

М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян

## Получение метасиликата кальция

Сообщение I. Получение метасиликата кальция обескремниванием щелочного раствора метасиликата натрия известью

Комплексная переработка нефелиновых сиенитов по методу Манвеляна [1] дает возможность наряду со многими продуктами получить также метасиликат кальция, который, как показали лабораторные и опытно-заводские испытания, может найти широкое применение в различных отраслях промышленности: лакокрасочной, резинотехнической, машиностроительной, химической, в производстве сухих галванических элементов, удобрений и т. д. [2].

В процессе переработки нефелиновых сиенитов щелочным раствором получают также щелочно-кремнеземистые растворы, которые, наряду с использованием их для получения девятиводного метасиликата натрия, применяются также (в случае регенерации щелочного раствора) для получения метасиликата кальция путем обработки щелочно-кремнеземистых растворов известью. Этот процесс протекает количественно при 80°C в течение 10—20 минут и при этом в щелочном растворе почти полностью отсутствуют  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Регенерированный щелочной раствор вновь применяется для переработки нефелино-сиенитовой породы.

Метасиликат кальция из нефелиновых сиенитов получен впервые и для Советского Союза представляет большой научный и практический интерес, так как является новым промышленным химическим продуктом. В ближайшие годы намечается путем переработки нефелиновых сиенитов выпуск большого количества метасиликата кальция.

По разработанной схеме метасиликат кальция будет выделен из: а) растворов натриевой щелочи, б) растворов калиевой щелочи и в) смешанных растворов натриевых и калиевых щелочей. Получение метасиликата кальция из указанных растворов при различных температурах протекает не одинаково, и состав метасиликата кальция при этом меняется.

В настоящей статье приводятся результаты изучения процесса получения метасиликата кальция из щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих только натриевую щелочь.

В литературе описано несколько методов получения гидросиликатов кальция.

Геллер и Тейлор [3] синтезировали гидросиликат кальция в температурном интервале 110—150°C с исходным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$  в гидротермальных условиях. Ими при различных условиях опыта были получены гидросиликаты кальция  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSiO}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$ . При отношениях  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$  [4] в температурном интервале 110—200° и при малой продолжительности опыта получается  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

а при большой продолжительности опыта образуется  $\alpha, \beta, \gamma$ -дисиликат кальция —  $\text{Ca}_2\text{SiO}_5$ . Авторы пришли к выводу, что получаемый при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1-3$ , низких температурах и небольшой продолжительности опыта гидросиликат кальция  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обладающий незначительной растворимостью при низких температурах, является промежуточным соединением.

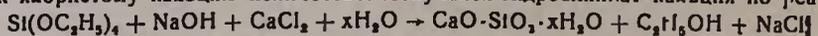
Гринберг [5] синтезировал гидросиликаты кальция при разных отношениях  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  и разных температурах. Им были получены гидросиликат кальция —  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с примесью 1%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 4%  $\text{CaCO}_3$ , чистый  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также смесь  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Бейтлахом [6] было изучено взаимодействие  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в водных растворах при 30° методом измерения электропроводности и установлено образование соединений  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . При образовании их имеет место также и процесс адсорбции.

Тейлор [7] изучил взаимодействие  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$  при 17—20°. Рентгенографическим изучением полученных осадков было показано образование  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Гидросиликат кальция имел слоистую структуру с  $\text{CaO}$  между слоями.

Кряковой [8] была изучена растворимость в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 25 и 45°. Было установлено, что равновесие достигалось в течение 1—3 месяцев и в осадке получались соединения  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Гидросиликаты кальция из неводных растворов с различным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  получил Михальченко [9] и сравнил их с аналогичными (по  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) природными гидросиликатами кальция. В качестве исходных продуктов были взяты спиртовой раствор эфира ортокремневой кислоты —  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и спиртовой раствор безводного  $\text{CaCl}_2$ . К ним прибавляли по каплям раствор едкого натра в эквивалентном к хлористому кальцию количестве. Получался гидросиликат кальция по реакции:



Автором был получен ряд гидросиликатов. Было доказано, что причиной многообразия существующих гидросиликатов кальция является полимерность молекул кремнекислоты и хлористого кальция.

