

دراسة التبادل الشاردي على الفلز الزيوليتي السوري

الدكتور ابراهيم راهب *

الدكتور عقل رومية **

(قبل للنشر في 2004/2/19)

□ الملخص □

أجريت عملية التبادل الشاردي على عينات من الفلز الزيوليتي السوري من منطقة تل السيس. استخدمت في عمليات التبادل الشاردي محاليل الشوارد: $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$ بتركيز ابتدائية 0.1M. بينت الدراسة أن الزمن اللازم لحصول التوازن يختلف باختلاف الشوارد المستخدمة ويتراوح بين 6-8 ساعات، وأن السعة التبادلية تتعلق بشكل رئيسي بنوع الشاردة وبشكل ثانوي بنوع العينة المستخدمة وتتراوح بين 0.5-1.57m.mol/g.

تم دراسة تأثير pH المحلول على السعة التبادلية وتبين أنه عند قيم $\text{pH} < 5$ تتناقص السعة التبادلية بسبب التأثير في البنية الزيوليتية، وعند قيم $\text{pH} > 8$ تترسب الشوارد، وأن المجال الأفضل هو $5 < \text{pH} < 8$. كما بينت الدراسة أن الشوارد الأحادية، مثل شاردة الفضة، تتبادل بشكل متساو مع الشوارد الأحادية والثنائية الموجودة في الفلز، بينما تميل الشوارد الثنائية، مثل شاردة الرصاص إلى التبادل بنسبة أكبر مع الشوارد الثنائية في الفلز. لقد بينت الدراسة أن الفلز الزيوليتي السوري أعطى نتائج جيدة من حيث السعة التبادلية مقارنة مع بعض الزيوليتات العالمية.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء في كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

** أستاذ في قسم الكيمياء في كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

Ion Exchange Investigation on the Syrian Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb*
Dr. Akel Romie**

(Accepted 19/2/2004)

□ ABSTRACT □

We have studied the ion exchange process by using Syrian zeolite from the region of Tell- Assis with four solutions containing these ions: Ag^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , and Cu^{2+} .

It was found that the required time to reach the equilibrium is 6-8 hrs., and depends on the type of ion. The exchange capacity mainly depends on the type of ions, and ranges between 0.5-1.57 m.mol/g.

The effect of pH on ion exchange capacity was obvious and the best results were reached when the pH ranged between $5 < \text{pH} < 8$.

The univalent ions such as Ag^+ will exchange with univalent and bivalent ions in the zeolite, whereas the bivalent ions as Pb^{2+} will preferentially exchange with the bivalent ions in the zeolite.

We concluded that the used zeolite gave good results compared with some known zeolite.

* Associate Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia – Syria.

** Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia – Syria.

مقدمة:

الزيوليتات الطبيعية عبارة عن ألومينوسيليكات مسامية، وتنتج هذه المسامات من ارتباط وحدات بناء أساسية على شكل رباعي وجوه من SiO_4 ، AlO_4 لتشكيل بنية هندسية محددة تحتوي بداخلها على المسامات، وبسبب وجود الشحنة السالبة على ذرة الألمنيوم فإنه يتم تعديل هذه الشحنة بشوارد موجبة أحادية مثل K^+ ، Na^+ ، أو ثنائية مثل Ca^{+2} ، Mg^{+2} . يمكن لهذه الشوارد الموجبة أن تستبدل بدورها بواسطة شرجبات أخرى، ومن هنا تأتي أهمية استخدام الزيوليتات في عمليات التبادل الشاردي.

يمكن أيضا الحصول على الزيوليتات بشكل صناعي نقي بالإضافة إلى وجودها في الطبيعة مختلطة مع مركبات أخرى مثل الغضار والكربونات، ونادراً ما تكون الزيوليتات الطبيعية نقية.

تمتاز الزيوليتات الطبيعية برخص ثمنها ووفرتها وسهولة الحصول عليها كما أنها لا تحتوي على مركبات يمكن أن يكون لها تأثير سلبي على البيئة [1].

