

Sull'alluminato tetracalcico e sugli allumino-cloruri di calcio idrati (*)

Riassunto: Alle temperature di 25°C e di 65°C sono preparati solidi con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 0 e 1 per aggiunta di quantità variabili di CaCl_2 ad una soluzione sovrassaturata di alluminato di calcio. I solidi sono esaminati ai raggi X alla temperatura di preparazione ed in ambiente privo di CO_2 .

Il solido non contenente CaCl_2 è costituito da $\text{C}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,82 \text{ \AA}$) a 65°C e da $\text{C}_2\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6 \text{ \AA}$) a 25°C. Questo si trasforma in $\text{C}_1\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ \AA}$) se l'umidità relativa dell'ambiente è inferiore all'81% ed in $\text{C}_1\text{A} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,4 \text{ \AA}$) se viene disidratato su CaCl_2 anidro.

Nei solidi con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 0,5 sono presenti due fasi solide: il $\text{C}_1\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ed una fase quaternaria contenente CaCl_2 ($d = 8,0 \text{ \AA}$) a 25°C; il $\text{C}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e la stessa fase quaternaria ($d = 8,0 \text{ \AA}$) a 65°C.

Nei solidi con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiore a 0,5 è presente, ad entrambe le temperature, una sola fase solida il cui riflesso principale ai raggi X diminuisce da $8,0 \text{ \AA}$ a $7,9 \text{ \AA}$ all'aumentare del rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 0,5 a 1.

La stabilità del $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ \AA}$) a 65°C richiede una maggiore concentrazione di cloruro nella soluzione acquosa di contatto.

Résumé: On a préparé des solides ayant un rapport molaire $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0 et 1 aux températures de 25°C et de 65°C en ajoutant des quantités variables de CaCl_2 dans une solution sursaturée d'alluminat de calcium. Ces solides sont examinés aux rayons X à la température de préparation et dans un milieu ne contenant pas de CO_2 .

Le solide qui ne contient pas de CaCl_2 est formé par $\text{C}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,82 \text{ \AA}$) à 65°C et par $\text{C}_2\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6 \text{ \AA}$) à 25°C. Celui-ci se transforme en $\text{C}_1\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ \AA}$) si l'humidité relative du milieu est inférieur à 81% et en $\text{C}_1\text{A} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,4 \text{ \AA}$) s'il est déshydraté sur CaCl_2 .

Dans les solides ayant un rapport molaire $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieur à 0,5 il y a deux phases solides: le $\text{C}_2\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ et une phase quaternaire contenant CaCl_2 ($d = 8,0 \text{ \AA}$) à 25°C; le $\text{C}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et la même phase quaternaire ($d = 8,0 \text{ \AA}$) à 65°C.

Dans les solides ayant un rapport molaire $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 0,5 il y a, aux deux températures, une seule phase solide dont le reflet principal aux rayons X di-

(*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

minue de 8,0 Å à 7,9 Å quand le rapport molaire $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ augmente de 0,5 à 1. Une plus grande concentration de chlorure dans la solution aqueuse de contact est nécessaire pour la stabilité du $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ Å}$) à 65°C.

Summary: At the temperatures of 25°C and 65°C solids with molar ratios $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, varying between 0 and 1 have been prepared by adding variable amounts of CaCl_2 to a supersaturated solution of calcium aluminate. The solids so obtained have been analyzed by X-ray diffraction at the temperature of preparation and in a CO_2 free atmosphere.

The compounds that do not contain CaCl_2 are $\text{C}_2\text{A} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,82 \text{ Å}$) at 65°C and $\text{C}_2\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6 \text{ Å}$) at 25°C. This second aluminate changes to $\text{C}_2\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ Å}$) when it is exposed to a relative humidity lower than 81% and to $\text{C}_2\text{A} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ if dehydrated in presence of anhydrous calcium chloride.

If the solids have a $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio lower than 0.5 two phases are present: these are $\text{C}_2\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ and a quaternary phase containing CaCl_2 ($d = 8,0 \text{ Å}$), whereas at 65°C the $\text{C}_2\text{A} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and the same quaternary phase have been found. When the $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio is higher than 0.5 at both temperatures only one solid phase is present, whose basal spacing shows a shift from 8,9 Å to 7,9 Å if $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio increase from 0.5 to 1.0.

