
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO SERSALE, PAOLO GIORDANO ORSINI,
ROSARIO AIELLO

Analogie strutturali fra alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p.
274-283.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_274_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Analogie strutturali fra alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata* (*). Nota di RICCARDO SERSALE, PAOLO GIORDANO ORSINI e ROSARIO AIELLO, presentata (**) dal Corrisp. G. MALQUORI.

Nel corso di talune indagini che sotto la guida del prof. G. Malquori si vengono svolgendo presso questo Istituto, intorno alla natura dei solidi che prendono origine nel corso dei fenomeni d'idratazione e d'indurimento dei leganti idraulici (1), abbiamo avuto modo di porre in evidenza la presenza di lamelle di *habitus* esagonale fra i prodotti che si originano per contatto di differenti materiali con soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio.

Ci siamo finora limitati all'osservazione dei soli caratteri morfologici di tali lamelle, rilevati in microscopia ottica ed elettronica, ed il predetto *habitus* ci ha portati ad identificarle con gli alluminati di calcio idrati; per precisare: date le condizioni di formazione, in presenza cioè di soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio, con l'alluminato tetracalcico idrato.

Aspetto tuttavia del tutto simile hanno i cristalli di gehlenite idrata o composto di Strätling, pur presentando un indice di rifrazione leggermente più basso ed un diffrattogramma di raggi X nettamente diverso (2).

Per approfondire le nostre conoscenze ed affinare le possibilità diagnostiche, abbiamo voluto indagare altresì sulle caratteristiche strutturali di tali cristalli, servendoci sia della diffrazione elettronica sia dell'esame roentgenografico.

(*) Napoli, Istituto di Chimica industriale dell'Università. Febbraio 1963.

(**) Nella seduta del 9 marzo 1963.

(1) G. MALQUORI, V. CIRILLI, *Azione della calce sul caolino disidratato e sulle pozzolane naturali*, « Ricerca Scient. », 21, 85 (1943); R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno per contatto con soluzione d'idrossido di calcio*, « Atti Acc. Sc. fis. e mat., Napoli », III [3] (1960); R. SERSALE, V. SABATELLI, *Sull'attività « pozzolanica » delle zeoliti*. — Nota I. *Reattività dell'herschelite con soluzione d'idrossido di calcio*. — Nota II. *Reattività dell'analcime con soluzione d'idrossido di calcio*, « Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Napoli » [4], 27, 263 (1960), e [4], 28, 45 (1961).

(2) H. KÜHL, *Zement-Chemie*, III, 80. Verlag Technik, Berlin (1952); W. STRÄTLING, *Die Reaktion zwischen gebrannten Kaolin und Kalk in wässriger Lösung*. Zementverlag, Berlin (1938); H. ZUR STRÄSSEN, W. STRÄTLING, *Die Reaktionsprodukte in Zusammenhang mit dem System: Kalk-Kieselsäure-Tonerde-Wasser*, « Z. anorg. allg. Chem. », 245, 267 (1940); G. MALQUORI, V. CIRILLI, loc. cit.; V. CIRILLI, *Ricerche intorno alla esistenza di un silico-alluminato di calcio idrato identificato da Strätling*, « Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Napoli » [4], 15 (1947); N. FRATINI, R. TURRIZIANI, *Contributo alla conoscenza di un silico-alluminato di calcio idrato (composto di Strätling)*, « Ricerca Scient. », 24, 1654 (1954); H. ZUR STRÄSSEN, *Die chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung*, « Zement-Kalk-Gips », 11, 137 (1958); Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington (1960).

Le nostre ricerche hanno avuto inizio con l'esame delle relazioni strutturali fra l'alluminato tetracalcico idrato e la gehlenite idrata. Qui di seguito, dopo aver premesso un breve riassunto della letteratura sull'argomento, diamo conto dei risultati da noi ottenuti.

Le notizie che la letteratura fornisce a riguardo delle caratteristiche strutturali dei due composti: $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ e $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sono tuttora piuttosto discordanti.

