

o conhecido efeito fotoelétrico e os factos fundamentais da fotoquímica. Neste grupo de fenómenos, a luz não actua como a teoria ondulatória indica, conferindo à partícula emitida uma energia proporcional à sua intensidade, mas actua como um projectil, sendo a energia, conferida a partículas secundárias, independente da intensidade e só dependente da frequência da luz.

O número das experiências, que provaram esta propriedade da luz tem aumentado de

ano para ano, e daqui resultou o reconhecimento da simultânea validade da teoria ondulatória e corpuscular; a primeira é assegurada experimentalmente pelos fenómenos de interferência, e a última pelos efeitos eléctricos da luz. Este facto paradoxal só foi explicado nos últimos anos pelo desenvolvimento da mecânica quântica.

Extrato da tradução do prefácio do livro *Optik von Max Born*.

Tradução de L. Salgueiro

### IMPORTANCIA Y PORVENIR DE LOS ESTUDIOS SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES

Hace solo cuarenta años, el estudio de los cristales constituía una especialidad cultivada por escaso número de hombres de ciencia. Los mineralogistas empleaban la forma cristalina y las propiedades ópticas para caracterizar las especies mineralógicas, algunos químicos estudiaban las regularidades y las leyes de la cristalización y existían ciertos estudios sobre las propiedades físicas de la materia cristalizada. En lo referente a la estructura, los únicos conocimientos que se tenían eran puramente hipotéticos. La escuela francesa desde Haüy a Friedel había elaborado hipótesis ingeniosas y cómodas que daban cuenta de las regularidades de la forma de los cristales y algunos matemáticos (Schoenflies y Federow) habían estudiado las leyes de la distribución regular y periódica de los átomos en el espacio, pero sin que sus resultados tuviesen otro valor que el de meras teorías.

Esta situación, que colocaba a la cristalografía en el lugar de una ciencia de poca importancia general, ha cambiado radicalmente desde el momento a que se desarrollaron los métodos de análisis estructural basados en la difracción de los rayos X. Se vió entonces que no solo se podía llegar a un conocimiento muy preciso de la distribución de los átomos en los cristales, sino que las regularidades de estructura que son características de la estructura cristalina, se encuentran en la mayoría de los cuerpos sólidos.

Este descubrimiento ha dado una importancia considerable a la ciencia de los cristales que constituye ahora una disciplina independiente en plenitud de desarrollo y que ocupa una posición central con respecto a los estudios físicos, químicos y mineralógicos.

Los métodos de difracción de los rayos X, que constituyen actualmente la base de la cristalografía estructural, han permitido realizar casi, un viejo sueño de los hombres de ciencia: el poseer un microscopio que permitiese escudriñar el mundo de los átomos, base de nuestro universo material y soporte sobre el que tienen lugar todos los fenómenos que observamos. El fundamento de la deducción de las estructuras cristalinas por medio de los rayos X estriba en el hecho que los rayos X tienen una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas y son difundidos por la materia proporcionalmente a la *densidad electrónica* existente en los diferentes puntos de un cuerpo. El razonamiento en el que se basa la deducción de la estructura de un cristal es en esencia muy sencillo:

La estructura cristalina es triplemente periódica y la densidad electrónica  $f(xyz)$  en sus diferentes puntos puede ser por lo tanto representada por una serie de Fourier de la forma:

$$f(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_c^{+\infty} A(hke) e^{w2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{ez}{c} \right)}$$

donde  $A(hke)$  son unos coeficientes en general complejos y  $a$ ,  $b$  y  $c$  los periodos a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Si conociésemos los coeficientes  $A(hkl)$  de suficiente número de combinaciones de  $h$ ,  $k$  y  $e$  para que la serie sea convergente se tendría una expresión analítica de la estructura que nos daría la localización de los átomos (máximos de densidad electrónica). Se puede demostrar fácilmente que los coeficientes  $A(hke)$  están relacionados con las amplitudes  $F$  de los rayos reflejados por los diferentes planos cristalográficos de símbolos  $hke$  existentes en el cristal, por medio de la fórmula

$$A(hke) = VF(hke)$$

donde  $V$  es el volumen del paralelepipedo elemental. Resulta pues:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F(hke) e^{2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{ez}{c} \right)}$$

