

FRANCESCO ABBONA\*, DINO AQUILANO\*

MORFOLOGIA CRISTALLINA:  
II - VALIDITÀ E LIMITI NELL'APPLICAZIONE  
DELLA TEORIA DI HARTMAN E PERDOK\*\*

RIASSUNTO. — Le ormai numerose applicazioni della teoria di Hartman e Perdok a cristalli naturali e sintetici, inorganici e organici, consentono di trarre indicazioni sui limiti della validità della teoria stessa. Sono state esaminate le morfologie dedotte dalla struttura secondo questa teoria e si sono confrontate con quelle osservate su cristalli naturali e sintetici; dalla rassegna critica risulta che l'accordo tra previsione teorica ed osservazione sperimentale dipende dalla natura dei legami operanti nel cristallo e dallo stato strutturale della fase in cui si forma il cristallo.

Le possibilità della teoria di Hartman e Perdok non si limitano quindi solo alla definizione della morfologia di equilibrio o di crescita di un cristallo in ambiente puro, ma si estendono anche alla crescita in ambiente contenente impurezze.

Si sottolineano infine i vantaggi che la teoria offre per una valutazione quantitativa, anche se approssimata, delle energie libere specifiche di superficie delle facce di un cristallo.

ABSTRACT. — The number, already fairly large, of the applications of the Hartman and Perdok's theory to natural and synthetic, either inorganic or organic crystals allows indications to be drawn about the limits of validity of the theory. We compared the morphologies derived according to this theory with those observable on the natural and synthetic crystals: the critical review has shown that the agreement between the theoretical and experimental results depends on the nature of the bonds within the crystals and on the structural state of the actual crystal phase.

The potential applications of the Hartman and Perdok's theory, therefore, are not confined to the definition of the equilibrium and of the growth morphology for a crystal in a pure medium, but may be extended to the growth in an impurity containing medium.

Finally, we stress the advantages offered by this theory for a quantitative, even though approximate, evaluation of the specific free energies of the crystal faces.

### 1. Introduzione

L'interesse per i rapporti tra morfologia e struttura nei cristalli è all'origine della Mineralogia come disciplina scientifica. Osservazioni di carattere morfologico portarono Haüy a quella teoria sulla struttura delle sostanze cristalline che, nella versione discontinua-reticolare di Bravais, è ancora oggi il fondamento della Cristallografia. Secondo questa teoria si può definire per ogni specie cristallina un reticolo tale che i suoi piani reticolari sono tanto più importanti come facce e come piani di sfaldatura, quanto maggiore è la loro densità reticolare.

\* Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica dell'Università di Torino. \*\* Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

L'importanza morfologica di questo enunciato passò inosservata fino ai primi anni di questo secolo, quando Friedel, facendone un'applicazione quantitativa su un grande numero di minerali, ne dimostrò la validità come legge generale di osservazione e suggerì la possibilità di ricavare il tipo di reticolo bravaisiano da quelle che si potrebbero ora chiamare le regole di estinzione degli indici delle facce (FRIEDEL, 1907).

La legge di Bravais-Friedel fu ripresa nel 1937 da Donnay e Harker che la modificarono in modo che si potesse tenere conto, nel calcolo delle aree reticolari, dell'azione delle elicogire e degli slittopiani; in questo modo i risultati dell'applicazione apparvero più soddisfacenti (DONNAY e HARKER, 1937).

La scuola tedesca invece, ad opera soprattutto del Niggli (1924), riprendendo un'intuizione di Fedoroff sull'importanza dello sviluppo zonale come indice di una direzione privilegiata di crescita (FEDOROFF, 1892), aveva introdotto il concetto di direzione di « valenza » come quella in cui il legame tra gli atomi è più forte. Lungo questa direzione il cristallo cresce più velocemente, per cui la faccia normale a tale direzione non può essere faccia di crescita, mentre lo saranno le facce parallele. Fattore determinante della morfologia è considerata la densità non della maglia, ma del filare (NIGGLI, 1924).

Accanto a queste ricerche di carattere morfologico-strutturale si sviluppò, a partire dal 1920, un vivissimo interesse per la morfologia da parte degli studiosi della crescita cristallina. I contributi essenzialmente teorici di Gibbs, Curie, Wulff, Kossel, Stranski e Kaischew (v. parte prima) rappresentano un momento decisivo e per le teorie sulla crescita dei cristalli e per la morfologia cristallina; la distinzione tra forma di equilibrio e forma di crescita, i metodi per ricavare la forma di equilibrio, il significato strutturale del carattere F, S, K delle facce sono acquisizioni definitive di questo periodo.

All'incontro dell'indirizzo morfologico-strutturale e di quello energetico con le teorie sulla crescita dei cristalli si pone la recente teoria di Hartman e Perdok (1952), che ha conosciuto largo successo in questi ultimi anni e, nonostante riserve anche recentissime (DOWTY, 1976; HARTMAN, 1977), rimane ancora un punto di riferimento valido e per certi versi insostituibile.

## 2. La teoria di Hartman e Perdok

Dalla primitiva formulazione del 1952, la teoria ha subito una continua evoluzione ad opera degli stessi autori, che ne hanno precisato i fondamenti teorici e le modalità di applicazione (HARTMAN e PERDOK, 1955 a, b, c; 1956 a); Hartman ne ha proposto, in occasioni diverse, redazioni sistematiche (HARTMAN, 1963 a, b; 1969 a; 1972 b; 1973) e ha cercato recentemente di darle un aspetto più rigorosamente quantitativo (HARTMAN, 1975). L'esposizione della teoria che qui verrà fatta tiene conto degli sviluppi e dei contributi apparsi a partire dalla sua formulazione primitiva.

Punto di partenza è l'analisi della struttura cristallina in termini di legami. In una struttura data si individuano catene ininterrotte di legami che si ammettono formati al momento della cristallizzazione del composto. Questa precisazione è fondamentale, e sarà ripresa più avanti. Le catene di legame periodico sono dette PBC (periodic bond chains). I vettori PBC possono collegarsi tra loro, sì che l'intera struttura può essere divisa in un certo numero di strati di spessore  $d_{hkl}$  caratterizzabili per il numero di PBC non paralleli in essi contenuti e tra loro concatenati.

Se la composizione dello strato  $d_{hkl}$  è stechiometrica e se il numero di PBC ivi contenuti è uguale o superiore a due, la faccia  $hkl$  parallela a detto strato viene detta F (flat), in quanto corrisponde a una faccia strutturalmente piana. Se nello

TABELLA I

*Carattere strutturale di alcune facce di metalli cubici in funzione del legame fra primi, secondi e terzi vicini*

*In quinta colonna è riportata la frequenza osservata sperimentalmente*

Reticolo	Forma	Carattere delle forme			Frequenza
		Primi vicini	Primi e secondi vicini	Primi, secondi e terzi vicini	
Cubico F	111	F	F	F	25
	100	F	F	F	25
	110	S	F	F	12
	311	S	S	F	4
	210	K	S	F	2
	531	K	S	F	-
Cubico I	110	F	F	F	6
	100	K	F	F	8
	211	S	K	F	3
	111	K	S	F	-

(Da HONIGMANN, 1958).

strato è contenuta una sola serie di PBC paralleli, la faccia è detta S (stepped), cioè a gradini. Se infine lo strato non può contenere PBC, la faccia è classificata come K (kinked) e va pensata come costituita da un succedersi periodico di cavità. Le facce risultano pertanto distribuite in tre categorie F, S, K, la cui importanza morfologica è nell'ordine  $F > S > K$ .

Alla base della teoria stanno le seguenti ipotesi:

- 1°) solo i legami tra primi vicini sono da prendere in considerazione (HARTMAN e PERDOK, 1955 a);
- 2°) la velocità di crescita di una faccia  $hkl$  è proporzionale all'energia che si libera quando uno strato di crescita  $d_{hkl}$  si fissa sulla faccia. L'importanza morfologica di una faccia è quindi tanto maggiore quanto più piccola è l'energia di fissazione (HARTMAN, 1956 a; 1975).

L'implicanza della prima ipotesi comporta un certo grado di approssimazione nella definizione del carattere delle facce. Nei metalli cubici, ad esempio, la considerazione dei secondi e soprattutto dei terzi vicini modifica in modo sostanziale il carattere di alcune facce (tabella 1). Dall'esame della tabella si rileva tuttavia che con i terzi vicini la significatività dei risultati va persa, in quanto tutte le forme riportate in tabella 1 acquistano carattere F, mentre l'indagine sperimentale, condotta su parecchi metalli, fa risaltare la predominanza di quelle forme che assumono carattere F quando si considerano

TABELLA 2

*Carattere delle forme più importanti di metalli cubici con reticolo F in funzione delle condizioni di cristallizzazione*

*In quarta colonna è dato l'ordine di importanza secondo la legge di Donnay e Harker*

Crescita	Forma	Carattere	D&H
da vapore	111	F	1
	100	F	2
	110	S	3
	113	S	4
da fuso	100	F	2
	110	F	3
	210	F	6
	111	F	1
	113		4

(Da HARTMAN e PERDOK, 1955 b)

2.1 La necessità di definire i legami che si stabiliscono al momento della cristallizzazione comporta la necessità di fissare le unità di crescita e quindi di conoscere la composizione e lo stato strutturale del mezzo di crescita. La scelta risulta delicata per le limitate conoscenze attuali sulla struttura dell'ambiente di genesi. In ogni caso la considerazione dei fattori ambientali porta alla scelta di unità di crescita e quindi di PBC differenti a seconda delle condizioni di crescita presunte.

