

Sušenje peska pri proizvodnji asfaltov

Drying of Sand in the Production of Asphalt

A. Lukan¹, Senzolah, d.o.o., IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Za proizvodnjo asfaltov s kalcitom obrabna vlažnost v apnencu poslabšuje vezavo z bitumnom od rahlega pomanjšanja obremenljivosti in trajnosti do popolne neuporabnosti izdelkov, globinska pa vpliva naknadno podobno, vendar v glavnem bolj kemično. V obeh primerih namreč nastopa tudi transport tujkov, kar je posebno škodljivo ob izluženju solitrov in drugih snovi, predvsem soli, ki nato z meteorološko vodo in drugo nesnago tvorijo tanko plast s podobno mazilno lastnostjo kot olje ali celo led. Po hitrem osušenju obrabnih plasti z vročim plinom se sicer bistveno poboljša začetna adhezivnost, vendar ne preprečuje poznejših fizikalno-kemičnih procesov. Z analizo postopkov sem pokazal, da s slabim izborom parametrov lahko celo povečamo izlužitev. Glede na način sušenja in energijski izkoristek se izkaže kot najbolj ugodno ogrevanje peska z mikrovalovi podobnih frekvenc kot mikrovalovne peči ob ogrevanju odplakovanih plinov z generatorsko izgubo.

Ključne besede: kalcit, osušitev, adhezivnost, izločanje

In the production of asphalt surface, the wetness of calcite deteriorates the adhesion to bitumen, ranging from a slight worsening of initial mechanical and aging properties, to uselessness. Later it also provokes a diffusion of impurities, introducing and aggravating the effect of surface moisture, particularly the segregation of some salts, e.g. nitrates, forming with meteorological water and pollution slippery sheets, with properties similar to oil or ice. The bulk humidity is less active during production, but later it can give rise to strong diffusion, provoking many undesirable mechanical properties. The improvement of adhesion after quick superficial heating can be instantaneously excellent but it weakens later. The following analysis shows, that a bad choice of parameters can still worsen the subsequent diffusion with all mechanical outcomes. The best dehydration process is performed by electromagnetic waves with frequencies similar to microwave ovens, attacking directly the moisture. The generator losses are sufficient for heating of flushing gases.

Key words: calcite, dehydration, adhesion, rejection

1 Uvod

Za proizvodnjo asfaltov se uporablja v Sloveniji v glavnem neenakomerno zdrobljen apnenec, ki vsebuje poleg atomarnih napak v kalcitu tudi makroskopske tujke. Posamezni kosi so neenakomerno oglati, vsebujejo ostre robove; mejne ploskve delno sovpadajo s kristalnimi ravninami, delno pa so značilne za školjkast lom, vendar je podolgovatost tako malo izrazita, da za toplotno, migracijsko in difuzijsko obravnavo lahko privzamemo kot model razpokano kroglo.

2 Lastnosti kalcitov

Kalcit je v vsakem znanem podnebnju najbolj stabilna oblika CaCO_3 , toda pod vplivom visokih temperatur razpada in se ob oddajanju ogljikovih dioksidov pretvarja v apno. Čeprav rezultati posameznih meritev parnih tlakov medsebojno zelo odstopajo, pričakujemo ob upoštevanju, da dosega delni tlak ogljikovega dvokisa v čistem zraku ob morski gladini okoli 0,32 mbar, da bo začel kalcit nad temperaturo okoli 500°C^1 počasi, okoli 900°C^2 pa hitro razpadati. Kot večino karbonatov lahko tudi CaCO_3 pod določenimi pogoji proizvajamo v obliki hidrokarbonatov s celo 6 molekulami kristalne vode na molekulo CaCO_3^3 . Vse te oblike so stabilne samo pod zelo omejenimi pogoji, saj celo iz vodnih raztopin, gela in v telesu živali^{4,5,6} nastajajo samo vaterit, aragonit in kalcit, ki ne vsebujejo kristalne vode.

