

CARMINE COLELLA *, ROSARIO AIELLO *

SINTESI IDROTERMALE DI ZEOLITI DA VETRO RIOLITICO IN PRESENZA DI BASI MISTE SODICO-POTASSICHE

RIASSUNTO. — Nel quadro delle ricerche sulla zeolitizzazione di vetri naturali e sintetici in ambiente idrotermale, gli Autori riportano i risultati di un'indagine sistematica sulla cristallizzazione di zeoliti da vetro riolitico in sistemi bicationici realizzati utilizzando simultaneamente soluzioni di idrossido di sodio e di potassio.

Le variabili prese in esame sono state: rapporto Na^+/K^+ ed alcalinità della soluzione di contatto e rapporto solido/liquido, mentre temperatura (80°C) e durata (7 giorni) del trattamento idrotermale sono state mantenute costanti.

In dipendenza delle variabili considerate, le fasi neoformate, identificate a mezzo di indagini roentgenografiche e caratterizzate tramite analisi chimiche e termiche ed attraverso lo studio delle loro forme scambiate, sono risultate appartenere ai gruppi della phillipsite, della cabasite e della faujasite o essere termini puramente sintetici riferibili all'edingtonite, alla gmelinite, alla gismondina ed alla sodalite.

Sulla base dei risultati ottenuti nella presente sperimentazione ed anche di quelli di precedenti ricerche sulla zeolitizzazione dello stesso vetro in sistemi omocationici, è stato approfondito l'effetto della presenza dei due cationi sulla cristallizzazione dei vari termini zeolitici, mettendo in luce la sostanziale dipendenza della loro formazione da uno solo di essi.

ABSTRACT. — The results of a systematic investigation on zeolite crystallization from a rhyolitic glass in bicationic systems obtained by simultaneously utilizing sodium and potassium hydroxide solutions, are reported.

The variables examined were: both Na^+/K^+ ratio and alkalinity of the contact solution and the solid/liquid ratio, whilst temperature (80°C) and time (7 days) of the hydrothermal treatment were kept constant.

The newly-formed zeolites, identified by X-ray methods and characterized by chemical and thermal analyses and through the study of their exchanged forms, appeared to belong to the phillipsite, chabazite and faujasite groups or to be purely synthetic terms to be related to edingtonite, gmelinite, gismondine and sodalite.

On the basis of the results obtained both in this investigation and in previous research on the zeolitization of the same glass in monocationic systems the influence of the presence of both cations on the crystallization of the various zeolites is discussed, emphasizing the substantial dependence of their formation from only one of them.

Introduzione

Nell'ambito delle ricerche sistematiche sulla sintesi di zeoliti a partire da vetri naturali e sintetici, è stata in precedenza studiata la zeolitizzazione delle pomici

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

riolitiche di Lipari, a seguito di trattamento idrotermale in ambiente alcalino per idrossidi di sodio, potassio o litio (1-3).

I risultati di tali sperimentazioni hanno consentito di rilevare la specifica influenza del catione sulla crescita di una determinata fase cristallina, e messo in luce in particolare la marcata azione zeolitizzante del sodio e del potassio, in contrasto con la scarsa attitudine del litio a favorire la neoformazione di specie zeolitiche.

Pur essendo i sistemi studiati sostanzialmente omocationici, è stato inoltre possibile mettere in evidenza che la presenza in soluzione di limitati tenori di eterocationi, derivanti dalla dissoluzione del vetro iniziale, può, in casi particolari, essere determinante per la cristallizzazione di alcune fasi zeolitiche.

Sulla base di tali premesse ed al fine di approfondire il ruolo giocato da ciascuno dei due cationi sulla neoformazione di una certa fase in sistemi bicationici, si è ritenuto interessante studiare sistematicamente il processo di zeolitizzazione delle pomici riolitiche in presenza di basi miste, scegliendo la coppia NaOH-KOH, in considerazione della suaccennata azione zeolitizzante dei cationi derivanti dalla loro dissociazione.

Parte sperimentale

Le pomici riolitiche impiegate nella presente ricerca presentano la seguente composizione chimica percentuale: 70,85 SiO₂; 12,83 Al₂O₃; 0,11 MnO; 0,15 TiO₂; 1,02 Fe₂O₃; 1,35 FeO; 0,83 CaO; 0,55 MgO; 4,46 Na₂O; 4,70 K₂O; 3,71 H₂O.

