

EL CALCUL CRISTAL·LOGRÁFIC

ABREUJAT PER LA

TETRAGONOMETRÍA

El problema pràctic de la cristal·lografia geomètrica consisteix, com és sabut, en la determinació dels angles i símbols de les cares d'un cristall per a arribar al coneixement de la simetria i lleis d'agregació i fixar l'importància relativa de les cares, és a dir, l'ordre de creixensa del cristall, d'on es treuen conseqüències sobre la mecànica de les partícules cristal·lines. La simetria que el càlcul cristal·logràfic dona, és només la simetria que podríem anomenar externa; l'interna, de les direccions equivalents o de l'estructura, o siga la verament cristal·logràfica, es té de descobrir amb l'aplicació dels mètodes físics, com són els òptics, magnètics i de les figures de corrosió, aquest darrer el més breu i decisor. Així el goniòmetre ens podrà dir quina és la singonia (sistema) del cristall, però no pas el tipus o classe que li pertany; ens diu que hi existeix el cub, octaedre i dodecaedre, per exemple, però no tenim prou fonaments per a concloure si els eixos d'ordre quart ho són també en l'estructura, o si altrament són binaris, i en aquest cas si per als ternaris hi ha centre o si, al contrari, són polars.

Malgrat això, l'estudi morfològic d'un cristall és sempre el primer medi analític de vera importància, tant per a l'identificació de les espècies químiques del laboratori com de la naturalesa. Prop de 10,000 substàncies són ja determinades, nombre petit encara, però creixent en progressió geomètrica, i les descripcions de part d'elles, escampades en nombroses revistes, es troben recollides en els tres volums, fins ara publicats, de la *Chemische Krystallographie* de P. Groth.

Cal, per a poder fer la definició o la identificació d'una espècie química,

tenir pregons coneixements del càlcul cristal·logràfic, i més que tot, l'art del calculista endreçat a cercar els camins breus, no carregant debades de gaires observacions i nombres, tasca gens avinent, puix com diu Fedorow, sembla que hagin vessat a posta, en els mètodes de càlcul a l'ús, tota mena de noses i dificultats per a fer-ho enutjós i llarg.

En l'any 1876 publicà Carles Klein la seva *Einleitung in die Krystallrechnung*, llibre de 393 pàgines, on damunt cada cos i combinació més freqüent de formes, es fa la col·locació dels triangles esfèrics, la resolució dels quals dóna els paràmetres, procediment que podríem anomenar estereomètric, primitiu, perquè s'ha de tenir sempre en compte els elements geomètrics de les formes, una per una, que constitueixen el cristall. Els càlculs d'un d'axinita (triclínic) amb les sis formes $m = \{110\}$, $M = \{1\bar{1}0\}$, $a = \{100\}$, $p = \{111\}$, $r = \{1\bar{1}1\}$, $s = \{201\}$ se desenrotllen, malgrat ésser tan simple, des de la pàgina 293 fins a la 300. Un pas enllà es pogué donar en ço que pertany a la claredat i generalització, quan entrant per tot arreu de la cristal·lografia, les projeccions esfèriques, el curumull del càlcul, es va constrènyer, en l'estereogràfica (fig. 1.^a) a les següents fórmules:

$$a = \frac{\sin \delta}{\sin \theta}; \quad c = \frac{\sin \psi}{\sin \chi}; \quad \frac{c}{a} = \frac{\sin \alpha}{\sin \lambda};$$

$$a = \tan \delta = \cot \theta; \quad c = \tan \psi = \cot \chi; \quad \frac{c}{a} = \tan \alpha = \cot \lambda \quad (\text{quan } \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ);$$

essent $a : b : c = a : 1 : c$ la relació paramètrica del pla P. L'art del calculista es té d'endreçar, ara, en el cas més general (triclínic), al coneixement dels quatre angles δ , θ , ψ , χ , eixint d'altres angles mesurats en el cristall i de relació amb aquells molt diversa.

És clar que així, deslligant-se de tot criteri estereomètric, la generalització és sorprenent, la claretat grandíssima, puix tot es tanca en el triangle (100) — (001) — (010) dels plans coordenats; però el moll de l'assumpte romà el mateix com siga que's tingui de resoldre encara una pila de triangles esfèrics, abans d'arribar als nombres a i c . Pensant a més en les abundoses formes que pot tenir un cristall, i sobre tot, en el càlcul invers, és a dir, en la determinació dels angles coneixent els símbols de les formes, es troba gairebé justificat que la encerca morfològica de les 10.000 espècies hagi anat tan a poc a poc.

