

# CIÈNCIA

ANY IV REVISTA CATALANA  
NÚM. 31 DE  
CIÈNCIA I TECNOLOGIA

MAIG  
JUNY  
DE 1929



## ELS RAIGS X I L'ESTRUCTURA DELS CRISTALLS<sup>1</sup>

### II

Fins ara ens hem ocupat dels mètodes emprats per a l'estudi de l'estructura íntima dels cristalls. Ens resta parlar de la interpretació dels espectrogrames i dels principals tipus d'estructura.

#### INTERPRETACIÓ DELS ESPECTROGRAMES

Qualsevulla que sigui el mètode emprat per a l'anàlisi röntgenogràfic d'un cristall, podem deduir l'espaiament,  $d_{pqr}$ , corresponent al sistema ( $pqr$ ) de plans reticulars. Per a això fem ús de la coneguda equació:

$$d_{pqr} = \frac{n \lambda}{2 \sin. \theta}$$

Un cop trobat l'espaiament  $d_{pqr}$  dels plans reticulars ( $pqr$ ), calcularem successivament les valors que corresponen a altres sistemes de plans reticulars degudament elegits. Amb els espaiaments obtinguts, seguint els principis de Geometria analítica, aplicats per SCHÖNFLIES, FEDOROV i altres, tindrem prou elements per a comprendre la disposició que els àtoms tenen en el cristall. El sistema de punts resultant haurà de satisfer les condicions que segueixen:

I.<sup>a</sup> Tenir la simetria macroscòpica del cristall, manifestada per les seves propietats físiques.

<sup>1</sup> Vegi's CIENCIA, núm. 29, pàg. 686.

2.<sup>a</sup> Subministrar valors per a l'espaiament dels diferents sistemes de plans reticulars que estiguin d'acord amb les mides experimentals.

3.<sup>a</sup> Explicar la diferència d'intensitat que tenen els espectres d'ordre diferent.

4.<sup>a</sup> Que la densitat calculada sigui d'acord amb la que tingui el cristall.

Els estudis de Sir W. H. BRAGG i del seu fill W. L. BRAGG, donats a conèixer dos anys després del descobriment de LAUE, fixaven cert nombre d'estructures cristal·lines. Aquestes primeres investigacions es feren sobre substàncies pertanyents al sistema regular i de senzilla composició química, com la sal gemma i altres halogenurs alcalins, la blenda, el diamant, la fluorina, etc. Les condicions de simetria, tan nombroses en el sistema regular i l'escassa complicació de la seva molècula química, varen portar a resultats satisfactoris, ja que el nombre de dades havia d'ésser superior al d'incògnites. Les recerques posteriors, empreses des de llocs diferents, han confirmat els resultats obtinguts pels savis esmentats.

Amb vertader disgust renunciem a transcriure el mètode analític seguit pels BRAGG. En les publicacions especials es troben llargues rescensions, impròpies, per altra part, d'un article d'iniciació.

A continuació ens ocuparem dels principals tipus d'estructura.

#### CRISTALLS INORGANICS

En aquesta mateixa revista <sup>2</sup> hem publicat un resum del treball presentat sobre aquest tema per sir W. L. BRAGG al Segon Consell Solvay. Procurarem no repetir ací les idees que en l'esmentat lloc s'esplanen més

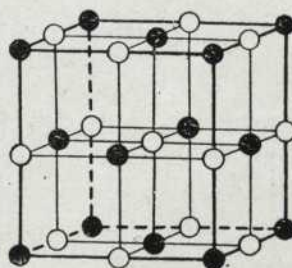


Fig. 11—Estructura de la sal gemma

extensament i les quals ja coneixen els nostres llegidors. Limitarem el nostre treball a exposar alguns exemples dels principals tipus d'estructura.

