

## EXTRACTOS DE REVISTAS

---

### EXTRACTOS DE REVISTAS DE FÍSICA.

**E**STADO ACTUAL DE LA TEORÍA DE LOS RAYOS X Y  $\gamma$ ; SU APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA, *por*  
**B. Cabrera** (*Continuación*).

**17.** *Influencia de la temperatura en la difracción de los rayos.*—Lo mismo en la teoría desarrollada por Laue que en la de Bragg, se suponen los átomos del cristal que produce la difracción fijos en su posición de equilibrio. Tal hipótesis no traduce fielmente la realidad, pues es notorio que aquéllos vibran alrededor de la expresada posición con amplitud tanto mayor cuanto más grande sea la temperatura. Sólo en el cero absoluto puede pensarse que aquella hipótesis sea exacta, y aun esto, prescindiendo de una de las formas actuales de la teoría de los *quanta*, que acaso sea la que mejor interprete los fenómenos observados en diferentes capítulos de la física.

Conviene advertir que esta hipótesis de la agitación térmica de los átomos de los cuerpos sólidos no es una presunción vagamente formulada, como lo fué en los primeros pasos de la hipótesis cinética de la materia, sino una teoría perfectamente definida que consiente la interpretación cuantitativa y casi exacta de una multitud de fenómenos, y muy particularmente de la ley de variación del calor específico con la temperatura, no obstante la complejidad de esta ley.

Fué P. Debye <sup>25</sup> el primero en comprender la importancia de esta cuestión y abordar su resolución en tres interesantes memorias preliminares. Más tarde, E. Schrödinger <sup>26</sup> y Darwin <sup>24</sup> han discutido el mismo problema, pero ha sido el propio Debye <sup>27</sup> quien, en un trabajo posterior, ha dado forma más perfecta á la teoría.

Si se continúan designando por  $x, y, z$  (§ 8) las coordenadas de un átomo, supuesto fijo en los nudos de la red del cristal, y se designan mediante  $u, v, w$  los componentes del corrimiento originado por la agitación térmica en un instante determinado, las verdaderas coordenadas de un átomo en dicho momento serán:

$$x + u, \quad y + v, \quad z + w,$$

expresiones que habrá que substituir á  $x, y, z$ , en las fórmulas que dan la intensidad del rayo difractado en las teorías precitadas.  $u, v, w$  son funciones periódicas del tiempo, que se componen con las vibraciones en que consisten los rayos X difractados. Claro es que si los períodos de  $u, v, w$  fuesen comparables al correspondiente á dichos rayos, la agitación térmica determinaría una perturbación análoga al fenómeno de Doppler, pero existe una diferencia de tal magnitud entre ambos, tanto por razón de la longitud de onda cuanto por la velocidad de propagación, que para las unas es la de las ondas elásticas, mientras para las otras es la de la luz, que podemos prescindir de dicha influencia, calculando la intensidad de las ondas difractadas en cada instante como si estuviesen engendradas por una red deformada, en la cantidad indicada por  $u, v, w$ .

Procediendo de esta suerte es evidente que se obtendrá la expresión analítica de un fenómeno que cambiará con el tiempo según una ley dependiente de las que rigen las variaciones de  $u, v, w$ ; y como el período de estos parámetros, grande, según decíamos, si se compara con el de los rayos X, es muy pequeño relativamente al tiempo necesario para una observación, sea cual fuere el método que se utilice, únicamente será asequible á esta última el promedio de los fenómenos

<sup>25</sup> P. Debye: «Über der Einfluss der Wärmebewegung auf die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen», *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, **15**, 678. «Über die Intensitätsverteilung inden mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbilder», **15**, 738. «Spektrahlen Zerlegung der Röntgenstrahlung mittels Reflexion und Wärmebewegung», **15**, 857, 1913.

<sup>26</sup> E. Schrödinger: «Über die Scharfe der mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbilder», *Phys. Zeitsch.*, **15**, 79, 1914.

<sup>27</sup> P. Debye: Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung», *Ann. der Phy.*, **43**, 49, 1914.

producidos en un tiempo infinito. Debye demuestra que este promedio se obtiene sin más que multiplicar las intensidades correspondientes á la hipótesis sencilla de Laue por un factor exponencial,  $e^M$ , del cual vamos á ocuparnos.