Els resultats del càlcul cristal·logràfic s'expressen comunament:

1.^{er} En les anomenades constants, que són els angles α , β , γ , que formen els eixos coordenats i la relació paramètrica $a : 1 : c$ d'una certa cara, el símbol de la qual es fa (111), com els dels plans coordenats són (100), (010), (001).

2.^{on} En la llista de formes o combinació.

3.^{er} En les taules d'angles observats i calculats.

Ara bé: no és aqueixa tampoc la millor faisó de concretar els elements després necessaris en tot anàlisi, perquè en la combinació mai es diu quines són les formes cabdals i quines les que no tenen gairebé importància, així que la deguda orientació d'un cristall, supost pertanyent a tal substància, no's fa'l primer cop, i a més que tant en aquest punt segón com en el tercer, hi ha sovint tota mena d'errades; tan mateix perquè les constants i angles donats no són els més avinents per a les projeccions. La cosa més greu de totes però, són les errades: un índex amb el signe baratat, capgira la bona adreça del càlcul fins a trobar el malentès, i no cal dir que hi ha errades d'impresió i de càlcul sense cap esmena possible.

Cercant Fedorow un mètode més senzill que deixant a banda tota operació sobrerera pugui estalviar als químics purs, no gaire conreadors de la cristal·lografia, estudis i temps, guanyant-los així a l'ús jornalier del goniòmetre, en troba un (1), per ell bé prou practicat, però no pas conegut i estès, anomenat de les *coordenades esfèriques bipolars*, de tot en tot trenca-dor dels vells motlles. Per aqueix mètode les seves constants s'obtenen directament en el mateix goniòmetre, sense cap mena de càlcul, i les operacions cristal·logràfiques queden reduïdes a afegir i restar cotangents. Adhuc els logaritmes no calen fent ús d'una taula de cotangents naturals.

Cal dir, en primer terme, que's tracta del goniòmetre teodolític tan profitós en les encerques morfològiques.

Sigui O (fig. 2.^a) el pol d'una projecció gnomònica, pol ensems d'una cara del cristall; aquest pol amb quiscún $p_1 p_2 p_3 \dots$ de les cares, determina rectes que són les projeccions de les zones o cercles màxims. Donem a tres d'aquests els símbols $|10|$, $|01|$, $|11|$. Segons la teoria del sistema representatiu esmentat (2).

$$\begin{array}{llll} \text{El tros } -ac' = ac & \text{ens dóna la zona } & |11| \\ \text{» } \text{ » } & ad = \frac{1}{2} ac & \text{» } \text{ » } \text{ » } & |12| \\ \text{» } \text{ » } & -ad' = \frac{1}{2} ac & \text{» } \text{ » } \text{ » } & |\bar{1}2| \\ \text{» } \text{ » } & ae = 2 ac & \text{» } \text{ » } \text{ » } & |21|; \end{array}$$

és a dir: per a obtenir la zona $|mn|$ es té de dividir el tros ac en n parts i pendre m eixint del punt a .

(1) *Der einfachste Gang der Krystallbeschr.* Zeitschr. f. Kryst. 54. 17-1914.

(2) V. F. Pardillo. *Curso de Cristalografía Geométrica*. 1916.

En el feix O tenim, doncs,

$$\frac{\text{sen } aoc'}{\text{sen } aoc} : \frac{\text{sen } boc'}{\text{sen } boc} = -1$$

o també
$$\frac{\text{sen}(boc' - boa) \cdot \text{sen } boc}{\text{sen}(boc - boa) \cdot \text{sen } boc'} = \frac{\text{cot } boa - \text{cot } boc'}{\text{cot } boa - \text{cot } boc} = -1$$

o sigui
$$2 \text{ cot } boa = \text{cot } boc + \text{cot } boc'$$

i altres consemblants.

Escrivint abreujadament $\text{cot } |01|$ en compte de $\text{cot } boa = \text{cot } |10 \hat{\wedge} |01|$, etcètera,

tindrem
$$2 \text{ cot } |01| = \text{cot } |11| + \text{cot } |\bar{1}1|.$$

De la mateixa forma,

$$\frac{\text{sen}(|01| - |mn|) \cdot \text{sen } |11|}{\text{sen } |mn| \cdot \text{sen}(|01| - |11|)} = \frac{\text{cot } |mn| - \text{cot } |01|}{\text{cot } |11| - \text{cot } |01|} = \frac{m}{n}$$

i d'ací

$$(A) \quad n \text{ cot } |mn| = (n - m) \text{ cot } |01| + m \text{ cot } |11|.$$

Ajustant en el goniòmetre la cara O, un dels cercles graduats ens dóna els angles de les zones determinades per O i els altres pols. D'aqueixos angles dos són independents (1, 2); els altres estan lligats amb ells per la condició (A), de càlcul tan simple i de comprovació per llegida directa en el goniòmetre, si existeixen en el cristall cares de les zones calculades.

