

MASSIMO FENOGLIO

CONSIDERAZIONI SULL'IMPORTANZA DELLE RICERCHE
CRISTALLOGRAFICO-STRUTTURALI
IN MINERALOGIA E IN CHIMICA

L'interesse che le indagini cristallografiche potevano assumere nel campo della Mineralogia e della Chimica fu rilevato sin dalla fine del secolo XVIII, e si ricollega ad una legge fondamentale della Cristallografia, la legge di Romé de l'Isle, anzi ad un corollario della stessa.

Conseguenza immediata, pratica ed importantissima della legge di Romé de l'Isle, o legge della costanza dell'angolo diedro, enunciata appunto verso la fine del secolo XVIII, era che i risultati delle misure angolari potevano essere utilizzati per il riconoscimento delle diverse sostanze.

In altri termini gli studiosi venivano messi in condizione di potersi servire delle misure degli angoli diedri dei cristalli, ottenuti nello studio delle sostanze, per riconoscerle, per identificarle. La grande importanza pratica che questo metodo fisico di indagine poteva assumere non sfuggì ai ricercatori del tempo per ragioni d'indole varia, e, fra l'altro, per il fatto che sovente l'analisi chimica non poteva essere eseguita per la piccola quantità della sostanza a disposizione; inoltre le misure goniometriche non alteravano i cristalli su cui erano effettuate, consentendo di preservarli per ulteriori indagini, od a scopo di documentazione.

Per queste ed altre ragioni la Cristallografia ben presto prese uno sviluppo inaspettato, poichè furono attratti allo studio di questa disciplina valorosi cultori delle Scienze sperimentali, i quali avevano intuito il grande contributo che potevano portare i risultati delle ricerche cristallografiche alla soluzione di problemi sia teorici che pratici nel campo delle Scienze mineralogiche e chimiche.

Intanto nella prima metà del secolo XIX ebbe luogo il differenziamento della Chimica organica dalla Chimica generale ed inorganica, dato lo sviluppo enorme assunto dalla prima per l'incremento a ritmo accelerato della preparazione di molte migliaia di nuove sostanze organiche. Esse fornirono un abbondante ed assortito materiale per le ricerche cristallografiche, i cui risultati portarono alla conoscenza morfologica di parecchie migliaia di composti organici.

I numerosi dati cristallografici, frutto dello studio morfologico delle sostanze cristalline, vennero rapidamente a costituire un materiale imponente e prezioso, il quale offriva ai teorici motivi per affrontare e risolvere delicati e complessi problemi di polimorfismo, di isomorfismo, di isomeria, di morfotropia, non che per formulare le prime ipotesi, le prime teorie sulla struttura dei cristalli, come, ad esempio, l'ipotesi di Haüy, la teoria di Bravais, ambedue feconde di ottimi risultati, che prepararono il terreno per l'applicazione dei raggi X allo studio della struttura delle sostanze cristalline.

Contemporaneamente a questo movimento imponente nel campo teorico, sorgono nel campo pratico tentativi di utilizzare su vasta scala i risultati delle ricerche cristallografiche per la identificazione, con un metodo fisico di grande sensibilità, delle fasi cristalline a cui le sostanze possono dare origine passando allo stato solido. Tali tentativi però non sempre furono fortunati ed ebbero la risonanza che meritavano, anche per il fatto che, per cause di carattere vario, furono realizzati tardivamente, come vedremo fra breve in particolare.

Il problema di elaborare e compendiare i moltissimi dati cristallografici, posseduti sulle sostanze, allo scopo di ricavarne delle tabelle, che servissero in certo modo da chiave per essere applicate senza ambiguità alla identificazione delle sostanze stesse, fu affrontato da vari cristallografi in tempi diversi e con criteri differenti.

Basterebbe ricordare la memoria pubblicata nel 1842 da Frankenheim [8], in cui l'autore, basandosi sui valori delle costanti cristallografiche, classificò ben 700 sostanze; tale tentativo rimase generalmente ignorato dai chimici, e persino dai cristallografi, ma non dal Barker [2], come vedremo tra poco.