Nella cristallizzazione da fase vapore a bassa sovrassaturazione dei metalli cubici a facce centrate, gli atomi in fase gassosa non interagiscono a causa della distanza; il legame più forte che si stabilisce tra i primi vicini al momento della cristallizzazione è quello in direzione  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ . Questo PBC, che è l'unico (con i suoi equivalenti), comporta come facce F le facce  $\{111\}$  e  $\{100\}$  (essendo  $\{111\} > \{100\}$ ), e come facce S le facce  $\{110\}$  e  $\{113\}$ . Se la cristallizzazione avviene da fuso, è ragionevole presumere che in prossimità del punto di solidificazione, e a maggior ragione in condizioni di elevato sovraraffreddamento, coppie di atomi siano già precostituite nel fuso stesso e alla stessa distanza che hanno i primi vicini nel cristallo. In queste condizioni il legame che si forma all'atto della

solo i primi o i secondi vicini. Questo risultato costituisce in definitiva una conferma della validità dell'ipotesi fatta.

La seconda ipotesi trova una conferma sperimentale in quei casi in cui si è confrontata l'importanza morfologica delle facce con l'energia di fissazione delle unità di crescita sulle facce stesse: salvo alcune eccezioni, l'ordine di importanza delle facce è in ordine inverso all'energia di fissazione (si veda il caso di baritina, zircone, olivina, rutilo, in tabella 3).

Nell'applicazione rigorosa, la teoria presuppone oltre l'analisi della struttura la conoscenza della composizione dell'ambiente di crescita e del suo stato strutturale; richiede infine anche una valutazione energetica delle catene PBC.

cristallizzazione si svolge nelle direzioni  $[100]$  e  $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ , per cui risultano assumere carattere F le facce  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$  e  $\{111\}$  e carattere S le facce  $\{113\}$  e  $\{531\}$  (tabella 2). Le osservazioni sperimentali effettuate su rame ed argento metallici concordano con l'analisi ora fatta: da vapore, rame e argento cristallizzano sotto forma di ottaedri combinati con piccole facce di cubo, da fuso alcune forme  $\{hkl0\}$  sono più frequenti della forma  $\{113\}$ , come prevede la teoria per la cristallizzazione da fuso (HARTMAN e PERDOK, 1955 b).

La difficoltà di stabilire le unità di crescita si manifesta specialmente quando il composto in esame è costituito da complessi o cristallizza da soluzione. Nella formazione del crisoberillo ( $Al_2BeO_4$ ) da fuso si può fare l'ipotesi che i gruppi  $AlO_6$  e  $BeO_4$ , presenti nella struttura cristallina, si trovino già costituiti nel fuso; in questo caso le forme aventi carattere F sono in numero di undici e sono: 020, 110, 021, 101, 111, 120, 121, 002, 112, 130, 132. Se si ammette invece che detti gruppi siano dissociati nel fuso, le configurazioni dei PBC ricavabili da questo modello differiscono dalle precedenti e le facce F risultanti sono in numero maggiore: alle undici sopraelencate si debbono aggiungere le cinque seguenti: 022, 131, 200, 141, 150 (t HART, 1978).

Nella crescita da soluzione l'interazione tra le molecole del soluto e quelle del solvente e la presenza di equilibri tra le varie specie ioniche complicano la scelta delle unità. La cristallizzazione da soluzione acquosa pura della struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) può essere ricondotta alla formazione di legami idrogeno tra le specie  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$ ; in questo caso assumono carattere F le forme 010, 001, 011, 101, 110, 111 e anche la forma 012. Se si prende in considerazione come unità possibile di crescita anche il complesso  $MgHPO_4$ , presente in soluzione, specie a partire da  $pH = 6,5$ , si riconfermano le facce F precedentemente trovate, ma la faccia 012 acquista carattere S (ABBONA e BOISTELLE, 1978).

Dalle precedenti considerazioni sembra doversi concludere che la necessità di definire i legami forti all'atto della cristallizzazione si rivela pregiudiziale per l'applicazione corretta della teoria di Hartman e Perdok; di fatto la difficoltà viene superata prendendo in considerazione nella struttura cristallina della sostanza in esame tutti i legami periodici possibili fra tutti i primi vicini in tutte le direzioni. Questa prassi, comunemente seguita, comporta la scelta per una stessa direzione di più PBC, con la conseguenza che uno stesso strato  $d_{hkl}$  risulta delimitato da superfici strutturalmente differenti secondo la conformazione dei PBC considerati; il numero delle facce F risulta il massimo. Una eventuale riduzione nel numero dei PBC, e quindi delle facce F, può essere realizzata mediante calcoli di interazione energetica fra le unità di crescita e i PBC.

2.2 La valutazione energetica, necessaria per la scelta dei PBC effettivi, consiste nel calcolo dell'energia potenziale che l'unità di crescita assume quando viene fissata all'estremità della catena PBC. Se questa energia è negativa, catena e unità di crescita si attraggono e la catena PBC è effettiva direzione di accrescimento;

se invece l'energia risulta positiva, si ha repulsione e quindi impossibilità di crescita lungo quella direzione.

Dall'esame della struttura del gesso, Simon e Bienfait (1965) dedussero sei direzioni PBC cristallograficamente possibili: [001], [100], [211], [0 $\bar{1}$ 1], [101], [201]. Il calcolo dimostrò che le ultime due direzioni non possono essere direzioni di crescita; l'energia di interazione  $1/2 \varphi$  tra unità di crescita e PBC vale infatti:

[uvw]	001	100	211	0 $\bar{1}$ 1	101	201
$1/2 \varphi$ ( $e^2 \text{ \AA}^{-1}$ )	-0,230	-0,093	-0,007	-0,030	+0,107	+0,139

Le facce parallele alle direzioni [101] e [201] non sono pertanto facce S, e se la faccia (010) fosse definita solamente da queste due direzioni non potrebbe essere faccia F.

Per il polimorfo ortorombico dell'esatriacontano n-C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> Boistelle e Aquilano (1978) calcolarono con un potenziale adeguato (LENNARD-JONES 6-12) l'energia potenziale per una molecola fissata nel cristallo all'estremità delle differenti catene [uvw], ottenendo i valori seguenti:

[uvw]	110	010	100	130	001	310	120
$U_p^0/\epsilon$	-171,52	-171,48	-29,82	-16,93	-4,00	-3,29	-2,23

dove una unità  $U_p^0/\epsilon$  rappresenta 0,11 Kcal mol<sup>-1</sup>.

Con questi valori fu possibile assegnare un chiaro carattere F alle facce (001), un debole carattere F alle facce (110) e (100) e un carattere S a tutte le altre, in ottimo accordo con le leggi di crescita dedotte sperimentalmente da misure di cinetica di cristallizzazione su cristallo singolo (BOISTELLE e AQUILANO, 1978).

Il calcolo energetico non è però sempre possibile, soprattutto per i sistemi eterodesmici per i quali non si sanno generalmente valutare la percentuale delle varie forze di legame interatomico e l'energia repulsiva di Born. Queste difficoltà spiegano l'omissione della parte di calcolo in molte applicazioni della teoria di Hartman e Perdok, per cui i risultati ottenuti dalla semplice analisi strutturale vanno interpretati con la dovuta cautela.

### 3. Possibilità della teoria di Hartman e Perdok

La teoria di Hartman e Perdok, alle condizioni esposte nei paragrafi precedenti, si è rivelata e si rivela tuttora utile e versatile in numerose applicazioni, tra le quali individuiamo come più importanti le seguenti:

- 1) determinazione del carattere strutturale delle facce;
- 2) calcolo delle energie di interazione tra le unità di crescita;
- 3) determinazione della forma di equilibrio;
- 4) determinazione della forma di crescita;
- 5) interpretazione del cambiamento di facies cristallina e di altre fenomenologie.

## 3.1 Determinazione del carattere strutturale delle facce

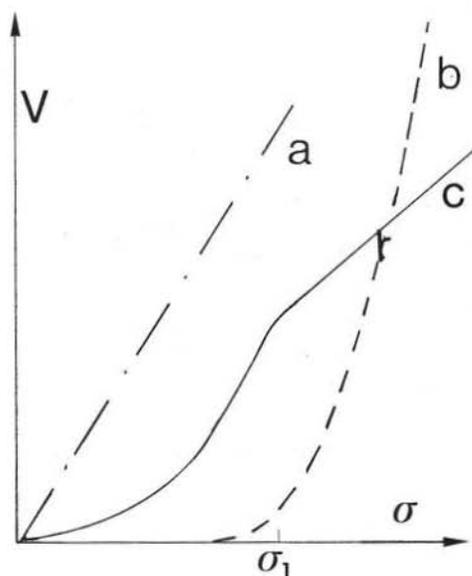


Fig. 1. — Velocità di crescita di facce a struttura diversa in funzione della sovrassaturazione: a) faccia K; b) faccia F ideale; c) faccia F con spirale.

contenuto energetico molto diverso tra loro. Nello zirconio la faccia  $(\bar{1}10)$ , che è definita dai vettori PBC  $[001]$  e  $[110]$  di energie rispettive  $-14,69$  e  $-9,51 \text{ e}^2 \text{ \AA}^{-1}$ , presenta una struttura che ha più il carattere di una gradinata (faccia S) che di una superficie piana (faccia F) (HARTMAN, 1956 b).