Калозек и Рой [10] и Тейлор [11] изучали природу воды в силикате кальция. Из работ Тейлора следует, что при нагревании силиката кальция до 100° в нем остается еще одна молекула воды, до 250°—0,5 молей, а при 450° происходит полное обезвоживание.

Как видно из приведенного выше литературного обзора, получение метасиликата кальция путем обработки щелочно-кремнеземистых растворов известью и известковым молоком в литературе не упоминается. Настоящая работа посвящается изучению этого вопроса.

### Экспериментальная часть

Для изучения возможности получения метасиликата кальция путем каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью нами были поставлены две серии опытов. В первой серии опыты ставились при температуре до 100°, во второй серии от 100 до 180°.

Условия опытов и данные химического анализа исходных растворов приводятся в таблице 1.

Опыты ниже 100° проводились в трехтубусной колбе емкостью 500 мл с мешалкой и термометром. В колбу вливалось 400 мл щелочно-кремнеземистого раствора, который нагревался до требуемой температуры, и при постоянном перемешивании добавлялась сухая известь. При заданной температуре выдерживалось требуемое опытом время. Пульпа фильтровалась при температуре опыта на фильтре

Таблица 1

Анализ исходного раствора г/л				У с л о в и я о п ы т а							
общая щелочность				количество раствора в мл	мол. отн. CaO/SiO <sub>2</sub>	анализ извести				максимальная температура процесса в °С	время процесса в часах
NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>			CaO	SiO <sub>2</sub>	вл.	ппп		
для первой серии											
324,80	15,90	261,02	82,02	400	1	98,28	0,26	0,41	0,55	30, 40, 50 60, 70, 80	0,5; 1; 0,2; 3 и 5,0
для второй серии											
	18,55	251,88	74,89	2000	1	98,54	0,29	0,58	0,35	100, 120, 140, 160, 180	2

Шотта № 2 с дополнительным матерчатый фильтром при постоянном вакууме—400 мм Hg.

Опыты от 100 до 180° проводились в автоклаве емкостью 3 л с мешалкой и внешним боковым обогревом.

Автоклав загружался 2 л раствора метасиликата натрия, соответственным количеством извести и нагревался при постоянном перемешивании до заданной температуры. Продолжительность опыта—два часа. Пульпа фильтровалась в горячем виде. Осадок промывался горячей водой и высушивался.

### Результаты опытов

В опытах до 100° пульпа представляла собой белую, трудно сгущаемую, но легко фильтруемую массу.

Установлено, что оптимальными условиями обескремнивания является 80° при выдержке 0,5 часа. Наибольшее извлечение SiO<sub>2</sub> из раствора достигнуто при молярном отношении CaO/SiO<sub>2</sub>=1,0. При этих условиях процесс обескремнивания идет в сторону образования CaSiO<sub>3</sub>.

Данные о степени обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора при разных температурах и продолжительности процесса в процентах от содержания SiO<sub>2</sub> в исходном растворе приводятся в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2

Продолжительность процесса в часах	Т. процесса в °С					
	30	40	50	60	70	80
0,5	23,5	41,2	59,2	73,2	80,5	95,3
1,0	50,9	58,5	76,3	88,4	94,0	96,0
2,0	63,4	80,3	93,8	97,1	97,3	97,5
3,0	72,3	91,6	94,4	97,2	97,9	98,0
5,0	89,6	96,5	96,7	97,6	98,0	98,2

С повышением степени обескремнивания улучшается фильтруемость. Известь, взятая для обескремнивания раствора, практически почти количественно связывается с  $\text{SiO}_2$  раствора.