El cálculo de este promedio ha de hacerse sumando las intensidades de los rayos difractados que corresponden á las distintas configuraciones posibles de los átomos, multiplicadas por un factor que expresa la fracción del tiempo total durante el cual existe dicha configuración, fracción de tiempo que es una medida de su *probabilidad*. Es, pues, indispensable conocer las diferentes configuraciones atómicas posibles y el grado de probabilidad de cada una, ó lo que es lo mismo, qué relaciones ligan á los corrimientos simultáneos de los diferentes átomos y según qué leyes cambian en función del tiempo.

Dos hipótesis cabe formular respecto de estas relaciones y leyes: ó bien se admite la independencia mutua de los diferentes átomos, como hizo Debye en sus trabajos preliminares, ó se supone, aproximándonos más á la realidad, que existen acciones mutuas entre los mismos. En el primer caso la agitación térmica aparecerá como un movimiento absolutamente desordenado, comparable al de las moléculas de un gas, mientras que en el segundo dicha agitación puede descomponerse en un conjunto de ondas elásticas, cuyos períodos integran el espectro elástico del cuerpo. El cálculo es entonces más difícil, pero en cambio la teoría de los calores específicos ha demostrado hasta la saciedad que sólo así puede lograrse una aproximación seria á las leyes experimentales.

Evidentemente el problema se simplificará si nos limitamos al sistema cúbico y aun al caso en que los átomos son idénticos, ó por lo menos mecánicamente equivalentes, como ocurre en el ClK; y dentro de tales restricciones desarrolla sus cálculos Debye, para evitar complicaciones inútiles.

Por otra parte, los éxitos logrados por la teoría de los *quanta*, de Plank, inducen á introducirla en los cálculos en cuestión. Es sabido que esta teoría consiste, esencialmente, en suponer que los cambios de energía tienen siempre lugar, según múltiplos enteros de un *quantum* ó átomo de energía. En un principio, Plank admitió que esta hipótesis se aplica lo mismo á la absorción que á la emisión, con lo cual la cantidad de energía que un sistema puede poseer en cualquier momento es siempre igual á un número exacto de *quanta*. Pero la absorción discontinua ofrece dificultades de concepción imposibles de eliminar, y en su virtud, Plank, en una segunda forma de su teoría, ha limitado la hipótesis de los *quanta* á la emisión, pudiendo entonces te-

ner un valor cualquiera la energía contenida en el sistema. Ahora, bien; estas dos maneras de pensar poseen una diferencia esencial para los fenómenos que se producen en las proximidades del cero absoluto, pues mientras en la primera la energía en dicho punto es nula, en la segunda conserva un valor perfectamente definido, igual á la mitad del *quantum*.

Debye efectúa el cálculo del factor exponencial  $e^M$ , según ambos puntos de vista sucesivamente, llegando á los siguientes resultados, susceptibles de una comprobación experimental inmediata.

a) *La agitación térmica carece de influencia sobre la mayor ó menor claridad de los bordes de las imágenes de interferencias.*

b) *La intensidad de los rayos difractados varía con la temperatura, según una función complicada que conduce á su anulación para  $T = \infty$ , en cuyo caso límite sólo queda una radiación uniformemente dispersa que la misma agitación térmica engendra.* Para  $T = 0$  los resultados son diferentes, según que se razona de acuerdo con la primera ó la segunda de las teorías de Plank; en el primer caso, la intensidad viene expresada por las fórmulas de Laue, mientras que en el segundo, si bien su valor es el mayor posible, no alcanza al que esta teoría indica.

c) *A temperatura constante, el factor exponencial toma la forma*

$$e^{-\frac{\text{const.}}{\lambda^2}}$$

d) *También á temperatura constante, la intensidad de los rayos difractados disminuye cuando aumenta su ángulo con el rayo incidente, según una ley que depende de las constantes elásticas del cristal, pero que, en primera aproximación, puede expresarse dando al factor exponencial la forma*

$$e^{-\text{const.} (1 - \cos \alpha)} = e^{-\text{const.} \cos^2 \varphi},$$

donde  $\alpha$  es el ángulo arriba nombrado y  $\varphi$  el de incidencia. Esta ley posee gran importancia, porque explica, en parte, la rapidez del decrecimiento de los espectros de orden inferior.

