

sólidos están lejos de haber sido resueltas, pero no cabe duda que su solución necesitará la utilización de la noción de dislocación.

El otro tipo fundamental de dislocación es la dislocación en hélice. En la figura 2 hemos representado el efecto producido por una dis-

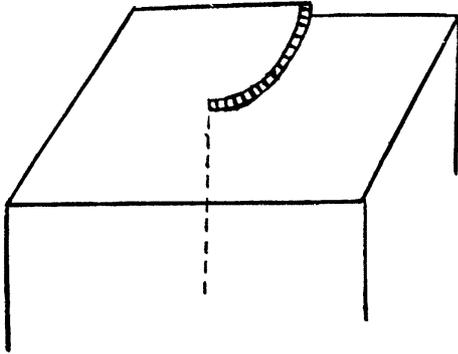


Fig. 2

locación en la superficie del cristal. La dislocación se extiende normalmente a esta superficie; todos los átomos del cristal forman parte del mismo plano reticular que se enrolla alrededor de la dislocación en forma de hélice. El resultado es que una superficie en la cual termina una de estas dislocaciones contiene un escalón monoatómico, representado en la fig. 2. Si en estas condiciones producimos una sobresaturación encima del cristal, los átomos o moléculas se depositan facil-

mente en el escalón sin necesitar la formación de un núcleo crítico independiente; además, es evidente que durante el crecimiento el escalón no desaparece, sino que continúa indefinidamente; sobre la superficie del cristal el escalón forma una espiral que durante el crecimiento, gira como un todo alrededor de la dislocación. En definitiva vemos que la presencia de dislocaciones en hélice permite el crecimiento sin dificultad de los cristales, que es lo que actualmente se observa. Es más, el aspecto que adoptan los escalones sobre la superficie de un cristal que ha crecido, ha sido observado recientemente por Griffin, mediante un microscopio óptico; la concordancia con las previsiones de la teoría es remarcable. Por otro lado, estas observaciones han permitido demostrar por la primera vez la existencia de las dislocaciones. El desarrollo de esta parte de la teoría es debido a F. C. Frank, W. K. Burton y al autor. Naturalmente muchos problemas del crecimiento de los cristales quedan todavía sin resolver, pero también es evidente que la consideración de las imperfecciones internas de los cristales formarán la base de todo desarrollo futuro.

N. CABRERA
Docteur ès Sciences
Bureau International des poids et mesures
Sèvres - France

Nuevo método para determinar con precisión masas atómicas, aplicable a sustancias puras cristalizadas

El descubrimiento por M. von Laue ⁽¹⁾, en 1912, que los rayos X dan lugar a fenómenos interferenciales con los sólidos cristalinos ha revelado ser de una transcendencia y fecundidad admirables. Y es que constituyendo la prueba crucial de las ideas sobre estructura

⁽¹⁾ En las célebres experiencias, ideadas y dirigidas por Von Laue, colaboraron asimismo, Friedrich y Knipinng, justo es recordarlo.

cristalina, imaginadas mucho antes — con visión profunda y certera — por Haüy (1781), Bravais (1850) y continuadores, nada de extraño tiene que el gran descubrimiento diese origen a innumerables investigaciones y que éstas, magistralmente iniciadas en Inglaterra por W. H. Bragg y W. L. Bragg (1913), hayan conducido a resultados de capital importancia. Mas no será este maravilloso capítulo de la Física contemporánea la finalidad del presente

Artículo, sino otra cuestión muy afin, según veremos: la determinación rigurosa de masas atómicas, mediante datos röntgenométricos y de densidad, referentes a sólidos cristalinos.

En sus ya clásicas investigaciones, W. H. Bragg y W. L. Bragg dieron a conocer un método original para averiguar estructuras cristalinas y, asimismo, poder medir la longitud de onda, λ , de los rayos X, tomando por base la «constante reticular» de una sustancia tipo, el cloruro sódico. Pero la determinación de λ , en valor absoluto, sólo fue lograda, bastantes años después (1927-1929), empleando redes ópticas difractoras, en forma tal que la radiación incidiera casi rasante a la superficie de las mismas. Iniciado por A. H. Compton y perfeccionado por E. Bäcklin J. Thibaud y J. A. Bearden, el método logró pronto tanta precisión, que hizo posible determinar *constantes reticulares* con exactitud muy superior a todo lo antes conocido. Así nació la *röntgenometría de alta precisión* y, con ella, la posibilidad de aplicaciones cuantitativas muy valiosas, una de las cuales es justamente la que deseamos exponer.