Per l'alluminato tetracalcico idrato, Wells, Clarke e McMurdie ⁽³⁾ assumono una cella elementare esagonale con costanti reticolari: $a_0 = 8,8 \text{ \AA}$ e $c_0 = 8,2 \text{ \AA}$. Più recentemente Buttler, Dent Glasser e Taylor ⁽⁴⁾, a mezzo d'indagini elettroniche e roentgenografiche, hanno ottenuto risultato differente ed hanno prospettato per l'alluminato tetracalcico idrato la possibile esistenza di due forme: la α , con cella elementare esagonale, con $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,2 \text{ \AA}$, e la β , sempre con cella elementare esagonale, caratterizzata però dai valori: $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,92 \text{ \AA}$.

Anche Jones ⁽⁵⁾ nella sua messa a punto delle attuali conoscenze sugli alluminati ed i ferriti di calcio idrati, riprende ed evidenzia i valori forniti da questi ultimi sperimentatori.

L'esistenza, poi, di due varietà α e β dell'alluminato tetracalcico idrato è stata puntualizzata da Alègre ⁽⁶⁾ il quale conferma i valori delle costanti reticolari assegnati da Buttler, Dent Glasser e Taylor, indicando altresì le condizioni che determinano l'esistenza dell'una e dell'altra forma.

Per la gehlenite idrata: $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, Fratini e Turriziani ⁽⁷⁾ hanno assegnato alla cella elementare, esagonale, le seguenti dimensioni: $a_0 = 8,85 \text{ \AA}$ e $c_0 = 12,66 \text{ \AA}$.

Schmitt ⁽⁸⁾, in base a risultati di indagini roentgenografiche, ha confermato la diagnosi della simmetria esagonale assegnando alle costanti reticolari i valori: $a_0 = 9,96 \text{ \AA}$ e $c_0 = 12,56 \text{ \AA}$.

Zur Strässen ⁽⁹⁾ assume per le sue considerazioni i valori di Buttler, Dent Glasser e Taylor per l'alluminato tetracalcico idrato e quelli di Schmitt per la gehlenite idrata. Dal confronto dei diagrammi di diffrazione elettronica dei due composti egli rileva la stretta analogia fra le loro costanti retico-

(3) L. S. WELLS, W. F. CLARKE, H. F. MCMURDIE, *Study of the system CaO—Al₂O₃—H₂O at temperatures of 21° and 90°C*, « Nat. Bur. St. Journ. Res. », 30, 367 (1943).

(4) F. G. BUTTLER, L. S. DENT GLASSER, H. F. TAYLOR, *Studies on 4CaO·Al₂O₃·13H₂O and the related natural mineral hydrocalumite*, « Journ. Am. Cer. Soc. », 42, 121 (1959).

(5) F. E. JONES, *Hydration of calcium aluminates and ferrites*, « Proc. Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement », I, 205. Washington (1960).

(6) R. ALÈGRE, *Recherches sur l'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal*, « Rev. Mat. Constr. », 566, 301 (1962).

(7) N. FRATINI, R. TURRIZIANI, loc. cit.

(8) C. H. SCHMITT, « Proc. Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement », I, 244. Washington (1960).

(9) H. ZUR STRÄSSEN, *Ibidem*, 244.

lari basali: per $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$; per $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ $a_0 = 9,96 \text{ \AA} = \sqrt{3} \times 5,75 \text{ \AA}$. In base alla distribuzione delle intensità dei riflessi nei suoi diagrammi di diffrazione elettronica relativi alla gehlenite idrata, zur Strässen assegna a quest'ultima una simmetria monoclina.

Roberts⁽¹⁰⁾ avanza l'ipotesi che i valori di a_0 per l'alluminato e per la gehlenite idrati, siano sostanzialmente simili, mentre differiscono i valori di c_0 , in dipendenza del diverso ingombro richiesto dagli anioni e dall'acqua.

Roberts ritiene accettabile per a_0 il valore di $5,75 \text{ \AA}$ (o $\sqrt{3} \times 5,75 = 9,96 \text{ \AA}$) piuttosto che quello di $8,85 \text{ \AA}$ assegnato da Fratini e Turriziani alla gehlenite idrata e di $8,80 \text{ \AA}$ attribuito da Wells, Clarke e McMurdie all'alluminato tetracalcico idrato.

PARTE SPERIMENTALE.