Più tardi, importanti ed ampie ricerche in questo campo furono svolte dal Fedorow; il suo metodo, basato su considerazioni di carat-

tere teorico sulla struttura dei cristalli, ebbe notevole successo. Fra gli altri fu applicato con ottimo esito dal Barker, che, allo scopo di approfondire la sua conoscenza sul nuovo metodo, si recò nel 1908-1909 in Russia presso l'insigne cristallografo, collaborando anche alla compilazione dell'opera « Das Krystallreich », relativa a circa 10.000 sostanze, presentata dal Fedorow all'Accademia delle Scienze russa nel 1912, ma pubblicata soltanto nel 1920 dopo la morte del suo autore [5].

Il Barker, impadronitosi bene del metodo di Fedorow, rientrò in Inghilterra con la speranza di poterlo rendere più accessibile e sicuro, ma dovette convincersi gradatamente che tale metodo, basato su considerazioni teoriche sulla struttura dei cristalli, richiedeva nell'impiego pratico calcoli complicati e piuttosto laboriosi, e quindi era troppo complesso per diventare di uso generale anche da parte di studiosi non sempre versati nella Cristallografia.

Egli ideò perciò un metodo più semplice, più accessibile, basato non già sulla struttura dei cristalli ma sulla loro morfologia, sulla loro forma poliedrica, che ricorda nella sua essenza il metodo di Frankenheim, sopra accennato. Per l'applicazione del metodo di Barker non occorre altro che conoscere un gruppo di semplici regole nella scelta degli angoli di classificazione [2] da tenere presenti per l'uso dell'« Index of Crystals », che l'ideatore intendeva compilare. Disgraziatamente però il Barker morì nel maggio del 1931, ancora prima dell'inizio della compilazione dell'opera da lui ideata. La scomparsa del Barker contribuì a comprometterne la pubblicazione ed a ritardarla notevolmente.

La pubblicazione dell'opera « The Barker Index of Crystals », che consta di tre volumi, non è ancora a tutt'oggi terminata, poichè i primi due volumi furono editi nel periodo 1951-1956, il terzo è in corso di stampa.

E' indubitato che a Porter e Spiller [18], che curarono la pubblicazione del trattato in parola, fu di valido ausilio, come essi stessi riconoscono, un'altra imponente opera: « Chemische Krystallographie », in cinque volumi, pubblicata da Paolo Groth [10] nel periodo 1906-1919: due dedicati alle sostanze inorganiche e tre alle sostanze organiche.

Analogamente a quanto era accaduto prima per la Cristallografia morfologica, con l'applicazione, iniziata nel 1912, dei raggi X allo studio della struttura delle sostanze cristalline si andò gradualmente accumulando una quantità di dati strutturali veramente notevole. Questa richiamò immediatamente l'attenzione degli studiosi di strutturistica, ai quali si imponeva il problema pratico di elaborare e compendiare i molti dati strutturali posseduti sulle sostanze cristalline, allo scopo di poterli utilizzare senza ambiguità di sorta per l'identificazione chimica di esse.

Ed infatti nel 1941 venne iniziata, sotto gli auspici della « American Society for Testing Materials » (ASTM), la pubblicazione di una serie di schede (X-Ray Powder Data File), in cui figurano le principali righe, con relativa intensità, degli spettrogrammi di polvere delle più importanti sostanze cristalline: tale pubblicazione continua tuttora, e, come risulta dal recentissimo « Index to the X-Ray Powder Data File », edito nel 1957 [1], sono, sinora, schedate oltre cinquemila sostanze.

L'opportunità di tale opera, del resto, era già stata messa in evidenza nel 1938 indipendentemente da Hanawalt, Rinn e Frevel [11] negli Stati Uniti e da Boldyrev, Mikheev e Kovalev [3] in Russia.

E' non privo di interesse far rilevare che non pochi tentativi, analoghi a quello dell'ASTM, ma con obiettivi parziali, vennero effettuati poco tempo dopo. Basterebbe appena ricordare che nel 1942 Hareourt [12] pubblicava delle tabelle per il riconoscimento dei minerali metalliferi e nel 1953 Torre de Assunção e Garrido [19] pubblicavano tabelle analoghe per l'identificazione dei più comuni ed importanti minerali metalliferi e non metalliferi.

In ambedue questi lavori, come già nelle schede dell'ASTM, sono riportati i valori delle distanze interplanari relative ai principali piani reticolari, corrispondenti alle righe più intense degli spettri di polvere delle singole specie minerali, al fine della loro identificazione. E' da rilevare che nello schedario dell'ASTM figura, oltre ai minerali, un numero veramente notevole di sostanze cristalline artificiali inorganiche ed organiche.