Ajustant altra cara O' i tornant a fer les mateixes operacions, tindrem dos angles independents (1', 2') i un nou feix de zones, essent ja quiscuna de les cares fixada per dos angles: un el de la zona en O i l'altre el de la zona en O'.

En els cristalls triclínics hi ha les cinc constants angulars O O', 1, 2, 1', 2'; però en les altres singonies s'abreuja encara més quan les cares fonamentals O, O' són simètriques, puix els dos parells d'angles 1, 2 i 1' 2' són iguals i el segón ajust es pot estalviar.

L'expressió (A) no és aplicable a les cares de la zona |OO'|; cal en aquest cas fixar la posició d'una tercera cara de la mateixa zona. Fedorow en el seu treball sobre les fórmules de la tetragonometria esfèrica i plana (1) en treu també la següent per a la cara particular p_4

(1) *Sitzungsber. d. math. phys. Kl. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss.* 1913.

$$(B) \quad \cot op_4 = \frac{1+k \cos oo'}{k \operatorname{sen} oo'}, \quad \text{essent } k = \frac{\cot o |11| - \cot o |01|}{\cot o' |11| - \cot o' |01|}.$$

p_4 i p_5 conjugats harmònics de o i o' donen

$$2 \cot oo' = \cot op_4 + \cot op_5;$$

i fent que la cara O sigui $|10|$, la O' sigui $|01|$ i la p_4 $|11|$, es podran calcular per medi (A) els altres angles de la zona $|oo'|$.

En resum, doncs: determinats en el cas general els angles 1, 2, 1', 2' per dugues orientacions del cristall dessorbre el goniòmetre, les coordenades esfèriques bipolars de cada cara s'obtenen per les fórmules (A) i (B).

Abans de posar un exemple d'aquesta mena de càlcul, potser no serà fòra de lloc recordar o esmentar dos principis cristal·logràfics de necessària aplicació.

a) Si (hkl) i $(h'k'l')$ són dugues cares, el símbol $|\eta\kappa\lambda|$ de la seva zona és:

$$(C) \quad \eta : \kappa : \lambda = kl' - lk' : lh' - hl' : hk' - kh';$$

així,

$$\left| \begin{array}{c} \bar{1}01 \\ 1\bar{1}3 \end{array} \right| = |141|.$$

Si $|\eta\kappa\lambda|$ i $|\eta'\kappa'\lambda'|$ són dugues zones, el símbol de la cara comuna és:

$$(D) \quad h : k : l = \kappa\lambda' - \lambda\kappa' : \lambda\eta' - \eta\lambda' : \eta\kappa' - \kappa\eta'.$$

b) La transformació de símbols se troba, de vegades, massa complicada en els tractats de cristal·lografia. La resolució d'aquest problema es té ben elegant i pràctica en les sumes vectorials, en la invariabilitat d'un vector.

Siguin l_1 l_2 l_3 l_4 quatre elements d'un cristall (zones o cares), a , b , c , els paràmetres fonamentals; tindrem essent arestes, per exemple:

$$\begin{aligned} l_1 | \eta\kappa\lambda | &= \eta a + \kappa b + \lambda c \\ l_2 | \eta'\kappa'\lambda' | &= \eta' a + \kappa' b + \lambda' c \\ l_3 | \eta''\kappa''\lambda'' | &= \eta'' a + \kappa'' b + \lambda'' c \\ l_4 | HKL | &= H a + K b + L c. \end{aligned}$$

Les tres primeres prenguem-les com a eixos coordenats; la darrera com a aresta fonamental: $l_1 |100|$, $l_2 |010|$, $l_3 |001|$, $l_4 |111|$, i tindrem

$$l_4 = n l_1 + n' l_2 + n'' l_3$$

substituïnt

$$(E) \quad \begin{aligned} H &= n\eta + n'\eta' + n''\eta'' \\ K &= n\kappa + n'\kappa' + n''\kappa'' \\ L &= n\lambda + n'\lambda' + n''\lambda'' \end{aligned}$$

d'on podrem treure els factors numèrics n, n', n'' dels nous paràmetres.

