

INFLUENCIA DE LA BASICIDAD Y COMPOSICIÓN ANIÓNICA CROMATO-BROMURO EN LA SÍNTESIS DEL SISTEMA CANCRINITA – SODALITA

Freddy Ocanto\*, Elizabeth Florenzano, Carlos F. Linares

Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Apartado postal 3336.

\* e-mail: ocantow@gmail.com

% CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> \ NaOH	8 M	12 M	16 M
100	[CC] - A	[CC] - AI	[CC] - AI
75	[CC] - A	[CC] - A	[CC] - AI
50	[CC][BS]- AP	[CC][BS]-AP	[CC][BS]- AP
25	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - Be
0	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - M

[CC]= Cromato-cancrinita; [BS]= Bromosodalita;  
 A= Amarillo; AI= Amarillo Intenso; AP= Amarillo Pálido;  
 M= Marfil; Be= Beige.

RESUMEN

La influencia de la basicidad y la composición aniónica (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Br<sup>-</sup>) fue estudiada en la síntesis de zeolitas de cromato-cancrinita y bromosodalita. La síntesis se llevó a cabo partiendo de zeolita X como fuente de Si y Al, diferentes concentraciones de NaOH (8, 12 y 16 M) y proporciones variables en peso [NaBr/(NaBr + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)] = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00, de manera tal que la cantidad total de gramos fuera de 1,5 g. La síntesis se realizó a 80 °C y presión autógena durante 40 h. Los cristales obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF), difracción de rayos X en polvo (DRX) y cualitativamente por el color de los productos obtenidos. Los resultados señalaron que la bromosodalita se obtuvo a 100 y 75% en Br<sup>-</sup> y a todas las concentraciones de base empleadas; a 50% Br<sup>-</sup>, se obtuvo una mezcla entre cromato-cancrinita y bromosodalita; al utilizar 25 y 0% Br<sup>-</sup> se evidencia sólo la presencia de la cromato-cancrinita. Estos resultados infieren que los productos obtenidos utilizando este par aniónico en particular (bromosodalita o cromato-cancrinita) dependen de las composiciones en peso de cada anión en el gel de reacción y no del medio básico de la reacción.

Palabras Claves: basicidad, bromosodalita, cromato-cancrinita, zeolitas.

INFLUENCE OF BASICITY AND CHROMATE-BROMIDE ANIONIC COMPOSITION IN THE SYNTHESIS OF THE CANCRINITE–SODALITE SYSTEM

ABSTRACT

The influence of the basicity and anionic composition (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Br<sup>-</sup>) was studied in the synthesis of chromate-cancrinite and bromosodalite-type zeolites. The synthesis was carried out starting from zeolite X as a source of Si and Al, different concentrations of NaOH (8, 12 and 16 M) and variable weight proportions [NaBr / (NaBr + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)] = 0.00, 0, 25, 0.50, 0.75 and 1.00, so that the total grams was 1,5 g. The synthesis was performed at 80° C and autogenous pressure for 40 h. Obtained crystals were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), powder X-ray diffraction (XRD) and qualitatively by the color of the products obtained. Results showed that the bromosodalite was obtained at 100 and 75% Br<sup>-</sup> for all used base concentrations; at 50% Br<sup>-</sup>, a mixture of chromate-cancrinite and bromosodalite was determined. When 25 and 0% Br<sup>-</sup> was used, chromate-cancrinite was only determined. These results infer that obtained products for this particular anion pair (chromate-cancrinite or bromosodalite) depends on the compositions by weight of each anion in the reaction gel and not the employed base concentration.

Keywords: basicity, bromosodalite, chromate-cancrinite, zeolites.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cancrinita y la sodalita son minerales naturales pertenecientes al grupo feldespatoideos y de las zeolitas. Las estructuras de estas zeolitas pueden ser representadas exclusivamente por la interconexión de anillos de seis miembros. La cancrinita es representada por el ordenamiento espacial: ABABAB de dichos anillos, mientras que para la sodalita el ordenamiento es ABCABC. Estas zeolitas pueden contener diversos aniones en su estructura, los cuales balancean la carga positiva por cationes estructurales [1].