Le sintesi sono state condotte ponendo a reagire, alla temperatura di 80° C e per tempi pari a 7 giorni, campioni di 1 g di vetro, macinato a 10.000 maglie/cm², con soluzioni di idrossido di sodio, di potassio o miste, ad alcalinità variabile fra 0,5 e 5 *m*. Il rapporto solido-liquido (S/L), inteso come rapporto fra il peso del vetro e quello dell'acqua contenuta nella soluzione iniziale di contatto, è stato fatto variare fra 1/5 e 1/100 ed il rapporto Na⁺/(Na⁺+K⁺) nella stessa soluzione, fra 0 ed 1.

I prodotti di neoformazione, lavati, essiccati e successivamente equilibrati per una settimana in ambiente ad umidità costante (~ 55 %), sono stati caratterizzati a mezzo di analisi roentgenografiche e termiche.

La determinazione del rapporto Na⁺/K⁺ nei termini zeolitici ottenuti è stata eseguita adottando, in sostituzione dell'analisi chimica diretta, tecniche di scambio ionico, al fine di evitare errori dipendenti dalla possibile presenza nei sintetizzati di vetro non reagito. A tal uopo quantità note dello stesso solido venivano poste in contatto, alla temperatura di 80° C, con soluzioni molari, più volte ricambiate, di NaCl o KCl, nelle quali si procedeva successivamente a determinare, tramite analisi per assorbimento atomico, l'ammontare di potassio e di sodio rilasciato dalla zeolite.

Ulteriori dettagli sulle modalità di trattamento idrotermale, sulle tecniche d'indagine e sulle apparecchiature impiegate sono reperibili in precedenti pubblicazioni (1, 4).

Risultati e discussione

I prodotti di neoformazione, ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali eseguiti, compaiono in tab. 1, mentre il complesso dei risultati delle prove di zeolitizzazione viene presentato nei sei campi di cristallizzazione ⁽¹⁾ della fig. 1 distinti dal diverso valore del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ nella soluzione iniziale di contatto, e nei quali sono state adottate come variabili l'alcalinità ed il rapporto in peso vetro-acqua.

TABELLA 1
Fasi zeolitiche sintetizzate

Simbolo adottato	Tipo strutturale	Simmetria o pseudosimmetria	Termine sintetico di riferimento
F	edingtonite	rombica	KF(5)
G	cabasite	romboedrica	KG(5)
G-S	cabasite-gmelinite	esagonale	S(6)
I	sodalite	cubica	I(6)
M	phillipsite	rombica	KM(5)
P ₁	gismondina	cubica*	P ₁ (6)
P ₂	gismondina	tetragonale*	P ₂ (6)
X	faujasite	cubica	Linde X(7)

* Le pseudosimmetrie cubica e tetragonale si riferiscono esclusivamente alle dimensioni reticolari; la simmetria vera è certamente più bassa (vedi parte descrittiva).

L'osservazione dei campi consente anzitutto di notare che, all'aumentare del tenore di potassio nel sistema, si allarga la zona nella quale non si registra cristallizzazione (U). Ciò è da porre in relazione, come già rilevato in precedenza (2),

(1) Le prove di sintesi hanno mostrato nel complesso una buona riproducibilità e consentito nella gran parte dei casi di delimitare con sufficiente precisione i domini di cristallizzazione delle varie specie sintetizzate. La posizione delle curve-limiti deve comunque essere considerata puramente indicativa, tanto che in taluni casi, anche quando non espressamente riportato, deve essere ritenuta possibile, nelle zone immediatamente adiacenti a tali curve, la concretizzazione delle fasi riferibili ai due campi contigui. Nel caso di zone a bassa riproducibilità, generalmente corrispondenti a condizioni critiche di sintesi, e di domini di cristallizzazione non ben definibili a causa dell'elevato numero di fasi che concregono, si è fatto uso di curve tratteggiate.

