

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, BENITO RIGHETTI,  
PIERLUIGI SAPORETTI

**Indagine spettrometrica ultrarossa sul sistema**  
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaSO_4$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 53 (1972), n.1-2, p.  
149-163.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1972\\_8\\_53\\_1-2\\_149\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_1-2_149_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/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Indagine spettrometrica ultrarossa sul sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaSO}_4$ .* Nota (\*) di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*\*), BENITO RIGHETTI (\*\*\*) e PIERLUIGI SAPORETTI (\*\*\*\*), presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of the materials composing the  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaSO}_4$  system have been examined.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  films laid down from a *n*-hexane suspension on KBr disks were heated to controlled temperatures in the atmosphere, under vacuum ( $5 \cdot 10^{-2}$  mmHg) and at the vapour pressure of 21 mmHg.

Infrared spectra indicate that a direct transformation of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  into anhydrous  $\text{CaSO}_4$  occurs in a definite temperature interval, which depends on each case.

Infrared spectra, recorded from  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  film heated under the vapour pressure of 140 mmHg, show, on the contrary, that  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  turns into anhydrous sulphate  $\text{CaSO}_4$  through the formation of the intermediate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  hemihydrate compound.

By a comparative study with u.r. spectra of materials obtained from thermal dehydration of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at different temperatures between room temperature and  $600^\circ\text{C}$ , we may assign to the anhydrous calcium sulphate, the final product of film dehydration, the soluble anhydride or  $\text{CaSO}_4\gamma$  structure.

Nello svolgimento di un programma di ricerche sul comportamento dell'acqua nei materiali solidi [1-8], ci stiamo attualmente occupando di una serie di esperienze di spettrometria ultrarossa eseguite su strati sottili di sali idratati, riscaldati a diverse temperature e a pressioni controllate di vapor acqueo. I risultati ottenuti sul sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaSO}_4$  ci sono sembrati di un certo interesse in relazione sia all'importanza assunta dai materiali componenti questo sistema in chimica applicata, sia alla dibattuta questione riguardante il meccanismo del processo di disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e vengono pertanto anticipati in questa Nota.

Sussistono infatti nella letteratura chimica incertezze sulla composizione e struttura dei prodotti di disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dovute in

(\*) Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1972.

(\*\*) Ricercatore Capo presso il Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle caratteristiche di impiego dei materiali, CNR, Genova.

(\*\*\*) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del CNR, Bologna.

(\*\*\*\*) Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna, Centro di Spettroscopia Raman.

parte alla influenza della velocità di riscaldamento e della pressione del vapor acqueo, e in parte al fatto che il materiale anidro (noto come « anidrite solubile » o  $\text{CaSO}_4$  forma  $\gamma$ ) riadsorbe acqua con facilità, trasformandosi nell'emidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ). Occorre quindi usare molte precauzioni qualora si vogliano eseguire determinazioni strutturali su questi materiali.

L'aver potuto seguire, direttamente, per via spettrometrica u.r. il processo di disidratazione termica di uno strato sottile policristallino di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in condizioni controllate di riscaldamento e di pressione di vapor acqueo, ci ha permesso di portare un nuovo contributo di natura spettroscopica vibrazionale alla interpretazione del non ancora ben definito meccanismo di disidratazione termica di questo materiale.

### PARTE SPERIMENTALE

Il solfato di calcio idrato usato è un prodotto puro per analisi Merck, precipitato, di formula chimica  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Piccole quantità di questo materiale sono state macinate meccanicamente di volta in volta per breve tempo e quindi depositate su disco di KBr (o NaCl) sotto forma di uno strato sottile da una sospensione di *n*-esano. Il disco veniva quindi usato come finestra di una opportuna cella di misura, entro la quale poteva essere fatto il vuoto, o mantenuta la pressione atmosferica o una pressione di vapor acqueo controllata. Contemporaneamente il disco veniva riscaldato lentamente a intervalli di  $5\text{--}10^\circ\text{C}$  in un certo tempo (non meno di 1 ora) tramite un fornello elettrico lasciando così di volta in volta stabilizzare la temperatura, che veniva rilevata con una termocoppia Pt-Pt (10 % Rh) di cui una giunzione era posta a contatto con il disco.

Nelle figure seguenti vengono riportati gli spettri u.r. fra 2 e  $15 \mu$  di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sottoposto a disidratazione termica all'aria (fig. 1) sotto vuoto ( $5 \cdot 10^{-2}$  mmHg di aria, fig. 2) e a pressioni controllate di vapor acqueo (21 mmHg, fig. 3;  $\sim 140$  mmHg, fig. 4), ottenuti con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma; i risultati sono anche riassunti in Tabella I.

Al fine di poter valutare, per via spettroscopica u.r., la natura delle specie in cui si trasforma il film di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  per lento riscaldamento a pressione di vapor acqueo controllata, si è inoltre eseguito uno studio sistematico sui prodotti di disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a varie temperature fra quella ambiente e  $600^\circ\text{C}$ : i risultati ottenuti sono riportati in Tabella II.

La facile idratabilità di alcuni prodotti intermedi (in particolar modo l'anidrite solubile o  $\text{CaSO}_4$  forma  $\gamma$ ) ha consigliato l'uso di una particolare tecnica da noi messa a punto nella rilevazione degli spettri u.r. di materiali facilmente idratibili all'aria (ad esempio i vetri di composizione  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [6]), per i quali le normali tecniche ultrasuone per campioni solidi si sono rivelate inadeguate. Questa tecnica consiste nel far depositare da sospensioni in *n*-esano uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  su disco pressato di KBr, nel ricoprire tale