For the formation of $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ Å}$) at 65°C a higher CaCl_2 concentration than at 25°C is requested.

Durante l'idratazione del cemento Portland, si formano gli alluminio-cloruro di calcio idrati quando il processo avviene in presenza di cloruro di calcio aggiunto al cemento per accelerare l'indurimento oppure all'acqua d'impasto per abbassare il punto di gelo nella stagione fredda.

Sono noti due alluminio-cloruri di calcio idrati: il $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*) ed il $\text{C}_2\text{A} \cdot 3 \text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ma quest'ultimo si forma solo in particolari condizioni di temperatura e di concentrazione di CaCl_2 (1) che generalmente non sono verificate durante l'idratazione del cemento Portland.

Il $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ forma, secondo alcuni Autori (2), una serie completa di soluzioni solide con l'alluminato tetraalcalico idrato ed il riflesso principale varia tra 7,95 Å, per un rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ di 1, e 8,1 Å, per un rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ di 0,22. Con il diminuire del rapporto, il riflesso principale tende quindi verso il valore di 8,2 Å, attribuito da BUTLER e collaboratori (3), JONES (4), JONES e ROBERTS (5) e ARUJA (6) al composto $\text{C}_2\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

Successivamente, però, SELIGNAN e GREENING (7) (8) hanno mostrato che la supposta forma α dell'alluminato tetraalcalico è in realtà un composto quaternario di composizione $\text{C}_2\text{A} \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ che può anche formarsi dall'alluminato tetraalcalico idrato per contaminazione con la CO_2 atmosferica. Alla luce di questi risultati TURRIZIANI (9) ha sottolineato la necessità di un ulteriore esame ai raggi X delle proprietà delle soluzioni solide tra l'alluminio-cloruro e l'alluminato tetraalcalico idrato. Il problema è stato recentemente affrontato da ROBERTS (10) che ha

(*) C = CaO : A = Al_2O_3 .

trovato come l'aggiunta di quantità crescenti di CaCl_2 alle sospensioni acquose di $\text{C}_3\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ in un ambiente privo di CO_2 dia luogo alla formazione di una soluzione solida limitata tra l'allumino-cloruro e l'alluminato tetracaleico. Il termine estremo della soluzione solida è caratterizzata da un riflesso principale a circa 8 Å ed ha probabilmente un rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ intorno a 0,5. ROBERTS ritiene che in seguito alla sostituzione degli ioni OH^- del reticolo cristallino con gli ioni Cl^- , il $\text{C}_3\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ perde l'acqua situata tra i piani del reticolo cristallino, cosicché la soluzione solida parziale avviene in realtà tra il $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ e il $\text{C}_3\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9 \text{ Å}$) che, secondo l'Autore, si forma per disidratazione del $\text{C}_3\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ in ambiente con umidità relativa inferiore all'81%. In accordo con i risultati di SELIGMAN e GREENING, ROBERTS riconosce⁽¹⁰⁾ (11) che la supposta forma α è in realtà un composto quaternario di composizione $\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5 \text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 8,2 \text{ Å}$) stabile in ambiente con umidità relativa superiore al 53%.

Tuttavia sulla natura della fase solida con $d = 8,2 \text{ Å}$ non vi è identità di vedute. Secondo DOSCH e ZUE STRASSEN⁽¹²⁾, al riflesso principale 8,2 Å corrisponde non solo il composto quaternario contenente CO_2 , ma anche un composto ternario di composizione $\text{C}_3\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$. Gli Autori sostengono anche che la forma con $d = 7,9 \text{ Å}$ è stabile, in ambiente con umidità relativa inferiore al 22%. Infine per la fase carbonata essi propongono la composizione $\text{C}_3\text{A} \cdot 0,25 \text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

In questa situazione, gli scriventi hanno ritenuto opportuno affrontare di nuovo l'argomento; inoltre, poiché l'alluminato tetracaleico esagonale, a temperatura relativamente elevata, si trasforma rapidamente nella forma stabile cubica ($\text{C}_3\text{A} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), si è voluto esaminare l'effetto del CaCl_2 su questa trasformazione. Tale aspetto del problema può essere d'interesse nella preparazione dei manufatti induriti a vapore quando si impieghi un cemento additivato con cloruro di calcio.