Метасиликат кальция, полученный в условиях до  $100^\circ$ , представляет собой мелкодисперсный, белый, пушистый порошок. В зависимости от условий его получения удельный вес  $= 2,34-2,70$ ; объемный

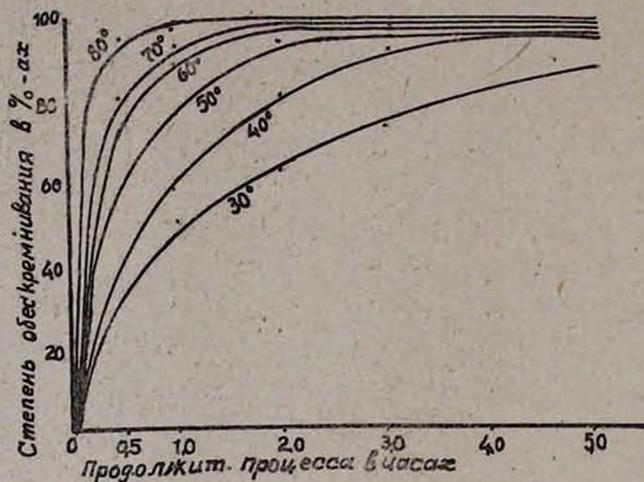


Рис. 1.

вес  $= 0,4-0,5$ ; мокрый ситовый анализ—остаток на ситах № 200— $2,0\%$ ; № 270— $5,5\%$ .

Свойства полученного метасиликата кальция не зависят от концентрации щелочи и  $\text{SiO}_2$  в начальном растворе. Концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворе влияет только на густоту полученной пульпы и на процессы фильтрования и промывки.

Метасиликат кальция в воде частично подвергается гидролизу и теряет часть  $\text{CaO}$ , чем объясняется постоянная щелочность его водной суспензии при отсутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ ; гидролитически распадаясь в воде, он дает щелочную реакцию. Растворимость его в пересчете на  $\text{CaO}$  составляет  $0,11-0,126$  г/л при  $100^\circ$ . Ввиду его непрерывного гидролиза водными промывками невозможно установить предел промывки для удаления свободной щелочи из осадка.

Метасиликат кальция на воздухе постепенно поглощает углекислый газ, превращаясь в углекислый кальций и аморфный кремнезем, в атмосфере углекислого газа количественно превращается в углекислый кальций с выделением кремнезема.

Щелочность карбонизированного метасиликата кальция в водной суспензии значительно меньше (в пересчете на  $\text{CaO}$ — $0,0061-0,014$  г/л при  $100^\circ$ ) щелочности некарбонизированного. Сравнительно низкая щелочность карбонизированного метасиликата объясняется меньшей степенью гидролитического распада  $\text{CaCO}_3$  по отношению к некарбонизированному метасиликату кальция.

На рисунке 2 приводится термограмма метасиликата кальция.

С повышением температуры процесса в интервале  $100-160^{\circ}$  пульпа постепенно сгущается, превращаясь в клейкую, тягучую, вязкую массу в комках, трудно фильтруемую. Такой метасиликат кальция, в

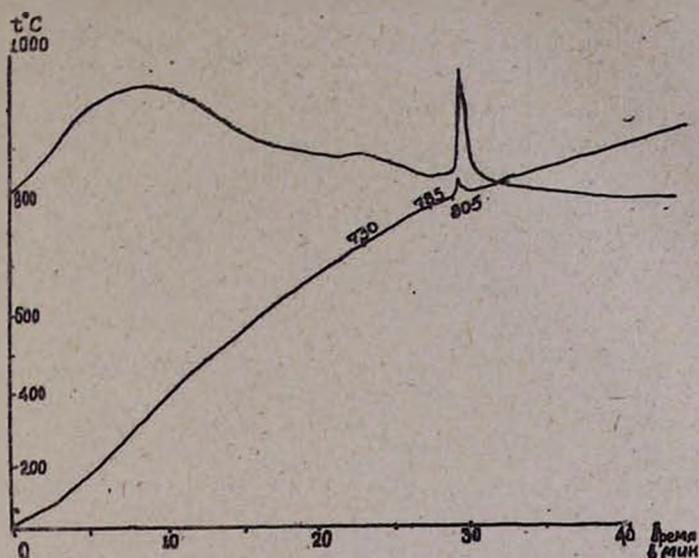


Рис. 2.

