

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗΣ ΑΜΙΔΙΟΥ ΣΕ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΓΓΥΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Φ. Ανδρέου, Ε. Σιρανίδη, Β. Γκιώνης, Γ.Δ. Χρυσικός

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, Ελλάδα
(*fandreou@eie.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο καολινίτης είναι αργιλικό ορυκτό 1:1 με χημικό τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Αποτελείται από ασύμμετρα παράλληλα διστιβαδικά φύλλα που συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών $\text{AlO-H}\cdots\text{OSi}$ σε απόσταση 7.1-7.2 Å. Περιορισμένος αριθμός χημικών ενώσεων, όπως η ουρία και ορισμένα αμίδια, μπορούν να διαρρήξουν το πλέγμα δεσμών-H και να παρεμβληθούν μεταξύ των φύλλων, αυξάνοντας την απόσταση σε ~10-14 Å. Η μεταβολή αυτή αποδεικνύεται κυρίως με περίθλαση ακτίνων Χ, είναι όμως έμμεσα αναγνωρίσιμη και μέσω της δονητικής φασματοσκοπίας. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται η παρεμβολή μορίων Ν-μεθυλοφορμαμιδίου (NMF) στον καολινίτη μέσω της φασματοσκοπίας εγγύς υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-NIR), αξιοποιώντας τις δυνατότητές της για την καταγραφή της κινητικής σε πραγματικό χρόνο. Η παρεμβολή επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή και στο φάσμα του NMF αλλά και στα OH της εσωτερικής επιφάνειας του καολινίτη. Από την χρονοσειρά των φασμάτων εξάγονται δείκτες για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της αντίδρασης. Στην περιοχή θερμοκρασιών 30-75 °C οι κινητικές παρουσιάζουν υπέρθεση χρόνου-θερμοκρασίας και η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται ίση με 60 ± 1 kJ/mol (14.3 ± 0.2 kcal/mol, 0.62 ± 0.01 eV). Η παρουσία H_2O στο υγρό NMF επιδρά μη μονοτονικά στην ταχύτητα της παρεμβολής με ελάχιστο σε μοριακό κλάσμα $x_w=0.27$, αλλά δεν φαίνεται να επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης για $0 < x_w < 0.27$.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο καολινίτης είναι το πιο κοινό ορυκτό της ομάδας του καολίνη και απαντάται στη φύση ως σωματίδια, συνήθως εξαγωνικού σχήματος. Είναι 1:1 διοκταεδρικό αργιλικό ορυκτό με χημικό τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ^[1]. Αποτελείται από στίβες πολλών φύλλων παράλληλα διευθετημένων μεταξύ τους, τα οποία σχηματίζονται από την συναρμογή μιας τετραεδρικής πυριτικής στιβάδας και μιας οκταεδρικής αργιλικής στιβάδας. Οι στιβάδες ενώνονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου. Η μία πλευρά του κάθε φύλλου είναι υδρόφοβη και απαρτίζεται από οξυγόνα της βάσης των τετραέδρων, ενώ η απέναντι είναι υδρόφιλη και τερματίζεται από υδροξύλια των αργιλικών οκταέδρων (OH εσωτερικής επιφάνειας). Ανάμεσα στις δύο στιβάδες εκτός από οξυγόνα υπάρχουν και υδροξυλομάδες του αργιλίου (εσωτερικά OH). Τα φύλλα συγκρατούνται σθεναρά μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου των OH εσωτερικής επιφάνειας με τα οξυγόνα της γειτονικής τετραεδρικής στιβάδας και η απόστασή τους αντιστοιχεί σε 7.1-7.2 Å^[1,2].