PARTE SPERIMENTALE.

Tutte le operazioni di preparazione dei prodotti di reazione sono eseguite in «glove-box» precedentemente evacuato e riempito con N_2 esente da CO_2 . Dopo aver ripetuto più volte l'operazione di svuotamento e di riempimento si lascia fluire N_2 per un giorno intero.

La soluzione soprassatura di alluminato di calcio è ottenuta agitando per 90' in 500 cm^3 di acqua 25 g di CA; la concentrazione in CaO ed in Al_2O_3 risulta mediamente 1,1 e 2,5 g/l. A 400 cm^3 della soluzione soprassatura sono aggiunte quantità variabili di $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 1600 cm^3 di una soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le soluzioni così ottenute sono messe ad agitare in due termostati mantenuti rispettivamente alle temperature di 25° e 65 °C $\pm 0,1$.

Dopo un periodo di agitazione compreso tra 15 e 65 giorni, le sospensioni sono filtrate nel «glove-box» precedentemente portato alla temperatura di 25°C o di 65°C e riempito di N_2 con le modalità già descritte.

Sulle soluzioni sono eseguite le analisi quantitative degli ioni Ca^{++} , Al^{+++} e Cl^- ; i risultati espressi in g/l rispettivamente di CaO , Al_2O_3 e CaCl_2 , sono riportati, ac-

canto ai tempi di agitazione, nelle Tabelle 1 e 2 che si riferiscono rispettivamente alle prove di 25°C e di 65°C. Con una parte del solido è riempito il portacampioni alloggiato nella camera a raggi X già descritta in un precedente lavoro (13). L'aliquota restante è messa in un pesafiltri tarato. Sia la camera che il pesafiltri sono inseriti nell'apparecchiatura schematizzata nella Fig. 1. L'azoto, dopo essere stato privato delle eventuali impurezze di CO₂ mediante assorbimento su calee sodata (I) e su una soluzione concentrata di Na(OH) (H), è fatto fluire nel serpentino (G), alloggiato nel termostato (B) per essere portato alla temperatura prestabilita. Successivamente il gas, gorgogliando attraverso una soluzione satura di tensione di vapore nota contenuta nel recipiente (L), è portato al grado di umidità relativa prestabilito. L'azoto proveniente dal termostato è inviato nella camera a raggi X (D) mediante un tubo (F) provvisto di una camicia esterna ed alimentato nell'intercapedine con il liquido termostatico. Anche la camera (D), trasparente ai raggi X attraverso la finestra di berillio (E), è termostata; essa inoltre è fornita di due rubinetti (R e R') che, chiusi nel « glove-box », vengono aperti per consentire il flusso di N₂. La camera (D), è collegata per mezzo di (F'), con il recipiente (C) che è for-

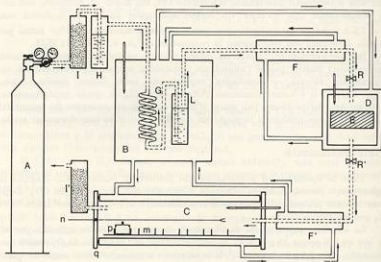


Fig. 1. - Schema dell'apparecchiatura utilizzata per l'analisi ai raggi X.

mato da due tubi coassiali in plexiglass, rispettivamente del diametro di 8 e di 16 cm., saldati all'estremità su due piastre annulari. Nell'intercapedine di F' e di C circola liquido termostatico; nel tubo interno di C è situata una piastra mobile, di forma rettangolare, sulla quale sono ricavati gli alloggiamenti (m) per i pesafiltri (p).

