ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XI, № 5, 1958 Химические науки

Т. В. Крмоян и Г. И. Микаелян

Адсорбционные свойства моносиликата кальция

В литературе описаны различные силикаты кальция [1], из которых детально изучены соединения, в которых отношение $SiO_2 : CaO = 1$. Среди природных веществ хорошо известны волластонит [2] и гидратированные волластониты—ксонотлит [3], риверсайдит [4] и тоберморит [5], соответствующие которым синтетические продукты можно легко получить обменным разложением солей в водных растворах [6] или гидротермальным способом из SiO_2, CaO и H_2O [7,8]. При низких температурах получается моносиликат кальция [9], который известен в литературе под символом CSH (I) и идентифицирован как минерал риверсайдит [10] или тоберморит [11—13], состав которого Калузек [14, 15] выражает формулой: $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$. При температуре выше 180°C устойчивым является продукт, идентифицированный как ксонотлит [10], формулу которого Мамедов и Белов выражают как $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$. Однако последние исследования Пепплера показывают, что при 180° устойчивым является ксонотлит состава $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ [16].

Получение совсем чистого продукта в водных растворах представляет большие трудности, и моносиликат кальция, полученный таким путем, содержит не только некоторые количества химически адсорбированного $CaCO_3$ [17], но и избыток SiO_2 или CaO, причем отношение $SiO_2 : CaO$ в общем колеблется в пределах 0,8—1,25 [14].

Установлено, что моносиликат кальция имеет орторомбическую элементарную ячейку с $b = 3{,}70$ Å, $c = 5{,}62$ Å, а a—расстояние между слоями $= 9{,}3—15$ Å, в зависимости от содержания воды [18]. По мнению Тило [19], Роллера и Эрвина [20] в кристаллической решетке существует группа $H_2SiO_4^{=}$. Согласно Берналу [21] периодичность расстояния b можно объяснить тем, что цепочки из тетраэдров Si связаны водородной связью. Работы Мамедова и Белова в области кристаллической структуры ксонотлита [3] и волластонита [2] не подтверждают точки зрения Тило, Бернала и других. Мамедов и Белов показали, что характерный период b есть ребро кислородного октаэдра и основу структуры минералов группы волластонита составляют колонки из октаэдров Ca, которые сцеплены в ленты с помощью соединительных Si тетраэдров. В случае волластонита вершины Si тетраэдров поворачиваются и сцепляются с вершинами Ca октаэдров, которые в гидратированных волластонитах заняты группами OH. В случае ксонотлита 0,167 моля воды (3%) на каждую „молекулу" $CaSiO_3$ имеют

конституционный характер [3]. Что же касается природы воды в тоберморите [11] и риверсайдите [18], то этот вопрос пока не решен. Надо отметить, однако, что последние исследования Калузека и Роя в области абсорбции инфракрасных лучей синтетическими тоберморитом и ксонотлитом, а также естественным ксонотлитом показывают, что часть воды, содержащейся в тоберморите, существует между слоями, а часть—в виде ОН групп [22].

Несмотря на то, что моносиликат кальция представляет собой тонкодисперсный порошок, обладающий разнообразными адсорбционными свойствами, он систематически не изучен, если не учесть исследований Гринберга [7,12], Брюнера, Коплана и Брагга [17] и Коана и Спилмана [23], которые определили удельную поверхность силикатов кальция в зависимости от условий синтеза и установили, что дегидратация образцов при 250° вызывает увеличение их поверхности [7].

Как известно, исследования в направлении выяснения природы воды в адсорбентах стоят в центре внимания многих авторов. Очень удобной является методика адсорбции различных веществ при постепенной дегидратации поверхности адсорбента, примером которой является изучение особенности химической природы скелета поверхности силикагеля и установление при этом роли группы ОН [24]. Эти исследования показывают, что адсорбционные методы позволяют сделать важное заключение о структурных особенностях поверхности адсорбентов.

Настоящая работа представляет собой попытку изучить особенности структуры поверхности моносиликата кальция, в зависимости от природы воды, адсорбционным методом. Объектом наших исследований служил образец, полученный в производственных условиях, при переработке нефелиновых сиенитов по методу Манвеляна, из щелочных кремнеземистых растворов и суспензии $Ca(OH)_2$, при 80° и исходном соотношении $SiO_2 : CaO = 1$. По анализу каждая молекула $CaSiO_3$ содержит 0,82 моля H_2O, 0,18 моля $CaCO_3$ и 0,12 моля SiO_2. Адсорбция определена объемным методом [25] с некоторыми изменениями [26]. Использовался измерительный прибор, изготовленный из окулярного микрометра и штангенциркуля длиной в 70 *см*, дающий возможность измерить давление с точностью 0,02 *мм*. Мертвое пространство определялось с помощью азота при 25°, с учетом влияния низких температур.