La figura 11 representa, esquemàticament, l'estructura del clorur de

<sup>2</sup> Vegi's CIENCIA, vol. II, núm. 20, pàg. 704-706.



sodi (sal de cuina o sal gemma). Com ja queda dit, fou de les primeres conegudes. Els àtoms de clor, representats per cercles negres formen una xarxa cúbica de cares centrades. Els àtoms de sodi (cercles blancs) formen una altra xarxa, idèntica a l'anterior i travada amb ella. Ambdues poden coincidir mitjançant un petit moviment de translació d'una d'elles al llarg d'un eix quaternari. L'espaiament segons (100) és:

$$d_{(100)} = 2,814 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Aquest tipus d'estructura es troba en la majoria dels cossos binaris: halogenurs alcalins, clorur i bromur d'argent, òxids de níquel, cobalt i coure, sulfur de manganès (alabandina), òxids dels alcalino-terris, sulfur de plom (galena), etc.

El fluorur de calci o fluorina presenta el tipus estructural de què dóna idea la figura 12. Els àtoms de calci constitueixen una xarxa cúbica de ca-

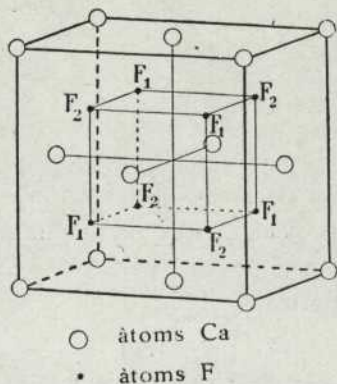


Fig. 12—Estructura de la fluorina

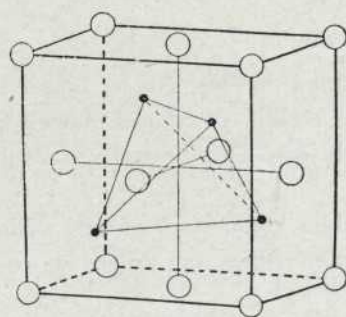
res centrades, anàloga a la del clor o a la del sodi del cas anterior. Els àtoms de fluor, que hi són en nombre doble, formen una xarxa elemental cúbica, de manera que cadascun d'ells ocupa el centre d'un tetraedre format pels àtoms de calci. L'aresta de la xarxa de calci és igual a  $5,45 \times 10^{-8}$  centímetres i la de la xarxa de fluor la meitat d'aquesta valor.

Molt semblant, encara que de simetria inferior <sup>3</sup>, és l'estructura de la blenda (fig. 13). Els àtoms de zinc donen una xarxa cúbica de cares centrades, d'aresta igual a  $5,41 \times 10^{-8}$  cm, equivalent a la que formaven els àtoms de calci en la fluorina. Els àtoms de sofre hi són en el mateix nombre que els de metall i la xarxa que constitueixen és igual a la dels àtoms d'aquest. Els àtoms de sofre ocupen, alternativament, el centre dels tetrae-

<sup>3</sup> Classe exatetraèdrica.

dres que determinen els àtoms de zinc, en la mateixa posició que els  $F_1$  de fluor de l'exemple abans citat (fig. 12).

L'estructura del diamant (fig. 14) és un cas particular de l'anterior, i com la blenda pertany a la "classe exatetraèdrica". Hi ha dues xarxes bessones de carboni, ambdues cúbiques i de cares centrades. Una d'elles cor-



○ àtoms Zn  
● àtoms S

Fig. 13—Estructura de la blenda

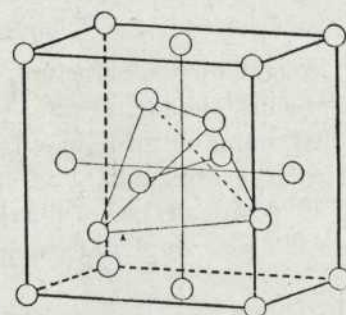


Fig. 14—Estructura del diamant

respon a la que formaven els àtoms de zinc i un altra a la dels àtoms de sofre. Es poden posar en coincidència, mitjançant la traslació d'una de les xarxes. L'aresta mesura  $3,56 \times 10^{-8}$  cm. Anàloga estructura presenten el silici, l'estany gris i el germani.