Un'asta di metallo flessibile (n) può scorrere, attraverso la piastra (q), lungo il tubo interno e consentire così, con la sua estremità opportunamente sagomata, l'apertura o la chiusura dei pesafiltri. L'asta metallica nella parte esterna alla piastra è ricoperta con un tubo sottile di gomma molto elastica non rappresentato in Fig. 1. Le estremità di questo sono fissate, per mezzo di due stringitubi, all'asta scorrevole (n) ed alla piastra (q) dalla quale sporge una sagoma cilindrica di dimensioni opportune.

Dopo aver fatto fluire azoto per alcune ore nella zona del circuito compresa tra A e F per eliminare la CO_2 dell'aria, si aprono i rubinetti (R e R') ma si lascia chiuso il pesafiltri (p). Eliminata l'aria nella zona compresa tra R' ed il recipiente (I') contenente calce sodata, si aprono i pesafiltri sollevando il coperchio e ruotandolo con il dispositivo descritto, cosicché anche il preparato ivi contenuto possa mettersi in equilibrio con le condizioni igrometriche prestabilite.

Il condizionamento dei campioni e l'analisi ai raggi X sono eseguite alle temperature corrispondenti a quelle scelte per la preparazione dei solidi idratati. Il grado di umidità è fatto variare tra il 100% ed il 10% utilizzando soluzioni con tensione di vapore nota; flussi di N_2 ancora più secco sono ottenuti sostituendo le soluzioni con CaCl_2 e P_2O_5 . I campioni contenuti nei pesafiltri ed essiccati su P_2O_5 , sono estratti dal recipiente C e calcinati alla temperatura di 550°C. Sul calcinato è eseguita l'analisi chimica per determinare la composizione molare. I risultati sono riportati nelle Tabelle 1 e 2; per il contenuto di H_2O sono specificate anche le condizioni di essiccamento. Nelle Tabelle 3 e 4 sono mostrati i risultati dell'analisi ai raggi X eseguite alle temperature di 25 e di 65°C \pm 0,1°C.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

I dati delle prove a 25°C mostrano che, in assenza di cloruro di calcio, il corpo di fondo in equilibrio con la fase liquida è costituito, per i rapporti molari iniziali $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prescelti, da $\text{C}_4\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6 \text{ \AA}$); sottoponendo il campione ad essiccamento in corrente di azoto ed umidità relativa del 75%, si osserva la formazione di una sola fase ($\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$) con $d = 7,9 \text{ \AA}$ che, quando l'azoto è essiccato su CaCl_2 anidro, si trasforma in un'altra ($\text{C}_4\text{A} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) caratterizzata dal riflesso a 7,4 Å. Per essiccamento del gas su P_2O_5 , le molecole di H_2O dell'idrato $\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ passano a 7 ed il riflesso principale si sposta da 7,4 Å a 5,5 Å.

L'andamento della disidratazione del $\text{C}_4\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ è in accordo con i dati di SELIGMAN e GREENING (7) e di ROBERTS (10) i quali escludono l'esistenza di una fase ternaria $\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ con $d = 8,2 \text{ \AA}$. Quando la CO_2 non è rigorosamente eliminata dall'ambiente nel quale avviene la disidratazione, il riflesso a 7,9 Å scompare e dal suo posto appare quella a 8,2 Å. Anche se la carbonatazione è modesta quest'ultimo riflesso è piuttosto intenso e poiché la trasformazione riguarda la superficie del provino è poco probabile che i due riflessi possano essere distinti con le tecniche di analisi normale. Nelle esperienze qui discusse nessuno degli spettri ottenuti presenta i due

TABELLA 1.
COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE E DEL CORPO DI FONDO NELLE PROVE A 25°C.

