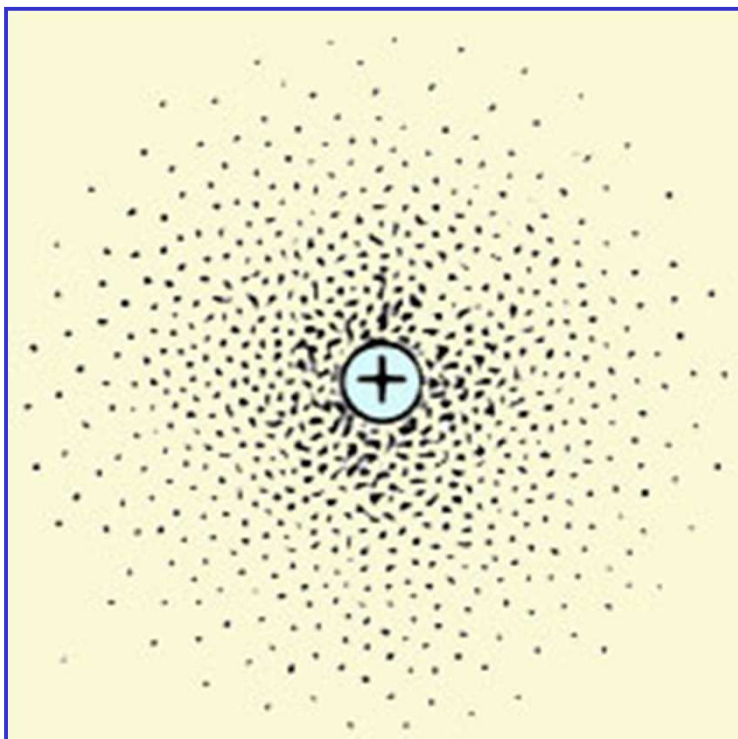


Raggio atomico e Raggio ionico

Le dimensioni di un atomo sono pressoché esclusivamente determinate dalla sua **nuvola elettronica** (che può essere fino a 100.000 volte più grande del nucleo)



Il **raggio ionico** è fortemente dipendente da:

Tipo di legame

(in particolare i cationi sono ridotti sensibilmente nel caso di legame ionico)

Valenza

(negli elementi con più stati di ossidazione il raggio ionico diminuisce all'aumentare della valenza)

N° di coordinazione

(il raggio ionico diminuisce al diminuire del N° di coordinazione)

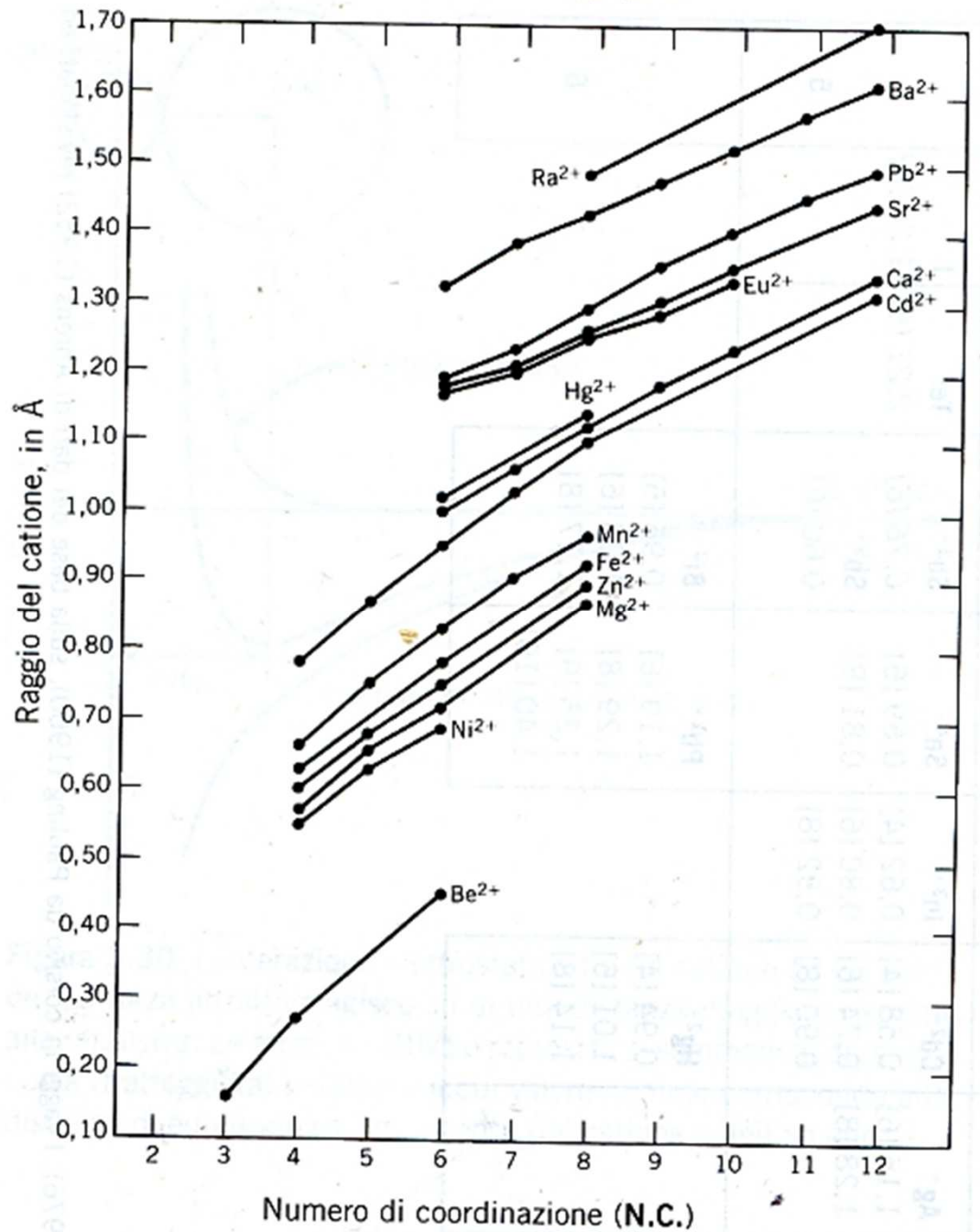
Variazioni raggi ionici in base al N.C.