Το ερευνητικό ενδιαφέρον για την παρεμβολή μορίων μεταξύ των φύλλων του καολινίτη οφείλεται στην προσπάθεια κατανόησης των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος, καθώς και στην δυνατότητα παρασκευής υβριδικών ανόργανων-οργανικών ενώσεων μέσω αυτο-οργάνωσης (self-assembly). Ο δρόμος για την μελέτη της παρεμβολής άνοιξε όταν ο Wada το 1961 πέτυχε την διαστολή της δομής με οξικό κάλιο και την αύξηση της απόστασης των φύλλων σε 14.2 Å^[3]. Το 1963 ο Weiss πραγματοποίησε παρεμβολή ουρίας στο ορυκτό με μεταβολή της απόστασης σε 10.7 Å και απέδειξε ότι οι εξαιρετικά λεπτότοιχες πορσελάνες που κατασκεύαζαν στην Κίνα τον 9^ο αιώνα ήταν αποτέλεσμα ζύμωσης καολινίτη με ούρα^[4]. Λόγω της ισχυρής έλξης των φύλλων η παρεμβολή μορίων στον καολινίτη επιτυγχάνεται μόνο αν διαρρηχθεί το πλέγμα δεσμών-H, με αποτέλεσμα η άμεση παρεμβολή να είναι δυνατή από ελάχιστες χημικές ενώσεις που χωρίζονται σε 3 ομάδες^[5]. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει ενώσεις όπως η ουρία, η υδραζίνη, το φορμαμίδιο και το ακεταμίδιο, η δεύτερη το διμεθυλοσουλφοξείδιο και το

διμεθυλοσεληνοξείδιο και η τρίτη οξικά ή προπιονικά άλατα. Η παρεμβολή τέτοιων μικρών μορίων επιφέρει αύξηση της απόστασης σε ~10-14 Å και αποτελεί προκαταρκτικό βήμα για την μετέπειτα εισαγωγή μιας πληθώρας ενώσεων και την ανάπτυξη νανοσύνθετων καολινιτικών υβριδικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες ^[2].

Οι κύριες μέθοδοι χαρακτηρισμού του καολινίτη και των καολινιτικών υβριδικών υλικών είναι η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και η δονητική φασματοσκοπία. Ωστόσο, η κινητική της ενσωμάτωσης μορίων στον καολινίτη έχει μελετηθεί μόνο με XRD, με αποτέλεσμα η καταγραφή να γίνεται *ex situ* μέσω σποραδικών μετρήσεων. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση και εφαρμογή δονητικών φασματοσκοπικών εργαλείων για την κινητική μελέτη της παρεμβολής σε πραγματικό χρόνο. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η ενσωμάτωση μορίων Ν-μεθυλοφορμαμίδιου (NMF) στον καολινίτη μέσω της φασματοσκοπίας εγγύς υπέρυθρου (Near-Infrared, NIR).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο καλά διατεταγμένος καολινίτης KGa-1b που προέρχεται από την Georgia των Η.Π.Α. και παρέχεται ως άργιλος αναφοράς από την Αμερικανική Clay Minerals Society. Για την παρεμβολή χρησιμοποιήθηκε Ν-μεθυλοφορμαμίδιο (NMF) >99% (Aldrich), το οποίο ξηράνθηκε με προσθήκη μοριακών κόσκινων. Τα υβριδικά υλικά καολινίτη/NMF παρασκευάστηκαν με ανάμειξη 1 g καολινίτη με 1 g NMF ή διαλύματος NMF/H₂O σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στις αναλογίες αυτές το μείγμα έχει την μορφή πάστας. Η πάστα κρατείται σε μικρό γυάλινο αντιδραστήρα (~5 ml), ο οποίος προσαρμόζεται ερμητικά στην κεφαλή δέσμης οπτικών ινών τύπου Υ και τοποθετείται σε θερμοστατούμενο λουτρό για την ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας στο δείγμα.