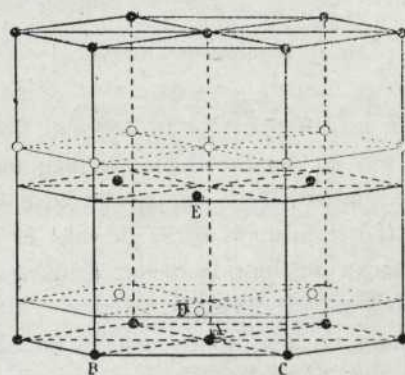


Fig. 15—Estructura de la zincita.

○ àtoms O  
● àtoms Zn

La zincita (fig. 15) està formada per dos xarxes bessones del tipus exagonal compacte. Una llarga sèrie d'elements químics, entre els quals cal comptar el grafit, Gl, Mg, Ti, Co, Zn, Zr, Cd, Ce, Os, estan constituïts per una xarxa exagonal compacta. Les dues xarxes de la zincita coincideixen



per una petita traslació vertical. Cada un dels àtoms  $D$  de la xarxa d'oxigen ocupa el centre del tetraedre regular format pels àtoms  $ABCD$  de la xarxa de zinc, i recíprocament. Anàloga textura que la cincita és presentada per la wüztita ( $SZn$ ), greenockita ( $SCd$ ) i iodargirita ( $I\text{Ag}$ ).

A títol de curiositat direm quatre mots sobre l'estructura del quars, encara en litigi. El nombre d'incògnites és superior al de dades obtingudes experimentalment; per això el sistema d'equacions resta indeterminat. La figura 16 reproduïx l'esquema que ha fet SOHNCKE d'acord amb la simetria

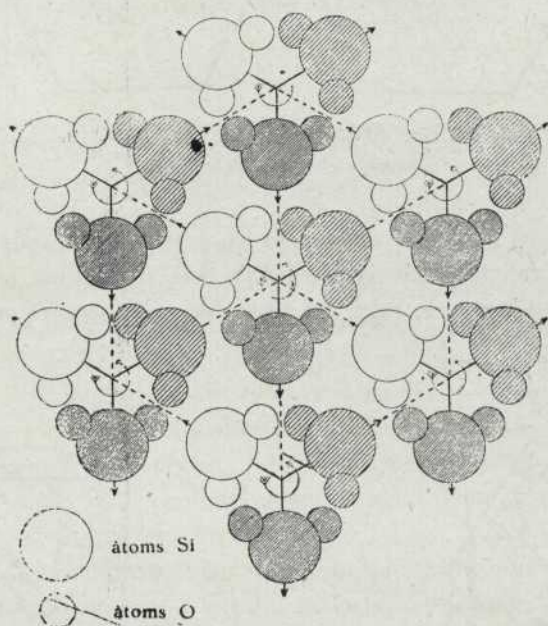


Fig 16 — Estructura del quars segons SOHNCKE

tria trapezoèdrica trigonal que correspon al quars. Per a definir el conjunt atòmic manca fixar la distància dels àtoms de Si a l'eix ternari helicoidal i conèixer les coordenades dels àtoms d'oxigen. El Prof. Dr. F. RINNE ha estudiat les variacions homòmeres del quars, comprovades per la comparació dels respectius lauediagrames (fig. 17). Per damunt de  $575^{\circ}$  tenim el quars- $\alpha$  (trapezoèdric exagonal) i per sota d'aquesta temperatura el quars ordinari o quars- $\beta$  (trapezoèdric trigonal). Seria interessant conèixer l'estat d'agregació dels àtoms per a cadascuna de les temperatures, problema encara no resolt <sup>4</sup>.