Kalcit spada v heksagonalno - romboedrično skupino⁷ z zelo izrazito razkolno tendenco v obliko romboedrov. Povezava v skupinah CO_3^{2-} je pretežno kovalentna, z neprimerno bolj oddaljenimi Ca^{++} pa pretežno ionska⁸. Aragonit⁹ in vaterit¹⁰ imata podobno kemično vezavo, vendar popolnoma drugačno kristalno strukturo in različno specifično toplotno kalcit (pri podnebnih temperaturah okoli 0,78 kJ/kg K^{11}). To se izraža tudi v popolnoma različnih elastičnih lastnostih^{12,13} in popolnoma različnem toplotnem razteku^{14,15}. Neizrazita homopolarnost povezav med Ca^{++} in CO_3^{2-} ne zadostuje za stabilno stekleno strukturo.

Zato v vsaki konfiguraciji kalcitov ob vsakem toplotnem gradientu neizogibno nastopa mehanska napetost, celo tedaj, ko gre pri 101 K¹⁶ volumski toplotni raztezek kalcitov skozi ničlo. Ko linearni toplotni raztezek skoraj izgine, je tudi toplotno vzbujena napetost majhna, sicer jo moramo upoštevati kot bistveno motnjo, odločilno za mikroskopsko in makroskopsko vedenje ter za pomike tujkov, mehansko obremenljivost, staranje materialov, geološki razvoj itd.

Suh kalcit ni higroskopičen, toda iz velike histereze v omočljivosti in njene odvisnosti od tujkov^{17,18} lahko sklepamo, da vodikove vezi vplivajo na lego obrabnih skupin CO_3^{2-} in tako posredno na adhezijo drugih snovi. Neposredno iz kristalnih struktur, kot tudi iz anomalij stisljivosti, hidrofobnosti in mehanske odpornosti pa lahko sklepamo, da vse kristalne oblike CaCO_3 omogočajo tako vgraditev ionov z zamenjavo valenc ali izpolnitvijo votlin, da bi bili električno primerni za visokotemperaturne polprevodnike in senzorske (piezo-, termo-, kemo- itd) elemente, ko ne bi bili tako drobljivi.

¹ Alessandro LUKAN, dipl. inž.
Senzolah, d.o.o., Institut Jožef Stefan
1000 Ljubljana

Za kalcit je značilna velika anizotropnost za elastične lastnosti in toplotno prevodnost, ki dosega pri sobnih temperaturah vzporedno z osjo 5,4 W/mK, pravokotno nanjo pa 4,6 W/mK^{19,20}.

Kalcit v čistem stanju ni higroskopen in ni topljiv v čisti vodi. Zaradi pretežno kovalentnih notranjih povezav v skupinah CO₃²⁻ je stabilen pod vplivom tudi izredno močnih neposrednih oksidantov in reducentov. Nasprotno pa omogoča pretežno ionska povezava med skupinami CO₃²⁻ in ioni Ca²⁺ veliko mobilnost vseh ionov. Verjetnost za zamenjavo ionov oziroma vgraditev ionov v posamezno votlino določajo v glavnem stereometrijski pogoji ob izravnavanju povprečnih elektrostatičnih potencialov skoraj neodvisno od izpolnitev lokalnih polarnih valenc. Kljub neprimerno večji mobilnosti kationov, ki delno celo stabilizirajo kalcit proti zunanji kemični vplivom, pa razgrajuje kalcit v naravi večinoma vpliv anionov, ki so v onesnaženem okolju splošno bolj pogosti, povzročajo povečan parni tlak CO₂ karbonatov in tako tudi ireverzibilnost posameznih sprememb. Celo CO₂ stabilizira kalcit samo v suhem stanju, sicer pa zaradi neprimerno večje topnosti primarnih karbonatov povzroča oziroma pospešuje odplakovanje in rekrystalizacijo.

Toplotno vedenje lahko ocenimo tudi ob nepoznavanju podrobnosti, kajti na toplotno prevodnost in kapaciteto vplivajo primesi kvečjemu linearno s sestavo.