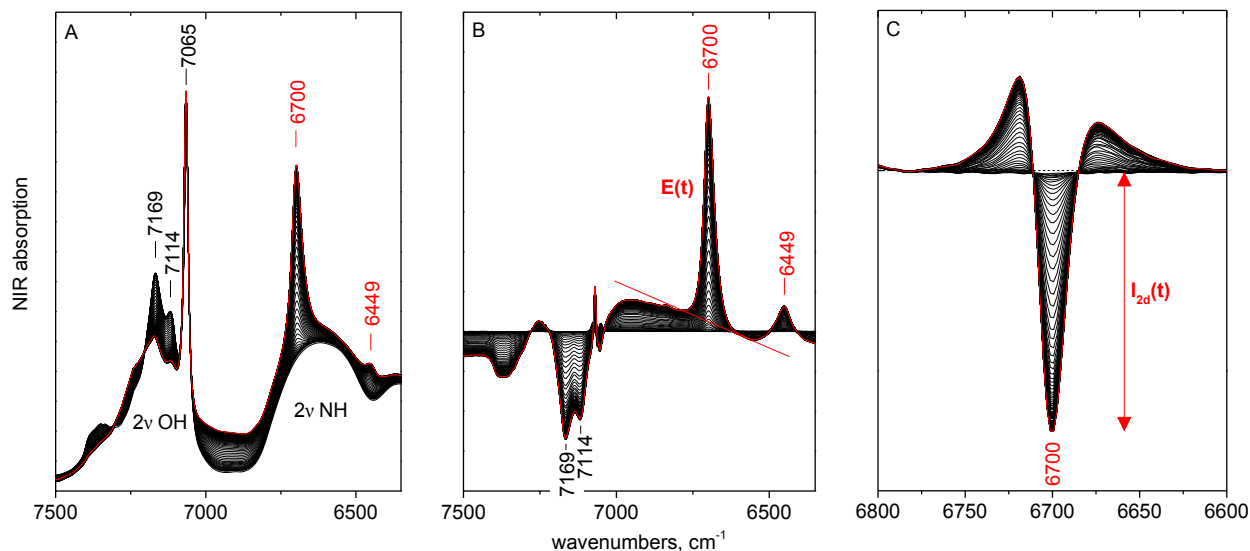
Η συλλογή των φασμάτων ανακλαστικότητας διαχύσεως στο NIR έγινε μέσω της οπτικής ίνας σε φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier της εταιρείας Bruker (μοντέλο Vector 22N). Η τεχνική είναι μη παρεμβατική και η καλή σταθεροποίηση του φωτόμετρου επιτρέπει την συλλογή φασμάτων υψηλής ποιότητας για μακρό χρονικό διάστημα. Για κάθε φάσμα χρειάστηκαν 100 σαρώσεις με διακριτική ικανότητα 4 cm⁻¹. Η κινητική καταγραφή της κάθε αντίδρασης παρεμβολής πραγματοποιήθηκε με συνεχή συλλογή φασμάτων διάρκειας 24-100 ωρών και χρονική διακριτική ικανότητα ≥60 sec. Πριν από την εκκίνηση καθώς και στο τέλος της κινητικής καταγραφής συλλέχθηκαν φάσματα αναφοράς. Ο γραμμικός συνδυασμός των δύο επιτρέπει την διόρθωση των επιμέρους φασμάτων των χρονοσειρών, αν απαιτείται.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η προσθήκη NMF στον KGa-1b επιφέρει φασματικές (συνεπώς, δομικές) αλλαγές που μετρήθηκαν σε πραγματικό χρόνο. Η συνολική καταγραφή των φασμάτων σε θερμοκρασία 30 °C επί 67 ώρες και ανά 30 λεπτά παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Στο Σχήμα 1Α απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης στην περιοχή 6350-7500 cm⁻¹ όπου είναι ενεργοί οι υπέρτονοι 2ν των δεσμών Ο-Η και Ν-Η, στο 1Β η διαφορά τους από το αρχικό φάσμα και στο 1C η δεύτερη παράγωγος στην περιοχή 6600-6800 cm⁻¹. Με κόκκινο χρώμα επισημαίνεται το τελικό φάσμα.