لقد استخدمت الزيوليتات الطبيعية بنجاح [2,3,4] في معالجة المياه وتنقيتها من بعض الشوارد مثل NH_4^+ , PO_4^{-3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ، وتعتمد هذه المعالجة على أساس التبادل الشاردي لهذه الشوارد مع الشوارد المتمركزة على جسم الزيوليت. لقد بينت الدراسات [2] أن الزيوليت الأردني الذي يتم تسويقه بنجاح في الدول المجاورة لأغراض الزراعة والتنقية يتمتع باستطاعة تبادلية جيدة، حيث تبلغ بالنسبة إلى شاردة الأمونيوم حوالي 0.7 m.mol / g . يعتقد بأن الزيوليت السوري امتداداً له.

لقد حاولنا في هذه الدراسة تحديد استطاعة التبادلية للزيوليت السوري بالنسبة لبعض الشوارد المغذية ، مثل NH_4^+ ، وكذلك لبعض شوارد المعادن الثقيلة، مثل Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ag^+ ، حيث تعتبر هذه الشوارد من أكثر الملوثات مصادفة في المياه الطبيعية، حيث تتسرب إليها من الأراضي الزراعية بسبب استخدام الأسمدة والمبيدات وكذلك من المصانع ومخلفاتها.

الهدف من البحث:

يهدف البحث إلى توصيف وتقويم الزيوليت السوري وذلك من حيث استطاعته التبادلية، وبالتالي إمكانية استخدامه في معالجة مياه الشرب والمياه الجوفية وتخليصها من شوارد المعادن الثقيلة والشوارد المغذية، وأيضاً إمكانية استخدامه في مجالات صناعية مختلفة.

المواد والأجهزة المستخدمة:

أجريت الدراسة على أربع عينات من الفلز السوري الحاوي على الزيوليت الطبيعي، وأخذت هذه العينات من آبار استكشافية مختلفة من منطقة السيس [5].

استخدمنا أملاح بعض الشوارد مثل نترات الفضة ونترات الرصاص وكلوريد النحاس وماءات الأمونيوم وكلها مواد نقية، وأيضاً هيدروكسيد الصوديوم وحمض الأزوت المخبري.

لقد تم تحديد تراكيز العناصر المطلوبة وفق ما يلي: تم تحديد تراكيز الصوديوم والبوتاسيوم بواسطة جهاز مطيافية اللهب (صناعة إنكليزية) يعمل على غاز بوتان - هواء، والفضة والرصاص والنحاس بجهاز الامتصاص الذري ماركة 200 - AA صنع شركة فارين الأمريكية، باستخدام نظام اللهب ونظام الفرن

الغرافيتي (عديم اللهب). وقد تم تحديد تركيز شوارد NH_4^+ بطريقة المعايرة الحجمية العكسية باستخدام زيادة من محلول NaOH ومن ثم تسخين المحلول حتى الغليان وبعد التبريد معايرة الزيادة القلوية بواسطة محلول عياري من HCl. استخدم جهاز pH - meter لقياس درجة الحموضة للمحاليل أثناء عملية التبادل الشاردي، وأيضاً تم استخدام محرك مغناطيسي من أجل تحريك المحاليل.

طريقة العمل:

أ - دراسة الزمن اللازم لحصول التوازن و قياس الاستطاعة العظمى لعملية التبادل الشاردي:

حضر محلول من جميع الشوارد المستخدمة في عملية التبادل الشاردي بتركيز 0.1 M. اخذ من محلول كل شاردة أربعة محاليل بحجم 50 ml، وضعنا كمية 1 g من الزيوليت (على شكل بودرة ناعمة) في كل محلول من المحاليل الأربعة وأجريت عملية التحريك بواسطة المحرك المغناطيسي لمدة ساعتين، ثم أعيدت العملية من أجل أزمنة مختلفة (2, 4, 6, 8, 10) ساعات وبعد نهاية كل مرحلة رشح المحلول وغسل الراسب على ورقة الترشيح بالماء المقطر ثم مددت الرشاحة في حوض عيارية إلى 100 ml، واجري التحليل الكيميائي للشوارد في هذه الرشاحة، وبالتالي معرفة كمية الشوارد التي تم تبادلها وذلك من الفرق في تركيز المحلول قبل وبعد عملية التبادل.