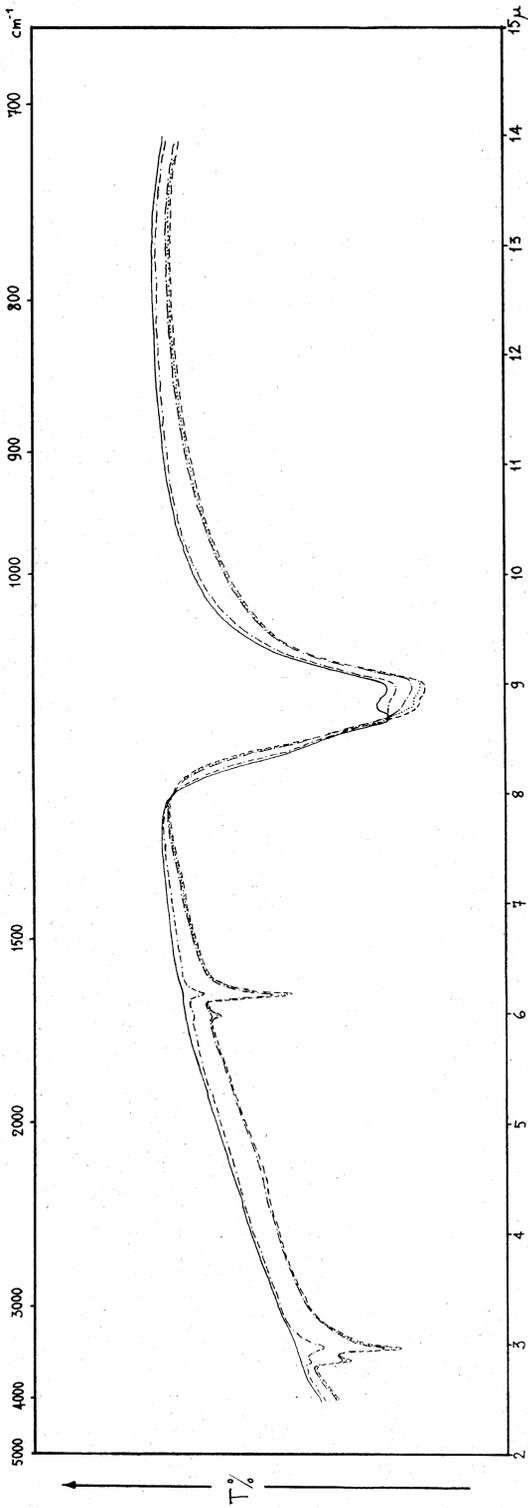


Fig. 1. — Spettri u.r. di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  su disco di KBr riscaldato all'aria a diverse temperature:

----- 32° C; ..... 46° C; - - - - - 73° C; - - - - - 80° C; ——— 93° C.

strato con altro KBr in polvere e ricomprimere il tutto ( $10000 \text{ kg/cm}^2$  per 5 minuti), ottenendo un unico disco di buona trasparenza. I campioni così preparati venivano poi riscaldati ciascuno ad una data temperatura (fra quella ambiente e i  $600^\circ \text{C}$ ) per tempi diversi.

Gli spettri u.r. venivano registrati prima del riscaldamento dei campioni e immediatamente dopo; in quest'ultimo caso veniva eseguita una prima registrazione su dischi appena tolti dal forno elettrico e una seconda registrazione previa ricompressione dei dischi per aumentarne la trasparenza.

#### DISCUSSIONE

Gli spettri u.r. riportati nelle figg. 1, 2 e 3, che si riferiscono alla disidratazione termica di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eseguita rispettivamente all'aria (fig. 1), sotto vuoto di  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mmHg}$  di aria (fig. 2) e in presenza di vapor acqueo alla pressione definita di  $21 \text{ mmHg}$  (fig. 3), mostrano come il processo di disidratazione proceda attraverso l'equilibrio di due specie chimiche fondamentali, essendo ciò messo in evidenza dalla presenza di punti isosbetrici fra  $1100$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

In alcuni spettri tali punti isosbetrici sono meno nitidi che in altri e ciò può dipendere in parte dal fatto che per riscaldamento di un solido (o anche di un liquido) si ha, in genere, una diminuzione dell'assorbanza, un allargamento delle bande e contemporaneamente un aumento di trasparenza di tutto lo spettro [9-19].

Diventa pertanto molto problematico, in questo caso, dare una indicazione di carattere quantitativo in base alla variazione delle intensità delle bande. Indipendentemente da ciò si può tuttavia osservare come al crescere della temperatura si abbia una graduale diminuzione - fino a scomparsa - delle intensità delle bande a  $\sim 3530$ ,  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1683$ ,  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , attribuibili ad oscillazioni rispettivamente di valenza e di deformazione delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; tali bande restano però sostanzialmente coincidenti in numero d'onda nei vari spettri.

Più complessa è la modificazione subita, al crescere della temperatura, delle bande a  $1159$ ,  $1141$ ,  $1116$ , ( $1002$ )  $\text{cm}^{-1}$  nello spettro u.r. di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , attribuibili ad oscillazioni di valenza dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si osserva, in questo caso, una iniziale diminuzione dell'intensità delle bande e quindi una graduale variazione della forma delle stesse, con formazione di assorbimenti finali a circa gli stessi numeri d'onda (cfr. Tabella I) e praticamente coincidenti come forma per i campioni disidratati all'aria (fig. 1), sotto vuoto (fig. 2) e in presenza di vapor acqueo alla pressione di  $21 \text{ mmHg}$  (fig. 3).

I valori limite di temperatura entro i quali avviene questa modificazione sono  $93^\circ \text{C}$ ,  $45^\circ \text{C}$  e  $96^\circ \text{C}$ , rispettivamente per lo strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  riscaldato all'aria (fig. 1), sotto vuoto (fig. 2) e alla pressione di vapor acqueo di  $21 \text{ mmHg}$  (fig. 3).