E' superfluo indugiare a mettere in rilievo l'importanza veramente eccezionale che lo schedario dell'ASTM e le tabelle di Hareourt e di Torre de Assunção - Garrido vengono ad assumere, ognuno nel

proprio campo di possibilità, quali mezzi di riconoscimento per confronto delle sostanze cristalline, mezzi basati su un metodo sensibilissimo di analisi röntgenografica.

Nel 1954 infine venne da alcuni studiosi di strutturistica pubblicata una monografia « Crystal Data - Classification of substances by space groups and their identification from cell dimensions », intesa a raccogliere, a scopo di identificazione, in opportune tabelle, i dati strutturali fondamentali ottenuti nello studio röntgenografico delle sostanze cristalline, classificate secondo le dimensioni della cella elementare e il gruppo spaziale. Quindi lo scopo degli autori Donnay, Nowacki e collaboratori [4] era quello di fornire un mezzo moderno di grande sensibilità per il riconoscimento, per la identificazione delle fasi cristalline, a cui le sostanze possono dare origine passando allo stato solido.

Lo scopo che gli autori del « Crystal Data » si erano proposti era veramente encomiabile, e, se effettivamente essi si fossero preoccupati un po' di più di aggiornare, di completare la letteratura in argomento, avrebbero potuto fra l'altro rendersi benemeriti per aver compendiato in un unico volume, di facile consultazione, molti ed importanti dati strutturali, contenuti in numerosi lavori pubblicati nelle più svariate riviste di parecchie discipline, che non facilmente sarebbero potuti diventare di dominio comune.

Purtroppo però, i dati strutturali relativi alle sostanze studiate dopo il 1939 sono largamente incompleti, poichè, come si desume dalla dichiarazione degli stessi autori, le fonti bibliografiche sono assai limitate.

Evidentemente la omissione determinata, voluta dagli autori, di parte della letteratura del dopoguerra relativa alla strutturistica, diminuisce sensibilmente l'importanza scientifica che tale opera avrebbe potuto avere.

Da quanto siamo venuti esponendo discende che attualmente esistono opere magistrali di sintesi, in cui sono raccolti i risultati più importanti, ottenuti nello studio cristallografico e strutturale delle fasi cristalline, alle quali le sostanze possono dare origine passando allo stato solido; ad esse possiamo ricorrere non solo a scopo di consultazione per eventuali ricerche teoriche, ma soprattutto quando si presenti il problema del riconoscimento della fase o delle varie fasi di una de-

terminata sostanza, essendo le costanti cristallografiche e le costanti reticolari caratteristiche per ogni singola fase cristallina.

Se si tiene poi conto che il numero delle sostanze organiche, a tutt'oggi conosciute, è di gran lunga superiore a quello delle inorganiche, e che le prime posseggono generalmente una composizione chimica ben più complessa, con la manifestazione non rara di fenomeni di polimorfismo, di stereoisomeria, di morfotropia, appare evidente l'interesse tutt'affatto particolare che le ricerche cristallografico-strutturali presentano nel campo della Chimica organica, anche in rapporto al numero relativamente non molto grande dei composti organici sinora strutturisticamente studiati. I reperti infine delle ricerche in parola possono trovare opportuna e vasta applicazione per il riconoscimento dei composti organici, in relazione ai casi frequenti della disponibilità esigua del materiale di studio, non sempre sufficiente per approfondite ricerche chimiche e talora neanche per determinazioni microanalitiche.

Dall'insieme delle considerazioni testè fatte, risulta ovvia la grande importanza particolarmente immediata, applicativa che potevano presentare per gli studiosi di Scienze mineralogiche e chimiche le opere di sintesi sopra ricordate; viceversa non pare che la pubblicazione del « The Barker Index of Crystals », dell'« Index to the X-Ray Powder Data File », delle « Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns », delle « Tables pour le détermination des minéraux au moyen de rayons X » e del « Crystal Data » abbia avuto la risonanza che meritava.

Pure grande interesse per il Mineralista ed il Chimico presentano le ricerche di Cristallografia fisica, ed in particolare quelle di ottica cristallografica.

