

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIOVANNI MALQUORI, RICCARDO SERSALE, ROSARIO  
AIELLO

## Sul comportamento della gehlenite idrata in soluzione satura di idrossido di calcio

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.1, p. 3-17.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_1\\_3\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_1_3_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/>



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

---

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

---

*Seduta dell' II gennaio 1964*

*Presiede il Socio anziano PERUCCA*

---

## NOTE DI SOCI

---

**Chimica.** — *Sul comportamento della gehlenite idrata in soluzione satura di idrossido di calcio* (\*). Nota di GIOVANNI MALQUORI, RICCARDO SERSALE e ROSARIO AIELLO, presentata (\*\*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

Nel proseguimento delle ricerche intorno alle caratteristiche dei solidi che si originano durante i fenomeni d'idratazione e d'indurimento dei leganti idraulici<sup>(1)</sup>, diamo conto dei risultati di un'indagine espletata con lo scopo di precisare gli effetti provocati dal contatto, in differenti condizioni di temperatura, fra gehlenite idrata:  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>(2)</sup> e soluzione satura di idrossido di calcio.

L'instabilità della gehlenite idrata in presenza di calce è stata recentemente argomento di studio.

(\*) Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università. Dicembre 1963.

(\*\*) Nella seduta dell'II gennaio 1964.

(1) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, R. AIELLO, *Analogie strutturali fra alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXXIV, fasc. 3; Roma (1963). *Sulla costituzione dei prodotti di reazione di talune zeoliti e piroclastiti, con soluzione satura di calce*. Nota I. *Microscopia elettronica dei cristalli di habitus esagonale*, Ibidem, ser. VIII, vol. XXXIV, fasc. 5; Roma (1963).

(2) W. STRÄTLING, *Die Reaktion zwischen gebrannten Kaolin und Kalk in wässriger Lösung*, « Zementverlag », Berlin (1938); H. ZUR STRASSEN, W. STRÄTLING, *Die Reaktionsprodukte in Zusammenhang mit dem System: Kalk-Kieselsaure-Tonerde-Wasser*, « Z. anorg. allg. Chem. », 245, 267 (1940).

H. zur Strassen <sup>(3)</sup> ha indicato che fra i silico-alluminati idrati: gehlenite idrata ( $C_2ASH_8$ ) e termini della serie degli idrogranati ( $C_3AS_3$ , grossularite, e  $C_3AH_6$ , alluminato tricalcico esaidrato) <sup>(4)</sup>, la fase stabile come corpo di fondo in soluzione satura di calce è rappresentata dai secondi (idrogranati).

Il tenore di silice di detta fase stabile, l'idrogranato, che si origina alla temperatura ordinaria, si aggirerebbe secondo le esperienze del predetto autore <sup>(3)</sup> intorno a valori compresi fra 0,5 e 0,7 moli.

Più recentemente F. W. Locher <sup>(5)</sup> ha sottolineato l'instabilità della gehlenite idrata nelle paste di cemento idratate ed indurite ed ha indicato quale fase stabile un idrogranato di composizione approssimativa:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$ , il quale si origina per fissazione di CaO da parte della gehlenite idrata.

\* \* \*

Nel corso della preparazione, in occasione di una precedente ricerca <sup>(1)</sup>, della gehlenite idrata, pura <sup>(6)</sup>, - non inquinata, cioè, da silicato di calcio, com'è inevitabile se il suddetto idrato si prepara per azione della calce sulla caolinite disidratata <sup>(2)</sup>, - abbiamo constatato che il prodotto di neoformazione risulta del tutto simile sia che si adoperi, per l'idratazione del vetro di composizione  $C_2AS$  <sup>(1)</sup>, soluzione inizialmente satura di calce, sia che si impieghi soluzione inizialmente non satura.

La precauzione, riportata dallo Schmitt <sup>(6)</sup>, di adoperare per la suddetta idratazione, alla temperatura ordinaria, una soluzione mezzo satura di calce, risulta pertanto eccessiva, in quanto anche in presenza di soluzione inizialmente satura di calce non si registra evoluzione della gehlenite idrata verso termini della serie degli idrogranati.

Tale evoluzione si verifica, invece, se si impiega, alla stessa temperatura ed in contatto col medesimo vetro, una soluzione che permane nel tempo satura di calce, in accordo con i risultati di zur Strassen <sup>(3)</sup>.

Abbiamo perciò creduto utile precisare, attraverso una ricerca sistematica, le condizioni nelle quali risulta possibile e favorita la trasformazione, in presenza di calce, della gehlenite idrata in idrogranato, ed abbiamo sperimentato sia alla temperatura ordinaria, sia alle temperature di 50° e di 80° C, con lo scopo di confermare la possibilità di formazione « a freddo » degli idrogranati, di porre in luce eventuali differenze di costituzione e di comporta-

(3) H. ZUR STRASSEN, *Die chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung*, « Zement-Kalk-Gips », 4, 137 (1958).

(4) E. P. FLINT, H. F. MCMURDIE, L. S. WELLS, *Hydrothermal and X-ray studies of the garnet-hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of portland cement*, « Journ. Res. Nat. Bur. Standards », 26, 13 (1941).

(5) F. W. LOCHER, *Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>*, « Chemistry of Cement ». Proceedings of the Fourth Int. Sym., 1, 267. Washington (1960).

(6) C. H. SCHMITT, « Chemistry of Cement », Proceedings of the Fourth Int. Sym., 1, 244. Washington (1960); F. H. DÖRR, *Untersuchungen im System CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O*, Dissertation, Mainz (1955); H. ZUR STRASSEN, loc. cit. a nota <sup>(3)</sup>.

mento fra i vari prodotti neoformati nelle diverse condizioni, e di paragonare i risultati delle nostre deduzioni con i dati che la letteratura <sup>(3), (5), (7)</sup> offre sull'argomento.

\* \* \*

Il vetro di composizione  $C_2AS$ , esente da ferro, impiegato in questa ricerca, è stato preparato per fusione e tempra di appropriato miscuglio dei relativi ossidi. Differenti aliquote della polvere ottenuta per macinazione e vagliatura al setaccio da 10.000 maglie/cm<sup>2</sup>, sono state mantenute in contatto con soluzioni costantemente sature di calce per effetto della presenza di  $Ca(OH)_2$  solido a corpo di fondo. Il contatto è stato prolungato per i tempi necessari alla scomparsa dell'idrossido a corpo di fondo, alle temperature innanzi indicate, di 20°, 50° ed 80° C, regolate da appositi termostati.