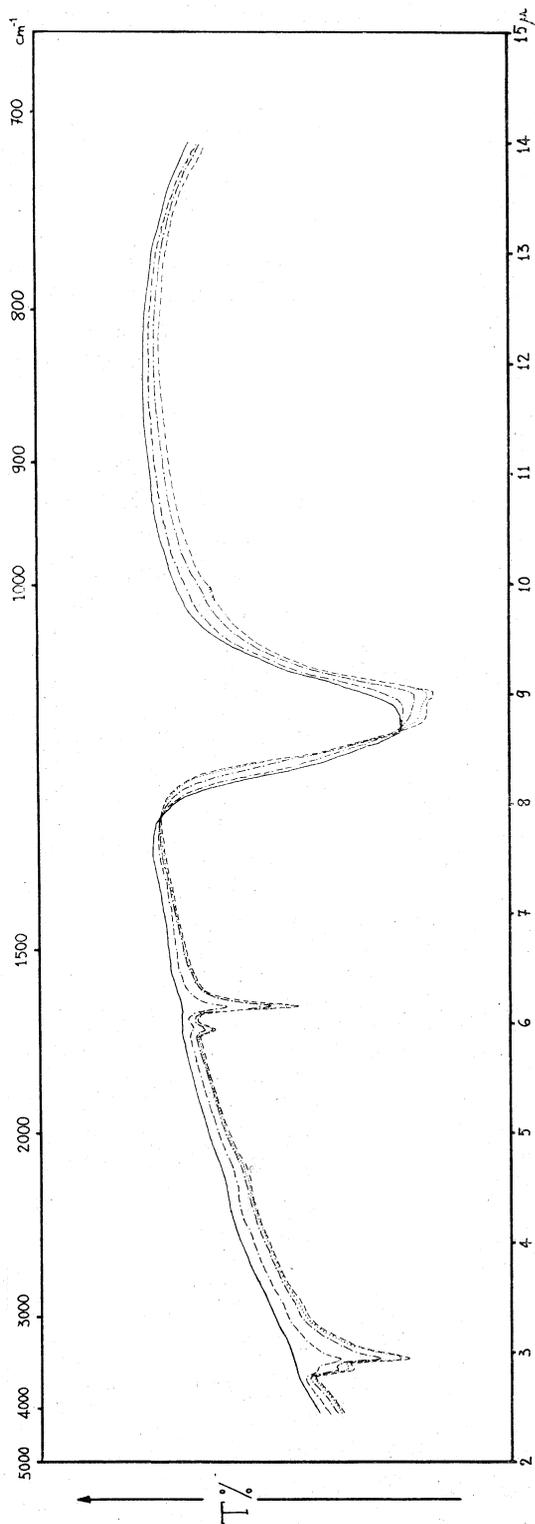


Fig. 2. - Spettri u.r. di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  su disco di KBr riscaldato sotto vuoto ( $5 \cdot 10^{-2}$  mmHg di aria) a diverse temperature:  
 - - - - -  $32^\circ\text{C}$ ; .....  $37^\circ\text{C}$ ; .....  $45^\circ\text{C}$ ; - - - - -  $45^\circ\text{C}$ .

(Gli spettri a  $45^\circ\text{C}$  sono stati registrati ad intervalli di  $\sim 30$  minuti).

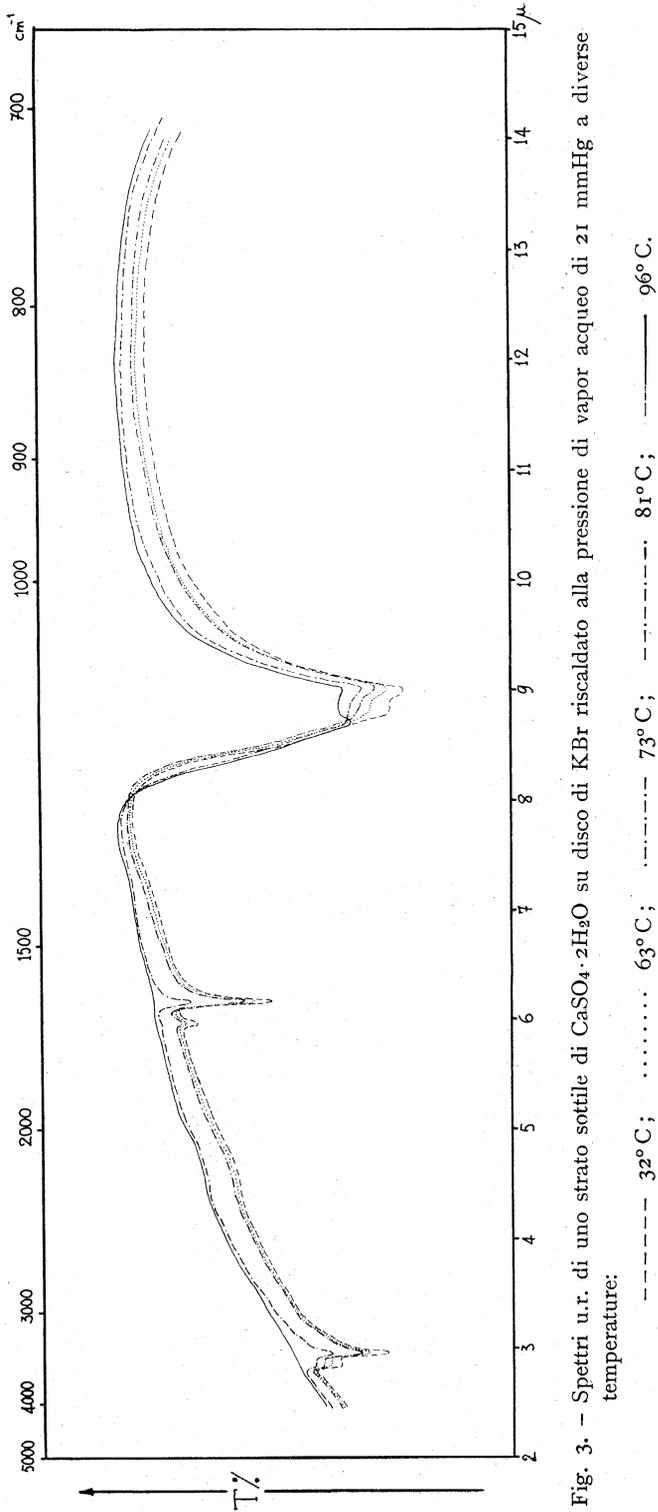
La presenza infine di due punti isosbastici fra  $1300$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  negli spettri di figg. 1, 2 e 3, e l'assenza di assorbimenti dovuti all'acqua negli spettri u.r. dei campioni sottoposti alla più alta temperatura, suggerisce che il processo di disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  all'aria, sotto vuoto e a basse pressioni di vapor acqueo avviene con trasformazione diretta di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in una specie praticamente anidra.