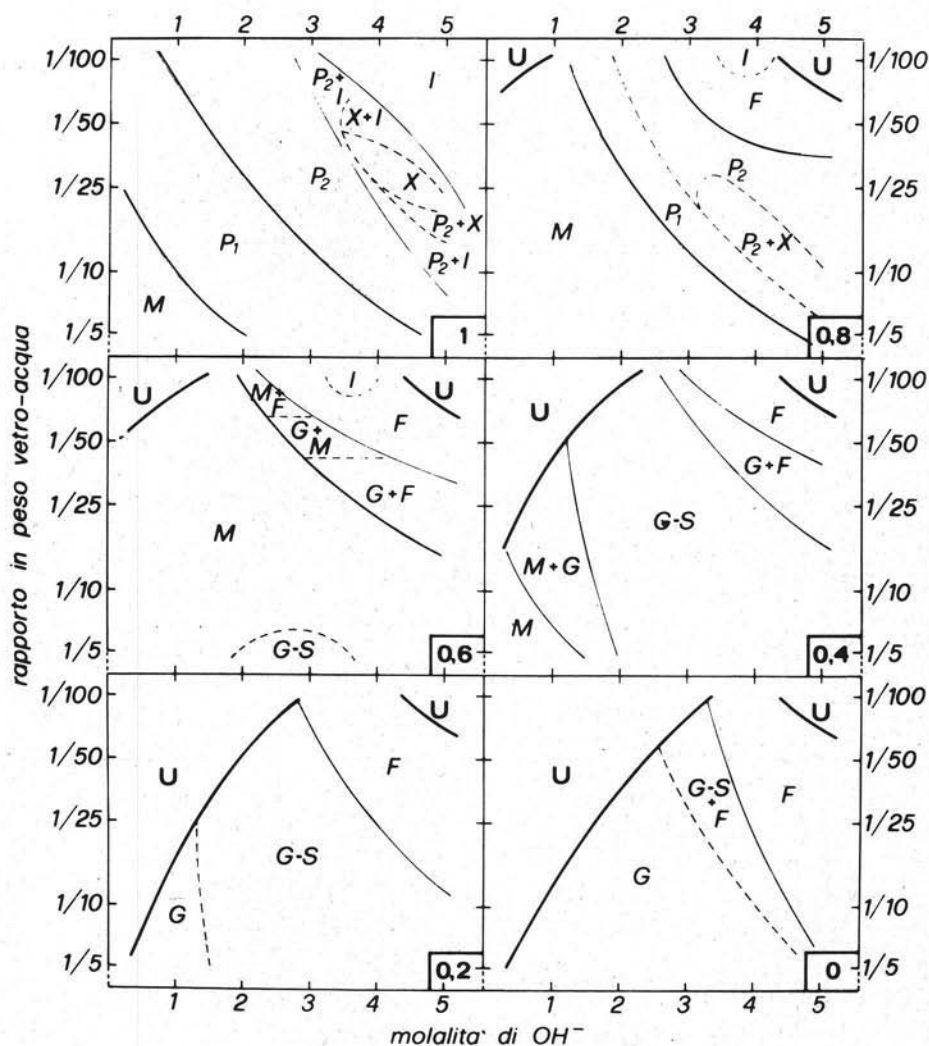


Fig. 1. — Campi di cristallizzazione dei prodotti di neoformazione ottenuti per trattamento idrotermale (80° C, 7 giorni) delle pomici riolitiche. I numeri nei riquadri a destra in basso di ogni campo rappresentano il rispettivo valore del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ nella soluzione iniziale di contatto. La lettera U denota le zone in cui non si registra cristallizzazione. Ordinate in scala cologaritmica.

alla più lenta azione zeolitizzante del potassio rispetto a quella del sodio nei sistemi idrotermali. L'esame dei singoli domini di cristallizzazione mette inoltre in evidenza che, pur essendo il sistema studiato a basi miste, la cristallizzazione delle varie specie zeolitiche può essere ragionevolmente addebitata alla presenza di uno solo dei due cationi. Si può immediatamente rilevare, ad esempio, che le specie X, I, P_1 e P_2 , da un lato, ed F e G, dall'altro, sono rispettivamente sodio- e potassio-

dipendenti. Il loro campo di cristallizzazione, infatti, si riduce all'aumentare del tenore dell'altro catione nel sistema e si annulla quando quest'ultimo risulta l'unico presente nella soluzione iniziale di contatto.