Vse druge lastnosti so zelo odvisne od natančne sestave, predvsem mikro- in makroskopskih tujkov, celo nečistoč, npr., že nekaj odstotkov Mg v dolomitu bistveno vpliva na krušljivost, preprečuje interakcijo z ogljikovo kislino in tako posredno tudi topnost v meteorološki vodi ter ovira razpadanje v onesnaženem zraku.

Zato lahko hidrofobnost, higroskopičnost, pomike tujkov in kemični potencial vode (efektivno vlažnost) ocenimo samo takrat, ko je popolnoma poznana sestava mikroskopskih in makroskopskih motenj. Ravno te lastnosti pa so odločilne za uporabnost peska za asfaltiranje, kajti osnovne toplotne, kemične in mehanske lastnosti, kot sta togost in oblika robnih plasti kalcitov, so brez tujkov vedno ugodne.

V kalcitu dosega zvočna hitrost, odvisno od smeri in polarizacije, med 3,5 in 7 km/s, toplotni izravnalni čas pa okoli 0,43 s/mm², njun recipročen produkt, okrog 0,5 nm, sovpada s karakteristično dolžino, pričakovano iz spektrov fononov, ko interpolirana toplotna zasedenost 1/2 pade v prepovedano cono zunaj Brillouinovih pasov.

3 Model za obravnavo toplotnih sunkov

Za obravnavo pojavov ob konstantnem volumnu vključitev statičnih obremenitev v teorijo toplotnih potencialov ne povzroča težav, toda eksplicitno moramo dodatno upoštevati vsa vzbujanja, ki odstopajo od kvantnomehanskih razporeditev za privzeto temperaturo, vključno z zvočno, ekscitonsko in valovno elektromag-

netno obremenitvijo, toda vedno smemo upoštevati trenutno lokalno temperaturo ne glede na vpliv gradientov za časovno-prostorsko razporeditev.

Potek dogodkov samo izjemoma sledi konstantnemu volumnu, pogosto konstantnemu tlaku, večinoma pa nekemu vmesnemu pogoju, ko snovnih odvodov ne moremo izraziti neposredno s totalnim ali parcialnim odvodom, ampak moramo eksplicitno upoštevati tudi dinamiko.

Ob povečanju opazovanega področja se približujemo makrokanoničnemu sistemu, kar omogoča sicer enostavno zunanjo bilanco, toda z nehomogenostjo sistemov narašča napaka za obravnavo in končno posledico posameznih potekov, posebno v primeru pršila, suspenzij, vremena in konglomeratov.

Teorija toplotnih potencialov obravnava sistem konglomeratov dobro samo ob vzpostavljenem toplotnem ravnotežju, toda potek dogodkov, predvsem glede na notranje napetosti in transport tujkov, npr., molekul vode, bo popolnoma napačno opisan. Notranjo napetost lahko vedno izrazimo kot posledico gradientov diference med realno in nominalno lego.

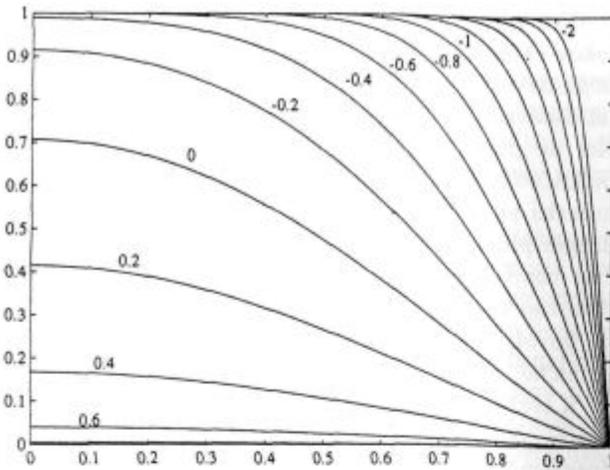
Kot nominalno lego bi morali splošno vstaviti virtualno lego za dano temperaturno razporeditev s popolno mehansko razbremenitvijo, kar je absurdno. Zato moramo vstavljati trenutno lego z lokalno temperaturo in nominalno lego za prostorsko konstantno nominalno temperaturo, razlikovati stereometrijsko in efektivno deformacijo ter eksplicitno upoštevati vpliv toplotnih raztezkov. Tako obravnavamo neodvisno od prostorskih in časovnih gradientov temperature lokalno stacionarno mehansko stanje kot ob konstantni temperaturi, temperaturno spremembo pa kot ob popolnoma prilagojenem mehanskem stanju.