Una aresta $|pqr|$ del vell sistema, quin símbol $|xyz|$ té en el nou?

$$xa + qb + rc = xn l_1 + yn' l_2 + zn'' l_3;$$

substituïnt

$$(F) \quad \begin{aligned} p &= xn\eta + yn'\eta' + zn''\eta'' \\ q &= xn\kappa + yn'\kappa' + zn''\kappa'' \\ r &= xn\lambda + yn'\lambda' + zn''\lambda'' \end{aligned}$$

Així

$$\begin{array}{l} |121| \text{ es pren com a } |100| \\ |\bar{1}02| \text{ » » » » } |010| \\ |01\bar{3}| \text{ » » » » } |001| \\ |210| \text{ » » » » } |111| \end{array}$$

$$2 = n - n'$$

$$1 = 2n + n''$$

$$0 = n + 2n' - 3n'' \quad n = \frac{7}{9}; \quad n' = -\frac{11}{9}; \quad n'' = -\frac{5}{9}$$

$$p = 7x + 11y$$

$$q = 14x - 5z.$$

$$r = 7x - 22y + 15z.$$

No cal més, perquè un químic pugui en dugues o tres hores fer l'anàlisi morfològic d'un cristall, que aquestes poques fórmules i la pràctica del goniòmetre teodolític, molt més simple que la dels d'un sol cercle. Al mateix temps que el càlcul, se va fent la projecció estereogràfica, amb gran avinentesa per ésser-hi tan propies les coordenades bipolars, prenent cura d'assenyalar-hi, per medi de signes especials, l'importància relativa de les formes.

Les quatre cares s'acostuma anomenar-les a, b, c, d ; les dues primeres són les de l'ajust goniomètric. i es pren sempre:

ARXIUS DE L'INSTITUT DE CIENCIES

$$\begin{array}{l} \text{En el pol } a \quad |ab| = |10|; \quad |ac| = |01|; \quad |ad| = |11| \\ \text{» » » } b \quad |ba| = |10|; \quad |bc| = |01|; \quad |bd| = |11| \end{array}$$

Vejam el càlcul en la singonia triclínica. En la figura 3.^a hi ha la projecció estereogràfica d'un cristall de $2[(C_3H_7)_2Se] \cdot PdCl_2$

$$a = (\bar{1}\bar{1}0); \quad b = (\bar{1}10); \quad c = (001); \quad d = (\bar{1}01); \quad e = (\bar{1}00)$$

$$(ab) = 93^\circ 04'; \quad |ac| = 100^\circ 57'; \quad |ad| = 74^\circ 52'; \quad |bc| = 80^\circ 54'; \quad |bd| = 56^\circ 29'$$

Per al pol $(\bar{1}\bar{1}0)$ tenim

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} \bar{1}\bar{1}0 \\ \bar{1}10 \end{array} \right| = |001| \text{ es pren com a } |10| \\ \left| \begin{array}{l} \bar{1}\bar{1}0 \\ 001 \end{array} \right| = |\bar{1}10| \text{ » » » } |01| \\ \left| \begin{array}{l} \bar{1}01 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right| = |1\bar{1}1| \text{ » » » } |11| \end{array}$$

Les fórmules de transformació són: $x=r$ $y=p$.

Per al pol $(\bar{1}10)$ tenim

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} \bar{1}10 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right| = |001| \text{ es pren com a } |10| \\ \left| \begin{array}{l} \bar{1}10 \\ 001 \end{array} \right| = |110| \text{ » » » } |01| \\ \left| \begin{array}{l} \bar{1}10 \\ \bar{1}01 \end{array} \right| = |111| \text{ » » » } |11| \end{array}$$

Les fórmules de transformació són: $x=r$ $y=p$.

Coordenades de (101) .

En el pol $(\bar{1}\bar{1}0)$ és:

$$\left| \begin{array}{l} 101 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right| = |1\bar{1}\bar{1}| = |\bar{1}1|$$

$$\cot |\bar{1}1| = 2 \cot |01| - \cot |11| = 2 \cot 100^\circ 57' - \cot 74^\circ 52' = -0'38694 - 0'27044$$

$$\cot |\bar{1}1| = -0'65738 = \cot 123^\circ 19'.$$

En el pol $(\bar{1}10)$ es troba

$$\left| \begin{array}{c} \bar{1}10 \\ 101 \end{array} \right| = |11\bar{1}| = |\bar{1}1|$$

$$\cot|\bar{1}1| = 2 \cot|01| - \cot|11| = 2 \cot 80^{\circ}54' - \cot 56^{\circ}29' = 0'32034 - 0'66230$$

$$\cot|\bar{1}1| = -0'34196 = \cot 108^{\circ}53'.$$

Coordenades de (121) .