EFFECTIVE IONIC RADII (IN Å) FOR IONS COMMONLY FOUND IN MINERALS*

I		Transition elements										III	IV	V	VI	VII	← Column
Li⁺ 0.59 [4] 0.74 [6] 0.92 [8]	Be²⁺ 0.16 [3] 0.27 [4] 0.45 [6]											B³⁺ 0.11 [4] 0.27 [6]	C⁴⁺ -0.08 [3] 0.15 [4] 0.16 [6]	N⁵⁺ -0.10 [3] 0.13 [6]	O²⁻ 1.36 [3] 1.38 [4] 1.40 [6] 1.42 [8]	F⁻ 1.31 [4] 1.33 [6]	Row 2
Na⁺ 0.99 [4] 1.02 [6] 1.18 [8] 1.24 [9] 1.39 [12]	Mg²⁺ 0.57 [4] 0.72 [6] 0.89 [8]											Al³⁺ 0.39 [4] 0.48 [5] 0.54 [6]	Si⁴⁺ 0.26 [4] 0.40 [6]	P⁵⁺ 0.17 [4] 0.29 [5] 0.38 [6]	S²⁻ <i>1.84</i> [4] S⁶⁺ 0.12 [4] 0.29 [6]	Cl⁻ <i>1.81</i> [6]	3
K⁺ 1.38 [6] 1.51 [8] 1.55 [9] 1.59 [10] 1.64 [12]	Ca²⁺ 1.00 [6] 1.12 [8] 1.18 [9] 1.23 [10] 1.34 [12]	Sc³⁺ 0.75 [6] 0.87 [8]	Ti⁴⁺ 0.42 [4] 0.61 [6] 0.74 [8]	V⁵⁺ 0.36 [4] 0.46 [5] 0.54 [6]	Cr³⁺ 0.62 [6] Cr⁴⁺ 0.41 [4] 0.55 [6] Cr⁶⁺ 0.26 [4]	Mn²⁺ 0.83 [6] 0.96 [8] Mn³⁺ 0.65 [6] Mn⁴⁺ 0.53 [6]	Fe²⁺ 0.63 [4] 0.78 [6] 0.92 [8] Fe³⁺ 0.65 [6] 0.78 [8]	Co²⁺ 0.74 [6] 0.90 [8]	Ni²⁺ 0.55 [4] 0.69 [6]	Cu⁺ 0.46 [2] 0.77 [6] Cu²⁺ 0.57 [4] 0.65 [5] 0.73 [6]	Zn²⁺ 0.60 [4] 0.74 [6] 0.90 [8]	Ga³⁺ 0.47 [4] 0.55 [5] 0.62 [6]	Ge⁴⁺ 0.39 [4] 0.53 [6]	As³⁺ 0.58 [6] As⁵⁺ 0.34 [4] 0.46 [6]	Se²⁻ <i>1.98</i> [6]	Br⁻ <i>1.96</i> [6]	4
Rb⁺ 1.52 [6] 1.61 [8] 1.66 [10] 1.72 [12]	Sr²⁺ 1.18 [6] 1.26 [8] 1.36 [10] 1.44 [12]	Y³⁺ 0.90 [6] 1.02 [8]	Zr⁴⁺ 0.72 [6] 0.78 [7] 0.84 [8] 0.89 [9]	Nb⁵⁺ 0.64 [6] 0.69 [7] 0.74 [8]	Mo⁴⁺ 0.65 [6] Mo⁶⁺ 0.41 [4] 0.59 [6]			Rh⁴⁺ 0.60 [6]	Pd²⁺ 0.64 [4] 0.86 [6]	Ag⁺ 1.15 [6] 1.28 [8]	Cd²⁺ 0.58 [4] 0.74 [6] 0.90 [8]	In³⁺ 0.62 [4] 0.80 [6] 0.92 [8]	Sn⁴⁺ 0.69 [6] 0.81 [8]	Sb³⁺ <i>0.76</i> [6] Sb⁵⁺ 0.60 [6]	Te²⁻ <i>2.21</i> [6]	I⁻ <i>2.20</i> [6]	5
Cs⁺ 1.67 [6] 1.74 [8] 1.81 [10] 1.85 [11] 1.88 [12]	Ba²⁺ 1.35 [6] 1.42 [8] 1.47 [9] 1.52 [10] 1.61 [12]	La³⁺ 1.03 [6] 1.16 [8] 1.22 [9] 1.27 [10]	Hf⁴⁺ 0.71 [6] 0.76 [7] 0.83 [8]	Ta⁵⁺ 0.64 [6] 0.69 [7] 0.74 [8]	W⁶⁺ 0.42 [4] 0.51 [5] 0.60 [6]	Re⁴⁺ 0.63 [6] Re⁷⁺ 0.38 [4] 0.53 [6]			Pt²⁺ 0.80 [6]		Hg²⁺ 0.96 [4] 1.02 [6] 1.14 [8]		Pb²⁺ 1.19 [6] 1.29 [8] 1.35 [9] 1.40 [10]	Bi³⁺ 0.96 [5] 1.03 [6] 1.17 [8]			6