Kot osnovno oceno bom obravnaval z izotropno snovjo napolnjeno kroglo s polmerom R , prostorsko konstantno začetno temperaturo T_0 in homogeno okolico z neko drugo, tudi časovno konstantno, temperaturo T_e . Prodiranje sprememb temperature v notranjost je prikazan na slikah 1 in 2.

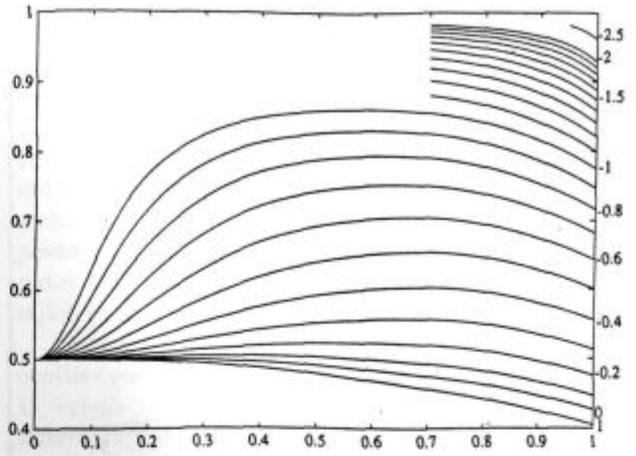
Zaradi toplotnih raztezkov nastopajo neizogibno transverzalne in radialne napetosti, ki se v središču združujejo s transverzalnimi v izotropno obremenitev, ob robu pa izenačujejo z zunanjim tlakom.

Ko toplota ali ohladitev prodira v notranjost, se mehansko krepki ogret ali ohlajen plašč ob manjšanju razmerja x med povprečnim kvadratom polmera toplotnih gradientov in kvadratom polmera obravnavane krogle (sliki 3 in 4). Zato v središču najprej nastopi mehansko vzbujena sprememba v nasprotno smer (slika 5), nato pa prevlada neposreden prodor od zunaj (slika 2).

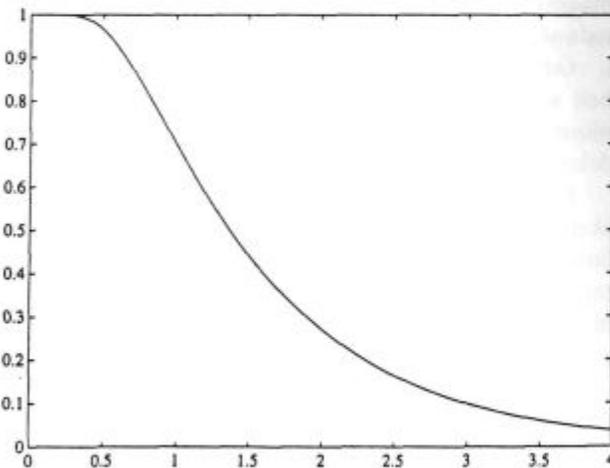
Slika 5 prikazuje razmerje med trenutno mehansko obremenitvijo oziroma mehansko vzbujeno temperaturno spremembo v središču in odgovarjajočo limito za začetno vrednost, ko bi enako temperaturno stopnico sprožili iz središča. V kalcitu dosega pri 300 K razmerje med to limito in osnovno stopnico 4 promile, toda za



