

ESTRUCTURA DE COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS

II. - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA CON ALCOHOLES NORMALES ALIFATICOS

RESUMEN. — En el presente trabajo se estudia la situación de los alcoholes normales alifáticos en montmorillonita saturada con los cationes Ca, Na ó K. Las cantidades retenidas decrecen para todos los alcoholes y en el orden montmorillonita-Ca > montmorillonita-Na > montmorillonita-K. De los resultados obtenidos por difracción de rayos X se deduce que en todos los casos las moléculas se inter laminan yaciendo según los planos $\alpha_1 \cdot \beta$. La solvatación es completa en montmorillonita-Ca. En montmorillonita-Na solo se solvatan el 70% de los espacios inter laminares y en montmorillonita-K solo el 50%.

Esto indica la existencia de diferencias estructurales en las láminas de un mismo cristalito, que se acusan tanto más cuanto menor es el potencial iónico del catión de cambio, y se hacen patentes si se preparan los complejos por desorción. En el caso de que los complejos no se sometan a desorción previa (con octanol), las moléculas se yerguen en el espacio inter laminar de los cristalitos de montmorillonita-Ca, mientras que en montmorillonita-K y -Na permanecen planos, pero no aparecen interestratificaciones.

Los alcoholes, después de la desorción, ocupan toda la superficie inter laminar en montmorillonita-Ca, y en las muestras sódica y potásica las láminas solvatadas no se abren totalmente. Si el cálculo se refiere exclusivamente a las láminas solvatadas, al comparar los tres tipos de complejos se deduce que el número de moléculas por catión Ca^{2+} tiende a dos y solo a uno para los cationes Na^+ y K^+ , es decir, a una molécula de alcohol por carga.

ABSTRACT. — Complexes of Ca-, Na-, and K-montmorillonite with n-aliphatic alcohols are studied. The amount of alcohols retained after desorption, decrease for all terms of the series following: Ca-montmorillonite > Na-montmorillonite > K-montmorillonite. From X-ray diffraction patterns it is deduced that alcohols molecules form monolayers between silicates sheets, laying on $\alpha_1 \cdot \beta$ for all complexes. With Ca-montmorillonite all silicate sheets are regularly glycolated, but with Na-montmorillonite only a 70% are solvated and with K-montmorillonite as few as a 50%.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Sección de Mineralogía de Arcillas de la Estación Experimental del Zaidín del C.S.I.C.

This fact indicate that all silicate layers are not identical since a structural point of view, but differences are only manifested with interlayered cations of low ionic potencial.

When complexes with octanol are studied by X-ray diffraction without any previous desorption, alcohols molecules stand up between the layers of Ca-montmorillonite; with Na- and K-montmorillonites they remain in a planar position but solvation happen in all layers disappearing the interstratifications.

From the amount of alcohols retained after desorption, it is deduced that alcohols molecules must cover completely every internal surface in Ca-montmorillonite. For Na- and K-montmorillonite the fraction of solvated layers are not completely covered by alcohols.

If, for Na- and Ca-montmorillonites calculations are only referred to these solvated layers, we can compare complexes for the three cations: the number of alcohol molecules per Ca^{2+} tend to two, and only one for Na^+ and K^+ , that is, one molecule of alcohol per charge.

I. - Introduccion.

Los complejos de alcoholes con montmorillonita han sido estudiados por primera vez por MacEwan (1946 a, b), posteriormente por Barshad (1952) y Glaeser (1954), y mas recientemente por Brindley y Ray (1964). Estos ultimos estudian la influencia de la temperatura y del metodo de preparacion. En conjunto se han estudiado complejos de montmorillonita con alcoholes desde el metanol hasta el octadecanol.

De las investigaciones anteriores, como ha sido discutido por Greene-Kelly (1956), Emerson (1957) y Brindley y Hoffmann (1962), se deduce que en los complejos preparados con alcoholes liquidos a la temperatura ordinaria, las moleculas de estos se interlaminan formando monocapas con el zig-zag de la cadena normal a los planos basales del silicato y dando espaciados basales de unos 14 Å. Solamente los terminos metanol y etanol dan complejos en bicapa, si se consigue una total saturacion.

Barshad (1952) fue el primero que sin embargo obtuvo espaciados basales singulares de 34,4 Å y 36,8 Å con el nonanol y el decanol, que parecen corresponder a dobles capas de moleculas de alcohol erguidas entre las laminas del silicato.