L'alluminato tetracalcico idrato: $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ che ha servito alle indagini in microscopia elettronica ed ai raggi X è stato preparato:

a) per prolungato contatto dell'alluminato tricalcico con soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio, ottenuta addizionando al sistema iniziale un leggero eccesso di calce rispetto alla occorrenza stechiometrica. Ci siamo assicurati dell'assenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solido a corpo di fondo mediante sostituzione di parte della soluzione di contatto con acqua distillata priva di CO_2 e controllo del titolo fino al raggiungimento della concentrazione corrispondente all'equilibrio idrolitico dell'alluminato alla temperatura di esperienza (22°C);

b) per trattamento del gelo d'allumina, nella stessa maniera.

Tutte le manipolazioni sono avvenute in modo da evitare inquinamento per fissazione di CO_2 . I solidi, rapidamente asciugati alla pompa e per pressione fra carta da filtro, sono stati conservati in essiccatore su CaCl_2 e KOH ed esaminati solo dopo averli portati a peso costante.

Per le indagini al microscopio elettronico ci siamo serviti delle torbide originarie e del metodo dello « standard interno ».

Un'aliquota della suddetta sospensione è stata pertanto trasferita su film di « formovar » e lasciata evaporare fuori del contatto dell'aria, dopo di che vi si è fatto deporre, per evaporazione sotto vuoto, un sottile strato di cloruro di tallio microcristallino, per servirsi come termine di riferimento sui diagrammi di diffrazione elettronica, dei suoi « anelli ».

I materiali esaminati ai raggi X erano quelli mantenuti in essiccatore su CaCl_2 e KOH .

La gehlenite idrata: $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ è stata, a sua volta, preparata secondo quanto è descritto nelle pubblicazioni rammentate in principio:

(10) M. H. ROBERTS, « Proc. Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement », I, 245. Washington (1960).

a) da caolinite pura (Orybranch, Georgia), disidratata a 700°C e successivamente tenuta in contatto prolungato con soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio a temperatura ordinaria (22°C). Il sistema iniziale conteneva calce in quantità leggermente superiore al limite di saturazione indicato da Strätling.

A trasformazione avvenuta, abbiamo controllato l'assenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libero a corpo di fondo. Con tale metodo di preparazione la gehlenite idrata non risulta pura ma è ovviamente associata al silicato di calcio idrato;

b) da un vetro di composizione gehlenitica ($\text{CaO} = 40,90\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 37,17\%$; $\text{SiO}_2 = 21,91\%$) idratato per prolungato contatto con soluzione d'idrossido di calcio inizialmente non satura⁽⁸⁾;

c) dallo stesso vetro posto, però, in contatto con soluzione inizialmente satura d'idrossido di calcio⁽¹¹⁾.

Non abbiamo idratato il vetro gehlenitico con soluzione costantemente satura di calce perché secondo zur Strässen⁽⁹⁾ e Locher⁽¹²⁾ in queste condizioni, anche a temperatura ordinaria, la gehlenite idrata fissa calce per trasformarsi in un termine: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ della serie delle soluzioni solide (idrogranati) fra alluminato tricalcico cubico esaidrato e grossularite: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

Per le osservazioni al microscopio elettronico ed ai raggi X si sono seguite le stesse modalità sperimentali alle quali è stato accennato per il caso precedente dell'alluminato.

Riteniamo opportuno anticipare, come risulterà dalla sperimentazione, che non abbiamo riscontrato differenze di rilievo fra la gehlenite idrata, preparata per idratazione del vetro gehlenitico con soluzione inizialmente non satura di calce e quella ottenuta da identico trattamento con soluzione inizialmente satura d'idrossido di calcio.

Parimente, l'alluminato tetracalcico idrato, preparato per appropriata saturazione del tricalcico con calce, è risultato, a tutti gli effetti, identico a quello preparato a partire dal gelo di allumina.

INDAGINI IN MICROSCOPIA ELETTRONICA.

In Tav. I riportiamo le osservazioni relative all'alluminato tetracalcico idrato ed alla gehlenite idrata, rispettivamente.

Può constatarsi dall'esame delle micrografie: n. 1, relativa all'alluminato tetracalcico idrato, n. 2, relativa alla gehlenite idrata, preparata per azione della calce sulla caolinite disidratata, n. 3, relativa anch'essa alla gehlenite idrata, preparata, però, per idratazione del vetro gehlenitico con soluzione

(11) H. E. SCHWIETE, *Zementchemische Arbeiten aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde*, «Zement-Kalk-Gips», 14, 400 (1961).