зависимости от температуры процесса его получения, содержит в связанном виде окись натрия в пределах  $1-12\%$ . С повышением температуры обескремнивания количество окиси натрия в нем увеличивается.

Трудно фильтруемая пульпа в горячей воде становится менее вязкой с выделением легкого, пушистого, сравнительно легко фильтруемого осадка. После сушки он представляет собой белый порошок с сравнительно большим объемным весом и меньшей дисперсностью. Осадок, полученный при  $160^{\circ}$  и выше, представляет собой мелкодисперсное, легкофильтруемое вещество с относительно большим объемным весом, с терпким вкусом, с постоянным химическим составом, соответствующим соединению  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

При дальнейшем повышении температуры процесса до  $180^{\circ}$  химический состав осадка не меняется. Промывка полученного соединения не вызывает изменения состава (окись натрия с трудом переходит в раствор).

При обескремнивании щелочного раствора метасиликата натрия известью увеличение количества подаваемой извести (в молярном соотношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 =$  до 1,5) не влияет на молярное соотношение окиси натрия к кремнезему в полученном натриево-кальциевом силикате (0,46).

Таблица 3

Анализ натриево-кальциевых силикатов, полученных при разных температурах

Т. в °С	А н а л и з о с а д к а. ‰						сумма
	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	вл. при 400°	
60	38,80	0,79	46,62	сл.	—	8,64	98,34
80	39,97	0,80	47,35	.	—	5,64	97,70
100	39,24	0,72	46,69	.	—	9,33	99,32
120	37,81	0,75	47,54	.	сл.	8,18	98,01
140	35,42	0,65	41,07	.	10,13	6,80	98,94
160	33,57	0,41	40,15	.	15,72	4,30	99,26
180	33,81	0,41	39,34	.	16,98	3,89	99,94

Таблица 4

Молярное соотношение компонентов в натриево-кальциевых силикатах, полученных при разных температурах

Молярное соотношение компонентов	Т. процесса в °С						
	60	80	100	120	140	160	180
1. Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub>	—	—	сл.	0,04	0,28	0,46	0,46
2. CaO : SiO <sub>2</sub> (с учетом CaCO <sub>3</sub> )	1,15	1,17	1,16	1,15	1,05	1,06	1,03
3. CaO : SiO <sub>2</sub>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

При обескремнивании известковым молоком или известью щелочных растворов кремнезема, содержащих силикат, в температурном интервале 60—180° получаются осадки трех типов.

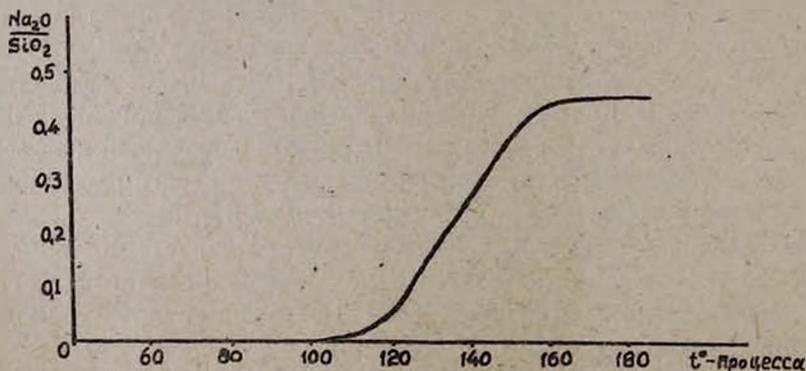


Рис. 3.