No obstante Brindley y Ray (1964) obtienen complejos en monocapa desde el etanol incluso, hasta el octadecanol, si eliminan parte del alcohol con una corriente de aire caliente en el caso de los primeros terminos y calentando a 110°C en estufa para el caso de los alcoholes solidos. Sin tratamiento posterior alguno obtienen complejos de bicapa

con etanol, butanol y pentanol, y con las moleculas erguidas desde el hexanol al octadecanol. Desde el decanol obtienen dos tipos de espaciados segun se examinen los complejos a una temperatura por encima o por debajo del punto de fusion de los alcoholes, lo que justifican por un doblamiento de las moleculas cuando se examina el complejo por encima del punto de fusion.

En los trabajos citados los complejos se han preparado por adiccion del alcohol al silicato, — previamente evacuando o calentando a 250°C —, bien directamente, bien sustituyendo un alcohol por otro, pero en todos los casos con un exceso de liquido organico.

Puesto que la estructura de los complejos con alcoholes parece ser funcion del metodo de preparacion, en el presente trabajo se estudia la estructura de los complejos organicos de montmorillonita con alcoholes preparados por desorcion, con objeto de eliminar las moleculas organicas no interlamadas. Los primeros resultados con complejos asi preparados fueron obtenidos por Martin Vivaldi et al (1965) y Fenoll Hach-Ali (1966).

II. - Material y metodos experimentales.

Se ha operado con muestras homoionicas de montmorillonita Volclay de South Dakota, con los cationes Ca, Na y K. Las caracteristicas de dicha montmorillonita, metodo de preparacion de las muestras homoionicas y de los complejos con alcoholes se han descrito en un trabajo anterior, Fenoll Hach-Ali y Martin Vivaldi (1967).

Se han utilizado alcoholes normales alifaticos (propanol hasta octanol), reactivos purisimos de las casas FLUKA, SCHUCHARD y B. D. H.

El estudio por difraccion de rayos X se realizo con un equipo Philips, utilizando radiacion $CuK\alpha$.

III. - Resultados experimentales y discusion.

En la Tabla I se dan las cantidades de alcohol retenidas por gramo de montmorillonita, saturada con los cationes Ca, Na y K, deducidas de las curvas de desorcion y por pesada. En la misma Tabla se dan dichas cantidades expresadas en moles por celdilla, de acuerdo con su formula mineralogica.

TABLA I.

| Alcohol | Montmorillonita-Ca | | Montmorillonita-Na | | Montmorillonita-K | |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | grs R-OH por gr m. s. | moles R-OH por celdilla | grs R-OH por gr m. s. | moles R-OH por celdilla | grs R-OH por gr m. s. | moles R-OH por celdilla |
| R ₃ -OH | 0,116 | 1,42 | 0,055 | 0,67 | 0,035 | 0,43 |
| R ₄ -OH | 0,117 | 1,15 | 0,069 | 0,68 | 0,027 | 0,27 |
| R ₅ -OH | 0,153 | 1,28 | 0,047 | 0,39 | 0,042 | 0,35 |
| R ₆ -OH | 0,151 | 1,09 | 0,069 | 0,49 | 0,044 | 0,32 |
| R ₇ -OH | 0,152 | 0,96 | 0,068 | 0,43 | 0,050 | 0,32 |
| R ₈ -OH | 0,160 | 0,90 | 0,081 | 0,46 | 0,059 | 0,33 |

m. s. = muestra seca.

Las cantidades retenidas decrecen para todos los alcoholes, en el orden « montmorillonita -Ca » > « montmorillonita -Na » > « montmorillonita -K ». Expresadas dichas cantidades en moles por celdilla se observa que en la montmorillonita *calcica* a medida que aumenta el peso molecular del alcohol disminuye el número de moles retenidos (Fig. 1), de modo muy acusado y gradual. En la montmorillonita *sodica*