Debido a la similitud estructural entre ambas zeolitas, ellas pueden ser sintetizadas bajo condiciones similares. La formación de cancrinita o sodalita depende del anión presente y la basicidad del medio de reacción durante el proceso de síntesis. Aniones con triple eje de rotación como el cromato y el carbonato generalmente dirigen la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que aniones monoatómicos simples, e.g.,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y aniones con baja simetría, e.g.,  $\text{NO}_2^-$  generan la estructura de la sodalita [2]. Asimismo, la concentración de NaOH en el gel de reacción es también un factor importante en la síntesis de estos sólidos: altas concentraciones de base (16 M NaOH), dirigen preferentemente la síntesis de sodalita; mientras que concentraciones medias de NaOH, conducen a la formación de cancrinita [3].

Por otro lado, la presencia del anión cromato en el interior de la estructura de la cancrinita puede tener aplicaciones medio ambientales interesantes [4], mientras que el anión bromuro es comúnmente encontrado en los geles de reacción. Barrer *et al.* [1] estudiaron la síntesis de la cromato-cancrinita utilizando condiciones estándares de reacción tales como: caolinita, un gran exceso de una solución 4 M en NaOH saturada con  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  a 80 °C para obtener cromato-cancrinita.

Sin embargo, mezclas de estos aniones ( $\text{CrO}_4^{2-}$ - $\text{Br}^-$ ) usando diferentes basicidades y composiciones aniónicas han sido poco reportadas en la literatura. Nuestro grupo de investigación estudió el sistema cromato-cancrinita [5] y clorosodalita a diferentes concentraciones de NaOH (3, 8 y 16 M) y varias composiciones aniónicas  $\text{Cl}^-/\text{CrO}_4^{2-}$ , los sólidos obtenidos fueron caracterizados por: DRX, IT-TF, microscopía electrónica de barrido y EDX. Los resultados encontrados se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Productos a las diferentes concentraciones en NaOH

% $\text{CrO}_4^{2-}$	3 M	8 M	16 M
100	[NR]	[CC]	[CC]
75	[NR]	[CC]/[CS]	[CC]
50	[NR]	[CS]	[CC]/[BS]
25	[NR]	[CS]/[CC]	[CS]/[CC]
0	[NR]	[CS]	[CS]

Donde: [CC]= Cromato-cancrinita; [CS] = Clorosodalita; [NR]= No reacciona

Se observa que a una concentración de NaOH de 3 M, el material de partida (zeolita X) no se disuelve y no se genera cancrinita o sodalita. En este caso, la alcalinidad fue un factor clave. A altas concentraciones de NaOH conduce a la disolución de la zeolita X, y la clorosodalita y cromato-cancrinita pueden ser sintetizadas. La clorosodalita fue preferentemente sintetizada a altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y a concentraciones 8 y 16 M de NaOH; mientras que la cromato-cancrinita es formada a baja concentración de  $\text{Cl}^-$  (altas concentraciones de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y altas concentración de NaOH (16 M).

Este artículo representa un estudio más profundo relacionado con el sistema cancrinita-sodalita, utilizando una combinación de aniones (cromato-bromuro) a tres concentraciones de NaOH (8, 12 y 16 M), como una contribución adicional a los estudios que viene llevando a cabo nuestro grupo de investigación.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se siguió la metodología reportada previamente por Linares *et al.* [6]. Se prepararon soluciones 8, 12 y 16 M en NaOH (Labqg reagents). Estas soluciones contenían los aniones cromato y bromuro. ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de Golf Chemical CO Reagent A.C.S y NaBr de Riedel- de Haën) mezclados en una relación en peso (NaBr/ [NaBr +  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ]) igual a 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 de manera tal que la cantidad total en gramos se mantuviese en 1,5 g (Tabla 2). Posteriormente, un gramo de la zeolita X ( $8,458 \times 10^{-5}$  mol) fue impregnada con 10 mL de la solución básica previamente preparada en un reactor de Teflón. Éste se colocó en estufa a 80 °C por 40 horas sin agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, los cristales fueron lavados con abundante agua destilada hasta un pH cercano a 7, y secados a

80°C por 18 horas.