ب - دراسة تأثير قيمة pH المحلول على عملية التبادل الشاردي قمنا بإجراء التجربة على الشكل التالي:

أخذت عدة محاليل حجم كل منها 50 ml من محلول الشاردة الابتدائي وأضيفت إليها كميات مختلفة من محلول حمض الآزوت (0.1 M) أو محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 M)، وذلك من أجل الحصول على قيم pH مختلفة ابتداء من pH = 3 وحتى pH = 9، ثم بعد ذلك أضيفت كمية 1g من الزيوليت إلى كل محلول وبعد التحريك لمدة 8 ساعات كما في الحالة السابقة أجري التحليل الكيميائي للشوارد في الرشاحة تمت المحافظة على قيمة pH بالمراقبة المستمرة وإضافة حمض أو أساس حسب الطلب، وكان من الممكن استخدام محاليل موقية لهذا الغرض لكن لم نلجأ إلى هذه الطريقة تجنباً لتأثيرات متبادلة محتملة بين شوارد المحلول الموقية والزيوليت الذي قد يؤثر على عملية التبادل.

ج - من أجل تحديد انتقائية شاردة الفضة في التبادل مع الشوارد الأحادية (Na^+, K^+) المتمركزة في الزيوليت أم مع الشوارد الثنائية ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) التي تمثل المراكز الثنائية في الزيوليت أيضاً قمنا بمعالجة الزيوليت بمحلول شاردة الفضة ثم قمنا بتحديد كمية الشوارد السابقة في الرشاحة بعد عملية التبادل (على اعتبار أن هذه الشوارد ستغادر مراكزها أثناء التبادل منتقلة إلى الرشاحة). وفي عملية مماثلة اخترنا بدلاً من الشاردة الأحادية Ag^+ شاردة ثنائية هي Pb^{2+} .

النتائج:

أ - تعيين زمن التوازن والاستطاعة التبادلية:

يبين الجدول (1) الكمية المتبادلة لمختلف الشوارد وعلى عينات مختلفة من الزيوليت وذلك عند قيم زمنية متفاوتة للتبادل في المحلول 2-10 ساعة.

لقد اعتبر ثبات تركيز الرشاحة أثناء عملية التبادل دليلاً للوصول إلى الحالة التوازنية (التركيز التوازني)، وبالتالي فإن كمية الشاردة المتبادلة محسوبة بوحدة $\text{m.mol} / \text{g}$ عند هذا الزمن هي بمثابة السعة

التبادلية لهذا الزيوليت وبالنسبة إلى هذا النوع من الشوارد مع التئويه - كما تقدم ذكره - إلى أن كمية المادة المتبادلة تحسب من الفرق في تركيز الرشاخة قبل وبعد التبادل.

ويظهر الشكل (1) المنحنيات التوازنية من أجل الشوارد المستخدمة وذلك على كل عينية من عينات الزيوليت.

ب - تابعة السعة التبادلية لدرجة الـ pH:

يبين الجدول (2) الكمية المتبادلة للشوارد على الزيوليت بتابعة pH. ويعرض الشكل (2) تغير الكمية المتبادلة للشوارد على الزيوليت بتابعة pH.

ج - نسبة التبادل مع الشوارد الأحادية والثنائية في فلز الزيوليت:

يبين الجدول (3) نتائج حساب نسبة التبادل للشاردة المستخدمة مع الشوارد الأحادية والثنائية في الزيوليت وذلك من أجل شاردتي الفضة والرصاص بعد 8 ساعات ، ويبين الجدول (4) نتائج قياسات pH لمحلول كل شاردة عند وضع الزيوليت في هذا المحلول وأيضاً قيم pH₁ للمحاليل الإبتدائية لكل شاردة.

المناقشة:

أ - الحالة التوازنية والسعة التبادلية:

نلاحظ من الشكل (1) أن الزمن اللازم لحصول التوازن يتبع الترتيب التالي $Cu^{+2} > Pb^{+2} > NH_4^+ > Ag^+$ ، وهو يتناسب عكساً مع سرعة التبادل، وإذا علمنا أن شروط التبادل من درجة حرارة وتركيز هي نفسها، وإلى حد ما تشابه نوع الزيوليت، فإن الترتيب السابق يتعلق بطبيعة الشاردة فقط. من المعلوم أن سرعة التبادل تتعلق بكل من حجم الشاردة واستقطابيتها، وحيث أن القطر الشاردي يتبع الترتيب التالي: $Ag^+ > Cu^{+2} > Pb^{+2} > NH_4^+$ ، والاستقطابية تأخذ الترتيب التالي [6]: $Cu^{+2} > Pb^{+2} > NH_4^+ > Ag^+$. يتبين من خلال هذا الترتيب أن هناك تناسق بين سرعة التبادل واستقطابية الشاردة من قبل جسم الفلز، بينما يلعب القطر الشاردي دوراً ثانوياً في هذه الحالة. أما بالنسبة للسعة التبادلية (التركيز التوازني) فإن الشكل (1) يبين الترتيب التالي: $Cu^{+2} > NH_4^+ > Pb^{+2} > Ag^+$ ، وينطبق هذا الترتيب على كل العينات المدروسة. إن تمتع شاردة الفضة بأكثر سعة تبادلية متوقع تماماً، فهي تملك أعلى قيمة للاستقطابية بين الشوارد المستخدمة من جهة وأصغر قطر شاردي من جهة أخرى، حيث يبلغ قطرها الشاردي 1.26 \AA بينما يبلغ أصغر قطر مسام في الزيوليت المستخدم 2.6 \AA [7]، وبالتالي فإن شاردة الفضة تستطيع من الناحية النظرية استبدال جميع الشوارد الموجبة في العينة.

يعزى الموقع المتقدم وغير المتوقع لشاردة الرصاص - مقارنة مع شاردتي النحاس والأمونيوم - في الترتيب السابق إلى الانتقائية العالية لهذه الشاردة من قبل الزيوليتات الطبيعية بشكل عام [3,4]، ومن جهة أخرى إلى قدرة بعض المركبات المرافقة للزيوليتات الطبيعية وخاصة الكربونات على امتزاز شاردة الرصاص على سطح الكربونات [8]. وهذا ما يفسر السعة التبادلية العظمى للعينة TS - 14 بالنسبة لشاردة الرصاص حيث تحتوي هذه العينة على نسبة عالية من الكربونات [5]، وبالإضافة إلى ذلك يجب أن لا ننسى دور الإعاقة الفراغية بسبب كبر حجم شاردة الأمونيوم حيث قطرها الشاردي 3.0 \AA مقارنة بشاردة الرصاص والتي قطرها الشاردي 2.4 \AA [7]. أما بالنسبة لقيمة السعة التبادلية للزيوليت السوري المدروس فيمكن القول إن هذا الزيوليت مقارنة

بعض الزيوليتات العالمية يحتل موقعاً جيداً، فالسعة التبادلية للزيوليت الإيطالي (بالقرب من نابولي) تبلغ 1.4 m.mol / g بالنسبة لشاردة الرصاص [4]، وللزيوليت السوري 1.2 m.mol / g، والسعة التبادلية للزيوليت الأردني تبلغ 0.7 m.mol / g بالنسبة لشاردة الأمونيوم [2]، بينما للزيوليت السوري 0.9m.mol / g، وتعادل السعة التبادلية المذكورة ثلث السعة التبادلية للزيوليتات الصناعية النقية [7].

ب - علاقة السعة التبادلية بدرجة pH:

تبين نتائج التبادل الشاردي بتابعية pH الجدول (2) و الشكل (2) أن قيمة pH المحلول يؤثر بشكل مختلف وذلك باختلاف طبيعة الشوارد المستخدمة، وقد اعتمدنا في دراستنا أقل قيمة pH=3 وذلك لأنه عند قيم أقل من ذلك يمكن أن تتخرب البنية الزيوليتية [9]، ونجد من الشكل (2) ما يلي:

- تتناقص السعة التبادلية بتناقص قيمة pH وذلك ابتداء من $pH < 5$ ويعود السبب في ذلك إلى بداية تخرب البنية الزيوليتية.
- في المجال $5 < pH < 8$ تبقى السعة التبادلية ثابتة تقريبا، وهو المجال الذي تكون فيه البنية الزيوليتية مقاومة لدرجة pH، فيما عدا Cu^{2+} على العينة TS-7 حيث تزداد بشكل معتبر عند $pH > 6$.
- عندما $pH > 8$ تزداد قيمة السعة التبادلية بشكل واضح، باستثناء شاردة الأمونيوم ولا يعود السبب في هذه الحالة إلى التبادل الشاردي وإنما إلى ترسيب هذه الشوارد على شكل هيدروكسيدات، وتختلف بداية الترسيب حسب نوع الشاردة [10]، بحيث يلاحظ تطابقا لبداية تزايد السعة التبادلية مع بداية حد الترسيب لكل من هذه الشوارد، أما بالنسبة إلى شاردة الأمونيوم فإنها لا تخضع لعملية الترسيب وبالتالي فإن قيمة السعة التبادلية تبقى دون تغير تقريبا حتى درجة حموضة تصل إلى 9.