Οι αλλαγές που παρατηρούνται στην φασματική υπογραφή του μείγματος καολινίτη και NMF συναρτήσει του χρόνου σχετίζονται προφανώς με την ενσωμάτωση του NMF στο διαφυλλικό χώρο. Το αρχικό φάσμα, που αντιστοιχεί σε μηδενική ενσωμάτωση, αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των φασμάτων του καολινίτη και του υγρού NMF. Το φάσμα του υγρού NMF χαρακτηρίζεται από μία ευρεία ταινία στην περιοχή 6400-6800 cm⁻¹ με αμελητέα υπογραφή στα φάσματα 2^{ης} παραγώγου που αντιστοιχεί στην πρώτη υπέρτονη των δονήσεων έκτασης (2ν) Ν-Η ^[6,7]. Η εκδήλωση της νέας στενής ταινίας στους 6700 cm⁻¹ οφείλεται στο ενσωματωμένο NMF, υποδηλώνει άρση των διαμοριακών δεσμών-Η στο υγρό και είναι ιδιαίτερα εμφανής τόσο στα φάσματα διαφοράς (Σχήμα 1Β) όσο και στα φάσματα 2^{ης} παραγώγου (Σχήμα 1C). Η υπογραφή του καολινίτη (7000-7200 cm⁻¹) υφίσταται μικρότερες αλλαγές κατά την παρεμβολή. Ειδικότερα,

η ταινία στους 7065 cm^{-1} , που αποδίδεται στην πρώτη υπέρτονη των δονήσεων έκτασης των εσωτερικών OH, παραμένει σχεδόν αμετάβλητη σε ένταση ενώ μετατοπίζεται ελάχιστα ^[8,9]. Αντιθέτως, παρατηρείται μείωση της έντασης των ταινιών του καολινίτη στους ~ 7170 και 7115 cm^{-1} (Σχήμα 1B) οι οποίες αντιστοιχούν στην πρώτη υπέρτονη των δονήσεων έκτασης των OH εσωτερικής επιφάνειας ^[8-10].