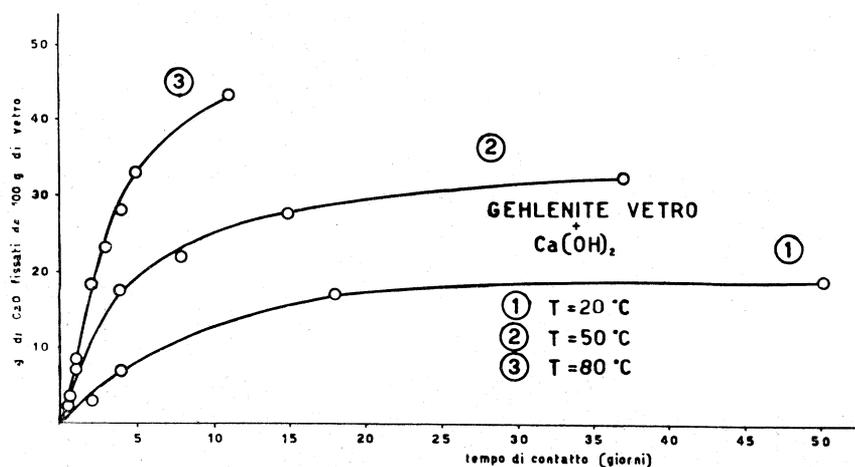


Fig. 1. - Andamento del processo di fissazione della calce da parte del vetro di composizione  $C_2AS$ , alle temperature indicate.

I dati sperimentali raccolti hanno consentito di ricavare le curve di fissazione della calce da parte del vetro di partenza <sup>(8)</sup>, alle temperature indicate, curve che sono riprodotte nella fig. 1. In ascisse è riportato il tempo di contatto, in giorni, fra il vetro di partenza e la soluzione costantemente satura di calce. In ordinate è indicato il quantitativo di calce fissata, riferito a cento grammi di vetro.

Le curve mostrano il progressivo, notevole incremento del quantitativo di calce fissata dal vetro di partenza, in funzione dell'aumento della temperatura.

(7) R. TURRIZIANI, G. SCHIPPA, *Contributo alla conoscenza di un idrogranato presente nei prodotti di reazione del caolino disidratato con l'idrato di calcio alla temperatura di 50° C*, « Ric. Sc. », 12, 2645 (1954).

(8) G. MALQUORI, F. SASSO, *Le pozzolane dei dintorni di Napoli*, « Ric. Sc. », 1-2, 10 (1935).

I solidi a differente titolo di calce fissata, ottenuti per contatto del vetro di composizione gehlenitica con la soluzione satura di calce alle temperature su ricordate, sono successivamente stati sottoposti ad osservazione in microscopia ottica ed elettronica e, dopo accurato lavaggio ed essiccazione a temperatura ordinaria su  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KOH}$ , ad analisi roentgenografica e termodifferenziale.

In Tav. I sono riportati i più significativi risultati delle osservazioni microscopiche.

La microfotografia n. 1 si riferisce al solido ottenuto alla temperatura ordinaria per reazione fra vetro gehlenitico e soluzione satura di calce, reazione protratta fino alla scomparsa della calce inizialmente presente come corpo di fondo e conseguente fissazione da parte del vetro di partenza di circa il 17 % di  $\text{CaO}$  (0,83 moli di  $\text{CaO}$  per mole di vetro iniziale). Sono riconoscibili cristalli lamellari di *habitus* esagonale. L'ingrandimento è:  $500\times$ .

La micrografia n. 2 ripete la medesima osservazione in microscopia elettronica e conferma la presenza di lamelle esagonali. L'ingrandimento è:  $4000\times$ .

La micrografia n. 3 si riferisce al solido di neoformazione ottenuto, sempre alla temperatura ordinaria, a seguito di fissazione da parte del vetro iniziale di circa il 22 % di  $\text{CaO}$  (1,07 moli  $\text{CaO}$  per mole di vetro). L'ingrandimento è:  $8000\times$ . Incomincia a delinearsi la presenza di cristalli monometrici, di piccole dimensioni.

La microfotografia n. 4 si riferisce al solido ottenuto per reazione alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  fra il medesimo vetro e la stessa soluzione. Il loro contatto è stato prolungato fino alla scomparsa della calce inizialmente presente come corpo di fondo, con conseguente fissazione da parte del vetro originario di circa il 23 % di  $\text{CaO}$  (1,12 moli  $\text{CaO}$  per mole di vetro). Sono questa volta nettamente riconoscibili cristalli monometrici, accanto a minute lamelle esagonali. L'ingrandimento è  $250\times$ .

La micrografia n. 5 si riferisce al medesimo preparato e pone in luce ancora la presenza di cristalli di *habitus* esagonale. L'ingrandimento è:  $12.000\times$ .

La microfotografia n. 6 si riferisce al solido ottenuto per contatto fra vetro gehlenitico e soluzione satura di calce, alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$ . Detto contatto è stato prolungato, anche questa volta, fino alla scomparsa della calce inizialmente presente come corpo di fondo, con conseguente fissazione da parte del vetro originario di circa il 43 % di  $\text{CaO}$  (2,12 moli di  $\text{CaO}$  per mole di vetro). Sono chiaramente riconoscibili cristalli monometrici di dimensioni considerevoli, nonché frammenti di cristalli di *habitus* esagonale, meglio individuabili per via elettronica. L'ingrandimento è:  $250\times$ .

Le figg. 2 e 3 e le Tavv. II e III riportano i risultati più significativi dell'indagine roentgenografica che ha fatto seguito a quella microscopica.

Le figg. 2 e 3 riguardano i solidi di neoformazione ottenuti, alla temperatura ordinaria, per reazione del vetro gehlenitico con soluzione costantemente satura di calce.