Le opere « Elements of Optical Mineralogy » e « The Optical Properties of Organic Compounds » di Winchell [20, 21] dovrebbero avere, per quanto riguarda l'ottica cristallografica rispettivamente dei minerali e delle sostanze organiche, ufficio analogo a quello delle opere testè ricordate per la Cristallografia geometrica e strutturale. Infatti il Winchell, pubblicando questi volumi, intendeva fornire ai Mineralisti ed ai Chimici organici un quadro aggiornato, completo delle proprietà ottiche dei minerali e di circa 2.000 sostanze organiche. Allo

scopo poi di facilitare l'utilizzazione dei dati delle proprietà ottiche per l'identificazione chimica delle varie sostanze organiche, l'autore correda la seconda monografia [21] di diagrammi, in cui vengono riportati in funzione degli indici di rifrazione i valori della birifrangenza e quelli dell'angolo degli assi ottici delle sostanze organiche prese in esame.

Faremo incidentalmente notare che appare non eccessivamente grande il numero dei composti organici, di cui si conoscono le proprietà ottiche, rispetto al numero globale delle sostanze organiche di cui già sono note la morfologia e, talvolta, anche la struttura. Ciò trova la giustificazione nel fatto che lo studio delle proprietà ottiche costituisce sempre un problema piuttosto delicato, specialmente se le sostanze cristalline presentano un basso grado di simmetria, come si verifica molto spesso nel caso dei composti organici.

V'è di più: la stessa interpretazione dei risultati dello studio delle proprietà ottiche può presentare difficoltà per gli studiosi non versati nella Cristallografia, e ciò spiega come le opere del Winchell abbiano avuto ancora minor fortuna delle opere analoghe di Cristallografia morfologica e strutturale sopra ricordate.

Non è poi inopportuno mettere in rilievo la tendenza ad attribuire alle proprietà ottiche delle sostanze cristalline un ruolo notevolmente importante in relazione alla loro struttura. Infatti i risultati dello studio di esse consentono di determinare forma ed orientazione dei leptoni, poichè forma ed orientazione dei leptoni — rappresentati nel caso delle sostanze organiche dalle stesse molecole, essendo i loro reticoli molecolari — influiranno senza dubbio sulle proprietà ottiche. Così, ad esempio, si ammette che nelle sostanze organiche birifrangenti una forma piana delle molecole comporti, quando le molecole siano disposte parallelamente, un'elevata birifrangenza negativa, con l'indice di rifrazione minore corrispondente alla direzione normale al piano delle molecole stesse.

Ricorderemo infine che le ricerche cristallografico-strutturali consentono di mettere in evidenza i fenomeni di morfotropia, presentati così frequentemente dalle sostanze organiche cristalline, nelle quali furono scoperti. L'importanza poi da annettere allo studio dei fenomeni di carattere morfotropico risulta evidente quando si consideri che i

loro risultati possono consentire previsioni del massimo interesse per gli studiosi di Chimica organica. Caso classico al riguardo rimane pur sempre la previsione della formula del trinitrobenzene simmetrico, fatta da Friedländer solamente in base a relazioni cristallografiche.

Concludendo, dalle considerazioni sopra esposte emerge chiaramente la grande importanza che vengono ad assumere le ricerche cristallografico-strutturali nelle Scienze mineralogiche e chimiche, sia dal punto di vista teorico, sia dal punto di vista delle pratiche applicazioni, quali metodi fisici di identificazione chimica.

Dal punto di vista teorico, basterebbe ricordare, ad esempio, che non pochi Mineralisti, anche nostrani [6, 9, 14, 15, 16, 17], identificano la moderna Cristallografia con la Mineralogia generale. E' altresì indubitato che i risultati delle ricerche di Cristallografia e di strutturalistica portano contributi decisivi alla soluzione di delicati e complessi problemi di polimorfismo, di isomorfismo, di stereochimica [13], di morfotropia, e consentono di indagare a fondo l'intima struttura cristallina delle sostanze, comprese quelle organiche. Anzi si potrebbe aggiungere che, sebbene di una parte notevole delle sostanze inorganiche — minerali compresi — si conosca già la struttura, non sono però rari i casi in cui i tipi strutturali proposti sono da rivedere, da completare, da perfezionare. Per quanto concerne invece le sostanze organiche, è da notare che è relativamente non molto grande il numero dei composti organici sinora strutturalisticamente studiati, in rapporto al numero elevatissimo di quelli noti in Chimica organica. Quest'ultima constatazione spiega l'impulso veramente eccezionale assunto nel dopoguerra dagli studi di Cristallografia e di strutturalistica chimica relativi ai composti organici, come risulta dai numerosi lavori pubblicati nella rivista « Acta Crystallographica », organo ufficiale dell'Unione Internazionale di Cristallografia. E' inoltre da rilevare che i reperti delle indagini cristallografico-röntgenografiche hanno non solo fatto conoscere la morfologia, la struttura cristallina di un numero ragguardevole di composti organici, determinata con metodi moderni di grande sensibilità e precisione, ma non di rado hanno altresì permesso di definire, in modo univoco, natura e formula di sostanze organiche, correggendone le precedenti erronee determinazioni eseguite per via chimica [7].