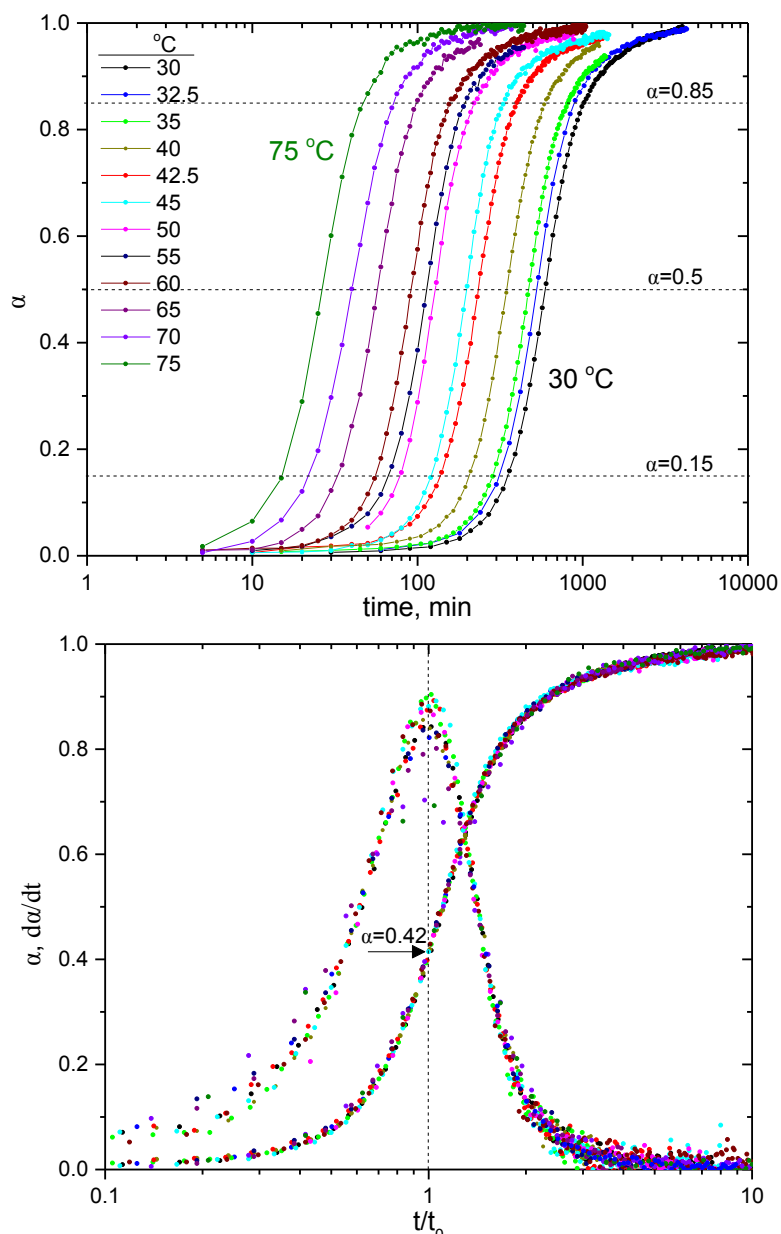


Σχήμα 1. Φάσματα απορρόφησης εγγύς υπερώδρου του KGa-1b/NMF (A), η διαφορά τους από το αρχικό φάσμα (B) και η 2η παράγωγός τους με εξομάλυνση 9 σημείων ($\Delta\nu=2\text{ cm}^{-1}$) (C) που ελήφθησαν κατά την παρεμβολή στους $30\text{ }^\circ\text{C}$. Το τελικό φάσμα (μετά από χρόνο 67h) επισημαίνεται με κόκκινο χρώμα.

Η κινητική της παρεμβολής μελετάται μέσω της χρονικής εξέλιξης δεικτών που εξάγονται από τις χρονοσειρές των φασμάτων και επιτρέπουν την διάκριση μεταξύ ενσωματωμένου και ελεύθερου NMF. Τέτοιοι δείκτες είναι το εμβαδόν της κορυφής $2\nu\text{ NH}$ του ενσωματωμένου NMF στα φάσματα διαφοράς ($E(t)$, Σχήμα 1B) ή η ένταση της $2^{\text{ης}}$ παραγώγου ($I_{2d}(t)$, Σχήμα 1C). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε ο δεύτερος τρόπος. Η κανονικοποιημένη ως προς την τελική της τιμή ένταση δίνει την πρόοδο της αντίδρασης (α) συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 2).

Οι καμπύλες παρουσιάζουν χαρακτηριστική σιγμοειδή συμπεριφορά, η οποία είναι ήδη γνωστή από μετρήσεις XRD ^[11,12] (αν και όχι σε πραγματικό χρόνο) και έχει αποδοθεί σε μηχανισμό αργής πυρήνωσης και γρήγορης επέκτασης σε δύο διαστάσεις (μοντέλο Avrami-Erofeev): Ένας μικρός αριθμός μορίων NMF διανοίγει τον διαφυλλικό χώρο του καολινίτη ως σφήνα και επιτρέπει την απρόσκοπτη είσοδο των υπολοίπων μορίων με συνεργατικό (cooperative) τρόπο ^[13,14]. Η σιγμοειδής κινητική είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτοκαταλυόμενων διεργασιών.