Es de destacar que la escogencia de la concentración de la base, se realizó tomando en cuenta investigaciones previas realizada con los aniones cromato [5] y bromuro [7] en donde se observó que a una concentración 3M en NaOH no había transformación del material de partida.

A fin de identificar las muestras, se usó la siguiente nomenclatura para la identificación de las muestras:  $(Br^-/CrO_4^{2-})_x \cdot Y Br^-$  : donde x, representa la concentración molar de NaOH; Y, representa el porcentaje en peso de Br como NaBr. Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas

analíticas tales como: espectroscopia de infrarrojo (IR-TF) y difracción de rayos X (DRX); finalmente se caracterizaron cualitativamente en base al color final de los sólidos obtenidos. La presencia de grupos funcionales fue determinada por IR-TF, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Pelkin Elmer 283. Las muestras se corrieron entre 4000 y 400  $cm^{-1}$ . Las muestras fueron preparadas en KBr. Los estudios de DRX fueron realizados en un difractómetro SIEMENS D500S, operado bajo las siguientes condiciones: radiación de cobre  $CuK(\alpha)$  1,542 Å a un intervalo de trabajo entre 5° y 80° (2θ).

**Tabla 2.** Proporciones en peso y en mol de NaBr ó  $K_2CrO_4$  usadas en la síntesis de cromato-cancrinita ó bromosodalita

$K_2CrO_4$ (g)	NaBr (g)	NaBr/( $K_2CrO_4 + NaBr$ )	$K_2CrO_4$ Mol	NaBr Mol	$K_2CrO_4$ molaridad (mol/L)	NaBr molaridad (mol/L)
1,500	0,000	0,00	0,0077	0,0000	0,7724	0,0000
1,125	0,375	0,25	0,0057	0,0036	0,5793	0,3645
0,750	0,750	0,50	0,0038	0,0073	0,3862	0,7289
0,375	1,125	0,75	0,0019	0,0109	0,1931	1,093
0,000	1,500	1,00	0,0000	0,0145	0,0000	1,4578

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 Análisis por IR-FT.

La zeolita X de partida y los sólidos obtenidos, en especial las cancrinitas y sodalitas sintetizadas, tienen en común tres grupos de bandas bien definidas y de gran intensidad, correspondiente a agua, grupos hidroxilos y vibración simétrica T-O-T. En el estudio de pares aniónicos es importante tanto la concentración de los aniones involucrados como la concentración de la base empleada. Los aniones actúan como “plantillas o moldes” donde los polímeros de Si y Al se van ajustando. La bibliografía establece que la formación de un sólido particular depende tanto de la carga del anión como de su simetría [2]. La basicidad del medio también es importante, pues esta disgrega la materia prima fuente de Si y Al, y mantiene la formación polimérica de ambos cationes en solución [8].

Observando detenidamente los espectros a 8, 12 y 16M, (Fig. 1-3) encontramos que la transformación de la zeolita X es independiente de la basicidad empleada. En este caso, la alcalinidad del medio es lo suficientemente alta para asegurar la formación de los productos esperados. Por lo tanto, la

discusión será basada de manera general y comprenderán los espectros de estas figuras.

En las figuras antes señaladas se evidencia que a una composición de 100% bromuro, el material de partida (zeolita X) es totalmente transformado a bromosodalita para todas las condiciones básicas estudiadas. Esta conclusión se fundamenta en la desaparición de la banda a 560  $cm^{-1}$ , correspondiente a la zeolita X la cual esta ausente en la zeolita tipo sodalita. Flanigen *et al.* [9], señalan esta observación como la diferencia fundamental entre los espectros infrarrojos de estos sólidos, así como la forma y complejidad de las bandas comprendidas entre 400-500  $cm^{-1}$ , como el estiramiento simétrico del enlace T-O-T en la región entre 800-650  $cm^{-1}$  observada en el grupo de las sodalitas. El  $Br^-$ , al ser un anión monovalente conduce a la formación de la sodalita, tal como lo establece la bibliografía [2].