La disidratazione termica di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alla pressione di vapor acqueo di  $\sim 140\text{ mmHg}$  avviene invece con un andamento diverso da quelli ora discussi. In questo caso si osserva, come mostrano gli spettri u.r. di fig. 4, la formazione di una specie intermedia fra quella biidrata iniziale e quella praticamente anidra finale (che compare a  $127^\circ\text{C}$ ): essa si forma intorno a  $100^\circ\text{C}$ , come mostra la presenza di nuovi punti isosbastici rispetto ai casi discussi in precedenza. Lo spettro u.r. di questa specie intermedia è caratterizzato da bande di assorbimento attribuibili ad oscillazioni di valenza ( $a \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ ) e di deformazione ( $a \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ) di  $\text{H}_2\text{O}$  di idratazione, che sono di assai minore intensità e spostate - quella di valenza - come numero d'onda rispetto a quelle proprie dello spettro u.r. di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Inoltre anche le bande proprie delle oscillazioni di valenza dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$  assumono nello spettro u.r. di questa nuova specie posizioni e intensità ben definite ( $\sim 1170f$ ,  $1146ff$ ,  $1114f$ ,  $1094f$ ,  $1004d\text{ cm}^{-1}$ ) diverse da quelle proprie dello spettro u.r. della specie biidrata e anidra. Tutto ciò suggerisce la formazione di una specie intermedia a minor contenuto di  $\text{H}_2\text{O}$  - l'emiidrato, come si vedrà - quando la disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  venga condotta a più alte pressioni di vapor acqueo.

Al fine di meglio caratterizzare dal punto di vista spettroscopico u.r. le varie specie da noi ottenute nella disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in condizioni definite di pressione di vapor acqueo, si prenderanno ora in esame gli spettri u.r. dei componenti del sistema  $\text{CaSO}_4\text{SH}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$  noti in letteratura.

Per quanto riguarda i componenti di questi sistemi sono descritti in letteratura il sale biidrato,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , che esiste in un'unica forma monoclina [20-24], il sale emiidrato,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , che può esistere in due modificazioni a seconda del metodo di preparazione usato [25, 36], e il sale anidro,  $\text{CaSO}_4$ , per il quale sono state supposte ben quattro modificazioni polimorfe,  $\gamma$  (forme  $\alpha$  e  $\beta$  [25]) [37-39],  $\beta$  [38, 39] e  $\alpha$  [40].

Lo spettro u.r. di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sintetico e minerale (gesso), è stato riportato da parecchi Autori [41-60] e discusso sia per quanto riguarda le bande di assorbimento dovute ad oscillazioni proprie di molecole d'acqua [43-46, 57, 58, 60], sia per quanto riguarda quelle dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$  [46, 57, 51]. Meno numerose sono le misure relative agli spettri u.r. di  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (emiidrato) [34, 43, 50, 56, 57, 61, 62] e di  $\text{CaSO}_4$  anidro [41, 50-52, 54-57, 59-61, 63-64], sintetico e minerale (anidrite). Recentemente J. Bensted e S. Prakash [57] dei Laboratori di ricerca delle « Associated Portland Cement Manufactures Ltd » hanno descritto gli spettri u.r. dei materiali componenti il sistema



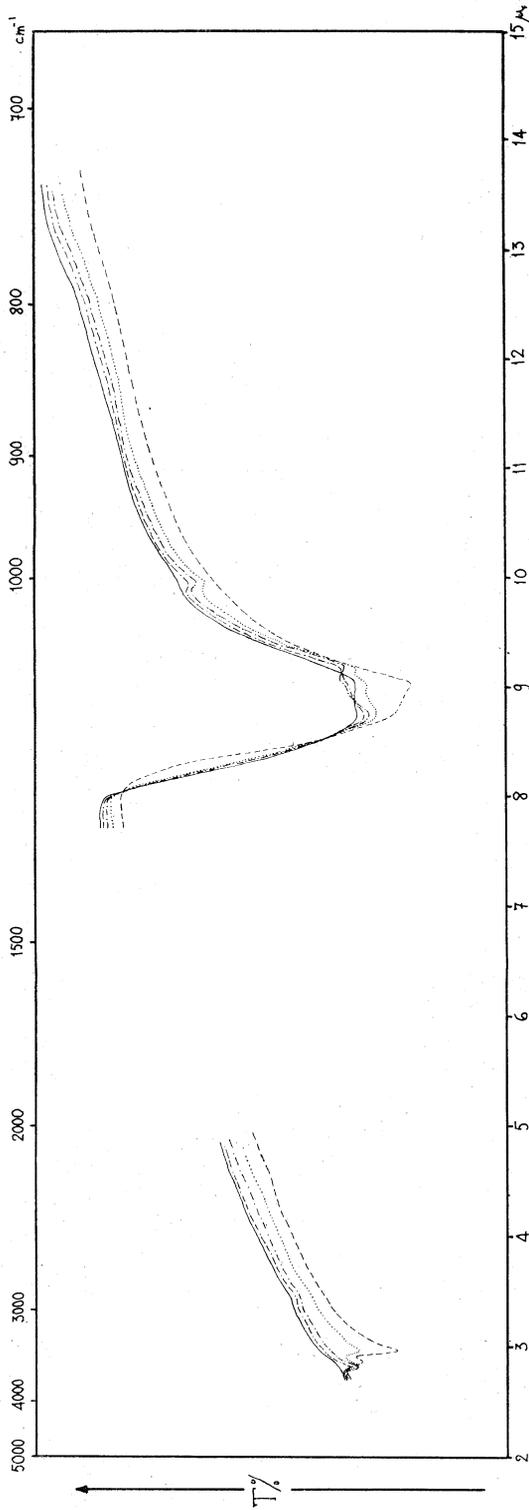


Fig. 4. - Spettri u.r. di uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  su disco di KBr riscaldato alla pressione di vapor acqueo  $\sim 140$  mmHg a diverse temperature:

----- 85° C; ..... 98° C; - - - - - 108° C; - · - · - · 114° C; ——— 127° C.

