

ROSARIO AIELLO*, CARMINE COLELLA*

LA SINTESI DELLE ZEOLITI

RIASSUNTO. — Gli Autori affrontano l'argomento della sintesi delle zeoliti in ambiente idrotermale, analizzando il ruolo che ogni singolo fattore chimico-fisico gioca sulla cristallizzazione di tali fasi, con lo scopo di fornire indicazioni sui loro meccanismi di formazione, sia in condizioni di laboratorio, sia, quando possibile, in natura.

Viene a tal uopo approfondita l'influenza della composizione chimica del sistema iniziale e della temperatura e della pressione del trattamento sul processo di zeolitizzazione, discutendo inoltre sull'azione svolta da altri fattori, di specifica rilevanza nella sintesi delle zeoliti, quali: modalità di agitazione del sistema e tempo di reazione.

ABSTRACT. — The roles played by physico-chemical factors in the synthesis of zeolites under hydrothermal conditions have been investigated in order to determine their relative effects on the production of zeolite in hydrothermal experiments, and, where possible, in nature.

The influence of chemical composition of the initial system, and of temperature and pressure are dealt with in detail. The effect of other factors relevant to zeolitic synthesis, such as the manner of agitation and reaction time are also discussed.

La sintesi delle zeoliti, i cui primi tentativi risalgono alla seconda metà dell'800, è stata inizialmente affrontata con lo scopo di dare un'interpretazione della genesi dei relativi termini naturali. L'indagine su base sistematica è stata iniziata circa un secolo dopo, intorno agli anni '40, quando la scoperta delle molteplici applicazioni delle zeoliti in vasti settori della tecnologia ha stimolato l'interesse di un numero crescente di studiosi. Le prime ricerche in tal senso sono state intraprese da R.M. Barrer e dalla sua Scuola e sono proseguite, segnatamente a partire dal decennio successivo, in numerosi laboratori di università e industrie di tutto il mondo.

Per avere un'idea dell'interesse suscitato attualmente da tali tipi di ricerche, basterà considerare gli oltre 50 lavori sulla sintesi delle zeoliti, che ogni anno vengono pubblicati su riviste scientifiche di diffusione internazionale (1), in confronto ai soli 156 pubblicati sulla sintesi dei silicati fino al 1937 (2).

Le attuali ricerche sull'argomento, peraltro, oltre ad essere condotte al fine di ottenere termini sintetici esistenti o meno in natura, dotati di rilevanti proprietà

* Istituto di Chimica Applicata - Facoltà di Ingegneria dell'Università di Napoli.

applicative, hanno anche lo scopo di approfondire il complesso dei fattori e delle condizioni chimico-fisiche che influenzano il processo di zeolitizzazione. Il chiarimento dei meccanismi di reazione nelle sintesi di laboratorio consente così di realizzare una coincidenza di interessi fra studiosi di diversa origine, perchè, se da un lato fornisce preziose informazioni agli studiosi di chimica dei silicati, costituisce nel contempo la base per l'approfondimento, da parte dei mineralogisti, dei complessi fenomeni che presiedono alla genesi delle zeoliti in natura.

Scopo del presente lavoro è pertanto quello di fornire, dopo un breve accenno alle zeoliti sintetiche e ai metodi per ottenerle, un panorama delle attuali conoscenze sulla sintesi delle zeoliti in ambiente idrotermale, traendone, quando possibile, indicazioni sulle presumibili condizioni di formazione delle zeoliti naturali, o un'interpretazione delle cause della mancata cristallizzazione in natura di alcuni termini ottenuti per sintesi.

1. Le zeoliti sintetiche

Sono note a tutt'oggi un centinaio di zeoliti sintetiche, in gran parte equivalenti o varianti dei circa trenta termini esistenti in natura.

Limitatamente alle strutture già risolte e sulla base delle unità strutturali secondarie (SBU) (fig. 1), di cui esse si possono ritenere costituite (3), è stato proposto di suddividere le zeoliti in 7 gruppi (4) e 28 tipi strutturali (1) (vedi tab. 1).

La tab. 2 riporta, in particolare, per i vari gruppi, esempi di zeoliti sintetiche riferibili a termini naturali, con l'indicazione del tipo strutturale, di alcuni sistemi cationici in cui sono state ottenute e dei cationi più frequentemente rinvenuti negli omologhi naturali. I termini riportati in tabella sono spesso da considerarsi delle varianti chimiche dei corrispondenti minerali, come si può facilmente rilevare dal confronto delle rispettive popolazioni cationiche. Essi costituiscono però, nella gran parte dei casi, come deducibile dalla sostanziale identità degli spettri di diffrazione dei raggi X, degli equivalenti strutturali degli omologhi-naturali. Fanno eccezione le specie denominate P ed F, che pur essendo riferibili alla gismondina (22) e all'edingtonite (23), rispettivamente, ne rappresentano delle varianti strutturali.

Nella tab. 3 vengono invece presentati alcuni termini puramente sintetici, con la specificazione degli ambienti cationici in cui sono stati sintetizzati. Tra le

(1) Tale proposta di suddivisione, fatta da Barrer nel corso della 3ª Conferenza Internazionale sui Setacci Molecolari, tenutasi a Zurigo nel 1973, è basata sui diversi tipi di impalcature riscontrate nelle strutture zeolitiche note e prevede, tra l'altro, che l'introduzione di nuovi tipi strutturali sia subordinata alla definitiva risoluzione della struttura dei corrispondenti termini sintetici. In accordo con tale prescrizione, ai 28 tipi riportati in tab. 1 dovrebbero essere ora aggiunti almeno i tipi *mazzite* e *levynite*. Al primo appartarrebbe, oltre alla zeolite naturale di recente scoperta (5, 6), il termine sintetico Ω (7, 8), già noto in precedenza; al secondo la zeolite omonima, la cui struttura, proposta alcuni anni fa (9), è stata di recente confermata (10).

TABELLA 1

Classificazione dei tipi strutturali zeolitici*

Gruppo strutturale		Tipo strutturale	Gruppo strutturale		Tipo strutturale
N°	SBU		N°	SBU	
1	S4R	Analcime Phillipsite Gismondina Paulingite Laumontite Yugawaralite	4	D6R	Gmelinite <u>ZK-5</u> <u>L</u>
2	S6R	Erionite Offretite Sodalite Cancrinite <u>Losod</u>	5	4-1	Natrolite Thomsonite Edingtonite
3	D4R	<u>A</u>	6	5-1	Mordenite Dachiardite Ferrierite Epistilbite Bikitaite
4	D6R	Faujasite Chabazite	7	4-4-1	Heulandite Stilbite Brewsterite

* Sottolineati i tipi strutturali ai quali non sono riferibili termini naturali.

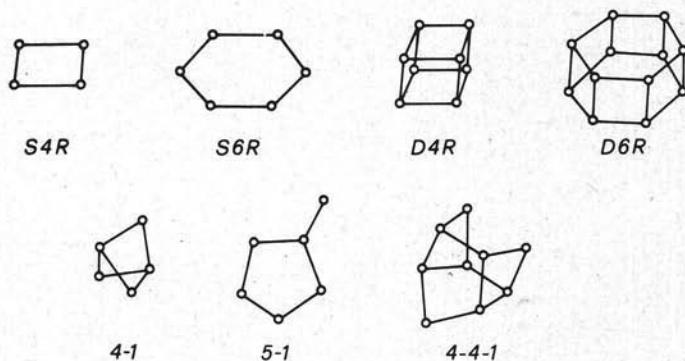


Fig. 1. — Unità strutturali secondarie di cui si possono ritenere costituite le strutture zeolitiche (3).

zeoliti di questa tabella, quattro (A ⁽²⁾, L, Losod e ZK-5) si identificano con i relativi tipi strutturali (tab. 1), mentre due (Li-A e Rho) sono riportate quali esempi del gruppo di zeoliti sintetiche, delle quali è stata proposta, ma non confermata, la struttura (27, 20).