En el pol $(\bar{1}10)$ hi ha

$$\left| \begin{array}{c} \bar{1}10 \\ 121 \end{array} \right| = |11\bar{3}| = |\bar{3}1|$$

$$\cot|\bar{3}1| = 4 \cot|01| - 3 \cot|11| = 0'64068 - 1'98690$$

$$\cot|\bar{3}1| = -1'34622 = \cot 143^{\circ}24'.$$

Coordenades de $(\bar{1}00)$.

$$k = \frac{0'27044 + 0'19347}{0'66230 - 0'16017} = \frac{0'46391}{0'50213} = 0'92388$$

$$\cot(ae) = \frac{1 - 0'04942}{0'92256} = 1'0303 = \cot 44^{\circ}09'.$$

En la zona $|ab|$ prenguem $(\bar{1}\bar{1}0) = |10|$

$$(\bar{1}10) = |01|$$

$$(\bar{1}00) = |11|$$

Les fórmules de transformació són $x = p + q$; $y = p - q$.

Coordenades de $(010) = |1\bar{1}|$.

$$-\cot|1\bar{1}| = -2 \cot|01| + \cot|11| = -2 \cot 93^{\circ}04' + \cot 44^{\circ}09' = 0'10715 + 1'0303$$

$$\cot|1\bar{1}| = -1'13745 = \cot 138^{\circ}41'.$$

I així seguint es van calculant coordenades de formes, l'existència de les quals en el cristall es descobreix, aleshores, en breu estona. Els cinc angles calculats, a més dels cinc observats, ens donen la posició de setze formes; un altre angle en $(\bar{1}\bar{1}0)$ i en tindriem vint.

A seguiment fem el resum de totes les formes de la projecció amb les seves coordenades esfèriques bipolars. (Les formes assenyalades amb * no

ARXIUS DE L'INSTITUT DE CIENCIES

constitueixen la combinació coneguda en el $2[(C_3H_7)_2Se] \cdot PdCl_2$; han estat afegides per mor de l'exemple).

Pol	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}10$	001	$\bar{1}01$	011	101	$\bar{1}00$	010
$\bar{1}\bar{1}0$	0°00'	93°04'	100°57'	74°52'	74°52'	123°19'	44°09'	138°41'
$\bar{1}10$	93°04'	0°00'	80°54'	56°29'	108°53'	108°53'	48°55'	45°37'

Pol	121	0 $\bar{1}1$ *	112*	$\bar{1}12$ *	$\bar{1}\bar{1}2$ *	1 $\bar{1}2$ *	211*	332*
$\bar{1}\bar{1}0$	74°52'	123°19'	100°57'	74°52'	100°57'	123°19'	123°19'	100°57'
$\bar{1}10$	143°24'	56°29'	108°53'	80°54'	56°29'	80°54'	143°24'	143°24'

Les coordenades de ($\bar{1}00$) i per consegüent les de (010) són diferents de les donades per Fedorow (44°24', 138°27') com a resultat de la encerca feta pel seu deixeble Orelkiu (1). Com que no hi figura el càlcul intermedi, ho crec una errada d'impremta.

VAQUER PARDILLO

Barcelona 24 octubre 1916.

(1) *Zeitschr. f. Kryst.* 54, 43.