Με την τεχνική NIR είναι δυνατή η μελέτη των δειγμάτων *in situ* με μικρή χρονική διακριτική ικανότητα ($\Delta t \geq 1\text{ min}$) και έτσι η κινητική της παρεμβολής καταγράφεται με ακρίβεια και μεγάλη πυκνότητα μετρήσεων. Με αυτό το τρόπο ανοίγει ο δρόμος για την λεπτομερέστερη μελέτη του μηχανισμού της παρεμβολής, και μάλιστα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

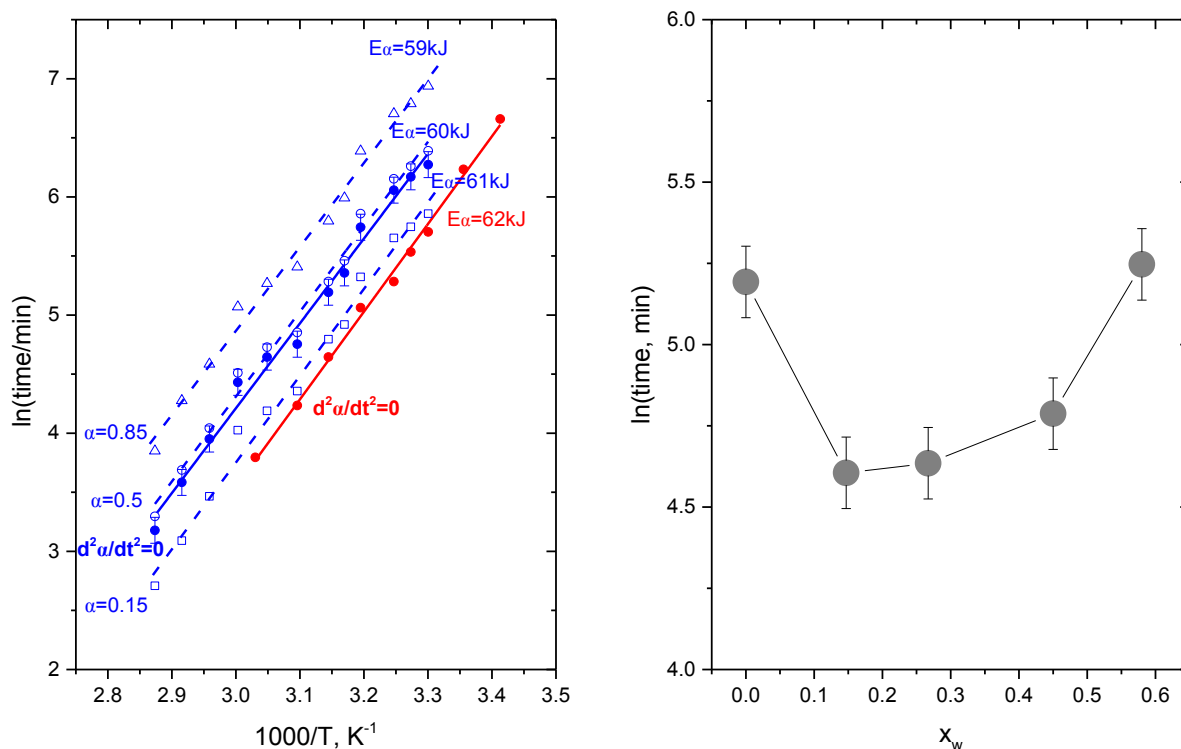


Σχήμα 2. Πρόοδος της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως μετρήθηκε (άνω) και μετά από κανονικοποίηση ως προς τον χρόνο του σημείου καμπής, t_0 (κάτω).

Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και οι καμπύλες μετατοπίζονται προς μικρότερους χρόνους (Σχήμα 2, άνω). Ενδεικτικά, στους 30 °C το σημείο καμπής της σιγμοειδούς λαμβάνει χώρα σε $t_0 \approx 530$ min, ενώ στους 75 °C έχει μετατοπιστεί σε $t_0 \approx 24$ min. Τα διαγράμματα επιδεικνύουν τέλεια υπέρθεση χρόνου-θερμοκρασίας όταν κανονικοποιηθούν ως προς t_0 (Σχήμα 2, κάτω), γεγονός που υποδεικνύει ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα (rate determining step) είναι κοινό στην περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Τα δεδομένα του Σχήματος 2 επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) με παραπάνω από έναν τρόπους (Σχήμα 3, αριστερά). Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης (k) από την θερμοκρασία (T) ικανοποιεί την εξίσωση Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann και A η προ-εκθετική σταθερά. Για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων Arrhenius μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι χρόνοι των σημείων καμπής t_0 των καμπυλών (που αντιστοιχούν σε $\alpha=0.42$, Σχήμα 2, κάτω) ή γενικότερα οι χρόνοι σε συγκεκριμένους βαθμούς πρόοδου της αντίδρασης (π.χ. $\alpha=0.15$, 0.50 και 0.85 , Σχήμα 2, άνω).