В температурном интервале 60—120° получается тонко-дисперсный метасиликат кальция, который после промывки водой не содержит щелочи и состав его почти соответствует формуле CaSiO<sub>3</sub>. Имеющийся в осадке избыток CaO обусловлен присутствием карбоната кальция.

Полученные осадки изучены термографическим, рентгенофазовым и кристаллооптическим методами.

На термограммах осадков, полученных при температурах 60, 80, 100 и 120°, имеется три эндотермических и один экзотермический эффект (рис. 4).

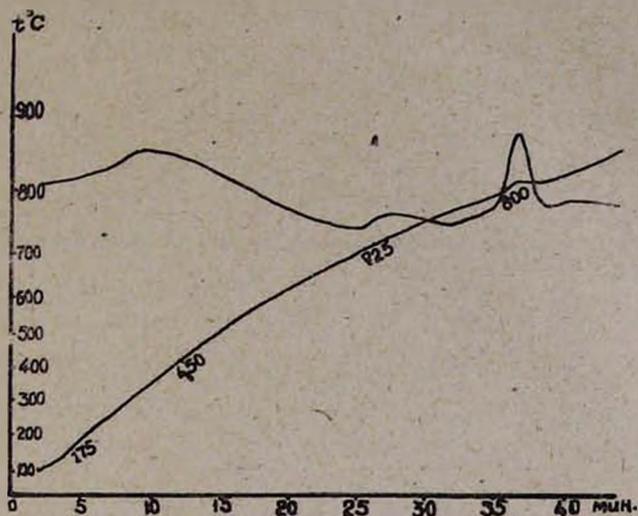


Рис. 4.

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом

Т. нагрева в °C	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых %			
			SiO <sub>2</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O при 400°C
20		—	39,97	47,35	0,80	5,64
100	3	1,77	44,07	46,72	1,11	4,85
175	5	5,82	45,89	46,03	2,85	2,25
450	14	12,06	48,72	44,17	3,44	0,26
725	26	19,46	50,82	47,92	2,26	—
800	34	21,77	50,78	47,26	1,72	—

Из таблицы 5 видно, что при температурах 100, 175, 450 и 725° из осадков удаляется абсорбционная и кристаллизационная вода, составляющие 19,46% осадка. Экзотермический эффект при температуре 800° соответствует переходу метасиликата кальция в волластонит. Потеря веса при температуре 800°, составляющая около 2%, соответствует разложению карбоната, присутствующего в осадке.

Все четыре осадка имеют одинаковые показатели преломления: Ng = 1,583, Np = 1,57.