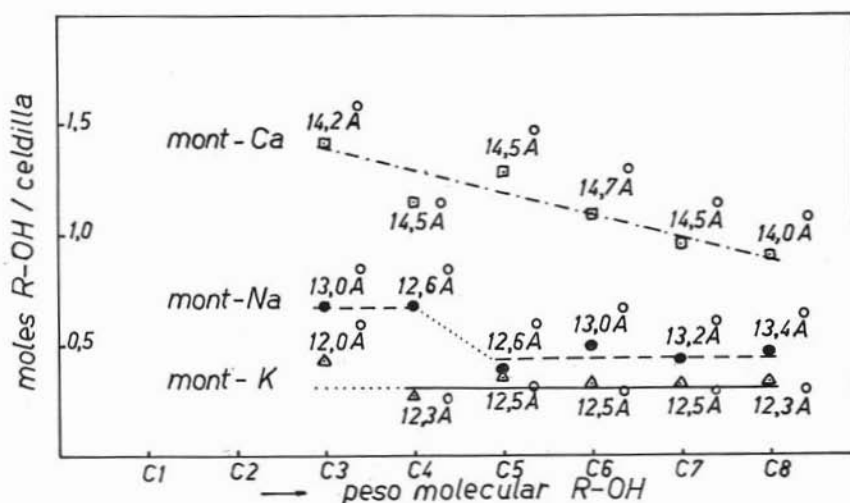


Fig. 1. — Variación de las cantidades de alcohol retenidas en función del peso molecular.

se acusa una caída brusca a partir del butanol, permaneciendo después prácticamente constante. Esta constancia se mantiene prácticamente con todos los alcoholes en el caso de la muestra *potásica*.

Por lo que respecta a los resultados de difracción de rayos X, los espaciados $d(001)$ (Tabla II) oscilan alrededor de $14,5 \text{ \AA}$ para montmorillonita calcica, alrededor de 13 \AA para montmorillonita sodica, y de $12,5 \text{ \AA}$ para montmorillonita potásica. Como el espesor de las moléculas de los alcoholes empleados es de $4,5 \text{ \AA}$ (MacEwan, 1947) en su dimensión mayor de la sección transversal, se confirma que las moléculas yacen horizontalmente entre las laminas del silicatos con la situación del esquema (Fig. 2).

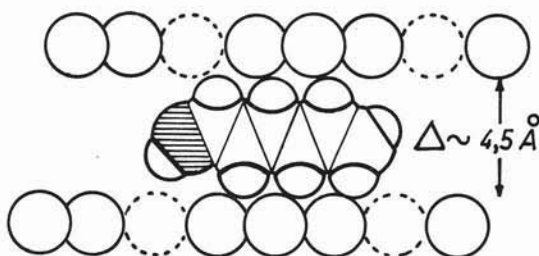


Fig. 2. — Esquema de la situación de las moléculas de alcohol entre las laminas de montmorillonita.

La solvatación en la montmorillonita *calcica* es regular, como se deduce del valor de los espaciados $d(001)$ de los complejos. En montmorillonita *sódica* dichos espaciados indican que la solvatación de las laminas no es totalmente regular. No obstante, en este caso y en primera aproximación podemos operar en el supuesto de que todas las laminas están prácticamente solvatadas. En el caso de la muestra *potásica*, el espaciado $d(001)$, del orden de $12,5 \text{ \AA}$, indica claramente la existencia de una interstratificación al azar aproximadamente al 50% aplicando el cálculo de Hendricks y Teller (1942).

Las exigencias del método operatorio no han permitido obtener agregados orientados. A pesar de ello, en el caso de la montmorillonita calcica hay algunos órdenes de reflexión en secuencia racional, mientras que en las muestras sodica y especialmente en la potásica dicha secuencia es irracional.

TABLA II.

Espaciados $d(001)$ deducidos de los diagramas de difracción de rayos X de los complejos de montmorillonita-cálcica, -sódica y -potásica con alcoholes n -alifáticos.

| Alcohol | Montmorillonita-Ca ⁽¹⁾ | | Montmorillonita-Na ⁽²⁾ | | Montmorillonita-K ⁽²⁾ | |
|--------------------|-----------------------------------|-----|-----------------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| | $d(001)$ en Å | I | $d(001)$ en Å | I | $d(001)$ en Å | I |
| R ₃ -OH | 14,2 (n) | vvs | 13,0 | vvs | 12,0 | vvs |
| R ₄ -OH | 14,5 (n) | vvs | 12,6 | vvs | 12,3 | vvs |
| R ₅ -OH | 14,5 (n) | vvs | 12,6 | vvs | 12,5 | vvs |
| R ₆ -OH | 14,7 (n) | vvs | 13,0 | vvs | 12,5 | vvs |
| R ₇ -OH | 14,5 (n) | vvs | 13,2 | vvs | 12,5 | vvs |
| R ₈ -OH | 14,0 (n) | vvs | 13,4 | vvs | 12,3 | vvs |

⁽¹⁾ Aparece un 3° orden en todos los casos a 4,8 Å con $I = mw$.

