
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

UGO PANICHI

Frazionamento armonico - Elettronegatività - Confronto tra fluorite e argentite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.6, p. 784-789.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_6_784_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Frazionamento armonico - Elettronegatività - Confronto tra fluorite e argentite.* Nota (*) del Socio UGO PANICHI.

Col metodo proiettivo, dedicato nelle precedenti Note (1) ai legami armonici reticolari, proseguiamo l'esame del frazionamento del diametro di una particella ionica supposta sferica, seguendo (N. 63) i termini di due progressioni geometriche, nelle quali il primo termine (= 1) rappresenta il raggio iniziale: ($\alpha = 1, 1/3, \dots$ e $\beta = 1, 1/2, 1/4, \dots$); sul diametro AOB della fig. 1 corrispondono alla α le lettere C e D (ad $1/3$ dei due raggi), E ed F ($1/9$), H e K ($1/27$); corrispondono alla β , M ed N ($1/2$), P e Q ($1/4$), U e V ($1/8$), W e W' ($1/16$).

La suddivisione degli intervalli fra i termini di queste progressioni, mediante doppi rapporti armonici, è determinata da altri punti segnati lungo AOB; le rispettive lettere designano i quarti armonici dei gruppi corrispondenti:

Alla sinistra del centro O abbiamo:

$$\begin{aligned} G_1 \text{ e } G_3 (AG_1 = G_1 G_3 = G_3 M) & ; \text{ gruppi } (AM \cdot OG_3) , (DF \cdot WG_1) \\ T_1 \text{ e } T_3 (PT_1 = T_1 T_3 = T_3 O) & ; \text{ gruppi } (PO \cdot QT_3) , (OP \cdot MT_1) \\ L_1 (AL_1 = L_1 M) & ; \text{ gruppi } (QP \cdot T_3 L_1) \\ Z_1 (MZ_1 = Z_1 = Z_1 C) & ; \text{ gruppi } (PM \cdot L_1 Z_1) \\ J_1 \text{ e } J_3 (AJ_1 = J_1 G_1 \text{ e } MJ_3 = J_3 G_3) & (L_1 M \cdot PJ_3) , (T_4 Z_1 \cdot PJ_1). \end{aligned}$$

Alla destra del centro O abbiamo gli analoghi punti:

$$\begin{aligned} G_2 \text{ e } G_4 & \text{ gruppi } (CQ \cdot WG_2) , (BN \cdot OG_4) \\ T_2 \text{ e } T_4 & \text{ gruppi } (NO \cdot MT_2) , (QO \cdot PT_4) \\ L_2 & \text{ gruppi } (PQ \cdot T_4 L_2) \\ Z_2 & \text{ gruppi } (QN \cdot L_2 Z_2) \\ J_2 \text{ e } J_4 & \text{ gruppi } (LN \cdot QJ_4) , (Z_2 G_4 \cdot J_4 J_2). \end{aligned}$$

Con qualche esempio utilizziamo in questa Nota alcuni di tali punti, premettendo: 1° che se passiamo a raggi via via più piccoli, analoghi rapporti continuano, con pari valore, fra successive coppie di punti, e di superfici, e perciò anche fino al livello delle distanze internucleoniche; 2° che le ricerche di punti per quarti armonici, si può estendere anche verso valori via via maggiori; se, per esempio, nella progressione α poniamo (fig. 2 a) $OA' = OB' = 1$,

(*) Presentata nella seduta del 10 giugno 1964.

(1) U. PANICHI, « Accad. Naz. Lincei » (M. 1957, M. 58, N. 60, N. 63).

e $OA_2 = OB_2 = 1/3$, possiamo trovare il punto A, per il quale $OA = OB = 3$, mediante i gruppi armonici $(B'A'A_2A)$ e $(A'B'B_2B)$.

Così pure, nella β ($OM = ON = 1/2$), si trova $\Delta = \Delta' = 2$, mediante i rapporti $(B'M \cdot O\Delta')$ e $(BN \cdot O\Delta)$. Analogamente per valori via via più grandi.