**18.** Experimentalmente, el estudio de la influencia de la temperatura fué emprendido por Broglie<sup>28</sup> con anterioridad á la publicación de los trabajos teóricos de Debye. Un cristal de sal gemma fué estu-

<sup>28</sup> M. de Broglie: «Recherches sur la diffraction des rayons de Röntgen, par les milieux cristallins», *Le Radium*, **10**, 187, 245, 1914.

diado por el método de Laue á  $20^\circ$  y á  $-197^\circ$ , y otro de turmalina al rojo,  $20^\circ$  y  $-197^\circ$ . Los resultados prueban de una manera concluyente la primera de las leyes formuladas arriba, pues las impresiones en la placa fotográfica aparecen en todos los casos igualmente bien definidas. Para las placas obtenidas con la turmalina al rojo y á  $20^\circ$  existe un aumento de intensidad en la impresión á medida que la temperatura baja, de acuerdo con lo previsto por la teoría, y si bien nada análogo á esto existe cuando se comparan las que corresponden á  $20^\circ$  y á  $-197^\circ$ , ello puede atribuirse á una absorción del aire líquido ó de la vasija en que estuviese contenido, de acuerdo con lo observado por Laue y Lingen<sup>29</sup>. Estos dos físicos operaron á temperaturas que variaron entre la ambiente y  $400^\circ$ . Dos ejemplares, á temperaturas diferentes, fueron sometidos simultáneamente en igualdad de condiciones á los rayos Röntgen de un mismo tubo. En los experimentos con dos hojas de mica, que fueron los más claros, la exposición duró 16 horas, y en ambas placas quedaron impresas numerosas manchas, correspondientes á otros tantos rayos difractados; manchas igualmente definidas, si bien en la correspondiente á la temperatura elevada la intensidad era más débil, llegando á desaparecer muchos de los puntos que aparecen más débiles en la otra. Además, la disminución de brillo es tanto mayor cuanto más distan de la mancha central, según afirma la ley  $d$ ). Conviene observar que, dado el método operatorio de Laue, las manchas corresponden á longitudes de onda tanto mayores cuanto más distan del centro (*fig. 8.<sup>a</sup>*) y, por tanto, en virtud de  $c$ ), deben sufrir una disminución menor de intensidad.

Las anteriores confirmaciones experimentales de los resultados de Debye son meramente cualitativas. Sólo H. Bragg<sup>24</sup> ha realizado la confirmación cuantitativa por el método operatorio ya descrito (§ 14). Un cristal de sal gemma, cuya temperatura puede cambiar entre  $15^\circ$  y  $370^\circ$ , fué utilizado con tal fin, y las curvas de la *figura 16* traducen gráficamente sus resultados para los espectros de segundo y tercer orden de la línea del rodio. En ella aparece evidente la disminución de intensidad al aumentar la temperatura. En cuanto al corrimiento hacia los menores ángulos, es una consecuencia necesaria de la ecuación [3], puesto que  $\lambda$  es constante y  $d$  aumenta con la temperatura por efecto de la dilatación.

Pero Bragg lleva la confirmación más adelante en cuanto á la ley  $d$ ) se refiere. Utilizando los espectros de diferentes órdenes obtenidos por

---

<sup>29</sup> M. v. Laue, J. S. van der Lingen: «Experimentelle Untersuchungen über den Debye effekt», *Phys. Zetisch.*, 15, 75, 1914.

reflexión sobre dos caras cristalinas, compara los valores observados para la relación  $\frac{I}{I'}$ , de la intensidad á  $15^\circ$  á la que corresponde á  $37^\circ$ , para diferentes valores de  $\varphi$ , con la misma relación calculada

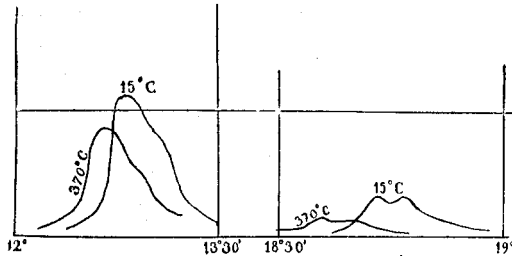


Fig. 16.