Per quanto concerne la specie M, la notevole estensione del suo campo di cristallizzazione in sistemi a rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ pari a 0,6 e 0,8 indica che la sua cristallizzazione è favorita dalla presenza di entrambi i cationi. Si può comunque affermare, sulla base di dati riportati in letteratura, che anche la sintesi di tale zeolite è da ricondurre all'azione zeolitizzante di uno solo dei due cationi, in particolare il potassio. Mentre, infatti, non vi sono sicure evidenze, a parte casi dubbi (cfr. Port (6, 8), della formazione della specie M in ambiente puramente sodico ⁽²⁾, la sua sintesi in ambiente potassico è stata più volte osservata (ad es. vedi rif. 5). L'azione zeolitizzante dello ione potassio è del resto ulteriormente provata dalla marcata selettività della phillipsite verso tale catione nei processi di scambio ionico (9).

Un caso particolare è costituito infine dalla specie denominata G-S che, come sarà specificato più avanti, è da considerarsi un *intergrowth* cabasite-gmelinite e la cui formazione, proprio a causa della sua natura sostanzialmente bifasica, risulta particolarmente favorita in sistemi misti. La stretta dipendenza della specie G-S dall'ambiente bicationico ⁽³⁾ è altresì confermata dalla prevalenza della componente cabasitica in sistemi decisamente potassici e da una sempre più marcata presenza di quella gmelinitica all'aumentare del tenore di Na^+ nel sistema.

* * *

Nei paragrafi successivi verranno descritte in dettaglio alcune proprietà di quelle, fra le specie sintetizzate, che non siano già state studiate in precedenza (1, 4, 10).

Specie M e P

La specie M, che rappresenta l'equivalente sintetico della phillipsite, è stata preferenzialmente ottenuta, nella presente ricerca, in sistemi a contenuto comparabile di Na^+ e K^+ . L'esame dei vari sintetizzati ha infatti mostrato che i termini meglio cristallizzati si ottengono in corrispondenza del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+) = 0,6$ nella soluzione iniziale di contatto. Il fatto che tale zeolite, tipicamente potassica, tende a formarsi in un ambiente nettamente bicationico, fa rientrare la specie M fra quelle la cui formazione è favorita da rapporti: catione zeolitizzante/alcalinità del sistema, minori di uno (11).

(2) Si noti che della formazione, nella presente ricerca, della specie M, per azione di una soluzione iniziale di contatto contenente solo Na^+ (vedi fig. 1), può ritenersi responsabile il potassio derivante dalla dissoluzione del vetro di partenza.

(3) La sua formazione in ambiente omocationico (K^+) (vedi fig. 1) è puramente apparente e giustificabile, in maniera analoga a quanto già fatto per la specie M (vedi nota precedente), con la simultanea presenza in soluzione del sodio derivante dalla dissoluzione del vetro di partenza.

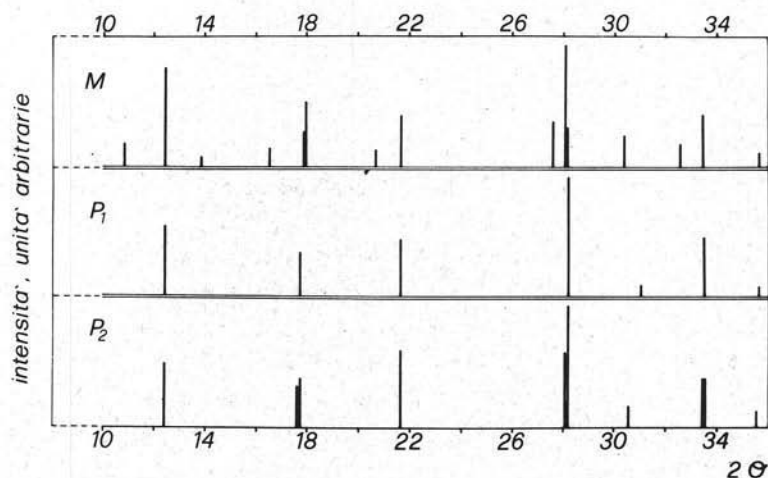


Fig. 2. — Rappresentazione schematica dei diffrattogrammi di raggi X (Rad. $\text{CuK}\alpha$) di termini sintetici riferibili alla phillipsite (M) ed alla gismondina (P_1 e P_2).