Адсорбция N_2 *и* O_2 *при*—183°С, CO_2 *при*—77° *и* H_2O *при* 25° *после откачки моносиликата кальция при* 250° *в вакуумной установке*. В общем при относительном давлении выше 0,3 (выше области мономолекулярной адсорбции) имеет место капиллярная конденсация внутри пор для большинства адсорбентов. Однако, по мнению некоторых авторов [27], перегиб изотермы адсорбции (точка В) не соответствует покрытию поверхности мономолекулярным слоем, но соответствует заполнению пор адсорбента, лишь после чего начинается адсорбция на гладкой поверхности. Ввиду того, что для определения

удельной поверхности адсорбента используется та часть изотермы адсорбции, которая лежит в интервале относительного давления от 0,05 до 0,3 и так как моносиликат кальция—новый адсорбент, то целесообразно прежде всего решить вопрос о возможности капиллярной конденсации внутри пор при низких относительных давлениях. При капиллярной конденсации объем жидкости, конденсирующейся в капиллярах, будет зависеть только от объема пор и не будет зависеть от природы адсорбирующегося вещества или температуры адсорбции. Таким образом, если полученные величины адсорбции газов заменить на соответствующие объемы тех же веществ в жидком состоянии ($V_ж$) и графически выразить зависимость этих объемов от относительных давлений, то при достаточно большой величине диаметра капилляров значения $V_ж$ для N_2, O_2, CO_2, и H_2O будут лежать на одной кривой. Однако молекулярные объемы этих веществ неодинаковы и при температурах, выбранных в настоящем исследовании изменяются в следующем порядке $V_{H_2O} < V_{O_2} < V_{N_2} = V_{CO_2}$. Следовательно при малых диаметрах капилляров значения $V_ж$ для этих веществ не будут находиться на одной кривой, причем изотерма H_2O будет расположена выше изотермы O_2, а последняя, в свою очередь, выше изотермы N_2 и CO_2. Значения $V_ж$ для двух последних веществ будут находиться на одной кривой. Рисунок 1 показывает, что найденная из опыта зависимость между $V_ж$ и относительным давлением не соответствует изложенным выше заключениям и что, следовательно, при низких относительных давлениях капиллярная конденсация не происходит. Таким образом, из изотермы адсорбции возможно определить величины удельной поверхности моносиликата кальция по методу БЭТ.

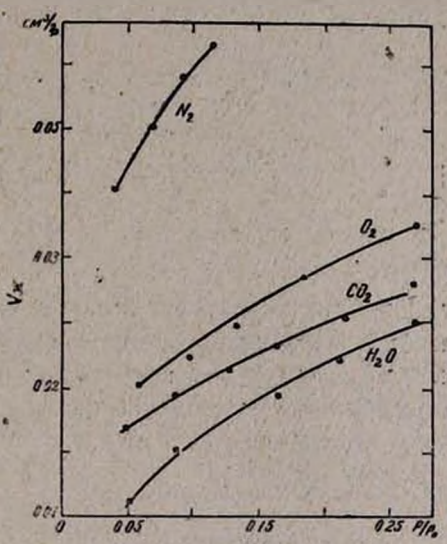


Рис. 1.

Зависимость между количеством адсорбированного газа и равновесным давлением можно выразить следующим уравнением БЭТ [25], которое удобно для определения удельной поверхности порошка:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{cV_м} + \frac{c-1}{cV_м} \cdot \frac{P}{P_0}, \qquad (1)$$

где $V_м$ — объем адсорбированного газа в *см³/г* когда вся поверхность адсорбента покрыта мономолекулярным слоем, P_0—давление насыщения адсорбированного газа в *мм* Hg при температуре адсорбции, V—количество адсорбированного газа в *см³/г*, вычисленное при нормальных условиях, а P—равновесное давление в *мм* Hg. По теории БЭТ