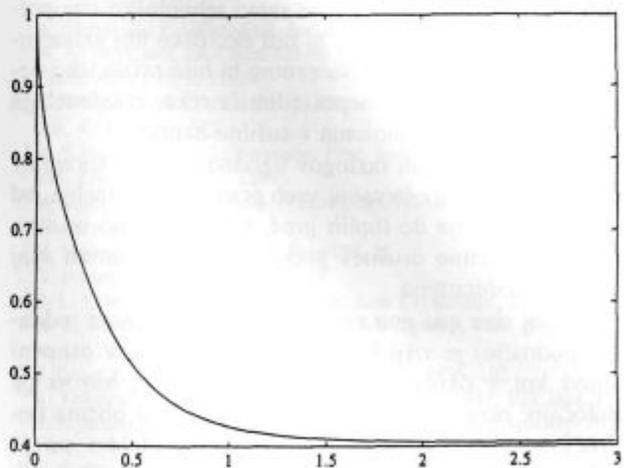
Slika 1: Razporeditev temperature
 abscisa: oddaljenost od središča; enota: polmer krogle
 ordinata: temperaturna stopnica / začetna temperaturna stopnica
 oznaka: logaritem časa / relaksacijski čas
Figure 1: Temperature distribution
 horizontal: distance from center; unity: radius of the ball
 vertical: temperature step / initial temperature step
 index: logarithm of time / normalised relaxation time



Slika 3: Lokalno povprečen kvadratni polmer gradientov temperature
 abscisa: oddaljenost od središča; enota: polmer krogle
 ordinata: opazovana količina / polmer krogle
 oznaka: logaritem časa / relaksacijski čas
Figure 3: Local mean square distance from center of temperature gradient
 horizontal: distance from center; unity: radius of the ball
 vertical: observed quantity unity: radius of the ball
 index: logarithm of time / normalized relaxation time



Slika 2: Temperatura v središču
 abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
 ordinata: temperaturna stopnica / začetna temperaturna stopnica
Figure 2: Temperature at the center
 horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized relaxation time
 vertical: temperature step / initial temperature step

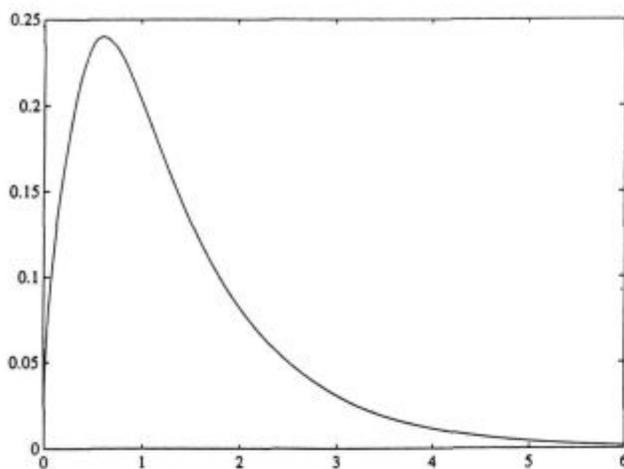


Slika 4: Povprečen kvadrat oddaljenosti gradientov temperature od središča
 abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
 ordinata: opazovana količina; enota: polmer krogle
Figure 4: Mean square distance from center of temperature gradient
 horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized relaxation time
 vertical: observed quantity; unity: radius of the ball

višjo temperaturo, bolj togo snov, snov z večjim toplotnim raztezkom, ali manjšo specifično toploto, lahko dosega tudi bistveno večjo vrednost, vedno proporcionalno vsoti kvadratov glavnih osi toplotnih raztezkov, toda neodvisno od velikosti in celo predznakov posameznih komponent, npr., v steklu iz SiO_2 se vpliv toplotnih raztezkov monokristalov mikroskopsko kompenzira v skoraj zanemarljiv izotropen raztezek, v kalcitu pa ohrani vsota kvadratov toplotnih raztezkov svoj pomen tudi pri temperaturi, ko gre volumski raztezek skozi ničlo.