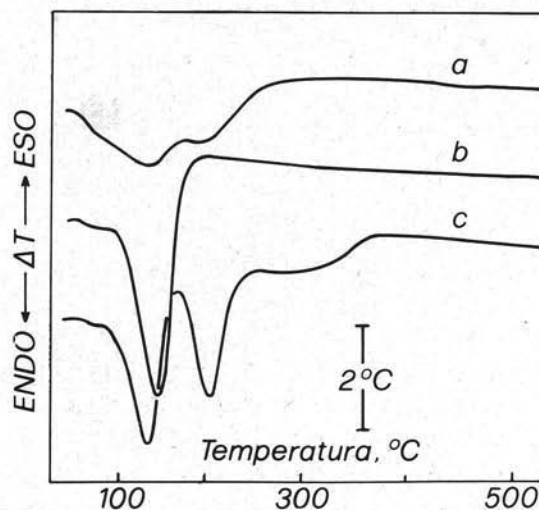


Fig. 3. — Diagrammi termodifferenziali. Peso del campione: 20 mg.; velocità di riscaldamento: 15°C/min. ; atmosfera: aria.

a : specie M ;

b : specie P_1 ;

c : specie P_2 .

I vari termini sintetizzati hanno mostrato una variazione dei parametri di cella, dipendente ovviamente dalla diversa popolazione cationica e dal diverso rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, piuttosto limitata, con valori comunque compresi nel campo di oscillazione di quelli relativi ai termini naturali (12).

Una specie che presenta analogie strutturali con la M , tanto da esserne inizialmente considerata un isotipo (13), è quella denominata P , recentemente riconosciuta come una variante sintetica della gismondina (14). Si presenta sotto due forme

polimorfe (8), designate come P_1 e P_2 , indicizzabili rispettivamente nei sistemi cubico e tetragonale, anche se la simmetria vera è certamente più bassa.

La formazione di entrambe le fasi (cfr. fig. 1) richiede condizioni troppo diverse da quelle riscontrabili in ambienti naturali (alta alcalinità in relazione ad alti valori del rapporto solido-liquido ed un sistema cationico decisamente sodico) e giustifica il loro mancato rinvenimento in natura.

Nella fig. 2 sono riportati schematicamente gli spettri di polvere dei due polimorfi, unitamente a quello della specie M. Il confronto pone chiaramente in evi-

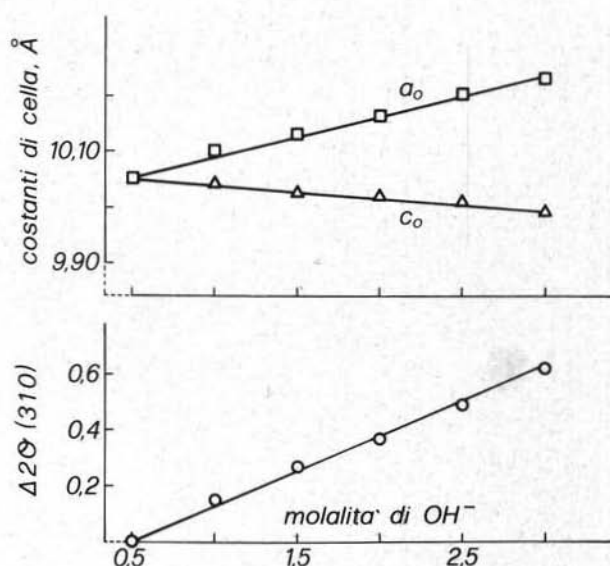


Fig. 4. — Variazione dei parametri di cella e del grado di sdoppiamento del riflesso (310), in funzione dell'alcalinità della soluzione iniziale di contatto, in una serie di campioni della specie P ottenuti in un sistema con $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+) = 1$ e $\text{S/L} = 1/100$.

denza la già accennata somiglianza strutturale delle tre fasi, che si riflette ovviamente nella sostanziale coincidenza di posizione delle righe principali. Analogie sono anche riscontrabili, d'altra parte, nel comportamento al riscaldamento. Nella fig. 3 vengono riportati i diagrammi termodifferenziali relativi alle tre specie, da cui si può rilevare, particolarmente per la M e la P_2 , la sostanziale identità delle temperature relative ai minimi dei picchi di disidratazione.

