом, в работе проведены термографические исследования процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 и его водных растворов методами ЦТА и ДСК. Выявлены параметры синтеза ТСН-5 и определены тепловые эффекты при кристаллизации ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде и из водных растворов. Предложена методика анализа путей кристаллизации различного типа на основании диаграммы состояния вода—соль ТСН и термограмм плавления и кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и его водных растворов.

РЕЗЮМЕ. Проведено термографічні дослідження процесів плавлення і кристалізації п'ятиводного тіосульфату натрію (ТСН-5) та його водних розчинів методами ЦТА і ДСК. Визначено параметри синтезу ТСН-5 і теплові ефекти при кристалізації ТСН-5 у власній кристалізаційній воді та з водних розчинів. Запропоновано методику аналізу шляхів кристалізації різного типу на основі діаграми стану вода—сіль ТСН і термограм плавлення і кристалізації ТСН-5 з власної кристалізаційної води та його водних розчинів.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

SUMMARY. In work are lead researches of processes of fusion and crystallization $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and its water solutions by methods ЦТА and ДСК. Parameters of synthesis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are revealed and thermal effects are certain at crystallization $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in own crystalline to water and from water solutions. The technique of the analysis of ways of crystallization of various type on the basis of the diagram of a condition water is offered.

1. Бекман Г., Чили П. Тепловое аккумулирование энергии. -М.: Мир, 1987.
2. Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулирование тепла. -Киев: Техника, 1991.
3. Дибиров М.А., Мозговой А.Г. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, вып. 6. -С. 1210—1216.
4. Levitskyu E.A., Ariston Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N. // Solar Energy Materials Solar Cells. -1996. -**44**, № 3. -P. 219—235.
5. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -**19**, № 3. -P. 251—253.
6. Kolarov N., Maneva M., Petrov Chr. // Monatsh. Chem. -1967. -**68**, № 4. -P. 1446—1450.
7. Petitet I.P., Fraiha M., Tufeu R, Le Neindre B. // Int. J. Thermophys. -1982. -**3**, № 2. -P. 137—155.
8. Guion J., Sauzade J.D., Laugt M. // Thermochim. acta. -1983. -**67**, № 2-3. -P. 167—179.
9. Пат. 4508632, США. -Заявл. 15.06.83, № 504601.
10. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.:Л.: Химия, 1965. -Т. 2.
11. Лурье Ю.Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. -М.:Л.: Госхимиздат, 1947.
12. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. -М.: Химия, 1974.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
14. Александров В.Д., Баранников А.А. // Журн. физ. химии. -2000. -**74**, № 4. -С. 595—599.
15. Александров В.Д., Смирнов В.М. // Расплавы. -1996. -№ 6. -С. 81—83.
16. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -**19**, № 3. -P. 251—253.
17. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.

Поступила 14.07.2008