Segons es desprèn de les ratlles anteriors, el concepte jeràrquic de mo-

<sup>4</sup> Per a més detalls vegi's: R. CANDEL VILA, "Contribución al estudio de los cuarzos cristalizados españoles", pàg. 21-23, 1928.

lècula perd importància en declarar-se als àtoms individualitats amb existència independent, amb més lligams per als de la mateixa naturalesa que per als estranys. El mateix ens deixava entendre la teoria iònica. CHAVES ha publicat un treball sobre aquest tema, que citem al final del present article.

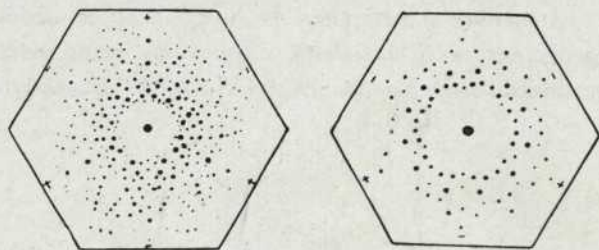


Fig. 17. — Lauediagrames del quars- $\beta$  (trigonal), a la esquerra, i del quars- $\alpha$  (exagonal), a la dreta, segons RINNE

Entre els àtoms d'un ion complex hi ha, però, lligams més íntims. Així, per exemple, la calcita (carbonat de calci), està constituïda per una xarxa paral·lelepèdica d'àtoms de calci. Al centre de cada paral·lelepèd—de for-

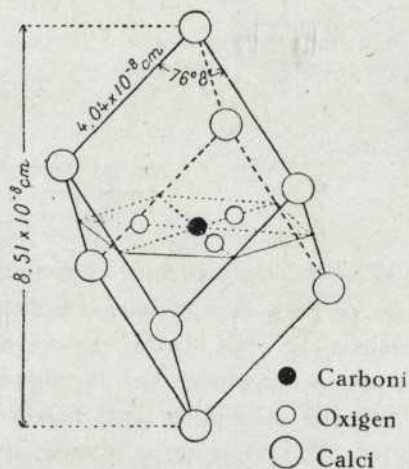


Fig. 18 — Estructura de la calcita

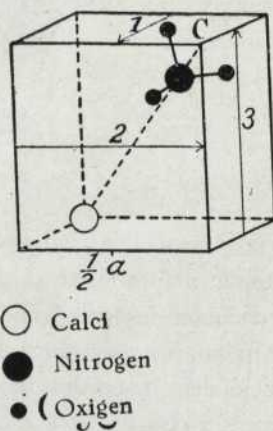


Fig. 19 — Estructura del nitrat de calci

ma romboèdrica—hi ha un àtom de carboni íntimament lligat a tres d'oxigen formant el ion complex ( $\text{CO}_3$ ) (fig. 18). Anàloga constitució presenten la nitratina i la major part dels carbonats romboèdrics.

Un cas notable d'estructura en què intervenen ions complexos és la del



nitrat de calci. Pertany a la "classe pentàgono-dodecaèdrica tetraèdrica" (tetartoedria del sistema regular), en la qual els elements de simetria queden reduïts a quatre eixos ternaris i tres eixos binaris helicoidals. La figura 19 representa una malla cúbica—l'octava part de la fórmula  $4(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ .—perquè es vegi la disposició dels àtoms. Les línies 1, 2 i 3, representen els eixos binaris helicoidals. L'eix ternari, sobre del qual va el ion  $\text{NO}_3$ , canvia d'orientació d'un exaèdre a l'altre del costat, de manera que l'edifici cristallí té quatre sèries d'eixos ternaris, respectivament paral·lels a les quatre diagonals de l'exaèdre fonamental. El clorat potàssic i els nitrats de Sr, Ba i Pb, presenten el mateix tipus d'estructura.

