

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX  
1923

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

**Chimica.** — *L'influenza di alcuni fondenti sulle trasformazioni del quarzo* (1). Nota del Corrisp. N. PARRAVANO e di C. ROSSELLI DEL TURCO.

Le ricerche eseguite negli ultimi anni (2) hanno chiarito la natura delle trasformazioni che durante la cottura si verificano negli alti refrattari di silice: esse consistono sostanzialmente nella conversione del quarzo nelle varietà a maggiore volume, tridimite e cristobalite.

Da diverse parti sono state perciò intraprese esperienze per accertare le condizioni che agevolano le trasformazioni del quarzo, e tra i vari fattori è stata messa in evidenza l'azione che esercitano la natura e la quantità di materiali non silicei che l'accompagnano.

Il quarzo cessa di essere stabile al di sopra di 870° (3), ma resistenze passive enormi si oppongono alla sua trasformazione e la ritardano talmente che è possibile scaldarlo per breve tempo anche a 1600° senza che subisca variazioni. Per provocare la trasformazione bisogna fare intervenire dei solventi speciali, come ad es. il tungstato, il molibdato, il fosfato, il carbonato, il borato, il silicato di sodio (4).

Gli autori che avevano provato l'azione di queste sostanze avevano però adoperato quantità relativamente grandi dei vari fondenti per provocare la conversione di piccole quantità di quarzo. Forse spetta a Le Chatelier (5) il merito di avere messo chiaramente in evidenza l'azione che su dette trasformazioni possono esercitare quantità piccole di sostanze diverse. Questi ha studiato anche la diminuzione di densità che si verifica nella sabbia di Fontainebleau per l'aggiunta del 3 % di una serie di sostanze, trovando che le aggiunte più attive sono quelle di silicato sodico, di vetro e di carbonato di litio.

Più tardi Rebuffat (6), dall'esame di una quarzite di Lagonegro che si era dimostrata atta a fornire refrattari a volume stabile, ha dedotto che questa preziosa proprietà è dovuta alla presenza di 0,31 % di  $P_2O_5$  nel mi-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma, in parte con mezzi del Comitato nazionale scientifico-tecnico.

(2) Vedi N. Parravano, *Annali di ch. appl.*, 10, pag. 150 (1918).

(3) Fenner, *Zeit. anorg. ch.*, 85, 133 (1914).

(4) Doelter, *Handbuch der Mineralchemie*, Bd. II, Erste Hälfte, 192 (1914).

(5) *Bulletin Soc. ind. minérale* [5], 12, 49 (1917).

(6) *Giornale di chim. ind. ed applicata*, 2, 437 (1920); *Trans. Cer. Soc.*, 21, 67 (1921).

nerale, d'accordo col fatto, ricordato già da Rose<sup>(1)</sup>, che i fosfati alcalini favoriscono la trasformazione del quarzo in tridimite.

Fra quelli che negli ultimi tempi si sono occupati dell'argomento ricorderemo A. Scott<sup>(2)</sup> e Houldswort e Cobb<sup>(3)</sup>. Il primo ha studiato l'azione di una serie di ossidi in proporzione variabile dal 2,5 al 3 % sopra un materiale siliceo il più puro possibile (99,46 %  $\text{SiO}_2$ ) ed ha trovato che l'ossido più attivo è quello di ferro, da solo e, meglio ancora, mescolato agli ossidi di calcio e di alluminio. I secondi, con esperienze molto interessanti sulla espansione termica reversibile di una numerosa serie di prodotti silicei, hanno messo in evidenza l'azione acceleratrice che la soda esercita sulla trasformazione della silice amorfa in cristobalite e la calce sulla conversione del quarzo pure in cristobalite.

Da parecchio tempo noi siamo venuti eseguendo ricerche su quarzite italiane con lo scopo di stabilire quali sostanze, aggiunte in quantità minime come fondenti, possono nei singoli casi provocare nel modo migliore le trasformazioni del quarzo al fine di ottenere buoni refrattari. Ciascuna varietà di minerale è infatti impura per impurezze diverse, ed ognuna di esse deve pertanto presentare caratteristiche proprie di trasformazione in tridimite e cristobalite.

In quel che segue riferiamo i risultati ottenuti con una quarzite di Grignasco che ha in media la composizione seguente:

$\text{SiO}_2$  96,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,06,  $\text{CaO}$  0,80,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tracce, perdita al fuoco 0,70.

\* \* \*

Le prove le abbiamo fatte aggiungendo le sostanze, di cui si è sperimentata l'azione, all'impasto di quarzite e calce quale viene correntemente adoperato per la fabbricazione dei refrattari, e cercando di provocarne la ripartizione nella maniera più uniforme possibile. Oltre la calce nel tenore abituale (1,5 %), abbiamo aggiunto alla quarzite gli ossidi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{WO}_3$ , e ciascuno nelle proporzioni di 0,5, 1, 1,5 %.