(2) Sono state sintetizzate delle varianti chimiche della zeolite A in ambienti cationici contenenti, oltre che Na⁺, lo ione tetrametilammonio (TMA). Tali varianti, pur essendo strutturalmente identiche alla A, vengono designate con simboli diversi: N-A (24), ZK-4 (25), α (26).

TABELLA 2
Isotipi sintetici di zeoliti naturali

Zeolite sintetica		Esempi di sistemi cationici di sintesi	Zeolite naturale e/o tipo strutturale	Cationi più frequenti nel termine naturale
Simbolo	Rif.			
M	11	K, Ba, Ca, Rb, Li; sistemi bicationici contenenti K o Ba	Phillipsite	K>Na, Ca; nell'harmotomo: Ba>>K, Na
P	12	Na; sistemi bicationici contenenti Na	Gismondina	Ca>>K
Q	13	Sr	Yugawaralite	Ca
O	7	Na+K+TMA	Offretite	Mg, Ca>K
X	14	Na; sistemi bicationici contenenti Na	Faujasite	Na, Ca, Mg>K
G	11	K, Ba, Sr; sistemi bicationici contenenti K	Chabazite	Ca>Na>K; nell'herschelite: Na>K, Ca
E	15	Ba+Li	Edingtonite	Ba
F	11	K, Rb, Cs, Tl; sistemi bicationici contenenti K o Ba		
D	16	Na, Ca, Sr, Li	Mordenite	Na, Ca>K
R	13	Sr, Ca	Heulandite	Ca>>Na

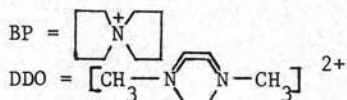
TMA = tetrametilammonio.

L'esame della tab. 3 mette in luce che per la sintesi di determinate zeoliti è spesso indispensabile la presenza, nel sistema di partenza, di cationi organici particolarmente complessi, il che rende, per evidenti ragioni, estremamente improbabile il rinvenimento di analoghi naturali dei termini sintetizzati. L'impiego di tali cationi è tutt'altro che eccezionale. La possibilità di esistenza di strutture (28-33) diverse da quelle riscontrate nei termini naturali finora noti, incoraggia infatti ad utilizzare sistemi cationici sempre più innaturali. L'utilizzazione di cationi organici, eventualmente in associazione con quelli di metalli alcalini o alcalino-terrosi, è del resto ampiamente giustificata quando si consideri che i grossi cationi, a causa della loro bassa densità di carica, tendono a far crescere zeoliti ad alto rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, piuttosto resistenti agli acidi e caratterizzate in genere, per il limitato numero di cationi presenti nella struttura, da elevate disponibilità di volume interno.

TABELLA 3

Zeoliti sintetiche senza equivalenti naturali

Zeolite sintetica		Esempi di sistemi cationici di sintesi
Simbolo	Rif.	
A	17	Na; sistemi bicationici contenenti Na
Li-A	18	Li; sistemi bicationici contenenti Li
L	14	K, Ba; sistemi bicationici contenenti K o Ba
Losod	19	Na+BP
Rho	20	Na+Cs
ZK-5	21	Na+DDO

**2. La sintesi idrotermale**

È noto che sistemi silico-alluminatici amorfi tendono ad evolvere, in ambiente alcalino ed in condizioni idrotermali, verso fasi tectosilicatiche, in particolare di tipo zeolitico.

Nelle sintesi di laboratorio le esperienze vengono realizzate ponendo a reagire, alla temperatura programmata e sotto costante agitazione, quantità pesate dei vari reagenti in contenitori a perfetta tenuta, conseguendo così condizioni di pressione autigeniche. Quali reagenti vengono comunemente impiegati: soluzioni alcaline di silicati e alluminati, che all'atto della miscelazione danno luogo alla formazione di un gelo; sospensioni di silice colloidale ed idrossido di alluminio amorfo in soluzioni alcaline; miscele solido-liquide, in cui il solido è un composto amorfo ottenuto artificialmente o, in alternativa, un minerale delle argille (tal quale o preventivamente calcinato) o un vetro ⁽³⁾ (naturale o sintetico) opportunamente macinati, e il liquido è di norma una soluzione alcalina.

⁽³⁾ I sistemi di reazione che presentano maggiori analogie con quelli naturali e che quindi meglio si prestano a fornire indicazioni sulla genesi delle zeoliti, sono indubbiamente quelli costituiti da miscele vetro-soluzione alcalina, dato che il vetro costituisce in natura il precursore della maggior parte delle zeoliti, in particolare di quelle sedimentarie (34).

È stato comunque osservato sperimentalmente che, qualunque sia il materiale di partenza, lo stadio intermedio del processo di zeolitizzazione è rappresentato dalla formazione di un gelo silico-alluminatico, che precede la nucleazione e la cristallizzazione della zeolite. La sua esistenza è stata, ad esempio, messa in evidenza sia nelle sintesi da argille (35) o da vetro (36), sia recentemente in natura (37). Il compito del gelo, qualunque sia la sua genesi, non è stato del tutto chiarito: esistono infatti prove che suffragano un meccanismo di formazione della zeolite per diretta evoluzione del gelo (14, 38) e prove a favore di una crescita in fase liquida della specie neoformata (39-41), nel qual caso il ruolo del gelo sarebbe quello di nutrire progressivamente la soluzione di ioni silicato ed alluminato, man mano che procede la cristallizzazione.

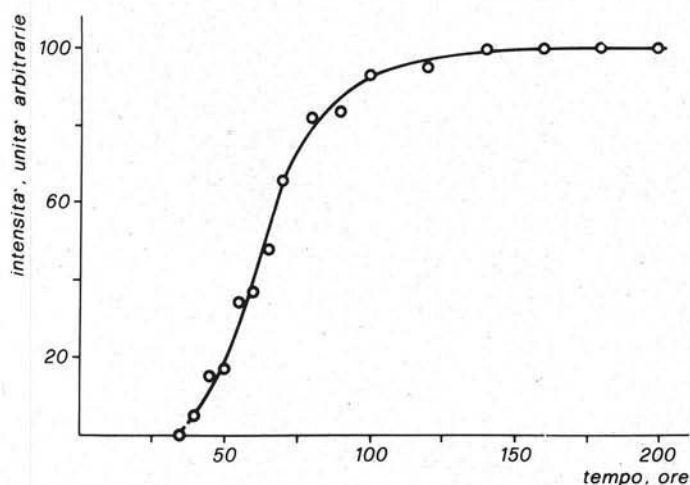


Fig. 2. — Tipico andamento del processo di cristallizzazione di una zeolite. (In particolare la curva si riferisce alla sintesi di faujasite da pomici riolitiche (42). Condizioni di trattamento: alcalinità della soluzione iniziale di contatto = 17 % NaOH; S/L = 1/25; temperatura = 60° C).

L'andamento del processo di cristallizzazione di una zeolite durante una sintesi idrotermale può essere seguito attraverso varie tecniche diagnostiche: microscopia, diffrazione dei raggi X, adsorbimento selettivo di specie gassose. Nella fig. 2 viene riportata una tipica curva di cristallizzazione di un termine sintetico, dalla quale si rileva l'esistenza di un intervallo di tempo, precedente l'inizio del fenomeno di cristallizzazione e denominato *tempo di induzione*, necessario alla formazione dei nuclei ed al loro successivo accrescimento fino a dimensioni critiche. Nella sintesi di zeoliti a partire da vetro, in tale intervallo di tempo confluisce evidentemente anche quello occorrente per la dissoluzione iniziale.