L'informazione, anche approssimata, che la teoria fornisce sulla struttura più probabile di una faccia assume importanza fondamentale per la comprensione dei meccanismi di crescita della faccia stessa, e non può essere raggiunta altrimenti. Dal carattere strutturale della faccia dipendono le modalità di crescita. Una faccia F richiede, per poter accrescersi, o una nucleazione bidimensionale o l'emergenza di dislocazioni a vite sulla faccia stessa, una faccia K cresce per incorporazione diretta dell'unità di crescita nei siti appositi (kinks), mentre per una faccia S l'unità di crescita prima di fissarsi stabilmente nel kink deve diffondere lungo il gradino.

Questi meccanismi comportano una diversa velocità per le varie categorie di facce, come prevede la teoria di BURTON, CABRERA e FRANK (1951).

La velocità di crescita di una faccia K è funzione lineare della sovrassaturazione (fig. 1 a), quella di una faccia F ideale, cioè senza difetti, è di tipo esponenziale (fig. 1 b). Se la faccia F cresce per un meccanismo a spirale, la curva è più complessa: parabolica nel primo tratto, diventa lineare per alte sovrassaturazioni ( $\sigma > \sigma_1$ , fig. 1 c).

Il primo grande vantaggio offerto dalla teoria di Hartman e Perdok consiste nella possibilità di ricavare in modo immediato e relativamente semplice dall'analisi della struttura cristallina la struttura delle facce e di proporre per queste una classificazione. Individuati nel cristallo legami periodici, si assegnano valori convenzionali alle forze di legame, il che permette di stabilire una graduatoria delle forze relative delle catene PBC e quindi anche delle facce (HARTMAN, 1956 a, b; HARTMAN e PERDOK, 1955 c, d). Criteri dettagliati per la definizione del tipo strutturale delle facce ed esami di casi significativi sono esposti in diversi lavori (HARTMAN e PERDOK, 1955 b; HARTMAN, 1959 b, 1965 a).

L'attribuzione di una faccia ad una delle tre categorie F, S, K può risultare talora dubbia, come nel caso di facce che contengano due serie di catene PBC a

Fissato quindi il carattere strutturale più probabile delle facce di un cristallo, la teoria di Hartman e Perdok consente di prevedere i meccanismi più probabili di crescita di dette facce e quindi anche le velocità di accrescimento relative.

### 3.2 Calcolo delle energie di interazione

Con il metodo di Hartman e Perdok i calcoli energetici connessi con la formazione dei cristalli risultano facilitati proprio grazie all'individuazione nella struttura delle catene PBC che introduce una sensibile semplificazione nei procedimenti di calcolo.

Per i cristalli ionici lo stesso Hartman ha perfezionato un metodo di valutazione dell'energia di interazione elettrostatica che si può considerare un adattamento del procedimento di Madelung (HARTMAN, 1956 a; 1958 a; 1973). La struttura cristal-

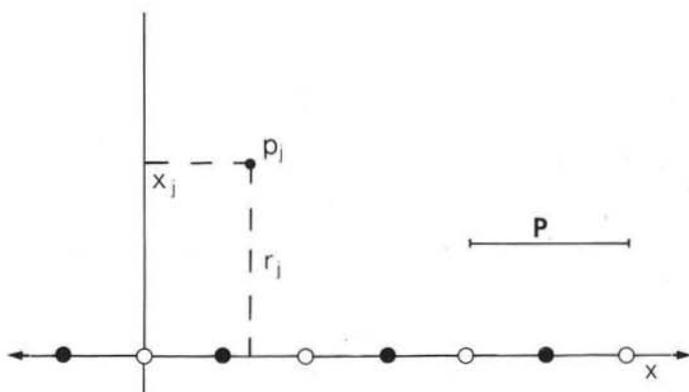


Fig. 2. — Asse  $x$ : filare di cariche puntiformi con periodo  $p$ , parallelo a una direzione PBC. Il potenziale elettrostatico in  $P_j$  si ricava con la relazione (1).

lina in esame viene divisa in una serie di catene PBC; ogni PBC si decompone a sua volta in una serie di tanti filari, tra loro paralleli alla stessa PBC, quanti sono i differenti ioni che costituiscono l'unità di crescita. Il potenziale in un punto  $P_j$  di coordinate  $(x_j, r_j)$ , distante  $r_j$  dal filare preso come asse  $x$  (fig. 2), è dato dalla relazione:

$$V_j(r, x) = \frac{2z_j e}{p} \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \pi i H_0^{(1)} \left( \frac{2\pi i l r_j}{p} \right) \cos \left( \frac{2\pi l x_j}{p} \right) + \ln \frac{2p}{r_j} + \ln N \right\} \quad (1)$$

dove  $iH_0^{(1)}(2\pi i l r_j/p)$  è la funzione di Hankel di ordine 0;  $p$  è il periodo della catena PBC;  $Z_j$  è la carica;  $N$  è il numero delle cariche costituenti il filare, considerate puntiformi.

Se in una catena PBC ci sono  $K$  ioni, cioè  $K$  filari, il potenziale nel punto  $P_j$  è dato dalla somma dei potenziali dovuti a tutti i filari entro la PBC stessa:

$$V_j = \sum_{k=1}^K V_{jk}.$$

L'energia per molecola riferita alla PBC (0,0) si ottiene moltiplicando il potenziale per la carica  $Z_j e$ :

$$E_{PBC} = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_k Z_j e V_{jk}$$

dove  $j$  è il numero di ioni per periodo in una PBC (ovviamente è  $k = j$ ). L'energia, sempre riferita a una molecola, necessaria per formare uno strato di crescita di spessore  $d_{hkl}(E_{str})$  è data dalla relazione:

$$E_{str} = -\frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^I \sum_{k=1}^K Z_j e V_{nj k}$$

dove  $n$  è il numero della catena PBC entro lo strato.

L'energia che infine si genera quando uno strato  $d_{hkl}$  si fissa sulla faccia  $hkl$  ( $E_f$ ) si può ricavare dalla relazione:

$$E_f = \sum_{m=1}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_j \sum_k Z_j e V_{m n j k}$$

dove  $m$  è il numero di catene PBC esterne allo strato  $d_{hkl}$  considerato.

Con queste relazioni, e altre da queste derivate, è possibile ricavare:

- l'energia che si libera quando una unità di crescita aderisce stabilmente alla estremità di una catena PBC;
- l'energia di interazione tra catene PBC e più in generale tra catene di legami periodici nella struttura;
- l'energia di interazione tra uno strato di crescita e la faccia relativa ad esso parallela.

Questo metodo di calcolo presenta l'inconveniente di considerare gli ioni come cariche puntiformi; a questo si aggiunge l'altro svantaggio che spesso il legame presenta un carattere più o meno alto di covalenza, per cui è necessario ricorrere a modelli diversi di attribuzione di cariche con la relativa approssimazione (si veda più avanti il caso della forsterite).

Il calcolo energetico può essere effettuato a partire dai vettori PBC anche con il metodo di Stranski (v. per es. SIMON e BIENFAIT, 1965, nel caso del gesso). Anche in questo caso il calcolo è facilitato perchè si riduce notevolmente il numero delle direzioni e delle facce da prendere in considerazione per il calcolo stesso.

Per i cristalli a legame non ionico, il metodo detto « broken bond » può venire facilmente applicato previa individuazione delle PBC nella struttura (WOLFF, 1962; HARTMAN, 1969 a).

### 3.3 Determinazione della forma di equilibrio

La determinazione della forma di equilibrio richiede la conoscenza di  $\gamma_i$ , energia libera specifica della faccia  $i$ -esima. Questa può essere calcolata a partire dai con-

tributi energetici dei diversi strati di crescita alle energie di fissazione).

Se l'energia di interazione tra due strati è  $E_m$ , l'energia di interazione totale  $E_t$  tra la successione di strati che compongono metà cristallo, supposto esteso infinitamente, vale:

$$E_t = \sum_{m=1}^{+\infty} m E_m$$

L'energia specifica di superficie è data allora da:

$$\gamma = \frac{2 V_p}{f Z_p d_{hkl} E_t}$$

dove  $f$  è il fattore di conversione per ottenere  $\gamma$  in erg/cm<sup>2</sup> quando  $E_t$  è espresso in Kcal/mol;  $Z_p$  è il numero di molecole nella cella primitiva;  $V_p$  è il volume della cella primitiva.

Il valore di  $\gamma$  delle facce  $S$  può essere ricavato tenendo presente che esse possono considerarsi come combinazione opportuna di periodi di facce  $F$  e che la loro energia si può ottenere da quelle facce  $F$  componenti mediante un termine correttivo che tien conto delle interazioni tra catene PBC. In modo simile si può procedere, se necessario, per le facce  $K$  (HARTMAN, 1959 a).

La forma di equilibrio dei cristalli ionici non contiene generalmente che facce  $F$  (HARTMAN, 1958 b) come risulta dai calcoli effettuati da Hartman (1959 d) per alcuni composti:

NaCl: {100}; CsCl: {110}; CaF<sub>2</sub>: {111}; calcite: {10 $\bar{1}$ 1} (fig. 3);  
 anatasio: {011}, {001}, {112}.