Con riferimento alla specie P_2 , il computo degli spettri di polvere dei vari campioni sintetizzati ha mostrato una variazione continua dei parametri di cella, in funzione dell'alcalinità della soluzione di contatto e del rapporto solido-liquido (S/L). Nella fig. 4 viene in particolare riportata la variazione dei suddetti parametri, in funzione dell'alcalinità, per una serie di campioni ottenuti in un sistema con

$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+) = 1$ e $S/L = 1/100$. L'esame della figura pone in luce che, in corrispondenza di una concentrazione di OH^- pari a 0,5 *m*, a_0 e c_0 sono praticamente coincidenti e che quindi la fase può essere considerata P_1 , mentre per valori di alcalinità crescenti gli andamenti dei due parametri appaiono essere lineari e divergenti. Il progressivo discostamento dalla pseudosimmetria cubica è evidenziato altresì dal crescente grado di sdoppiamento del più intenso riflesso (310) dello spettro di diffrazione (cfr. fig. 2, P_1). L'andamento, anch'esso lineare, di tale parametro ($\Delta 2\theta_{(310)} = 2\theta_{(103)} - 2\theta_{(310)}$) con l'alcalinità viene parimenti riportato in fig. 4.

Specie F

Rappresenta una variante sintetica dell'edingtonite (15). La particolare posizione del suo campo di cristallizzazione (alte alcalinità e bassi rapporti solido-liquido) giustifica, anche in questo caso, la sua mancata formazione in natura.

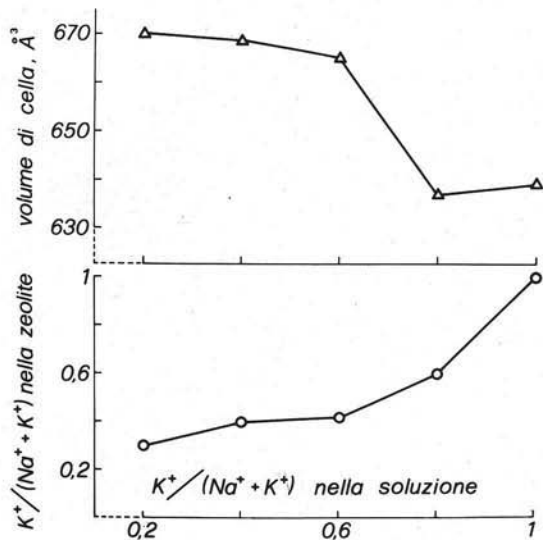


Fig. 5. — Variazione del rapporto $K^+ / (Na^+ + K^+)$ e del volume di cella, in funzione del rapporto $K^+ / (Na^+ + K^+)$ nella soluzione iniziale di contatto, in una serie di campioni di zeolite F ottenuti in sistemi ad alcalinità pari a 4,5 *m* e con $S/L = 1/50$.

La specie F presenta una notevole variazione dei parametri e quindi del volume di cella, in funzione del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ nella soluzione iniziale di contatto. La fig. 5 riporta la variazione del volume di cella (4) e del rap-

(4) I vari campioni di F sono stati indicizzati secondo il sistema tetragonale, in quanto i termini ricchi di sodio risultano effettivamente tali, mentre quelli potassici, pur essendo ortorombici, presentano valori di a_0 e c_0 molto prossimi (15).

porto $K^+/(K^+ + Na^+)$ nella zeolite, in funzione dello stesso rapporto nella soluzione, per una serie di campioni ottenuti in condizioni di alcalinità e rapporto solido-liquido costanti e pari, rispettivamente, a 4,5 *m* e 1/50.