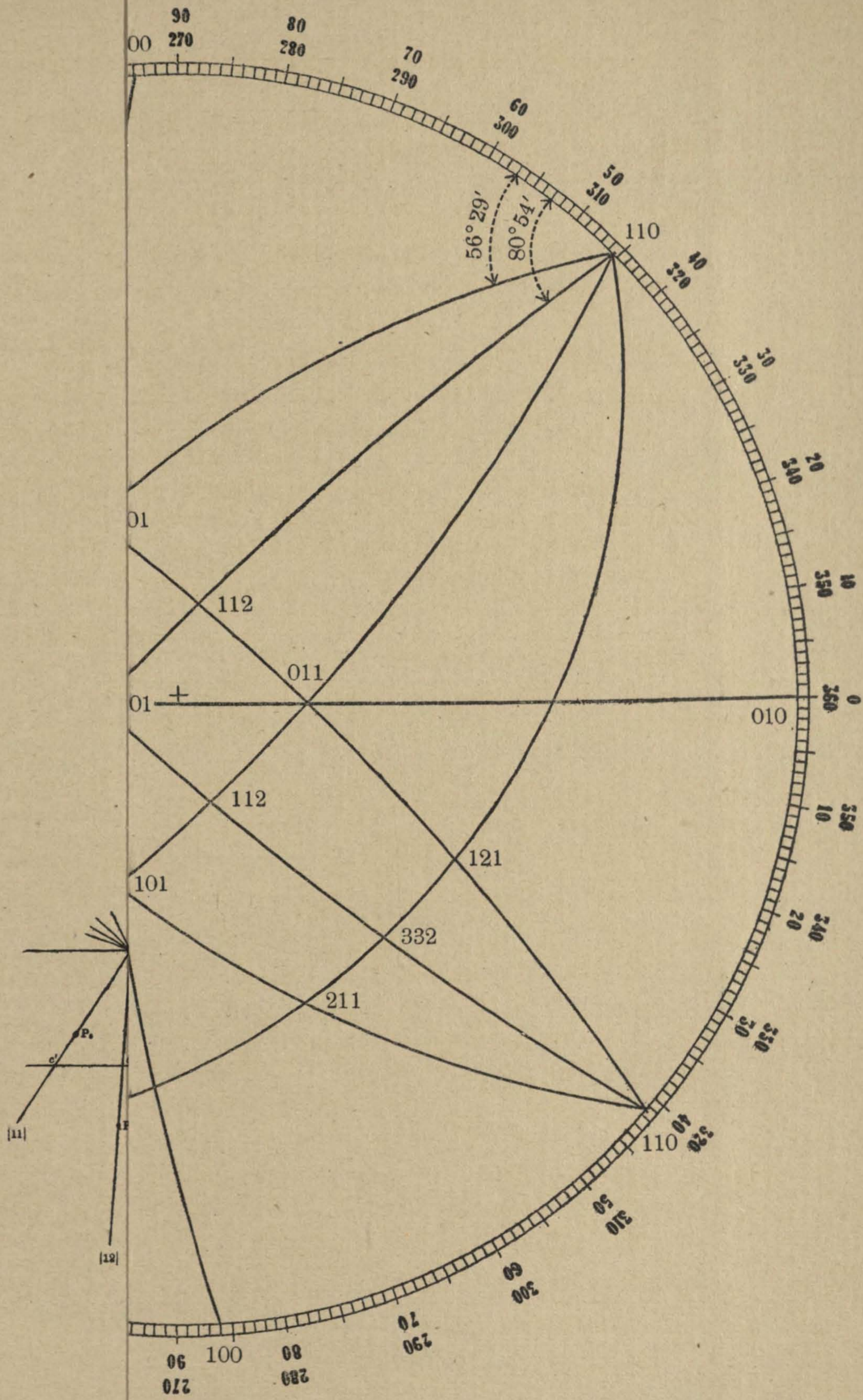


Fig. 3.^a