Queste forme hanno tutte carattere  $F$ ; eccezionalmente si possono trovare nella forma di equilibrio anche facce  $S$ , come nello zirconio e nel rutilo. Nella forma di equilibrio del primo, oltre le forme {010}, {011} e {110} che hanno carattere  $F$ , compaiono anche alcune facce  $S$  comprese tra le facce {011} (HARTMAN, 1959 d); la forma di equilibrio del rutilo è caratterizzata dalla presenza delle forme  $F$  {101} e {110} e dalla forma  $S$  {100} (FELIUS, 1976).

Per i cristalli non ionici la teoria prevede la possibilità della comparsa di facce  $S$  e  $K$  nella forma di equilibrio (HARTMAN, 1958 b). Per l'esatriacontano C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> Boistelle e Aquilano (1978) hanno dimostrato con calcoli di energia potenziale che la forma di equilibrio è costituita dalle forme  $F$  {001}, {110}, {100} e {010} e dalla forma  $S$  {310} (fig. 4).

#### 3.4 Determinazione della forma di crescita

Noto il carattere strutturale delle facce è possibile ricavare la morfologia di crescita di un cristallo in un determinato ambiente.

Poichè le facce  $F$  per il loro meccanismo di crescita sono caratterizzate da una velocità di accrescimento inferiore a quella delle facce  $S$  e  $K$ , la forma finale di

crescita di un cristallo che si forma in ambiente puro sarà costituita generalmente dalle facce  $F$ , in quanto le altre facce, se presenti all'inizio della cristallizzazione, sono destinate a scomparire più o meno rapidamente nel corso della crescita stessa. Lo sviluppo relativo delle facce  $F$  nella forma di crescita può essere valutato sulla base dell'ipotesi, plausibile per cristalli poliedrici, che la velocità di crescita di una faccia  $(hkl)$  è proporzionale all'energia di fissazione dello strato  $d_{hkl}$  sulla faccia stessa.

Se c'è una grande differenza tra i valori delle energie di fissazione per le dif-

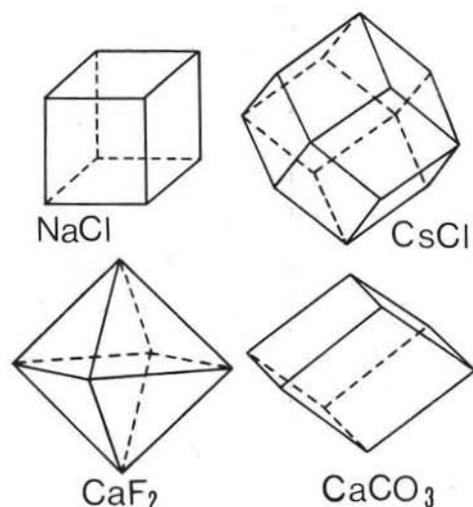


Fig. 3. — Forme di equilibrio di NaCl (100), CsCl (110), CaF<sub>2</sub> (111) e calcite (10 $\bar{1}$ 1) (da SHEFTAL, 1959).

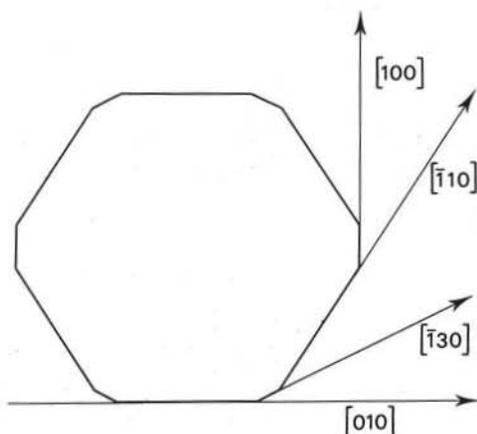


Fig. 4. — Proiezione su (001) della forma di equilibrio di n-C<sub>30</sub>H<sub>74</sub> (da BOISTELLE e AQUILANO, 1978).

ferenti facce  $F$  di uno stesso cristallo, la forma di crescita consisterà solo di quelle facce  $F$  a cui è associata una minore energia di fissazione. Nella forma di crescita dello zirconio (HARTMAN, 1956 b) le facce  $F$  (112) e (001) non compaiono, perchè le relative energie di fissazione ( $-4,73$  e  $-4,94$  e<sup>2</sup>Å<sup>-1</sup> rispettivamente) sono decisamente superiori a quelle delle altre facce  $F$  (011), (010) e (110), per le quali l'energia vale, rispettivamente,  $-2,99$ ,  $-1,73$  e  $-2,97$  e<sup>2</sup>Å<sup>-1</sup>: la forma di crescita sarà costituita solo dalle forme {011}, {010} e {110}.

La forma di crescita non è definita in modo univoco per i cristalli ionici a parziale grado di covalenza dei legami. In questo caso è difficile esprimere in modo conveniente l'interazione energetica, per cui si deve ricorrere a modelli semplificativi che possono portare a forme di crescita anche sensibilmente differenti tra loro.

Per la forsterite, ad esempio, la morfologia è stata calcolata adottando distribuzione di cariche differenti per il gruppo SiO<sub>4</sub>: Si<sup>4+</sup>O<sup>2-</sup>, Si<sup>2+</sup>O<sup>-1,5</sup>, Si<sup>0</sup>O<sup>-1</sup>, che tengono conto del carattere covalente del legame Si-O (t HART, 1978). Se nel calcolo si prende in considerazione anche la distribuzione all'interfaccia del Mg, che può essere statistica o «realistica», e se si valuta anche l'energia di repulsione di Born, le forme di crescita possibili diventano numerose e, pur presentandosi sempre allungate secondo [001] e appiattite secondo (010), mostrano non solo sviluppo

TABELLA 3

Forme di crescita di cristalli diversi (naturali e sintetici, inorganici e organici) classificate in ordine di importanza (colonna F), con l'indicazione, quando nota, della frequenza di ritrovamento (P%), del carattere strutturale (C) e dell'ordine di importanza secondo la legge di Donnay e Harker (D & H). Per alcuni cristalli è data anche l'energia di fissazione  $E_f$  dell'unità di crescita sulla faccia ( $E_f$ ). (In colonna P: g = grande; p = piccola; r = rara).

Composto	F	P	C	D&H	$E_f$ $4e \frac{2^\circ-1}{A}$	Composto	F	F	C	D&H	$E_f$ $-kcal/mol$
Baritina	001	97.8	F	6	0.388	Crisoberillo	100	95.2	F		429.7
(Hartman	210	91.9	F	7	0.396	('t Hart	010	95.2	F		161.9
e Perdok	101	86.4	F	1	0.435	1978)	011	87.8	F		271.9
1955 c)	011	85.9	K	3	0.945		111	85.4	F		295.0
	010	70.8	F	12	0.557		120	68.3	F		258.6
	211	69.2	F	9	0.472		121	36.6	F		309.4
	100	61.1	F	2	0.521		130	46.3	F		353.4
	410	38.9	S	26			110	29.3	F		381.6
	102	37.3	S	8			101	9.8	F		240.4
	111	26.5	S	4			021	7.3	F		226.3
					$-e \frac{2^\circ-1}{A}$						$-e \frac{2^\circ-1}{A}$
Zircone	011	88	F	1	2.99	Gesso	010		F	1	0.04
(Hartman	010	77	F	2	1.71	(Simon et	120		F		0.12
1956 b,	110	58	F	5	2.97	al. 1965)	011		F		0.13
1959 d)	211	58	S <sub>1</sub>	3			111		F	2	0.35
	031	35	S <sub>1</sub>	6			100		S	7	
	112	33	F	4	4.73		001		S	10	
	021	21	S <sub>2</sub>								
	321	12	S <sub>2</sub>	8		Cuprite	111	85.4	F	2	
	532	12	S <sub>2</sub>	20		(Hartman	110	64.6	F	1	
	001	12	F	11	4.94	e Perdok	100	64.6	F	3	
						1955 d)	112	43.8	S <sub>1</sub>	4	
					$-kcal/mol$		221	20.8	S <sub>1</sub>		
Olivina	010	91.7	F	1	129		210	14.8	S <sub>2</sub>		
('t Hart	110	79.1	F	2	324		223	8.3	S <sub>2</sub>		
1978)	021	79.1	F	3	336		510	8.3	S <sub>2</sub>		
	111	68.1	F	5	388						
	120	57.7	F	6	322	Solfo	111	98	F	1	
	101	53.3	F	4	428	(Honigmann	113	87	F	3	
	001	47.7	F	8	453	1958)	011	78	F	4	
	100	35.7	S	12			001	77	F	2	
	011	30.7	S	10			010	54	F	14	
	121	26.3	F	7	492		101	53	F	5	
	130	14.7	F	9	409		100	33	F	20	
					$-kcal/mol$						
Rutilo	111	94	K	4	921	KMnO <sub>4</sub>	001	6	F	6	
(Hartman	101	77	F	2	212.7	MClO <sub>4</sub>	210	6	F	7	
1968 a;	110	72	F	1	316.6	(M=K, NH <sub>4</sub> )	101	6	F	1	
Felius	100	64	S	3	346.0	(Hartman	211	5	F	9	
1976)	210	36	K			e Perdok	011	4	K	3	
	310	23	K		1480	1955 c)	010	4	F	12	
	001	13	K	7	836.2		100	3	F	2	

(continua)

diverso della stessa forma, ma anche un numero diverso di forme (fig. 5). Il carattere delle forme rimane comunque sempre *F*.