ج - نسبة التبادل مع الشوارد الأحادية والثنائية في الفلز:

قمنا بحساب نسبة تبادل شارديتي الفضة والرصاص (شاردة أحادية وأخرى ثنائية) مع الشوارد (أحادية وثنائية) الموجودة في العينات المدروسة. يبين الجدول (3) أن هناك تفاوتاً كبيراً في تبادل كل من الشارديتين مع الشوارد الأحادية والثنائية في الفلز الزيوليتي، مما يدل على أنه لا يوجد معوقات أمام شاردة الفضة في احتلال كلا الموقعين وينفس السهولة، تشذ عن ذلك العينة TS - 14 ويرجح السبب إلى وجود كربونات الكالسيوم حيث لا مجال لاستبدال شاردة الكالسيوم الثنائية فيها مما يجعل الفرصة أكبر لتبادل الشوارد الأحادية. أما بالنسبة لتبادل شاردة الرصاص الثنائية مع شوارد الفلز الزيوليتي فيظهر وبشكل واضح ميل هذه الشاردة للتبادل مع مراكز الشوارد الثنائية في الفلز، ويدل هذا على أن العامل الهندسي يلعب دوراً كبيراً في انتقائية التبادل، حيث أن المسافات بين المراكز ذات الشحنة السالبة في المسامات على شبكة الزيوليت ليست متساوية، ولا تستطيع شوارد الرصاص الثنائية احتلال مركزين سالبين إلا إذا كانت المسافة بينهما مناسبة لأبعاد الشاردة. أما المراكز المتباعدة فلا تصلح للاستبدال إلا مع الشوارد الأحادية، لهذا فإن شاردة الرصاص تتبادل مع الشوارد الثنائية حيث يكون التوزع السابق محققاً بنسبة كبيرة.

يتناسب التفسير السابق تماما مع دراسة تغيرات pH وذلك عند إضافة الزيوليت إلى محلول الشاردة، الجدول (4). فعند حصول التبادل مع الشوارد الأحادية في الزيوليت تنطلق هذه الشوارد وهي Na^+, K^+ إلى المحلول وحيث أن جزءاً من شوارد الهيدروجين في المحلول تشكل روابط هيدروجينية مع ذرات الأوكسجين الموجودة في الزيوليت، وفق المخطط التالي [11,12]:

Ag^+	0.95	1.28	1.45	1.50	1.50	TS - 18
Pb^{+2}	0.58	0.88	1.12	1.30	1.32	
NH_4^+	0.54	0.71	0.78	0.78	0.80	
Cu^{+2}	0.18	0.30	0.38	0.44	0.47	
الزمن (hours)	2	4	6	8	10	

الجدول (2): الكمية المتبادلة من الشوارد على عينات الزيوليت بتابعة pH.

