

H. O'DANIEL

## SULLA STRUTTURA DEI MINERALI DEL CEMENTO

*Conferenza tenuta il 29 aprile 1958 in Milano  
nell'Aula Magna del Museo di Storia Naturale*

Al secondo Congresso di chimica sui cementi svoltosi a Stoccolma nel 1938, W. Büsser (1) ha tenuto una conferenza sullo stesso argomento. Riesaminando ciò che Büsser disse allora, appare evidente quanto grande sia stata l'attività svolta in questi ultimi anni in questo campo e quale sia stato il contributo, talora anche decisivo, dato dai metodi di ricerca sulle strutture cristalline alla soluzione di diversi problemi. Ciò è stato favorito dal fatto che, negli ultimi tempi, in seguito ad ingegnosi perfezionamenti riguardanti le apparecchiature ed i procedimenti di calcolo, è stato possibile affrontare lo studio anche di sostanze a struttura complicata.

Difatti, rigorose selezioni monocromatiche della radiazione usata, delicate messe a fuoco, apparecchiature fotografiche che permettono di « fotografare » il reticolo reciproco da una parte, e macchine calcolatrici, ingegnosamente ideate e costruite, dall'altra, sono state le premesse essenziali per poter intraprendere, con probabilità di successo, ricerche strutturali anche sui complicati minerali del clinker.

Il metodo « *trial and error* » impiegato per molti anni per le sostanze semplici ed occasionalmente, con fortuna, anche per sostanze complicate, è stato sostituito in misura sempre crescente da successivi, esatti metodi di calcolo per le strutture complicate. Tuttavia io ritengo che, laddove sia possibile, sarebbe bene che, nella interpretazione delle strutture cristalline, si tengano sempre presenti i concetti fondamentali cristallografici fin'ora adottati, che si riferiscono ai diametri atomici ed ai numeri di coordinazione.

Per ciò che riguarda la termodinamica dei sistemi a due o più componenti che interessano le ricerche sul cemento, sono stati già fatti e si continuano a fare tuttora lavori importanti e fondamentali i quali hanno indicato la strada per ottenere sinteticamente individui cristallini di grandezza sufficiente per una completa determinazione della loro

struttura. Questi, anche se le loro dimensioni raggiungono solo un decimo di millimetro, possono tuttavia essere manipolati. Ciò interessa non soltanto i sistemi anidri, ma anche e forse più ancora quelli idrati: infatti, non ci interessa solo il clinker, ma anche, in pari misura, i prodotti della presa. Non si deve egualmente dimenticare quanto in questo campo si deve alla metodica elaborazione delle sintesi idrotermali: importanti premesse per venire a capo delle nostre questioni. Altrettanto dicasi per la elaborazione dell'analisi termodifferenziale, che può aiutare noi strutturisti in tutti i casi ove occorra controllare con quale legame e in quale grado OH e H<sub>2</sub>O siano presenti in un idrato, cioè se,

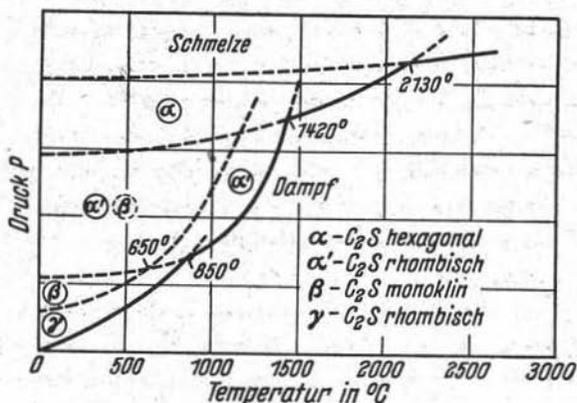


Fig. 1.

strutturalmente, essi si trovino nei punti del reticolo con legame di energia uguale o ineguale.

Mi pare necessario a questo punto ricordare l'importanza dello sviluppo di metodi vecchi e nuovi che, anche se non appaiono importanti a prima vista, lo possono diventare, poi, in relazione alle ricerche sul cemento.

Nel mosaico che si deve comporre per far risultare completo il quadro, si trovano elementi tratti dai più disparati campi della scienza e ciò risulta particolarmente evidente se ci riferiamo, per esempio, ai progressi raggiunti negli ultimi anni.

Già nel 1938, l'impiego del metodo röntgenografico ha portato alla spiegazione della struttura di alcuni componenti cristallini del clinker. Ho già detto come sia possibile ottenere, ricorrendo ad opportuni accorgimenti, cristalli di determinata grandezza ed anche stabilizzare fasi

TABELLA I

Modificazione	Simmetria	Tipo strutturale	Gruppo spaziale	Costanti reticolari (kX)	N *)	Indice di rifrazione ed orientazione ottica	Segno ottico	2 V	
$\alpha$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	trigonale	Glaserite	C $\bar{3}$ m	$a_0 = 5,47$ } $c_0 = 7,19$ } bei 1500 °C	1	$\alpha = 1,724$ } $\beta = 1,724$ } $\gamma = 1,738 \parallel c_0$ }	2	+	-
$\alpha'$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	rombica	$\beta$ -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pmen	$a = 11,08$ } $b = 18,55$ } $c = 6,76$ } bei 750 °C	3	$\alpha = 1,713 \parallel a$ } $\beta = 1,717 \parallel b$ } $\gamma = 1,732 \parallel c$ }	4	+	30°
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	monoclina	-	P $\frac{2_1}{n}$	$a = 5,48$ } $b = 6,76$ } $c = 9,28$ } $\beta = 94,5^\circ$ }	5	$\alpha = 1,717 \parallel c$ } $\beta = 1,722 \parallel a$ } $\gamma = 1,736 \parallel b$ }	6	+	64-69°
$\gamma$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	rombica	Olivina	Pmen	$a = 6,78$ } $b = 5,06$ } $c = 11,28$ }	7	$\alpha = 1,642 \parallel b$ } $\beta = 1,645 \parallel a$ } $\gamma = 1,654 \parallel c$ }	8	+	60°

\*) Numero molecole esistenti nella cella elementare.