La estructura reticular de los cristales — confirmada en forma indudable desde 1912 — sugiere que la masa molecular, M , de un sólido cristalino está ligada, en forma sencilla: 1) al volumen de la *celdilla elemental*; 2) al número de moléculas, n , que esta celdilla contiene; 3) a la densidad, ρ , del sólido, y 4) al número de Avogadro, N_A . Así, para una sustancia cristalizada en el sistema regular, la forma que expresa la dependencia entre las diferentes magnitudes es:

$$n \cdot \frac{M}{\rho} = N_A \cdot d^3 \quad (1),$$

donde, aparte los símbolos ya indicado, d representa el *espaciado*, o *arista del cabo elemental*. Para las sustancias que cristalicen en otros sistemas, teniendo en cuenta las características geométricas de la celdilla elemental, cabe establecer fórmulas análogas a la anterior. Ahora bien, conocido el número de moléculas (o *pares iónicos*) n , y fijada, con gran precisión, la constante o constantes

reticulares de una sustancia cristalina por medidas röntgenométricas, la determinación rigurosa de la densidad, ρ , a una cierta temperatura, hace posible calcular la masa molecular, M , de la sustancia estudiada. Haremos notar, sin embargo, que como M depende también de N_A y esta constante universal no se conocía con mucha exactitud hasta época reciente, el cálculo riguroso de masas moleculares (o atómicas) mediante la fórmula (1) — o cualquiera análoga — no parecía hacedero. Con todo, la inseguridad que tiene su origen en la inexactitud de N_A , podía eliminarse en la forma sugerida por C. A. Hutchison y H. L. Johnston (2), investigadores norteamericanos que han sido los primeros en calcular masas atómicas por el método que, el autor de este Artículo, ha denominado *picnoröntgenométrico* (3). Este se basa en comparar el sólido cristalino objeto de estudio (sea elemental o compuesto) con la calcita, sustancia cuya densidad y constantes reticulares son conocidas con gran exactitud.

Veamos con un ejemplo en qué consiste el cálculo. Utilizando el «método de inmerso-flotación», Hutchison y Johnston hallaron para densidad del FLi muy puro, a la temperatura de 27,67° C., el valor: $\rho^{27,67} = (2,63835 \pm 0,0001) \text{ g/ml.}$, a partir de cuyo valor y mediante el coeficiente de dilatación, $\alpha = 1,00 \times 10^{-4}$, los autores dedujeron para densidad, a 20° C., del FLi: $\rho^{20} = (2,64030 \pm 0,0001) \text{ g/ml.}$ De otra parte, las medidas röntgenográficas llevadas a cabo por Straumanis, Ievins y Carlsons, dieron para constante reticular, a 25° C., del FLi: $d = (4,01808 \pm 0,00004) \text{ \AA}$ y puesto que el coeficiente lineal, por grado, vale: $0,34 \times 10^{-4}$, se deduce para el *espaciado verdadero*, a 20° C.: $d_{\text{FLi}}^{20} = (4,017391 \pm 0,0004) \text{ \AA}$.

En cuanto a la calcita, Hutchison y Johnston adoptaron para densidad, constante geométrica estructural, $\varphi(\beta)$, y espaciado

(2) C. A. Hutchison y H. L. Johnston, *J. Am. Ch. Soc.*, 63, 1580, 1941.

(3) T. Batuecas, *Nature*, 159, 705, 1917.

verdadero, los hallados, a 20° C., por Bear- den y por este último y Shaw, a saber: $\varphi_{\text{CO}_3\text{Ca}}^{20} = (2,7030 \pm 0,00003) \text{ g/cm}^3$, $\varphi(\beta) = 109594$ y $d_{\text{CO}_3\text{Ca}}^{20} = 3,02951 \text{ \AA}$.