En los espectros donde únicamente existe cromato en el medio de reacción se obtiene la estructura de la cancrinita; la desaparición de las bandas de la zeolita X (750, 666, 560 y 462  $cm^{-1}$ ) [9] y la aparición de nuevas bandas características de la estructura de la cancrinita fijadas a las vibraciones

simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T en la misma región (687, 630 y 559  $\text{cm}^{-1}$ ) [10], indican claramente la formación de la cromato-cancrinita. El color amarillo encontrado en los sólidos, y sobre todo unas pequeñas bandas ubicadas a 889 y 909  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia del cromato en la cancrinita sintetizada. El cromato al ser un anión divalente conduce a la formación de cancrinita [2]. Por lo tanto para esta combinación pura de los aniones y a las concentraciones de base empleadas, se favorece siempre la formación de los sólidos sodalita y cancrinita, según sea el caso.

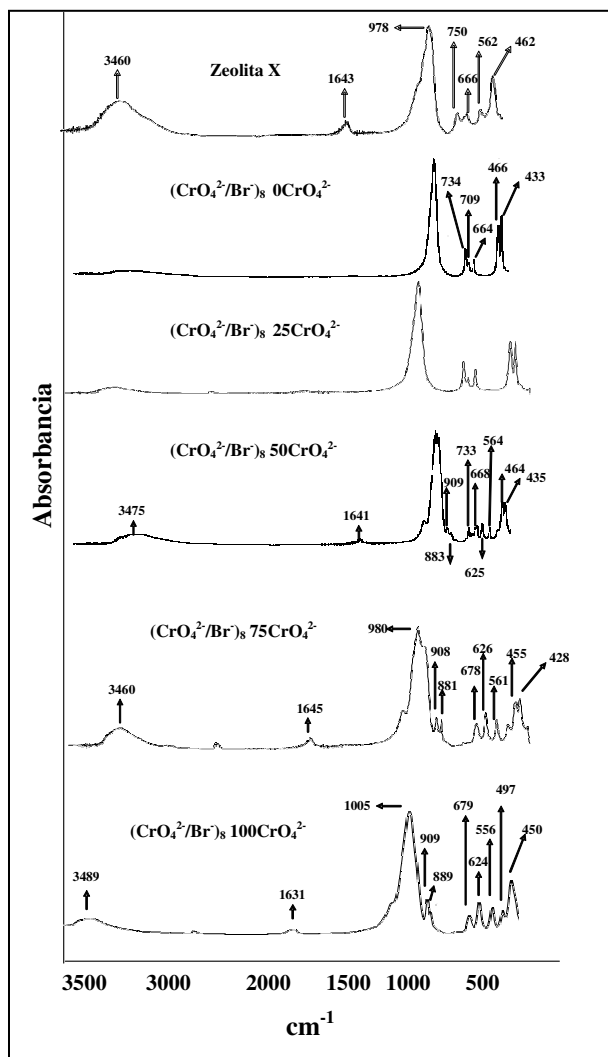


Figura 1. Espectros IR de las muestras sintetizadas a 8 M de NaOH y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

Por otra parte, cuando la síntesis se lleva a cabo utilizando composiciones variables de cromato y bromuro, y variando la concentración de la base (8, 12 y 16 M), se obtienen resultados diferentes. En

todos los casos, donde hubo una composición en peso del 25% en cromato, siempre se obtuvo la bromosodalita debido a la aparición de bandas a 735, 710, 467 y 438  $\text{cm}^{-1}$ , características de dicho sólido [11-12]. Los espectros IR de las halosodalitas son muy parecidos [12] y sólo presentan diferencias importantes en la región del infrarrojo lejano entre 50 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso particular del bromuro, la vibración Na-Br está asignada a 68  $\text{cm}^{-1}$  y la poca intensidad de la misma se debe a que estos iones no están formalmente enlazados entre sí, pero están unidos a la caja sodalítica por fuerzas electrostáticas [13]. Sin embargo, debido a las limitaciones de nuestro equipo estas bandas no pudieron ser observadas.