1 VAN VALKENBURG, Mc. MURDIE, J. Res. Nat. Bur. Stand. 38, 1947, 415-18

2 BMLIANKIN, LAPIN, Compt. Rend. Akad. Sci. URSS, 51, 751, 1946.

3 DOUGLAS, 1952

4 TILLEY, VINCENT, 1948.

5 MIDGLEY, 1952.

6 SUNDIUS, Z. anorg. Chem. 213, 343, 1933.

7 O' DANIEL, TSCHUBISCHWILI, 1942.

8 TILLEY, Min. Mag. 22, 77, 1929.

metastabili a temperatura ordinaria, prodottesi durante il processo di cottura. Nel caso di sostanze cubiche sono talvolta sufficienti spettri di polveri per ottenere chiare indicazioni sulla loro struttura. Però, come dissi nel 1942, in collaborazione con Tscheischwili (2), si può anche ricorrere ad un esperimento con un modello cristallo-chimico: questo procedimento ci ha permesso allora di poter ottenere indicazioni sulla struttura del  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Quello fu solo un inizio che solo indirettamente poteva interessare la ricerca sul cemento. Doveva apparire più importante individuare strutturalmente quelle fasi di  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  che sono stabili a temperatura più alta, una delle quali, come sappiamo, diviene spesso metastabile per piccole aggiunte di sostanze estranee dando al clinker la sua efficacia idraulica (Fig. 1). Oggi — permettetemi di soffermarmi ancora per alcuni momenti sul  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  — noi abbiamo conoscenze precise, dal punto di vista strutturale su tutte le fasi dal  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Tab. I, Fig. 2). Van Valkenburg e Mc Murdie (3) mostrarono nel 1947 che il  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , che ha la struttura della glaserite  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$ , corrispondente rispettivamente alla fase di  $\text{K}_2\text{SO}_4 > 590^\circ$ , è isotipo con  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  con 6 e 8 coordinazioni di O rispetto al Ca; Douglas (4) nel 1952 dimostrò che  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , la cui struttura è identica a quella del  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ , è inoltre isotipo con  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{K}_2\text{BeF}_4$  con numero di coordinazione 9 dell'ossigeno rispetto al calcio; infine Midgley (5) nel 1952 dimostrò che il  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , larnite, presenta una propria struttura monoclinica con 6 e 8 coordinazioni di O rispetto al Ca. Quest'ultimo composto ha tuttavia strette relazioni con la struttura del  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e perciò, risultando come fase metastabile proveniente da  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , può far risalire la sua formazione preferenziale nel clinker al piccolo lavoro di formazione dei suoi germi rispetto a quello dei germi della fase  $\gamma$  (6) che ha struttura stabile ma è geometricamente differente.

Tutto ciò è stato preso in considerazione per avere un punto di appoggio cristallografico onde spiegare perchè  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  possiede proprietà idrauliche. Brandenberger (7) espresse nel 1936 l'opinione che il maggior contenuto di energia delle modificazioni di  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  stabili alle temperature più elevate si potesse spiegare nel seguente modo: che in esse il calcio fosse presente con una coordinazione — direi — « insoddisfatta » rispetto all'ossigeno quanto potendo essere rappresentata da 4 atomi di ossigeno invece che 8; senonchè la struttura del  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  non era allora ancora conosciuta. Credo che Bredig (8) sia stato il primo ad affermare che l'ipotesi di Brandenberger non era



sostenibile e che, al contrario, per le modificazioni del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  alle alte temperature, era da attendersi una coordinazione molto elevata come  $\text{CaO}_9$  o  $\text{CaO}_{10}$ . Effettivamente anche le strutture del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  presentano complessi strutturali con 6, 8 e 9 atomi di ossigeno attorno al potassio.

Quando nel  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  noi trovammo per il Ca il numero di coordinazione 6 come nella struttura tipo dell'olivina, ci sembrò che l'ipotesi di Brandenberger fosse possibile. Oggi sappiamo come stanno le cose. La modificazione monotropa di  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  possiede egualmente una coordinazione di 8 e rispettivamente 6 di ossigeno rispetto al Ca. Più tardi io vorrei nuovamente tornare su questo punto per una interpretazione cristallografica delle proprietà idrauliche del  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Oggi è pure completamente nota la struttura del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , questo componente egualmente importante del clinker. In occasione del secondo congresso di cristallografia tenuto a Stoccolma nel 1951 risultò che tanto Jeffery, quanto noi, avevamo intrapreso lo studio della struttura di questa sostanza. Nel 1952 Jeffery (9) ha presentato a Londra i suoi risultati, che, in numerosi punti, corrispondono con i nostri precedentemente (10) ottenuti. Noi tuttavia abbiamo dovuto concordare con lui, in seguito ad una recente (11) esatta ricerca, là dove la struttura che egli ha proposto con tetraedri isolati di  $\text{SiO}_4$  è in miglior accordo con le intensità misurate che non i nostri anelli con  $\text{Si}_3\text{O}_9$ . Lo strano di tutta questa faccenda è che due proposte di struttura così differenti (secondo il metodo « trial and error ») si siano trovate in un accettabile accordo con la valutazione dei röntgenogrammi, anche se, come ho già detto, quella di Jeffery concordava in modo nettamente migliore.

Permettetemi, anche se ciò può sembrare una digressione, di rammentarvi a questo punto un caso analogo che ha portato alla revisione della struttura della  $\beta$ -wollastonite  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$  per la quale egualmente, sulla base di accertate indagini, proposi come elementi costitutivi anelli di  $\text{Si}_3\text{O}_9$  (12). Secondo ricerche più recenti essa mostra invece elementi a catena di nuovo tipo (13) a tetraedro di  $\text{SiO}_4$ . Questi nuovi lavori hanno molto interessato noi che ci siamo dedicati alle ricerche sui silicati.