Prova n.	Tempo di agitazione (giorni)	Composizione della soluzione alla fine dell'agitazione			Composizione molare del solido					
		CaO g/l	Al ₂ O ₃ g/l	CaCl ₂ g/l	CaO	Al ₂ O ₃	CaCl ₂	H ₂ O (99%)	H ₂ O(CaCl ₂)	H ₂ O(P ₂ O ₅)
1	15	0,577	0,048	0,000	4,05	1	0,00	12,9	11,1	7,1
2	28	0,566	0,068	0,028	3,82	1	0,10			
3	29	0,605	0,059	0,033	3,88	1	0,12			
4	15	0,632	0,060	0,024	3,36	1	0,32			
5	17	0,560	0,063	0,022	3,52	1	0,41			
6	30	0,598	0,079	0,147	3,41	1	0,48	10,9	8,6	8,1
7	31	0,574	0,021	0,450	3,44	1	0,50	10,7	8,2	8,0
8	35	0,573	0,098	1,210	3,29	1	0,72	10,3	8,1	7,9
9	47	0,737	0,004	24,143	3,15	1	0,95	9,8	8,2	7,9

TABELLA 2.
COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE E DEL CORPO DI FONDO NELLE PROVE A 65°C.

Prova n.	Tempo di agitazione (giorni)	Composizione della soluzione alla fine dell'agitazione			Composizione molare del solido					
		CaO g/l	Al ₂ O ₃ g/l	CaCl ₂ g/l	CaO	Al ₂ O ₃	CaCl ₂	H ₂ O (99%)	H ₂ O(CaCl ₂)	H ₂ O(P ₂ O ₅)
1	65	0,629	0,152	0,000	3,91	1,00	0,00	6,1	6,0	6,0
2	45	0,490	0,089	0,075	3,12	1,00	0,05			
3	52	0,463	0,018	0,125	3,13	1,00	0,14			
4	51	0,450	0,030	0,255	3,49	1,00	0,42			
5	47	0,436	0,076	0,455	3,55	1,00	0,48	10,9	8,1	7,5
6	58	0,416	0,036	1,138	3,23	1,00	0,81	10,7	8,9	7,4
7	44	0,373	0,012	2,575	3,14	1,00	0,87	10,5	8,2	7,5
8	40	0,473	0,032	25,273	3,11	1,00	0,90	10,4	8,1	7,4
9	60	0,638	0,032	43,734	3,09	1,00	0,97	10,1	8,1	7,4

TABELLA 3.

RIFLESSI PRINCIPALI (Å) DEGLI SPETTRI AI RAGGI X ESEGUITI A 25°C
SUI SOLIDI PREPARATI A 25°C ED ESSICCATI A DIVERSE UMIDITÀ RELATIVE.

Prova n.	Condizioni di essiccamento			
	100%	75%	CaCl ₂	P ₂ O ₅
1	10,6	7,9	7,4	5,5
2	10,6	7,9	7,4	5,5
3	8,0	8,0	7,9	7,8
	10,6	7,9		5,5
4	8,0	8,0		7,8
	10,6	7,9		5,5
5	8,0	8,0		7,8
	10,6			5,5
6	8,0	8,0	7,8	7,8
7	7,95	7,95	7,8	7,8
8	7,9	7,9	7,8	7,8
9	7,9	7,9	7,8	7,8

TABELLA 4.

RIFLESSI PRINCIPALI (Å) DEGLI SPETTRI AI RAGGI X ESEGUITI A 65°C
SUI SOLIDI PREPARATI A 65°C ED ESSICCATI A DIVERSE UMIDITÀ RELATIVE.

Prova n.	Condizioni di essiccamento			
	100%	75%	CaCl ₂	P ₂ O ₅
1	2,8	2,8	2,8	2,8
2	2,8	2,8	2,8	2,8
3	8,0	8,0	7,8	7,8 ; 7,2
	2,8	7,8	2,8	2,8
4	8,0	8,0	7,9	7,8 ; 7,2
	2,8	2,8	2,8	2,8
5	8,0	8,0	7,8	7,8 ; 7,2
	8,0	8,0	7,85	7,85 ; 7,2
6	8,0	7,9	7,85	7,85 ; 7,15
7	7,95	7,9	7,85	7,85 ; 7,15
8	7,9	7,9	7,8	7,8 ; 7,15
9	7,9	7,9	7,8	7,8 ; 7,15

riflessi separati; tuttavia la presenza del $C_2A \cdot 13 H_2O$ ($d = 7,9 \text{ \AA}$) accanto al $C_4A \cdot xCO_2 \cdot 12 H_2O$ ($x = 0,5-0,25$) con $d = 8,2 \text{ \AA}$ può essere accertata esaminando i riflessi di ordine superiore al 1° in quanto questi appaiono più distanziati sul diagramma.