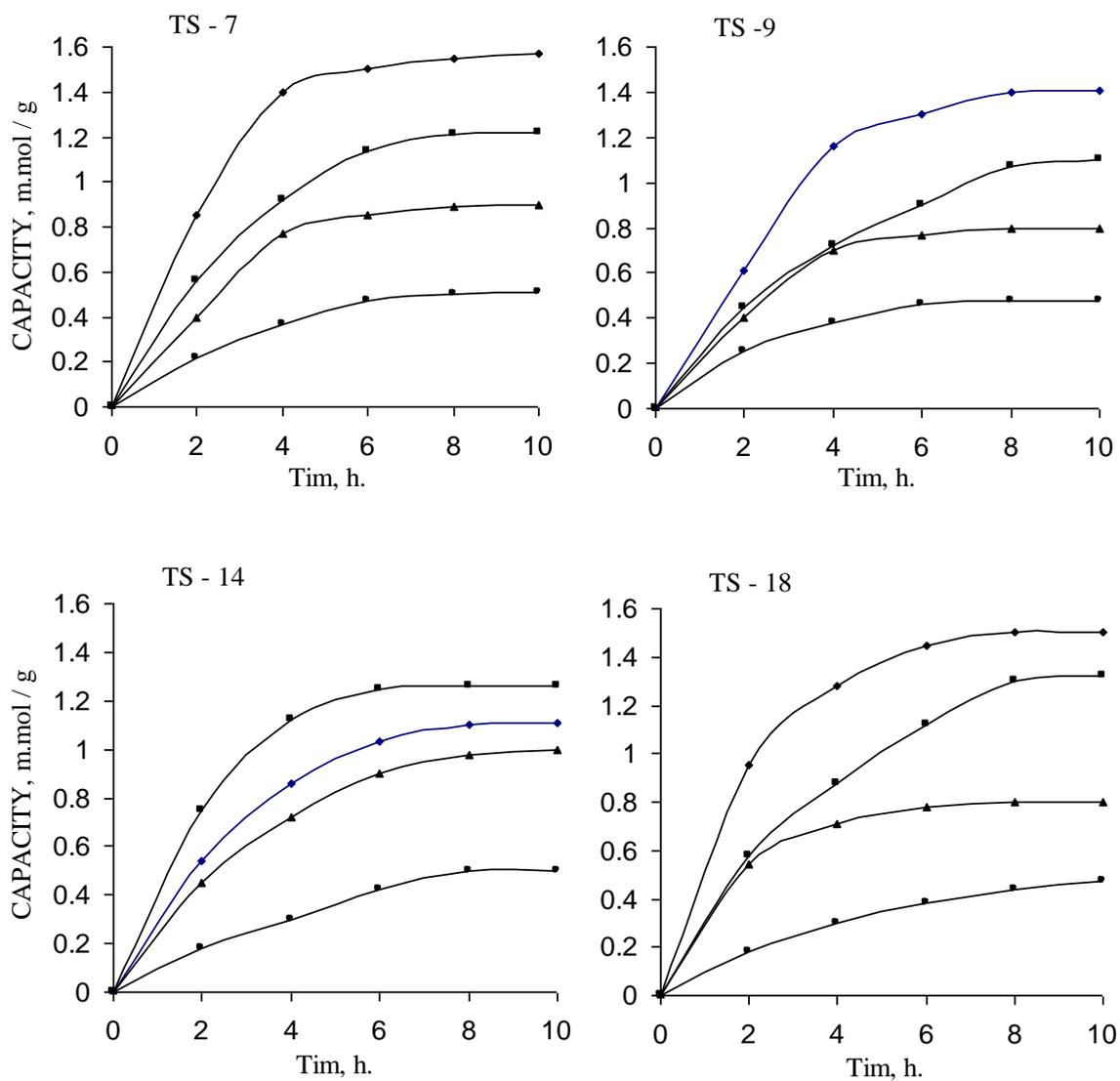
العينة	الكمية المتبادلة M.MOL / G									الشاردة
TS - 7	1.20	1.33	1.50	1.55	1.60	1.62	1.64	1.80		Ag^+
TS - 9	1.00	1.10	1.30	1.35	1.40	1.40	1.45	1.70		
TS - 14	0.70	0.80	1.00	1.10	1.10	1.12	1.30	1.50		
TS - 18	1.25	1.30	1.45	1.50	1.50	1.50	1.55	1.80		
TS - 7	1.00	1.10	1.20	1.20	1.25	1.50	1.70	-		Pb^{+2}
TS - 9	0.80	1.00	1.15	1.20	1.30	1.40	1.60	-		
TS - 14	1.00	1.20	1.26	1.30	1.34	1.40	1.60	-		
TS - 18	1.10	1.30	1.32	1.35	1.40	1.55	1.75	-		
TS - 7	0.75	0.80	0.90	0.90	0.90	0.95	1.00	-		NH_4^+
TS - 9	0.60	0.70	0.70	0.75	0.80	0.86	0.98	1.16		
TS - 14	0.70	0.85	0.95	1.00	1.02	1.08	1.20	-		
TS - 18	0.60	0.70	0.77	0.80	0.82	0.87	0.95	1.05		
TS - 7	0.45	0.50	0.50	0.50	0.70	1.20	-	-		Cu^{+2}
TS - 9	0.47	0.48	0.48	0.52	0.60	0.90	-	-		
TS - 14	0.45	0.47	0.47	0.50	0.55	0.80	-	-		
TS - 18	0.40	0.50	0.50	0.55	0.62	0.70	1.20	-		
pH	3	4	5	6	7	8	9	10		

الجدول (3): نسبة تبادل الشوارد المستخدمة مع الشوارد الأحادية والثنائية في العينات.