que nos permite calcular la distribución de la densidad electrónica en el espacio cristalino a partir de los valores de  $F(hke)$  obtenidos a partir de las intensidades de los rayos X reflejados sobre distintos planos del cristal y conociendo los periodos  $a$ ,  $b$ , y  $c$ . Estos últimos se pueden siempre determinar en los cristales, pero desgraciadamente nuestras medidas experimentales nos dan solo el módulo de  $F(hke)$  y no podemos conocer la fase. Resulta pues que el método no puede aplicarse en el caso general. A pesar de esto, ciertas consideraciones matemáticas y físicas nos permiten, en la mayoría de los casos, llegar a determinar la fase de los coeficientes y por lo tanto obtener  $\rho(xyz)$ .

No existe, pues, un método directo general de determinación de la estructura atómica de los cristales y en general hay que hacer uso de variadas nociones (fórmula empírica de la sustancia, simetría de los cristales etc...) para llegar a establecer la estructura. Cuando se tiene un acuerdo satisfactorio entre las intensidades teóricas calculadas a partir de la estructura propuesta y los obtenidos por la experiencia se puede decir que la estruc-

tura es conocida. En efecto una variación pequeña en las coordenadas de los átomos, hace variar considerablemente la amplitud calculada y es muy poco probable que una estructura falsa suministre una concordancia aceptable con las medidas experimentales cuando estas son precisas y numerosas.

Se puede decir que la difracción de rayos X ha resuelto el problema de la determinación de la estructura de los cristales, y ha permitido conocer en estos las posiciones relativas y las distancias absolutas entre los átomos. Salta a simple vista la repercusión que estos estudios han tenido en la química. En particular el análisis de la estructura de los silicatos ha permitido interpretar la química de estos compuestos de un modo muy diferente a como se hacía antes de estos estudios. La noción de molécula como unidad aislada e independiente desaparece y deja lugar a configuraciones infinitas (cadenas, redes planas o espaciales formadas de tetraedros de  $S_1O_4$  unidos por los átomos de  $O$  que son comunes a dos tetraedros) entre las que se encuentran los otros átomos que forman el cristal.

Esta concepción de la estructura de los silicatos, debida a Bragg y su escuela, da la primacía al carácter cristalográfico y estructural y ha servido de base para estudiar gran número de compuestos de este grupo.

En el campo de la química orgánica, los estudios de la estructura han cosechado también brillantes éxitos y han permitido conocer la forma y las dimensiones de multitud de compuestos orgánicos, confirmando así por un procedimiento muy diferente las deducciones de los químicos orgánicos. La fig.<sup>a</sup> 1 representa la proyección de la densidad electrónica de la molécula de azobenceno tal como se ha obtenido a partir de los estudios de difracción de los rayos X. Las distancias interatómicas se han podido medir con mucha precisión en diferentes compuestos, así por ejemplo la distancia C-C resulta de  $1.54 \times 10^{-8}$  cm para el enlace sencillo, de  $1.44 \times 10^{-8}$  cm para el enlace conjugado, de  $1.34 \times 10^{-8}$  cm para el enlace doble C=C y de  $1.20 \times 10^{-8}$  para el enlace triple C≡C m.