Sulla base dell'andamento delle curve di cui alla fig. 2, è stato possibile stabilire che la velocità di formazione di una zeolite è proporzionale alla quantità di

fase cristallina già presente nel sistema, il che corrisponde ad una cinetica del primo ordine (39).

3. Fattori che influenzano la sintesi delle zeoliti

È noto che, fissata la *composizione chimica del sistema iniziale*, i fattori che influenzano il decorso di una reazione chimica sono in generale la *temperatura* e la *pressione*. Quanto detto è sostanzialmente valido nel caso della sintesi idro-termale delle zeoliti, anche se, trattandosi di sistemi solido-liquido, l'incidenza della pressione potrà essere significativa solo per valori molto elevati di tale grandezza (migliaia di atmosfere) o in condizioni di temperatura ipercritiche.

A causa del fatto che i processi di cristallizzazione delle zeoliti avvengono in genere in condizioni di sovrassaturazione e quindi di metastabilità (14), acquistano peraltro valore certi fattori che normalmente non dovrebbero influire sull'andamento di una reazione. Esempi di tali fattori sono rappresentati dalla *natura dei reagenti* (4), dal *tempo di reazione* e dalle *modalità di agitazione*.

Nei paragrafi che seguono si discuterà dettagliatamente sul ruolo che ciascuno dei fattori principali o accessori gioca nell'indirizzare il sistema verso la neoformazione di una determinata fase cristallina.

3.1 *Composizione chimica del sistema iniziale*

È senz'altro la variabile che presenta maggiore complessità, essendo funzione dei tenori dei vari componenti chimici che costituiscono il sistema. Nell'ipotesi esemplificativa di un sistema omocationico, per poter valutare l'influenza di questo fattore sulla sintesi delle zeoliti, debbono esser prese in considerazione, di volta in volta, le variazioni dei tre rapporti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_{2/z}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_{2/z}\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (dove Me simbolizza un metallo, in genere alcalino o alcalino-terroso, di valenza z).

Nel caso però di sistemi, in cui il materiale silico-alluminatico di partenza è rappresentato da un solido (ad es.: vetro), essendovi una netta separazione iniziale del sistema in due fasi (liquida e solida), si preferisce ricorrere a parametri diversi, nel complesso equivalenti a quelli sopra indicati, ma che consentono una descrizione più reale dell'intero fenomeno di zeolitizzazione.

Un sistema omocationico, ad esempio, risulta univocamente determinato, quando, oltre alla natura del catione, siano fissati:

- a) la composizione del solido di partenza;
- b) l'alcalinità (5) della soluzione di contatto;

(4) Nel caso che il sistema iniziale sia costituito da una miscela solido-liquido (ad es.: vetro-sol. alcalina), questo fattore si identifica evidentemente con la *natura del solido*.

(5) Nella massima parte delle sintesi la soluzione alcalina di contatto viene realizzata tramite l'impiego di idrossidi. Il valore della alcalinità sarà conseguentemente equivalente alla concentrazione cationica.

c) il rapporto fra il peso del solido e quello dell'acqua contenuta nella soluzione di contatto (denominato rapporto solido-liquido).

In sistemi policationici o contenenti sali aventi il catione a comune con l'idrossido impiegato, si dovranno anche prendere in considerazione, rispettivamente, gli $n-1$ rapporti indipendenti fra gli n cationi o la concentrazione totale del catione.

In accordo con quanto detto ed in considerazione del maggiore interesse presentato dai sistemi nei quali il materiale silico-alluminatico di partenza sia rappresentato da vetro o argilla, nei successivi sottoparagrafi si valuterà, di volta in volta, l'influenza che ciascuno dei sottofattori ora descritti esercita sulla cristallizzazione delle zeoliti.

3.1.1 *Composizione e natura del solido di partenza*

Esiste un rapporto di dipendenza fra composizione del solido di partenza e tipo di zeolite di neoformazione. A causa, infatti, della maggiore solubilità della silice rispetto all'allumina in soluzioni alcaline, i prodotti che si ottengono a seguito di un dato trattamento idrotermale recano un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in genere ⁽⁶⁾ più basso di quello del solido impiegato. Ne consegue che mentre i solidi caratterizzati da alta acidità possono dar luogo ad una gamma di prodotti a rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variabile in un ampio intervallo, quelli a più basso tenore di silice presentano una più limitata versatilità di impiego.

È, d'altra parte, noto che le zeoliti tendono a presentare un rapporto silice/allumina variabile entro limiti piuttosto ristretti, quando tale rapporto non assume addirittura un valore definito e costante. È evidente, di conseguenza, che condizione preliminare alla loro formazione sia la scelta di un materiale di partenza a contenuto di silice maggiore di quello del prodotto che si vuole ottenere.

* * *

Come già accennato, anche la natura del solido di partenza gioca un ruolo non secondario sulla neoformazione dei termini zeolitici. Così materiali di identica composizione chimica, ma di diversa costituzione fisica, possono non di rado promuovere la formazione di prodotti completamente differenti.

Nella fig. 3 vengono ad esempio riportati, sotto forma di campi di cristallizzazione ⁽⁷⁾, i prodotti che si ottengono, alla temperatura di 80° C, per reazione della caolinite preventivamente calcinata (a) e del minerale tal quale (b) con soluzioni di idrossidi di bario e di litio, in esperimenti della durata di 7 giorni, nei quali viene mantenuto costante ed uguale a 25 il rapporto in peso $\text{H}_2\text{O}/(2\text{SiO}_2 +$

⁽⁶⁾ Esistono eccezioni a tale regola, dipendenti dalle specifiche condizioni di sintesi. Ad esempio, partendo da un vetro sintetico a rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, si sono ottenuti prodotti che, in accordo con la regola di Loewenstein (43), recavano valori di tale rapporto mai inferiori a 2 (44).

⁽⁷⁾ Si noti che, in conseguenza del fatto che le zeoliti vengono sintetizzate in condizioni di non-equilibrio, i domini di cristallizzazione non si identificano con quelli di stabilità termodinamica delle varie fasi.

+Al₂O₃) (15). Per i simboli riportati in figura, riferirsi alle tabb. 2 e 3, tenendo presente che A sta per Li-A e C rappresenta un analogo sintetico della *cymrite*.

È evidente in questo caso che la diversa struttura del solido iniziale, e quindi la diversa reattività nei confronti della soluzione alcalina, gioca un ruolo determinante nell'indirizzare il sistema verso la formazione dell'uno o dell'altro termine sintetico.

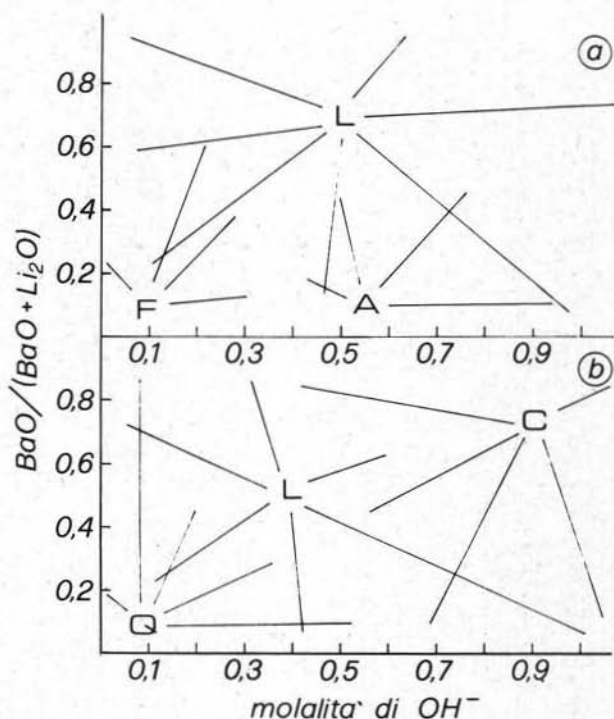


Fig. 3. — Campi di cristallizzazione dei prodotti ottenuti a seguito di trattamento idrotermale di metakaolinite (a) e kaolinite (b) con soluzioni di Ba(OH)₂ e LiOH. Condizioni di trattamento: rapporto in peso H₂O/(2SiO₂+Al₂O₃) = 25; temperatura = 80° C; tempo: 7 giorni; C = cymrite; A = Li-A; per gli altri simboli cfr. tabb. 2 e 3. (Campi costruiti in base a dati desunti dal rif. 15; per ragioni di omogeneità i simboli G, L e P* del lavoro originario sono stati sostituiti con L e C).