так называемая энергетическая константа c связана со средней теплотой адсорбции E_a в первом слое на менее активных участках поверхности и с теплотой конденсации адсорбированного газа E_c следующим уравнением:

$$E_a - E_c = 2{,}303\ RT \log c \qquad (2)$$

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по уравнению (1). Удельная поверхность S вычислена из следующего уравнения:

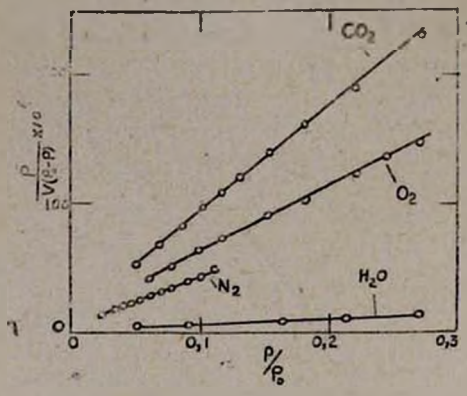


Рис. 2.

$$S = \frac{V_M N_0}{V_0}\,\alpha, \qquad (3)$$

где V_0—объем одного моля газа при нормальных условиях, N_0—число Авагадро, а α—площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества, которая вычисляется из выражения:

$$\alpha = 1{,}5\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}, \qquad (4)$$

где M—молекулярный вес, а ρ—удельный вес адсорбированного вещества. Предполагая, что упаковка молекул на поверхности адсорбента близка к жидкому состоянию, величины удельной поверхности моносиликата кальция вычислены из четырех кривых рисунка 2. Результаты приведены ниже.

Адсорбированные вещества	Температура адсорбции °C	α в Å²	Удельная поверхность в $м^2/г$	Теплота адсорбции $E_a - E_c$ кал/моль
N_2	—183	17,0	100	780
O_2	—183	14,1	82	640
CO_2	— 77	17,0	57	1700
H_2O	25	10,8	103	1600

Из этих данных видно, что величины удельной поверхности, определенные из изотермы азота, кислорода и воды, приблизительно в два раза больше, чем определенные из изотермы углекислого газа. Возможно, что эффективную площадь молекул углекислого газа надо взять равной около 30 Å, предполагая, что CO_2 адсорбируется в виде CO_3^{--}, причем третий кислород при этом переходит к CO_2 из моносиликата кальция. подобно адсорбции этого газа при комнатной температуре на MgO [28]. Это значит, что имеет место хемосорбция и сравнительно высокие значения чистой теплоты адсорбции $E_a - E_c$

для углекислого газа говорят в пользу этой точки зрения. Очевидно не исключена возможность адсорбции при низких относительных давлениях на особых участках поверхности, центром которых является —О–Са–О—. Какое из этих двух предположений отражает действительность, сказать трудно. Во всяком случае явление отражает неоднородность поверхности моносиликата кальция, которая вероятно зависит от структурных особенностей кальция и кремния.

Влияние дегидратации моносиликата кальция на адсорбцию паров воды при 25°С. Изучаемый образец содержит 5,84 *мМ/г* воды. После откачки при 25° содержание воды снижается до 4,21 *мМ/г* (25А), из которых 2,48 *мМ/г* удаляются при 250° и, следовательно, остаток воды в образце (250В) достигает 1,73 *мМ/г*. После снятия изотермы адсорбции 25А, десорбции и затем откачки при 250°, опыт повторялся (250А). Изотермы адсорбции при 25° в зависимости от условий дегидратации приведены на рисунке 3.

Дегидратация поверхности моносиликата кальция вызывает увеличение адсорбции паров воды, причем при $P/P_0=0{,}9$ образец 25А поглощает 3,53 *мМ/г*, 250В — 5,7 *мМ/г*, а 250А—6,20 *мМ/г* воды. Таким образом, 250В поглощает на 2,28 *мМ/г*, а 250А на 2,67 *мМ/г* воды больше, чем образец 25А. Эти величины приблизительно равны количеству воды, которую невозможно удалить при откачке при 25°, но возможно лишь при откачке при 250° (2,48 *мМ/г*). Ниже приводятся величины удельной поверхности, определенные из изотерм 25А, 250В и 250А по методу БЭТ