In fig. 2 il diffrattogramma (G) è lo *standard* di gehlenite idrata, pura. Il diffrattogramma n. (1) è stato ottenuto dal solido di neoformazione che ha fissato il 3% circa di CaO rispetto al vetro originario (0,147 moli di CaO per mole di vetro). I diffrattogrammi nn. (2) e (3) sono stati ottenuti

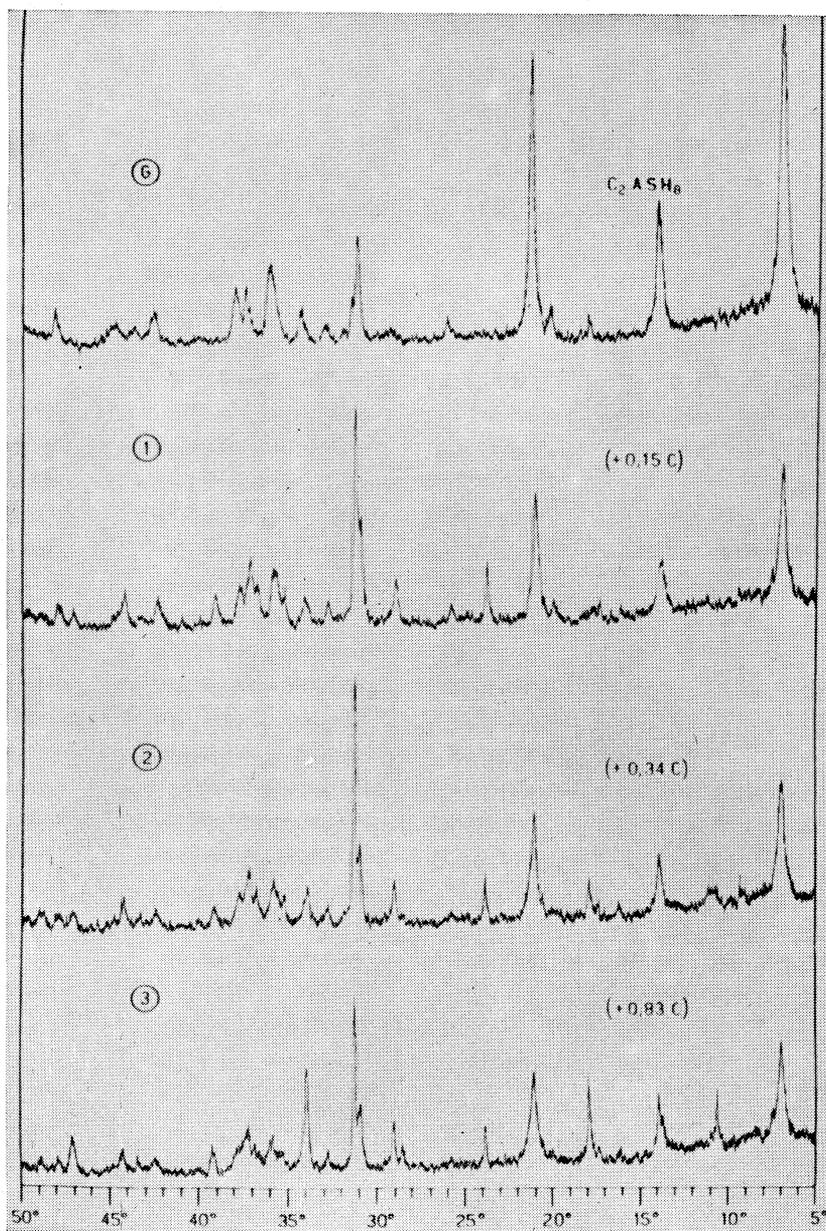


Fig. 2. - Rad. Cu  $K_\alpha$ ; zona compresa fra  $5$  e  $50^\circ 2\theta$ .

Solidi neoformati a temperatura ambiente, per azione di soluzione costantemente satura di  $Ca(OH)_2$  sul vetro di composizione  $C_2AS$ . Fra parentesi sono indicate le moli di CaO fissate, per mole di vetro originario. (G) Gehlenite idrata.

dai solidi che hanno fissato il 7 ed il 17% circa di CaO (0,34 e 0,83 moli di CaO per mole di vetro, rispettivamente).

Nei diffrattogrammi nn. (1), (2) e (3) della fig. 2 sono chiaramente riconoscibili le linee dello spettro della gehlenite idrata, accanto a nuove linee

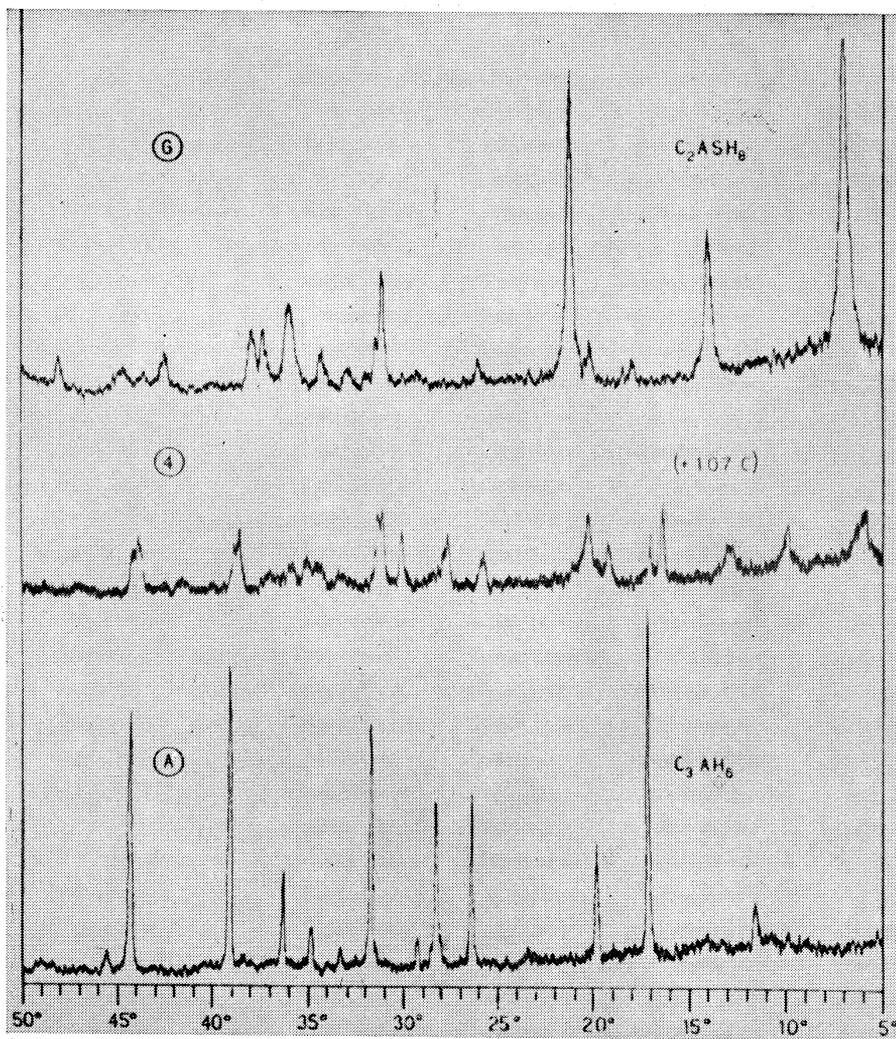


Fig. 3. - Rad. Cu  $K_{\alpha}$ ; zona compresa fra 5 e 50° 2  $\theta$ .