Abbiamo così preparato una numerosa serie di campioni (circa 300) che sono stati sottoposti a cottura in un forno intermittente a combustibile solido. Tale cottura (I) ha avuto complessivamente la durata di 12 giorni, e la massima temperatura raggiunta ha fatto piegare il cono n. 15 (1430°).

Successivamente alcuni mattoni di ciascuno dei tipi sopra indicati sono stati sottoposti ad una nuova cottura (II) che ha avuto una durata complessiva di 15 giorni, e durante la quale si è abbattuto il cono n. 18 (1490°).

Fra i prodotti ottenuti, quelli con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si distinguono per una particolare compattezza alla quale corrisponde una resistenza alla compressione,

(1) *Berichte d. d. ch. Ges.*, 2, 388 (1869).

(2) *Trans. Cer. Coc.*, 18, 481 (1919).

(3) *Trans. Cer. Soc.*, 21, 227 (1921).

a temperatura ordinaria, superiore di circa il 30 % a quella dei refrattari senza aggiunte di sorta. Prove di refrattarietà da noi eseguite hanno confermato che il punto di fusione dei refrattari normali (1770°) non viene sensibilmente alterato da tenori di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sino a 3 %.

Sui campioni preparati sono state eseguite misure di densità e osservazioni microscopiche per stabilire la natura e l'entità delle trasformazioni verificatesi nel quarzo.

*Densità* <sup>(1)</sup>. — Campioni che hanno subito la sola cottura I:

Prodotti normali	con 1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	con 1,5 $\text{P}_2\text{O}_5$	con 1,5 $\text{CaO}$	con 0,5 $\text{B}_2\text{O}_3$	con 1,0 $\text{B}_2\text{O}_3$	con 1,5 $\text{B}_2\text{O}_3$
2,50	2,48	2,51	2,51	2,43	2,40	2,42

Campioni che hanno subito le due cotture I e II:

2,31	2,32	2,31	2,32	—	—	2,32
------	------	------	------	---	---	------

La prima serie di risultati prova che l'anidride borica esercita una energica azione acceleratrice sulle trasformazioni del quarzo, superiore di molto a quella che si attribuisce all'ossido ferrico.

Nelle nostre esperienze i refrattari con  $\text{P}_2\text{O}_5$  non si differenziano da quelli normali. Conviene però notare che noi abbiamo adoperato l'anidride sotto forma di fosfato di calcio, mentre Rebuffat si è servito di un vetro alcalino con il 16 % di  $\text{P}_2\text{O}_5$ , aggiunto nella proporzione notevole del 3%. È evidente la differenza di composizione e di proprietà del fondente che si è originato nei due casi, e non può meravigliare perciò la diversità dei risultati.

La seconda serie di valori conferma quanto notevole sia l'influenza che sulla conversione del quarzo esercitano la temperatura e la durata di cottura. In tutti i campioni, compresi i normali, la trasformazione è quasi completa per la temperatura più alta e la durata maggiore (doppia) di cottura.

*Esame microscopico.* Campioni che hanno subito la sola cottura I. — Nei prodotti normali appare predominante la struttura micro- e cripto-cristallina caratteristica del minerale di partenza (fig. 1). Elementi quarzatici di diversa grandezza sono collegati fra loro da una massa cementante costituita da cristobalite pochissimo birifrangente, in cui solo molto di rado si osserva qualche minuto cristallo di tridimite.

La trasformazione in silice a debole densità è avvenuta perciò solo nella parte più fine del materiale, perchè su questa la calce dell'impasto ha potuto maggiormente esercitare la sua azione.

<sup>(1)</sup> La densità è stata determinata col picnometro sui campioni finemente triturati, usando il benzolo come liquido di immersione.

È interessante pure notare che i piccolissimi cristalli di tridimite si trovano di preferenza dove è visibile qualche granulo di ossido di ferro de-

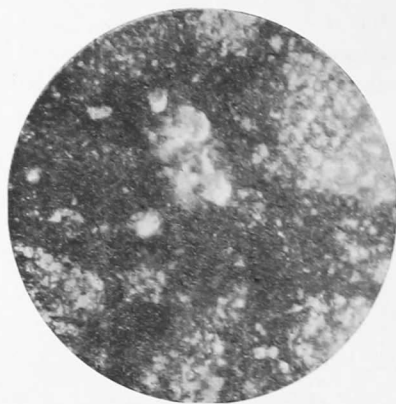


FIG. 1.  $\times 170$



FIG. 2.  $\times 170$

rivante soprattutto dalle parti metalliche delle molazze durante la tritura-  
zione della quarzite.

I campioni con  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ,  $WO_3$  non mostrano differenze sostanziali dai  
normali. I prodotti con  $Fe_2O_3$  differiscono invece dai normali inquantochè,



FIG. 3.  $\times 170$



FIG. 4.  $\times 170$

nella massa di cristobalite che cementa gli elementi di quarzite inalterata  
molto più frequentemente si riscontrano cristalli minuti di tridimite. Specie  
nei campioni con 1 e 1,5 %  $Fe_2O_3$  tali cristalli vengono spesso a costituire  
un intreccio sottile che si può osservare con ingrandimenti forti.