Si deve ritenere che durante le varie manipolazioni, i preparati di DOSCH e ZUR STRASSEN siano stati inavvertitamente contaminati con la CO_2 e quindi il riflesso a $8,2 \text{ \AA}$ attribuito da questi Autori al $C_4A \cdot 13 H_2O$ fosse in realtà costituito da due riflessi sovrapposti; quello a $8,2 \text{ \AA}$ molto intenso e quello a $7,9 \text{ \AA}$ del solido ternario. Per essiccamento in ambiente con umidità relativa del 22% il composto quaternario non è stabile: il riflesso a $8,2 \text{ \AA}$ scompare mentre rimane invariato quello a $7,9 \text{ \AA}$ ed è per questo motivo che gli Autori suddetti assumono l'esistenza di un nuovo composto ternario più disidratato ($C_4A \cdot 12 H_2O$) con $d = 7,9 \text{ \AA}$.

Per l'altro estremo della soluzione solida, il $C_2A \cdot CaCl_2 \cdot 10 H_2O$, che si forma quando la concentrazione finale di $CaCl_2$ nella soluzione di contatto è superiore a 24 g/l , si osserva, per essiccamento su P_2O_5 , una diminuzione del riflesso da $7,9 \text{ \AA}$ a $7,8 \text{ \AA}$, mentre il numero di molecole di H_2O passa da 10 a 8.

Diminuendo la concentrazione del sale nella soluzione da 24 g/l fino a circa $0,15 \text{ g/l}$, il solido in equilibrio con il liquido appare formato da una sola fase quaternaria il cui rapporto molare $CaCl_2/Al_2O_3$ diminuisce da 1 a 0,48, mentre il riflesso principale passa da $7,9 \text{ \AA}$ a $8,0 \text{ \AA}$ ed il numero di molecole di H_2O da 10 a 11. Questi campioni, indipendentemente dal rapporto molare $CaCl_2/Al_2O_3$, condizionati su $CaCl_2$ o P_2O_5 posseggono 7 molecole di H_2O ed un $d = 7,8 \text{ \AA}$.

Quando la concentrazione finale del cloruro nella soluzione scende al di sotto di $0,15 \text{ g/l}$, il rapporto molare $CaCl_2/Al_2O_3$ del corpo di fondo passa da 0,41 a 0,10, ma oltre al riflesso con $d = 8,0 \text{ \AA}$ ne appare un altro a $10,6 \text{ \AA}$ attribuito al $C_4A \cdot 19 H_2O$. In azoto con umidità relativa del 75% il riflesso della soluzione solida rimane invariato e quello della fase ternaria diminuisce da $10,6 \text{ \AA}$ a $7,9 \text{ \AA}$ ($C_4A \cdot 13 H_2O$). Su $CaCl_2$ la soluzione è caratterizzata da un riflesso a $7,8 \text{ \AA}$ e l'alluminato tetracalcico passa nella forma con 11 molecole di H_2O e con $d = 7,4 \text{ \AA}$. Su P_2O_5 la distanza reticolare della fase quaternaria rimane invariata e quella del composto ternario passa a $5,5 \text{ \AA}$.

In tutti i campioni umidi, ad eccezione del $C_2A \cdot CaCl_2 \cdot 12 H_2O$ e del $C_4A \cdot 19 H_2O$, è presente un riflesso debole non identificato a $9,5 \text{ \AA}$ che scompare in ambiente con umidità relativa del 75%.

I risultati delle prove a $25^\circ C$ sui corpi di fondo umidi confermano, in generale, quelli ottenuti da ROBERTS (10) che ha preparato le fasi idrate per aggiunte di cloruro di calcio alle sospensioni di $C_4A \cdot 19 H_2O$. Il valore del riflesso principale dell'allumino-cloruro di calcio idrato qui riportato ($7,9 \text{ \AA}$), è, però leggermente superiore a quello trovato da ROBERTS ($7,8 \text{ \AA}$), mentre coincide con quello riportato da altri AUTORI (1) (11) che hanno eseguito l'analisi ai raggi X senza esclusione della

CO₂ atmosferica; tuttavia si è accertato che, per esposizione del C₂A · CaCl₂ · 10 H₂O all'aria per due giorni, non si verifica alcuna variazione nella posizione dei riflessi.