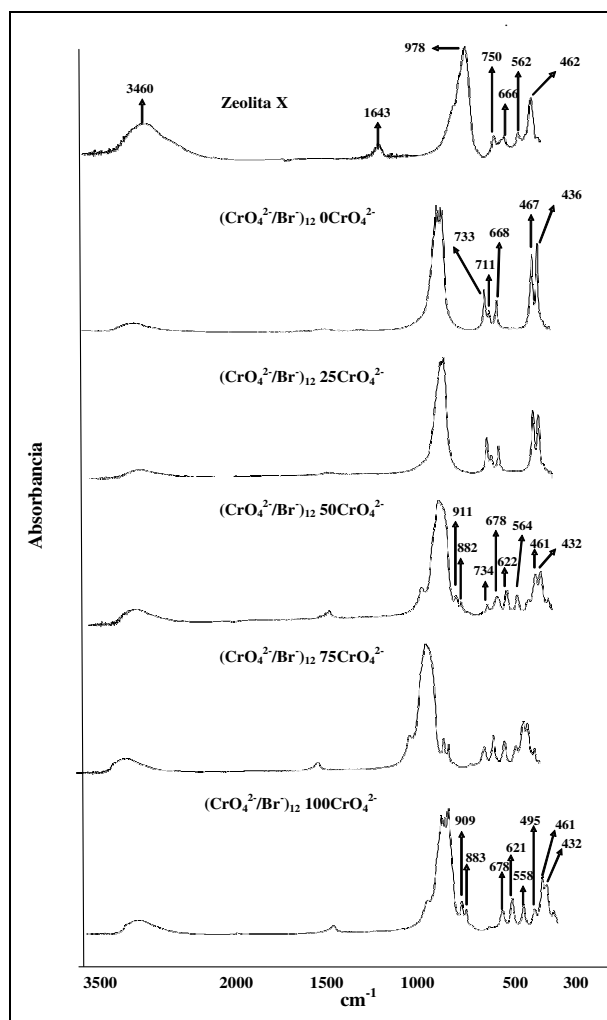
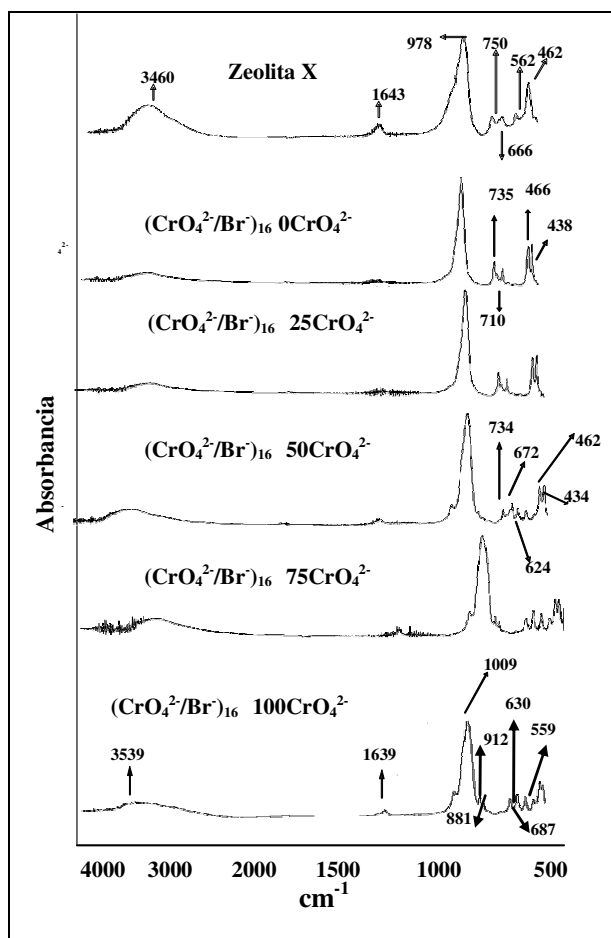


Figura 2. Espectros IR de las muestras sintetizadas a 12 M de NaOH y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

Cuando la composición en peso de cromato alcanzó el 50%, pareciera existir una mezcla de cromato-

cancrinita y bromosodalita. La presencia de bandas cercanas a  $625$  y  $564\text{ cm}^{-1}$  son adjudicadas a la cancrinita, mientras que las reflejadas entre a  $734$  y  $668\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de la sodalita. Sin embargo, se observa una mayor presencia de las bandas de la cromato-cancrinita; la técnica de DRX nos permitirá un mejor análisis de estos resultados.