partiendo de la teoría de Debye. Como se ve por la adjunta tabla, la concordancia es sorprendente:

$\cos \varphi$	$\frac{I}{I'}$ observado.	$\frac{I}{I'}$ calculado.
$1 \times 0,1097$	1,07	1,075
$\sqrt{2} \times$	1,20	1,16
$2 \times$	1,26	1,35
$2\sqrt{2} \times$	2,07	1,90
$3 \times$	1,94	1,92

**19.** Pero Debye no se conforma con las leyes casi cualitativas que hemos transcrito (§ 17) y á las cuales se refieren las anteriores comprobaciones experimentales. Se comprende el interés que tiene llegar á conocer la función de  $T$ , que figura en  $M$ , en términos calculables, pero ello excede á las posibilidades de la Física actual en cuanto  $T$  se aleja un poco del cero absoluto. Así, pues, sólo para este caso límite ha efectuado Debye el desarrollo, demostrando que  $M$  debe tender hacia cero proporcionalmente á  $T^2$ , si se prescinde de la energía en el cero absoluto. En el supuesto de que esta última exista, al anterior valor de  $M$  se agrega un término que no depende directamente de  $T$ .

Las dificultades con que tropieza el cálculo completo de  $M$  son idénticas á aquellas que aparecen en la teoría de los calores específicos, pues en uno y otro caso proceden de nuestra ignorancia respecto de las constantes que caracterizan las propiedades elásticas de los cristales.

les para todas las vibraciones posibles de sus átomos, y si este cálculo es posible á temperaturas bajas, ello depende exclusivamente de que entonces podemos limitarnos á la consideración de ondas de gran longitud, cuyos coeficientes pueden calcularse mediante las constantes elásticas medidas directamente. Pero de todas suertes, esta correlación con la teoría de los calores específicos permite reducir ambos problemas á uno, estableciendo una relación directa entre  $M$  y  $C$ , y sólo queda como cuestión á discutir, cuál de las dos magnitudes ofrece mayores garantías para llegar á resolver los problemas planteados por la teoría.

Entre estos problemas figura en primera línea la existencia de la energía en el cero absoluto; para cuya resolución es indiscutible la ventaja de la observación de las interferencias en rayos Röntgen sobre el estudio de los calores específicos, puesto que aquellos fenómenos dependen directamente del cuadrado medio de la amplitud del movimiento atómico, mientras la constante últimamente citada es función de su derivada respecto de la temperatura. En vista de ello, y para facilitar los estudios experimentales, Debye ha calculado para el diamante y el ClK, y longitudes de onda iguales á  $3,5 \times 10^{-9}$  y  $7,1 \times 10^{-9}$ , las gráficas que expresan  $e^M$  en función del ángulo entre la dirección del rayo difractado y el rayo incidente, y esto para las temperaturas absolutas 0, 300, 600, 900 y 1200. El cálculo se ha realizado utilizando fórmulas aproximadas, que en la teoría de los calores específicos dieron resultados muy poco diferentes de los valores observados. Si en el cero absoluto no existe energía alguna, la intensidad de los rayos difractados debe ser independiente del ángulo, mientras si aquella energía tiene el valor que se deduce de la segunda teoría de Plank, la referida intensidad cambia en cantidad bastante notable. Desgraciadamente, la técnica operatoria para bajas temperaturas ofrece dificultades difíciles de vencer.

Lorentz <sup>27</sup> ha hecho observar que las imperfecciones anejas á toda determinación experimental acarrearán una disminución en la intensidad de los rayos difractados, que es menester eliminar antes de sacar consecuencias relativas á la agitación térmica de las moléculas. El razonamiento de Debye supone que los rayos empleados en la obtención de los fotogramas son *monocromáticos*, y además trata el haz de rayos como si fuera una onda plana ó la dirección de incidencia única. En realidad, el haz encierra longitudes de onda comprendidas entre dos límites próximos  $\lambda$  y  $\lambda + \delta\lambda$  y constituye un cono de abertura  $d\pi_0$  pequeña, pero no despreciable.