(Data la difficoltà di compensare le bande del vapor acqueo, non viene riportato nello spettro la zona dove esse cadono).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4$ , e cioè del biidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dell'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  e dell'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  e insolubile  $\text{CaSO}_4 \beta$  <sup>(1)</sup>.

Confrontando questi spettri con quelli da noi ottenuti per i materiali componenti il sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4$ , si possono fare le seguenti osservazioni. Sussiste fra lo spettro u.r. di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  riportato dagli Autori sopracitati e quello da noi ottenuto una sostanziale coincidenza, tenuto conto del fatto che i loro spettri si riferiscono a campioni in emulsione di Nujol o in disco di KBr, mentre il nostro si riferisce ad uno strato sottile di materiale depositato su finestra di KBr <sup>(2)</sup>. Analoga sostanziale coincidenza si osserva anche fra lo spettro u.r. riportato da questi Autori per l'emiidrato e quello da noi ottenuto per il materiale intermedio di disidratazione termica, condotta alla pressione di  $\sim 140$  mmHg di vapòr acqueo (fig. 4).

TABELLA I

*Spettri u.r. dei prodotti finali di disidratazione termica di strati sottili di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ottenuti sotto diverse condizioni.*

All'aria (fig. 1) $\text{cm}^{-1}$	Sotto vuoto $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg (fig. 2) $\text{cm}^{-1}$	21 mmHg vapor acqueo (fig. 3) $\text{cm}^{-1}$	$\sim 140$ mmHg vapor acqueo (fig. 4) $\text{cm}^{-1}$	$\gamma$ $\text{CaSO}_4^{(57)}$ $\text{cm}^{-1}$	$\beta$ $\text{CaSO}_4^{(57)}$ $\text{cm}^{-1}$	} oscillazioni di valenza $\text{SO}_4^{2-}$
$\sim 1175$ fl	$\sim 1175$ fl	$\sim 1175$ fl	$\sim 1175$ fl	1168 fl		
1150 ff	1149 ff	1148 ff	1148 ff	1155 f	1158 f	
				1135 fl	1130 f (**)	
1117 ff	1121 ff	1114 ff	1115 ff	1115 f		
				1092 f	1095 f (*)	
				1012 dd	1012 dd	
				1008 dd		

ff = fortissima; f = forte; dd = debolissima; fl = flesso.

(\*) Ottenuta soltanto con emulsione in Nujol; (\*\*) Ottenuta soltanto con pasticca di KBr.

Complessa è invece l'identificazione degli spettri da noi ottenuti per i prodotti finali di disidratazione (figg. 1, 2, 3 e 4). Come mostra la Tabella I, infatti, gli spettri di tali materiali fra  $900$  e  $1300$   $\text{cm}^{-1}$  (dove cadono le bande

(1) Gli Autori sopracitati hanno riscontrato un identico spettro u.r. per le due modificazioni ( $\alpha$  e  $\beta$ ) dell'emiidrato, e un identico spettro u.r. per le due corrispondenti modificazioni dell'anidrite solubile. Altri Autori [34, 62] hanno invece riscontrato piccole differenze fra gli spettri u.r. delle due modificazioni dell'emiidrato.

(2) Lo spettro da noi ottenuto per  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  coincide con quelli ottenuti in condizioni analoghe da K. Omori e P. F. Kerr [51] su campioni naturali.

proprie delle oscillazioni di valenza dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$ ) non corrispondono allo spettro u.r. riportato da J. Bensted e S. Prakash per l'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  (data l'assenza dell'intensa banda a  $1092 \text{ cm}^{-1}$ ), né allo spettro riportato per l'anidrite insolubile  $\text{CaSO}_4 \beta$  (data l'assenza della banda a  $1095 \text{ cm}^{-1}$  e la presenza in più di una intensa banda a  $1115\text{--}1120 \text{ cm}^{-1}$  e di un flessò a  $\sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ ).

Non è pertanto possibile stabilire a quale delle due modificazioni di anidrite ( $\gamma$  o  $\beta$ ), i cui spettri sono riportati in Tabella I, corrisponda il materiale anidro da noi ottenuto. Si può tuttavia osservare che secondo P. Gay [39] l'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  si ottiene normalmente per disidratazione di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e solo a temperature più alte inizia la trasformazione di  $\text{CaSO}_4 \gamma$  (anidrite solubile) in  $\text{CaSO}_4 \beta$  (anidrite insolubile). Inoltre il prodotto finale di disidratazione di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  che J. J. Gardet *et al.* [65, 66] hanno ottenuto in condizioni di esperienza analoghe alle nostre, possiede - come è stato fatto osservare da questi Autori - una struttura esagonale che è propria della modificazione anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ .

Ci si dovrebbe aspettare, anche nelle nostre condizioni, la formazione della modificazione  $\gamma$ . In base agli spettri u.r. riportati in Tabella I per la modificazione  $\gamma$  di  $\text{CaSO}_4$  non è possibile però fare una simile assegnazione. Poiché l'anidrite solubile ( $\text{CaSO}_4 \gamma$ ) è un materiale facilmente idratante all'aria, con formazione dell'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [37, 39, 66] potrebbe essere questa una delle cause della non corrispondenza fra lo spettro da noi ottenuto con quello riportato in Tabella I per  $\text{CaSO}_4 \gamma$ .