Th⁴⁺ 0.94 [6] 1.05 [8] 1.09 [9] 1.13 [10]		U⁴⁺ 0.89 [6] 1.00 [8] U⁶⁺ 0.52 [4] 0.73 [6]	
---	--	--	--

[] = N° coordinazione



Cambiamento del raggio ionico
in funzione del numero di
coordinazione

Negatively charged ions	Positively charged ions			
<p>2⁻ 1.40 Oxygen</p> <p>1⁻ 1.36 Fluorine</p> <p>1.84 Sulfur</p> <p>1.81 Chlorine</p>	<p>1⁺ 0.99 Sodium</p>	<p>2⁺ 1.00 Calcium</p>	<p>3⁺ 0.39 Aluminum</p>	<p>4⁺ 0.26 Silicon</p>
	<p>1.37 Potassium</p>	<p>0.63 Iron²⁺</p>	<p>0.49 Iron³⁺</p>	<p>0.15 Carbon</p>
		<p>0.72 Magnesium</p>		

1 Ångstrom = 10⁻⁸ cm

Considerato che nel caso di legami elettrostatici gli ioni possono essere approssimati alla forma sferica ne consegue una configurazione geometrica semplice in cui lo ione che coordina è al centro di un poliedro i cui apici sono occupati da ioni di segno opposto. Per convenzione si sceglie il catione come ione coordinante e gli anioni come ioni coordinati.

POLIEDRO DI COORDINAZIONE: è il solido geometrico costituito da uno ione centrale (ione coordinante) e ioni di segno opposto ad esso coordinati (ione coordinato)

In base al valore del rapporto r/R ho differenti tipologie di coordinazione

Regole di Pauling di stabilità dell'edificio xxino

REGOLE EMPRIRICHE RELATIVE ALLA STABILITA' DELLA STRUTTURA CRISTALLINA, DESCRITTA MEDIANTE POLIEDRI DI COORDINAZIONE BASATE SULL'EQUILIBRIO ELETTROSTATICO TRA IONI.

1. Il rapporto dei raggi ionici ione coordinante / ione coordinato (r/R) determina geometricamente la natura del poliedro di coordinazione ed il numero di coordinazione (N.C.).







$\frac{r_A}{r_X}$	C.N.	Packing geometry	
<0.155	2	Lineare	
0.155	3	Triangolare	
0.225	4	Tetraedrica	
0.414	6	Ottaedrica	
0.732	8	Cubica	
1	12	Antiprisma (close packing)	

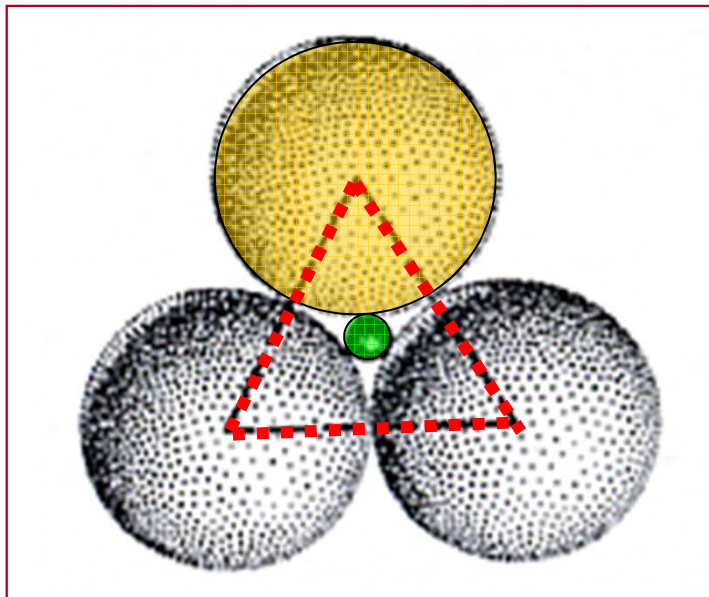
FIG. 4.24 Atomic packing schemes.

Il tipo di poliedri di coordinazione e il conseguente numero di ioni coordinati (C.N.) dipende dalle dimensioni relative degli ioni facenti parte della struttura.

Il limite dimensionale del catione coordinante all'interno di ogni poliedro può essere calcolato attraverso costruzioni geometriche assumendo il raggio dell'anione coordinato = 1

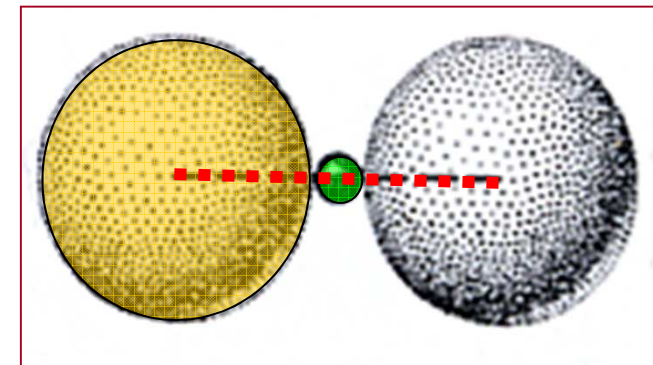
COORDINAZIONE TRIANGOLARE (C.N.=3)

COORDINAZIONE LINEARE (C.N.=2)



$$r/R=0.155$$

ioni coordinati
(R)
ioni coordinanti
(r)