(12) F. W. LOCHER, *Hydraulic properties and hydration of glasses of the system: CaO—Al₂O₃—SiO₂*, «Proc. Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement», I, 267. Washington (1960).

inizialmente satura d'idrossido di calcio, che ciascuno dei preparati presenta cristalli di identico aspetto morfologico e, per precisare, di *habitus* esagonale.

Le micrografie nn. 4, 5 e 6 rappresentano poi i diagrammi di diffrazione elettronica, ottenuti dai corrispondenti cristalli visibili nelle micrografie nn. 1, 2 e 3.

Sottolineamo che nei diagrammi innanzi nominati, oltre ai « riflessi puntiformi » relativi ai cristalli in parola, sono visibili altresì gli « anelli di diffrazione » dovuti allo « standard interno » (cloruro di tallio microcristallino).

Il raggio dell'« anello » di diffrazione principale dovuto allo « standard interno » corrisponde a $2,71 \text{ \AA}$ ed agevola l'esatta determinazione delle distanze reticolari dei cristalli esagonali, indipendentemente dall'ingrandimento strumentale.

Per maggiore compiutezza d'indagine, nel diagramma in micrografia n. 6, abbiamo indicato gli indici del reticolo reciproco, relativi ai riflessi principali.

Dal computo dei su riportati diagrammi abbiamo accertato, come del resto è già stato accennato da zur Strässen ⁽⁹⁾, che le distanze reticolari basali relative all'alluminato tetracalcico idrato ed alla gehlenite idrata sono coincidenti e corrispondono ad un valore di a_0 $5,73 \text{ \AA}$, in ottimo accordo con quello indicato da zur Strässen ($5,74 \text{ \AA}$). Quest'ultimo autore, però, sottolinea una differenza nella distribuzione delle intensità dei riflessi nei diagrammi di diffrazione elettronica da lui ottenuti per i composti in parola ⁽⁹⁾ e sulla base di tale differenza, assegna all'alluminato tetracalcico una simmetria esagonale ed alla gehlenite idrata una simmetria monoclinica.

Può invece constatarsi dall'esame dei nostri diagrammi di diffrazione elettronica, e ci risulta da un'ampia sperimentazione in proposito, che non si riscontrano differenze apprezzabili nella distribuzione delle intensità per l'alluminato tetracalcico idrato e per la gehlenite idrata. Ciò ci porta ad assegnare anche alla gehlenite idrata la stessa simmetria esagonale.

INDAGINI ROENTGENOGRAFICHE.

In Tav. II riportiamo i roentgenogrammi relativi all'alluminato tetracalcico idrato ed alla gehlenite idrata, ottenuta sia per azione della calce sulla caolinite disidratata, sia per idratazione del vetro gehlenitico con soluzione inizialmente satura di idrossido di calcio. Sottolineamo incidentalmente che quest'ultimo spettrogramma risulta simile a quello ottenuto mediante idratazione del medesimo vetro gehlenitico con soluzione inizialmente insatura d'idrossido di calcio.

In Tabella I poi riportiamo i valori delle distanze reticolari, con l'indicazione delle intensità relative, per i due su ricordati differenti composti. Riportiamo altresì gli indici da noi assegnati ai vari piani reticolari, nonché i valori delle distanze reticolari calcolate, per il sistema esagonale, a partire dai valori di a_0 e c_0 , da noi stessi sperimentalmente ottenuti, con lo scopo di dare

risalto alla notevole approssimazione fra i valori teorici ed i corrispondenti valori sperimentali relativi alle distanze in parola.

TABELLA I.