Como el FLi y la calcita cristalizan en el sistema cúbico y romboédrico respectivamente y las fórmulas para una y otra sustancia, análogas a la (1), son:

$$M_{\text{FLi}} = \frac{N_A \cdot \varphi_{\text{FLi}} \cdot d_{\text{FLi}}^3}{4} \text{ y}$$

$$M_{\text{CO}_3\text{Ca}} = \frac{N_A \cdot \varphi_{\text{CO}_3\text{Ca}} \cdot \varphi(\beta) \cdot d_{\text{CO}_3\text{Ca}}^3}{4},$$

por división de ambas luego de restar la masa atómica del litio, se deduce:

$$(2) \quad M_{\text{F}} = M_{\text{CO}_3\text{Ca}} \cdot \frac{\varphi_{\text{FLi}}}{\varphi_{\text{CO}_3\text{Ca}} \cdot \varphi(\beta)} \cdot \left(\frac{d_{\text{FLi}}}{d_{\text{CO}_3\text{Ca}}} \right)^3 - M_{\text{Li}},$$

expresión que consiente deducir la masa atómica del fluor, una vez sustituidas las diversas magnitudes por sus valores. Tomando como base del cálculo, $M_{\text{CO}_3\text{Ca}} = 100,085$ y $M_{\text{Li}} = 6,939_0$, Hutchison y Johnston obtuvieron para el fluor la masa atómica (redondeada a la 3.^a decimal): $F = 18,994 \pm 0,001$. Es natural que tal resultado, en buenísimo acuerdo con los mejores deducidos en época reciente para la masa atómica del fluor, suscitase vivo interés hacia el nuevo método y más investigaciones. Así, D. A. Hutchison (4), tomando por base las densidades halladas por él y H. L. Johnston para el ClNa y ClK, y las del FLi, diamante y calcita obtenidas por otros investigadores, dedujo para las masas atómicas del calcio y fluor los valores:

$$\text{Ca} = (40,0849 \pm 0,0030) \text{ y} \\ \text{F} = (18,9937 \pm 0,0013).$$

Como puede verse, aún sin ser numerosos los resultados obtenidos hasta 1945, con el nuevo método, eran de tal calidad que justificaban las esperanzas más halagüeñas. Con todo, el autor del presente Artículo puso de

relieve (5), en 1946, que una crítica exigente podía señalar algunos defectos y limitaciones, sobre todo en la elección de sustancia referencial y las extrapolaciones necesarias para reducir, de unas temperaturas a otras, las densidades y constantes reticulares de los sólidos cristalinos estudiados. Era, pues, indudable que el método picno-röntngométrico ganaría en precisión y generalidad, si se lograba eliminar los defectos y limitaciones en cuestión.

Por lo que a la elección de sustancia referencial hace, el autor había señalado ya (3), que acaso la calcita no fuera la sustancia más apropiada, entre otras razones por la imprecisión ($\pm 0,006$) inherente a su masa molecular, y que, en este aspecto, sería quizá preferible el ClNa, pues la imprecisión en su masa molecular no debe exceder $\pm 0,002$. Ahora bien, sea una u otra calcita o ClNa-la sustancia elegida como referencia, el método establecido por C. A. Hutchison y H. L. Johnston no parece irreprochable, pues exige comparar, a la misma temperatura, las densidades y constantes reticulares correspondientes a los sólidos cristalinos objeto de estudio y a la sustancia referencial; sin embargo, como ello obliga a utilizar coeficientes térmicos diversos y a efectuar extrapolaciones, puede ser origen de alguna inexactitud-mayor o menor- en los resultados.

Con objeto de reducir al mínimo tal incertidumbre y los errores, el autor ha propuesto, en época muy reciente (6), una modificación que simplifica y hace más riguroso el método picno-röntngométrico. La modificación consiste en calcular la masa molecular (o atómica), M , de la sustancia estudiada mediante la fórmula (1), u otra análoga, tomando para N_A el valor deducido por R. T. Birge (7): $N_A = (6,0231 \pm 0,0004) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, a partir de las medidas muy exactas, a 20° C., de J. A. Bearden sobre varios ejemplares de cal-

(5) T. Batuecas. *Cuadernos de Ciencia Española*, (Buenos Aires) N.º pág. 45-51, 1946.

(6) T. Batuecas, *Nature*, **165**, 61, 1950.