Per verificare questa ipotesi è stata eseguita una serie di esperienze consistente nel riscaldare strati sottili di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  compressi fra dischi di KBr (al fine di proteggere dal contatto con l'umidità atmosferica i prodotti di disidratazione) fra la temperatura ambiente e  $600^\circ \text{C}$  per tempi diversi (1,5 ore, 3 ore e 6 ore).

Gli spettri venivano registrati prima e dopo il riscaldamento; in quest'ultimo caso venivano fatte due registrazioni, una sul campione appena tolto dal forno e un'altra sullo stesso campione ricompresso, al fine di aumentare la trasparenza dello spettro nella regione delle più alte frequenze. Si aveva così modo di verificare che il tempo di riscaldamento non modifica sostanzialmente la forma dello spettro; si aveva invece una chiara indicazione della formazione di tre distinti prodotti di disidratazione nell'intorno di tre diverse temperature.

Un primo prodotto di parziale disidratazione si ottiene in un piccolo intervallo di temperatura nell'intorno dei  $105^\circ \text{C}$ : lo spettro u.r. di questo materiale è riportato in Tabella II ed esso si accorda con quello assegnato da J. Bensted e S. Prakash per l'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

In un più vasto intervallo di temperatura, fino a  $300^\circ \text{C}$  circa, si ha la formazione di un secondo prodotto di totale disidratazione <sup>(3)</sup> il quale all'aria si riidrata parzialmente a emiidrato (anche se protetto fra dischi pressati di

(3) Sono assenti nello spettro le bande di assorbimento dell'acqua.

KBr) e tanto più facilmente quanto più bassa è la temperatura di disidratazione. Abbiamo potuto verificare ciò confrontando gli spettri u.r. registrati su campioni immediatamente dopo il riscaldamento con quelli lasciati esposti all'aria per il tempo necessario (5 minuti) per ricomprimerli. Per questo motivo lo spettro u.r. riportato in Tabella II, che si riferisce ad uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  riscaldato a  $150^\circ\text{C}$ , è stato registrato sul campione appena tolto dal forno, senza ricomprimerlo.

Infine per riscaldamento di un film di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  compresso fra dischi di KBr a temperature superiori si osserva la formazione di un altro prodotto di completa disidratazione, il cui spettro u.r. è riportato in Tabella II per una temperatura di riscaldamento di  $500^\circ\text{C}$ . Quest'ultimo materiale di disidratazione, a differenza del precedente, non si riidrata parzialmente all'aria, anche per un prolungato tempo di esposizione.

TABELLA II

*Spettri u.r. di strati sottili di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pressati fra dischi di KBr e riscaldati a diverse temperature.*

$105^\circ\text{C}$ $\text{cm}^{-1}$	$150^\circ\text{C}$ $\text{cm}^{-1}$	$500^\circ\text{C}$ $\text{cm}^{-1}$	
1174 <i>fl</i>	1172 <i>fl</i>	1150 <i>ff</i>	} oscillazioni di valenza $\text{SO}_4^{2-}$
1148 <i>ff</i>	1143 <i>f</i>	1115 <i>ff</i>	
1115 <i>ff</i>	1120 <i>ff</i>	1100 <i>f</i>	
668 <i>m</i>	665 <i>f,l</i>	685 <i>fl</i>	} oscillazioni di deformazione $\text{SO}_4^{2-}$
659 <i>f</i>	633 <i>dd</i>	672 <i>f</i>	
630 <i>dd</i>	623 <i>m</i>	618 <i>f</i>	
620 <i>d</i>	598 <i>f</i>	598 <i>f</i>	
605 <i>f</i>			

*ff* = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flesso; *l* = larga.

Gli intervalli di temperatura in cui si ottengono i due diversi prodotti di totale disidratazione di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (strato sottile fra dischi pressati di KBr) e il loro diverso comportamento alla riidratazione suggeriscono che il materiale che si ottiene a temperatura più bassa sia l'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ , mentre il secondo, che si forma a temperatura più alta, sia l'anidrite insolubile  $\text{CaSO}_4 \beta$ . Poiché due anidriti sono caratterizzate da struttura cristalline diverse (esagonale la  $\gamma$  e ortorombica la  $\beta$ ), è giustificato – in base alla teoria delle vibrazioni

dei solidi [67-69] - un diverso comportamento per quanto riguarda le oscillazioni dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Confrontando ora la Tabella I con la Tabella II si osserva una stretta analogia fra gli spettri dei prodotti finali di disidratazione di Tabella I e quello della probabile anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  di Tabella II relativo al materiale ottenuto per disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $150^\circ\text{C}$ . Questa analogia è anche avvalorata se si considera che lo spettro del prodotto di disidratazione termica all'aria (Tabella I) mostra alle più basse frequenze (come abbiamo potuto constatare ripetendo le misure nella regione oltre i  $15 \mu$  usando un prisma di bromuro di cesio) a  $\sim 670f$ ,  $664f$ ,  $633d$  e  $596f \text{ cm}^{-1}$ , dovute ad oscillazioni di deformazione dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$ , che si accordano molto bene con quelle della anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  (Tabella II).

Sulla base di queste considerazioni è perciò possibile ammettere che i prodotti finali di disidratazione termica di Tabella I possiedono la struttura tipica dell'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ , cosa che non era possibile evidenziare sulla scorta degli spettri forniti da J. Bensted e S. Prakash per l'anidrite solubile e insolubile, riportati anche in Tabella I. Una ulteriore conferma di questa ipotesi è data anche dal fatto che i prodotti finali di disidratazione termica di Tabella I si riidratano facilmente all'aria con formazione dell'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , come abbiamo potuto evidenziare in base a misure di spettrometria u.r. Questo comportamento infatti è proprio, come si è già detto, soltanto dell'anidrite solubile.