Alluminato tetra-calcico idrato				Gehlenite idrata			
Int. rel.	$d_{(hkl)}$	hkl	V	Int. rel.	$d_{(hkl)}$	(hkl)	V'
<i>ff</i>	7,92	(001)	7,92	<i>ff</i>	12,62	(001)	12,60
<i>d</i>	5,00	(100)	4,97	<i>mf</i>	6,32	(002)	6,30
<i>d</i>	4,24	(101)	4,18	<i>d</i>	4,93	(100)	4,97
<i>md</i>	4,06	(*)		<i>dd</i>	4,66	(101)	4,99
<i>f</i>	3,97	(002)	3,96	<i>f</i>	4,19	(003)	4,21
<i>d</i>	3,35	(*)		<i>dd</i>	3,19	(004)	3,16
<i>d</i>	3,12	(102)	3,09	<i>ff</i>	2,87	(110)	2,87
<i>mf</i>	2,87	(110)	2,87	<i>d</i>	2,60	(104)	2,60
<i>md</i>	2,70	(111)	2,70	<i>mf</i>	2,49	(200)	2,49
<i>dd</i>	2,62	(003)	2,64	<i>m</i>	2,37	(113)	2,36
<i>d</i>	2,54	(*)		<i>d</i>	2,12	(006)	2,10
<i>f</i>	2,47	(200)	2,49	<i>d</i>	1,89	(210)	1,88
<i>d</i>	2,36	(201)	2,37	<i>d</i>	1,42	(220)	1,43
<i>dd</i>	2,28	(112)	2,32				
<i>mf</i>	2,04	(202)	2,09				
<i>d</i>	1,91	(210)	1,88				
<i>dd</i>	1,73	(212)	1,70				
<i>m</i>	1,66	(300)	1,66				

V = valori per $d_{(hkl)}$ calcolati da $a_0 = 5,73 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,92 \text{ \AA}$.

V' = valori per $d_{(hkl)}$ calcolati da $a_0 = 5,73 \text{ \AA}$ e $c_0 = 12,60 \text{ \AA}$.

(*) Riflessi attribuibili alla varietà α .

ff = fortissima; *f* = forte; *mf* = media forte; *md* = media debole; *d* = debole; *dd* = debolissima.

A complemento delle indagini roentgenografiche relative alla Tav. II, riportiamo in figura 1 anche i diffrattogrammi relativi all'alluminato tetra-calcico idrato ed alla gehlenite idrata, ottenuta per idratazione del vetro gehlenitico, con lo scopo di evidenziare piú compiutamente le differenze fra i due suddetti spettrogrammi, nonché sottolineare l'eventuale presenza nel diffrat-

togramma relativo all'alluminato tetracalcico idrato, della varietà polimorfa α (5), (6), (7).

Abbiamo accertato, come può, del resto, constatarsi dall'esame della Tav. II, che tutti i riflessi del roentgenogramma n. I, relativo all'alluminato