La discordanza tra i risultati qui ottenuti e quelli pubblicati da TURIZZANI e SCITPA (²) dipende evidentemente dalla contaminazione con la CO₂ subito dai preparati di questi Autori durante l'analisi ai raggi X che è stata eseguita all'aria. Nelle prove condotte dagli Autori citati il C₂A · 19 H₂O si convertiva durante l'esecuzione dello spettro ai raggi X in C₂A · xCO₂ · 12 H₂O (x = 0,5—0,25) il cui riflesso principale (d = 8,2 Å) si sovrapponeva a quello della soluzione solida (d = 8,0 Å) rendendo così impossibile l'identificazione di due fasi distinte nei solidi con rapporto molare CaCl₂/Al₂O₃ minore di 0,5. Tuttavia, in preparati con rapporto di 0,11 gli Autori hanno individuato il C₂A · 8 H₂O, un composto quaternario (d = 8,05 Å) ed almeno un'altra fase solida non identificata. Probabilmente il riflesso attribuito al C₂A · 8 H₂O apparteneva in realtà al C₂A · 19 H₂O, non ancora noto a quel tempo, che differisce dal C₂A · 8 H₂O solo per alcuni riflessi secondari.

Alla temperatura di 65°C ed in assenza di CaCl₂, dalla soluzione soprassatura di alluminato di calcio precipita il C₂A · 6 H₂O (d = 2,82 Å). Quando è presente il cloruro di calcio, se la concentrazione finale del sale non supera 0,25 g/l, coesistono in equilibrio con la fase liquida il C₂A · 6 H₂O ed un solido quaternario con d = 8,0 Å. All'aumentare della concentrazione del cloruro scompare il riflesso dell'alluminato cubico e rimane quello con d = 8,0 Å della fase quaternaria.

L'altro termine della soluzione solida, il C₂A · CaCl₂ · 10 H₂O (d = 7,9 Å) è stabile a 65°C se la concentrazione di CaCl₂ nella soluzione di contatto è di 45,73 g/l. Dal confronto di questo valore con quello necessario alla formazione dell'allumino-cloruro di calcio idrato a 25°C, si deduce che, analogamente a quanto si verifica per il ferro-cloruro di calcio idrato (¹³), l'innalzamento della temperatura comporta un aumento della concentrazione del cloruro nella soluzione acquosa in equilibrio con il C₂A · CaCl₂ · 10 H₂O.

Diminuendo la concentrazione del sale al di sotto di 45,73 g/l, il rapporto molare CaCl₂/Al₂O₃ tende verso il valore di 0,5, mentre il riflesso principale si sposta da 7,9 Å a 8,0 Å.

Nella disidratazione, eseguita anch'essa alla temperatura di 65°C, mentre il C₂A · 6 H₂O non subisce alcuna modificazione, i solidi quaternari perdono acqua ed i riflessi principali si spostano verso valori inferiori.

Il solido che allo stato umido ha un riflesso principale a 8,0 Å mostra, per essiccazione su CaCl₂, una distanza reticolare di 7,8 Å mentre il numero di molecole di H₂O passa da 11 a 8; l'allumino-cloruro idrato, con d = 7,9 Å, allo stato umido, presenta su CaCl₂ il riflesso principale a d = 7,8 Å ed il numero di molecole di acqua passa da 10 a 8. Per disidratazione su P₂O₅ il solido quaternario, per qualunque rapporto molare CaCl₂/Al₂O₃, possiede 7,5 molecole di H₂O e presenta due riflessi; uno a 7,15 Å ed un'altro a 7,8 Å. Questo riflesso non scompare neppure se il campione è sottoposto ad un flusso di azoto, disidratato su P₂O₅, per un'intera settimana.

CONCLUSIONI.