**20.** *Estructura de los cristales.* — Ya dijimos (§ 13) que los foto-

gramas obtenidos por el método de Laue, suministran un medio de analizar la constitución de los cristales utilizados para difractar los rayos X. En efecto; cada una de las impresiones registradas por la placa fotográfica corresponde á un sistema de planos paralelos cuya orientación está perfectamente determinada, puesto que (§ 11), de una parte, han de ser perpendiculares al plano definido por el rayo incidente y el que produjo la impresión, y de otra, sus intersecciones con este último son paralelas á la bisectriz del ángulo formado por dichos rayos.

Ahora bien, como las leyes fundamentales de la cristalografía consienten predecir con gran probabilidad la posición de los diferentes sistemas de planos posibles, definidos por los nudos de la red constituida por las moléculas, parece más sencillo utilizar los fotogramas como una comprobación de esta estructura hipotética. Llamemos, como más arriba (§ 8)  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , los vectores que definen al paralelepipedo fundamental de la red. Si estos vectores se eligen para ejes coordenados, y cada uno sus módulos  $a_1, a_2, a_3$  como unidades de medida, un plano cualquiera de la red, tal como el  $a'_1, a'_2, a'_3$  de la figura 10, tendrá por ecuación

$$hx + ky + lz = \text{const.}$$

siendo  $h, k, l$  tres números enteros y pequeños, según exige la ley de los índices racionales.

Además, todos los planos reticulares paralelos á una recta,

$$\frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w},$$

forman una zona, cuyo eje es dicha recta, planos fáciles de reconocer puesto que sus índices satisfacen á la ecuación

$$hu + kv + lw = 0. \quad [4]$$

Supongamos ahora que un haz de rayos X incide en un cristal; los rayos reflejados por todos los planos de una zona estarán situados sobre una superficie cónica de revolución alrededor del eje de la misma, y una de cuyas generatrices es la prolongación del rayo incidente, puesto que este rayo y el eje definen uno de los planos de la zona. Considerando todas las zonas posibles en el cristal, las intersecciones de sus conos respectivos nos definirán los rayos reflejados por los planos comunes, que son todos los de la red.



Evidentemente, las secciones de estas superficies por la placa fotográfica serán elipses, cuyos puntos comunes coincidirán con una impresión posible de los rayos X difractados. Esta distribución de las manchas sobre arcos de elipses se manifiestan en todo fotograma de esta clase.

Para analizar más fácilmente los fenómenos, es preferible reemplazar los fotogramas por un esquema obtenido por proyección estereográfica.

Sea  $O$  (fig. 17) el lugar ocupado por la lámina cristalina y  $A'Z'C$  la sección, por el plano de la figura, de aquel otro en que supongo se ha de dibujar el diagrama, normal á la dirección  $OC$  del rayo incidente. Tracemos una esfera de centro en  $O$  y radio  $OC$ . Sea  $OZ$  el eje de una zona; el cono de los rayos reflejados cortará á dicha esfera, según un círculo cuyo diámetro es  $AC$ .

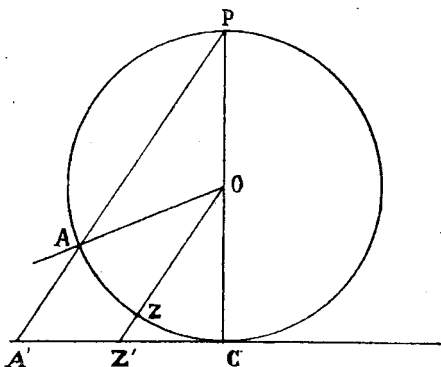


Fig. 17.

Si proyectamos desde  $P$  dicho círculo sobre el plano, la proyección será un nuevo círculo de radio  $Z'C$ . Bastará, por consiguiente, determinar los puntos  $Z'$  correspondientes á todas las zonas posibles para trazar los círculos que substituyen en el esquema á las elipses.