Mi permetto di ricordarvi che fino a poco tempo fa, l'unico esem-

pio noto di legame a catena a tetraedri di  $\text{SiO}_4$  ad una dimensione era la catena doppia del pirosseno,  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Kleber (14) ha calcolato il potenziale delle catene constatando, come era da attendersi, che la stabilità della catena doppia era maggiore di quella della catena

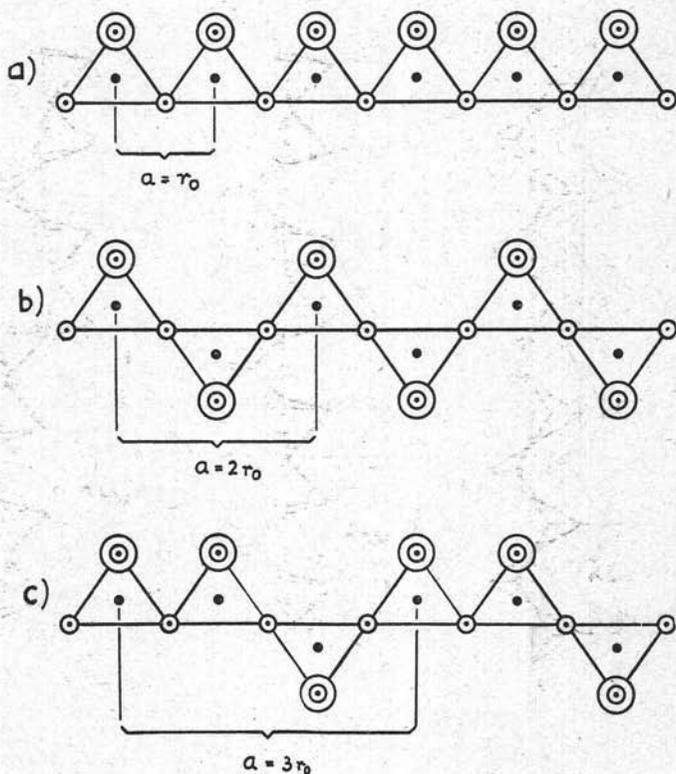


Fig. 3.

semplice e che la catena tripla, a sua volta, ha di nuovo una stabilità più ridotta di quella doppia ma maggiore di quella semplice (Fig. 3). E' prevedibile che la stabilità di catene a più componenti ancora si avvicinerà a quella della catena singola). E' sorprendente vedere che la logica della natura sembra sia senza lacune e che essa si esprima nei silicati in maniera così meravigliosa, paragonabile solo al

sistema chiaro e logico delle strutture dei composti del carbonio nella chimica organica.

La catena doppia ad anelli aperti del pirosseno è in verità, da un punto di vista energetico, particolarmente privilegiata, però non lo è molto meno la catena tripla della wollastonite specie in considerazione

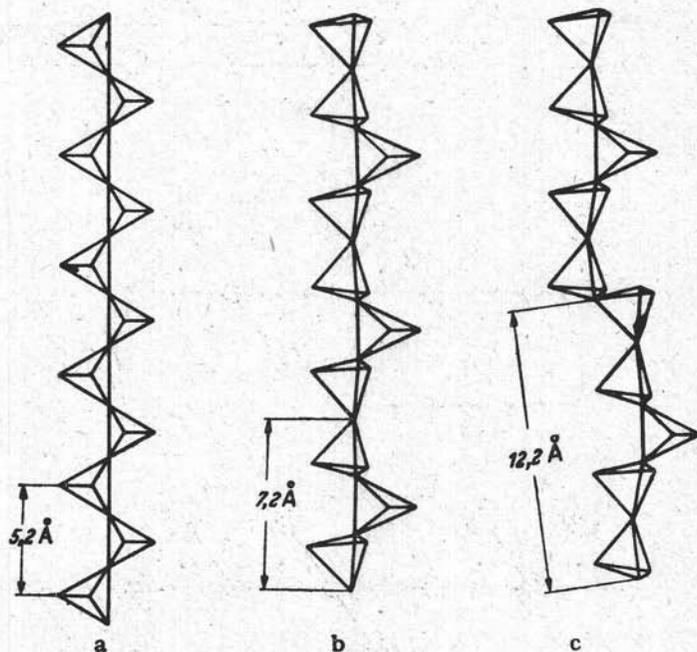


Fig. 4.

dei cationi sistemati nel reticolo. Oggi sono conosciute anche catene quintuple nella rodonite,  $(\text{Mn}, \text{Ca})[\text{SiO}_3]$  (Fig. 4) (15).

Questa rappresentazione multipla del principio delle catene è solamente una logica deduzione di cui, fino a poco tempo fa mancava la dimostrazione. Da parte mia, sono certo che con il progredire delle ricerche nel campo dei silicati incontreremo ancora molte sorprese.

Menziono questo poichè evidentemente l'anello ternario  $\text{Si}_3\text{O}_9$  che in precedenza avevamo creduto dover considerare come il principio costruttivo del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , sembra invero improbabile da un punto di

vista energetico anche nel caso in cui, come avviene appunto per il  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , la chimica del reticolo faccia apparire difficile una intelaiatura ( $\text{SiO}_3$ ) a causa dell'ossigeno in eccesso. Tanto i polifosfati come i poliarsenati (13) presentano, come risulta da lavori più recenti, queste catene ternarie. A questo punto si affaccia la domanda: la disposizione ad anelli ternari di una struttura determinata dalla distribuzione degli ossigeni e dei cationi che si trovano disposti tra di essi, dal punto di vista della geometria dei reticoli, non è forse ambigua, rispetto non solo alla catena ternaria ma anche alla meravigliosa struttura di Jeffery? Diversamente da quanto succede nella wollastonite, nella rondonite (prevalentemente  $\text{Mn}[\text{SiO}_3]$ ), nei pirosseni, ecc. abbiamo nel  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  anche un ossigeno non appartenente ad un tetraedro  $\text{SiO}_4$ , cioè estraneo al tetraedro, quindi un eccesso di cationi. Di fronte a questa domanda insoluta mi sembra che la metodica attuale accuratamente sviluppata e le possibilità della sua applicazione permettano di ottenere dati più esatti ed eventualmente delle revisioni.