L'andamento delle due curve mostra che al crescere del tenore di potassio nella soluzione, e quindi nella zeolite, decresce il volume di cella di quest'ultima. Tale diminuzione è stata giustificata (16) dalla maggiore idratazione dello ione Na^+ rispetto allo ione K^+ . La brusca variazione del volume di cella riscontrato fra i

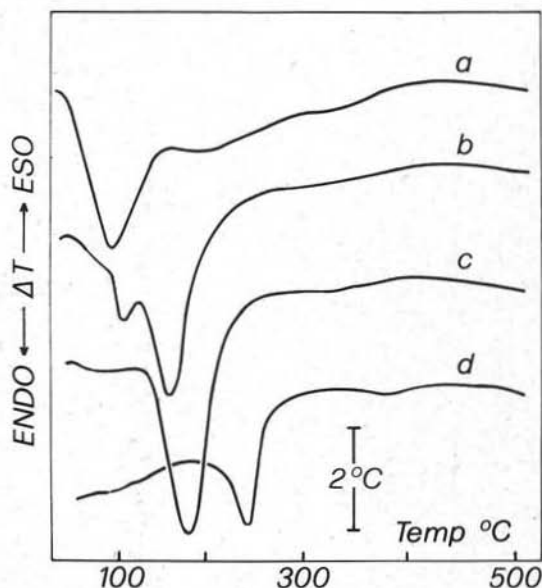


Fig. 6. — Diagrammi termodifferenziali di campioni di zeolite F. Peso del campione: 20 mg; velocità di riscaldamento: 15° C/min.; atmosfera: aria.

a: forma potassica;

b: forma sodico-potassica (rapporto molare $K^+/Na^+ = 0,43$);

c: forma sodica (ottenuta per scambio da *b*);

d: forma litica (3).

valori 0,4 e 0,6 del rapporto $K^+/(K^+ + Na^+)$ nella zeolite fa pensare all'esistenza, nella struttura della specie F, di due tipi di siti cationici, in corrispondenza dei quali lo scambio $Na^+ \rightleftharpoons K^+$ influenza in misura diversa i parametri di cella.

Anche il comportamento al riscaldamento della specie F varia notevolmente in funzione della popolazione cationica. Nella fig. 6 vengono riportati i diagrammi termodifferenziali delle sue forme potassica (*a*), sodico-potassica (*b*), sodica (*c*) (ottenuta per scambio) e litica (*d*). (3).

Si può notare, innanzitutto, la presenza di uno o due effetti endotermici di disidratazione, a seconda che si tratti di forme mono- o bicationiche ed inoltre un incremento della temperatura necessaria per l'allontanamento dell'acqua, al di-

minuire del raggio ionico del catione, in accordo con l'aumento della relativa energia di idratazione.

Specie G e G-S

Le specie G e G-S, i cui spettri di diffrazione dei raggi X compaiono schematicamente in fig. 7, sono rispettivamente l'equivalente della cabasite ed una fase puramente sintetica ottenuta in precedenza da BARRER et al. (6).

Per quanto riguarda la specie G, si è riscontrata, nei vari campioni esaminati, una limitata variazione dei parametri di cella che comunque rientrano nel campo di oscillazione di quelli relativi alle cabasiti naturali (17).

La specie G-S, pur presentando notevoli affinità con la G, non può essere ad essa assimilata, sostanzialmente per la presenza nel suo spettro di diffrazione di

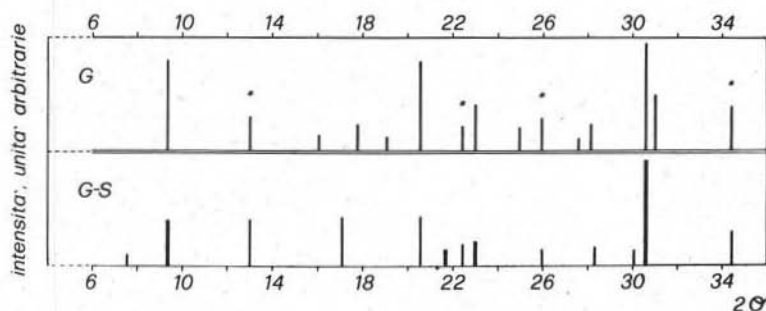


Fig. 7. — Rappresentazione schematica dei diffrattogrammi di raggi X (Rad. $\text{CuK}\alpha$) di un termine sintetico riferibile alla cabasite (G) e di un termine costituente un *intergrowth* cabasite-gmelinite (G-S). I riflessi marcati con asterisco sono quelli prismatici comuni ai due spettri; in grassetto quelli che si presentano larghi nei diffrattogrammi.