- (4) Solido neoformato, a temperatura ambiente, a seguito di fissazione di 1,07 moli di CaO per mole di vetro.  
 (G) Gehlenite idrata. (A) Alluminato tricalcico esaidrato.

di bassa intensità, meglio rilevabili nel diffrattogramma del prodotto a più alto titolo di CaO (n. (3)).

In fig. 3, (G) è ancora il diffrattogramma della gehlenite idrata ed (A) quello dell'alluminato tricalcico esaidrato. Il diffrattogramma n. (4) è stato invece ottenuto dal solido di neoformazione che, sempre a temperatura ordi-

naria, ha fissato il 22 % circa di CaO (1,07 moli di CaO per mole di vetro originario).

TABELLA I.

<sup>(G)</sup> Gehlenite idrata		<sup>(1)</sup> (CaO 3 %)		<sup>(2)</sup> (CaO 7,3 %)		<sup>(3)</sup> (CaO 17,25 %)		<sup>(4)</sup> (CaO 22 %)	
I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$
100	12,61	41	12,65	35	12,65	39	12,65	15	12,62
						16	8,30	13	8,15
40	6,32	19	6,34	19	6,34	19	6,34	10	6,34
						6	5,10*	20	5,09*
				11	4,94	26	4,94	13	4,94
								10	4,39*
85	4,20	38	4,22	32	4,20	27	4,20	15	4,19
				15	3,72	12	3,72		
						6	3,11*	15	3,11*
		13	3,07	13	3,07	14	3,07		
31	2,87	32	2,88	23	2,88	19	2,88	15	2,87
15	2,84	64	2,85	73	2,85	52	2,85		
								20 (l)	2,77*
12	2,61	9	2,62	12	2,63	30	2,63		
23	2,56	12	2,54						
				14	2,49	11	2,49		
17	2,40	19	2,41	18	2,40	14	2,41		
		9	2,29*	9	2,29*	9	2,28*	15 (l)	2,26*
12	2,12	8	2,13						
		10	2,04*	10	2,04*	8	2,03*	14 (l)	2,01*
						10	1,92		

La Tabella I, che riporta i valori delle distanze reticolari desunte dai diffattogrammi in figg. 2 e 3 conferma che al crescere del titolo di CaO nel prodotto di neoformazione compaiono alcune linee assenti nello spettro

della gehlenite idrata. Per il diffrattogramma n. (3) della fig. 2, i nuovi riflessi di bassa intensità, segnati con asterisco in Tabella I, forniscono valori di  $d$  piuttosto prossimi a quelli relativi ai riflessi di maggiore intensità nello spettro dell'alluminato tricalcico esaidrato. Gli altri riflessi del diffrattogramma n. (3), assenti in quello della gehlenite idrata, sono ancora da attribuire.

Nel diffrattogramma n. (4) della fig. 3, le linee della gehlenite idrata e quelle non ancora attribuite si attenuano e prevalgono le linee corrispondenti a valori di  $d$  prossimi a quelli dell'alluminato tricalcico esaidrato (segnate con asterisco in Tabella I).

TABELLA II.

(G) Gehlenite idrata		(4) (CaO 2,75 %)		(5) (CaO 17,25 %)		(6) (CaO 32,75 %)		(A) Alluminato tricalcico esaidrato	
I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$
<i>ff</i>	12,61	<i>ff</i>	12,61	<i>f</i>	12,60	<i>dd</i>	12,60		
<i>mf</i>	6,32	<i>mf</i>	6,36	<i>md</i>	6,36	<i>dd</i>	6,36		
		<i>d</i>	5,12	<i>m</i>	5,12	<i>f</i>	5,12	<i>ff</i>	5,16
		<i>dd</i>	4,43	<i>d</i>	4,43	<i>md</i>	4,43	<i>m</i>	4,45
<i>ff</i>	4,20	<i>ff</i>	4,19	<i>mf</i>	4,18	<i>dd</i>	4,20		
				<i>dl</i>	3,37	<i>mdl</i>	3,33	<i>m</i>	3,38
				<i>md</i>	3,12	<i>m</i>	3,14	<i>m</i>	3,15
<i>mf</i>	2,87	<i>mf</i>	2,87	<i>m</i>	2,88				
				<i>md</i>	2,78	<i>m</i>	2,79	<i>m</i>	2,81
<i>d</i>	2,37	<i>dl</i>	2,37	<i>dl</i>	2,36				
				<i>ml</i>	2,27	<i>f</i>	2,27	<i>f</i>	2,30
		<i>d</i>	2,02	<i>mf</i>	2,02	<i>mf</i>	2,02	<i>f</i>	2,04

La Tav. II si riferisce ai solidi neoformati alla temperatura di 50°C. I roentgenogrammi (G) ed (A) sono gli *standards* di gehlenite idrata e di alluminato tricalcico esaidrato, rispettivamente. I roentgenogrammi nn. (4), (5) e (6) sono stati ottenuti dai prodotti di neoformazione che hanno fissato circa il 3, il 17 ed il 33 % di CaO, rispettivamente, riferito al vetro originario. La Tav. II mostra chiaramente che l'aumento del titolo di calce fissata favorisce l'evoluzione della gehlenite di partenza verso un prodotto di neoformazione che denuncia un roentgenogramma abbastanza simile a

quello dell'alluminato tricalcico esaidrato, in accordo con i risultati delle esperienze di zur Strassen<sup>(3)</sup>.

La Tabella II, che riporta i valori delle distanze reticolari dei roentgenogrammi che compaiono in Tav. II, convalida la precedente affermazione e sottolinea che le righe dello spettro dei prodotti di neoformazione forniscono valori di  $d_{(hkl)}$  leggermente più bassi di quelli relativi all'alluminato tricalcico esaidrato, così come osservato da zur Strassen<sup>(3)</sup>.

La Tav. III riporta i roentgenogrammi dei solidi neoformati, a seguito della medesima reazione, alla temperatura di 80°C. Sono nuovamente riprodotti i roentgenogrammi (G) ed (A) della gehlenite idrata e dell'alluminato tricalcico esaidrato, rispettivamente. I roentgenogrammi nn. (7), (8), (9) e (10) sono stati ottenuti dai prodotti di neoformazione con circa il 3, l'8, il 23 ed il 33% di CaO fissata, rispettivamente.

I roentgenogrammi confermano le precedenti deduzioni e mostrano chiaramente che l'incremento della temperatura di reazione rende più rapida e più completa la trasformazione della gehlenite idrata in idrogranato. Si noti infatti al crescere del titolo di CaO del prodotto neoformato l'intensificazione dei riflessi corrispondenti a valori di  $d$  solo lievemente più bassi di quelli dell'alluminato tricalcico esaidrato (cfr. Tabella III).

