

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

- Müntz, Comptes Rendus, 1891.
Müntz et Marcano, Annales de Chimie et de Physique, 1887.
Warington, *Reports of experiments made in the Rothamsted laboratory*. Londres.
Winogradsky, Annales de l'Institut Pasteur, 1890, 1891; e Comptes Rendus, 1891.
Dehéraïn et Maquenne, *Reduction des nitrates*. Comptes Rendus., 1882.
Gayon et Dupetit, *Reduction des nitrates*. Comptes Rendus, 1882.
Wollny, Hufelmann Arch. f. Hygiene, 4 Bd., 1 Heft, München und Leipzig, 1886.
Burri e Stutzer, Journal Landwirtschaft, 1894.
" " Central Blatt, 1885.
Breal Contrand Tecnick, 1892.
Heraeus Greithsit für Hygiene B. 1.
Frenchlender Centralblatt V. 12.
Giltay e Aberson Archivii Olandesi, T. XXV.
Celli e Marino Zucco, Gazzetta Chimica.
T. Leone, Gazzetta Chimica.
Ellen H. Richards. e George William Rolfe, Technology Quarterly, V. IX, 1896.

Chimica. — *Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani*. Nota di L. BUCCA e G. ODDO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il tentativo fatto da Le Chatelier ⁽¹⁾ di applicare il microscopio allo studio dei cementi idraulici, benchè sia ben lungi dal chiarirci in modo ben netto la ragione chimica e fisica della loro presa e darci dei criteri di classificazione per la loro bontà, ha però aperto un nuovo campo di ricerche, dal molteplice contributo delle quali, accompagnato dagli esperimenti sintetici, si potrà col tempo far molta luce in questa parte ancora molto oscura della chimica industriale.

Siccome ogni nuovo contributo, per quanto piccolo, può giovare ad affrettare la risoluzione dell'arduo problema, così abbiamo creduto utile pubblicare i risultati delle ricerche microscopiche su alcuni cementi italiani delle fabbriche più importanti, sui quali sono state anche eseguite delle ricerche chimiche da uno di noi e Manzella ⁽²⁾.

Chiameremo questi cementi naturali, perchè ottenuti direttamente dalla cottura di marne più o meno ricche d'argilla. Ci limiteremo per ora a intrattenerci dei cementi a lenta presa. Il materiale di partenza, ossia le marne, al microscopio ci presentano la struttura delle rocce detritiche, con frammenti di calcare, raramente quarzo e con una pasta molto oscura, formata

⁽¹⁾ Le Chatelier, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Ann. d. Mines. 1887. p. 345.

⁽²⁾ Oddo e Manzella, *Ricerche su alcuni cementi italiani ed esteri*. Rend. d. Accademia Lincei, vol. IV, 2° sem., p. 19. — *Ricerche sui fenomeni che avvengono durante la presa dei cementi*. Ibidem, vol. IV, 2° sem., p. 38.

principalmente da elementi argillosi. Frequenti sono i resti fossili, principalmente foraminiferi.

Incominciammo a studiare il materiale cotto ancora massiccio, come viene estratto dal forno. Esso presenta l'aspetto di una roccia basaltica, raramente con apprezzabili elementi, più frequentemente vitreo, scoriaceo, color verde oscuro.

Cemento dello Stabilimento Filippo Savelli.

Un preparato di questo cemento osservato alla lente rassomiglia ad una arenaria, ossia ci presenta dei granuli incolori rilegati da una pasta grigiastra o giallastra. Nella massa del preparato sono poi distribuiti irregolarmente dei granuli oscuri, o completamente opachi, residui della roccia non cotta. Al microscopio vediamo risolversi la pasta della suddetta arenaria in un aggregato granulare, i cui singoli granelli, per lo più arrotondati, presentano un rilievo molto marcato e però una refrazione più forte dei granuli della nostra arenaria; qualche volta lasciano distinguere un contorno regolare in forma di quadrati o di rettangoli, con un accenno di sfaldatura secondo il lato più piccolo: alla luce polarizzata presentano doppia refrazione abbastanza forte, ed una estinzione parallela ai lati. Bisogna riferirli, con molta probabilità al sistema trimetrico. L'insieme di questi cristallini a contorno marcato, non che una minutissima granulazione microfelsitica che s'interpone tra di essi, con debole ingrandimento nel loro insieme si presenta come una massa grigiastra omogenea.

I granuli della nostra arenaria ci si presentano a contorno irregolare, e attraversati da linee di frattura irregolari e disordinate. Alla luce polarizzata ci si presentano o perfettamente isotropi, o con una leggera interferenza, che per la sua irregolarità si farebbe attribuire a fenomeni meccanici di pressione; ma che a fortissimo ingrandimento si svela come dovuta a inclusioni sottilissime, o ad una interna devettrificazione della sostanza dei granuli della nostra arenaria.