Σχήμα 3. (αριστερά) Διαγράμματα Arrhenius για παρεμβολή NMF με μοριακό κλάσμα H₂O x_w=0 (μπλε) και x_w=0.27 (κόκκινο). (δεξιά) Επίδραση του x_w στην κινητική στους 45 °C.

Απουσία νερού, η ενέργεια ενεργοποίησης της παρεμβολής καθαρού NMF στον καολινίτη KGa-1 βρέθηκε ανεξάρτητη της τιμής του α και ίση με 60±1 kJ/mol (14.3±0.2 kcal/mol, 0.62±0.01 eV) (μπλε, Σχήμα 3, αριστερά). Η παρουσία νερού στα αντιδρώντα επηρεάζει μη μονοτονικά τους χαρακτηριστικούς χρόνους t₀ (Σχήμα 3, δεξιά). Για μικρά μοριακά κλάσματα νερού στο διάλυμα NMF/H₂O (x_w<0.27) οι χρόνοι t₀ μειώνονται περίπου στο μισό της αρχικής τους τιμής και η παρεμβολή επιταχύνεται, ενώ σε μεγαλύτερα x_w η παρεμβολή επιβραδύνεται. Δύο φαινόμενα συμβάλλουν σε αυτή τη συμπεριφορά. Η προσθήκη νερού ή άλλων πολικών μορίων όπως π.χ. μεθανόλης ή αιθανόλης στο υγρό NMF διασπά το εκτεταμένο πλέγμα διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του NMF και καθιστά ευκολότερη την είσοδό του στον διαφυλλικό χώρο του καολινίτη σε μοριακή μορφή. Έτσι, ο ρυθμός της παρεμβολής αυξάνεται. Όμως, υπάρχει ένα ανώτατο όριο του ποσοστού του νερού που συνεισφέρει σε αυτή τη διαδικασία. Όταν η συγκέντρωση του NMF στο διάλυμα είναι χαμηλή, η πιθανότητα επιτυχούς ενσωμάτωσης μειώνεται. Από τον ανταγωνισμό μεταξύ των παραπάνω φαινομένων προκύπτει η μη μονοτονική εξάρτηση της κινητικής από το μοριακό κλάσμα x_w [12].

Συστηματικές μετρήσεις της επίδρασης του νερού στην ενέργεια ενεργοποίησης της παρεμβολής βρίσκονται σε εξέλιξη. Προκαταρκτικά αποτελέσματα στο σύστημα x_w=0.27 (10% κ.β. H₂O) δείχνουν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης παραμένει σχεδόν σταθερή (κόκκινο, Σχήμα 3, αριστερά), γεγονός που υποδηλώνει ότι το νερό δεν εμπλέκεται στο στάδιο καθορισμού της ταχύτητας και απλώς επηρεάζει τον προεκθετικό παράγοντα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι αλλαγές των φασμάτων κατά την ενσωμάτωση μορίων NMF στον καολινίτη μελετήθηκαν σε πραγματικό χρόνο για διάστημα 3 ημερών με την τεχνική της φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου. Καταγράφηκε η κινητική της παρεμβολής με δείκτη την ένταση της 2^{ης} παραγώγου της ταινίας 2ν NH του ενσωματωμένου NMF στους 6700 cm⁻¹. Η πρόδος της παρεμβολής εμφανίζει χαρακτηριστική σιγμοειδή συμπεριφορά, σε ποιοτική συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες XRD στην

βιβλιογραφία. Τα νέα δεδομένα αναμένεται να επιτρέψουν την συγκριτική αξιολόγηση μηχανισμών και κινητικών μοντέλων που έχουν προταθεί για την περιγραφή της αντίδρασης.