L'indagine roentgenografica convalida le osservazioni microscopiche e converge nell'indicare che, sia a temperatura ordinaria, sia alle temperature di 50° e di 80°C, il contatto con soluzione che permane nel tempo satura di idrossido di calcio provoca l'evoluzione della gehlenite idrata verso un prodotto di neoformazione che denuncia il medesimo spettrogramma. Tale spettrogramma è, a sua volta, piuttosto simile a quello dell'alluminato tricalcico esaidrato.

A temperatura ordinaria l'evoluzione della gehlenite idrata a seguito del predetto contatto è ovviamente più lenta e la quantità di calce fissata è più bassa. A 50° e ad 80°C aumenta la quantità di calce fissata e, quindi, l'entità e la velocità della trasformazione.

A completamento delle indagini: microscopica e roentgenografica abbiamo saggiato il comportamento all'analisi termo-differenziale dei prodotti di neoformazione precedentemente studiati.

In figg. 4, 5 e 6 riportiamo i risultati più significativi, conseguiti con tale mezzo d'indagine.

La fig. 4 riporta, insieme con le curve termodifferenziali degli *standards*, i diagrammi ottenuti a partire dai solidi neoformati a temperatura ordinaria.

In fig. 4, il n. (1) è il diagramma termodifferenziale della gehlenite idrata. Esso mostra due effetti: il primo, endotermico, con massimo a circa 195°C, il secondo fortemente esotermico, con massimo a circa 935°C. Il primo è da attribuire alla espulsione dell'acqua di costituzione della gehlenite idrata, il secondo ad effetto di cristallizzazione. Tale interpretazione è giustificata dal fatto che il prodotto in studio, dopo cottura alla temperatura di 935°C, denuncia uno spettrogramma che coincide con quello della gehlenite cristallina.

TABELLA III.

(7) (CaO 3,41 %)		(8) (CaO 8,41 %)		(9) (CaO 23,41 %)		(10) (CaO 33,41 %)		(CaO 43,41 %)		(A) Alluminato tricalcico esaidrato	
I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$
<i>m</i>	<u>12,53</u>										
<i>d</i>	<u>6,32</u>										
<i>dd</i>	5,12	<i>d</i>	5,12	<i>f</i>	5,12	<i>f</i>	5,12	<i>f</i>	5,12	<i>ff</i>	5,16
		<i>d</i>	4,41	<i>m</i>	4,41	<i>m</i>	4,41	<i>m</i>	4,41	<i>m</i>	4,45
<i>m</i>	<u>4,18</u>										
		<i>d</i>	3,33	<i>m</i>	3,33	<i>m</i>	3,35	<i>m</i>	3,35	<i>m</i>	3,38
		<i>d</i>	3,12	<i>m</i>	3,12	<i>m</i>	3,12	<i>m</i>	3,13	<i>m</i>	3,15
								<i>m</i>	3,07		
<i>m</i>	<u>2,86</u>										
		<i>m</i>	2,79	<i>m</i>	2,79	<i>m</i>	2,79	<i>m</i>	2,79	<i>m</i>	2,81
								<i>m</i>	2,75		
				<i>d</i>	2,44	<i>d</i>	2,44	<i>d</i>	2,44	<i>d</i>	2,44
<i>dd</i>	<u>2,36</u>										
<i>dd</i>	2,28	<i>mf</i>	2,27	<i>f</i>	2,27	<i>f</i>	2,27	<i>f</i>	2,27	<i>f</i>	2,30
<i>dd</i>	2,02	<i>m</i>	2,02	<i>f</i>	2,02	<i>f</i>	2,02	<i>f</i>	2,02	<i>f</i>	2,04

I valori sottolineati in prima colonna corrispondono a righe dello spettro della gehlenite idrata.

I diagrammi nn. (6) e (7) sono stati ottenuti dall'alluminato tricalcico esaidrato e dall'alluminato tetracalcico idrato, rispettivamente.

Le curve nn. (2), (3), (4) e (5) sono state ottenute dai prodotti neoformati, sempre a temperatura ordinaria, a seguito, di fissazione del 3, del 7, del 17 e del 22 % circa di CaO.

Si noti che a seguito di fissazione solo del 3 % di CaO (curva n. (3)) l'entità dell'effetto esotermico presente nella curva della gehlenite idrata diminuisce notevolmente. Tale effetto preannunzia poi uno sdoppiamento.

I diagrammi nn. (2), (3) e (4) convergono nell'indicare che il prodotto di neoformazione che prende origine, a temperatura ambiente, per reazione della gehlenite idrata con la soluzione satura di calce, denuncia un effetto

endotermico con massimo alla temperatura di 490° circa, effetto che non può assegnarsi né all'alluminato tricalcico idrato, né al tetracalcico idrato.

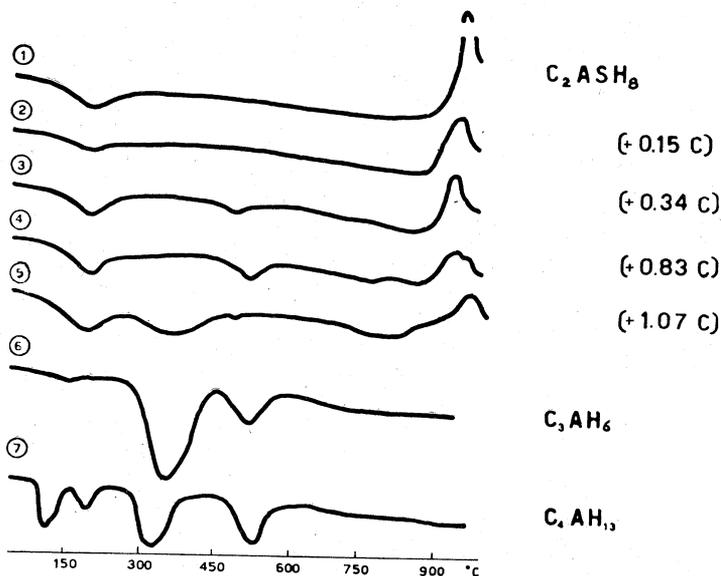


Fig. 4. - Diagrammi termo-differenziali dei solidi neoformati a temperatura ambiente.

Fra parentesi sono indicate le moli di CaO fissate, per mole di vetro originario. (1) Gehlenite idrata. (6) Alluminato tricalcico esaidrato. (7) Alluminato tetracalcico idrato.