#### CRISTALLS ORGANICS

En aquesta Revista hem tractat també del treball de sir W. H. BRAGG, referent a l'estructura dels cristalls orgànics<sup>5</sup>, presentat al Segon Consell de Química Solvay. Anteriorment, havia publicat alguns altres treballs<sup>6</sup>, seguits pels de tota una colla d'investigadors de diferents països entre els quals cal anomenar ASTBURY, BECKER I ROSE, BROOME, DICKINSON-RAYMOND, HUGGINS, MARK-WEISSENBERG, MULLER, PIPER i GRINDLEY, etc.

El problema de l'estructura és verament complicat en el cas dels cristalls orgànics. Qualques substàncies com el sucre, la càmfora, la naftalina, etcètera, no es ionitzen en dissoldre's. Cal, doncs, considerar-les com a resultat de l'apilament de molècules elèctricament neutres, en oposició als edificis atòmics—sense individualitat molecular—que hem descrit per als cossos inorgànics.

La molècula orgànica té personalitat pròpia, a diferència de la molècula dels cossos ionitzables, en què no existeix. Si poguéssim saber exactament la disposició dels àtoms dintre de la molècula orgànica, hauríem resolt molts casos dubtosos de fórmules estereoquímiques establertes per estudis de síntesi. El problema, però, encara no ha estat resolt en raó del gran nombre d'àtoms que formen part d'aquestes molècules.

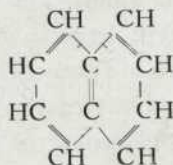
BRAGG (pare) ha intentat algunes investigacions partint de la composició de les xarxes del carboni en el diamant i en el grafit, i tenint en compte les propietats físiques que diferencien aquests dos cossos. D'acord amb els químics, admet l'agrupació exagonal dels àtoms de carboni en les molècules dels cossos de la sèrie cíclica o aromàtica. Els nuclis exagonals d'àtoms, que els químics estableixen en els cossos esmentats són, segons BRAGG, els

<sup>5</sup> CIENCIA, núm. 20, pàg. 706-707.

<sup>6</sup> Entre aquests treballs mereix recordar-se: W. H. BRAGG, "The structure of Organic Crystals", *Proc. Phys. Soc. of London*, vol. 33, pàg. 33-50, 1922.

mateixos que existeixen en el diamant i en el grafit. Partint d'aquesta hipòtesi de treball, l'autor esmentat va donar un esquema de l'estructura cristal·lina de la naftalina, de l'antracèn, del acenaftèn, dels naftols  $\alpha$  i  $\beta$ , etc.

En el cas de la naftalina, que, segons els químics té per fórmula,



el problema estereomètric queda molt simplificat. Els deu àtoms de carboni formen dos nuclis exagonals adjacents—tot semblants als del diamant o del grafit—que agafen pels vèrtexs els àtoms d'hidrogen. Teòricament, queda explicat el que passa dintre d'aquesta molècula complexa, de més forta individualitat, si cal, que els ions complexos dels cossos inorgànics. Experimentalment, coneixent l'espaiament per a diferents direccions, hom pot establir la forma i dimensions de la xarxa cristal·lina, als nuclis de la qual hi hauran aquestes molècules, el conjunt de les quals constitueix l'edifici cristal·lí.

Anàlogament raonaríem el cas de l'antracèn o dels naftols, també estudiats per BRAGG.

Les noves recerques empreses en els laboratoris de tot el món fan suposar que ben aviat es donarà una solució definitiva al problema de l'estructura dels cossos orgànics. Unicament hem exposat el que precedeix a títol d'informació sobre aquest tema.

#### INVESTIGACIONS AL NOSTRE PAIS I BIBLIOGRAFIA IBERICA

Com vàrem dir al començament d'aquesta rescenció, es deu al Dr. F. PARDILLO, de Barcelona, la primera notícia (1913) sobre les investigacions de l'estructura cristal·lina mitjançant l'ús dels raigs X. A aquest distingit cristallògraf es deu, també, la traducció espanyola (1923) del manual de RINNE, de què ja hem parlat. En el que fa referència a les radiacions emprades, el Dr. B. CABRERA (1915) donà, també, una lleugera idea de les investigacions de LAUE.