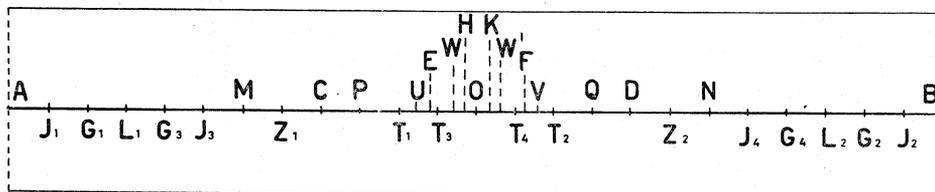


Fig. 1. - Frazionamento proiettivo del diametro AOB.

Fluorite. - Ricordando che, se due atomi stanno per divenire una coppia ionica, si allunga il raggio del negativo e si accorcia il raggio del positivo, consideriamo ora un ione calcio fra due adiacenti ioni fluoro, nonché il passaggio di due elettroni dal calcio al fluoro.

Siano r ed r' i raggi di F e di Ca; e siano i ed i' gli ioni di F^- e di Ca^{++} . Nella (fig. 2 b) possiamo porre ⁽¹⁾ $r + r' = 0,64 + 1,90 = 2,54$, e $i + i' = 1,35 + 1,06 = 2,39$. La somma dei due raggi, da atomici a ionici è diminuita ($2,54 - 2,39 = 0,15$).

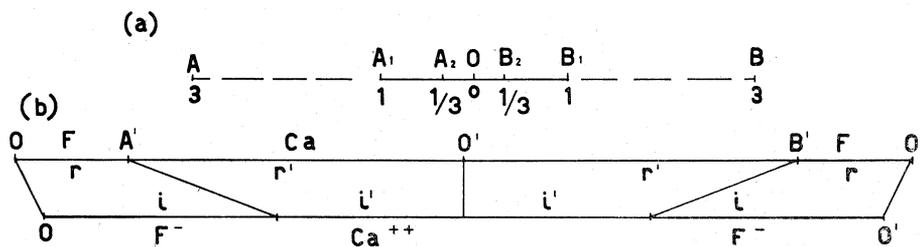


Fig. 2.

(a) Proiezione per valori crescenti. (b) Riduzione lunghezza raggi ionici (esempio fluorite).

Poniamo $\delta = i - r = 1,33 - 0,64 = 0,69$ e $\delta' = r' - i' = 1,90 - 1,06 = 0,84$; e notiamo che, per aumento ($i > r$) del raggio negativo e diminuzione ($i' < r'$) del positivo, risulta $\delta' > \delta$.

Quanto al rapporto ionico della fluorite, esso è 0,73 per Pauling e 0,70 per Zachariasen; nella fig. 3 i raggi AO ed $A'O'$ sono in contatto ($A \equiv A'$); ponendo $A'O' = 84$, sarà $AO = 114$ se il rapporto è 0,73, ed $= 120$ se 0,70. La scelta può influire sui doppi rapporti. Sia, ad esempio, il gruppo $(T_3G_1 \cdot J_3J_3)$; e tenendo fermo il valore $A'O' = 84$ (e perciò $G_1T_3 = 63$), notiamo che, se il gruppo è armonico, deve essere anche $G_1J_3 = 63$; ed è inoltre $G_1J_3 = 63/3 = 21$. Ora: con $OA = 114$, risulta $G_1J_3 = 61,5$; con $OA = 120$ risulta $= 64$; e con $OA = 117$ risulta che G_1J_3 è uguale a 63; l'esatta armonicità è qui raggiunta con $OA = 117$, e perciò con rapporto ionico $= 0,715$.

Oltre a questa correlazione fra legami proiettivi e rapporti ionici, un collegamento armonico fra i due raggi è rappresentato dalla fig. 3, nella quale, insieme agli archi che rappresentano le due superfici ioniche in contatto, sono segnate due terne di archi, tre con raggi $O'J_1, O'G_1, O'L$; e tre con raggi OJ_1, OG_1, OL . Le due corrispondenti terne di superfici sono esterne ai due ioni rispettivamente concentrici; e tra le superfici ioniche (raggi $O'A'$ ed OA) e le superfici esterne (raggi $O'L$ ed OL) sono incluse due zone i cui spessori sono $s = LA'$ ed $s' = L'A$; e $s > s'$.