Ци́тенсивность

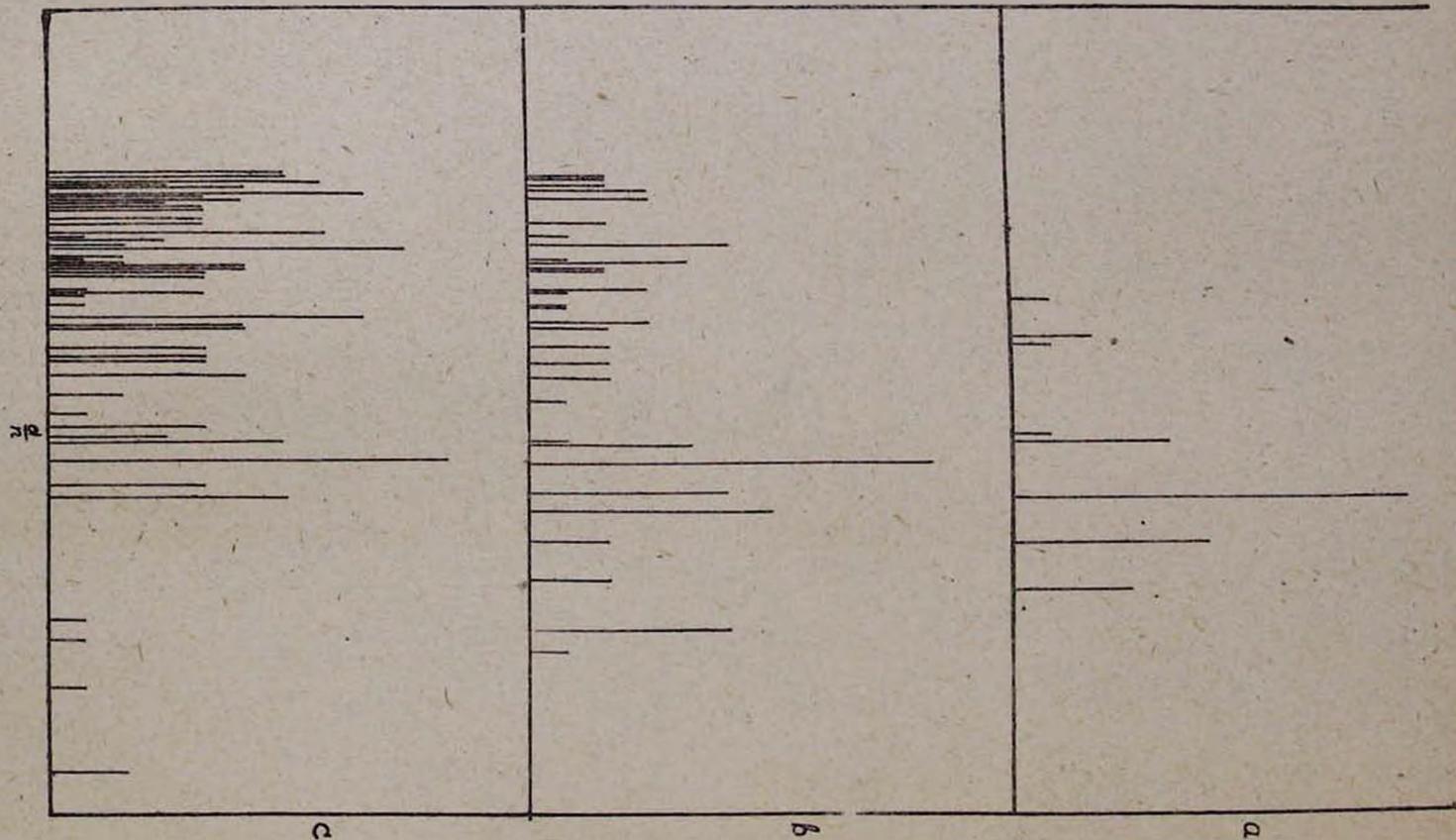


Рис. 5.

Данные рентгенофазового анализа показали, что все осадки имеют одинаковую дифракционную картину, следовательно и одинаковую кристаллическую решетку. Относительное положение и интенсивность линий дифракционной картины приводится на рисунке 5. С изменением температуры, при сохранении постоянными остальных условий опытов, изменяется состав полученного осадка. Так, при температуре  $120^\circ$  в осадок начинает внедряться  $\text{Na}_2\text{O}$ , который при температуре  $150^\circ$  составляет около 10% осадка.

Термограмма этого осадка отличается от термограммы осадков, полученных при температурах до  $160^\circ$  (рис. 6). Как видно из термо-

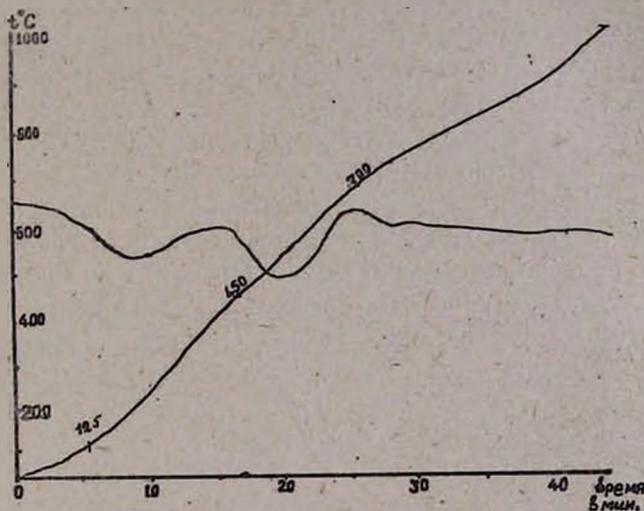


Рис. 6.