In alcuni casi la natura del solido di partenza influisce unicamente sulla cinetica di formazione dello stesso termine zeolitico, come ad esempio rilevato nella sintesi di zeoliti tipo faujasite, a partire da pomici od ossidiane riolitiche (45). La diversa reattività riscontrata in questo caso è attribuibile alla diversa superficie specifica delle polveri ottenute per macinazione dei due vetri (45) o, come hanno messo in luce più recenti ricerche (46), al diverso stato di idratazione degli stessi.

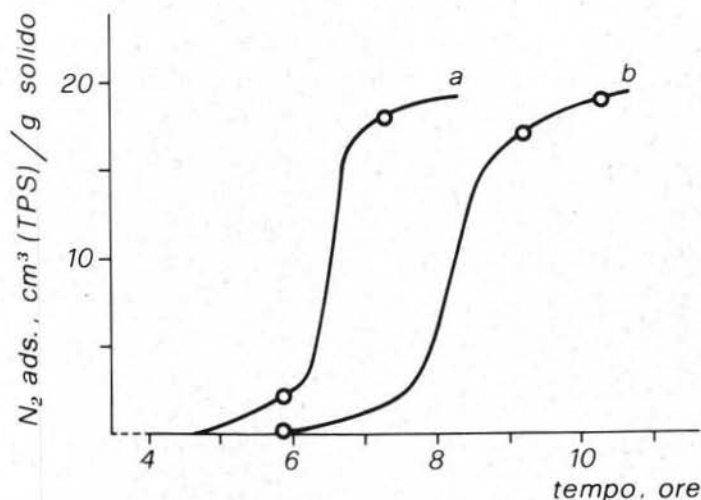


Fig. 4. — Curve di cristallizzazione della mordenite per trattamento idrotermale, alla temperatura di 300° C, di un solido amorfo artificiale di composizione: $1,4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,9 \text{ SiO}_2$ con soluzioni di NaOH a pH pari a 12,85 (a) e 12,5 (b) (47, ridisegnato).

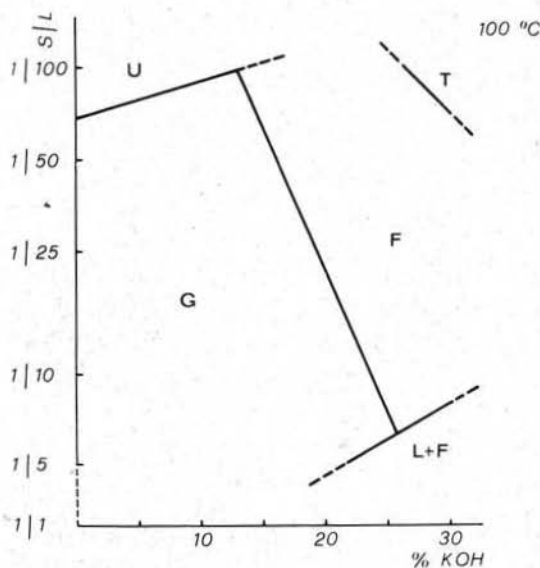


Fig. 5. — Campo di cristallizzazione dei prodotti ottenuti per trattamento idrotermale (tempo: 7 giorni) di pomici riolitici con soluzione di KOH (48). T = termine della classe dei granati; U = zona in cui non si registra cristallizzazione; per gli altri simboli cfr. tabb. 2 e 3. Ordinate in scala cologaritmica.

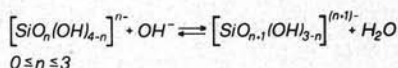
3.1.2 Alcalinità della soluzione iniziale di contatto

L'alcalinità della soluzione di contatto, che, come già accennato, nella gran parte dei sistemi di sintesi si identifica con la concentrazione di OH^- , gioca un ruolo determinante sulla neoformazione delle zeoliti.

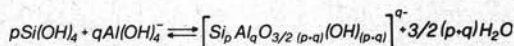
La sua influenza può esercitarsi in primo luogo a livello cinetico, come è dimostrato dall'andamento delle due curve di cristallizzazione di fig. 4, che si riferiscono alla sintesi di mordenite, per trattamento, a 300° C, di un solido amorfo artificiale con soluzioni di NaOH, a pH alternativamente eguale a 12,85 (a) e 12,5 (b) (47). È evidente in questo caso che l'alcalinità iniziale del sistema influisce in maniera sostanziale sulla velocità di dissoluzione del solido (osservare la diversa entità del tempo di induzione) e perciò sulla velocità del processo globale di sintesi.

Dove l'azione di tale parametro risulta però notevolmente specifica è nel determinare la composizione chimica della zeolite neoformata e conseguentemente, per quanto si è detto nel paragrafo precedente, anche la sua natura. Nella fig. 5, che si riferisce alla zeolitizzazione delle pomici riolitiche di Lipari (durata del trattamento: 7 giorni) (48), si può facilmente notare che le fasi neoformate (per il significato dei simboli vedi tabb. 2 e 3; T = termine della classe dei granati), a parità di rapporto solido-liquido, si diversificano a seconda dell'alcalinità e che inoltre la loro successione, al crescere di tale parametro, risulta ordinata nel senso della diminuzione del loro rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (il valore di tale rapporto è, ad esempio, nella G variabile da 4,15 a 2,3 mentre nella F è fisso e uguale a 2 (11)).

Per rendersi conto delle ragioni di una così determinante influenza, bisogna considerare che la specie OH^- partecipa in soluzione ad un numero notevolissimo di equilibri chimici ⁽⁸⁾ e che quindi la sua concentrazione nel sistema iniziale svolge un ruolo fondamentale nell'evoluzione di tali equilibri. È immediatamente evidente, ad esempio, che la concentrazione di OH^- determina il grado di ossidrilazione delle specie silicato mononucleari presenti in soluzione:



e quindi indirettamente la tendenza alla policondensazione di tali specie (49, 50), che, nel caso esemplificativo di $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($n = 0$) e di $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, unica forma mononucleare dell'alluminio nelle condizioni di reazione (51), sarà espressa dal maggiore o minore spostamento a destra dell'equilibrio:



Si comprende quindi come al crescere dell'alcalinità e al conseguente diminuire del grado medio di ossidrilazione delle specie silicato, decrescerà in soluzione il rapporto $\text{Si}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_4^-$, utile ai fini di una indefinita policondensazione e, nell'ipotesi di un meccanismo di nucleazione in fase liquida, sarà conseguentemente

⁽⁸⁾ Qui si fa l'ipotesi esemplificativa che il processo di zeolitizzazione si realizzi attraverso stati di equilibrio.

più basso il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del termine sintetizzato. Giunti al valore limite di quest'ultimo rapporto ($= 2$ (43)), l'azione dell'alcalinità appare, in casi favorevoli, addirittura decisiva nel determinare il tipo strutturale della fase neoformata. Ciò si verifica quando al variare di tale parametro si formano fasi ad identico rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, ma diverse fra di loro. Nel caso delle zeoliti sodiche tale fatto è riscontrabile nella sintesi, al variare dell'alcalinità e a parità di tutti gli altri fattori, delle zeoliti isochimiche A (cfr. tab. 3), V e sodalite basica (per questi due termini cfr. par. 3.5) (52). Bisogna a questo punto ammettere che, almeno in questo caso, l'alcalinità influenzi anche il tipo e la geometria delle unità strutturali secondarie, che potrebbero formarsi già in soluzione, e dalla cui policondensazione si originerebbe l'impalcatura della zeolite.