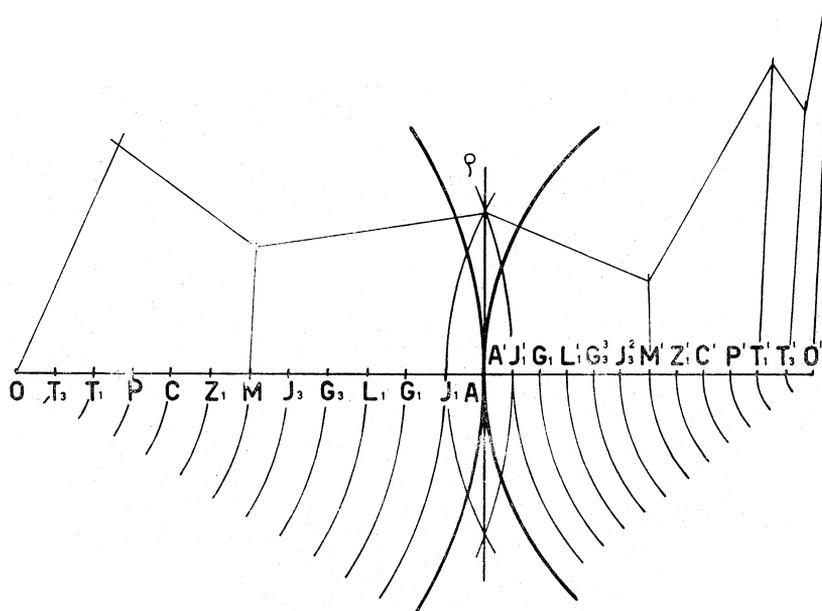


Fig. 3. - Fluorite.

Nella figura sono riportate le corde che rappresentano (N. 60) le densità orbitali dei due ioni F^- e Ca^{++} supposti sferici. Nella metà inferiore sono rappresentate, sia le superfici concentriche in O secondo un ritmo σ , sia quelle (centro O') secondo un ritmo σ' , tutte interne ai rispettivi ioni; invece i ritmi delle due terne suddette sono σ' per la terna di centro O , e σ per la terna di centro O' .

Indicando con $\varepsilon - \varepsilon'$ la differenza fra l'elettronegatività del fluoro e quella del cloro, risulta $\varepsilon - \varepsilon' = 4 - 1 = 3$.

Se φ è l'energia occorrente a Ca^{++} affinché due elettroni passino ai due F^- , e, al tempo stesso, Ca perda una parte del proprio raggio; e se φ' è l'energia che corrisponde al complessivo acquisto dei due elettroni ed all'aumento di ambedue i raggi, risulta $\varphi > \varphi'$.

È anche da osservare che, con le variazioni, in meno o in più, della lunghezza dei due raggi, avviene anche la variazione di ritmo, in più o in meno, ($\sigma > \sigma'$), lungo ciascuno dei due raggi, passando dall'interno all'esterno.

Ora, l'insieme delle disuguaglianze osservate riguardo alla fluorite, parla di relazioni armoniche inerenti al processo di ionizzazione; ed è da esaminare su varie coppie l'entità delle suddette disuguaglianze, considerando anche il passaggio dall'elettrovalenza alla covalenza, e dalle maggiori alle minori elettronegatività. A tale scopo iniziai confronti, specialmente in campo mineralogico; e ne riporto qui un piccolo elenco. In esso i minerali sono in ordine di decrescenti differenze $\epsilon - \epsilon'$, le ϵ son decrescenti (dal fluoro al solfo); le ϵ' sono crescenti.