21. Este método de proceder se debe á W. L. Bragg<sup>30</sup>, de cuya Memoria he tomado los siguientes diagramas (figuras 18, 21 y 22), correspondientes á los cristales isomorfos del ClK, BrK y ClNa. En todos ellos el rayo incidente cae normalmente sobre una de las caras cúbicas del cristal, y los ejes de las diferentes zonas se obtendrán, evidentemente, mediante la siguiente serie de valores para sus índices:

$$\left. \begin{array}{l} u = 0 \quad v = \pm 1 \\ u = \pm 1 \quad v = 0 \end{array} \right\} w = 0, 1, 2, 3, \dots$$

En virtud de la ecuación [4], los planos de cada una de estas zo-

<sup>30</sup> W. L. Bragg: «The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays», *Proc. of the R. Soc., (A.)*, 90, 248, 1913.

nas se caracterizan porque uno de sus índices  $h$  ó  $k$  es constante y del mismo valor absoluto que  $w$  para su eje. Por esta razón he señalado en los diagramas los círculos pertenecientes á cada zona por un índice constante. Así, los correspondientes á las caras que reflejan cada una de las manchas serán los inscritos en los dos círculos que se cortan en dicha mancha.  $l = 1$  para todo el diagrama.

Los círculos negros representan las manchas obtenidas en la placa fotográfica, y sus diámetros expresan, aproximadamente, la intensidad del rayo difractado correspondiente. Se reconoce inmediatamente que no todas las caras posibles reflejan los rayos *en cantidad apreciable*, y además, concretándonos al caso del ClK, la intensidad en la impre-

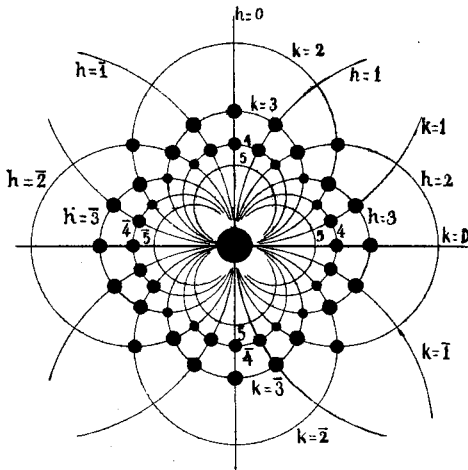


Fig. 18.

sión parece ser sensiblemente la misma, en círculos concéntricos con el impacto del rayo incidente. Esto tienè explicación si se observa que, según ya he dicho (§ 13), la intensidad de cada rayo depende, tanto del número de átomos por unidad de área en el plano reflector, como de la proporción en que se encuentren en el haz incidente los rayos de la longitud de onda exigida por la ecuación [3]. Ahora bien, la forma de las curvas que representan la reflexión general (fig. 15) muestran claramente un máximo en la intensidad de la radiación para una cierta longitud de onda, de suerte que los rayos que correspondan á estos máximos es natural que, á igualdad de otras circunstancias, posean una intensidad mayor.

P. P. Ewald <sup>31</sup> primero, y últimamente E. Keller <sup>32</sup>, han puesto de manifiesto, de una manera concluyente, esta influencia de la longitud de onda sobre la intensidad del rayo difractado, construyendo las curvas cuyas ordenadas son dichas intensidades y las abscisas cantidades inversamente proporcionales á  $\lambda$ . Cada una de estas curvas corresponde á  $l = \text{const.}$ , para las caras paralelas á (001); á  $h + k + l = \text{constante}$ , para las paralelas á (111), y á  $k + l = \text{const.}$ , para las (110). Todas ellas presentan un máximo que, de acuerdo con lo dicho anteriormente, corresponde al mismo valor de  $\lambda$ .

W. Friedrich <sup>33</sup> ha suministrado otra prueba concluyente de la exactitud de esta interpretación, estudiando el cambio que el fotograma experimenta cuando se altera el grado de dureza de los rayos. Este cambio en la dureza se traduce por una traslación del máximo de la curva de la *figura 15* hacia la izquierda, esto es, hacia las longitudes de onda más pequeñas, según demostraron Mosaley y Darwin <sup>22</sup>, de suerte que en los diagramas las manchas más intensas deben trasladarse hacia los círculos de menor radio.