3.1.3 Rapporto solido-liquido

La fig. 5 pone in evidenza, in maniera analoga a quanto già visto per l'alcalinità, il ruolo che il rapporto solido-liquido svolge sulla cristallizzazione delle zeoliti. Si può infatti notare, ancora in questo caso, che a parità di tutti gli altri fattori, la variazione del presente parametro trova riflesso nella formazione di termini strutturalmente, se non chimicamente, diversi.

Una verosimile interpretazione dell'azione esercitata nel sistema in evoluzione dal rapporto solido-liquido prevede che essa si realizzi a livello di dissoluzione del solido di partenza. Se infatti si ammette che la velocità di dissoluzione del solido dipenda, nei primi stadi della reazione, unicamente dalla temperatura del trattamento e dall'alcalinità iniziale, bisognerà dedurre che il rapporto fra la concentrazione delle specie cationiche e anioniche presenti in soluzione assumerà nel tempo valori diversi e dipendenti dal rapporto solido-liquido. Si potranno così venire a determinare condizioni differenziate per la precipitazione del gelo, cosa che, qualunque sia il meccanismo di successiva evoluzione del sistema, non potrà non avere effetto sulla natura della fase di neoformazione.

3.1.4 Popolazione cationica del sistema

L'influenza determinante della popolazione cationica sulla sintesi delle zeoliti è dimostrata dal fatto che sistemi omocationici di identica composizione, che differiscano soltanto nella natura del catione, sottoposti a trattamento idrotermale nelle stesse condizioni chimico-fisiche, tendono in generale ad evolvere verso termini zeolitici diversi ⁽⁹⁾.

Nelle tabb. 2 e 3 sono riportati degli esempi di sistemi cationici che determinano la crescita di particolari termini sintetici. L'esame delle tabelle mette in luce che, eccetto poche zeoliti, ottenute a tutt'oggi solo a partire da uno specifico sistema pluricationico (vedi, ad es., le specie O, E, Losod, Rho, ZK-5), la maggior

⁽⁹⁾ Si vedano ad esempio, a questo proposito, i campi di cristallizzazione relativi alla zeolitizzazione ad 80° C delle pomici riolitiche di Lipari in ambiente cationico alternativamente sodico o potassico (53).

parte dei termini sintetizzati può essere ottenuta a partire da un notevole numero di sistemi mono- e bicationici. Fra questi ultimi termini è possibile però un'ulteriore suddivisione; appare evidente infatti che per alcuni è comunque richiesta la specifica presenza di un catione, per altri tale condizione non sembra necessaria.

Quanto or ora detto converge nell'indicare, in linea del tutto generale, una specificità del catione o del sistema cationico nei riguardi del termine di neoformazione. Non si può infatti non riconoscere che le specie A, P ed X richiedono la presenza dello ione Na^+ , così come la presenza di K^+ o Ba^{++} (notare che i due cationi hanno praticamente lo stesso raggio ionico) favorisce la formazione delle specie E, F, G ed M, e quella del tetrametilammonio (TMA) appare indispensabile per la sintesi delle specie O e Ω (vedi par. 1). Tutto ciò suggerisce l'ipotesi che il catione giochi nel sistema un ruolo determinante ai fini della nucleazione di un certo tipo strutturale, ruolo che consisterebbe o nel favorire la formazione di particolari tipi di gabbie e di unità strutturali secondarie, o nel promuoverne la successiva policondensazione (1). Così, zeoliti caratterizzate da unità strutturali piuttosto semplici (ad es. quelle ad anello di fig. 1) non richiederebbero la presenza di uno specifico catione (si veda il caso della D, della R e in parte di F, G ed M), laddove la formazione di unità più complesse, quali il D4R e il D6R (cfr. fig. 1), caratteristiche della A e della X sembra non poter prescindere dalla presenza di ioni specifici (Na^+).

Una tale visione del fenomeno, necessariamente frammentaria sia per l'incompletezza dei dati finora disponibili, sia per l'eterogeneità e la complessità della materia, non esclude d'altra parte la possibilità che almeno alcune zeoliti possano formarsi, per una complicata e non ancora chiara coincidenza di fattori, in sistemi cationici che non presentino evidenti analogie. A conferma di ciò può essere citato il caso delle zeoliti offretite e mazzite, che pur essendo con ogni probabilità geneticamente dipendenti dall' Mg^{++} , sono state ottenute per sintesi, come già detto (cfr. specie O e Ω), solo in presenza di TMA, rivelatosi specifico per la formazione di gabbie gmelinitiche (7).

Resta a questo punto da definire, anche per le evidenti implicazioni con la formazione di zeoliti in ambienti naturali, il ruolo giocato da ogni singolo catione in un sistema pluricationico. In accordo con i risultati di un'analisi sistematica dei dati, si può affermare che nella gran parte delle sintesi di laboratorio, in cui in genere il rapporto in equivalenti $\Sigma \text{ cationi}/\text{OH}^- = 1$, la presenza di cationi, che non si comportino da zeolitizzanti ⁽¹⁰⁾ nello specifico sistema, può ritenersi superflua.

⁽¹⁰⁾ Un catione si considera zeolitizzante, quando manifesta attitudine a favorire la sintesi di zeoliti. Sono fortemente zeolitizzanti, ad es., Na^+ e K^+ , scarsamente Li^+ e Ca^{++} . In un sistema in cui sono presenti più cationi, *potenzialmente* capaci di far crescere zeoliti, è in genere uno soltanto che *effettivamente* concretizza tale attitudine. Evidenze sperimentali mostrano che, fra cationi egualmente zeolitizzanti e presenti in quantità comparabili, prevale l'effetto di quello a raggio ionico maggiore (54), mentre fra cationi manifestanti diversa attitudine alla zeolitizzazione, prevale di solito il più zeolitizzante, anche se presente in concentrazioni estremamente basse (55).

In pochi casi però, come nella sintesi della zeolite E in sistemi $\text{Ba}^{++} + \text{Li}^+$ (15), si verifica che, pur attribuendo ad un singolo catione (Ba^{++}) l'effetto mineralizzante, non si può prescindere, per la cristallizzazione del termine in questione, dalla presenza dell'intera popolazione cationica e quindi dall'alcalinità ad essa associata. Ciò può essere spiegato ammettendo che la sintesi di certe zeoliti richiede un rapporto: catione zeolitizzante/alcalinità, inferiore all'unità, mentre nella gran parte dei casi il valore di tale rapporto può anche coincidere con uno (56). È d'altra parte possibile che tale valore risulti anche maggiore dell'unità. Ciò si verifica nelle sintesi di termini che richiedono la presenza di sali disciolti, aventi catione

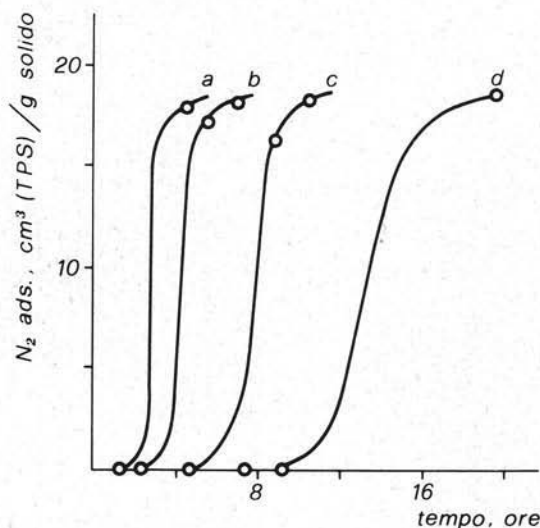


Fig. 6. — Curve di cristallizzazione della mordenite per trattamento idrotermale di un solido amorfo artificiale di composizione: $1,4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,9 \text{ SiO}_2$ con soluzione di NaOH a pH pari a 12,6, alle temperature di: 340°C (a), 320°C (b), 300°C (c) e 250°C (d) (47, ridisegnato).

a comune con l'idrossido utilizzato nel sistema di reazione. I prodotti ottenuti a seguito di tali zeolitizzazioni tendono a includere tali sali o, in mancanza di questi, gli idrossidi, e risultano, salvo i casi di termini puramente sintetici (ad es. la F (tab. 2) che può includere alogenuri di potassio (57)), isotipi di feldspatoidi naturali (ne sono esempi sodalite e cancrinite basiche, che includono NaOH (58)).