25А	16 $м^2/г$
250В	80 „
250А	103 „

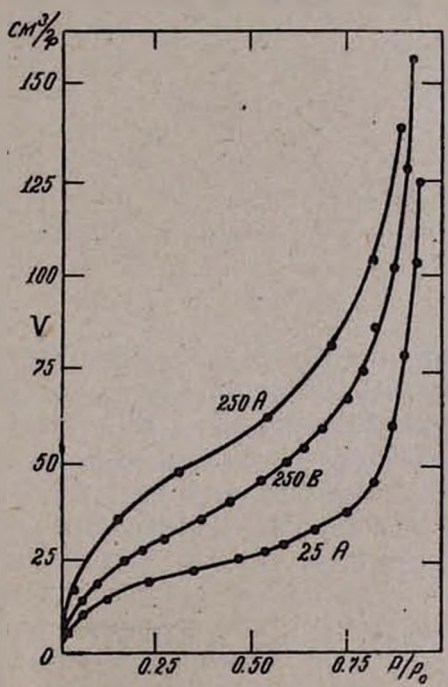


Рис. 3.

Очевидно часть поверхности образца 25А не адсорбирует ввиду наличия на ней некоторого количества воды; при удалении этой воды удельная поверхность моносиликата кальция увеличивается. Можно показать, что при прокаливании до 250° и одновременной откачке скелет поверхности моносиликата кальция в основном не изменяется. С этой целью на рисунке 4 приведены абсолютные изотермы адсорбции [29] трех образцов, причем по оси ординат отложены числа адсорбированных молекул в $см^2$ эффективной поверхности адсорбента, а по оси абсцисс—относительные давления. Как видно из рисунка, аб-

солютные изотермы адсорбции 25А, 250В, 250А практически сливаются и, следовательно, процесс адсорбции протекает для трех образцов одинаково. Величина средней толщины поверхности пленки, вычисленная из количества воды, содержащейся в трех образцах при $P/P_0=0{,}9$, не учитывая конституционной воды (1,73 *мМ/г*), равна 12.5Å. Эта величина эквивалентна 3—4 молекулярному слою воды. Известно, что на непористых поверхностях адсорбционные пленки до пятого молекулярного слоя устойчивы [30]. В данном случае, однако, полимолекулярной адсорбции не происходит ввиду того, что десорбция паров воды необратима (рис. 5). Следовательно, надо предполагать, что моносиликат кальция является пористым адсорбентом и следует вычислять не среднюю толщину поверхности а, по возможности, толщину поверхностной пленки воды, в зависимости от природы последней.

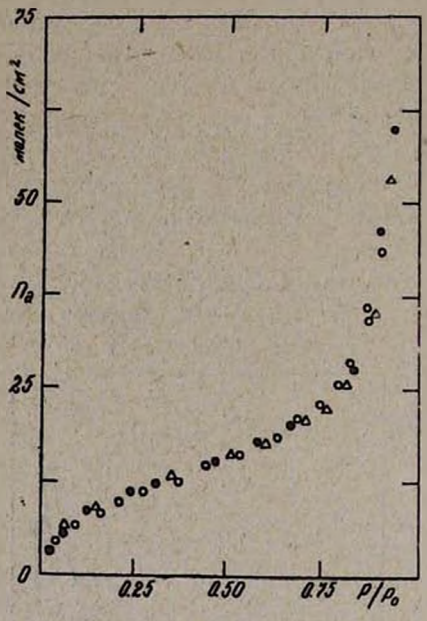


Рис. 4.

Из работы Радушкевича [31] известно, что поры твердых тел— не случайные промежутки между частицами твердого тела; они закономерно связаны со структурой адсорбента. Таким образом, при решении вопроса пористости моносиликата кальция надо иметь ввиду слоистую структуру последнего [10]. Как видно из рисунка 5, десорбционные ветви 250А экстраполируются на 2,23 *мМ/г* воды. Эта величина приблизительно равна количеству воды, которую невозможно удалить откачкой при 25°. Надо, следовательно, полагать, что 2,23 *мМ/г* воды занимают 103—46=57 $M^2/г$ поверхности адсорбента. Ввиду того, что количество воды, адсорбированной на образце 250А при P/P_0—0,9 составляет 6,20 *мМ/г*, можно считать 6,20—2,23= 3,97 *тМ/г* воды адсорбированными на 46 $M^2/г$ поверхности.