Particolare interesse offrono i campioni con  $B_2O_3$ . Accanto alla quarzite inalterata (fig. 2) si osservano grossi cristalli di tridimite immersi nella massa di cristobalite, i quali assumono di frequente la forma caratteristica di geminati a ferro di lancia.

Nei Dinas che hanno subito l'azione prolungata di alte temperature, la tridimite si presenta pure sotto questa forma, sebbene i cristalli assumano in tal caso uno sviluppo maggiore. La fig. 3 rappresenta la struttura di un mattone nazionale rimasto quattro mesi nella testata del gas di un Martin. Tutta la quarzite è qui trasformata nelle varietà di silice a debole densità, e tipici geminati di tridimite molto bene sviluppati si osservano con grande frequenza.

Nel caso dei campioni da noi preparati con aggiunta di acido borico, la formazione di grossi cristalli di tridimite è dovuta evidentemente all'azione



FIG. 5.  $\times 170$

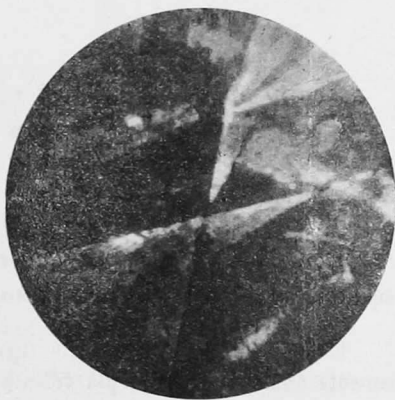


FIG. 6.  $\times 170$

di questo: e ciò risulta, oltre che dal confronto con i prodotti normali trattati in tutto allo stesso modo, anche dal fatto che la presenza di quarzite inalterata accanto ai grossi cristalli di tridimite esclude che questi siano dovuti solo all'azione della temperatura elevata.

*Campioni che hanno subito le cotture I e II.* — Nei prodotti normali la quarzite si è completamente trasformata. Gli elementi più grandi si sono trasformati in cristobalite e si trovano immersi in una massa cementante costituita di cristobalite e di numerosi cristalli di tridimite di varia grandezza (fig. 4).

I campioni con  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ,  $WO_3$  non si differenziano sostanzialmente dai normali. Ne differiscono invece i prodotti con  $Fe_2O_3$  e  $B_2O_3$  perchè presentano più abbondanti formazioni di tridimite, che sono particolarmente sviluppate nei campioni con  $B_2O_3$  (le figg. 5 e 6 si riferiscono ai campioni con 1 %  $B_2O_3$ ).

L'esame microscopico conferma pertanto quanto si era già dedotto dalle determinazioni di densità, e cioè che fra gli ossidi esaminati, nelle condizioni sperimentali in cui si è operato — e fra esse ci sembra particolarmente interessante l'assenza di alcali — l'anidride borica si distingue per possedere un'azione acceleratrice notevolissima sulle trasformazioni del quarzo, anche se è presente solo nella debole proporzione del 0,5%. La sua attività catalizzatrice è tanto energica che in pratica essa deve essere opportunamente attenuata per servirsene con vantaggio.

Anche l'ossido ferrico possiede una notevole azione catalizzatrice, forse per la formazione di silico-ferriti che, assieme coi silico-alluminati che si originano per l'allumina sempre presente, dànno miscele fusibili a temperature non troppo elevate. In questo caso però la densità non mette bene in evidenza il fenomeno, come invece fa l'osservazione microscopica.

#### NOTE PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sopra una notevole espressione assoluta del fenomeno dell'aberrazione totale.* Nota di VITTORIO NOBILE, presentata dal Socio R. MARCOLONGO (1).

È facile ottenere per l'altro tipo di aberrazione una espressione perfettamente analoga a quella già trovata in una Nota precedente (2).

**ABERRAZIONE DI POSIZIONE.** — All'osservatore che occupa la posizione O al tempo  $t$  giunge in questo istante la perturbazione luminosa prodottasi in un tempo anteriore, quando la stella occupava la posizione S: al tempo  $t$  della osservazione la stella trovasi in un'altra posizione  $S_1$  e il vettore che deve sommarsi a quello unitario diretto secondo OS per ottenere quello unitario secondo  $OS_1$ , rappresenta la correzione corrispondente a questo secondo tipo di aberrazione. L'espressione analitica di tale correzione si trova in modo analogo a quello relativo al caso precedente.

Detti  $\rho$  e  $\rho_1$  i moduli dei vettori  $S-O$  e  $S_1-O$ ,  $\mathbf{s}$  ed  $\mathbf{u}$  due vettori unitari paralleli ai precedenti e  $\mathbf{v}_t$  il vettore della velocità di S rispetto all'etere fisso, avremo

$$S-O = \rho \mathbf{s}, \quad S_1-O = \rho_1 \mathbf{u}, \quad S_1-S = \mathbf{v}_t \Delta t = \rho \frac{\mathbf{v}_t}{(V)},$$

(1) Pervenuta all'Accademia il 26 settembre 1922.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXXI, 2° sem., 1922, pag. 543.