3.2 Temperatura

L'effetto della temperatura sulla cinetica del processo di zeolitizzazione è facilmente prevedibile e si inquadra nel generale aumento della velocità delle reazioni chimiche al crescere del valore di tale parametro. La fig. 6, che si riferisce ancora alla sintesi della mordenite per trattamento idrotermale di un solido amorfo artificiale con soluzioni di NaOH a pH = 12,6, mostra appunto, attraverso l'andamento delle curve di cristallizzazione a 340°C (a), 320°C (b), 300°C (c) e 250°C (d) (47),

l'incremento della velocità di crescita di tale fase all'aumentare della temperatura. Ma la temperatura gioca, nella sintesi delle zeoliti, un ruolo fondamentale anche dal punto di vista termodinamico. Il campo di cristallizzazione ⁽¹¹⁾ delle fasi ottenute per evoluzione idrotermale delle pomici di Lipari (durata del trattamento: 7 giorni) (48), riportato in fig. 7, mette infatti in evidenza che, al variare di tale parametro, è possibile sintetizzare zeoliti strutturalmente diverse (i simboli della

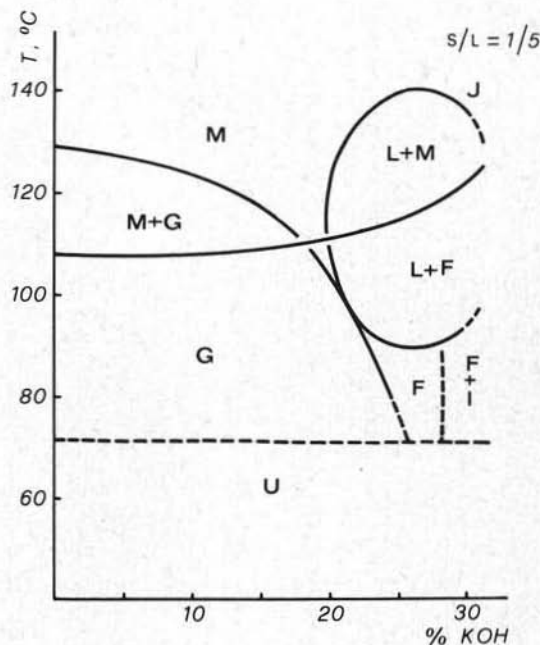


Fig. 7. — Campo di cristallizzazione dei prodotti ottenuti per trattamento idrotermale (tempo: 7 giorni) di pomici riolitiche con soluzioni di KOH (48). I = zeolite K-I (58); J = feldspatoide puramente sintetico, designato con Q nel lavoro originario; per gli altri simboli cfr. tabb. 2 e 3.

figura corrispondono a quelli delle tabb. 2 e 3, con l'eccezione di I = zeolite K-I (58) e J = feldspatoide puramente sintetico; U designa la zona in cui non si registra cristallizzazione).

Tale determinante azione può essere agevolmente spiegata quando si consideri

(11) L'esame del campo di cristallizzazione della fig. 7, in uno con quello della fig. 5, consente ora di fare interessanti confronti tra la sintesi di certe zeoliti e la genesi delle stesse fasi in natura. Trascurando in prima approssimazione il fattore temperatura, che in tali confronti ha rilevanza eminentemente cinetica, si può osservare che, tra le fasi sintetizzate, quelle che non hanno equivalente in natura si collocano verso destra e verso l'alto nelle due figure, cioè in corrispondenza di condizioni di sintesi innaturali (alte alcalinità e basso rapporto solido-liquido). Al contrario, verso il basso e a sinistra, cioè in condizioni più prossime a quelle naturali, si rinvennero le specie riferibili alla cabasite e alla phillipsite (rispettivamente G ed M), che costituiscono peraltro le principali fasi zeolitiche rinvenute nei tufi italiani (59). Pur concedendo che gli ambienti di formazione sono apprezzabilmente diversi, non si può disconoscere il valore di tale coincidenza.

che la velocità di dissoluzione del solido di partenza e soprattutto le costanti degli equilibri chimici che si instaurano in soluzione e i prodotti di solubilità dei silico-alluminati di neoformazione dipendono in maniera sostanziale dal valore della temperatura.

Nel determinare la fase di neoformazione la temperatura esercita peraltro una influenza ancora più specifica. Si è potuto infatti constatare che, al crescere del suo valore, le fasi che tendono a formarsi sono caratterizzate da valori sempre più bassi dell'acqua d'idratazione e presentano conseguentemente strutture sempre meno « aperte ». Tale fatto è stato messo in relazione alla ben nota metastabilità termodinamica delle zeoliti, la cui stabilizzazione dipenderebbe dall'acqua o da eventuali altri composti ospiti nelle loro strutture (60). Le zeoliti di bassa temperatura sono le più instabili (cfr. par. 3.4), conseguentemente le più idrate e, in considerazione della loro struttura particolarmente aperta, le più interessanti dal punto di vista applicativo.

3.3 Pressione

Come si è già avuto modo di accennare, la pressione non costituisce una variabile indipendente nelle normali sintesi di laboratorio, risultando una funzione della tensione di vapore della soluzione alla temperatura del trattamento. Per di più i valori di pressione raggiunti in tali prove sono estremamente modesti per influire in qualche modo su di un sistema solido-liquido.

È indubbio d'altra parte che se tale parametro raggiunge valori molto elevati e/o svincolati dalla temperatura, l'influenza esercitata sul sistema può divenire considerevolmente maggiore. Ci si può infatti trovare o in presenza di liquido notevolmente compresso (condizioni ipocritiche), o in presenza di sistemi solido-gas (acqua), ovviamente sensibili all'azione della pressione (condizioni ipercritiche). È chiaro che tali tipi di esperienze, condotte spesso a pressione di migliaia di atmosfere, non hanno rilevanza industriale, ma interessano, come ricerca di base, nella ricostruzione dei processi di formazione di certe zeoliti in natura (61) o nella sintesi di termini non ottenibili in condizioni normali (62).

L'azione svolta dalla pressione è abbastanza intuibile: un suo aumento tenderà a stabilizzare fasi a struttura compatta, spesso non zeolitiche, caratterizzate da bassi valori del volume specifico.

3.4 Tempo di reazione

Il tempo non costituisce, nei normali processi chimici, un fattore che possa influenzare la natura dei prodotti di reazione. Nella zeolitizzazione, però, a causa della notevole differenza di energia libera fra lo stadio iniziale (solido amorfo-soluzione di contatto) e quello finale (fase cristallina-liquido madre), si realizzano le condizioni per la crescita di fasi intermedie metastabili di più rapida nucleazione (zeoliti), che trasformandosi progressivamente l'una nell'altra, consentono al sistema, in accordo con la legge di Ostwald, di pervenire al prodotto termodinamicamente

stabile nelle condizioni di sintesi. È dunque evidente che la durata del trattamento nelle prove di sintesi idrotermale può talvolta acquistare notevole rilevanza ai fini della natura della fase neoformata.