граммы, получаются три эндотермических эффекта. Результаты расшифровки термических эффектов приводятся в таблице 6.

Таблица 6

Нагрев в °C	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	С о с т а в в в е с о в ы х %				
			$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$ при $400^\circ\text{C}$
20	—	—	35,42	41,07	0,65	10,13	6,80
125	7	1,66	34,16	38,86	2,21	10,45	3,42
450	15	7,12	36,93	41,86	1,15	13,70	—
700	25	14,95	40,51	47,28	1,72	12,98	—

Из таблицы 6 видно, что в эффектах, имеющих место при температурах  $125$ ,  $450$ ,  $700^\circ$ , общая потеря веса осадка составляет 14,95%, что соответствует удалению абсорбционной и кристаллизационной воды, а также потере при прокаливании.

Кристаллооптические исследования показывают, что форма и показатель преломления этого осадка сходны с данными осадков, полученными при температурах 160 и 180°, в которых количество  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет около 16—17%.

Из рисунка 5 видно, что дебаеграммы осадков, полученных при температурах 40, 60, 80 и 100°, отличаются от дебаеграмм осадков, полученных как при температурах 120, 140, так и 160, 180°.

Как видно из рисунка 5, осадки, полученные при температуре до 120°, имеют структуру  $\text{CaSiO}_3$ .

При температуре 140°, при которой содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в осадке составляет ~ 10%, получается иная дифракционная картина, а при температурах 160 и 180° полученные осадки, соответствующие формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (по данным химического анализа), имеют другие дебаегрвмы, очень богатые линиями.

Термограммы осадков, полученных при температурах 160, 180°, идентичны и имеют три эндотермических эффекта. Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потерям веса приводятся в таблице 7 и на рисунке 7. Как видно из таблицы, в эффектах происходит соответственно удаление воды как абсорбционной, так и кристаллизационной, составляющей приблизительно 10%.

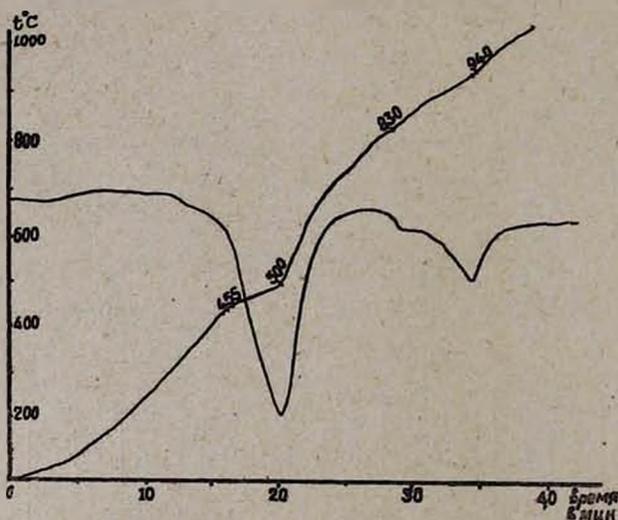


Рис. 7.