L'attività idraulica del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  trova ora la sua spiegazione non tanto nell'eccesso, chimicamente parlando, di  $\text{CaO}$  nel reticolo, ma soprattutto nelle « cavità » (holes, cavities) della struttura, che facilitano la combinazione di  $\text{H}_2\text{O}$  con il  $\text{Ca}$  irregolare a numero di coordinazione 6, favorendo la formazione dei nuovi composti  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Per il  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  invece sono da considerare come cause determinanti delle sue proprietà idrauliche l'alto contenuto energetico del reticolo ed il suo stato metastabile dovuto forse all'insolita coordinazione dell'O rispetto al  $\text{Ca}$ ; lo sviluppo di queste proprietà idrauliche, considerato nel tempo, rimane però inferiore a quello del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ .

Le su menzionate « cavità » in una struttura, ci sono ormai note sin da quando furono riscontrate nel  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  che è il componente del clinker che più rapidamente entra in reazione (1). La struttura di questo prodotto (Fig. 5), richiede però oggi una nuova ricerca, poichè sono affiorati dubbi sempre maggiori sulla sua relativamente alta simmetria cubica. Già per il  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  e per l'alite Jeffery (9) ha avanzato la opinione che esista in realtà solo una simmetria triclinica, rispettivamente monoclinica, in contrapposto alla pseudocella trigonale e ciò in seguito o alle deformazioni della cella che si producono nel corso del raffreddamento o, come per l'alite, a causa delle più o meno grandi

quantità di componenti estranei del reticolo, come Al e Mg. Una situazione analoga può verificarsi per il  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , per il  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  e per  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . Queste considerazioni lasciano talora pensare che l'attività idraulica di tutti i composti che ci interessano possa un giorno essere spiegata in funzione del contenuto energetico dei loro reticoli, contenuto che non si basa tanto sulle coordinazioni incomplete, quanto invece sulla pseudomorfia secondo una fase di temperatura più elevata. Molte cose stanno inoltre ad indicare che noi abbiamo avuto soltanto la fortuna che la natura non costituisce il cristallo ideale ma

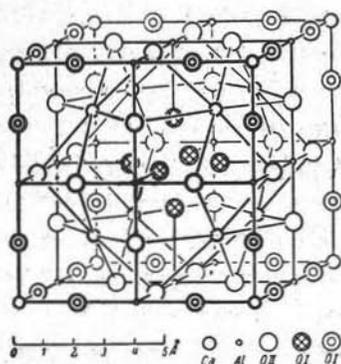


Fig. 5.

« solo » il cristallo reale a maggior contenuto di energia con tutti i suoi difetti, le tracce di impurezze e gli irrigidimenti causati dal suo passato termodinamico. Se così non fosse, probabilmente non avremmo alcuna proprietà idraulica e pertanto facciamo bene a non dare alcun valore alla « purezza » troppo grande. Ma noi, studiosi di röntgenografia, dobbiamo però prenderla in considerazione per non imbrogliare relazioni già di per sè stesse abbastanza complicate. Solo dopo l'indagine sulle sostanze « pure » e dopo aver preso in considerazione le esperienze empiriche dei tecnici saremo probabilmente in grado di dare ad essi sensati consigli. Proprio per ciò che riguarda le sostanze estranee, anche se in tracce, noi mineralogisti in quanto studiosi di sostanze naturali, non siamo viziati ed abbiamo abbastanza esperienza, essendo il nostro pane quotidiano per approfondire la loro influenza sulla geome-

tria, la fisica e la chimica dei cristalli. Non ci si rimproveri se noi, come cristallografi, seguiamo anche la via che va dal più facile al più difficile, se cioè ricorriamo spesso a sintesi di laboratorio, perchè meno « impure », prima di cimentarci nell'esame dei minerali per la maggior parte impuri. Sempre più ci viene richiesto di eseguire nel campo del cemento ricerche strutturali ad alte temperature. Esse comportano invero difficoltà di attrezzatura — oggi spesso superabili elegantemente

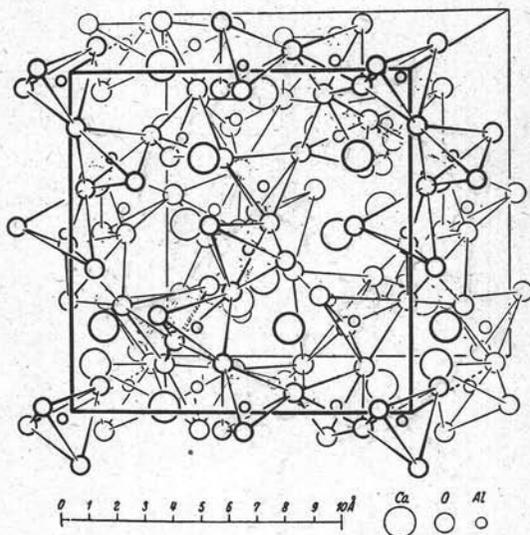


Fig. 6.

— tuttavia hanno il vantaggio di condurre a più chiare conclusioni con semplici operazioni di calcolo.