Concludendo, le nostre misure stabiliscono che uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disidratato termicamente con bassa velocità di riscaldamento all'aria, sotto vuoto e a bassa pressione di vapore acqueo (21 mmHg) si trasforma direttamente nell'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ . Viceversa, uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  riscaldato sotto una più alta pressione di vapore acqueo ( $\sim 140 \text{ mmHg}$ ) si trasforma dapprima nell'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  e quindi nell'anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ . Tutto ciò è in accordo con quanto osservato recentemente da J. J. Gardett *et al.* [65, 66] sulla disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  condotta per via microtermogravimetrica e termodifferenziale.

Inoltre, le nostre esperienze portano un'evidenza, per la prima volta su basi spettrometriche u.r., sull'importanza della pressione del vapore acqueo (e anche della velocità di riscaldamento) nella disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Il problema era stato segnalato una prima volta ancor nel 1938 da H. B. Weiser *et al.* [37], ma solo nell'ultimo decennio è stato più accuratamente considerato [70-75].

Molti dati della letteratura riguardanti la disidratazione termica di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sono spesso contraddittori proprio perché non viene considerata la pressione del vapore acqueo alla quale si fa avvenire l'esperienza nella velocità di riscaldamento. Anche la quantità di campione usata ha la sua importanza, come hanno mostrato recentemente J. J. Gardett *et al.* [65], in quanto la pressione del vapore acqueo autogeneratosi durante la disidratazione può influenzarne il decorso. Alcune misure contraddittorie di analisi termica differenziale sono state interpretate su questa base e pensiamo che anche la forma-

zione dell'emiidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  quando si scaldi uno strato sottile di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  compresso fra due dischi di KBr sia attribuibile a questo stesso fenomeno.

Le nostre misure poi non solo confermano la facile idratabilità della anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$ , ma pongono l'accento sulle particolari precauzioni che devono essere adottate per poter rilevare lo spettro u.r. di questo materiale. È nostra impressione che l'estrema idratabilità della anidrite solubile  $\text{CaSO}_4 \gamma$  pregiudichi la validità di alcune misure (raggi X, spettri vibrazionali, ecc.) riportati in letteratura per queste specie e influisca notevolmente sulla dibattuta questione [37-39, 76-78] se l'emiidrato esista come un composto definito con struttura cristallina distinta da quella dell'anidrite solubile, oppure, come alcuni propongono [79-83], se non vi siano essenziali differenze strutturali fra i due materiali.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli ed i suggerimenti e il prof. G. Semerano per l'interesse mostrato alla presente ricerca.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, *Moderne concezioni sulla struttura dell'acqua liquida e delle soluzioni acquose di soluti polari e apolari*, 1° Congresso Nazionale «Acqua e Acque», Salsomaggiore 15-16 novembre 1969, in c.s.
- [2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 48, 427 (1970).
- [3] BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 49, 100 (1970).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e A. MORELLI BERTOLUZZA, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 50, 173 (1971).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 50, 140 (1971).
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e R. SIMONI, *Sui vetri di composizione  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$* , in c.s.;
- [7] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 50, 325 (1971).
- [8] A. BERTOLUZZA, A. M. MARINANGELI e C. FAGNANO, *Sugli idrossicloruri di magnesio (cemento di Sorel)*, in c.s..
- [9] M. M. DAVIES e G. B. B. M. SUTHERLAND, «J. Chem. Phys.», 6, 767 (1938).
- [10] N. D. COGGESHALL e E. L. SAIRE, «J. Am. Chem. Soc.», 73, 5414 (1951).
- [11] E. J. SLOWINSKI e G. C. CLAVER, «J. Opt. Soc. Am.», 45, 396 (1955).
- [12] R. H. HUGHES, R. L. MARTIN e N. D. COGGESHALL, «J. Chem. Phys.», 24, 489 (1956).
- [13] M. S. C. FLETT, VIII Congr. Eur. Spettr. Molec., Bologna 1958.
- [14] K. KOZINA e K. SAKASHITA, «Bull. Soc. Chem. Japan», 31, 796 (1958).
- [15] C. A. SWENSON, «J. Phys. Chem.», 71, 3108 (1967).
- [16] I. MOTOYAMA e C. H. JARBOE, «J. Phys. Chem.», 70, 3226 (1966).
- [17] A. NESEMELYI e L. IMRE, «Spectrochim. Acta», 24A, 297 (1968).
- [18] V. VARSHANI, A. NESMEII e L. IMRE, «Optics and Spectroscopy», 24, 243 (1968).
- [19] D. STRAUCH, «Phys. Status Solidi», 33, 397 (1969) e bibl. ivi riportata.
- [20] W. A. WÖOSTER, «Z. Kristallogr.», 94, 375 (1936).
- [21] W. F. DE JONG e J. BOUMAN, «Z. Kristallogr.», 100, 275 (1938).
- [22] W. L. BRAGG, *Atomic Structure of Minerals*, Cornell Univ. Press, N.Y. (1937).
- [23] G. E. PAKE, «J. Chem. Phys.», 16, 327 (1948).