Els treballs experimentals foren portats a l'ensens a Coimbra i a Madrid, pels Drs. J. CUSTODIO DE MORAIS i J. PALACIOS, respectivament. El primer d'ells publicà (1923) els seus assaigs sobre la fluorina, emprant el mètode de LAUE. El Dr. J. PALACIOS donà un curset de tres conferències sobre el tema que ens ocupa, que tingueren lloc en el "Instituto de Investigaciones Físicas" (1924-25); també publicà diversos articles de divulgació



i en unió del qui escriu aquestes ratlles féu alguns experiments d'assaig emprant el mètode de BRAGG.

Posteriorment, el Dr. PALACIOS féu altres treballs emprant el mètode de DEBYE-SCHERRER, amb la col·laboració d'alguns deixebles, entre els quals es compta la senyoreta F. MARTIN BRAVO, que preparà la tesi doctoral sota la seva direcció. El Dr. J. PALACIOS publicà (1927) un treball sobre l'estructura de les tetraedrites.

El nostre company Dr. G. M. CARDOSO, catedràtic de l'Institut de Terol, des de fa alguns anys, ha treballat a l'Institut Mineralògic de la Universitat de Leipzig, del qual és cap el Geh. Prof. Dr. F. RINNE. Allí ha preparat diverses notes sobre l'estructura de la epsomita, distena i estaulolita.

Finalment, el Dr. F. PARDILLO ha muntat una magnífica instal·lació de raigs X a l'Institut de Cristallografia i Mineralogia de la Universitat de Barcelona, on hauran començat ja les investigacions d'estructures cristallines.

Les publicacions degudes a investigadors ibèrics són les que segueixen a continuació:

1913. PARDILLO, F.—“Descubrimientos recientes sobre la estructura de los cristales”. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 13, p. 337-340, lam. VII.

1915. CABRERA, B.—“Estado actual de la teoría de los rayos X y  $\gamma$ ”. *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, t. 13.

1923. RINNE, F.—“Introducción al estudio de los cristales y la estructura íntima de la materia”. Traducción de F. PARDILLO. Calpe.

1923. CUSTODIO DE MORAIS, J.—“Classificação de cristais”. Gráfica Conimbricense, Ltda. Coimbra.

1924. PALACIOS, J.—“Estructura de los cristales”. *Asoc. Esp. Progr. Cienc., Congreso Salamanca*, t. 5, p. 11-19.

1925. CHAVES, F.—“La individualidad de la molécula y el concepto físico-químico del edificio cristalino”. *Ibidem*, t. 5, p. 70-85.

1924-1925. PALACIOS J.—“Los espectros de rayos Röntgen, la constitución de los átomos y la estructura de los cristales”. *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, t. 22, supl. p. 171-179; t. 23, supl. p. 5-21 i 32-42.

1926. CARDOSO, G. M.—“La aplicación de los rayos X al estudio de la estructura cristalina”. *Conf. y reseñ. cient. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 1, núm. 1, p. 37-54.

1926. CARDOSO, G. M.—“Feinbauliche Untersuchungen am Epsomit”. *Zeitschr. f. Krist.*, t. 63, p. 19-33.

1927. PALACIOS, J.—“Sobre la estructura de la tetraedrita”. *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, t. 15, p. 246-251.

1927. CARDOSO, G. M.—“Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith”. *Centralbl. f. Min.*, p. 384-387.

1928. CARDOSO, G. M.—“Estudio roentgenográfico en la distena y estauroлита”. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 28, p.125-130.

1928. CARDOSO, G. M.—“Über die Raumgruppe des Stauroliths und seine gesetzmässige Verwachsung mit Cyanit”. *Bericht. Sächs. Ak. Wis.*, tomo 80, p. 165-199.

R. CANDEL VILA