Formula	Elettronegatività (-) (+) Diff.	$\delta = i - r$ $\delta' = i' - r$	$\delta - \delta'$ (*)
CaF ₂ (fluorite) . . .	4 (F) — 1 = 3	$\delta = 1,34 - 0,64 = 0,70$ $\delta' = 1,90 - 1,06 = 0,84$	— 0,28
KCl (silvite) . . .	3 (Cl) — 0,8 = 2,2	$\delta = 1,82 - 1,12 = 0,70$ $\delta' = 2,28 - 1,34 = 0,94$	— 0,24
NaCl (salgemma) .	3 — 0,9 = 2,1	$\delta = 1,82 - 1,12 = 0,70$ $\delta' = 1,85 - 0,98 = 0,87$	— 0,17
TiO ₂ (rutilo) . . .	3,5 (O) — 1,5 = 2	$\delta = 1,32 - 0,65 = 0,67$ $\delta' = 1,40 - 0,67 = 0,73$	— 0,12
SnO ₂ (cassiterite) .	3,5 — 0,18 = 1,7	$\delta = 1,32 - 0,65 = 0,67$ $\delta' = 1,55 - 0,74 = 0,81$	— 0,28
ZnS (blenda) . . .	2,5 (S) — 1,6 = 0,9	$\delta = 1,73 - 1,30 = 0,43$ $\delta' = 1,33 - 0,81 = 0,52$	— 0,09
PbS (galena) . . .	25 — 1,8 = 0,7	$\delta = 1,73 - 1,30 = 0,43$ $\delta' = 1,70 - 1,32 = 0,38$	+ 0,05
HgS (cinabro) . .	25 — 1,9 = 0,6	$\delta = 1,73 - 1,30 = 0,43$ $\delta' = 1,48 - 1,10 = 0,38$	+ 0,05
Ag ₂ S (argentite) .	25 — 1,9 = 0,6	$\delta = 1,73 - 1,30 = 0,43$ $\delta' = 1,40 - 1,15 = 0,25$	+ 0,36

(*) Il valore è raddoppiato quando gli elettroni sono due.

Nella seconda colonna figurano le differenze fra δ e δ' ; esse sono indicate col segno — quando è $\delta < \delta'$; e col segno + quando $\delta > \delta'$. Troviamo differenze negative in corrispondenza ai primi termini del prospetto, e quindi alle maggiori differenze elettronegative; mentre differenze positive corrispondono agli ultimi termini. Al tempo stesso i primi sono esempi di strutture elettrovalenti, e gli ultimi danno esempio di covalenza.

Qui è da notare che questo procedimento per raggi, presuppone una completa ionizzazione, che in realtà non suole essere totale. Anche per questo motivo ho ridotto l'elenco. È aperta una ulteriore ricerca, anche oltre il campo

strettamente mineralogico; il dott. Carlo Reale, da me invitato, ha esteso e catalogato una lunga lista, calcolando intensità di potenziali di ionizzazione, e varî gradi di ionicità dei legami, e delle corrispondenti percentuali nel confronto con la ionizzazione totale. Egli ha raccolto le sue conclusioni in una Nota, che son lieto di presentare insieme con la mia.

Delle percentuali che ha determinato, riporto qui solo quelle riguardanti i minerali del mio prospetto. Esse sono decrescenti in ordine con le differenze $\varepsilon - \varepsilon'$; e perciò non possono influire sul segno delle differenze fra δ e δ' .

CaF ₂	89,46	TiO ₂	63,22	PbS	11,53
KCl	70,18	SnO ₂	47,27	HgS	8,61
NaCl	66,80	ZnS	18,35	Ag ₂ S	8,61

Argentite. - Frattanto questa Nota si limita al paragone fra i termini estremi del prospetto, e, in confronto ora con la fluorite, fin qui considerata, prosegue con l'esempio dell'argentite.

Supponiamo che tre diametri (AOB di Ag, A'O'B' di S, A''O''B'' di Ag) siano consecutivi e pronti a divenire ionici; allora A'O'B' si allunga verso gli altri due, che invece si accorciano. Nella fig. 4 ci sono solo i primi due. Supponiamo che il centro O' di S non si sposti, mentre A' si avvanza fino ad A_r, e il raggio OA, diminuendo, diventa O'A'.