Per quanto riguarda l'utilizzazione pratica dei risultati delle ricerche cristallografico-strutturali per l'identificazione delle fasi cristalline, a cui le sostanze possono dare origine passando allo stato solido, non v'è dubbio che essa potrà trovare larga ed adeguata applicazione nel campo della Mineralogia e della Chimica. Infatti i reperti in parola, adeguatamente elaborati e compendati, vengono a costituire moderni mezzi di riconoscimento delle sostanze cristalline, basati su metodi analitici fisici, che consentono di porre a confronto costanti fisiche estremamente sensibili, quali sono le costanti cristallografiche, le costanti reticolari e le costanti ottiche, caratteristiche per ogni singola fase cristallina.

Torino - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. Settembre 1958.

BIBLIOGRAFIA

- [1] American Society for Testing Materials, Index to the X-Ray Powder Data File, Baltimore, 1957.
- [2] BARKER T. V., Systematic Crystallography, Murby & Co., London, 1930.
- [3] BOLDYREV A. K., MIKHEEV V. I. e KOVALEV G. A., Index for identifying minerals from their powder diffraction diagrams, «Zapiski Gornova Inst.», 11, 1 (1938).
- [4] DONNAY J. D. H. e NOWACKI W., Crystal Data. Classification of substances by space groups and their identification from cell dimensions. The Geological Society of America, Memoir 60, New York, 1954.
- [5] FEDOROW E. von, unter Mitwirkung von D. ARTEMIEV, TH. BARKER, B. ORELKIN und W. SOKOLOV, Das Krystalreich. Tabellen zur Krystallochemischen Analyse, «Mém. Acad. Sc. de Russie», 8, 36 (1920).
- [6] FENOGLIO M., Corso di Mineralogia, Levrotto & Bella, Torino, 1954.
- [7] FENOGLIO M., Relazioni cristallografico-strutturali tra il difenile ed una serie di suoi nuovi derivati, «Il Nuovo Cimento», ser. X, 5, 765 (1957).
- [8] FRANKENHEIM M. L., System der Krystalle, «Nov. Act. Acad. Caes. Leop.-Carol. nat. curios.», 19 (2), 469 (1842).
- [9] GALLITELLI P., Elementi di Mineralogia, Nistri-Lischi, Pisa, 1951.
- [10] GROTH P., Chemische Krystallographie, Engelmann, Leipzig, vol. I - V, 1906-1919.
- [11] HANAWALT J. D., RINN H. W. e FREVEL L. K., Chemical analysis by x-ray diffraction. Classification and use of x-ray diffraction patterns, «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 10, 457 (1938).

- [12] HARCOURT G. A., Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns, « Amer. Miner. », 27, 63 (1942).
- [13] NIGGLI P., Grundlagen der Stereochemie, Birkhäuser, Basel, 1945.
- [14] NOWACKI W., Moderne Allgemeine Mineralogie (Kristallographie), Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1951.
- [15] ONORATO E., Recensione su « Moderne Allgemeine Mineralogie » di W. NOWACKI, « Periodico di Mineralogia », 20, 318 (1951).
- [16] ONORATO E., Corso di Mineralogia, Pioda-Conti, Roma, 1954.
- [17] PERRIER C., Corso di Mineralogia, Bozzi, Genova, 1948.
- [18] PORTER M. W. e SPILLER R. C., The Barker Index of Crystals. A Method for the Identification of Crystalline Substances, Heffer & Sons Ltd, Cambridge, vol. I 1951, vol. II 1956.
- [19] TORRE DE ASSUNÇÃO C. e GARRIDO J., Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons X, « Bull. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Sc. de Lisbonne », 6^a ser., n. 20-21 (1953).
- [20] WINCHELL A. N., Elements of Optical Mineralogy. Part II. Descriptions of Minerals, Wiley & Sons, New York, 1951.
- [21] WINCHELL A. N., The Optical Properties of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1954.