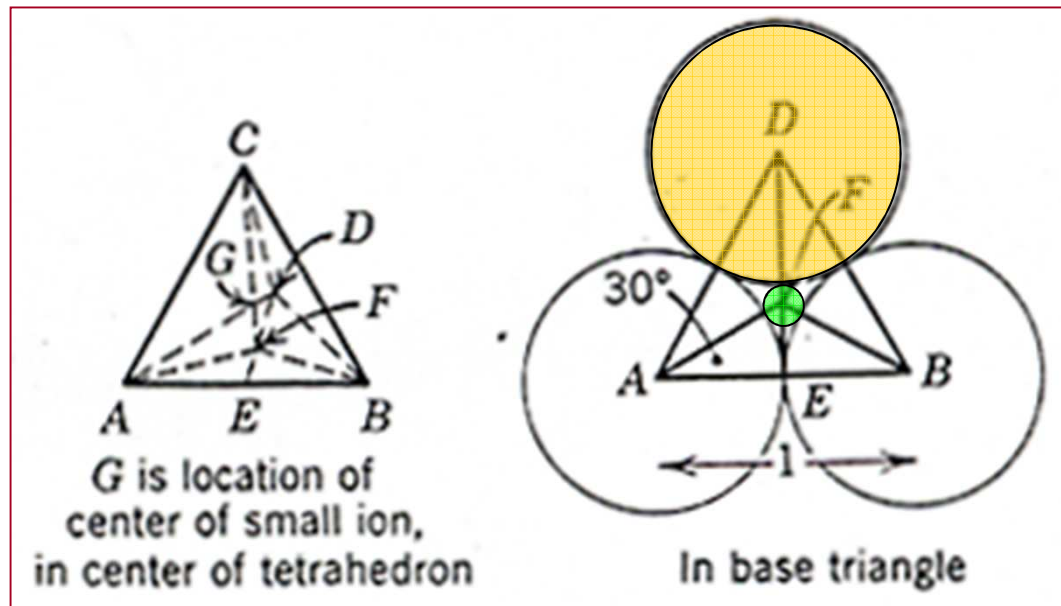
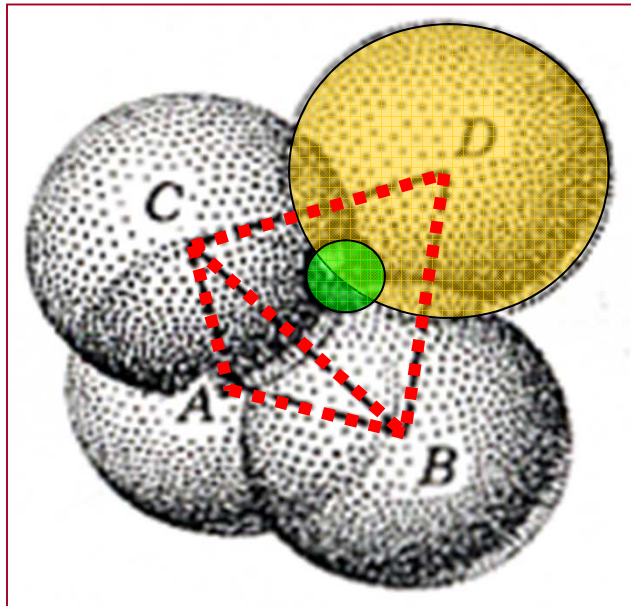
$$r/R < 0.155(\text{\AA})$$

$$0.225 < r/R < 0.155(\text{\AA})$$

COORDINAZIONE TETRAEDRICA (C.N.=4)

ione coordinante (r)

ione coordinato (R)



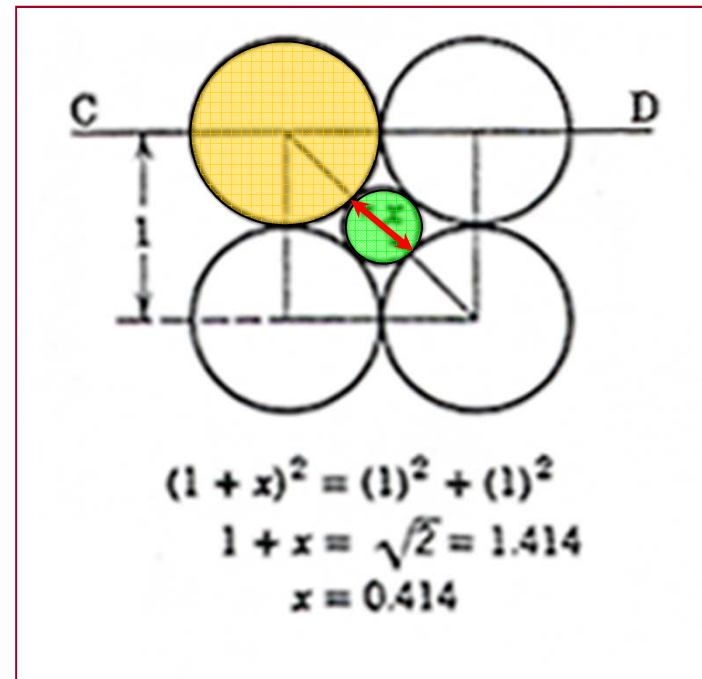
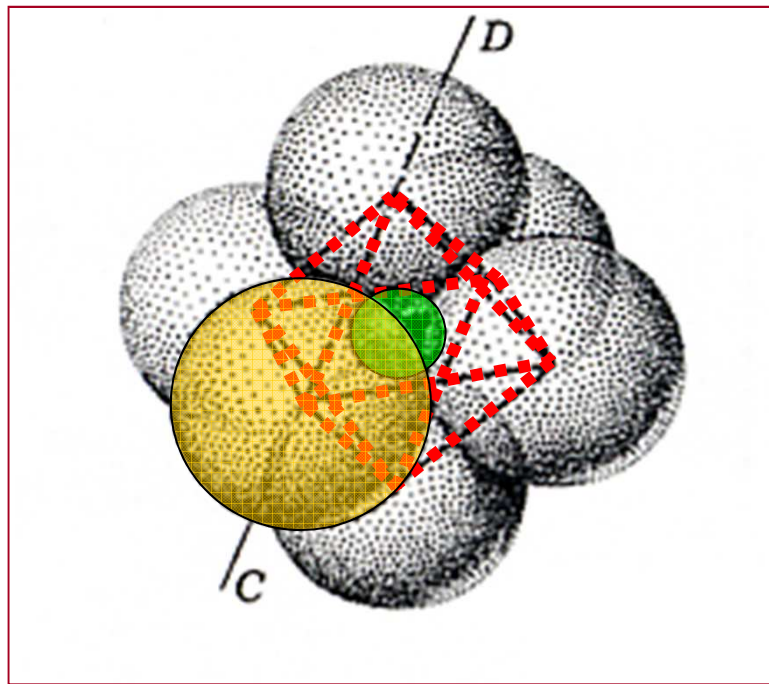
$$r/R=0.225$$