Allo scopo di verificare la validità del metodo di Hartman e Perdok abbiamo confrontato le morfologie di crescita sperimentalmente osservate con quelle previste dalla teoria. I risultati della ricerca bibliografica, riportati in tabella 3, non hanno

segue Tab. 3

Composto	F	P	C	D&H	Composto	F	C	D&H	
Anatasio (Hartman 1959 a,d)	011 001 013 010 110 112 123	81.2 50.0	F F S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	1 3 2 5 11 4 8	NaCl (Hartman 1959 d)	100 012 111 112 133 110	F S <sub>2</sub> K <sub>2</sub> K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> K <sub>3</sub> S <sub>1</sub>	2 6 1 7 5 3	
Brookite (Hartman 1065 b)	100 210 111 001 102 021	95.1 93.4 82.8 69.7 60.7 52.5	S F F F F F	1 2 3 6 7 8	CsCl (Hartman 1959 d)	110 100 111 211	F K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	2 1 3 5	
Pirite (Hartman 1952)	100 210 111 321	76 75 67 53	F F F F	2 3 1 8	NaClO <sub>3</sub> (Kern <sup>3</sup> 1955)	100 110 111	F S K	3 1 2	
Zincite (Monier 1956)	0001 1010 1011		F F F	2 1 3	Ematite (Bessières et al. 1973)	01.2 11.0 11.3 10.4 10.1 00.1 01.5	F F F F F F S	1 3 5 2 6 4	
Struvite (Abbona e Boistelle 1978)	001 010 101 110 011 012 111 103 013 100	21 20 20 18 17 17 5 2 2 2	F <sub>1</sub> F <sub>1</sub> F <sub>1</sub> F <sub>1</sub> F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> F <sub>3</sub>		Fluorite (Hartman 1959 d)	111 110 100	F S K	1 2 4	
Magnetite (Aliev 1969)	111 110 311 100	g g r	K S F	1 2 3 4	Quarzo (Hartman 1959 c)	1010 1011 0111 1121 1212 2111 6151 0001	F F F S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>5</sub> K <sub>5</sub>	1 2 2 5 7 12 8	
Naftalene (Hartman e Perdok 1956)	001 110 201 111 011	g p p r	F F F F	1 4 5 2 3	Marcasite (Aquilano e Rubbo 1975)	011 110 001 101 111 013 010	F F F F S F F	2 1 10 4 5 3	
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (Hartman 1972 a)	011 110 111 001	g p p p	F F K K	1 2 3 4	SnI <sub>4</sub> (Hartman 1968 b)	111 210 211 100	g p p p	F F F F	1 3 4 2

la pretesa di essere completi ed esaurienti, ma bastano già per trarre alcune conclusioni generali sui limiti e la portata della teoria in questione.

3.4.1 L'accordo tra previsione teorica e osservazione sperimentale è generalmente buono nel senso che le forme cristalline più importanti per frequenza e

sviluppo relativo delle aree corrispondono a facce con carattere  $F$ , essendo le forme  $S$  e  $K$  subordinate. In molti casi la teoria di Hartman e Perdok ottiene accordi migliori della legge puramente geometrico-reticolare di Donnay e Harker e dà una giustificazione razionale di certe anomalie dovute alla pseudosimmetria che la sola legge di Donnay e Harker non riusciva a interpretare e per la quale Donnay e Donnay avevano proposto un adattamento empirico della legge stessa.

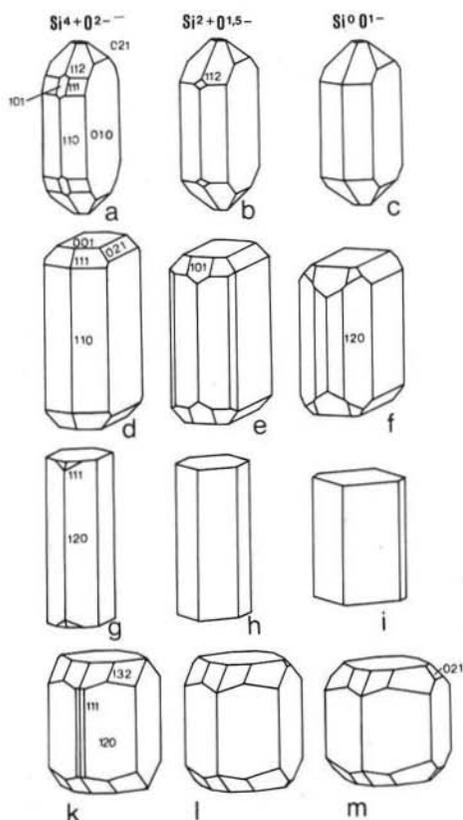


Fig. 5. — Forme di equilibrio ( $k-m$ ) e forme di crescita ( $a-i$ ) della forsterite ottenute con tre differenti ripartizioni di cariche per  $\text{SiO}_4$  e due distribuzioni possibili per Mg alla superficie degli strati:  $a-c$ : distribuzione statistica;  $d-f$ : distribuzione realistica;  $g-i$ : distribuzione realistica con calcolo della energia repulsiva di Born (da 't HART, 1978).

essere valida, in quanto la considerazione delle sole interazioni chimiche porta a forme di crescita che non trovano riscontro nei cristalli naturali. La magnetite, secondo ALIEV (1969), dovrebbe presentare come forma di crescita la  $\{100\}$ , mentre l'ordine di importanza effettivo riscontrato in natura è il seguente:  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{311\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{211\}$ , ..., con predominanza della  $\{111\}$  che è una forma  $K$ . Tuttavia le applicazioni sono ancora troppo scarse per poter trarre indicazioni sicure; è peraltro certo che bisogna tener conto delle interazioni magnetiche.

La teoria PBC si fonda infatti essenzialmente sulla periodicità delle catene di legami forti, mentre la legge di Donnay e Harker sulla periodicità delle posizioni atomiche.

Con la teoria di Hartman e Perdok tutta una serie di fenomeni ben noti ai mineralogisti trova chiara spiegazione, come l'assenza del pinacoide (0001) nel quarzo (HARTMAN, 1959 c), dell'ottaedro nel salgemma, della forma  $\{210\}$  negli  $\alpha$ -allumi, la predominanza di  $\{210\}$  nei  $\beta$ -allumi (HARTMAN, 1969 b), ecc.

3.4.2 La validità della teoria di Hartman e Perdok risulta diversamente verificata a seconda della natura dei legami operanti nel cristallo. Le forme di crescita dei cristalli non ionici rispettano meglio le previsioni teoriche che i cristalli ionici. La ragione probabile della differenza è da ricercarsi nel presupposto della teoria che solo i legami fra i primi vicini sono da tenere in conto al momento della cristallizzazione. L'influenza dei secondi e dei terzi vicini è meno importante nei cristalli non ionici che in quelli ionici, ove tale interazione non è trascurabile.

Un caso a sè rappresentano i cristalli ferrimagnetici; la teoria sembra non essere

3.4.3 Il disaccordo più significativo tra previsione teorica e osservazione non riguarda tanto l'assenza di eventuali facce  $F$  nelle forme effettive di crescita dei cristalli — questo si può comprendere sul presupposto di una forte differenza nelle velocità relative di crescita — quanto la presenza di facce  $S$  o  $K$  con frequenza e sviluppo importanti, come si osserva soprattutto in certi cristalli naturali (per esempio:  $\{111\}$  nel rutilo;  $\{011\}$  nella baritina;  $\{\bar{6}151\}$  nel quarzo;  $\{100\}$  nella brookite; ecc.). Questi cristalli presentano più frequentemente forme  $S$  e  $K$  che i cristalli artificiali preparati in laboratorio, i quali sono anche meno ricchi di forme (tab. 4).

Le ragioni della presenza di forme  $S$  o  $K$  nei cristalli osservati e della maggiore ricchezza di forme nei cristalli naturali sono attribuite all'effetto della sovrassaturazione o delle impurezze, che sicuramente abbondano nell'ambiente naturale di crescita, mentre in laboratorio sono ovviamente sotto controllo.

TABELLA 4

*Forme cristalline più importanti di alcuni composti naturali e sintetici*

Composto	Cristalli naturali	Cristalli sintetici
Calcite	$10\bar{1}0$ , $01\bar{1}2$ , $0001$ , $21\bar{3}1$ , $02\bar{2}1$ , $10\bar{1}1$ , $40\bar{4}1$ , $11\bar{2}0$ , ...	$10\bar{1}1$ , $10\bar{1}0$ , $40\bar{4}1$ , $02\bar{2}1$ , 0001
Fluorite	100, 111, 110, 113, 013, 124, 112, 012, 137, 35.11	111 (da vapore); 111, 100 (da soluzione)
Pirite	100, 111, 210, 321, 211, 221, 421, 110, ...	100, 111, 210, hkl
Quarzo	$10\bar{1}0$ , $10\bar{1}1$ , $01\bar{1}1$ , $11\bar{2}1$ , $2\bar{1}11$ , $6\bar{1}51$ , $51\bar{6}1$ , $11\bar{2}0$ , ...	$10\bar{1}0$ , $10\bar{1}1$ , $01\bar{1}1$ , $20\bar{2}1$ , 5161
Rutilo	100, 110, 111, 101, 210, 310, 313, 001	110, 101, 100, 111

### 3.5 Interpretazione del cambiamento di abito cristallino

#### 3.5.1 Influenza della sovrassaturazione

I classici lavori di Kern (1953, 1955) hanno dimostrato in modo inequivocabile che la sovrassaturazione è un fattore cinetico capace di modificare in modo sostanziale l'abito « normale » di un cristallo. I risultati delle sue ricerche condotte sui cristalli ionici sono riassunti in tabella 5. Si nota che la bassa sovrassaturazione favorisce le forme  $F$ , mentre l'alto grado di sovrassaturazione origina forme di tipo  $K$ .