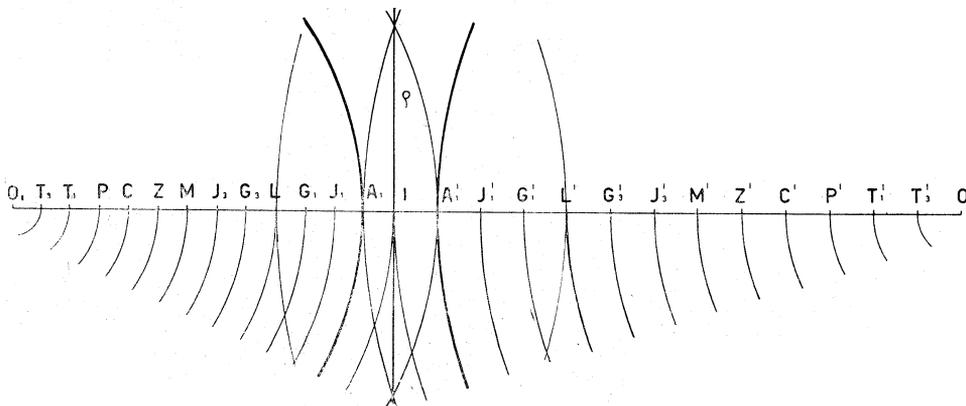


Fig. 4. - Argentite.

Ponendo ⁽¹⁾ i raggi ionici rispettivamente eguali a 114 e 174, il loro rapporto è = 0,655; nel disegno si può porre, con risultato praticamente eguale, $120/180 = 2/3 = 0,66$. Risulta anche un intervallo, di cui parliamo poi, fra A_r e A'; ma fin da ora possiamo notare che la distanza fra i centri O_r e O' supera la somma dei due raggi; nella fluorite abbiamo osservato diminuzione.

Tracciamo i primi punti di suddivisione del raggio ionico OA_i (M, P, C, ...) e di $O'A'_i$ (M', P', C', ...). Conduciamo ora gli archi di raggio OA_i ed $O'A'_i$, che rappresentano i due ioni; e tracciamo due gruppi di archi per rappresentare le zone esterne; e cioè: con centro O i raggi OL_i, OG_i, \dots, OA_i ; e con centro O' i raggi $O'L, O'G, \dots, O'A'_i$. Nell'intervallo $A_i A'_i$, fra i due ioni, è interposto l'elettrone, e la sua orbita vibra nel piano ρ , normale all'asse OO' , piano che suddivide il segmento $A_i A'_i$ in un punto I.

Riguardo alla posizione del punto I, la figura mostra i raggi ionici suddivisi in dodicesimi, e quindi con ritmi rispettivi $\sigma = 10$ e $\sigma' = 15$; e noi potremo supporre l'intervallo $A_i A'_i$ uguale a $\sigma + \sigma'$; e ponendo $A_i I = \sigma$ e $IA'_i = \sigma'$, si può considerare I come punto di contatto fra due superfici armonicamente esterne ai due ioni; e nello stesso tempo I esprime il centro dell'orbita dell'elettrone.

La nostra supposizione, mentre soddisfa alla distribuzione del campo armonico, soddisfa altresì al complesso di reciproche azioni fisico-chimiche; infatti, da un lato, la debole differenza $\varepsilon - \varepsilon'$ dell'argentite rende debole la tendenza dell'elettrone ad avvicinarsi di più all'ione negativo che al positivo; e dall'altro, invece, lo spostamento dell'elettrone di valenza dell'argento verso il solfo supera quello da parte del solfo verso l'argento.

Non solo è $\sigma < \sigma'$; ma, come abbiamo $\sigma/\sigma' = O_i A_i/O'A'_i$, anche l'intersezione fra le superfici di tali raggi taglia il segmento $A_i A'_i$ con lo stesso rapporto.

Osserviamo inoltre che, sia nell'elettrovalenza, sia nella covalenza, è per legame armonico che ogni ione si sposta verso configurazioni di più simmetrico equilibrio; ed il sistema è analogamente condotto alla semplicità di doppi rapporti armonici:

Ecco il gruppo armonico $(J_3 A'_i \cdot A_i J'_3)$, nel quale $J_3 A'_i = 75$, e $A_i A'_i = 25$, ed anche $A'_i J'_3 = 75$;

ecco un gruppo fra i cui componenti è il punto I; in esso abbiamo $CI = 90$, $IG_i = 30$, $IJ'_3 = 90$; quindi è armonico il gruppo $(CI \cdot G_i J'_3)$.

E così pure, essendo $T_3 J'_i = 100$, $J_i J'_i = 50$, e $J'_i T'_3 = 100$, è armonico il gruppo $(T_3 J_i \cdot J'_i T'_3)$.

Prolungando a destra la fig. 4, oltre O fino ad O'' , si trovano simmetricamente il punto I' , il piano ρ' , analoghi intervalli ed eguali rapporti armonici.