Friedrich ha operado con una lámina de SZn, tallada perpendicularmente al eje ternario. Las *figuras 19 y 20* \* son los diagramas de las

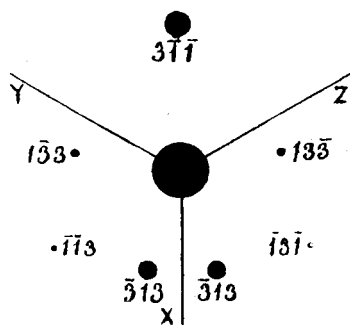


Fig. 19.

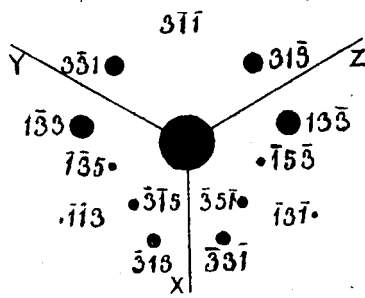


Fig. 20.

placas obtenidas cuando se emplean rayos blandos y duros, respectivamente. El diámetro de los círculos negros es proporcional al grado

<sup>31</sup> P. P. Ewald. «Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und des Gitter der Zinkblende», *Ann. der Phys.*, **41**, 257, 1914.

<sup>32</sup> E. Keller: «Diamantröntgenbilder», *Ann. der Phys.*, **46**, 157, 1915.

<sup>33</sup> W. Friedrich: «Über den Einfluss der Härte der Röntgenzöhreauf die Interferenzerscheinungen au Kristallen», *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 16-69, 1914; *Ann. d. Phys.*, **41**, 1169, 1914.

\* En ésta, por error, ha desaparecido la mancha correspondiente á la cara  $3\bar{1}\bar{1}$ . Su intensidad es ligeramente superior á la que le corresponde en la *figura 19*.

de ennegrecimiento de la placa en cada mancha, medido con el micro-fotómetro de Harfmann. Naturalmente, los referidos diagramas no contienen todas las manchas existentes en la fotografía. El traslado del máximo de intensidad hacia el centro del diagrama es de tal manera evidente, que no es necesario insistir en este extremo.

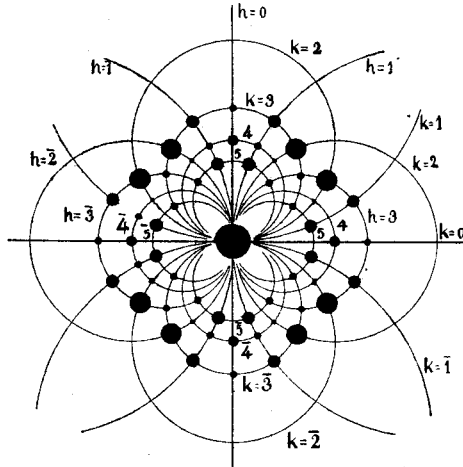


Fig. 21.

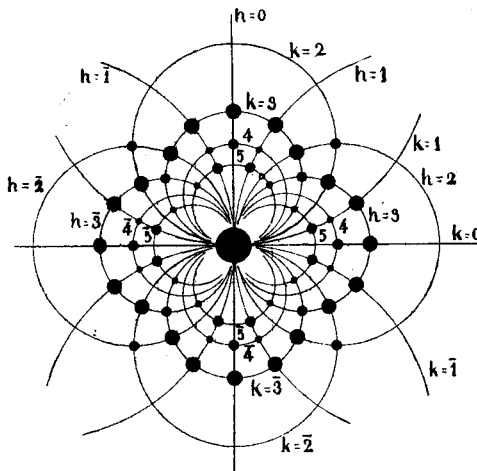
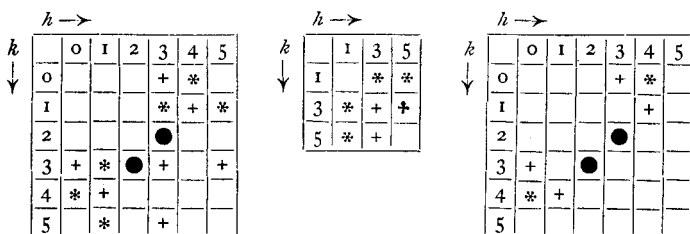


Fig. 22.