Ahora bien, cuando en el sistema de reacción se incrementa la concentración de cromato a un  $75\%$  los espectros indican la formación de la cromato-cancrinita a todas las concentraciones de basicidad empleadas.



**Figura 3.** Espectros IR de las muestras sintetizadas a  $16\text{ M}$  de  $\text{NaOH}$  y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

Analizando los resultados de todos los espectros de IR obtenidos en esta síntesis, encontramos que la formación de los sólidos: cromato-cancrinita y bromosodalita depende más de la composición aniónica en el gel de reacción que de la basicidad del medio, es decir, se encontró que para una única concentración en peso de la mezcla elegida y varias

concentraciones de la base, se obtiene el mismo resultado; pero cuando la composición de la mezcla reaccionante cambia, los productos de reacción varían. A concentraciones mayores de bromuro ( $100$  y  $75\%$ ) la formación de la bromosodalita se caracteriza por ser la fase principal, a concentraciones intermedias ( $50\%$ ) una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita serán la fase predominante en la reacción, y a bajas concentraciones ( $25$  y  $0\%$ ), la cromato-cancrinita es la fase preferencialmente formada. Sin embargo es prudente mencionar que una de las características más resaltante de este par aniónico es la fuerte competencia que generan ambos aniones en solución ( $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ ), evidenciándose incluso un equilibrio cuando se emplea una composición en peso  $1:1$ .

### 3.2 Análisis por DRX.

En los difractogramas mostrados en las figuras 4-6 se puede observar que a composiciones en peso  $100\%$  bromuro puro, ocurre la formación de la bromosodalita debido a la presencia de picos característicos de tal sólido [7]. Este resultado fue el mismo para todas las concentraciones empleadas ( $8$ ,  $12$  y  $16\text{ M}$ ) ya que se observa la huella distintiva de la sodalita. Por tal razón se puede validar, sin duda alguna, los análisis obtenidos por la técnica de IR, ya que en todos los espectros y a la misma composición en el gel de reacción, se refleja definitivamente la transformación de la zeolita X a bromosodalita.

En los espectros IR donde sólo se emplea cromato puro en la síntesis, se observa la formación de la cancrinita para todas las concentraciones de base empleada ( $8$ ,  $12$  y  $16\text{ M}$ ). Estos resultados fueron completamente corroborados a través de los análisis de DRX señalados en las figuras antes mencionadas; además, en cada espectro se logra distinguir la diferencia entre el patrón de la cancrinita con respecto al de la sodalita.

Para el caso donde se usó un  $50\%$  p/p de cromato de potasio y para todas las concentraciones de  $\text{NaOH}$  empleadas, se observó a través de los espectros de infrarrojos, analizados anteriormente, la existencia de una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita, ya que se observan bandas características para ambos sólidos tal como se refleja en las figuras 1-3. Estos resultados se lograron confirmar con el análisis DRX realizado a

estos sólidos, observando igualmente la aparición de picos particulares de ambas zeolitas. En los espectros de las figuras 4-6 se logran identificar dichos picos. Cualitativamente se puede observar claramente en los difractogramas correspondientes a los sólidos con 50% de cromato, que hay una mayor cantidad de picos correspondiente a la cromato-cancrinita, lo que podría ser indicativo de que el anión cromato tendría un mayor poder moldeante que el anión bromuro.