- [24] M. ATOIJ e R. E. RUNDLE, « J. Chem. Phys. », 29, 1306 (1958).
- [25] K. K. KELLEY, J. C. SOUTHARD e C. E. ANDERSON, U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper, 625 (1941).
- [26] E. EILPELTANER, « Zement-Kalk-Gips », 11, 264 (1958).
- [27] C. M. LAMBE e J. S. OFUTT, « Amer. Ceram. Soc. Bull. », 33, 272 (1954).
- [28] D. A. POWELL, « Nature », 182, 792 (1958).
- [29] W. E. P. FLECK, M. H. JONES, R. A. KUNTZE e H. G. MACADIE, « Can. J. Chem. », 38, 936 (1960).
- [30] R. J. MORRIS, « Nature », 198, 1298 (1963).
- [31] R. A. KUNTZE, « Cand. J. Chem. », 43, 2522 (1965).
- [32] H. MIYAZAKI, « Kogyo Kagaku Zasshi », 69, 9 (1966); « Osaka Kogyo Sijutsu Shikenia Kiho », 18, 103 (1967).
- [33] M. SEKIYA e K. SETOYAMA, « Kogyo Zagaku Zasshi », 69, 1968 (1966).
- [34] D. A. BARTRAM, « Nature », 223, 494 (1969).
- [35] P. BARRIAC, M. MURAT e M. CHEVETRON, « Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. », 92, 284 (1969).
- [36] H. MIYAZAKI e N. TAKAGI, « Kogyo Zagaku Zasshi », 73, 1766 (1970).
- [37] H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN e W. C. EKHOLM, « J. Am. Chem. Soc. », 58, 1261 (1936).
- [38] O. W. FLORKE, « Neues Jahrbuch fur Miner. », Abh, 84, 189 (1952).
- [39] P. GAY, « Min. Mag. », 35, 347, 354 (1965).
- [40] W. GRAHMANN, « Neues Jahrbuch fur Miner. », 1, 1 (1920).
- [41] J. M. HUNT, M. P. WISHER e L. C. BONHAM, « Anal. Chem. », 22, 1478 (1950).
- [42] F. A. MILLER e C. H. WILKINS, « Anal. Chem. », 24, 1253 (1952).
- [43] C. L. DUVAL e J. LECOMPTE, « J. Chem. Phys. », 50, C. 64 (1953).
- [44] C. PAIN, C. DUVAL e J. LECOMTE, « Compt. Rendus », 237, 238 (1953).
- [45] K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES e R. E. RUNDLE, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 6480 (1955).
- [46] M. HASS e G. B. B. M. SUTHERLAND, « Proc. Royal Soc. », A236, 427 (1956).
- [47] J. D. S. GULDEN, « Chem. and Ind. », 142 (1957).
- [48] A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLY e W. H. JONES, « Spectrochim. Acta », 16, 135 (1960).
- [49] A. E. STANEVICH e N. G. YAROSLAVSKII, « Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. », 137, 60 (1961).
- [50] K. TAKEMOTO e Y. SAIKI, « Sekko to Sekkai », 61, 227 (1962).
- [51] K. OMORI e P. F. KERR, « Bull. Geol. Soc. Am. », 74, 709 (1963).
- [52] H. H. ADLER e P. F. KERR, « Am. Mineralogist. », 50, 132 (1965).
- [53] P. J. GIELISSE e S. S. MITRA, AD 618563 Avail CFSTI 101 p., 1965.
- [54] C. ALEXANIAN, P. MOREL e L. LE BOUFFANT, « Bull. Soc. Fr. Ceram. », 71, 3 (1966).
- [55] J. MORANDAT, V. LORENZELLI e H. PAQUET, « Compt. Rendus », 263B, 697 (1966).
- [56] O. P. MTSCHEDLOW e F. G. BERSCHASSKI, « Silikattechnik », 18, 147 (1967).
- [57] J. BENSTED e S. PRAKAS, « Nature », 219, 60 (1968).
- [58] V. SIDL, O. KNOP e M. FALK, « Can. J. Chem. », 47, 1361 (1969).
- [59] W. P. GRIFFITH, « J. Chem. Soc. », A 286 (1970).
- [60] R. KLING e J. SCHIFFER, « J. Chem. Phys. », 54, 5331 (1971).
- [61] C. OSTROWSKI, « Silikattechnik », 22, 14 (1971).
- [62] A. T. LOGVINENKO, D. K. ARKHIPENKO, M. A. SAVINKINA e G. A. GOLUBOVA, « Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Kim. Nauk », 137 (1965).
- [63] S. D. ROSS, « Spectrochim. Acta », 18, 1575 (1962).
- [64] A. HEZEL e S. D. ROSS, « Spectrochim. Acta », 22, 1949 (1966).
- [65] J. J. GARDETT, B. G. GUILHOT, J. PIOT e M. SOUSTELLE, « Bull. Soc. Chim. », 827 (1970).
- [66] J. J. GARDETT, B. G. GUILHOT e M. SOUSTELLE, « Bull. Soc. Chim. », 3377 (1970).
- [67] R. S. HALFORD, « J. Chem. Phys. », 14, 8 (1946).
- [68] D. F. HORNIG, « J. Chem. Phys. », 16, 1063 (1948).
- [69] S. BHAGAVANTAM e T. VENKATARAYUDU, *Theory of Groups and its Application to Physical Problems*, Andra Univ., Waltair 1951.

- [70] M. LEBAILLY, « Rev. Mater. Constr. Trav. Publ. », 615, 496 (1966).  
[71] C. EYRAND, M. MURAT e P. BARRIAC, « Bull. Soc. Chim. », 4640 (1967).  
[72] H. LEHMANN, H. MATHIAK e P. KURPIERS, « Tonind.-Ztg. keram. Rundsch », 93, 318 (1969).  
[73] M. MURAT e P. BARRIAC, « Bull. Soc. Chim. », 2644 (1969).  
[74] M. C. BALL e L. S. NORWOOD, « J. Chem. Soc. », A1633 (1969).  
[75] M. C. BALL e L. S. NORWOOD, « J. Chem. Soc. », A528, 1476 (1970).  
[76] W. FEITKNECHT, « Helv. Chim. Acta », 14, 85 (1931).  
[77] P. GALITELLI, « Period. Mineral. Ital. », 4, 132 (1933).  
[78] P. GAUBERT, « Bull. Soc. Fr. Miner. », 57, 252 (1934).  
[79] H. JUNG, « Z. Anorg. Chem. », 142, 73 (1925).  
[80] L. S. RAMSDELL e E. P. PARTRIDGE, « Am. Min. », 14, 59 (1929).  
[81] E. ONORATO, « Period. Mineral. Ital. », 3, 135 (1932).  
[82] C. W. BUNN, « J. Sci. Instr. », 18, 72 (1941).  
[83] R. CANO e P. CHATELAIN, « Bull. Soc. Fr. Miner. », 81, 10 (1958).