Non mi è possibile in questa relazione essere esauriente e senza lacune. Permettetemi perciò di fermarmi agli idrati, la cui indagine strutturale è stata eseguita negli ultimi anni con ottimi successi, prevalentemente dalla scuola inglese (16). Fino a poco tempo fa la struttura degli idrati era ancora completamente sconosciuta perchè essi precipitano in granuli ancora più minuti dei componenti anidri di partenza del clinker. Trattandosi di prodotti di presa di questi, non ce ne dovremmo interessare in minor misura poichè essi ci permettono di get-

tare uno sguardo sul meccanismo di reazione. Essi erano sconosciuti ad eccezione di uno che desidero ricordare: il  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  la cui interpretazione strutturale (17) ci ha fornito un aspetto cristallografico completamente nuovo. Da quel tempo conosciamo l'espressione « idrogranato » che notoriamente non significa altro che nel reticolo del granato per es.:  $\text{Ca}_{24}^{\text{VIII}} \text{Al}_{16}^{\text{VI}} [\text{Si}_{24}^{\text{IV}} \text{O}_{96}]$ , con i suoi tetraedri isolati di  $\text{SiO}_4$ , le posizioni Si non sono occupate e al posto degli O si trovano de-

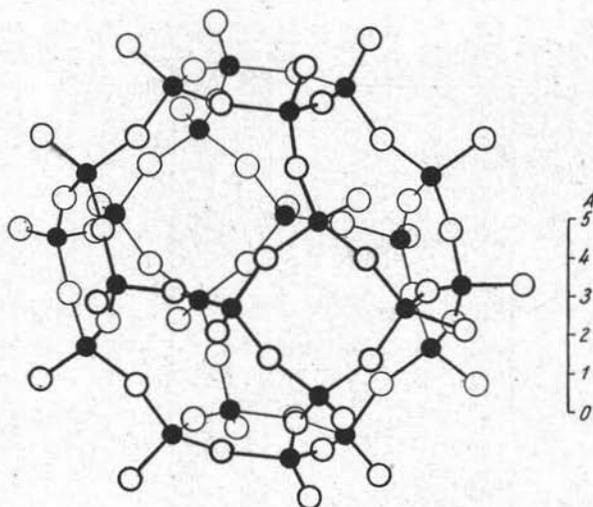


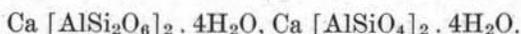
Fig. 7.

gli OH, il che si può esprimere con la formula:  $\text{Ca}_{24}^{\text{VIII}} \text{Al}_{16}^{\text{VI}} (\text{OH})_{96}$ . La stabilità di questo motivo strutturale con i suoi O od OH fittamente sistemati è ancor sempre molto grande, infatti noi riconosciamo in esso perfino dei gradi di disidratazione del  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e di strutture simili aventi le posizioni del silicio solo in parte occupate e riconosciamo inoltre la struttura proposta (18) (Fig. 6) per il  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (in precedenza  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) che può scriversi anche  $\text{Ca}_{24}^{\text{VI}} \text{Al}_{16}^{\text{IV}} \text{Al}_{12}^{\text{IV}} \text{O}_{64} + \text{O}_2$ .

Negli idrati  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$ , contrariamente ai componenti anidri del clinker, la natura offre una completa gamma di sostanze cristalline. I risultati dell'indagine röntgenografica, aiutata e completata dal microscopio elettronico sono, dal punto di vista cristallografico,



ben definite distribuzioni ordinate. Esse, da parte loro, sono da considerare come fasi fissate di una disposizione difettosa monodimensionale generalmente possibile. Abbiamo inoltre esteso le nostre ricerche sulla zeolite fibrosa pura di Ca del gruppo della laumontite e gismondite,



Non dobbiamo però mai dimenticarci di questo: nelle zeoliti noi abbiamo sempre a che fare con della vera acqua di idratazione che, come

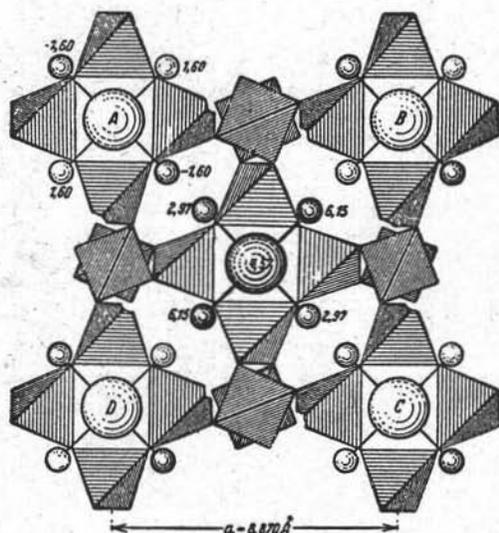


Fig. 9.

i cationi non coordinati tetraedricamente, è coordinata in modo reversibile e continuo nella grande rete tridimensionale dei tetraedri Si-Al-O, e non secondo stadi definiti di idratazione. Negli idrati  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$  studiati dagli inglesi, l'espressione di «idrato», come si è dimostrato, non è del tutto esatta. In questi casi infatti si tratta solo in parte di acque allo stato molecolare. Interessante è il fatto che l'idrossile, riconosciuto per la prima volta diverso da quello che fino ad ora ci era noto, come ad esempio nelle strutture degli anfiboli:  $(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  o delle miche:  $\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , non è più estraneo al tetraedro, ma l'idrogeno funge da ponte tra due ossigeni facenti parte di due di-

versi tetraedri (Fig. 10). Ciò è dimostrato da accurate indagini strutturali eseguite sulla afwillite (21)  $\text{Ca}_3 [\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e probabilmente si verifica anche per i minerali d'illebrandite (16,22)  $\text{Ca}_2\text{O}[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$  e tobermorite (16,23)  $(\text{Ca}[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)_{\dots 1}$ ; ciò è inoltre possibile per il prodotto sintetico  $\text{Ca}_2 (\text{OH}) [\text{SiO}_3 (\text{OH})]$  (16,24) dove accanto ad un OH coordinato con Si, vi è un *ione* (OH) libero coordinato con Ca. La dimensione  $3,65 \text{ \AA} \times 2 = 7,3$  è evidentemente un'unità di misura nella direzione della fibra di queste sostanze alle quali va attribuita una intelaiatura monodimensionale  $[\text{SiO}_2 (\text{OH})_2]_{\infty}^{2-}$  di tipo nuovo che per me è ancora sempre poco convincente. Mi aspetto che in seguito, dato che nel tetraedro esistono ancora due ossigeni non compensati, questi vengano impiegati per un concatenamento Si-O-Si più abituale per noi, cosicchè noi troveremo collegamenti misti sia per mezzo di O che di OH. Anche questo sarebbe, in fondo, logico. L'energia di legame dei ponti di O tra 2 Si dovrebbe comunque essere notevolmente più grande di quella dei ponti di H tra 2 O. Una cosa tuttavia è assolutamente chiara: da accurati lavori eseguiti con l'analisi termodifferenziale dovrebbero essere accertati tre diversi gradi di disidratazione:

- 1) Quello relativo ad  $\text{H}_2\text{O}$  molecolare che è più facilmente eliminabile dal reticolo.
- 2) Quello relativo allo ione OH estraneo al tetraedro.
- 3) Quello relativo al cosiddetto ponte idrogeno che è il meno facile da espellere.