Величина толщины поверхностной пленки воды обеих областей приводится ниже:

Область поверхности	Величина поверхности в $M^2/г$	Содержание воды в *мМ/г*	Толщина поверхностной пленки $\tau = \frac{V_ж}{S}$ в Å
С	57	2,23	7,1
П	46	3,97	15,6

Если допустить, что пористость моносиликата кальция связана со слоистой структурой этого вещества, то величина r в области поверхности С соответствует расстоянию между слоями в 14,2 Å, а в области П — в 31,2 Å. Первая величина ближе к величине расстояния между слоями моносиликата кальция, определенной различными авторами [7] рентгенографически. Вторую же величину — 31,2 Å нельзя отнести к расстоянию между слоями и, следовательно, надо предположить, что область поверхности П состоит из капилляров, диаметр которых равен 62,4 Å.

Полученные результаты дают возможность сделать некоторое заключение относительно природы воды, содержащейся в моносиликате кальция: часть воды адсорбирована в порах; ее можно удалить при 250° путем откачки в вакуумной установке. Некоторое количество воды стабилизировано между слоями; ее можно удалить лишь при откачке при 250°. Остальная вода, приблизительно 1,73 *мМ/г*, связана по всей вероятности химически и ее не возможно удалить при температуре 250°. Интересно, что это количество воды приблизительно равно тому ее количеству, которое находится в ксонотлите в виде ОН групп [3]. Следовательно, можно сказать, что наряду с водой, имеющей „ксонотлитовый" характер, моносиликат кальция содержит еще некоторое количество воды, стабилизированной между слоями. В целом, наше заключение относительно природы воды в моносиликате кальция подтверждается результатами отмеченных выше оптических исследований Калузека и Роя [22]. Таким образом, можно считать твердо установленным, что формула CaH_2SiO_4 не характеризует моносиликат кальция.

Из исследований Тейлора [18] известно, что после термической обработки моносиликата кальция и одновременной изобарической дегидратации повторная гидратация необратима и в системе очень медленно наступает равновесие. Настоящее исследование показало, что при адсорбции воды для достижения равновесия требуется 24 часа, а иногда и больше. Кроме того, по мере наступления равновесия одновременно происходят адсорбция и десорбция. По всей вероятности, причиной этого явления, как и причиной необратимости десорбции (рис. 5), является то, что поверхность моносиликата кальция имеет две области. Надо отметить, однако, что десорбция воды имеет некоторые особенности. Десорбционные ветви 25А необычны, причем при одном и том же давлении при десорбции объем воды меньше, чем при адсорбции (рис. 5). Ввиду того, что формы десорбционной ветви 250А и 25А одинаковы и нулевая точка 25А соответствует десорбционной точке $V = 50$ *см³/г* для 250А (оба равны приблизительно 2,3 *мМ/г*), то естественно петля гистерезиса расположена ниже адсорбционной ветви 25А. Новые данные, полученные в нашей лаборатории показывают, что эти явления воспроизводимы. Дальнейшие ис-

следования в области адсорбции и кристаллохимии очевидно смогут выяснить сущность этого необычайного явления. На данной стадии можно предполагать, что механизм десорбции и адсорбции воды на поверхности моносиликата кальция различный.

Выводы

На основании изучения адсорбции N_2 и O_2 при —183°С, CO_2 при —77° и H_2O при 25° показано, что на моносиликате кальция до точки В происходит мономолекулярная адсорбция. Величина удельной поверхности, вычисленная из изотермы CO_2, в два раза меньше, чем вычисленная из изотермы N_2, O_2 и CO_2. Предполагается возможность хемосорбции или адсорбции CO_2 на особых участках поверхности, центром которых является —О—Са—О—. Другая особенность поверхности моносиликата кальция состоит в том, что она имеет две области. На основании адсорбции паров воды при дегидратации поверхности при 25 и 250° показано, что частью поверхности является то пространство между слоями, где стабилизированы 4—5 молекулярных слоев воды. Другая область поверхности состоит из капилляров, средний диаметр которых равен 62,4 Å. Результаты исследования показывают также, что приблизительно 1,73 *мМ/г* воды химически связаны, по всей вероятности в виде ОН групп.