$$0.414 <r/R> 0.225(\text{\AA})$$

COORDINAZIONE OTTAEDRICA (C.N.=6)

ione coordinante (r)

ione coordinato (R)



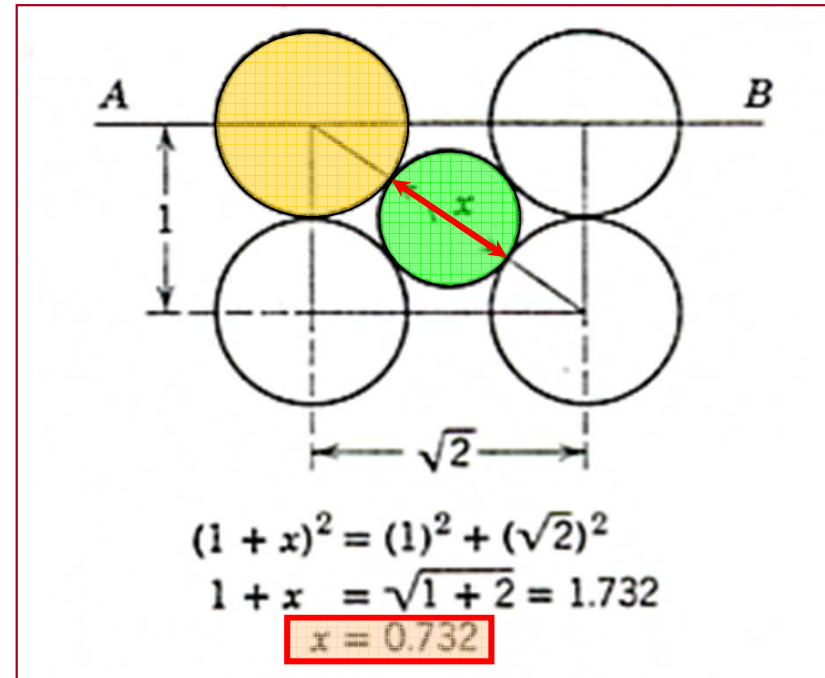
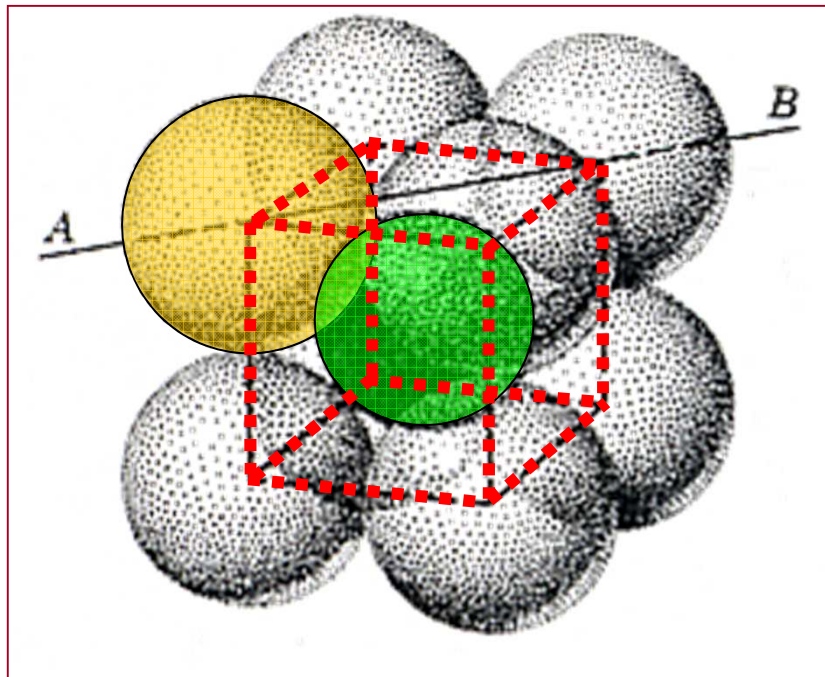
$$r/R=0.414$$

$$0.732 <r/R> 0.414 (\text{\AA})$$

COORDINAZIONE CUBICA (C.N.=8)

ione coordinante (r)

ione coordinato (R)