⁽²⁾ Aparece un 2° orden en todos los casos a 6,5 Å y 6,0 Å respectivamente para la muestra -Na y -K, de intensidad *Vis*.

Dada la situación en monocapa de las moléculas de alcohol, si se relaciona el área de la superficie interna de la montmorillonita (S), con la superficie de las moléculas empleadas ($\alpha_1 \cdot \beta$) obtendremos el número de moléculas de alcohol que podría retener teóricamente cada celdilla, si se cubriera toda la superficie disponible. Al comparar estos valores con el número de moles por celdilla experimentales se observa:

1. - En el caso de la *muestra cálcica* (Tabla III) y para todos los alcoholes, estos ocupan toda la superficie interna disponible, aun después de la desorción (columna 4). De acuerdo con la capacidad de cambio empleada (0,33 cationes divalentes por celdilla, o sea un cation cada tres celdillas) y el número de moles retenidos por celdilla, se ha calculado el número de moléculas asignables a cada cation (columna 5). Sin embargo, un simple estudio geométrico de la posible orientación de la totalidad de las moléculas respecto a los cationes, parece indicar que hasta el butanol y sin deformación de ellas, se pueden coordinar solo dos al cation Ca, sin que se produzca solapamiento, debiendo situarse las moléculas restantes en los huecos que dejan las coordinadas. A partir

del pentanol, y de acuerdo con las cantidades retenidas, ni siquiera esta distribucion geometrica puede realizarse, a causa de impedimentos estericos, debiendo suponerse que todas las moleculas estan en empaquetamiento compacto, independientemente del cation.

TABLA III.

Complejos de montmorillonita-Ca con alcoholes n-alifáticos.

| Alcohol | Valores calculados | | Valores experimentales | Porcentaje de superficie ocupada | Moles de alcohol asignables al catión |
|--------------------|----------------------|------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| | n° de moles/celdilla | | n° de moles/celdilla | | |
| | s | S/s | 3 | | |
| | 1 | 2 | | 4 | 5 |
| R ₃ -OH | 29,8 | 1,55 | 1,42 | 91 % | 4,3 |
| R ₄ -OH | 35,0 | 1,32 | 1,15 | 87 » | 3,5 |
| R ₅ -OH | 40,2 | 1,15 | 1,28 | 111 » | 3,9 |
| R ₆ -OH | 45,4 | 1,01 | 1,09 | 108 » | 3,3 |
| R ₇ -OH | 50,6 | 0,91 | 0,96 | 105 » | 2,9 |
| R ₈ -OH | 55,8 | 0,83 | 0,90 | 108 » | 2,7 |

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$.

s = Superficie de la molécula orgánica: $\alpha_1 \times \beta$.

Esta situacion justifica la forma de las curvas de A.T.D. (Martin Vivaldi et al., 1965. Fenol Hach-Ali, 1966), es decir la aparicion de dos efectos endotermicos en la region de los 100-200°C. Con el calentamiento, una fraccion de las moleculas se desorbe desde su situacion interlamilar (primer efecto), de modo que las moleculas restantes quedarian coordinadas mas estrechamente al cation y por tanto con una situacion energetica distinta (segundo efecto).

2. - En el caso de la muestra sodica (Tabla IV) el numero de moleculas por celdilla obtenido experimentalmente, es inferior al que puede retener teoricamente (columna 3), por lo que las moleculas ocuparan solo parcialmente la superficie disponible (columna 4). En esta muestra el numero de cationes por celdilla, de acuerdo con su capacidad de cambio, es de 0,66, es decir dos cationes monovalentes cada tres celdillas. Segun esto, el numero de moleculas retenidas asignables al cation

(columna 5) en comparacion con los de la muestra calcica, es aproximadamente la cuarta parte, lo cual es logico pues por un lado el cation Na tiene un potencial ionico aproximadamente mitad que el del cation Ca, y por otro el numero de cationes Na por celdilla en la muestra sodica es el doble que el numero de cationes Ca en la muestra calcica, ocasionando por consiguiente un mayor impedimento esteric.

TABLA IV.