Вышеизложенное относительно природы воды в моносиликате кальция подтверждается результатами оптических исследований Калузека и Роя. Можно сказать, что кристаллическая структура ксонотлита и соответствующая формула $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$, предложенные Мамедовым и Беловым, являются фундаментальными для моносиликата кальция, причем это вещество, наряду с водой, имеющей „ксонотлитовый" характер, содержит еще некоторое количество воды, стабилизированной между слоями. Таким образом, можно считать твердо установленным, что формула, предложенная Тило, CaH_2SiO—не характеризует моносиликат кальция. Показано, что десорбция воды с поверхности моносиликата кальция необратима до $P/P_0=0$, а в случае образца, содержащего воду между слоями, десорбционные ветви необычны, причем при одном и том же давлении при десорбции объем воды меньше, чем при адсорбции. Сущность этого необычного явления хотя, по-видимому, зависит от неоднородности структуры поверхности, но пока неясна.

Научно-исследовательский институт
химии Совнархоза АрмССР

Поступило 7 VI 1958

Ց. Վ. Կրմոյան և Հ. Ի. Միքայելյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄՈՆՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կալցիումի սիլիկատներից մանրամասն ուսումնասիրված է կալցիումի, մոնոսիլիկատը, որը գրականության մեջ հայտնի է CSH(I) սիմվոլով և իդենտիֆիկացված է որպես բնական տոպերմորիտ։ Այդ նյութի համար տրվում է CaH_2SiO_4 ֆորմուլան կամ $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$ բաղադրությունը։ Գրականության տվյալներից երևում է, սակայն, որ ջրի մի մասը միացյալ քիմիապես է կապված։ Կալցիումի մոնոսիլիկատը կարելի է սինթեզել հիդրոթերմալ եղանակով՝ համապատասխան օքսիդներից և կամ $Ca(OH)_2$-ը փոխազդելով նատրիումի սիլիկատի լուծույթների հետ։

Մեր ուսումնասիրության առարկա հանդիսացող կալցիումի մոնոսիլիկատը սինթեզված է երկրորդ եղանակով, կիսաարտադրական պայմաններում նեֆելինային սիենիտների քիմիական մշակման ընթացքում։ Ուսումնասիրելով մի շարք դաշերի ադսորբումը, ցույց ենք տվել որ ցածր հարաբերական ճնշումներում տեղի ունի մոնոմոլեկուլյար ադսորբում, ըստ որում, հնարավոր է ԲԷՏ-ի եղանակով որոշել այդ նյութի մակերևսի մեծությունը։ Պարզվել է, որ CO_2-ի ադսորբման իզոթերմից որոշված մակերեսի մեծությունը երկու անգամ փոքր է N_2, O_2 և H_2O-ի ադսորբման իզոթերմներից որոշվածներից։ Պետք է ենթագրել, որ CO_2-ի դեպքում տեղի ունի քիմիական ադսորբում և կամ այդ գազը ադսորբվում է մակերեսի առանձնահատուկ դիրքերի վրա որոնց կենտրոնը հանդիսանում է —O—Ca—O—.

Բացահայտվել է կալցիումի մոնոսիլիկատի մակերեսի մի ուրիշ առանձնահատկություն։ Ուսումնասիրելով ջրի գոլորշիների ադսորբումը փոշին 25° և 250 աստիճաններում ջրազրկման ենթարկելուց հետո, պարզել ենք, որ մակերևսը բաժանված է երկու մասերի. մեկը՝ շերտերի միջև ընկած տարածությունը, որտեղ կարող է գոյանալ ջրի 4—5 մոլեկուլների մի շերտ, իսկ մյուսը՝ ծակոտիներում պարփակված տարածությունը, որտեղ ջուրը կարող է կոնդենսվել։ Ստացված փորձնական տվյալների համաձայն ջրի մի ուրիշ մաս կապված է քիմիապես, որը չի կարելի հեռացնել մոլեկուլից նյութը նույնիսկ 250°-ում վակուումում ութ ժամ տաքացնելիս։ Այդ ջուրը, ամենայն հավանականությամբ, Մամեդովի և Բելովի ենթադրածի նման, գոյություն ունի OH խմբերի վիճակում և կարելի է ասել, որ ունի «քսոնոտլիտային» նկարագիր։ Մեր եզրակացու թյուններները համընկնում են նաև օպտիկական եղանակով և Կալուգինի Ռոլի վերջերս կատարած ուսումնասիրություններից ստացված արդյունքների հետ։ Այսպիսով վերջնականապես կարելի է ապացուցված համարել, որ լուրաքանչյուր $CaSiO_3$-ի դիմաց ջրի մոտավորապես 1/5 մոլեկուլ քիմիապես կապված է և Թիլոլի առաջարկած CaH_2SiO_4 ֆորմուլան ճիշտ չէ։ Հետևաբար պիտի ենթադրել, որ քսոնոտլիտի համար Մամեդովի և Բելովի որոշած կառուցվածքը և առաջարկած ֆորմուլան՝ $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$, հիմնական են նաև կալցիումի մոնոսիլիկատի (տոպերմորիտի) համար, այնտարբերությամբ, որ վերջինիս մեջ որոշ քանակությամբ ջուր կալունացած է նաև շերտերի արանքում։