		TS - 7	TS - 9	TS - 14	TS - 18
Ag^+	أحادية	48	53	76	53
	ثنائية	52	47	24	47
Pb^{+2}	أحادية	23	13	30	07
	ثنائية	77	87	70	93
نسبة التبادل %					

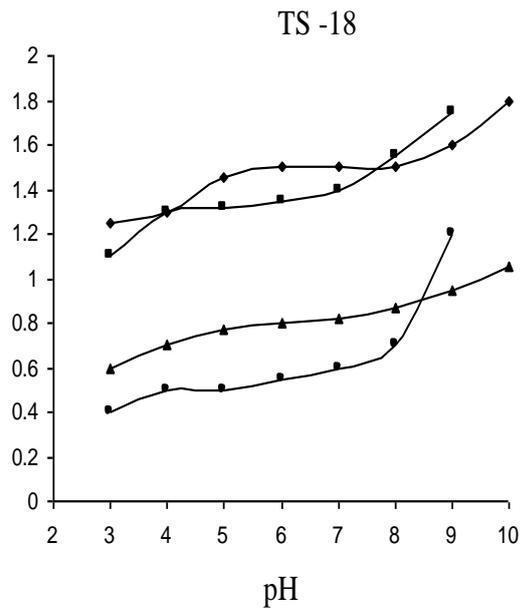
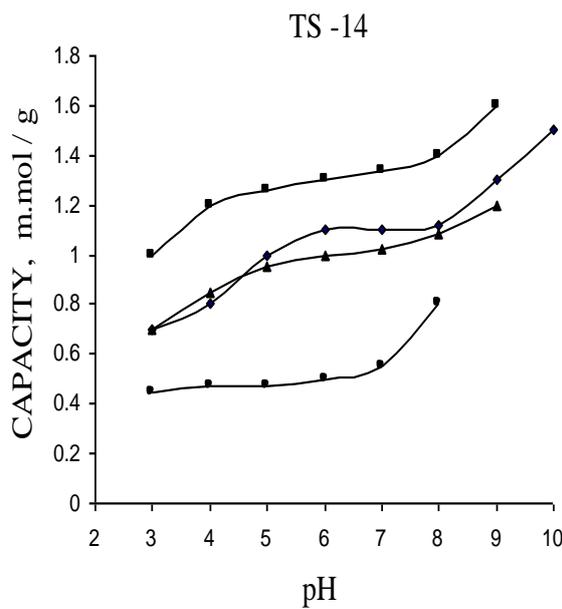
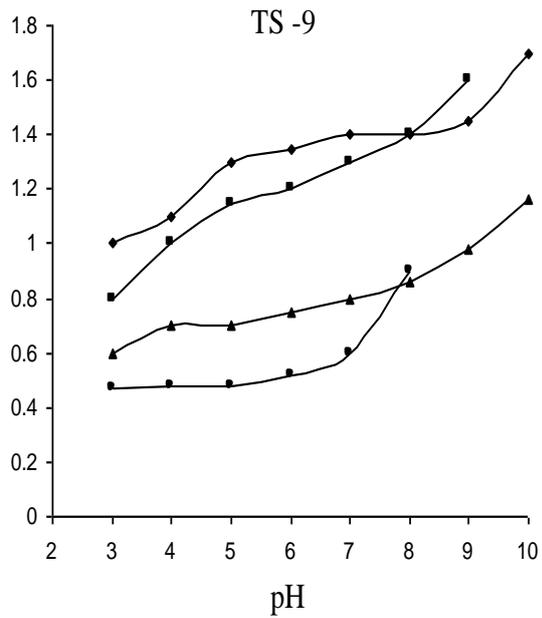
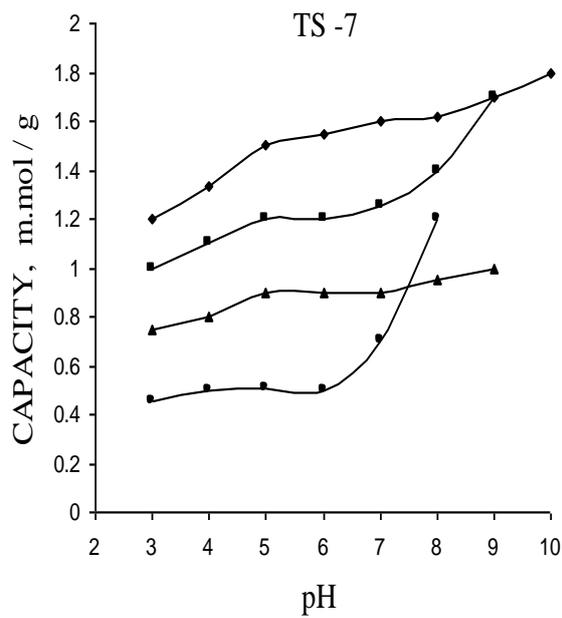
الجدول (4): قيم pH لمحلول الشاردة في الحالة التوازنية مع الزيوليت مقارنة مع pH_1 لمحلول الشاردة الابتدائي.