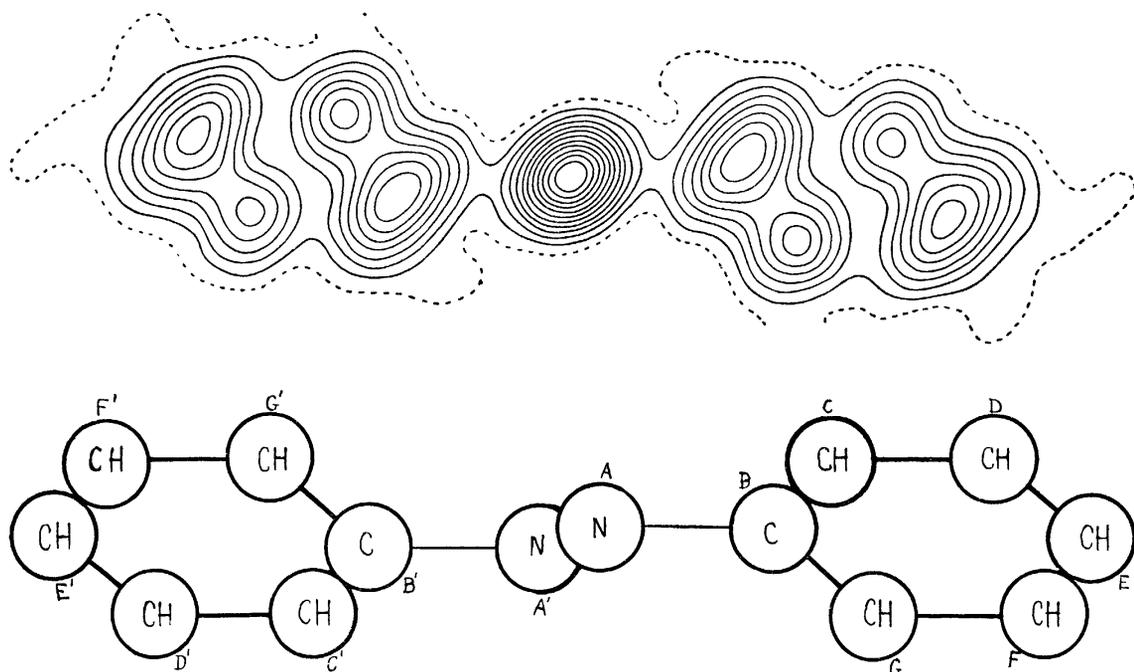


Fig. 1

El estudio de las estructuras cristalinas ha permitido demostrar que la posición de los átomos en los cristales está gobernada en gran parte por los *radios atómicos* característicos de cada elemento químico y de su estado de ionización.

El estudio de la estructura ha facilitado considerablemente la clasificación de las fuerzas interatómicas e intermoleculares, así sabemos ahora que existen en los cristales fuerzas de Van der Waals que mantienen unidos los átomos y los moléculas neutras, fuerzas electrostáticas entre iones cargados positivamente y iones cargados negativamente como en el *Cl Na* o entre dipolos permanentes o entre dipolos inducidos por iones. También existen fuerzas homopolares debidas a electrones compartidos entre los átomos y fuerzas de enlace metálico en los cuerpos de estado metálico en los que existen núcleos atómicos rodeados por una atmósfera electrónica cuantizada.

La metalografía ha experimentado un notable avance con la introducción de los méto-

dos cristalográficos que han permitido determinar la naturaleza de los compuestos metálicos y dilucidar numerosos problemas e introducir nociones nuevas. Así por ejemplo se ha descubierto el importante fenómeno del cambio de orden-desorden en las aleaciones. Si se enfria bruscamente una aleación de *Au* y *Cu* de la composición *Au Cu<sub>3</sub>* la estructura obtenida es la del cobre (fig. 2-a) en la que una cuarta parte de las posiciones del *Cu* están ocupadas por átomos de oro, pero los átomos de este elemento están colocados al azar en la estructura. En cambio si se enfria lentamente la aleación, los átomos de oro se colocan de un modo ordenado en los vértices de un retículo cúbico mientras que los de cobre se encuentran el centro de las caras (fig.<sup>a</sup> 2-b). Estos cambios de orden-desorden repercuten en las propiedades físicas.

Un caso interesante que se há logrado resolver por el estudio de la estructura es el de la pirrotina que habia preocupado mucho a los químicos. La pirrotina es un sulfuro

de hierro en el que si se realiza el análisis cuantitativo, resultan formulas difíciles de hacer concordar con relaciones estequiométricas sencillas, así por ejemplo resultan proporciones que obligan a admitir fórmulas comprendidas entre  $Fe_6 S_7$  y  $Fe_{11} S_{12}$ . El estudio de la estructura permite explicar perfectamente esta anomalía y ha demostrado que se trata de una estructura *incompleta* en la que determinados lugares correspondientes al *Fe* se hallan vacíos. Estos huecos no guardan ninguna regularidad; el edificio es estable gracias preferentemente a los átomos de *S*

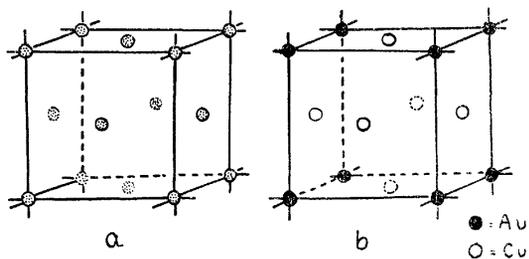


Fig. 2

que están regularmente distribuidos en el espacio.