Sono noti in letteratura diversi esempi di trasformazione di una fase zeolitica in un'altra, attraverso il prolungamento della durata del trattamento. Tra questi la conversione $A \rightarrow P$ (simboli in tabb. 2 e 3), più volte riscontrata (12, 63); quella mordenite $\rightarrow$ analcime (47) e quella tramite la quale le zeoliti A e X si trasformano in un primo tempo in P, successivamente riconvertita in analcime (63).

3.5 Modalità di agitazione

L'azione svolta da questo parametro non ha validità generale e consiste nel promuovere la sintesi di determinati termini zeolitici a partire da sistemi poco predisposti ad originarli. Si è ad esempio osservato che la sintesi della zeolite V (64), che non presenta problemi ove si adotti quale materiale di partenza un vetro sin-

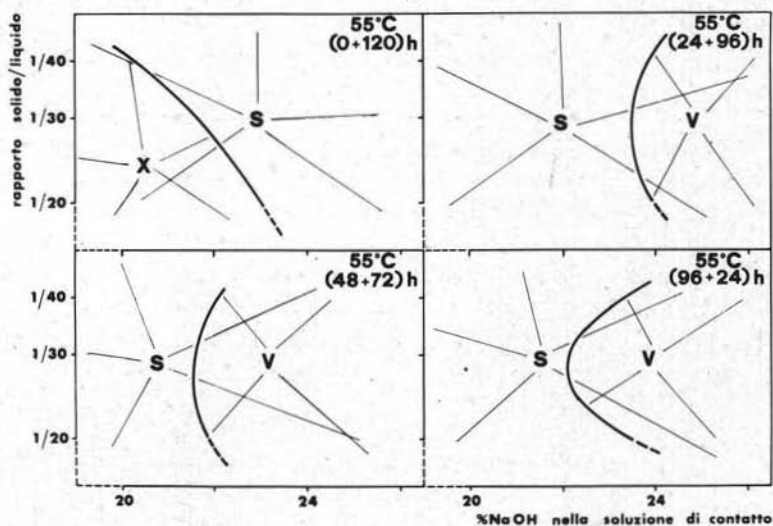


Fig. 8. — Campi di cristallizzazione dei prodotti ottenuti per trattamento idrotermale di pomici riolitici con soluzioni di NaOH, in differenti condizioni di agitazione. I numeri in parentesi si riferiscono ai tempi di permanenza del sistema in quiete (il primo) ed in agitazione (il secondo). V = zeolite Na-V; S = sodalite basica, designata con I nel lavoro originario; X = faujasite. Ordinate in scala cologarithmica.

tetico a rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ (65), diventa possibile anche a partire da un vetro riolitico solo quando il sistema di reazione permanga non agitato per un certo tempo iniziale. L'esame della fig. 8, che si riferisce a quest'ultimo caso (64), consente infatti di notare che, al contrario di quanto avviene per la specie X (tab. 2) che ha attitudine a crescere solo in sistemi permanentemente in agitazione, la sintesi della specie V è subordinata alla condizione che il sistema rimanga per

un certo tempo in quiete (primo numero tra parentesi nella figura). Sulla specie S (sodalite basica, vedi par. 3.1.4), invece, le modalità di agitazione non sembrano avere sostanziale influenza.

La giustificazione della specifica azione di questo parametro trova ancora una volta riscontro nelle atipiche condizioni di formazione delle zeoliti nelle sintesi di laboratorio. Infatti, a causa del fenomeno di sovrassaturazione, caratteristico dei sistemi che evolvono a zeolite, viene ulteriormente ostacolata, in mancanza di agitazione, la diffusione delle specie solute, favorendo così, negli strati di liquido immediatamente a ridosso del solido, la nucleazione di termini che, in condizioni normali, non avrebbero alcuna tendenza a formarsi.

BIBLIOGRAFIA

- 1) FLANIGEN E. M. (1973) - *A review and new perspectives in zeolite crystallization*, Advan. Chem. Ser., 121, 119.
- 2) MOREY G. W., INGERSON E. (1937), in: BRECK D. W. - « Zeolite molecular sieves ». John Wiley and Sons, New York (1974), p. 251.
- 3) MEIER W. M. (1968) - *Zeolite structures*. « Molecular Sieves », Soc. Chem. Ind., London, p. 10.
- 4) BRECK D. W. (1971) - *Recent advances in zeolite science*. Advan. Chem. Ser., 101, 1.
- 5) GALLI E., PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., RINALDI R. (1974) - *Mazzite, a new mineral, the natural counterpart of the synthetic zeolite Ω* . Contr. Min. Petr., 45, 99.
- 6) GALLI E. (1974) - *Mazzite, a zeolite*. Cryst. Struct. Comm., 3, 339.
- 7) AIELLO R., BARRER R. M. (1970) - *Hydrothermal chemistry of silicates*. Part XIV. *Zeolite crystallization in presence of mixed bases*. J. Chem. Soc., 1470.
- 8) BARRER R. M., VILLIGER H. (1969) - *Probable structure of zeolite Ω* , Chem. Comm., 659.
- 9) BARRER R. M., KERR I. S. (1959) - *Intracrystalline channels in levynite and some related zeolites*. Trans. Far. Soc., 55, 1915.
- 10) MERLINO S., GALLI E., ALBERTI A. (1975) - *The crystal structure of levynite*. Tscher. Min. Petr. Mitt., in corso di stampa.
- 11) BARRER R. M., BAYNHAM J. W. (1956) - *The hydrothermal chemistry of the silicates*. Part VII. *Synthetic potassium aluminosilicates*. J. Chem. Soc., 2882.
- 12) BARRER R. M., BAYNHAM J. W., BULTITUDE F. W., MEIER W. M. (1959) - *Hydrothermal chemistry of the silicates*. Part. VIII. *Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues*. J. Chem. Soc., 195.
- 13) BARRER R. M., MARSHALL D. J. (1964) - *Hydrothermal chemistry of silicates*. Part XII. *Synthetic strontium aluminosilicates*. J. Chem. Soc., 485.
- 14) BRECK D. W., FLANIGEN E. M. (1968) - *Synthesis and properties of Union Carbide zeolites L, X and Y*. « Molecular Sieves », Soc. Chem. Ind., London, p. 47.
- 15) BARRER R. M., BEAUMONT R., COLELLA C. (1974) - *Chemistry of soil minerals*. Part. XIV. *Action of some basic solutions on metakaolinite and kaolinite*. J. Chem. Soc., Dalton, 934.
- 16) BARRER R. M., WHITE E. A. D. (1952) - *The hydrothermal chemistry of silicates*. Part II. *Synthetic crystalline sodium aluminosilicates*. J. Chem. Soc., 1561.
- 17) BRECK D. W., EVERSOLE W. G., MILTON R. M., REED R. B., THOMAS T. L. (1956) - *Crystalline zeolites*. I. *The properties of a new synthetic zeolite, type A*. J. Am. Chem. Soc., 78, 5963.