Secondo alcuni autori il cambiamento di forma cristallina così radicale è da attribuirsi al cambiamento della velocità di desolvatazione delle facce con il grado di sovrassaturazione. Esiste un valore critico del grado di sovrassaturazione oltre il quale le facce  $K$  si desolvano più lentamente delle facce  $F$ ; questo comporta un rallentamento nella velocità di crescita delle facce  $K$  rispetto a quelle  $F$ , per cui la forma dominante sarà determinata dalle facce  $K$ .

Secondo altri autori l'elevata sovrassaturazione favorisce l'adsorbimento prefe-

renziale del solvente (o di complessi soluto-solvente) sulle facce  $K$ , con conseguente sviluppo di queste.

Kleber (1957), partendo dalla constatazione che le facce di alta sovrassaturazione sono generalmente di tipo  $K$ , cerca di spiegare il cambiamento morfologico in termini di PBC. Distinguendo i vettori PBC in vettori  $p$  (paralleli alla faccia) e vettori  $s$  (inclinati rispetto alla faccia), egli osserva che una faccia  $F$  possiede pochi vettori  $s$ , mentre una faccia  $K$  ne può possedere molti. Quanto maggiore è il numero di vettori  $s$  per unità di superficie, tanto più alto è il grado di adsorbimento della

TABELLA 5

*Forme di crescita di alcuni composti ionici in funzione della sovrassaturazione  $\beta$*

Composto	Forma di bassa $\beta$	Carattere	Forma di alta $\beta$	Carattere
NaCl	100	F	111	K
CsCl	110	F	111	K
CaF <sub>2</sub>	111	F	100	K
CdI <sub>2</sub>	0001	F	10 $\bar{1}$ 1	
BiF <sub>3</sub>	111	F	100	K
NaClO <sub>3</sub>	100	F	111	K
CaCO <sub>3</sub>	10 $\bar{1}$ 1	F	0001	K
Allumi	100	F	111	
CaTiO <sub>3</sub>	100	F	111	K
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	111	F	100	K
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	111	F	100	K
K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>6</sub>	11 $\bar{2}$ 1	F	0001	K

faccia in condizioni di elevata sovrassaturazione e quindi più lenta sarà la sua crescita. Si osserva di fatto che le facce  $K$  della tabella 3 sono quelle caratterizzate dalla più alta densità di vettori  $s$  e dal più alto valore di  $d_{hkl}$  tra tutte le facce  $K$ .

### 3.5.2 *Influenza delle impurezze*

Le prime osservazioni sull'effetto esercitato dalle impurezze sull'abito cristallino risalgono addirittura al XVIII secolo, ma per disporre di ricerche a carattere quantitativo bisogna attendere questi ultimi anni (per una rassegna v. BOISTELLE, 1976).

I composti studiati in modo sistematico sono il cloruro sodico e il cloruro d'ammonio (v. tabella 6); per altri composti lo studio è più frammentario e la scelta piuttosto casuale (HARTMAN, 1965 b; LÉDESERT et al., 1972; DAVEY et al., 1976). Dall'esame della tabella 6 si desume che l'impurezza impedisce la formazione delle facce di tipo  $F$ , favorendo lo sviluppo di facce di tipo  $S$  o  $K$ . Questa fenomenologia può spiegarsi con il formalismo della teoria PBC, che rivela qui un'altra possibile e promettente applicazione (HARTMAN e KERN, 1964).

Se si ammette che l'impurezza adsorbita sulla faccia  $K$  formi su questa, sia pure

TABELLA 6

Forme di crescita di alcuni cristalli ionici in funzione delle impurezze presenti in soluzione: a confronto le forme di crescita da soluzione pura

Composto	Forma (sol.pura)	Carattere	impurezza	Forma	Carattere
NaCl	100	F	CdCl <sub>2</sub>	111	K
	100	F	Urea <sup>2</sup>	111	K
	100	F	Glicocollo	110	S
	100	F	HgCl <sub>2</sub>	110	S
NH <sub>4</sub> Cl	110	F	Urea	100	K

temporaneamente, due catene di legami che non esistevano prima dell'adsorbimento, allora la faccia *K* può acquistare due PBC: il meccanismo di crescita diventa quello tipico di una faccia *F*, per cui la faccia crescerà strato dopo strato.

Questa ipotesi interpretativa equivale ad ammettere che l'impurezza cambia il

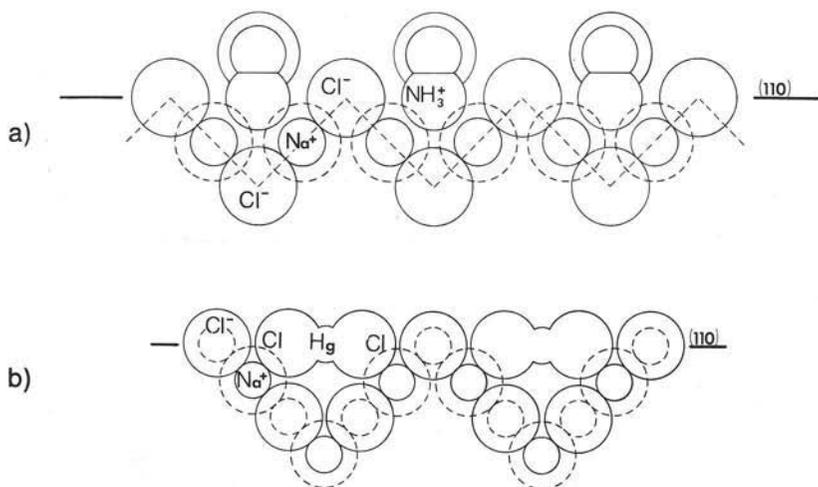


Fig. 6. — *a*) Profilo di una faccia (110) di NaCl con adsorbimento di glicocollo. Essendo la distanza tra i centri delle cariche dell'aminoacido (2,75 Å) molto vicina a quella di Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> nella struttura (2,81 Å), la molecola dell'aminoacido può sostituire sei molecole di acqua nei siti vacanti. *b*) Profilo di una faccia (110) di NaCl con adsorbimento di HgCl<sub>2</sub> nei siti vacanti (da BIENFAIT et al., 1965).

carattere della faccia mediante la formazione di uno strato epitattico dell'impurezza la quale impone i suoi PBC alla faccia del cristallo. Le isoterme di adsorbimento del Cd<sup>2+</sup> sulle facce (100) e (111) di NaCl hanno messo in evidenza l'esistenza di uno strato bidimensionale di adsorbimento, responsabile del cambiamento di abito (BOISTELLE et al., 1974).

Se la faccia è di tipo *S*, basta ovviamente la formazione di un solo vettore PBC da parte dell'impurezza adsorbita per fare assumere alla faccia il carattere *F*. Nel caso della cristallizzazione del cloruro sodico in presenza di glicocola, la struttura della faccia (110), che è faccia *S* a causa del vettore PBC originario [001], è tale da consentire un facile adsorbimento della molecola dell'acido aminoacetico negli spazi tra i gradini (fig. 6 *a*). L'adsorbimento comporta la formazione di un legame periodico tra le molecole adsorbite sul piano (110). Tale catena, insieme a quella preesistente nella direzione [001], impartisce alla faccia (110) un carattere *F*. Questa faccia, crescendo più lentamente, determinerà la forma finale del cristallo di NaCl.

In modo analogo si può spiegare l'azione del  $\text{HgCl}_2$  sul cloruro sodico (fig. 6 *b*).

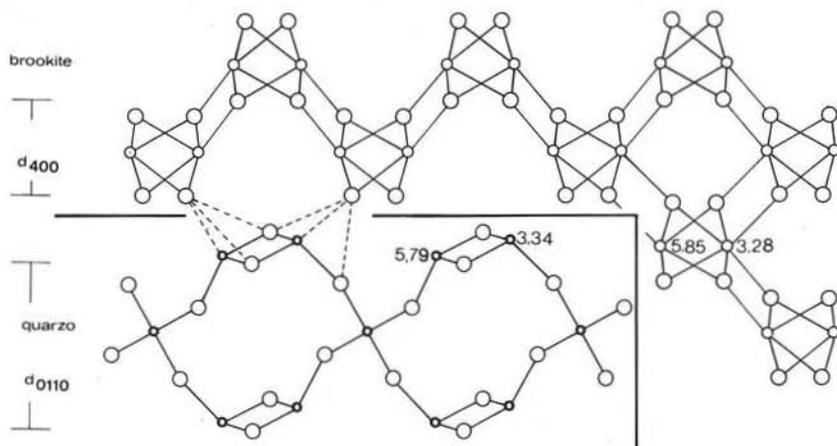


Fig. 7. — Struttura della brookite proiettata secondo [001] con uno strato adsorbito di quarzo proiettato secondo [100]; la (100) della brookite è parallela alla (01 $\bar{1}$ 0) del quarzo. Gli atomi di Si a 5,79 e 3,34 Å occupano quasi la stessa posizione di due atomi di Ti (5,85 e 3,28 Å); a sinistra, sono tratteggiati i legami formati dal Si con gli atomi di O nella brookite (da HARTMAN, 1965 c).