El estudio de estas estructuras con defectos ha permitido explicar varios problemas relacionados con la conductibilidad de los compuestos jónicos.

El compuesto *I Ag* se presenta en tres formas el  $\alpha I Ag$  estable entre  $552^\circ$  y  $145^\circ,6$ , tiene una estructura cúbica, el  $\beta I Ag$  tiene la estructura de la wurtzita y el  $\gamma I Ag$  la del diamante. Estos dos últimas estructuras son estables por debajo de  $145^\circ,6$ . El  $\beta I Ag$  y el  $\gamma I Ag$  son muy poco conductores mientras que cuando se alcanza la temperatura de transformación y se obtiene el  $\alpha I Ag$ , la conductibilidad alcanza unas 4.000 veces la que tenía a temperatura mas baja. Si se estudia la estructura del  $\alpha I Ag$  se encuentra el hecho sorprendente que los átomos de *Ag* no están localizados es decir que ocupan posiciones variables entre los átomos de *I* que forman una red cúbica centrada perfectamente regular. Los átomos de *Ag* forman como una atmósfera en los huecos que dejan los átomos de *S* y esta estructura particular es

la que determina el alto valor de la conductibilidad.

Muchas otras propiedades físicas ha sido explicadas por la consideración de las estructuras cristalinas las cuales suministran una base «atómica» a las teorías que se elaboran para la explicación del comportamiento de los cuerpos sólidos. Así se ha explicado las propiedades ópticas de los cristales, y, el comportamiento magnético y muchas otras propiedades.

El conocimiento de las propiedades mecánicas de los materiales también ha recibido un valioso apoyo de los métodos cristalográficos que han logrado determinar el tamaño del grano, la orientación de los cristalitas y las tensiones internas y deformaciones de los metales.

Una cuestión que interesa considerable a la química y a la mineralogía es la determinación de las especies químicas que se encuentran en una mezcla. Este problema es algunas veces inabordable por los métodos químicos ordinarios que al destruir la sustancia no permiten reconocer el estado en que se encontraba cada ión antes del tratamiento. Así por ejemplo en una mezcla de *Cl K* y *Br Na* el químico encontrará iones  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $Na^+$  y  $K^+$  pero será incapaz de decir si se trataba de *Cl K* + *Br Na* o *Cl Na* + *Br K*. Los métodos de análisis de la estructura por medio de los rayos X nos suministran datos exactos sobre los compuestos *sin destruirlos* y permiten reconocer el, *Cl K* y *Br Na* del *Cl Na* y *Br K* por medio de los diagramas de polvo cristalino.

Estos diagramas de polvo cristalino constituyen verdaderas «fichas» de identificación de las sustancias y se utilizan y a corrientemente en los laboratorios mineralógicos para identificar las especies naturales.

El estudio de los minerales de las arcillas, tan difíciles de identificar por los métodos corrientes se hace con facilidad por medio de los diagramas de polvo.

También la biología debe algunos datos interesantes a los métodos cristalográficos. Se han estudiado las estructuras cristalinas

de muchas formaciones minerales de los seres vivos: huesos, dientes, conchas, etc.. Se han obtenido datos muy valiosos sobre la estructura de las fibras animales y vegetales formados por cadenas de átomos cuyo posición se ha podido hallar. Estos estudios han permitido explicar ciertos fenómenos del comportamiento de las fibras tanto desde el punto de vista químico como físico. Astbury y su escuela se ha dedicado al estudio de las proteínas fibrosas y han logrado explicar a partir de los datos estructurales la contracción de las cadenas atómicas.

En el campo de compuestos de interés biológicos dos de los más brillantes éxitos de los métodos cristalográficos son la determinación de la estructura de ioduro de colestero por Carlisle y Crowfoot y la de las penicilinas por Bunn, Turner-Jones, Crowfoot y Rogers-low.

En resumen el resultado de unos 30 años de labor en el campo de la estructura de los cristales, no puede ser más halagüeño, el trabajo y el esfuerzo empleado por los especialistas, no ha sido defraudado; se puede decir que la ciencia de los cristales que fué creada por Haüy a principios del siglo pasado ha llegado ya a su madurez y ha sido capaz no solo de resolver la mayoría de sus propios problemas sino también de ayudar considerablemente al progreso de otras especialidades algunas de ellas que parecían considerablemente alejados del estudio de la cristalografía.