4 Načini osušitev

Zeleni bi predlagali izključno uporabo naravnih virov energije, predvsem neposredno sončne, toda zaradi časovno ekonomskih razlogov to ne bi bilo nikjer smiselno. Od vseh podnebnih pasov bom kot primer omenil obe skrajnosti. Kjer pridelujejo sol ob odhlapevanju vode na prostem, eksplicitno sušenje sploh ni potrebno in enostavna streha bi bila bolj koristna od vseh



Slika 5: Mehansko vzbujen odklon temperature v središču
 abscisa: čas od začetka relaksacije; enota: relaksacijski čas
 ordinata: temperaturni odklon; normaliran temperaturni odklon
Figure 5: Mechanically induced temperature deviation at the center
 horizontal: time from the beginning of relaxation; unity: normalized
 relaxation time
 vertical: temperature deviation; unity: normalized temperature
 deviation

sušilnih naprav. Ko zadostuje samo tehnološko izpopolnjena sončna peč, se ta ne bi niti ekološko niti ekonomsko nikdar amortizirala. Nasprotno bi bilo ravno tako nesmiselno voziti pesek neposredno iz reke, zaledenelega ali zasneženega kamnoloma v sušilno napravo.

Ko zaradi drugih razlogov ugodno vmesno shranitev optimiramo ob upoštevanju vseh parametrov podnebja, od delnega prekritja do toplih gred, lahko odvisno od vremena eksplicitno osušitev popolnoma opustimo ali vsaj bistveno reduciramo.

Pogoj sine qua non za osušitev osnovne snovi (oddajno področje) je višji kemični potencial vode v osnovni snovi kot v okolju - prevzemno področje; hitrost pa določajo: razgraditev adhezivnosti, stik med obema področjema (vsaj eno ne sme biti togo, lahko pa je vakuum), gibljivost v obeh področjih in ločitev obeh področij. Prevzemno področje za osušitev peska torej lahko tvori primeren fluid ali vakuum.

Najbolj drastično spremembo kemičnih potencialov omogoča razgraditev molekul, toda voda je tako stabilna, da z agresivnimi procesi za razcepitev vode splošno bolj ogrožamo večino hidrofilnih snovi in seveda tudi konglomerate kalcitov. Ko disociiramo vodo brez poškodb okolja, npr., z resonanco valenčnih elektronov ali elektrolizo, dosegamo glede na adsorpcijsko energijo tako slab izkoristek, da zaradi ekoloških in ekonomskih razlogov taki postopki niso ugodni za industrijsko uporabo.

Tekočine, ki prevzemajo celo kemično vezano vodo, razgrajujejo tudi kalcit. Tekočine, ki prevzemajo celo na kremenu adsorbirano vodo, so tehnološko uporabne, toda v obeh primerih je ekološko sprejemljiv samo zaključen kemični krogotok, kar bi bilo za osušitev peska ekonomsko nesprejemljivo. V osnovni snovi ostane vedno nek merljiv residuum prevzemne snovi.

Ker vsebujejo tudi brez zaključenih kemičnih krogotokov ekološko neoporečni fluidi tako majhno hidrofilitnost, da za tehnološko uporabnost prevladuje ločljivost od osnovne snovi, bomo za ožji izbor izločili tekočine. Ker se parcialni tlaki ekološko neoporečnih plinov praktično linearno seštevajo, prevladata ekološka in ekonomska prednost zraka pred tehnološkimi prednostmi drugih plinov. Seveda želimo v sprejemnem področju čim manjši kemični potencial vode oziroma čim manjšo relativno vlažnost odplakovalnih plinov. Če okoliški zrak ni dovolj suh, ga moramo osušiti preko filtrov ali termično.

S svežimi akumulacijskimi filtri za tehnično uporabo skoraj popolnoma osušimo filtriran plin in lahko dosežemo relativno vlažnost bistveno pod 0,1. Z naraščajočo nasičenostjo njihova učinkovitost za vlažen plin upada, ravnotežna relativna vlažnost pa narašča in dosega s popolno nasičenostjo vrednost 1. Glede na učinkovitost, ravnotežno vrednost in obnovljivost se vede akumulacijski filter podobno kot električni akumulator. Akumulacijski filtri so zelo ugodni za ohranjanje parcialnih tlakov v hermetično zaprtem prostoru, za laboratorijsko uporabo, pogojno za biokemijo in farmacevtsko industrijo, izjemno za kemično produkcijo, toda skoraj neuporabni za sušenje večjih količin peska.