Sia con il primo che con il secondo grado è presumibile si mantenga inalterato lo scheletro del reticolo, mentre l'ultimo grado di disidratazione porta ad una trasformazione di esso.

Nella disidratazione degli idrati  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$  troviamo un fatto che già abbiamo incontrato in altri casi: in una disidratazione prolungata o completa la trasformazione del reticolo o la formazione della nuova fase anidra avviene secondo germi orientati. Solo alcuni esempi: l'afwillite (25)  $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  viene trasformata in  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  completamente orientato secondo le direzioni dell'afwillite a lui « simpatiche » (Fig. 11). Si tratta cioè di un'azione di innesto con epitaxia per modo che [101] dell'afwillite viene ad essere parallelo a [001] del

$\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; i tetraedri  $\text{SiO}_4$  si rovesciano un poco cosicchè gli ossigeni assumono posizioni pseudoesagonali. La formazione del  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  richiede però calce, cioè per ogni tre molecole di  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  c'è una libera di  $\text{SiO}_2$ . Essa sembra disorientata nel nuovo mosaico cristallino, probabilmente molto dispersa ed attiva.

Come era da aspettarsi in base alla struttura proposta per l'afwillite dai tetraedri isolati di  $\text{SiO}_3\text{OH}$  si ottengono qui dei tetraedri isolati di  $\text{SiO}_4$ . Chiaramente diverso è il comportamento di un'altra serie di idrati fibrosi  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$  (26) i quali, liberando in parte  $\text{SiO}_2$ , questa volta come cristobalite, formano con la loro disidratazione esclusiva-

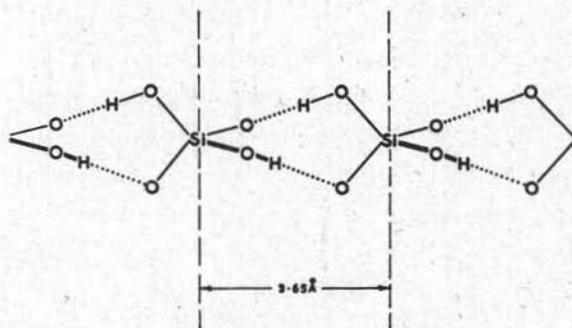


Fig. 10.

mente  $\beta$ -wollastonite della quale ora sappiamo che il motivo fondamentale è la famosa catena tripla. A questo punto viene naturale il chiedersi se il collegamento unidimensionale di O non sia già presente come tale nella fase di partenza, anche se non nella catena tripla che rappresenta la caratteristica della wollastonite. Ma questo, almeno per ora, fa parte di quelle supposizioni di cui oggi non posso trattare.

Si vuole infine menzionare anche l'ipotesi secondo la quale la struttura di determinati idrati  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$  sia paragonabile a quella di minerali argillosi a tre strati già sufficientemente studiati. Tra di essi la montmorillonite  $\{\text{Al}_2^{\text{VI}} [(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ad esempio, è caratterizzata dal fatto che dal punto di vista della teoria delle fasi, essa deve essere considerata a rigore, come un cristallo bidimensionale nel quale alla rigorosa periodicità bidimensionale dei tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e

degli ottaedri di  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  tra loro collegati si contrapporrebbe la terza dimensione quella cioè normale agli strati, non periodica (Fig. 12).

Riferendosi a questa terza direzione la montmorillonite non deve essere considerata, da un punto di vista termodinamico, come un cristallo, ma come un fluido e ciò perchè il variabile contenuto in acqua, non permette di assumere una dimensione ben definita. Nell'idratazione del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  sono state osservate fasi idrate (26) che for-

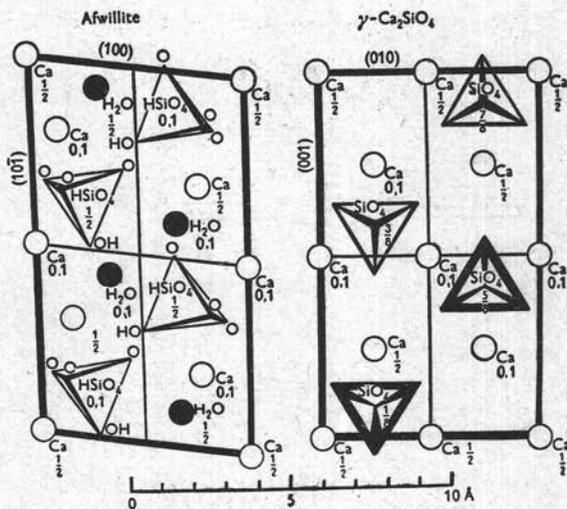


Fig. 11.

niscono indicazioni röntgenografiche parimenti chiare, per il fatto che quantità variabili di acqua sono disposte tra gli strati a più alta coesione (se in modo continuo o discontinuo secondo i gradi di idratazione non è stato ancora stabilito). Sarebbe quindi ammissibile considerare ciò con una plausibile spiegazione delle variazioni positive o negative di volume durante il processo di presa.

In tutte queste considerazioni interviene sempre una questione genetica: nel processo di idratazione dei componenti del clinker e di disidratazione degli idrati, abbiamo a che fare con le cosiddette « reazioni in fase solida », oppure la trasformazione delle fasi avviene attraverso una dissoluzione e, rispettivamente, attraverso dei soli? Il tipo classico

della reattività dei corpi solidi non ha certamente luogo in questo caso per la presenza di  $H_2O$  poichè l'esistenza della pellicola intergranulare esclude la reazione in senso stretto tra corpi solidi (secondo Niggli).