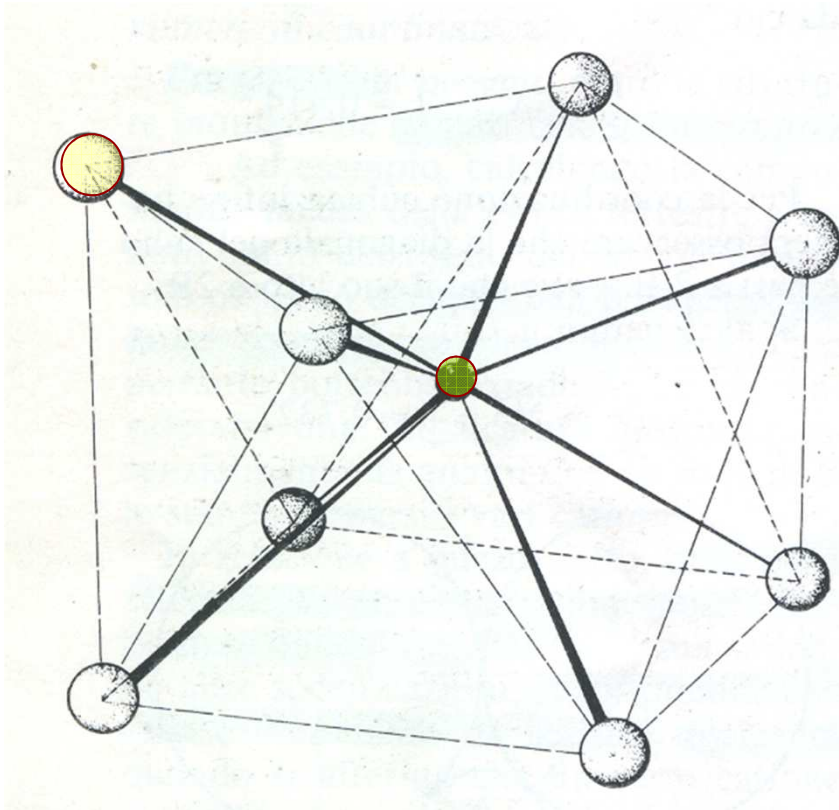
$$1 <r/R> 0.732 (\text{\AA})$$

$$r/R=0.732$$

COORDINAZIONE ANTIPRISMA QUADRATO (C.N.=8)

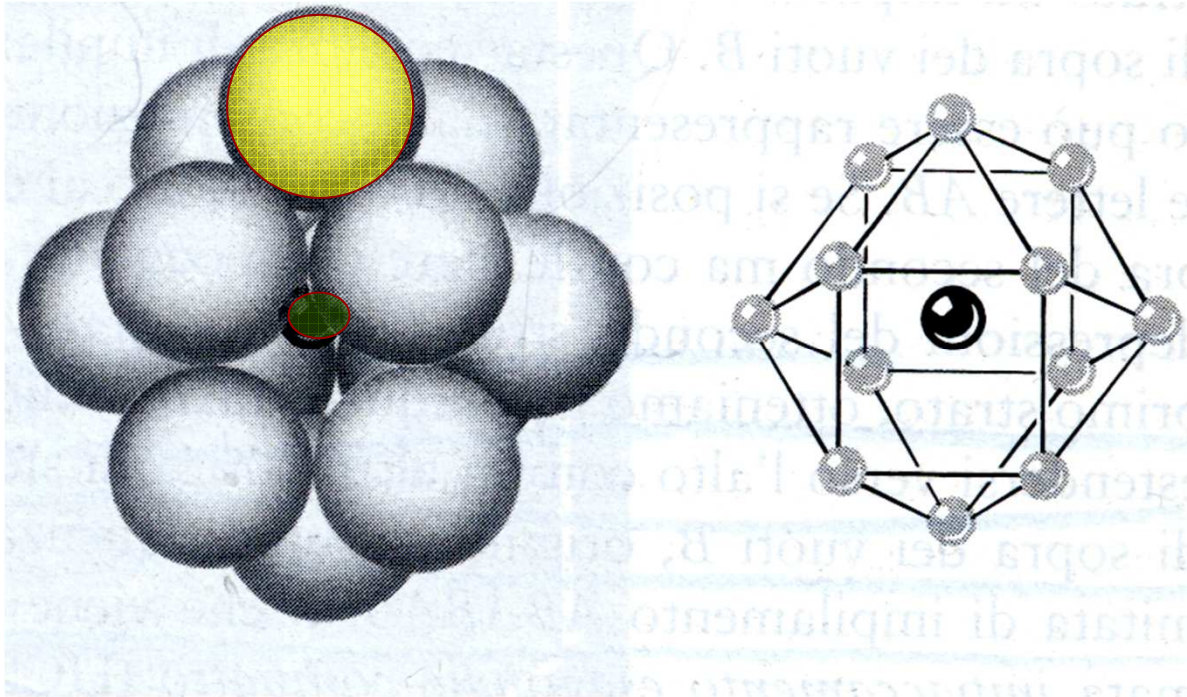
ione coordinante (r)

ione coordinato (R)



$$1 <r/R> 0.732 (\text{\AA})$$

COORDINAZIONE ANTIPRISMA QUADRATO (C.N.=12)