	TS - 7	TS - 9	TS - 14	TS - 18	pH_1
Ag^+	8.8	8.5	6.5	8.1	6.3
Pb^{+2}	4.8	4.8	4.8	4.9	4.9
NH_4^+	7.8	7.0	7.7	7.8	4.7
Cu^{+2}	4.3	4.5	4.6	4.5	4.0
					pH



الشكل (1): المنحنيات التوازنية لتبادل الشوارد على الزيوليت

Cu^{++} - ● ؛ NH_4^+ - ▲ ؛ Pb^{++} - ■ ؛ Ag^+ - ◆



الشكل (2): تغير الكمية المتبادلة للشوارد على الزيوليت بتابعة pH

Cu⁺⁺ - ● ؛ NH₄⁺ - ▲ ؛ Pb⁺⁺ - ■ ؛ Ag⁺ - ◆

.....

- [1]. JACOBS, P. H.; FORSTER, U., 1999, The concept of subaqueous opping of contaminated seoliment with active barrier systems using natural and modified zeolites. Wat. Res. 33: 2083 – 2087.
- [2]. GARAIBEH, S.; DWAIRIE, I., 1996, Removal of nutrients from sewage effluent in stabilization ponds using natural zeolite. Chem. Technik 48.J.g., Heft 4. p. 215 – 218.
- [3]. JACOBS, P. H., 2000, sedimentabdeckungen and basis naturlicher zeolite. Wasserchemische gesellschaft. Jahrestagung 2000 Weimar, p. 44 – 48.
- [4]. COLELLA, C.; PANISIMI, M., 1988, Lead removal from wastewaters using chabazite tuff. Am. Chem. Soc., 32, p. 500 – 505.
- [5]. ROMIE, A.; RAHEB, I., 2003, A qualitative study to the samples of Syrian zeolite, Tishreen Univ. J., Basic science series (in publishing).
- [6]. BREAK, D. W., 1975, Zeolite molecular siever, p. 559.
- [7]. BREAK, D. W., 1976, Zeolite molecular siever, p. 142.
- [8]. DONNERT, D.; JAKOB, T. SALECKER, M., 2000, Einsatz von CaCO_3 als Barriere – Material zur ruckhaltung von phosphat und schwermetallen in sedimenten. Wasserchemische gesellschaft. Jaherstagung 2000. Weimar. p. 38.
- [9]. GRUBNER, O.; JIRU, P.; MALEK, M., 1968, Molekulariebe, VEB deutscher verlag der wissenschaften, p. 99, and 149.
- [10]. JANDER, G.; BLASIUS, E., 1976, Lehrbuch der analytischen und preparativen anorganischen chemie. Herzel verlag stuttgart. p. 71.
- [11]. ANGELL, C. L.; SCHAFFER, P. C., 1965, J. Phys. Chem., 69, 3463.
- [12]. WARDJ, W., 1968, J. Catal., 10, 34.