riflessi caratteristici della gmelinite. D'altra parte certe sistematiche assenze di riflessi appartenenti alle due fasi fanno escludere l'ipotesi che possa trattarsi di una semplice miscela. Dall'esame del suo spettro di polveri (fig. 7) si può in particolare rilevare la presenza di alcuni riflessi prismatici, contrassegnati da un asterisco, comuni alla cabasite ed alla gmelinite, di altri (ad es.: (110) e (400)) proibiti per la prima, ma non per la seconda, e di altri ancora, con indice $l \neq 0$, riportati in grassetto nella figura ed attribuibili all'una o all'altra fase, che si presentano in genere piuttosto larghi.

Tutto ciò consente di ipotizzare l'esistenza di un disordine strutturale lungo l'asse c , che potrebbe realizzarsi tramite la ripetizione, più o meno regolare, di zone cabasitiche, basate cioè sulla gabbia cabasitica, e zone gmelinitiche, basate sulla gabbia gmelinitica.

Un caso analogo di *intergrowth* è stato del resto già segnalato per la coppia offretite-erionite sintetiche (18).

Conclusioni

La natura delle varie fasi ottenute nel corso della presente sperimentazione e la posizione dei loro domini di cristallizzazione nei campi esaminati, consente di concludere che, almeno nei limiti delle condizioni sperimentali adottate e dei risultati conseguiti, dei due cationi che caratterizzano un sistema a basi miste, solo uno è responsabile della crescita di una determinata fase cristallina. La presenza del catione non zeolitizzante sembra essere in taluni casi accessoria, in altri (ad es.: specie M) determinante ai fini della migliore cristallinità del sintetizzato e conseguentemente della sua più rapida formazione.

Gli Autori ringraziano l'ing. BRUNO ROSSI e la sig.ra MARIA PALUMBO per la collaborazione prestata al compimento della parte sperimentale.

BIBLIOGRAFIA

- 1) AIELLO R., COLELLA C. (1971) - *Use of natural products for zeolite synthesis. II. Faujasite from rhyolitic pumices.* Ann. Chim., 61, 122.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) COLELLA C., AIELLO R. (1970) - *Utilizzazione di prodotti naturali per la produzione sintetica di zeoliti. Nota I. Faujasite da vetri ottenuti per correzione sodica di leucite.* Ann. Chim., 60, 587.
- 5) BARRER R.M., BAYNHAM J.W. (1956) - *The hydrothermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic potassium aluminosilicates.* J. Chem. Soc., 2282.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) BARRER R.M., MUNDAY B.M. (1971) - *Cation exchange reactions of a sedimentary phillipsite.* J. Chem. Soc., 2904.
- 10) AIELLO R., COLELLA C. (1974) - *Sull'isochimia di alcuni silicoalluminati idrati di sodio sintetici.* Rend. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli, [4], 41, 46.
- 11) COLELLA C. (1973) - *Il ruolo del litio nelle sintesi idrotermali di edingtonite e cymrite.* Rend. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli, [4], 40, 303.
- 12) GALLI E., LOSCHI GHITTONI A.G. (1972) - *The crystal chemistry of phillipsites.* Am. Min., 57, 1125.
- 13) BARRER R.M., BULTITUDE F.W., KERR I.S. (1959) - *Some properties of, and a structural scheme for, the harmotome zeolites.* J. Chem. Soc., 1521.

- 14) BAERLOCHER CH., MEIER W.M. (1972) - *The crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine*. Zeit. Krist., 135, 339.
- 15) BAERLOCHER CH., BARRER R.M. (1974) - *The crystal structure of synthetic zeolite F*. Zeit. Krist., 140, 10.
- 16) BARRER R.M., MUNDAY B.M. (1971) - *Cation exchange in the synthetic zeolite K-F*. J. Chem. Soc., 2914.
- 17) PASSAGLIA E. (1970) - *The crystal chemistry of chabazites*. Am. Min., 55, 1278.
- 18) KERR I.S., GARD J.A., BARRER R.M., GALABOVA I.M. (1970) - *Crystallographic aspects of the crystallization of zeolite L, Offretite and Erionite*. Am. Min., 55, 441.