Complejos de montmorillonita-Na con alcoholes n-alifáticos.

| Alcohol | Valores calculados | | Valores experimentales | Porcentaje de superficie ocupada | Moles asignables al catión |
|--------------------|--------------------|------|------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| | n° moles/celdilla | S/s | n° moléculas/celdilla | | |
| | 1 | | 2 | 3 | 4 |
| R ₃ -OH | 29,8 | 1,55 | 0,67 | 43 % | 1 |
| R ₄ -OH | 35,0 | 1,32 | 0,68 | 51 » | 1 |
| R ₅ -OH | 40,2 | 1,15 | 0,39 | 34 » | 0,6 |
| R ₆ -OH | 45,4 | 1,01 | 0,49 | 38 » | 0,7 |
| R ₇ -OH | 50,6 | 0,91 | 0,43 | 47 » | 0,6 |
| R ₈ -OH | 55,8 | 0,83 | 0,46 | 55 » | 0,7 |

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$.

s = Superficie de la molécula orgánica: $\alpha_1 \times \beta$.

Un estudio geometrico permite ver que, si deformacion de las moleculas, para el caso del propanol y butanol, todas ellas estarian unidas a cationes sin que exista impedimento esteric. Para los terminos superiores, el numero de moleculas por cation resulta incluso inferior a uno, por lo que quedarian algunos cationes Na sin solvatar; este resultado, unido al bajo valor del espaciado (13 Å), hace mas logico considerar, que no todas las laminas estan solvatadas sino que existe una interstratificacion al azar al 70% (Hendrick y Teller, 1942).

En la Tabla V se dan los valores de la Tabla IV recalculados para un 70% de interstratificacion. Una distribucion geometrica, operando en este supuesto, permite ver que todas las moleculas pueden estar ligadas a cationes en aquellas laminas que estuvieran solvatadas.

TABLA V.

Complejos de montmorillonita-Na con alcoholes n-alifáticos.

| Alcohol | Valor calculado | Valor experimental | Porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas | Moles de alcohol asignables al 70% de los cationes |
|--------------------|-----------------|----------------------------|--|--|
| | 70% de S/s | moles de R-OH por celdilla | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| R ₃ -OH | 1,08 | 0,67 | 62 % | 1,4 |
| R ₄ -OH | 0,92 | 0,68 | 74 » | 1,4 |
| R ₅ -OH | 0,80 | 0,39 | 48 » | 0,8 |
| R ₆ -OH | 0,71 | 0,49 | 69 » | 1,0 |
| R ₇ -OH | 0,64 | 0,43 | 67 » | 0,9 |
| R ₈ -OH | 0,58 | 0,46 | 79 » | 1,0 |

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,6 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$.

s = Superficie de las moléculas orgánicas: $\alpha_1 \times \beta$.

Esta situación parece estar de acuerdo con la aparición de un solo efecto endotérmico en la región de los 100°C en las curvas de A.T.D. (Martin Vivaldi et al., 1965; Fenoll Hach-Ali, 1966), ya que según esta distribución todas las moléculas tendrían una situación energética similar.

3. - En el caso de la *montmorillonita potásica*, teniendo en cuenta los resultados de difracción de rayos X, solo un 50% de las láminas estarían solvatadas y por tanto si este porcentaje corresponde aproximadamente a la realidad, habrá que considerar solamente el 50% de las celdillas para los cálculos correspondientes (Tabla VI).

Se observa que el porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas es inferior al de la muestra calcica, pero análogamente a lo que ocurre en la muestra sodica el número de moléculas asignables al catión es del orden de una.

De igual manera, un cálculo geométrico permite ver que las moléculas orgánicas, sin deformación de las mismas, pueden estar unidas a los cationes, sin que se solapen. En este caso, también está de acuerdo esta distribución con el hecho de que solo aparezca un efecto endotérmico en la región de los 100°C en las curvas de A.T.D.

TABLA VI.

Complejos de montmorillonita-K con alcoholes n-alifáticos.

| Alcohol | Valores calculados | | | Valores experimentales | Porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas | Moles de alcohol asignables al 50% cationes |
|--------------------|--------------------|------|---------|------------------------|--|---|
| | n° moles/celdilla | | | n° moléculas/celdilla | | |
| | s | S/s | 50% S/s | 3 | | |
| | 1 | 2 | | 4 | 5 | |
| R ₃ -OH | 29,8 | 1,55 | 0,76 | 0,43 | 56 % | 1,3 |
| R ₄ -OH | 35,0 | 1,32 | 0,66 | 0,27 | 41 » | 0,8 |
| R ₅ -OH | 40,2 | 1,15 | 0,57 | 0,35 | 61 » | 1,0 |
| R ₆ -OH | 45,4 | 1,01 | 0,50 | 0,32 | 64 » | 1,0 |
| R ₇ -OH | 50,6 | 0,91 | 0,45 | 0,32 | 71 » | 1,0 |
| R ₈ -OH | 55,8 | 0,83 | 0,41 | 0,33 | 80 » | 1,0 |

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times 0 = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$.

s = Superficie de las moléculas orgánicas $\alpha_1 \times \beta$.