Պետք է նշել, որ կալցիումի մոնոսիլիկատի մակերեսից ջրի դեսորբումը լուծվ անգործելի է մինչև $p/p_s=0$։ Որոշ դեպքերում դեսորբումը անհնարին է, ըստ որում նույն հարաբերական ճնշման համար դեսորբման դեպքում նյութն ավելի քիչ ջուր է պարունակում քան թե նա կարողացել էր ադսորբել։ Սրա պատճառը, ամենայն հավանականությամբ, ալա նյութի մակերեսի երկու մասից բաղկացած լինելը և պարունակած ջրի բնույթի փոխհատկանությունն էր։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Михальченко*, ЖПХ 25, 803 (1952).
2. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов*, ДАН СССР 107, 463 (1956).
3. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов*, ДАН СССР 104, 615 (1955).
4. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов*, Записки Всесоюзн. минер. общества, 85, вып. 1, 13, (1956).
5. *G. F. Claringbull, M. H. Hey*, Mineral Mag. 29, 960 (1952).
6. *H. F. W. Taylor*, J. Chem. Soc. 1950, 3683.
7. *S. A. Greenberg*, J. Phys. Chem. 58, 362 (1954).
8. *L. Heller, H. F. W. Taylor*, J. Chem. Soc. 1951, 2397.
9. *G. O. Assarson*, J. Phys. Chem. 60, 1559 (1956).
10. *J. D. Bernal*, Third International Symposium on the Chemistry of Cement, 1952.
11. *H. D. Magaw, C. H. Kelsey*, Nature 177, 390 (1956).
12. *S. A. Greenberg*, J. Phys. Chem. 61, 373 (1957).
13. *I. D. C. McConnell*, Mineral Mag. 30, 293 (1957).
14. *G. L. Kallousek*, J. Am. Concrete Inst. 26, 989 (1955).
15. *G. L. Kallousek*, J. Am. Ceram. Soc. 40, 74 (1957).
16. *R. B. Peppler*, J. Research Natl. Bur. Standards 54, 205 (1955).
17. *S. Brunauer, L. E. Copland, R. H. Bragg*, J. Phys. Chem. 60, 116 (1956).
18. *H. F. W. Tayler*, J. Chem. Soc. 1953, 163.
19. *E. Thilo, H. Funk, E. M. Wichman*, Abh. Akad. Wiss. Berl. Kl. Mat. allg. Naturwiss. 4, 1 (1950—1951); *E. Thilo*, Angew. Chem. 63, 201 (1951).
20. *P. S. Roller, G. Erwin*, J. Am. Chem. Soc. 62, 461 (1940).
21. *J. D. Bernal*, Brit. J. Appl. Phys. 3, 277 (1951).
22. *G. L. Kalousek, R. Roy*, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1957).
23. *L. H. Cohan, R. Roy*, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1948).
24. *С. П. Жданов*, ДАН СССР, 666, 99 (1949), *А. В. Киселев, К. Т. Красальников Л. И. Соболева*, там же, 94, 85 (1954); *I. Shapiro, I. M. Kolthoff*, J. Am. Chem. Soc. 72, 776 (1950); *Shigeniko Kurosski*, J. Phys. Chem. 58, 320 (1954).
25. *С. Брунауер*, Адсорбция газов и паров, Москва, 1948.
26. *G. Jura, W. D. Harkins*, J. Am. Chem. Soc. 66, 1358 (1944).
27. *C. Pierce, J. Wiley, R. N. Smith*, J. Phys. and Coll Chem. 53, 669 (1949).
28. *W. C. Walker, A. C. Zettlemoyer*, J. Phys. Chem. 57, 182 (1953).
29. *А. В. Киселев*, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, АН СССР, Москва, 1953, стр. 86.
30. *W. D. Harkins, G. Jura*, J. Am. Chem. Soc. 66, 919 (1944).
31. *А. В. Радушкевич*, ЖПХ 23, 3 (1948).