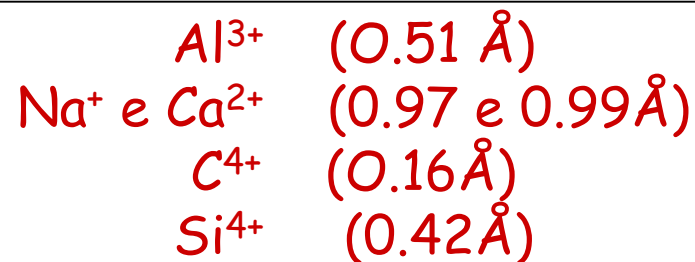
$$r/R=1.0$$

$$r/R \geq 1$$

Consideriamo i poliedri di coordinazione formati dai vari cationi rispetto all'ossigeno. Moltiplico il valore di 1.40 Å (raggio ionico dell'ossigeno) per i rapporti critici trovati:

raggio catione		tipo coordinazione	n. coordina
$1,40 \text{ \AA} \times 0,155 = 0,22 \text{ \AA}$	>	triangolare	3
$1,40 \text{ \AA} \times 0,225 = 0,32 \text{ \AA}$	>	tetraedrica	4
$1,40 \text{ \AA} \times 0,414 = 0,58 \text{ \AA}$	>	ottaedrica	6
$1,40 \text{ \AA} \times 0,645 = 0,90 \text{ \AA}$	>	antiprisma	8
$1,40 \text{ \AA} \times 0,732 = 1,02 \text{ \AA}$	>	cubica	8
$1,40 \text{ \AA} \times 1,000 = 1,40 \text{ \AA}$	>	cubo-ottaedrica	12
$1,40 \text{ \AA} \times 1,236 = 1,73 \text{ \AA}$	>	esagonale prismatica	12

Quando il raggio del catione è molto vicino al valore critico che separa due differenti tipi di coordinazione esso può dar luogo a entrambi

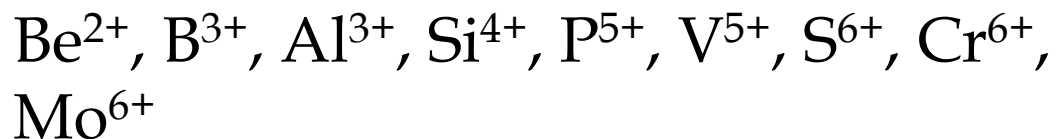


Numeri di coordinazione rispetto all'ossigeno e i relativi cationi.....

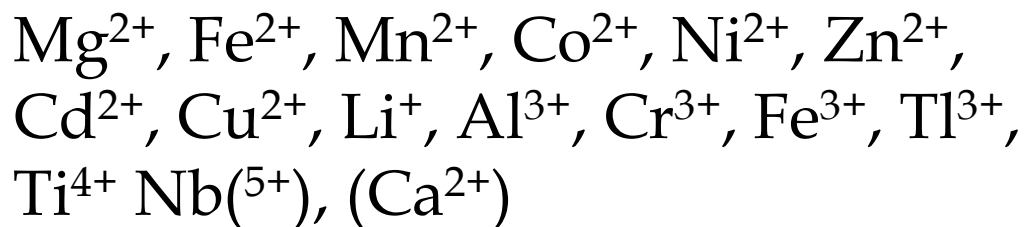
3 triangolare



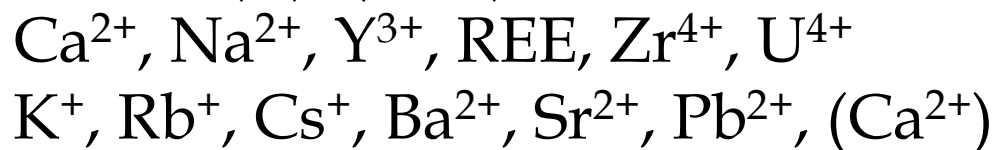
4 tetraedrica



6 ottaedrica

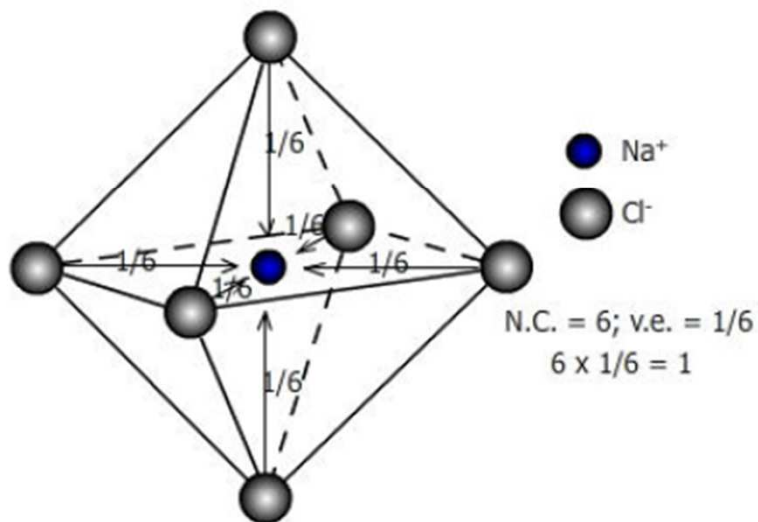


8 cubica o antiprismi
maggiori di 8



Regole di Pauling di stabilità dell'edificio xxino

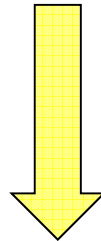
La 2^a regola dice che la somma delle forze di legame dei cationi è uguale alla carica dell'anione. Definita la "Forza di legame" che raggiunge un anione proveniente dal catione come uguale alla carica del catione/N.C del catione