Odtočni filtri sploh ne osušujejo plinov, ampak samo bolj ali manj uspešno preprečujejo prehod prenasaničenih plinov in kondenzirane faze ter tako omogočajo dobro delovanje hladilnih naprav.

Ker parni tlak vode kot tudi drugih tekočin približno eksponentialno narašča s temperaturo, z ogrevanjem najbolj enostavno znižamo relativno vlažnost. Ko dodano toplotno energijo, količino plinov in obdelovalni čas bistveno predimenzioniramo ter pesek dobro premešamo z odplakovalnim zrakom, deluje ta metoda zanesljivo, toda s slabim izkoristkom, v nasprotnem primeru pa dosegamo predvsem disproporcionalizacijo vlažnosti.

Ko obdelovalni čas ne zadostuje za popolno toplotno in difuzijsko izravnavo, nastopa poleg v točki 3 omenjenih toplotno-mehanskih efektov še naslednja disproporcionalizacija:

- manjši in bolj suhi kosi se zaradi krajših poti in manjše toplotne kapacitete hitreje ogrevajo;
- večji in bolj mokri kosi se zaradi daljših poti in večje toplotne kapacitete bolj počasi ogrevajo;
- istočasno se vsi kosi ob odhlapevanju proporcionalno tudi ohlajujejo;
- relativno hladni kosi delujejo na okolico kot toplotne pasti.

Ob poddimenzioniranju gornjih parametrov lahko vpliva c ali d lokalno celo prevladata in v primeru, ko ostane med postopkom temperatura peska pod temperaturo rosišča odplakovalnih plinov, z gornjo metodo celo dodatno ovlažimo pesek.

Neodvisno od drugih parametrov preprečimo dodatno ovlažitev, ko ohladimo odplakovalni plin pod vhodno

temperaturo peska in ga pred eventualnim ponovnim ogretjem spustimo skozi odtočni filter.

Ob optimiranju obratovalnih parametrov dosegamo splošno boljši izkoristek kot ob enostavnem ogrevanju odplakovalnih plinov, vendar je tudi naprava bolj zahtevna in od vhodnih parametrov je odvisno, kateri sistem je bolj rentabilen.

Ko ni kapilarno povezanih votlin, je odstranjevanje vode približno proporcionalno produktu razmerja med parnim tlakom vode ob pesku in totalnim tlakom odplakovalnih plinov, z razliko med parnim tlakom vode ob pesku in parcialnim tlakom vode v odplakovalnem plinu. Kapilarno povezane votline povzročajo dodatno stopnico, ko sta parni tlak vode v pesku in totalni tlak odplakovalnih plinov enaka. Nizek totalni tlak odplakovalnih plinov povzroča za vsako napravo brez hermetičnih vrat bistveno tehnično in posredno tudi ekonomsko komplikacijo, z adiabato plinov tudi večjo porabo energije.

Zato takoimenovano vakuumsko odparevanje, kot ga zaradi različne toplotne odvisnosti parnih tlakov s pridom uporabljajo drugje, pa zaradi ekonomskih razlogov in tehnoloških problemov ob vstopu in izstopu peska, slabih energijskih izkoristkov in počasnosti procesov ni ugodno za obravnavan problem. Škodljive toplotno mehanske efekte, disproporcionalizacijo in prehod vlage v napačno smer preprečimo ob istočasnem optimiranju energijskih izkoristkov, ko ogrevamo globinsko ravno in samo tam, kjer dovod energije potrebujemo, kar nam omogočajo edino mikrovalovi, ki neposredno vzbujajo vibrone molekul vode.

5 Sklep

Efektivno ekonomičnost industrijskih postopkov določata predvsem časovni faktor in ekološka sprejemljivost, toda tozadevno optimiranje ne sme vplivati na kvaliteto proizvodov. Ob sušenju z ogrevanjem preko odplakovalnih plinov ne smemo skrajševati prehodnih časov, kajti sicer deluje osnovna snov kot toplotna past in nastopajo toplotno mehanski efekti z obravnavanimi posledicami.