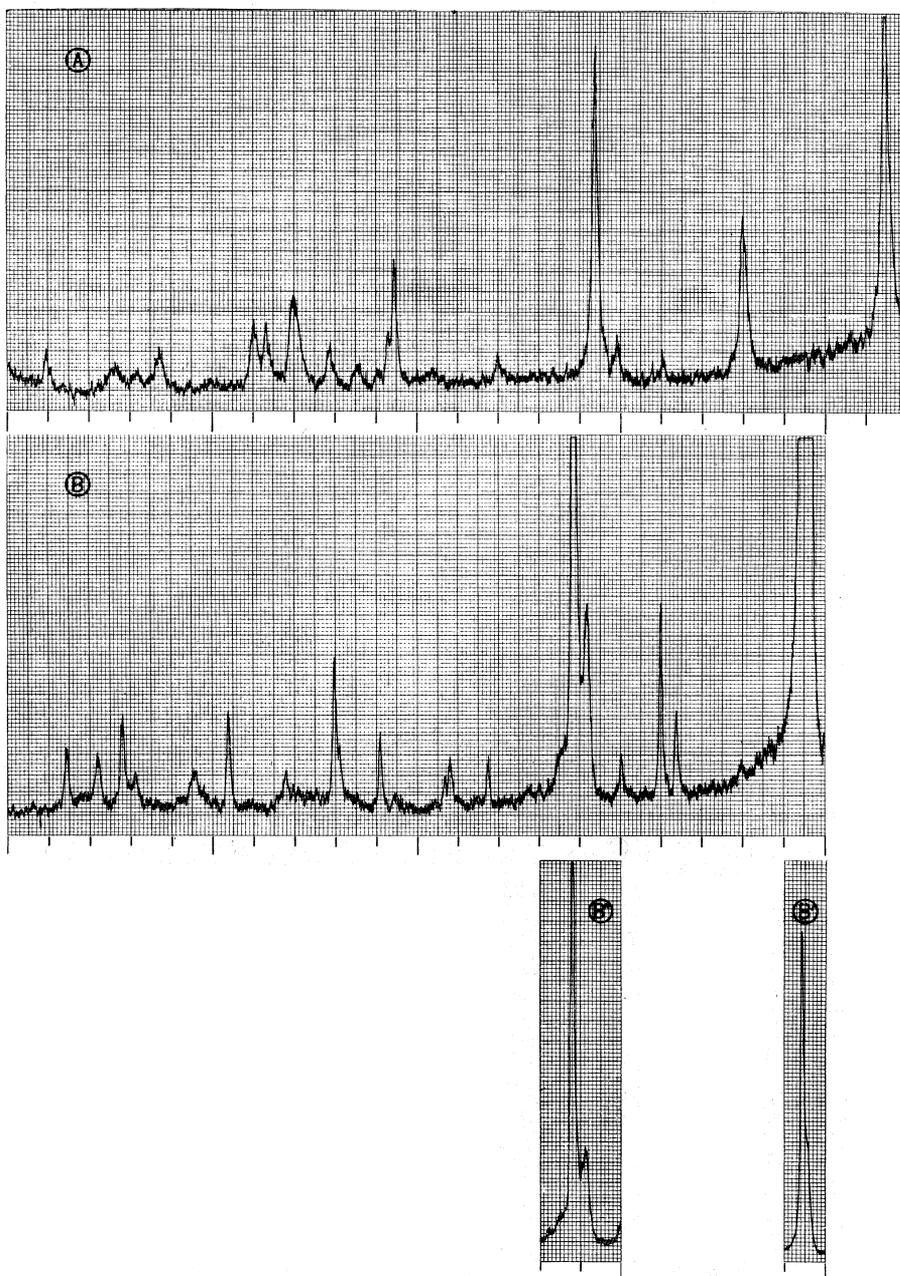


Fig. I. - Rad. $\text{CuK}\alpha$. Zona compresa fra $2,5$ e $25^\circ\Theta$.

(A) Gehlenite idrata (cfr. Tav. II, (2)). (B) Alluminato tetracalcico idrato (cfr. Tav. II, (3)). (B') Particolare di (B), sensibilità $1/4$. (B'') Particolare di (B), sensibilità $1/4$.

tetracalcico idrato, eccettuati quelli a: 4,06, 3,35 e 2,54 Å, sono assegnabili alla varietà β , mentre i tre riflessi ora indicati sono attribuibili alla presenza di piccole quantità della varietà α .

Il computo del diffrattogramma (B) in fig. 1, relativo al medesimo preparato di alluminato tetracalcico idrato in Tav. II, conferma la presenza di una modesta aliquota della varietà α (6). Può infatti constatarsi nel particolare registrato in sensibilità ridotta (1/4) (diffrattogramma B') che il riflesso a 7,92 Å, corrispondente al piano (0 0 1) della varietà β , presenta un'asimmetria imputabile ad un debole riflesso a 8,2 Å, relativo al piano (0 0 1) della varietà α . Si può altresì osservare nel diffrattogramma (B''), accanto all'intenso riflesso a 3,96 Å, corrispondente al piano (0 0 2) della varietà β , un debole riflesso a 4,06 Å, attribuibile al piano (0 0 2) della varietà α .

È superfluo ripetere che tutti gli altri riflessi sono perfettamente assegnabili alla varietà β (6).

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare:

1° l'identità di simmetria (esagonale) e la coincidenza delle distanze reticolari basali fra alluminato tetracalcico idrato β e gehlenite idrata (cfr. diagrammi di diffrazione elettronica in Tav. I);

2° la discordanza dei riflessi relativi ai piani (h 0 l) (0 k l) (h k l) (0 0 l) pur essendo coincidenti quelli relativi ai piani (h k 0) (h 0 0) (0 k 0) (cfr. Tabella I).

Se ne conclude, ai fini dell'esatta determinazione della cella elementare dei due composti in studio: l'alluminato tetracalcico idrato β e la gehlenite idrata, che entrambi hanno cella elementare esagonale con a_0 coincidente ed uguale a 5,73 Å; c_0 risulta invece differente ed è uguale, per l'alluminato tetracalcico idrato β , a 7,92 Å, mentre, per la gehlenite idrata, a 12,60 Å.

Con riferimento, poi, al lato strutturalistico del problema, le nostre deduzioni sperimentali, — in armonia con l'esistenza, com'è noto ⁽¹³⁾, ⁽¹⁴⁾, di strutture « a strati », — si giustificano ammettendo la presenza, agli estremi della cella della gehlenite idrata, dei due strati tetraedrici Si—OH, disposti con gli apici OH rivolti verso l'esterno.