Για πρώτη φορά κατέστη δυνατή η μελέτη της παρεμβολής συναρτήσει της θερμοκρασίας (30-75 °C). Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης και μείωση των χρόνων καμψής των σιγμοειδών (t_0). Οι κανονικοποιημένες ως προς t_0 καμπύλες επιδεικνύουν τέλεια υπέρθεση χρόνου-θερμοκρασίας γεγονός που υποδεικνύει ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα (rate determining step) είναι κοινό για τις διάφορες θερμοκρασίες.

Από τα διαγράμματα Arrhenius των χαρακτηριστικών χρόνων t_0 ή των χρόνων των καμπυλών σε συγκεκριμένο βαθμό προόδου της αντίδρασης υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρεμβολής, $E_a=60\pm 1$ kJ/mol (14.3 \pm 0.2 kcal/mol, 0.62 \pm 0.01 eV). Επιβεβαιώθηκε ότι το μοριακό κλάσμα του νερού, x_w , παίζει καθοριστικό ρόλο στην ταχύτητα της παρεμβολής, αυξάνοντάς την για $x_w<0.27$. Η εξάρτηση αυτή αποδίδεται στο ότι μικρές συγκεντρώσεις νερού διασπών τους διαμοριακούς δεσμούς και αυξάνουν την κινητικότητα των μορίων στο υγρό NMF. Αντιθέτως, για $x_w>0.27$ η παρεμβολή επιβραδύνεται, καθώς υψηλές συγκεντρώσεις νερού ελαττώνουν την πιθανότητα ενσωμάτωσης του NMF. Διαπιστώθηκε ότι το νερό δεν επιδρά στην ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου που καθορίζει την ταχύτητα, η οποία παραμένει αμετάβλητη στο σύστημα με $x_w=0.27$.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου «Προηγμένα υλικά και διατάξεις» του ΙΘΦΧ-ΕΙΕ που εντάσσεται στο ΕΣΠΑ 2014-2020 και συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση - Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (κωδικός έργου: MIS 5002409).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D.L. Bish. Clays and Clay Minerals 41 (1993) 738-744.
- [2] C. Detellier, R.A. Schoonheydt. Elements 10 (2014) 201-206.
- [3] K. Wada. American Mineralogist 46 (1961) 78-91.
- [4] A. Weiss. Angewandte Chemie International Edition 2 (1963) 697-748.
- [5] J.T. Kloprogge, (W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya, editors). Raman and infrared spectroscopies of intercalated kaolinite group minerals (2017) 343-410.
- [6] S. Olejnik, A.M. Posner, J.P. Quirk. Clays and Clay Minerals 19 (1971) 83-94.
- [7] I. Suzuki. Bulletin of the Chemical Society of Japan 35 (1962) 540-551.
- [8] S. Petit, A. Decarreau, F. Martin, R. Buchet. Physics and Chemistry of Minerals 31 (2004) 585-592.
- [9] R.L. Frost, U. Johansson. Clays and Clay Minerals 46 (1998) 466-477.
- [10] J. Madejová, P. Komadel. Clays and Clay minerals 49 (2001) 410-432.
- [11] P.D. Castrillo, D. Olmos, J. González-Benito. International Journal of Mineral Processing 144 (2015) 70-74.
- [12] S. Olejnik, A.M. Posner, J.P. Quirk. Clay Minerals 8 (1970) 421-434.
- [13] P. Fenoll Hach-Ali, A. Weiss. Anales de Quimica LXV (1969) 769-790.
- [14] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dekany, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, editors). Clay-mineral organic interactions (2006) 309-377.