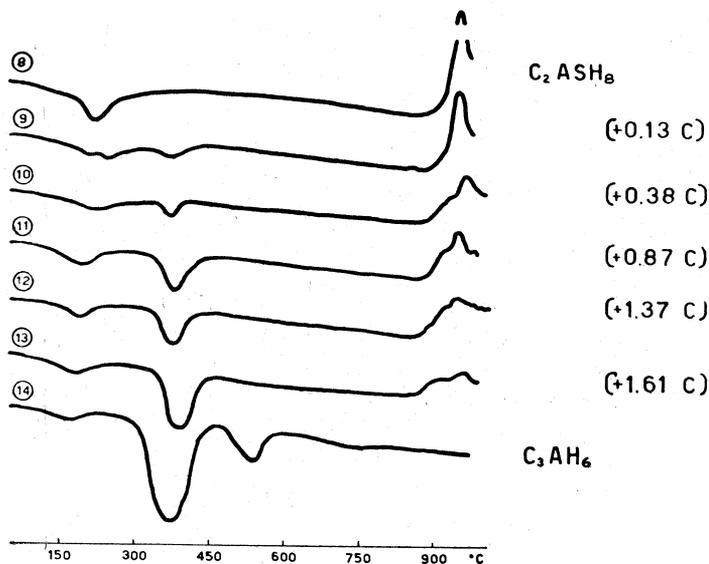


Fig. 5. - Diagrammi termo-differenziali dei solidi neoformati a 50° C.

Fra parentesi, le moli di CaO fissate per mole di vetro originario.

Si noti per inciso che i solidi di cui alle curve nn. (2), (3) e (4) hanno fornito un diffrattogramma con i riflessi della gehlenite idrata, con alcuni riflessi non attribuiti (cfr. Tabella I) e con altri, di bassa intensità, corrispondenti a valori di  $d$  prossimi a quelli delle righe più intense dello spettro dell'alluminato tricalcico esaidrato.

Il diagramma n. (5) della medesima fig. 4, relativo al solido di neoformazione con circa il 22 % di CaO, presenta il secondo effetto endotermico spostato a temperatura più bassa e, per precisare, alla temperatura d'inizio dello stesso effetto endotermico rilevabile nelle curve dei solidi neofornati alle temperature di 50° e di 80° C.

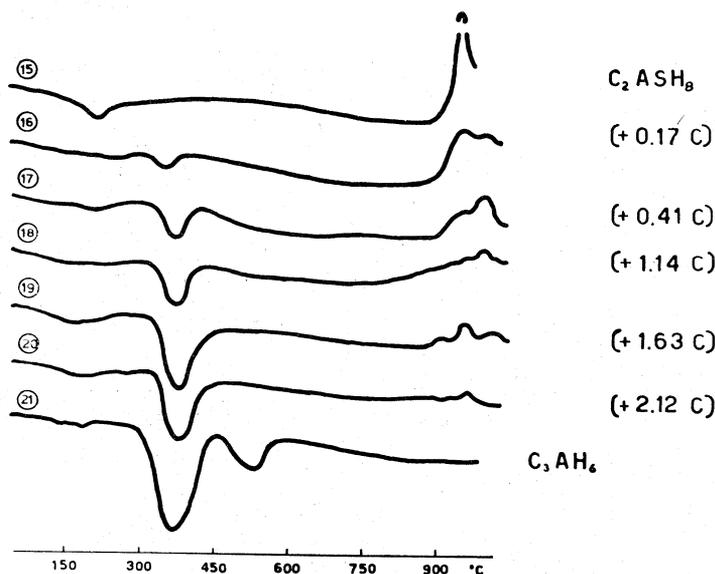


Fig. 6. - Diagrammi termo-differenziali dei solidi neofornati ad 80° C.

Fra parentesi, le moli di CaO fissate per mole di vetro originario.

Si noti incidentalmente che il solido in studio [curva n. (5) della fig. 4] ha denunciato un diffrattogramma nel quale i riflessi predominanti corrispondono a valori di  $d$  prossimi a quelli dell'alluminato tricalcico esaidrato.

La fig. 5 riporta le curve termo-differenziali dei solidi neofornati alla temperatura di 50° C, insieme con quelle degli *standards*. Detti solidi denunciano un effetto endotermico con massimo alla temperatura di 375° C circa, la cui entità aumenta all'aumentare del quantitativo di calce fissata dal solido. Detto effetto, presente anche nel diagramma del solido ottenuto alla temperatura ordinaria a seguito di fissazione di circa il 22 % di CaO [curva n. (5) della fig. 4], coincide con l'effetto endotermico principale dell'alluminato tricalcico esaidrato.

L'effetto esotermico, al contrario, si attenua e si slarga. A tale slargamento, con conseguente sdoppiamento più chiaramente visibile nei diagrammi dei solidi a più alto titolo di CaO, presumibilmente concorre la cri-

stallizzazione del silicato di calcio idrato, prodotto secondario della reazione fra vetro gehlenitico e soluzione satura di calce.

Anche l'effetto endotermico a bassa temperatura appare sdoppiato. Alla sua manifestazione concorrono: la presenza di gehlenite idrata che non ha reagito e, probabilmente, quella del silicato di calcio idrato.

La fig. 6 riproduce i diagrammi termo-differenziali dei solidi neoformati alla temperatura di 80°C e suggerisce le stesse considerazioni che sono state fatte per i prodotti di neoformazione ottenuti a 50°C.

L'analisi termica differenziale conferma pertanto i risultati ottenuti con le indagini microscopica e roentgenografica.

Se ne conclude che tanto a temperatura ordinaria, quanto a 50° ed 80°C, l'azione della calce sulla gehlenite idrata provoca la sua trasformazione. Tale trasformazione, meno accentuata a temperatura ambiente, diviene manifesta a più alta temperatura, stante le più cospicue quantità di CaO che risultano fissabili da parte del materiale di partenza. Prodotto della suddetta trasformazione è un termine della serie degli idrogranati ( $C_3AS_3-C_3AH_6$ ) notevolmente spostato, in ogni caso, verso l'alluminato tricalcico.

Com'è noto, le distanze reticolari dei termini della serie delle soluzioni solide: grossularite-alluminato tricalcico esaidrato, variano con continuità in funzione della composizione chimica, cosicché è possibile, conoscendo dette distanze reticolari, risalire con buona approssimazione alla composizione dei suddetti termini.