Таблица 7

Т. нагревания в °С	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых %					
			$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ при 400°С	ппп при 1000°С
0	—	—	33,81	39,34	0,41	16,98	3,89	5,51
500	18	2,73	34,91	39,06	2,21	17,22	0,26	—
850	27	8,98	35,65	41,54	1,22	22,47	—	—
940	42	10,66	35,23	40,17	1,85	22,08	—	—

## В ы в о д ы

Изучен процесс обескремнивания известью и известковым молоком щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих метасиликат натрия, при температурах до  $100^\circ$  и выше. При этом установлено:

а) при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов при температуре до  $100^\circ$  известью или известковым молоком независимо от концентрации метасиликата натрия в растворах получается тонкодисперсный метасиликат кальция, который после промывки не содержит щелочи и по составу практически соответствует формуле  $\text{CaSiO}_3$ ;

б) обескремнивание щелочно-кремнеземистых растворов выше  $100^\circ$  известью или известковым молоком независимо от содержания метасиликата натрия в растворе приводит к образованию натрий-кальциевого силиката, состав которого соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Удаление натриевой щелочи путем промывки осадка не удается.

в) метасиликат кальция, получаемый ниже  $100^\circ$ , представляет собой тонкий, пушистый порошок с матовым блеском, без вкуса и запаха. Он частично гидролитически распадается в воде, и вода приобретает щелочную реакцию. Натрий-кальциевый силикат, по сравнению с метасиликатом кальция, представляет собой более жесткий белый порошок, разлагается при действии минеральных кислот.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 15 VII 1960.

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Գալստյան

## ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում I: կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը նատրիումի մետասիլիկատի հիմնային լուծույթները կրով սիլիկազրկելիս

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ինչպես ցույց են տալիս լաբորատոր և կիսագործարանային փորձարկումները, կալցիումի մետասիլիկատը լալն կիրառութիւն կարող է զտնել արտադրութեան զանազան ճյուղերի մեջ, ինչպես օրինակ՝ լաքերի և ներկերի, ռետինատեխնիկական, մեքենաշինութեան և այլ արդւունարարութիւնների մեջ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը սիլիկահողի նատրիումական հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով սիլիկազրկելիս, մինչև  $100^\circ$  և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում:

Ցույց է տրված, որ սիլիկահողի հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով մինչև  $100^\circ$ -ում սիլիկազրկելիս, անկախ լուծութիւնում եղած նատրիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայից, ստացվում է նուրբ կալցիումի դիսպերսված մետասիլիկատ, որը լվացվելուց հետո հիմք չի պարունակում և հիմնականում համապատասխանում է  $\text{CaSiO}_3$ -ի ֆորմուլային, իսկ սիլիկահողի հիմնային լուծույթները  $100^\circ$ -ից բարձր ջերմաստիճաններում կրով սիլիկազրկելիս ստաց-

վում է մի միացություն, որը լուր բաղադրությամբ հիմնականում համադա-  
տասխանում է  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ֆորմուլային: Այս միացության մի-  
ջից  $\text{Na}_2\text{O}$  չի հաշվվում ջրով լվանալով հեռացնել:  
Ուսումնասիրված են ստացված նստվածքների թերմիկ, քլորեղ-օպտի-  
կական և ակնոգենաֆոզային հատկությունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян. Авторское свидетельство № 72427, 25/11, 1948.
2. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Авторское сви-  
детельство № 638726/23; Бюллетень изобретений 13, 1960; М. Г. Манвелян,  
Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Р. Л. Мирумян, С. Х. Тевосян,  
Л. А. Ахназаров, С. Х. Оганян, К. А. Исаян, А. Ю. Курмашев, Промышлен-  
ность Армении 2, 1960; М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Н. М. Григорян,  
Авторское свидетельство № 648706/24, 15/VI, 1960; Бюллетень изобретений 18,  
1960.
3. J. Heller, H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1951, 2397.
4. Ови же, J. Chem. Soc. 1018, 2535 (1952).
5. S. A. Grenberg, J. Phys. Chem. 53363 (1954).
6. A. E. Bettlich, J. Chem. Soc. 80, 1932 (1938).
7. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 30, 3682 (1938).
8. А. Н. Крякова, ЖПХ 11, 1103 (1938).
9. В. А. Михальченко, ЖПХ 25, 805 (1952).
10. A. L. Kalousek, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1957).
11. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1953, 163.