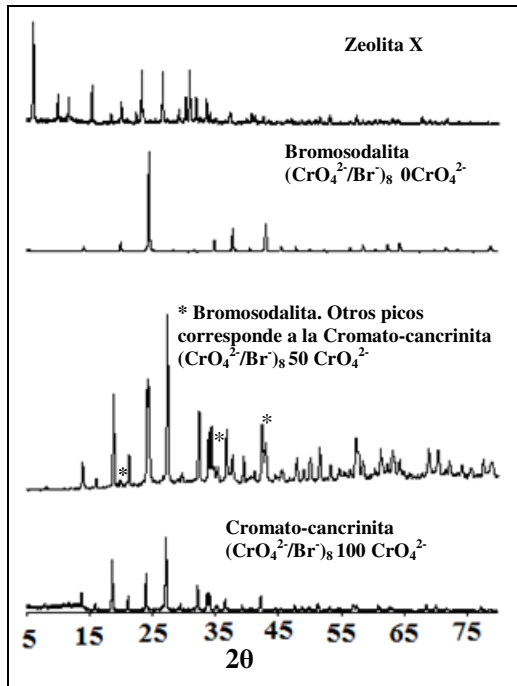


Figura 4. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 8 M de NaOH y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

Por otra parte, es interesante comparar los resultados obtenidos en esta investigación con la realizada con el par aniónico  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  [5], debido a que se podría deducir que el anión cloruro tiene un mayor poder moldeante hacia la formación de la sodalita, ya que al utilizar un 25% en peso del cloruro en el gel de reacción se forma clorosodalita conjuntamente con la cromato-cancrinita, resultado no obtenido en la presente investigación.

### 3.3 Análisis cualitativo por color de los productos.

Otro factor importante que nos puede ayudar a indagar acerca de la formación de la cancrinita y sodalita, es el color de los sólidos que se obtienen después de la síntesis. En la Tabla 3 se puede

resumir la formación de aluminosilicatos en función de las composiciones en peso, de la concentración en NaOH y de las características físicas del producto final.

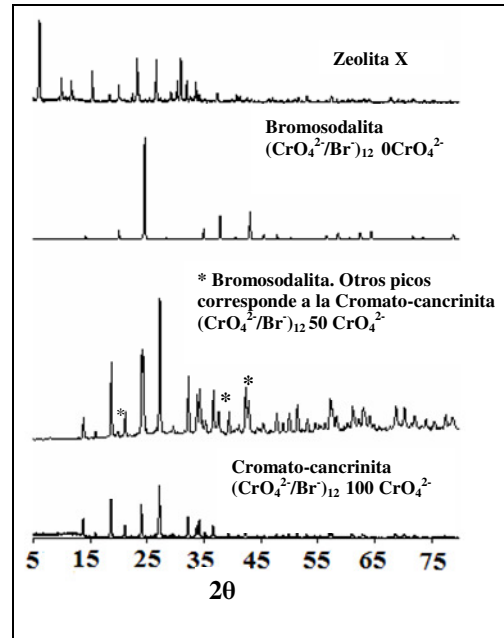


Figura 5. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 12 M de NaOH y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

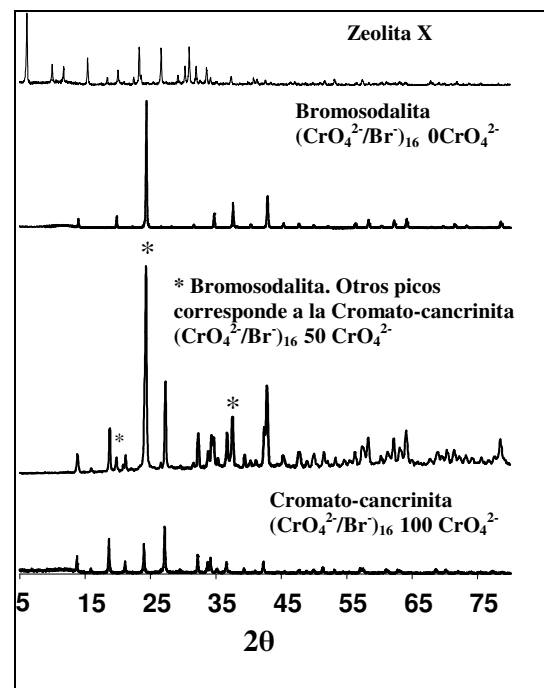


Figura 6. Difractogramas de las muestras sintetizadas con una solución 12 M de NaOH y diferentes concentraciones  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$ .