Il computo delle distanze reticolari relative al prodotto di neoformazione alla temperatura ambiente - prodotto che nelle nostre condizioni sperimentali ha fissato circa il 22 % di CaO e che denuncia più evidente la rassomiglianza con lo spettrogramma dell'alluminato tricalcico esaidrato - consente di ricavare un valore approssimato della cella elementare pari a 12,44 Å. Riportando tale valore sul grafico che togliamo dalla pubblicazione di zur Strassen<sup>(3)</sup> e che dà la relazione fra lato della cella elementare cubica e composizione chimica (cfr. fig. 7) nella serie grossularite-alluminato tricalcico esaidrato, si ricava un tenore di SiO<sub>2</sub> pari a circa 0,4 moli per mole d'allumina. Cosicché la composizione dell'idrogranato originatosi alla temperatura ambiente risulterebbe:  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,4 SiO_2 \cdot 5,2 H_2O$ .

Parimente, per i prodotti di neoformazione originatisi alle temperature di 50° e di 80°C per azione della calce sulla gehlenite idrata, si calcola un valore approssimato di ( $a_0$ ) più elevato e pari a 12,52 Å, per cui il prodotto di neoformazione risulta più povero di silice e di composizione:  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,2 SiO_2 \cdot 5,6 H_2O$ .

Al lume della nostra sperimentazione il termine della serie grossularite-alluminato tricalcico esaidrato, che si origina alla temperatura ordinaria a seguito della reazione in studio, reca pertanto un titolo di SiO<sub>2</sub> più basso di quello indicato da zur Strassen<sup>(3)</sup> per condizioni sperimentali molto simili (0,5-0,7 moli SiO<sub>2</sub>) e dell'ordine di quello segnalato da Turriziani e Schippa<sup>(7)</sup>

per il prodotto che si origina per azione della calce sul caolino disidratato, alla temperatura di 50°C (0,3-0,4 moli per mole di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Ancor più povero di silice, e quindi ancor più spostato verso l'alluminato tricalcico esaidrato, sembra inoltre l'idrogranato che, nelle nostre condizioni sperimentali, si origina alle temperature di 50° e di 80°C, per il quale abbiamo calcolato un contenuto di  $\text{SiO}_2$  di circa 0,2 moli per mole di allumina.

Tale risultato trova indiretta conferma in base alla determinazione dell'indice di rifrazione dei cristalli monometrici che si originano a 50° ed 80°C,

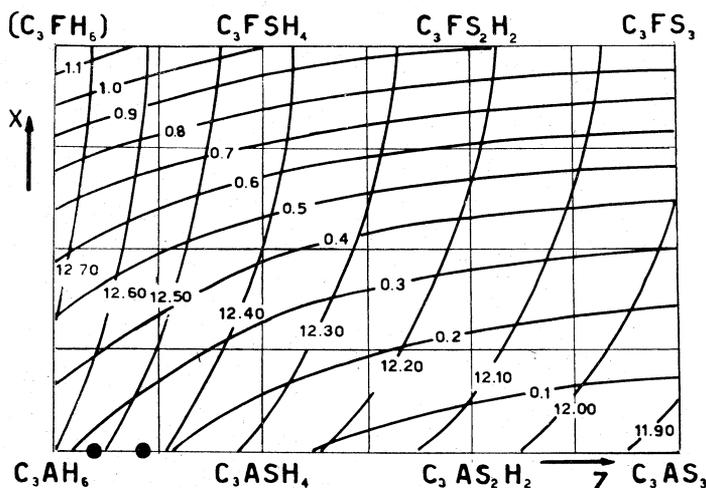


Fig. 7. - Rappresentazione grafica della relazione fra l'altezza della cella elementare cubica e la composizione chimica, nella serie:

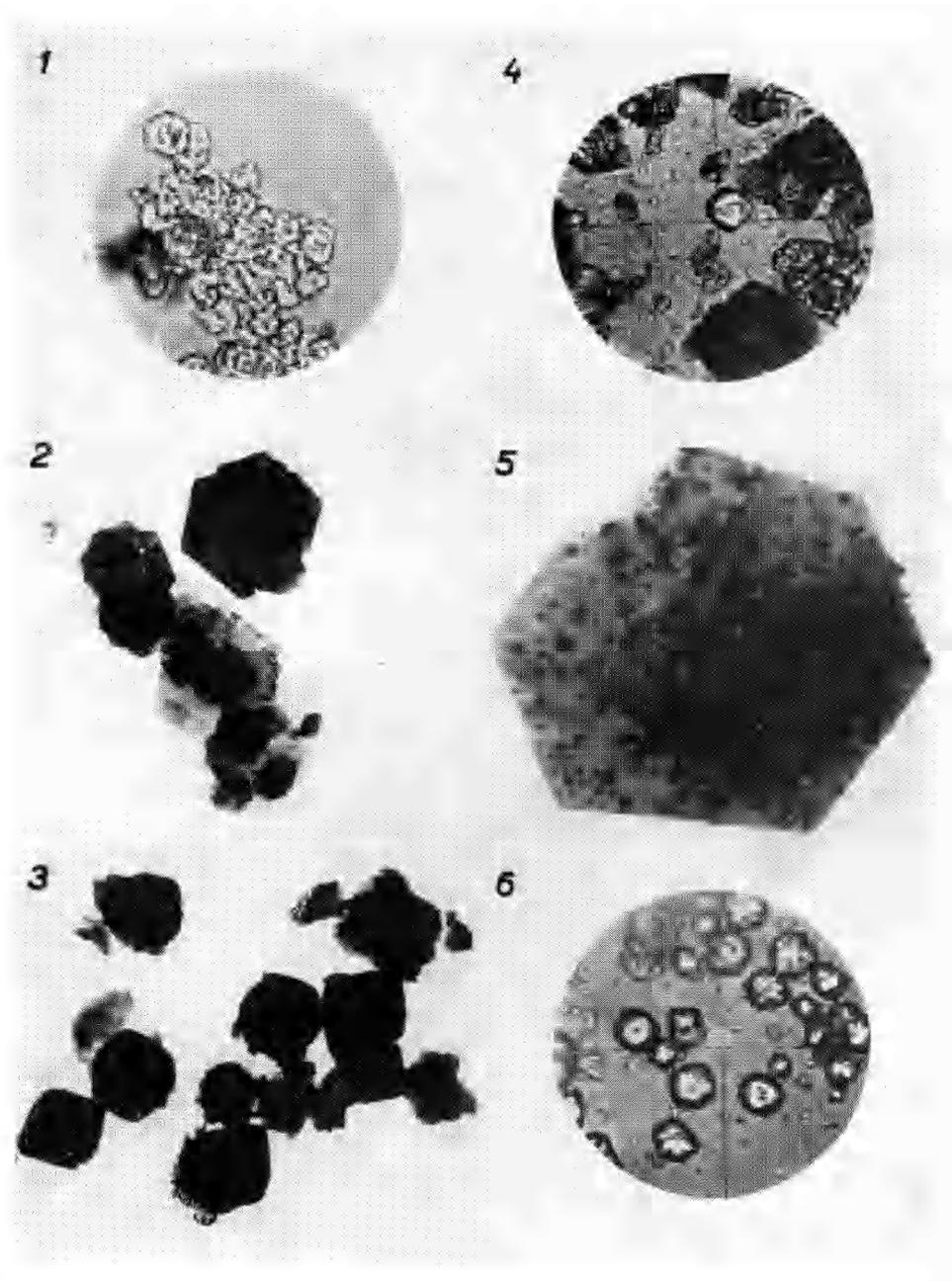


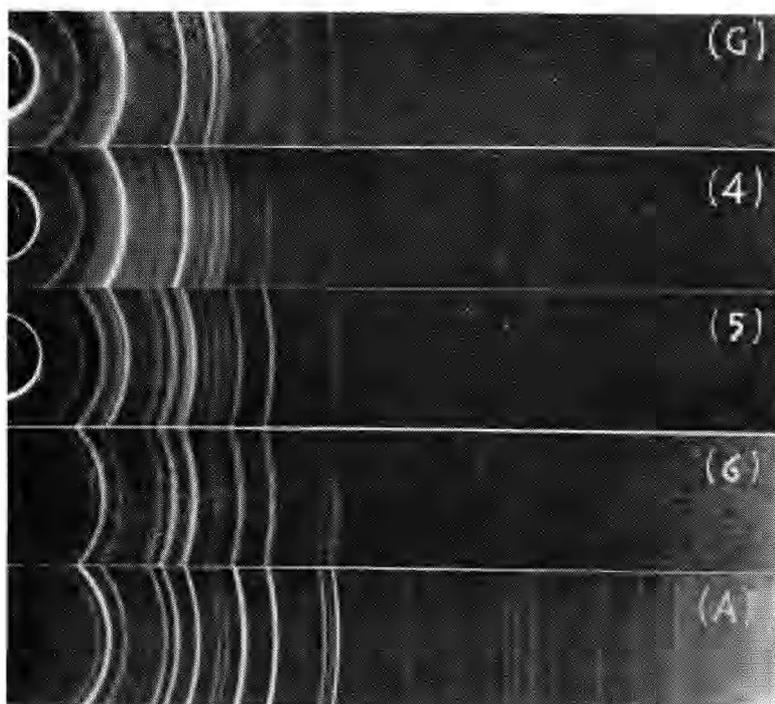
(Da: ZUR STRASSEN, loc. cit. a nota <sup>(3)</sup>).

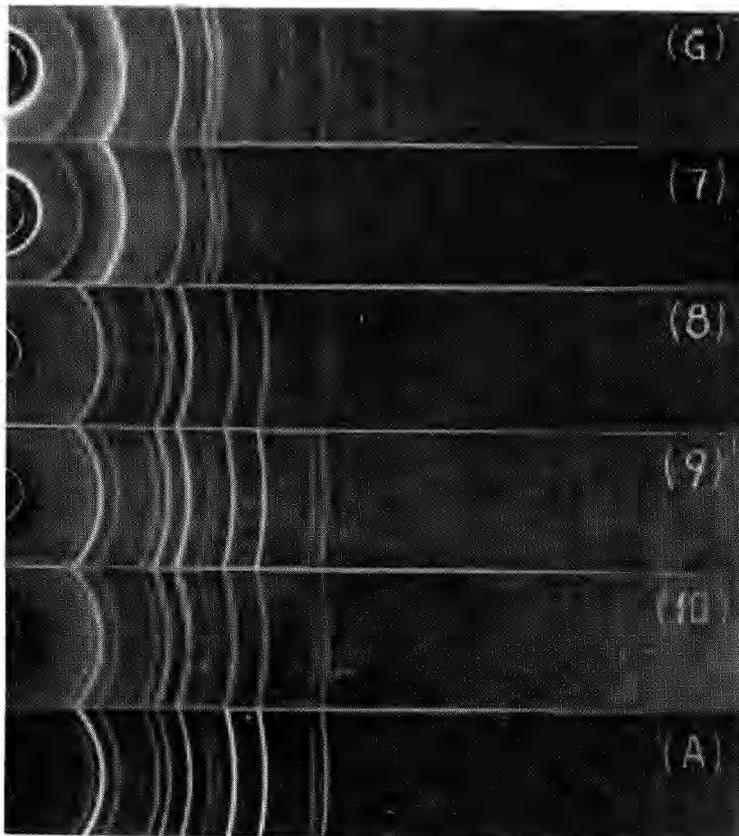
indice di rifrazione che risulta pari a 1,61, in buon accordo con il valore prevedibile in base al grafico riportato da Yoder <sup>(9)</sup>, che dà appunto la relazione fra indice di rifrazione e peso specifico, nella serie grossularite-alluminato tricalcico esaidrato.

Tale indiretta conferma del contenuto di silice non ci è riuscita per i cristalli monometrici che si originano a seguito della stessa reazione alla temperatura ordinaria, stante le loro assai minute dimensioni e la conseguente difficoltà di determinazione esatta del loro indice di rifrazione.

(9) H. S. YODER, *Stability relations of grossularite*, « Jour. Geology », 58, 221 (1950).









## SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I-III

### TAVOLA I.

*Microfotografie e micrografie elettroniche.*

Solidi neoformati per azione di soluzione costantemente satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sul vetro di composizione  $\text{C}_2\text{AS}$ .

- |                               |                              |
|-------------------------------|------------------------------|
| (1) T = 20° C; Ingr.: 500×;   | (2) T = 20° C; Ingr.: 4000×; |
| (3) T = 20° C; Ingr.: 800×;   | (4) T = 50° C; Ingr.: 250×;  |
| (5) T = 50° C; Ingr.: 12000×; | (6) T = 80° C; Ingr.: 250×.  |

### TAVOLA II.

*Rad. Cu K; diam. camera mm. 114,59.*

Solidi neoformati alla temperatura di 50° C per azione di soluzione costantemente satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sul vetro di composizione  $\text{C}_2\text{AS}$ .

- (G) Gehlenite idrata. (A) Alluminato tricalcico esaidrato.

### TAVOLA III.

*Rad. Cu K; diam. camera mm. 114,59.*

Solidi neoformati alla temperatura di 80° C per azione di soluzione costantemente satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sul vetro di composizione  $\text{C}_2\text{AS}$ .

- (G) Gehlenite idrata; (A) Alluminato tricalcico esaidrato.