In Tabella II riportiamo infatti due schemi indicativi della composizione e della distribuzione degli strati molecolari, in entrambi i composti in studio, schemi che togliamo, dopo opportuna selezione al lume dei nostri risultati, da quelli indicati dal Grudemo ⁽¹⁴⁾.

La presenza, dei suddetti strati tetraedrici, comporta, nella gehlenite idrata, un notevole incremento del valore di c_0 (cfr. Tabella II).

Al lume della presente sperimentazione debbono per tanto ritenersi fissati i valori delle costanti reticolari per il β alluminato tetracalcico idrato

(13) E. BRANDENBERGER, *Kristallstruktur und Zementchemie. Grundlagen einer Stereochemie der Kristallverbindungen in den Portlandzementen*, « Schw. Archiv. », 2, 45 (1936).

(14) Å. GRUDEMO, *The microstructure of hardened cement paste*, « Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement », I, 615. Washington (1960).

e per la gehlenite idrata, per i quali valori, come si è sottolineato all'inizio, la letteratura riporta notizie discordanti.

TABELLA II.

C_2ASH_8 <i>Gehlenite idrata</i>	C_4AH_{13} <i>Alluminato tetracalcico idrato</i>
OH	
Si	
6 OH + 2 H ₂ O	6 OH + 2 H ₂ O
2 Al	2 Al
O + 5 OH	2 OH + 4 H ₂ O
4 Ca	4 Ca
O + 5 OH	6 OH
2 Al	
6 OH + 2 H ₂ O	
Si	
OH	

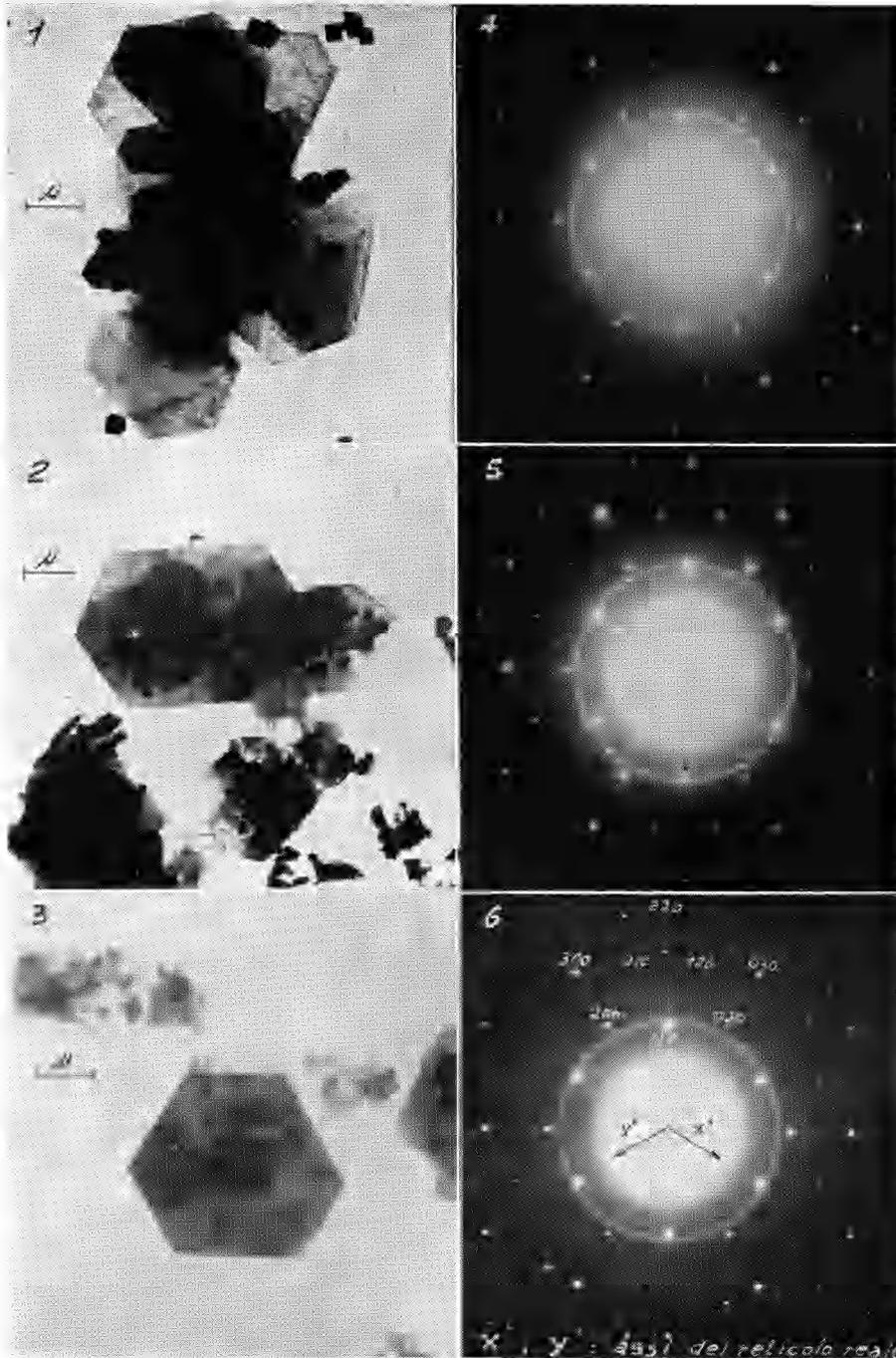
Per quanto attiene a struttura, risalta poi, con tutta evidenza, l'appartenenza della gehlenite idrata al medesimo gruppo dell'alluminato tetracalcico idrato. Ciò rende ragione delle notevoli difficoltà da noi stessi incontrate nelle precedenti ricerche, in riguardo alla qualificazione dei cristalli di *habitus* esagonale, ricavati per contatto con soluzione costantemente satura di calce di differenti materiali⁽¹⁾. Tali difficoltà sono accresciute dalla impossibilità della discriminazione dei cristalli di *habitus* esagonale di alluminato e di gehlenite, idrati, mediante diffrazione elettronica, stante la identità delle loro costanti reticolari basali, e dalla precarietà dell'ausilio dei raggi X, dato che altre fasi cristalline accompagnano tali lamelle esagonali.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I E II