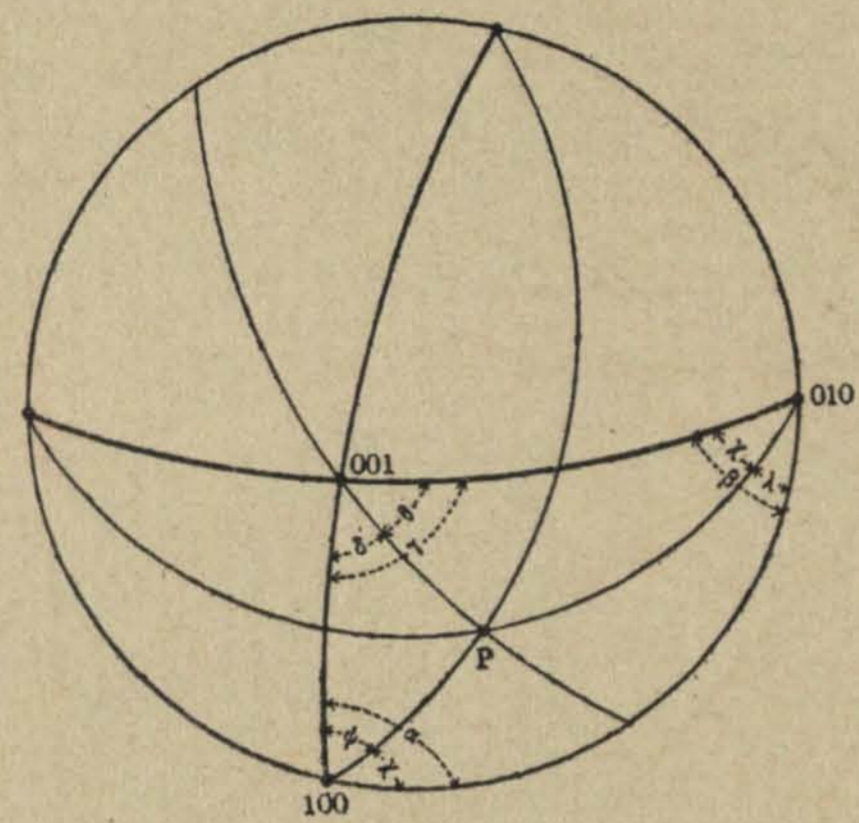


Fig. 1.^a

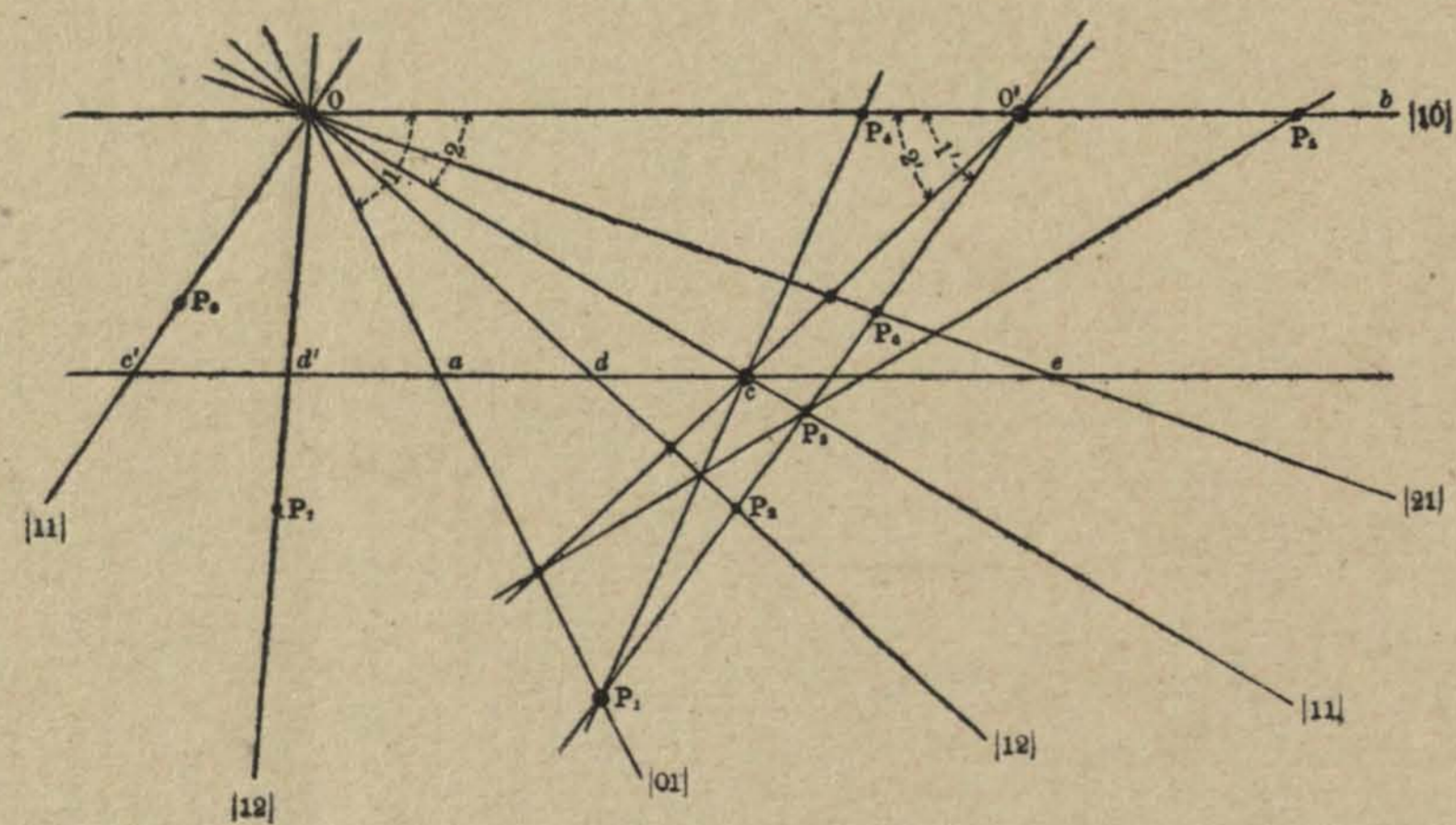