Con los sólidos obtenidos de cada mezcla y sin ninguna caracterización previa de los mismos, se puede indagar acerca de la formación de la cancrinita y sodalita a través de la coloración de los productos obtenidos cuando en el gel de reacción se tiene una mezcla de los pares aniónicos empleados en esta síntesis. Así, cuando se obtiene una coloración entre amarillo intenso y amarillo (producto del ion cromato ocluido), se puede señalar que ocurrió la formación de la cromato-cancrinita, mientras que cuando el color del sólido refleja un amarillo pálido se forma una mezcla de cromato-cancrinita y bromosodalita (esta última es de color blanco o marfil) y cuando se observa una coloración marfil o beige se puede inducir que se formó la bromosodalita. Es importante señalar que esto es sólo una prueba cualitativa, y la veracidad de las fases determinadas está centrada en los espectros de IR o DRX obtenido.

**Tabla 3.** Formación de la cancrinita y sodalita en función de las composiciones en peso de las sales empleadas ( $K_2CrO_4$  y NaBr), la concentración de NaOH y el color.

% $CrO_4^{2-}$	<i>Productos a las diferentes concentraciones en NaOH</i>		
	8 M	12 M	16 M
100	[CC] - A	[CC] - AI	[CC] - AI
75	[CC] - A	[CC] - A	[CC] - AI
50	[CC]/[BS]- AP	[CC]/[BS]- AP	[CC]/[BS]- AP
25	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - Be
0	[BS] - M	[BS] - M	[BS] - M

Donde: [CC]=Cromato-cancrinita; [BS]=Bromosodalita; A=Amarillo; AI=Amarillo Intenso; AP=Amarillo Pálido; M=Marfil; Be=Beige.

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que se obtuvo bromosodalita a 100 y 75% en  $Br^-$  y a todas las concentraciones de base empleadas; a 50%  $Br^-$ , se obtuvo una mezcla entre cromato-cancrinita y bromosodalita; al utilizar 25 y 0%  $Br^-$  se evidencia sólo cromato-cancrinita. Estos resultados infieren que los productos obtenidos utilizando este par aniónico en particular (bromosodalita o cromato-cancrinita) depende de las composiciones en peso de cada anión en el gel de reacción y no del medio básico de la reacción, ya que los resultados obtenidos fueron independientes de las concentraciones de base empleadas.

## 5. AGRADECIMENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al FONACIT, por el financiamiento otorgado bajo el proyecto: F-2001000774 y al CDCH de la Universidad de Carabobo por el financiamiento.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Barrer R M, Cole J F, Villiger H J. Chem Soc (A). 1970; 1523-1531.
- [2]. Weller M T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000; 4227-4240.
- [3]. Hermeler G, Buhl J-Ch, Hoffmann W. Catal Today. 1991; 8 (4): 415-426.
- [4]. Pettine M, Campanella L, Millero, F. Environ Sci Technol. 2002; 46 (5): 901-907.
- [5]. Ocanto F, Linares C F, Urbina de Navarro C, Álvarez R, Moy B, Brikgi M. Journal of Materials Science. 2008; 43 (1): 190-196.
- [6]. Linares C F, Madriz S, Goldwasser M R, Urbina de Navarro C. Stud. Surf. Sci. Cat. 2001; 135: 331-339
- [7]. Ocanto F, Acosta N, Linares CF, Urbina de Navarro C. Rev. LatinAm. Met. Mat. 2007; 27 (2): 106-113.
- [8]. CS Cundy CS, Cox PA. Micropor Mesopor Mat. 2005; 82 (1): 1-78.
- [9]. Flanigen EM, Khatami H, Syzmansky H. Adv Chem Ser: Mol Sieve zeolites. 1971; 101: 201-229.
- [10]. Buhl J-C, Stief F, Fechtelkord M, Gesing TM, Taphorn W, Taake C. J Alloy Compd. 2000; 305 (1-2): 93-102.
- [11]. Armstrong JA, Dann SE. Micropor Mesopor Mat. 2000; 41(1-3): 89-97.
- [12]. Stein A, Ozin G A, Macdonald P M, Stucky G D, Jelinek R. J Am Chem Soc. 1992; 114 (13): 5171-5186.
- [13]. Miller MF, Bradley EB, Todd LT, Infrared. 1985; 25 (3): 531-541.