

VENTRIGLIA U.: *Contributo alla sistematica degli elementi cristallizzanti in reticoli ionici inquadrata nel sistema periodico* (\*).

Ricollegandomi a quanto già l'anno scorso esposi il prof. Carobbi ho tentato di sviluppare la sistematica cristallochimica degli elementi, tenendo conto, oltre che del valore del raggio ionico e della valenza degli ioni, anche e fondamentalmente del tipo di legame, con il quale gli ioni sono coordinati ad ioni della stessa specie o di altra specie, e del numero di coordinazione dei cationi.

Il tentativo di sistemazione è stato eseguito assumendo il principio che la prima fondamentale suddivisione in un sistema cristallochimico deve essere basata sul tipo di legame con il quale gli ioni sono uniti; perciò la sistemazione è stata basata, non solo sulla natura del singolo ione, ma anche sulla natura degli ioni con i quali esso si lega. Si possono anzitutto riunire in un primo insieme gli elementi (gas nobili) che non hanno alcuna affinità chimica e che quindi presentano soltanto legami del tipo forze di Van der Waal.

Per gli altri, riferendoci al caso più frequente, di legame coordinativo di cationi con gli ioni più tipicamente elettronegativi e cioè principalmente O, OH ed F, si possono riunire in un secondo insieme (a legami ionici parzialmente covalenti) gli elementi che si trovano nelle colonne 1-7 del sistema periodico degli elementi e in un terzo insieme (a legami puri) gli elementi della colonna 8. Questi elementi (del 3° insieme) connessi con legame ionico puro danno la stessa struttura degli elementi del secondo insieme; nel caso di legame covalente puro le strutture sono

---

(\*) Lo studio in esteso, corredato di tabelle e di letteratura è stato pubblicato sul «Periodico di Mineralogia», n. 1, gennaio-aprile 1949 Anno XVIII. Un riassunto è stato pubblicato su «La Ricerca Scientifica», 11 dicembre 1948, An 18°.

invece di altro tipo; tipo, però, che si realizza anche con gli elementi di secondo insieme quando nelle loro strutture è raggiunto, al limite, il legame covalente puro.

I composti di ioni appartenenti al secondo insieme hanno caratteristiche fisiche differenti da quelli di ioni appartenenti al terzo, anche se la formula chimica bruta è simile ed i raggi ionici corrispondenti sono eguali; fra questi composti non si può avere perciò mai isomorfismo, ma al massimo una pseudoisotopia e cioè una analogia di struttura cristallina relativa alla sola disposizione geometrica e non alla natura delle forze esercitanti fra i singoli elementi.

Limitiamoci a considerare il secondo insieme (elementi a legami ionici parzialmente covalenti) comprendente i cationi di gran parte dei minerali naturali specialmente litoidi, si può vedere come l'ulteriore suddivisione debba essere basata sul tipo di poliedro di coordinazione e poi sulla valenza e sul valore dei raggi ionici.

Se, da una parte l'ordine di grandezza del rapporto del raggio del catione a quello dell'anione influenza la coordinazione del catione stesso, dall'altra le distanze di equilibrio degli ioni, e quindi i raggi degli ioni nel singolo cristallo, non sono delle costanti, ma variano, sia pure non molto fortemente, con il variare del numero della coordinazione e della percentuale del carattere ionico dei legami nonchè con la natura degli anioni coordinati. Poichè alcuni ioni possono assumere coordinazione diversa, si possono avere strutture diverse per ioni con raggi uguali ed avere invece strutture di egual tipo per ioni aventi raggi alquanto diversi.

Se ci si limita a considerare per ciascun elemento il catione che ha perduto tutti gli elettroni dell'orbita esterna e ne consideriamo la coordinazione più frequente (che è poi quella che si può prevedere in base ai rapporti dei raggi catione-anione e che lo ione assume quando è esso ad

imprimere il motivo generale alla struttura) si nota come gli elementi stessi si raggruppano in zone definite nel sistema periodico.

Quando la valenza di uno ione è inferiore alla massima, il raggio ionico non è più lo stesso ed il comportamento dello ione nella formazione di cristalli è identico a quello dello ione, appartenente alla stessa riga del sistema periodico degli elementi, per il quale detta valenza sia la massima possibile. E' evidente che in una qualsiasi struttura si può avere la sostituzione di un catione al centro di un poliedro con un altro avente la stessa coordinazione. Questa sostituzione non porta alcuna variazione nella struttura finchè le valenze dei due cationi sono eguali. Se invece le valenze dei cationi sono diverse si ha contemporaneamente anche una diversa sostituzione ai centri di altri poliedri, in modo che, pur rimanendo costante il numero complessivo dei cationi, si possano saturare tutte le valenze libere; oppure si può avere una contemporanea sostituzione di altri anioni ai vertici dei poliedri.

---