Alla temperatura di 25°C l'aggiunta di cloruro di calcio ad una soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e soprassatura in alluminato di calcio provoca la formazione di una sola fase solida quaternaria se il rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del solido è compreso tra 1 e 0,5 con d variabile tra 7,9 Å e 8,0 Å. Il primo di questi riflessi corrisponde all'alluminio-cloruro di calcio idrato che è presente come corpo di fondo se la concentrazione del CaCl_2 nella soluzione acquosa è superiore a 24 g/l.

Nei preparati con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 0,5, ottenibile se la concentrazione del cloruro nella soluzione acquosa è inferiore 0,15 g/l, sono presenti due fasi solide: un composto quaternario con $d = 8,0$ Å ed il $\text{C}_4\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6$ Å). La soluzione solida limitata avviene, in accordo con ROBERTS⁽¹⁰⁾, probabilmente tra il $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9$ Å) ed il $\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9$ Å).

Nei campioni con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del solido eguale a zero il corpo di fondo è costituito dal $\text{C}_4\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 10,6$ Å) che in azoto con umidità relativa dell'81% si trasforma in $\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,9$ Å) e su CaCl_2 in $\text{C}_4\text{A} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,4$ Å). Durante la disidratazione non appare invece alcuna fase ternaria con $d = 8,2$ Å e quindi, in accordo con SELIGMAN e GREENING⁽⁷⁾ e ROBERTS⁽¹⁰⁾, si deve ritenere che a questo riflesso corrisponde solamente la fase quaternaria $\text{C}_4\text{A} \cdot x\text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,5 - 0,25$).

Anche alla temperatura di 65°C la soluzione solida è limitata ai solidi con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 1 e 0,5. La stabilità dell'alluminio-cloruro di calcio idrato a 65°C richiede una maggiore concentrazione di cloruro (43,7 g/l) nella soluzione acquosa di contatto. Nei solidi con rapporto molare $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 0,5 sono presenti l'alluminato in forma cubica $\text{C}_2\text{A} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ed una fase quaternaria con $d = 8,0$ Å.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) N. N. SERB-SERBINA, N. N. SAVVINA e V. S. ZHURINA. Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R., 111, 659 (1956).
- (²) R. TURRIZIANI e G. SCHIFFA. Ric. Sci., 25, 3192 (1955).
- (³) F. E. BUTTLER, L. S. DENT GLASSER e H. F. W. TAYLOR. J. Amer. Ceram. Soc., 42, 121 (1959).
- (⁴) F. E. JONES. Chemistry of Cement, Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington 1960, p. 293. National Bureau of Standards Monograph 43. V. S. Department of Commerce.
- (⁵) F. E. JONES e M. H. ROBERTS. «The System CaO — Al₂O₃ — H₂O at 25°C». DSIR Building Research Station Note E 265. HMSO, Londra.
- (⁶) E. ARUDA. Acta crist., 13 1918 (1960); 14, 1213 (1961).
- (⁷) P. SELIGMAN e N. R. GREENING. J. P. C. A. Res. Dev. Labs., 4, 2 (1962).
- (⁸) P. SELIGMAN e N. R. GREENING. Highway Research Record, 62, 89 (1964).
- (⁹) H. F. W. TAYLOR. «The Chemistry of Cements», London and New York, 1964, p. 277. Academic Press.
- (¹⁰) M. H. ROBERTS. Comunicazione privata del lavoro «Calcium aluminate hydrates and related basic salt solid solution» presentato al 5° Simposio Internazionale sulla Chimica del Cemento, Tokyo.
- (¹¹) F. E. JONES e M. H. ROBERTS. Building Research Current Papers, Research Series 1 (1962).
- (¹²) W. DOSCH e H. ZUR STRASSEN. Zement - Kalk - Gyps, 18, 233 (1965).
- (¹³) R. TURRIZIANI e M. COLLEFARDI. «L'idratazione del solfoalluminato tetracalcico» (in corso di pubblicazione su «L'Ind. Ital. Cemento»).
- (¹⁴) F. TAMAS. Epitoanyag, 12, 463 (1965).
- (¹⁵) R. TURRIZIANI e V. MARCIA e P. VIRDIS. Annali di Chimica, 56, 1181 (1966).