La parte giallastra della massa, di cui fu fatto parola sopra, a luce polarizzata interferisce, ma irregolarmente. Un maggiore ingrandimento ci spiega come essa sia costituita da una sostanza scoriacea, giallastra, omogenea, che non influisce sensibilmente sulla luce polarizzata; ma che racchiude alcuni di quei cristallini ortorombici di cui ora abbiamo parlato.

Volendo fare un confronto col cemento studiato da Le Chetelier, ⁽¹⁾, i granuli della nostra arenaria corrisponderebbero ai suoi cristalli incolori pseudo-cubici e da lui riferiti ad un silicato tricalcico. I cristallini ortorombici della massa costituirebbero il riempimento a forte doppia refrazione, da lui ritenuto come il fondente dei cristalli pseudo-cubici; e in parte anche ai cristalli piccolissimi (indicati con *b*).

⁽¹⁾ Op. cit. pag. 413.

Facendo agire l'acqua per 24 ore su questa preparazione, vediamo formarsi attorno al margine di essa una grande quantità di cristallini incolori, trasparentissimi, ora lamellari e in forma rombica; o più spessi, e allora facentisi riconoscere per cristallini prismatici monoclini: interferiscono vivacemente a luce polarizzata. Questi cristallini vengono accompagnati anche da una sostanza gelatinosa, che potrebbe essere silice gelatinosa, ma più probabilmente un silicato complesso.

Seguitando a fare agire l'acqua sulla preparazione per parecchi giorni, l'attacco avviene su tutta la parte chiara del preparato, dando origine a quei cristallini e a nuova formazione di gelatina.

Se sottoponiamo poi all'esame microscopico un preparato fatto con un cemento dopo la presa e l'esposizione sott'acqua per parecchi giorni, notiamo una massa più o meno grigiastra, che a piccolo spessore diventa già opaca; e molti granuli interclusi. Questi granuli difficilmente sono limpidi, per lo più si fanno riferire a quelle parti giallastre del cemento non attaccate dall'acqua. Sorprende però come la grandezza di questi granuli sia maggiore di quelli del cemento soltanto cotto, non solo, ma superiore a quanto lo comporterebbe l'operazione della crivellazione, che non permette la presenza di granuli tanto grandi. Ora studiando attentamente questi granuli grossetti, si vede che non sono omogenei, ma fatti dall'accumulo di un gran numero di granuli più piccoli. Allora il fenomeno non sorprende più, perchè abbiamo da fare con formazioni posteriori all'impasto: dei granuli intatti di cemento, liberi di muoversi in mezzo all'impasto ancora liquido, hanno avuto l'agio di avvicinarsi e di accollarsi gli uni agli altri per formare delle vere colonie.

Il resto della massa che rilega questi granelli è di una sostanza ricca di granulazioni microfelsitiche, che a luce polarizzata si risolve in parte non attiva e in parte attiva. Quest'ultima è formata da un aggregato più o meno scaglioso, o granulare più difficilmente cristallino. In certi punti si scorgono delle laminette perfettamente esagonali di idrato calcico.

Società anonima Casal Monferrato.

Al microscopio un preparato di questo cemento si presenta completamente granulare. I granuli sono a contorno irregolare, e a dimensioni variabili. Generalmente non agiscono sulla luce polarizzata, o presentano quella debolissima interferenza, che come fu sopradescritto, deve attribuirsi a inclusioni o a devetrificazioni. Si nota altresì che i granuli più grossi tendono a frantumarsi per fornirci granuli più piccoli; e i più piccoli sono disposti tra di loro in tale modo da lasciare intravedere che debbono essere provenuti dalla rottura di più grossi pezzi. L'impressione generale è che tutti i granuli si siano formati dalla disgregazione per ritirata di una sola massa omogenea e possiamo anche dire di una specie di vetro.

In questo fondo noi troviamo i soliti granuli oscuri, le macchie giallastre di cui avemmo precedentemente occasione di parlare e finalmente delle parti cristalline, che solo a luce polarizzata vengono notate. Sono a sezione quadrata o rettangolare, e con le proprietà dei cennati cristallini ortorombici, isolati o più spesso raggruppati in parecchi e allora regolarmente orientati a costituire degli elementi di maggiore mole: altre volte invece in aggregati polisintetici a mosaico.