(7) R. T. Birge, *Am. J. Phys.*, **13**, 70, 1945.

cita, habida cuenta de las impurezas existentes en cantidad pequeñísima. Asimismo, en la nueva modalidad de cálculo, tanto las densidades, como las constantes reticulares deben expresarse en el sistema absoluto.

Un ejemplo concreto-relativo al CIK y la masa atómica del potasio ayudará a comprender el modo de efectuar el cálculo. La densidad del CIK muy puro ha sido determinada, en época reciente, por D. A. Hutchison, de una parte, y por T. Batuecas y J. I. Fernández Alonso de otra, con resultados muy concordantes; el valor medio, a 18° C., de ambas series de medidas, da para tal magnitud: $\rho_{\text{CIK}}^{18} = 1,9897_0 \text{ gr./cm.}^3$ Teniendo en cuenta que la constante reticular verdadera, también a 18° C., vale: $d_{\text{CIK}}^{18} = 6,27816 \text{ \AA}$, o bien (8): $d_{\text{CIK}}^{18} = 6,29090 \times 10^{-8} \text{ cm.}$ y que la fórmula aplicable en este caso — ya que el CIK cristaliza en el sistema cúbico — es: $4M^{\text{CIK}} = M_A \rho_{\text{CIK}} \cdot d_{\text{CIK}}^3$ luego de sustituir valores y abstraer $\text{Cl} = 35,457$ resulta para masa atómica del potasio:

$$M_K = 6,0231 \times 10^{23} \times 1,9887_0 \times (6,29090)^3 \times 10^{-24} - 35,457 = 39,096.$$

En igual forma y a partir de los mejores datos ahora conocidos para el diamante, CNa, FLi, SiO₂, As₄O₆ y SPb (galena), el autor ha deducido (6) las siguientes masas atómicas, todas ellas — salvo las del silicio y plomo — en magnífico acuerdo con las aceptadas internacionalmente, a saber:

$$\begin{array}{lll} \text{C} = 12,011 & \text{F} = 18,996 & \text{As} = 74,920 \\ \text{Na} = 22,999 & \text{Si} = 28,081 & \text{Pb} = 207,16. \end{array}$$

Un conjunto tal de resultados constituye — a no dudarlo — una prueba valiosísima del método picno — röntgenométrico, en la nueva

modalidad sugerida por el autor, más aun si se tiene en cuenta que, a falta de los datos necesarios, dichos resultados han sido obtenidos sin aplicar estrictamente el método. Nótese, en efecto, que ello hubiera exigido utilizar las densidades y constantes reticulares correspondientes a una *misma temperatura*, y no a temperaturas distintas. Por otra parte, el método alcanzará su rigor extremo, cuando, en lugar de la calcita, pueda adoptarse como sustancia referencial el diamante, en cuya red cristalina no parece imaginable existan impurezas.

Resumiendo: el método picno-röntgenométrico, en su nueva modalidad, constituye desde ahora — y cabe esperar que más aún en el futuro — un medio excelente para determinar masas atómicas. Comparado, p. ej., con los métodos físico-químicos de las densidades y presiones límites gaseosas, tiene la gran ventaja de excluir toda extrapolación. Preciso es convenir, sin embargo, que las *imperfecciones* de las mallas cristalinas, más frecuentes de lo que fuera deseable, limitan la aplicabilidad del método picno-röntgenométrico. Esta cuestión ha sido planteada por M. E. Straumanis en reciente trabajo(9), donde indica el modo de averiguar si la malla de un sólido cristalino es *perfecta*, contiene *lugares vacantes (huecos)* o *átomos intersticiales*. Como la brevedad de este Artículo nos impide entrar en detalles, sólo haremos notar que, el límite fijado por Straumanis a la precisión de los resultados parece algo arbitrario. Con todo, el criterio sugerido por este investigador es muy interesante y permite decidir si las mallas cristalinas son perfectas o defectuosas, otro resultado de gran valor a que puede conducir la aplicación del método picno-röntgenométrico.

T. BATUECAS

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA-FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD.
SANTIAGO DE COMPOSTELA

(8) Téngase en cuenta que, el paso de la «escala Siegbahn» a la absoluta se hace, multiplicando por el factor 1,00203.