Ko od zunaj hitro ogrejemo togo snov ali kompozit, npr. kalcitov pesek, hitro osušimo obrobno plast posameznih togih elementov, toda v začetku postopkov bolj navznoter kot navzven, kajti entalpija faznih prehodov zavira oddajanje vode navzven, podtlak in mehansko

vzbujena temperaturna sprememba v notranjosti pa pospešujeta prehod navznoter.

Teoretično bi lahko z neprimerno bolj zamudnim modelom anizotropnih kristalov tudi kvantitativno precizno obravnavali problem, toda ob modelu za izotropno snov smo dosti dobro ocenili velikost parametrov kot dolgotrajnost in amplitudo odstopanj od toplotnega in mehanskega ravnotežja, za ovlažitev v globino in odhlapevanje v zunanost pa ni možno določiti niti velikostnih redov brez dodatnih podatkov, predvsem o poroznosti, tujkih in kristalnih napakah.

Gornja analiza torej zadostuje za odločitev, da je osušitev peska najbolj ugodna z mikrovalovi s frekvenco, ki vzbuja resonanco vibronov vode. Tako ogrevamo samo tam, kjer potrebujemo osušitev. Optimalno določitev parametrov bi dosegli z analizo spektrov za kristalno in adsorbirano vodo v kalcitu in tujkih, ter ustrezno prilagoditvijo frekvenc, kajti odstraniti je potrebno samo adsorbirano vodo, odstranitev kristalne vode tujkov pa povzroča lahko celo škodljivo posledico. Za ogrevanje odplakovalnih plinov, večinoma zraka, zadostuje generatorska izguba mikrovalov.

6 Literatura

- ¹ A. Richer and P. Vallet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, 148
- ² W. A. Weyl, *Inst. Int. Chim. Solvay 10^e Conseil, Bruxelles*, 1956, 401; *Chem. Abstr.*, 1958, 17838
- ³ R. Brooks, L. M. Clark and E. F. Thurston, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A243, 1951, 145
- ⁴ R. B. Fischer and B. L. Ferguson, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 60, 1950, 145; *Chem. Ber.*, 1954, 1200
- ⁵ Y. Kitano and N. Kawasaki, *J. Earth. Sci. Nagoya Univ.*, 6, 1958, 63; *Chem. Abstr.*, 1959, 17741
- ⁶ H. Mauras, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1959, 16
- ⁷ G. Brogren, *Ark. Fys.*, 7, 1954, 47
- ⁸ R. L. Sass, R. Vidale and J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, 567
- ⁹ H. E. Swanson, R. K. Fuyat and G. M. Ugrinic, *Circ. Bur. Stand., Nr.539*, Vol.3, 1954, 1
- ¹⁰ T. Ernst, *Landolt-Boernstein VI*, Vol. 1, Tl. 4, 1955, 102
- ¹¹ K. Kobayashi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser. 1, 35, 1951, 103; *ibid.* 111
- ¹² P. Jayarama Reddy and S. V. Subrahmanyam, *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, 493
- ¹³ B. Y. Oke, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, 5, 1937, 326
- ¹⁴ R. Srinivasan, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, 42, 1955, 81
- ¹⁵ S. Kozu and K. Kani, *Proc. Imper. Acad., Tokyo*, 10, 1934, 222
- ¹⁶ H. Adenstedt, *Ann. Phys.*, 5, 1936, 26, 69
- ¹⁷ K. N. Samohwalow, O. S. Koshuchowa, *Kolloid. Zeitschr.*, 75, 1936, 217
- ¹⁸ M. V. Čapek, N. B. Krečun, *Kollid. žurnal*, 5, 1939, 763; *Chem. Ber.*, 1940, I, 3081
- ¹⁹ F. Birch and H. Clark, *Am. J. Sci.*, 238, 1940, 529; *ibid.* 613
- ²⁰ A. Eucken, *Ann. Phys.*, 4, 1911, 34, 185