Fig. 2.^a

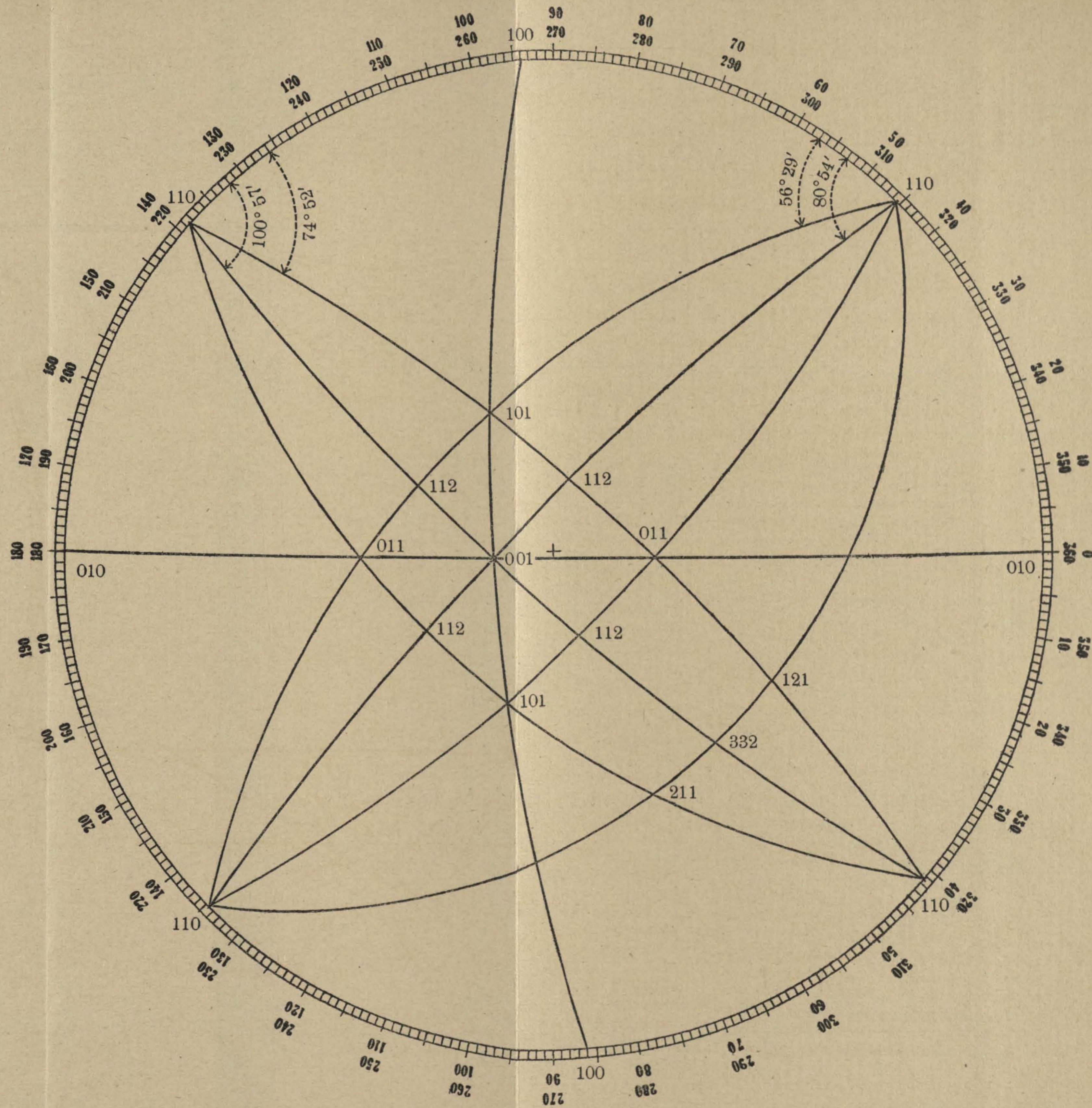


Fig. 3.^a