- 18) BARRER R. M., WHITE E. A. D. (1951) - *The hydrothermal chemistry of silicates*. Part I. *Synthetic lithium aluminosilicates*. J. Chem. Soc., 1267.
- 19) SIEBER W. (1972) - Ph. D. Thesis, E. T. H., Zurich.
- 20) ROBSON H. E., SCHOEMAKER D. P., OLGIVIE R. A., MANOR P. C. (1973) - *Synthesis and crystal structure of zeolite Rho - A new zeolite related to Linde type A*. Advan. Chem. Ser., 121, 106.
- 21) KERR G. T. (1963) - *Zeolite ZK-5: a new molecular sieve*, Science, 140, 1412.
- 22) BAERLOCHER CH., MEIER W. M. (1972) - *The crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine*. Zeit. Krist., 136, 339.
- 23) BAERLOCHER CH., BARRER R. M. (1974) - *The crystal structure of synthetic zeolite F*. Zeit. Krist., 140, 10.
- 24) BARRER R. M., DENNY P. J. (1961) - *Hydrothermal chemistry of the silicates*. Part IX. *Nitrogenous aluminosilicates*. J. Chem. Soc., 971.
- 25) KERR G. T. (1966) - *Chemistry of crystalline aluminosilicates*. II. *The synthesis and properties of zeolite ZK-4*. J. Inorg. Chem., 5, 1537.
- 26) WADLINGER G. T., ROSINSKI E. J., PLANK C. J. (1968) - *Crystalline zeolite α* , U.S. Patent, 3.375.205.
- 27) KERR I. S. (1973) - *Crystal structure of a synthetic lithium zeolite*. «Proc. 3rd Int. Conf. on Molecular Sieves», Zurich, p. 105.
- 28) SMITH J. V., RINALDI F. (1962) - *Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings*, Mineral. Mag., 33, 202.
- 30) KOKOTAILO G. T., LAWTON S. I. (1964) - *Possible structures related to gmelinite*, Nature, 203, 621.
- 31) MOORE P. B., SMITH J. V. (1964) - *Archimedean polyhedra as the basis of tetrahedrally-coordinated frameworks*. Mineral. Mag., 33, 1008.
- 32) BARRER R. M., VILLIGER H. (1969) - *The crystal structure of the synthetic zeolite L*. Zeit. Krist., 128, 352.
- 33) SCHOEMAKER D. P., ROBSON H. E., BROUSSARD L. (1973) - *The «Sigma transformation» interrelating certain known and hypothetical zeolite structures*. «Proc. 3rd Int. Conf. on Molecular Sieves», Zurich, p. 138.
- 34) SHEPPARD R. A. (1971) - *Zeolites in sedimentary deposits of the United States - A review*. Advan. Chem. Ser., 101, 279.
- 35) STICHER H., BACH R. (1969) - *Reaction von kaolinit mit kaliumdioxid*. Helv. Chim. Acta, 52, 543.
- 36) AIELLO R., COLELLA C. (1970) - *Zeolitizzazione di vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Nota III. *Sul meccanismo dell'evoluzione vetro $\rightarrow$ zeolite*. Chim. e Ind., 52, 347.
- 37) EUGSTER H. P., JONES B. F. (1968) - *Gels composed of sodium-aluminum silicate, lake Magadi, Kenya*. Science, 161, 160.
- 38) McNICOL B. D., POTT G. T., LOOS K. R., MULDER N. (1973) - *Spectroscopic studies of zeolite synthesis: evidence for a solid-state mechanism*. Advan. Chem. Ser., 121, 152.
- 39) KERR G. T. (1966) - *Chemistry of crystalline aluminosilicates*. I. *Factors affecting the formation of zeolite A*. J. Phys. Chem., 70, 1947.
- 40) CIRIC J. (1968) - *Kinetics of zeolite A crystallization*. J. Colloid Interface Sci., 28, 315.
- 41) CULFAZ A., SAND L. B. (1973) - *Mechanism of nucleation and crystallization of zeolites from gels*. Advan. Chem. Ser., 121, 140.
- 42) AIELLO R., COLELLA C. (1971) - *Use of natural products for zeolite synthesis*. II. *Faujasite form rhyolitic pumices*. Ann. Chim., 61, 122.
- 43) LOEWENSTEIN W. (1954) - *The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates*. Am. Min., 39, 92.

- 44) COLELLA C., AIELLO R. (1970) - Zeolitizzazione di vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Nota I. Vetri con rapporto soda-allumina fisso e con rapporto silice-allumina variabile. *Chim. e Ind.*, 52, 151.
- 45) AIELLO R., COLELLA C. (1973) - Produzione di zeoliti a grandi dimensioni dei canali. *Ann. Chim.*, 63, 145.
- 46) AIELLO R., COLELLA C., PORCELLI C. (1975) - Dati ancora non pubblicati.
- 47) DOMINE D., QUOBEX J. (1968) - *Synthesis of mordenite*. «Molecular Sieves», Soc. Chem. Ind., London, p. 78.
- 48) COLELLA C., AIELLO R. (1971) - Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota III. Zeoliti potassiche da vetro riolitico. *Rend. Accad. Sc. Fis. Mat.*, Napoli, [4], 38, 243.
- 49) LAGESTRÖM G. (1959) - *Equilibrium studies of polyanions*. III. Silicate ions in NaClO_4 medium. *Acta Chem. Scand.*, 13, 722.
- 50) INGRI N. (1959) - *Equilibrium studies of polyanions*. IV. Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chem. Scand.*, 13, 758.
- 51) MOOLENAAR R. J., EVANS J. C., MCKEEVER L. D. (1970) - The structure of the aluminate ion in solution at high pH. *J. Phys. Chem.*, 74, 3629.
- 52) AIELLO R., COLELLA C. (1974) - Sull'isochimia di alcuni silicoalluminati idrati di sodio sintetici. *Rend. Accad. Sc. Fis. Mat.*, Napoli, [4], 41, 46.
- 53) COLELLA C., AIELLO R. (1975) - Sintesi idrotermale di zeoliti da vetro riolitico in presenza di basi miste sodico-potassiche. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 31, p. 641.
- 54) KHATAMI H. (1973) - The role of multiple cations in zeolite crystallization, «Proc. 3rd Int. Conf. on Molecular Sieves», Zurich, p. 167.
- 55) COLELLA C., AIELLO R. (1972) - Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota IV. Studio del sistema vetro riolitico-idrossido di litio-acqua. *Rend. Accad. Sc. Fis. Mat.*, Napoli, [4], 39, 103.
- 56) COLELLA C. (1973) - Il ruolo del litio nelle sintesi idrotermali di edingtonite e cymrite. *Rend. Accad. Sc. Fis. Mat.*, Napoli, [4], 40, 303.
- 57) BARRER R. M., MARCILLY C. (1970) - *Hydrothermal chemistry of silicates*. Part XV. *Synthesis and nature of some salt-bearing aluminosilicates*. *J. Chem. Soc.*, 2735.
- 58) BARRER R. M., COLE J. F., STICHER H. (1968) - *Chemistry of soil minerals*. Part V. *Low temperature hydrothermal transformation of kaolinite*. *J. Chem. Soc.*, 2475.
- 59) COLELLA C., AIELLO R., SERSALE R. (1973) - *Genesis, occurrence and properties of zeolitic tuff*. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 29, 439.
- 60) BARRER R. M. (1968) - *Synthesis of molecular sieve zeolites*. «Molecular sieves», Soc. Chem. Ind., London, p. 39.
- 61) COOMBS D. S., ELLIS A. J., FYFE W. S., TAYLOR A. M. (1959) - The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 53.
- 62) HAWKINS D. B. (1967) - *Zeolite studies*. I. *Synthesis of some alkaline-earth zeolites*. *Mat. Res. Bull.*, 2, 951.
- 63) TAYLOR A. M., ROY R. (1964) - *Zeolite studies*. IV. *Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P*. *Am. Min.*, 49, 656.
- 64) COLELLA C., AIELLO R. (1971) - Le modalità di agitazione dei sistemi vetro-acqua-alcali e loro influenza sulle specie zeolitiche ottenibili. *Ann. Chim.*, 61, 721.
- 65) AIELLO R., COLELLA C. (1973) - Zeolitizzazione di vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Nota IV. Sintesi e proprietà di una nuova zeolite sodica. *Chim. e Ind.*, 55, 692.