TAVOLA I.

Micrografie elettroniche.

- (1), (4) Alluminato tetracalcico idrato.
 (2), (5) Gehlenite idrata (per azione della calce sulla caolinite disidratata).
 (3), (6) Gehlenite idrata (da vetro gehlenitico, per idratazione con soluzione inizialmente satura di calce).



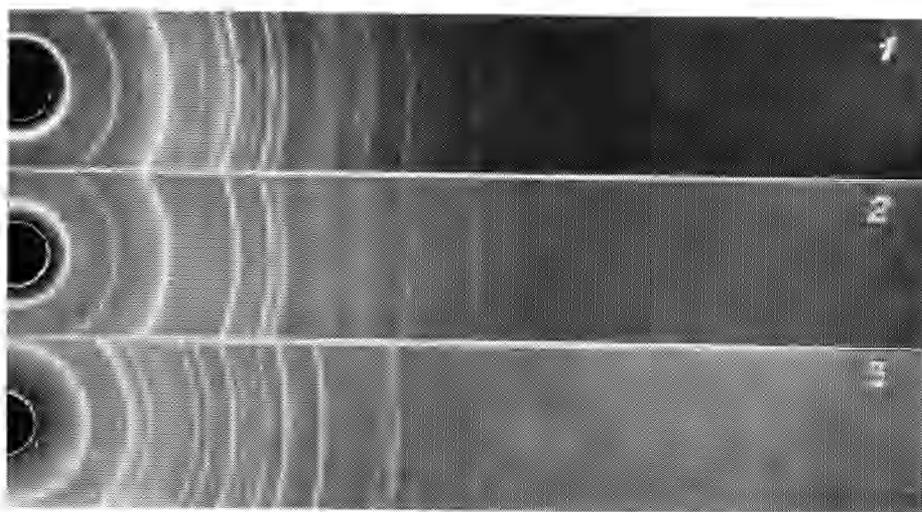


TAVOLA II.

Rad. CuK; diam. camera mm. 114,59.

- (1) Gehlenite idrata (per azione della calce sulla caolinite disidratata).
- (2) Gehlenite idrata (da vetro gehlenitico, per idratazione con soluzione inizialmente satura di calce).
- (3) Alluminato tetracalcico idrato.