Volendo fare un confronto colla descrizione del cemento di Le Chatelier, dovremmo riferire la massima parte del nostro cemento ai cristalli pseudo-cubici, mentre la sostanza intermedia è in quantità così scarsa da non poterci spiegare l'ipotesi di quel chimico, il quale considera questa sostanza intermedia come il solvente che determina la precipitazione dei cristalli pseudo-cubici.

Coll'acqua questo preparato ci dà le stesse formazioni cristalline e la stessa gelatina come il preparato del cemento precedente.

Passiamo a studiare il cemento già impastato e che è stato sommerso nell'acqua per una settimana. In esso scorgiamo una pasta quasi incolore racchiudente dei granuli incolori per lo più piccolissimi, e altri più grossi, verdastri o giallastri, formati per lo più dall'agglomerazione di altri piccoli. Il paragone con il cemento precedente ci fa comprendere di essere avvenuto qualche cosa di simile. Infatti i granuli più grossi possono considerarsi come le parti non attaccate del cemento cotto: invece la pasta è di formazione secondaria, tanto per la parte omogenea, che per i granelli ch'essa racchiude.

A luce polarizzata questa massa ci mostra pochi punti inattivi completamente; generalmente le parti polarizzanti sono a contorno irregolare.

G. Cerrano e C^o. Monferrato.

Il preparato di questo cemento al microscopio ci si presenta come un fitto aggregato granulare, senza che si noti un qualsiasi cemento che rileghi i vari granuli. Da ciò anche la facoltà di disgregarsi per ridursi in polvere durante la preparazione. I granuli sono per lo più incolori e trasparentissimi; altravolta invece ci si presentano brunicci, come intorbidati da una minutissima polvere, una vera fuligine. Questi ultimi granelli sono associati a costituire delle chiazze più o meno estese corrispondenti alle macchie scoriacee giallastre, che abbiamo osservato negli altri cementi.

A luce polarizzata si scorge che molti di questi granuli interferiscono e molto forte, e laddove è possibile rintracciare un qualche contorno regolare, là notiamo l'estinzione parallela e le proprietà di quei cristallini che altrove abbiamo riferito al trimetrico. I granuli inerti sulla luce polarizzata sono molto scarsi e ci offrono anche quei fenomeni di debole interferenza, attribuiti da noi a inclusioni, o a devetrificazioni.

L'azione dell'acqua su questo preparato ci dà le stesse forme cristalline e la stessa gelatina di cui sopra.

Il preparato del cemento dopo una settimana di presa presenta al solito dei granuli giallastri o verdastri formati dall'accumulo di granuli più piccoli: inoltre della pasta molto simile nel comportamento e nell'aspetto a quella dei cementi precedenti.

Lo studio di questi soli tre cementi non ci permette di ricavare delle leggi d'indole generale riguardo alla struttura dei cementi e alla natura dei singoli elementi. Esso ci mostra infatti che i così detti cristalli pseudo-cubici, ai quali Le Chatelier attacca somma importanza, considerandoli come gli elementi essenziali per la presa dei cementi, non sono invece sempre i dominanti. Ancora meno sostenibile è, per questi cementi studiati, l'ipotesi di Le Chatelier, secondo la quale le parti di cemento attive sulla luce polarizzata abbiano funzionato come solvente per la formazione dei cristalli pseudo-cubici di silicato tricalcico e siano inattivi per la presa. Infatti secondo tale ipotesi il terzo cemento (C. Cerrano e C^o), costituito principalmente da parti attive alla luce polarizzata, non dovrebbe far presa: mentre al contrario è uno dei migliori cementi italiani.

Pur ammettendo che i cementi sintetici, quali sono quelli studiati da Le Chatelier, presentino una struttura più costante, abbiamo visto che nei cementi naturali la struttura è variabilissima; e per essi sarebbe impossibile spiegare la presa con le reazioni immaginate da Le Chatelier, e da lui date in modo troppo assoluto come dimostrate.

Quali sono però le spiegazioni che darebbero queste nostre ricerche? Quali le interpretazioni con questo studio dei cementi italiani? Di ciò ci occuperemo in un prossimo lavoro intrapreso in più larga scala, e con materiale più abbondante.

Per ora abbiamo voluto constatare il fatto che lo studio di Le Chatelier riguarda un tipo di cementi troppo isolato, e che non si può prendere affatto come tipo generale.

Chimica. — *Sopra alcuni prodotti d'addizione del platinitrito potassico* (¹). Nota preliminare di A. MIOLATI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

I composti del platino bivalente del tipo PtX_2 hanno, come tutti sanno, una tendenza marcata ad aggiungere elementi o molecole intere, e dare, a seconda della natura del corpo addizionato composti neutri, o acidi o basici. Così per esempio $PtCl_2$ addiziona in diverse proporzioni, ossido di carbonio,

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.