Questo criterio di interpretazione è stato adottato con successo in altri casi (HARTMAN, 1965 *b*) e si è rivelato promettente anche per spiegare la formazione di facce con indici stranamente elevati. È noto che i cristalli di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , cresciuti in presenza di  $\text{CrCl}_3$ , si arricchiscono di facce bipiramidali di simbolo elevato (701, 702, 502). Davey e Mullin (1976) hanno dimostrato che la formazione preferenziale di queste facce si può spiegare tenendo conto che la loro struttura è tale da consentire l'adsorbimento sia di  $\text{Cr}^{3+}$  sia di  $\text{Cl}^-$  in siti opportuni con la formazione di due serie di PBC diversamente orientati nel piano stesso. Le facce *h0l* acquisiscono carattere *F* e compariranno nella forma di crescita finale.

Le precedenti considerazioni portano alla importante conclusione che in cristalli naturali, o sintetici, la presenza di facce classificate come *S* o *K* in base all'analisi strutturale sta a indicare l'azione, separata o congiunta, della sovrassaturazione e delle impurezze. Per cristallizzazioni sintetiche, il caso è più facile da risolvere; il caso dei cristalli naturali presenta ovviamente maggiore difficoltà, ma la conoscenza della

paragenesi consente di avanzare ipotesi plausibili sulle condizioni reali di genesi e quindi sulle cause della modificazione morfologica. Alcuni esempi illustreranno il significato genetico della morfologia cristallina.

La brookite si presenta quasi sempre con abito tabulare secondo  $\{100\}$ , accompagnato dalle forme più rare  $\{210\}$  e  $\{111\}$ . La morfologia teorica prevede come forme  $F$  le forme  $\{210\}$ ,  $\{111\}$  e  $\{001\}$ ; la forma  $\{100\}$  ha carattere  $S$ . Partendo dalla constatazione che i cristalli tabulari di rutilo sono in genere associati a cristalli

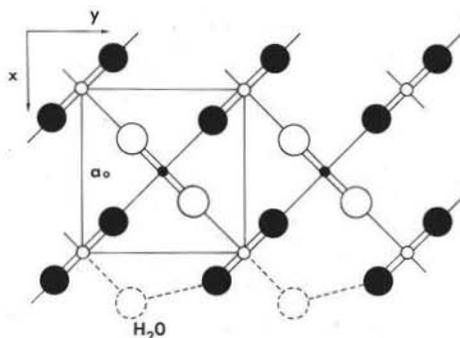


Fig. 8. — Struttura del rutilo proiettata secondo  $[001]$ . Una molecola di acqua (cerchio tratteggiato) può adsorbirsi su  $(100)$  in un sito corrispondente ad un atomo di O con formazione di legami idrogeno ( $2,78 \text{ \AA}$ ) nelle direzioni  $[010]$  e  $[011]$ , che diventano PBC (da HARTMAN, 1968 a).

di quarzo ed escludendo con considerazioni varie che siano le inclusioni di ossidi di ferro e di niobio a causare il cambiamento di abito, Hartman (1956 b) suppone che lo sviluppo preferenziale della forma  $\{100\}$  del rutilo sia dovuto alla formazione di uno strato epitattico di quarzo parallelo a  $\{10\bar{1}0\}$ . Proiettando la struttura della brookite secondo  $[001]$  e quella del quarzo secondo  $[100]$ , si vede che all'interfaccia gli ioni silicio possono occupare i siti che spetterebbero agli ioni titanio nella struttura normale, e il silicio può costituire un tetraedro, sia pure distorto, con gli ioni ossigeno della brookite (fig. 7).

I cristalli naturali e sintetici di rutilo (HARTMAN, 1968 a) presentano le seguenti forme, disposte in ordine di importanza:  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{111\}$ . Secondo la teoria di Hartman e Perdok le forme  $\{100\}$  e  $\{111\}$  sono rispettivamente  $S$  e  $K$ . La prima forma deve la sua presenza all'adsorbimento di molecole di acqua sullo strato 100, ove esse vanno ad occupare i siti che competerebbero all'ossigeno, formando così due nuove PBC in direzione  $[010]$  e  $[011]$  (fig. 8).

Il catione  $\text{Fe}^{3+}$ , sempre presente nei cristalli naturali di rutilo, favorisce lo sviluppo delle forme  $\{100\}$  e  $\{111\}$  grazie all'adsorbimento su queste facce, ove forma due nuove PBC  $[010]$  e  $[011]$ .

Infine, sulla faccia  $(100)$  si può depositare in modo epitattico uno strato di quarzo parallelo a  $(10\bar{1}0)$ , trasformando il carattere  $S$  della faccia  $(100)$  in  $F$ .

Il gesso, cresciuto da soluzione acquosa pura, presenta le forme  $\{010\}$ ,  $\{120\}$  e  $\{\bar{1}11\}$ ; per la teoria di Hartman e Perdok le prime due ( $\{010\}$  e  $\{120\}$ ) sono forme  $F$ , mentre la  $\{\bar{1}11\}$  è forma  $S$ . Osservando la struttura delle facce del gesso, si nota che la  $\{\bar{1}11\}$  è la faccia più adatta all'adsorbimento di molecole di acqua, in quanto essa, terminando con ioni  $\text{Ca}^{2+}$ , presenta un campo elettrico abbastanza forte, capace di interagire con le molecole d'acqua; le strutture delle altre facce sono invece meno favorevoli, per cui la  $\{\bar{1}11\}$  potrà comparire come faccia importante nella morfologia di crescita effettiva del gesso (SIMON e BIENFAIT, 1965).

Le interpretazioni qui discusse lasciano prevedere la possibilità di spiegare con l'aiuto della teoria PBC, correttamente applicata, un gran numero di fenomeni concernenti la morfologia dei cristalli naturali e in particolare di poter risalire dall'esame morfologico alle condizioni genetiche. Questa possibilità è legata allo studio sperimentale in laboratorio degli effetti dei parametri cinetici sull'abito cristallino, e in questo senso si sta muovendo una parte della ricerca attuale (v. ad es. BOISTELLE, 1976).

La teoria di Hartman e Perdok è stata applicata con successo anche nella interpretazione di altre fenomenologie, quali lo sviluppo preferenziale di certe zone in alcuni cristalli naturali (HARTMAN, 1959 a; 1969 a), le figure di corrosione (HEIMANN, 1975), morfologia e meccanismo di formazione dei geminati di crescita (HARTMAN, 1956 c; FREY e MONIER, 1964; PIERROT, 1969; BOISTELLE e AQUILANO, 1978).

#### 4. Conclusioni

La teoria di Hartman e Perdok trova utile applicazione negli studi morfologici, in quanto consente di ricavare la morfologia più probabile di un cristallo dalla sua struttura cristallina, e negli studi sulla crescita cristallina, in quanto definendo il carattere delle facce permette di prevedere in linea di massima il meccanismo di crescita. È una teoria dinamica e feconda, in quanto è capace di inquadrare e comprendere teoricamente tutti i fenomeni in cui siano implicate morfologia e crescita cristallina (adsorbimento, corrosione, geminazione, ecc.).

Non è peraltro una teoria rigorosa a causa della mancata verifica di un certo numero di condizioni richieste per la sua piena applicabilità. Rappresenta tuttavia l'approccio insostituibile ad ogni ricerca morfogenetica; e il buon accordo tra i risultati dell'osservazione sperimentale e le previsioni è un indice della sostanziale validità della teoria e della sua utilità di applicazione.

È auspicabile per il futuro che essa possa assumere una veste più quantitativa, anche se il progresso in questa linea è legato al progresso nella conoscenza e nella valutazione dei legami in gioco. È altresì auspicabile la sua estensione a sistemi strutturalmente più complessi, quali i silicati, per i quali i risultati sinora ottenuti, anche se relativamente poco numerosi, appaiono pieni di interesse per la minerogenesi (HARTMAN, 1956 b, 1959 c; WOENSDREGT, 1974, 1975; HART, 1978).

#### BIBLIOGRAFIA

- ABBONA F., BOISTELLE R. (1978) - *Crystal growth and morphology of struvite*. J. Crystal Growth, in corso di stampa.
- ALIEV R.M. (1969) - *The relation of shape to structure for magnetite crystals*. Growth of Crystals, Sheftal Ed., 7, 60-65.
- AQUILANO D., RUBBO M. (1975) - *Relazione tra morfologia di crescita e struttura nella Marcasite  $FeS_2$  secondo la teoria PBC*. Atti Acc. Sci. Torino, 110, 159-165.
- BESSIERES J., BARO R. (1973 a) - *Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite  $\alpha-Fe_2O_3$ . I. Prévission théorique par la méthode de P. Hartman*. J. Crystal Growth, 18, 225-236.