IV. - Conclusiones.

En los complejos de montmorillonita con alcoholes n-alifáticos, preparados por evacuación previa del silicato y sometidos a desorción después de añadir los líquidos orgánicos en exceso, las moléculas de alcohol, en la serie estudiada, se interlaminan horizontalmente yaciendo según $\alpha_1 \cdot \beta$, independientemente del catión de cambio.

La clase de catión de cambio es sin embargo esencial en la formación de los complejos. Así, con el catión Ca, el complejo desorbido presenta una solvatación regular de todas sus láminas. Sin embargo, con Na o K se solvatan solamente el 70% y el 50% respectivamente.

Existen por tanto diferencias estructurales en las láminas de un mismo cristalito, que se acusan tanto más cuanto menor es el potencial iónico del catión de cambio. Estas diferencias se acusan solo cuando los complejos son sometidos a una desorción previa. En efecto, los espaciados $d(001)$ deducidos de los diagramas de difracción en complejos de montmorillonita con octanol sin desorción previa, es decir, en presencia de un exceso de alcohol (Fenoll Hach-Ali, 1966), muestran que las moléculas de este se yerguen en el espacio interlaminaar de algunos

cristales en montmorillonita calcica. En montmorillonita sodica y potasica las moleculas continuan yaciendo horizontalmente, pero desaparecen las interestratificaciones, solvatandose en monocapa todas las laminas de los cristalitos.

Si el cubrimiento se refiere a las laminas solvatadas para hacer comparativos los resultados de montmorillonita sodica y montmorillonita potasica con los de la montmorillonita calcica, se deduce que en esta, los alcoholes, despues de la desorcion, ocupan toda la superficie. La situacion de estas moleculas puede ser de tal modo que dos moles queden coordinados al cation, ocupando las restantes los huecos que quedan. Pero cuando se avanza en la serie homologa, las moleculas deben situarse de modo compacto, tendiendo a dos moleculas por cation.

Cuando el cation de cambio es sodio o potasio, las laminas solvatadas no se cubren totalmente y tienden a una molecula por cation. Es decir, que, en resumen, en todos los casos se tiende a un mol por carga.

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia que tiene el cation de cambio y la carga del reticulo en la situacion de las moleculas polares adsorbidas, como se ha visto tambien en el caso de las aminas, mientras que Brindley pone todo el enfasis en la union del grupo -OH con los oxigenos superficiales de la capa tetraedrica, con un determinado angulo de valencia.

Al examinar los complejos con exceso de liquido organico o despues de la desorcion, es tambien de un interes especial para descubrir diferencias estructurales en las laminas de un mismo cristalito.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BARSHAD I. (1952) - S. S. S. Am. Proc. 16, 176-182.
- BRINDLEY G. W. y HOFFMANN R. W. (1962) - Clays and Clay Min. IX Conf. 546-556.
- BRINDLEY G. W. y RAY S. (1964) - Amer. Min. 49, 106-115.
- EMERSON W. W. (1957) - Nature, 180, 48-49.
- FENOLL HACH-ALI P. (1968) - *Complejos organicos de silicatos: comportamiento termico y estructura*. Tesis Doctoral, 1966. Publicaciones de la Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 1967.
- FENOLL HACH-ALI P. y MARTIN VIVALDI J. L. (1967) - *Estructura de complejos organicos de silicatos. I. - Complejos organicos de montmorillonita con aminas alifaticas*. Anales de la R.S.E.F.Q. (En prensa).

- GLAESER R. (1954) - *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables*.
These, Paris.
- GREENE-KELLY R. (1956) - *Trans Faraday Soc.* 52, 1281-1286.
- HENDRICKS S. B. y TELLEK E. (1942) - *J. Chem. Phys.* 10, 147-167.
- MACEWAN D. M. C. (1946) - *Nature*, 157, 159-160.
- MACEWAN D. M. C. (1946) - *Trans Faraday Soc.* XLII B, 226-227.
- MACEWAN D. M. C. (1947) - *Min. Mag.* XXVIII, 36-44.
- MARTIN VIVALDI J. L., FENOLL HACH-ALI P. y GIRELA VILCHEZ F. (1965) - *Proc.*
First Int. Congr. Thermal Analysis (1st ICTA), 4.7, 164-165.