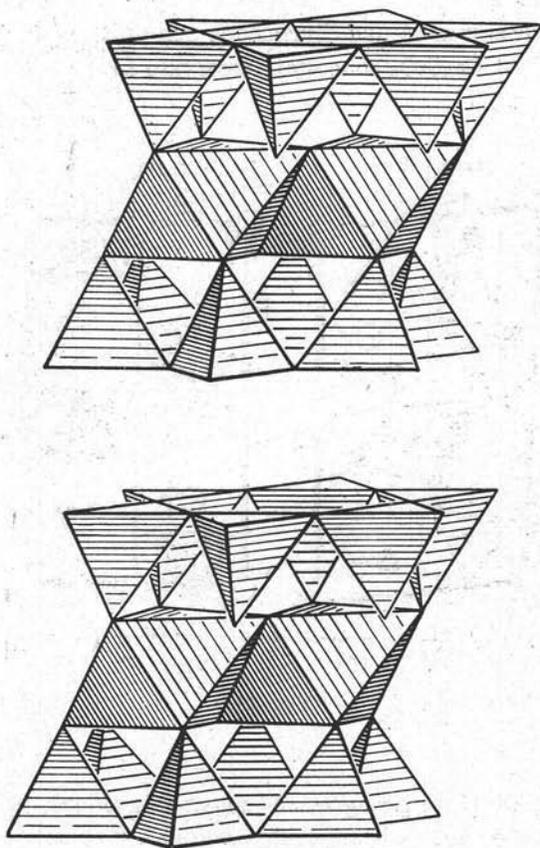


Fig. 12.

Anche nel campo del metamorfismo delle rocce, in special modo della metasomatosi, noi non abbiamo mai a che fare con sistemi secchi. Perciò noi mineralogisti consideriamo con scetticismo queste supposizioni. E' possibile che ciò non sia in contrasto con il fatto che le fasi, orientate secondo la fase iniziale, si trasformino le une nelle altre. In natura si conoscono entrambi i casi: il processo di caolinizzazione del feldspato,

come è stato dimostrato, passa attraverso la fase di soluzione ed il reticolo tridimensionale in uno bidimensionale. In altri casi si hanno pseudomorfosi nelle quali la fase di nuova formazione si trova orientata rispetto al prodotto originario sebbene il processo di trasformazione avvenga mediante dissoluzioni della pellicola intergranulare, probabilmente di spessore monomolecolare.

La superficie assolutamente « pura » risultante dal processo di dissoluzione è certamente molto attiva e perciò in grado di influire con determinati elementi costitutivi provocando variazioni sul valore delle grandezze reticolari. La vera « reazione allo stato solido » (reazione nel cristallo) dovremmo restringerla allo spostamento di elementi costitutivi o di posti vacanti dovuti a variazioni di energia termodinamica, fisica o chimica (concentrazione) del cristallo reale. Questo però può verificarsi solo in piccola misura nel caso delle reazioni dei componenti del cemento. Non dimentichiamo inoltre che vi è ancora un capitolo oscuro che, quanto meno, non deve essere perso di vista nelle considerazioni sul meccanismo di reazione delle fasi del cemento: anche se i processi avvengono mediante dissoluzione il « potere di ricordare della materia » ci ha già spesso abituati a meravigliosi risultati a proposito della crescita del cristallo.

Con questa relazione ho la speranza di avere dimostrato come la ricerca sulla struttura dei cristalli sia la base sulla quale si fonda qualsiasi studio sul cemento quando si voglia risalire alle spiegazioni più riposte. D'altra parte avete potuto chiaramente vedere come i tecnici di röntgenografia, a loro volta, devono porre problemi sempre più importanti al chimico-fisico ed al chimico per vedere se i risultati delle loro ricerche sul cristallo, considerato come uno *stato statico* d'accordo con i risultati dei *processi termodinamici*.

La geometria del cristallo ci dice molto ed anche cose fondamentali, però la chimica e la fisica, specifiche del cristallo, ci forniscono con la loro rappresentazione e i loro dati, un aiuto indispensabile. Lo studio sui cementi è simile a quello della petrologia (il cemento, per i mineralogisti, è una roccia, cioè un'associazione di minerali): i risultati in questi campi furono e sono tuttora imponenti. Noi possiamo pertanto vivamente rallegrarci per la venuta dell'anno 1912 e, con esso, della

scoperta fatta da Laue della diffrazione dei raggi Röntgen da parte dei reticoli cristallini. Abbiamo fatto da allora un buon cammino e molte cose adesso ci appaiono chiare. Tra gli aiuti su ricordati non vanno considerati come ultimi quelli che ci sono stati forniti dalla esperienza empirica dei tecnici.

Come Voi avrete visto, rimangono ancora molti punti oscuri da risolvere; ad essi dedicheremo ogni nostro sforzo, senza dimenticare che alla base di tutto vi è la nostra curiosità nel senso più bello della parola. Il premio è ricco di sorprendenti meraviglie.