- BESSIERES J., BARO R. (1973 b) - *Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Etude expérimentale.* J. Crystal Growth, 19, 218-220.
- BIENFAIT M., BOISTELLE R., KERN R. (1965) - *Les morphodromes de NaCl en solution et l'adsorption d'ions étrangers.* In: *Adsorption et Croissance Cristalline.* Ed. du CNRS, Paris, 577-592.
- BOISTELLE R. (1976) - *Survey of Crystal Habit Modification in Solution.* In: *Industrial Crystallization.* Ed. by Mullin J. W., Plenum Press, New York, 203-214.
- BOISTELLE R., AQUILANO D. (1978) - *Interaction Energies at Twin Boundaries and Effects of the Dihedral Reentrant and Salient Angles on the Growth Morphology of Twinned Crystals.* Acta Cryst., A34, 406-413.
- BOISTELLE R., MATHIEU M., SIMON B. (1974) - *Isothermes d'adsorption en solution des ions Cadmium sur les formes {100} et {111} du chlorure de sodium.* Surf. Sci., 42, 373-388.
- DAVEY R. J., MULLIN J. W. (1976) - *A Mechanism for the Habit Modification of Ammonium Dihydrogen Phosphate Crystals in the Presence of Ionic Species in Aqueous Solution.* Kristall und Technik, 11, 229-233.
- LEDESERT M., HARTMAN P., MONIER J. C. (1972) - *Morphologie théorique et observée du composé 5Hg(CN)<sub>2</sub>·4tétrahydrofuranne; interprétation du développement de la forme {111} par adsorption de molécules Hg(CN)<sub>2</sub>.* J. Crystal Growth, 15, 133-140.
- DOWTY E. (1976) - *Crystal Structure and Crystal Growth: I. The influence of internal structure on morphology.* Am. Min., 61, 448-459.
- DONNAY J. D. H., HARKER D. (1937) - *A new law of crystal morphology extending the law of Bravais.* Am. Min., 22, 446-467.
- FEDOROFF E. (1892) - *Zusammenstellung der Krystallographischen Resultate des Herrn Schoenflies und der meinigen.* Zeits. für Krist., 20, 25-75.
- FELIUS R. O. (1976) - *Structural Morphology of Rutile and Trirutile Type Crystals.* Tesi, Leiden.
- FREY M., MONIER J.-C. (1964) - *Etude d'interprétation structurale de macles de l'anatase.* Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 87, 39-47.
- FRIEDEL G. (1907) - *Etudes sur la loi de Bravais.* Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 30, 326-455.
- 't HART J. (1978) - *The structural morphology of olivine-type minerals. A qualitative and quantitative approach, and a comparison of theoretical morphology with habits of natural and synthetic crystals.* Tesi, Leiden.
- HARTMAN P. (1956 a) - *An approximate calculation of attachment energies for ionic crystals.* Acta Cryst., 9, 569-572.
- HARTMAN P. (1956 b) - *The morphology of zircon and potassium dihydrogen phosphate in relation to the crystal structure.* Acta Cryst., 9, 721-727.
- HARTMAN P. (1956 c) - *On the morphology of growth twins.* Z. für Krist., 107, 225-237.
- HARTMAN P. (1958 a) - *The Madelung constants of slices and chains, with an application to the CdI<sub>2</sub> structure.* Acta Cryst., 11, 365-369.
- HARTMAN P. (1958 b) - *The equilibrium forms of crystals.* Acta Cryst., 11, 459-463.
- HARTMAN P. (1959 a) - *The effect of adsorption on the face development of the equilibrium form.* Acta Cryst., 12, 429-439.
- HARTMAN P. (1959 b) - *Sur la structure atomique de quelques faces de cristaux de type blende et wurtzite.* Bull. Soc. franç. Min. Crist., 82, 158-163.
- HARTMAN P. (1959 c) - *La morphologie structurale du quartz.* Bull. Soc. franç. Min. Crist., 82, 335-340.
- HARTMAN P. (1959 d) - *Ueber die Gleichgewichtsformen einiger Ionenkristalle.* N. Jahr. für Miner., Mon. hefte, 73-84.
- HARTMAN P. (1963 a) - *Structure, growth and morphology of crystals.* Z. für Krist., 119, 65-78.
- HARTMAN P. (1963 b) - *Crystal form and crystal structure.* In: *Physics and chemistry of the organic solid state.* Vol. I, J. Wiley & Sons, New York.
- HARTMAN P. (1965 a) - *The non-uniform distribution of faces in a zone.* Z. für Krist., 121, 78-80.
- HARTMAN P. (1965 b) - *Le côté cristallographique de l'adsorption vu par le changement de faciès.* In: *Adsorption et Croissance Cristalline.* Ed. du CNRS, 478-506.
- HARTMAN P. (1965 c) - *Habit variation of brookite in relation to the paragenesis.* In: *Adsorption et Croissance Cristalline.* CNRS Ed., Paris, 597-611.

- HARTMAN P. (1968 a) - *Comparison between theoretical and observed morphology of crystals with the rutile type structure*. Papers and Proc. 5th Gen. Meeting, IMA. The Miner. Soc.
- HARTMAN P. (1968 b) - *Theoretical morphology of crystals with the  $SnI_4$  structure*. J. Crystal Growth, 2, 385-394.
- HARTMAN P. (1969 a) - *The dependence of crystal morphology on crystal structure*. In: *Growth of Crystals*. Ed. by Sheftal. Consult. Bureau, 2-18.
- HARTMAN P. (1969 b) - *A structural explanation of the morphological difference between  $\alpha$ - and  $\beta$ -alums*. In: *Growth of Crystals*. Sheftal' N.N. Ed., 7, 53-59.
- HARTMAN P. (1972 a) - *Structural morphology of crystals with the  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  structure type*. Kristall und Technik, 7, 21-25.
- HARTMAN P. (1972 b) - *Relations between morphology and structure of crystals*. Rend. SIMP, 29, 153-169.
- HARTMAN P. (1973) - *Structure and morphology*. In: *Crystal Growth: An Introduction*. P. Hartman Ed., North-Holland, Amsterdam.
- HARTMAN P. (1975) - *Towards a quantitative theoretical morphology*. Acta Cryst., A31, S214.
- HARTMAN P. (1977) - *Crystal structure and crystal growth. I. The influence of internal structure on morphology: a discussion*. Am. Min., 62, 1034-1035.
- HARTMAN P., KERN R. (1964) - *Le changement de faciès par adsorption et la théorie des « PBC »*. C. R. Acad. Sci. Paris, 258, 4591-4593.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1952) - *A theory of crystal morphology*. Koninkl. Neder. Akad. van Wetensch., Amsterdam, B55.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1955 a) - *On the relation between structure and morphology of crystals. I*. Acta Cryst., 8, 49-52.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1955 b) - *On the relation between structure and morphology of crystals. II*. Acta Cryst., 8, 521-524.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1955 c) - *On the relation between structure and morphology of crystals. III*. Acta Cryst., 8, 525-529.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1955 d) - *Ueber die Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur des Cuprit*. N. Jahrb. für Min., Monh., 97-105.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1956) - *An interpretation of the law of Donnay and Harker*. Am. Miner., 41, 449-459.
- HEIMANN R.B. (1975) - *Auflösung von Kristallen*. Springer, Wien, 113-125.
- HONIGMANN B. (1958) - *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Steinkopff, Darmstadt.
- KERN R. (1953 a) - *Etude de faciès de quelques cristaux ioniques à structure simple. I Partie (A)*. Bull. Soc. franç. Min. Crist., 76, 325-364.
- KERN R. (1953 b) - *II Parte (B)*. Bull. Soc. franç. Min. Crist., 76, 391-414.
- KERN R. (1955 a) - *Influence du milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline (I)*. Bull. Soc. franç. Min. Crist., 78, 461-474.
- KERN R. (1955 b) - *Influence du milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline (II)*. Bull. Soc. franç. Min. Crist., 78, 497-520.
- KLEBER W. (1957) - *Zur Adsorptionstheorie der Exomorphose*. Z. für Krist., 109, 115-128.
- PIERROT M. (1969) - *Morphology and twinning of  $H_2Fe(CN)_6$* . In: *Growth of Crystals*. Ed. by Sheftal, 7, 157-162.
- NIGGLI P. (1924) - *Lehrbuch der Mineralogie. I. Allgemeine Mineralogie*. II Ed., Borntraeger, Berlin.
- SHEFTAL N.N. (1959) - *General questions. Real crystal formation*. In: *Growth of Crystals*. Shubnikov A.V. e Sheftal N.N. Ed., vol. 1, Cons. Bureau, New York, 1, 5-27.
- SIMON B., BIENFAIT M. (1965) - *Structure et mécanisme de croissance du gypse*. Acta Cryst., 19, 750-756.
- WOENSDREGT C.F. (1974) - *Growth forms of potassium feldspars*. IMA 9th Gen. Meeting Coll. Abstr., 132.
- WOENSDREGT C.F. (1975) - *Theoretical crystal forms of feldspars*. Acta Cryst., A31, S215.
- WOLFF G.A., GUALTIERI J.G. (1962) - *PBC Vector, critical bond energy ratio and crystal equilibrium form*. Am. Min., 47, 562-584.