Veamos ahora cuáles son los puntos de ataque de las más recientes investigaciones que permiten esperar nuevos progresos en el campo de la estructura de los cristales.

Varios autores se dedican actualmente al perfeccionamiento de los métodos deductivos empleados para la obtención de las estructuras. Se ha renunciado, por ahora, a conocer las fases de los coeficientes  $F(hke)$  de los que hablábamos antes, pero en el caso de un cristal con centro de simetría,  $F(hke)$  es un número real del cual lo único que no se puede determinar experimentalmente es el *signo*.

Existen varios intentos algunos de ellos

muy interesantes sobre la determinación de estos signos (Harker-Kasper, Buerger) y es de esperar que se llegue pronto a tener un procedimiento que permita conocer el signo de  $F(hke)$  y por lo tanto calcular las series de Fourier directamente sin hacer uso de ninguna hipótesis auxiliar.

De todos modos aun en el caso del conocimiento de los signos de  $F(hke)$ , los cálculos son laboriosísimos pues para obtener el valor de  $\rho$  de cada punto del espacio cristalino, hay que sumar todos los valores de  $F(hke)$  observados, multiplicado cada uno por su respectivo coseno. Si se tiene en cuenta que para conocer la estructura se necesitan determinar los valores de  $\rho(xyz)$  para gran número de puntos del espacio cristalino, se comprenderá que los cálculos serán muy largos así pues varios autores se ocupan actualmente de poner a punto sistemas de cálculo para obtener rápidamente los valores de  $\rho(xyz)$  por un método electrónico (Pepinski) o mecánico (Rose).

El perfeccionamiento de los métodos experimentales y la puesta a punto de nuevos procedimientos de observación y medida de los rayos X difundidos por los cristales ocupa a cierto número de especialistas que han estudiado estos últimos años la difusión de los rayos X estrictamente monocromáticos por los cristales. Estos estudios han permitido analizar (Laval) la difusión fuera de las condiciones de Bragg, el estudio teórico de esta difusión se ha revelado de gran interés para el conocimiento de las oscilaciones térmicas de los átomos en los cuerpos sólidos, con lo cual se ha abierto un nuevo y brillante capítulo en la cristalografía estructural. Es de esperar que en los años sucesivos estos nuevos estudios aporten datos muy valiosos sobre las fuerzas interatómicas y sobre las propiedades mecánicas de los retículos.

En las cuestiones, de física cristalina hay todavía muchos fenómenos que explicar y muchas regularidades que descubrir y está fuera de duda que el conocimiento de la estructura cristalina ha de contribuir considerablemente a hacer progresar este capítulo de la física.

Desde el punto de vista químico el porvenir se presenta también lleno de promesas para la cristalografía; el análisis estructural de los compuestos ordinarios está muy adelantado y es en el campo de las transformaciones de los edificios cristalinos: (polimorfismo, reacciones en el estado sólido) donde se han de obtener resultados de gran interés. El análisis de compuestos químicos muy complicados del tipo de las proteínas está condi-

cionado por el desarrollo de las técnicas y empieza a ser atacada con éxito.

En resumen los estudios sobre la estructura de los cristales, que han abierto un nuevo y brillante capítulo de la ciencia, tienen todavía delante de sí un ancho campo en el que todo hace esperar que se encuentren nuevos e interesantes resultados.

JULIO GARRIDO  
EX-AYUDANTE DEL INSTITUTO NACIONAL DE FÍSICA  
Y QUÍMICA DE MADRID

## 11. QUÍMICA

### PROBLEMAS DOS EXAMES UNIVERSITÁRIOS

**F. C. L. — Curso Geral de Química — Maio de 1949.**

**92** — Sabendo que o  $Th X$  se transmuta por via  $\alpha$ , segundo o esquema:  ${}_{88}^{224}Th X \rightarrow {}_{86}^{220}Tn + {}_2^4He$ , e que o seu periodo de semidesintegração é 3,64 dias, calcular a massa de hélio acumulada, a partir da desintegração de 0,82 mg de  $Th X$ , ao fim de 5 dias. R: Substituindo  $T$  pelo seu valor (3,64 dias) na expressão  $\lambda T = 0,693$ , tira-se:  $\lambda = 0,19 d^{-1}$ . Entrando com este valor de  $\lambda$  na expressão  $q = q_0 e^{-\lambda t}$  e fazendo  $q_0 = 0,82$  mg e  $t = 5$  dias, deduz-se  $q = 0,32$  mg. Se, ao fim de 5 dias, existem ainda 0,32 mg de  $Th X$ , a quantidade deste elemento que se transmutou, segundo o esquema indicado, durante aquele tempo, será  $q_0 - q = 0,50$  mg e, portanto, a massa de hélio acumulada será:

$$m = 0,50 \times 4 / 224 = 0,009 \text{ mg}$$

**93** — Qual é a concentração, em g/l, duma água de cloro, sabendo-se que 20 cm<sup>3</sup> desta água foram tratados por um excesso de soluto aquoso de iodeto de potássio e que, no doseamento do iodo libertado, se gastaram 22 cm<sup>3</sup> dum soluto de tiosulfato de sódio N/10. R: Atendendo a que  $S_2O_3Na_2 \leftrightarrow I \leftrightarrow Cl$ , calcula-se que a concentração da água de cloro é 3,9 g/l,

**94** — 0,2 g de  $ClNa$  foram dissolvidos em água destilada. Em seguida, adicionou-se  $NO_3Ag$ , N/10 em excesso: 30 cm<sup>3</sup>. O excesso do titulante foi doseado com  $SCNK$ , N/50, tendo-se gasto 10 cm<sup>3</sup>. Calcular a percentagem de cloro no  $ClNa$ . R: O cloro de sódio ensaiado contém 49,7 % de cloro.

**F. C. L. — Curso Geral de Química — Julho de 1949**

**95** — 0,339 g duma substância orgânica  $A$  deram, na análise, 0,396 g de  $CO_2$  e 0,162 g de  $OH_2$ . 0,226 g

de  $A$  deram, depois da destruição da matéria orgânica, uma solução contendo clorétiões. Na precipitação destes iões gastaram-se 40 cm<sup>3</sup> de uma solução de  $NO_3Ag$ , N/10. Pela acção da água a temperatura elevada sobre  $A$ , obteve-se uma substância  $B$ . de composição centesimal: 62,1 % de carbono, 10,3 % de hidrogénio e 27,6 % de oxigénio. Uma solução de 1,16 g de  $B$  em 100 g de benzeno apresentou a temperatura de ebulição de 81,01° C. A temperatura de ebulição do benzeno puro é 80,50° C. e a sua constante ebullioscópica é 2570. Por oxidação de  $B$  obteve-se uma substância  $C$  de fórmula bruta  $C_3H_6O_2$ . Indique as fórmulas racionais das substâncias  $A$ ,  $B$  e  $C$  e as equações das transformações químicas efectuadas. R: As fórmulas racionais das substâncias  $A$ ,  $B$  e  $C$ , são, respectivamente:  $CH_3CH_2CHCl_2$ ;  $CH_3CH_2CHO$  e  $CH_3CH_2COOH$ .

**96** — 0,246 g duma substância orgânica  $A$  deram, na análise, 0,792 g de  $CO_2$  e 0,270 g de  $OH_2$ . 0,164 g de  $A$ , dissolvidos em tetracloreto de carbono, decoloraram 64,0 cm<sup>3</sup> duma solução de bromo em tetracloreto de carbono, contendo 1,00 g de bromo por 100 cm<sup>3</sup> da solução. Por oxidação da substância  $A$ , obtem-se facilmente um biácido  $B$ , de composição centesimal: 40,7 % de carbono, 5,1% de hidrogénio e 54,2 % de oxigénio. Indique as fórmulas racionais das substâncias  $A$  e  $B$  e as equações das transformações químicas efectuadas. R: As fórmulas racionais das substâncias  $A$  e  $B$  são, respectivamente  $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$  e  $COOHCH_2CH_2COOH$

**97** — 0,266 g duma substância  $A$  deram, na análise, 0,352 g de  $CO_2$  e 0,126 g de  $OH_2$ . 0,200 g da substância  $A$  foram atacados, segundo a técnica de Kjeldahl, tendo o gás libertado exigido 15 cm<sup>3</sup> de  $SO_4H_2$ , N/10 para a sua titulação. Pela acção do