Noi abbiamo ancora molto da lavorare.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) BÜSSEM W.: X-Ray and Cement Chemistry. Proc. Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, 1938, pag. 141/168.
- (2) O'DANIEL H., und L. TSCHUISCHWILI: Zur Struktur von  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ . Z. Krist. A. 103 (1941) pag. 178/185; Zur Struktur von  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ . Z. Krist. A. 104 (1942) pag. 124/141; Zur Struktur von  $\text{K}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ . Z. Krist. A. 104 (1942) pag. 348/357.  
O'DANIEL H.: Die Aufklärung der Struktur von Orthosilikaten mit Hilfe ihrer Modelle. Zement 30 (1941) pag. 540/545.
- (3) VAN VALKENBURG A., jr., und H. F. McMURDIE: High-temperature X-Ray Diffraction Apparatus. J. Res. Nat. Bur. Stand. 38 (1947) pag. 415-418.
- (4) DOUGLAS A. M. B.: X-Ray Investigation of Bredigite. Min. Mag. 29 (1952) pag. 875/884.
- (5) MIDGLEY C. M.: The Crystal Structure of  $\beta$ -Dicalcium Silicate. Acta Cryst. 5 (1952) pag. 307/312.
- (6) BRANDENBERGER E.: Kristallstruktur und Zementchemie. Grundlagen einer Stereochemie der Kristallverbindungen in den Portlandzementen. Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Technik 2 (1936) pag. 45/58.
- (7) BREDIG M. A.: High-temperature Crystal Chemistry of  $\text{A}_m\text{BX}_n$  compounds with particular Reference to Calcium Orthosilicate. J. Physic. Chem. 49 (1945) pag. 537/553.
- (8) JEFFERY J. W.: The Tricalcium Silicate Phase. Proc. Third Internat. Symposium on the Chemistry of Cements, London 1952, pag. 30/55; The Crystal Structure of Tricalcium Silicate. Acta Cryst. 5 (1952) pag. 26/35.
- (9) O'DANIEL H., und E. HELLNER: Zur Struktur von  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Ns. Jb. Min., Monatsh., 1950, pag. 108/111.

- (10) O'DANIEL H., TH. HAHN und H. MÜLLER: Zur Struktur von  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ : Untersuchung mit Patterson-Synthesen. *Ns. Jb. Min., Monatsh.*, 1953, pag. 1/15.  
BREDIG M. R.: Isomorphism and Allotropy in Compounds of the Types  $\text{A}_2\text{XO}_4$ . *J. Phys. Chem.* 46 (1942) pag. 747/764; Polymorphism of Calcium Orthosilicates. *J. Amer. Ceram. Soc.* 33 (1950) pag. 188/192.  
TRÖMEL G., und H. MÖLLER: Die Modifikationen des Kalziumorthosilikates  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . *Naturwiss.* 36 (1949) pag. 88; Röntgenaufnahmen des Calciumorthosilikats  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bei Temperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$ . *Fortschr. Min.* 28 (1949) pag. 80/82.
- (11) JAGODZINSKI H.: Diskussionsbemerkung zu G. Trömel und H. Möller. *Fortschr. Min.* 28 (1949) pag. 82.  
SAALFELD H.: Zur Struktur des Dicalciumsilikats. *Ns. Jb. Min., Monatsh.* 1953, pag. 82/90.
- (12) BARNICK M. A. W.: *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silikatforschung.* 1936, Nr. 172.
- (13) DORNBERGER-SCHIFF K., LIEBAU F., und E. THILO: Ueber die Kristallstruktur des  $(\text{NaAsO}_3)_x$ , des Madrellschen Salzes und des  $\beta$ -Wollastonits. *Naturw.* 41 (1954) pag. 551; Zur Struktur des  $\beta$ -Wollastonits, des Madrellschen Salzes und des Natriumpolyarsenats. *Acta Cryst.* 8 (1955) pag. 752/754.
- (14) KLEBER W.: Zur Struktur und Morphologie von Kettensilikaten. *Ns. Jb. Min., Monatsh.*, 1956, pag. 196/204.
- (15) HILMER W., LIEBAU F., THILO E., und K. DORNBERGER-SCHIFF: Ein neuer Kettentyp in der Kristallstruktur des Rhodonits  $[(\text{Mn,Ca})\text{SiO}_3]_x$ , *Naturw.* 43 (1956) S. 177/178.
- (16) BERNAL J. D.: The Structures of Cement Hydration Compounds. *Proc. Third Internat. Symposium on the Chemistry of Cements, London 1952*, pag. 216/260.  
HELLER L., und H. F. W. TAYLOR: *Crystallographic Data for the Calcium-Silicates, London 1956* (und die dort zitierte Literatur).
- (17) BRANDENBERGER E.: Kristallstrukturelle Untersuchungen an Ca-Aluminathydraten. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 13 (1933) pag. 569/570.
- (18) BÜSSEM W., und A. EITEL: Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats. *Z. Krist.* 95 (1936) pag. 175/188.
- (19) NOWACKI W.: Vortrag auf der 34. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Marburg 1956. *Fortschr. Min.* 35 (1957) pag. 43.  
*Experientia* 12 (1956) pag. 418-481.
- (20) FISCHER K., und H. O'DANIEL: Bemerkungen zur Struktur der Würfelzeolithe. *Naturw.* 43 (1956) pag. 348.
- (21) MEGAW H. D.: The Structure of Afwillite  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.* 5 (1952) pag. 477/491.
- (22) HELLER L.: X-Ray Investigation of Hillebrandite. *Min. Mag.* 30 (1953) pag. 150/154.

- (23) McCONNELL J. D. C.: The hydrated calcium Silicates riversideite, tobermorite and plombierite. Min. Mag. 30 (1954) pag. 293/305.
- (24) HELLER L.: The Structure of Dicalcium Silicate  $\alpha$ -hydrate. Acta Cryst. 5 (1952) pag. 724/728.
- (25) TAYLOR H. F. W.: The De-hydration of Afwillite. Acta Cryst. 8 (1955) pag. 440.
- (26) JEFFERY J. W.: Practical Implications of fundamental Research in Cement Hydration. Chemistry and Industry 1955, pag. 1756/1763 (und die dort zitierte Literatur).

*Figure e Tabelle.*

Fig. 1, secondo Bredig.

Tabella, secondo Saalfeld (11).

Fig. 3, secondo Keeber.

Fig. 4, secondo Hilmer, Lieban, Thilo, Dornberger-Schiff.

Figg. 5 e 6, secondo Büsser.

Fig. 7, secondo Jaeger e W. L. Bragg.

Figg. 8 e 9, secondo Pauling.

Fig. 10, secondo Bernal.

Fig. 11, secondo Taylor.

Fig. 12, secondo Landolt-Börnstein.