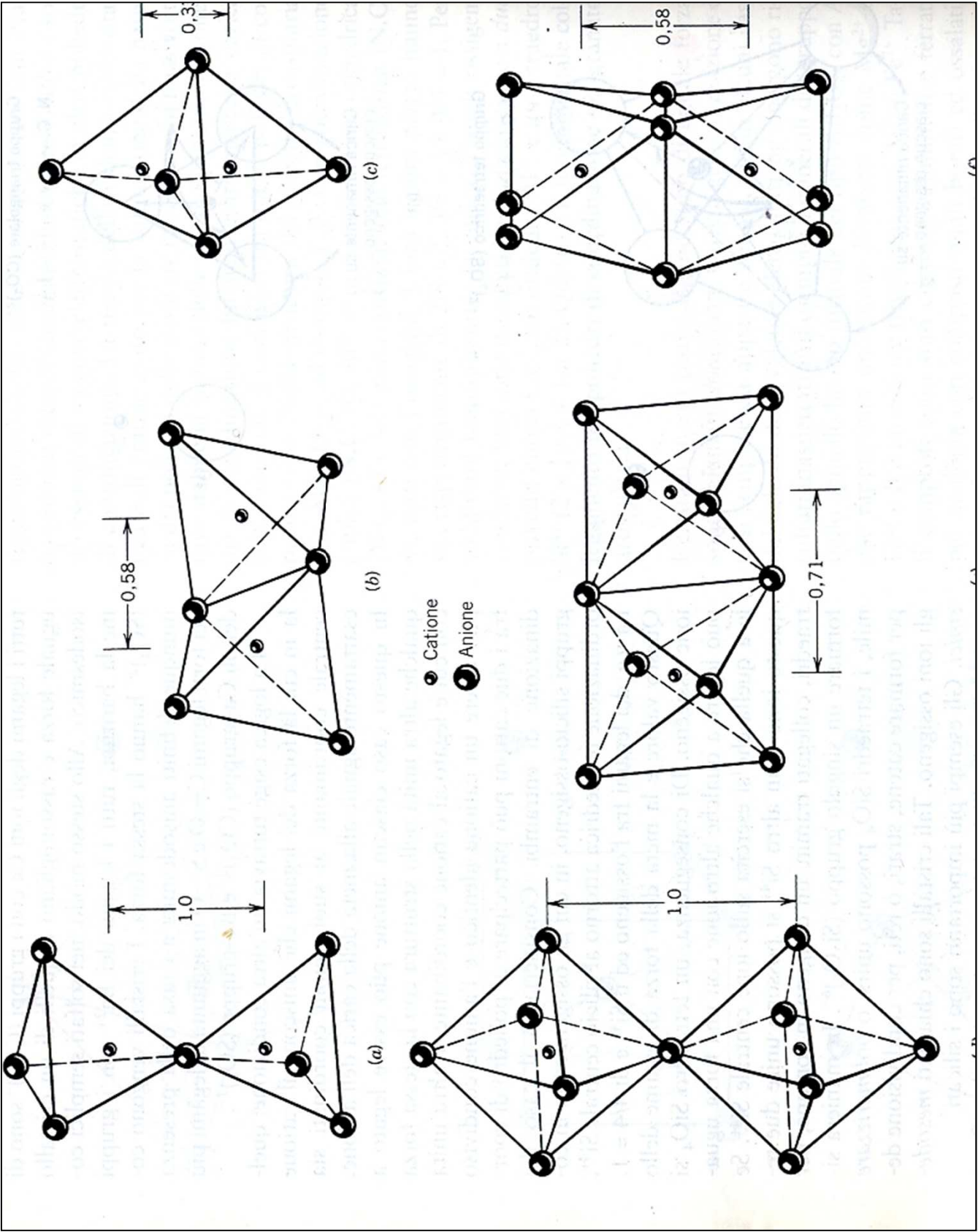
Nell' NaCl lo ione Cl⁻ è circondato da *sei primi vicini* Na⁺ in *coordinazione ottaedrica* e ciascuno dei legami che raggiungono Na⁺ ha una *forza (v.e.) di 1/6*. Questo significa che i sei legami fra uno ione Na⁺ centrale ed i sei Cl⁻ coordinati ottaedricamente *neutralizzano completamente ed esattamente la carica sullo ione Na⁺ al centro del poliedro di coordinazione*. Anche Cl⁻ ha sei ioni primi vicini (Na⁺) *cosicché la v.e. per ciascuno dei legami che raggiungono Cl⁻ è di 1/6*. Come tale, la carica sullo ione Cl⁻ viene neutralizzata da sei legami di 1/6 che raggiungono questo ione centrale da sei ioni Na⁺ (*coordinati ottaedricamente*).

3. La stabilità della struttura xxina decresce passando da concatenamenti per vertici a concatenamenti per spigoli a concatenamenti per facce (repulsione fra cationi)

Concatenamento dei poliedri: si concatenano per vertici se un solo anione è comune per vertici; se sono due per spigoli, se sono 3 per facce. I poliedri possono condividere facce, spigoli e/o vertici.



I concatenamenti per vertici danno edifici xxini più stabili di quelli in cui i concatenamenti sono per spigoli e questi a loro volta danno strutture xxine più stabili di quelli che condividono facce.



4. Se in una struttura ci sono cationi a differente carica quelli a carica più alta e basso N.C. mettono a comune solo **vertici** mentre quelli a carica più bassa e alto N.C. tendono a condividere **spigoli** e **facce**.

5. Il Principio della parsimonia. Il numero di siti strutturali in un xx tende ad essere piccolo

Es: struttura cristallina dell'**anfibolo** nella quale il numero di siti cristallografici è limitato mentre il numero dei costituenti chimici nella composizione chimica dell'anfibolo è grande!

Anfiboli