**22.** Si ahora comparamos el diagrama del ClK con los del BrK (fig. 21) y el ClNa (fig. 22) salta á la vista que, si bien las manchas

continúan coincidiendo con los lugares que les señala la constitución supuesta á la red la intensidad relativa de las mismas ha perdido la sencillez que caracteriza al ClK. En verdad, las intensidades presentan aún cierta regularidad, pero no tan manifiesta como en el caso anterior. Bragg la hace evidente por los siguientes cuadros, en los que se han marcado con signos de diferente forma las manchas producidas por los planos cuyos índices  $h$  y  $k$  se indican. El primer cuadro da la totalidad de las manchas del fotograma, el segundo las que corresponden á planos cuyos índices son todos impares y el tercero las que se refieren á aquéllos, uno por lo menos de cuyos índices es par.

Br K.



Esta clara semejanza entre cuerpos cuyas analogías químicas son tan notables, y cuyo isomorfismo apreciado por los métodos ordinarios es tan perfecto, se interpreta sin dificultad si se tiene en cuenta que, según veremos más adelante, es el peso atómico, ó mejor dicho, una magnitud íntimamente ligada con él, quien rige todas las propiedades de la materia relativamente á los rayos X.

La forma de los diagramas anteriores, y muy principalmente de los obtenidos haciendo que el haz incida según el eje ternario, tanto en los cuerpos anteriores, como en el IK, SZn, F<sub>2</sub>Ca y CO<sub>3</sub>Ca, ha conducido á L. Bragg á suponer que los átomos idénticos se encuentran situados en los vértices y en los centros de las caras de un paralelepípedo elemental de la red; y esto, sea cual fuere la agrupación atómica que se suponga alojada en cada uno de dichos núcleos, porque dichas agrupaciones deben todas ser idénticas y estar idénticamente orientadas. Además, Bragg completa esta inducción directa del estudio de los diagramas, agregando que en las sales que venimos discutiendo existen dos redes superpuestas de la forma precitada, cuyos respectivos núcleos están ocupados por las dos clases de átomos que integran la sal. Así se obtiene la red total que representa la figura 23.

donde los puntos negros representan átomos de una clase y los círculos de la otra.

Ahora bien; de esta disposición resulta que los diferentes planos reticulares poseen una diferente riqueza en átomos de cada clase, y como los que contengan una proporción mayor de los más pesados serán los reflectores más energéticos, se comprende que el grado de ennegrecimiento de las manchas obtenidas en el fotograma no sea función exclusiva del ángulo que forman los rayos incidente y difractado. Evidentemente, el mayor ó menor grado en que esta perturbación se presenta, depende de la diferencia

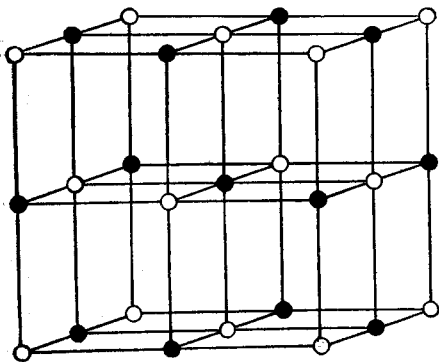


Fig. 23.

existente entre los pesos atómicos de los cuerpos que integran la sal, y, desde este punto de vista, los tres cuerpos citados se pueden ordenar en la forma siguiente: BrK, ClNa y ClK.

En el primero, el Br (79,92) es mucho más pesado que el K (39,10). Mucho más grande es la diferencia en el IK ( $I = 126,92$ ;  $K = 39,10$ ) y comparable en el SZn ( $S = 32,07$ ,  $Zn = 65,37$ ). En todos estos casos se comprende que el efecto de los átomos más ligeros sea pequeño comparado con el de los átomos pesados, comportándose el cristal casi como si poseyera únicamente la red de estos últimos. Para el ClK ( $Cl = 35,46$ ,  $K = 39,10$ ) las dos clases de átomos poseen el mismo peso, sensiblemente, y el cuerpo se comporta como si fuese simple, y la red cúbica, sin átomos en los centros de las caras, circunstancia que explica la sencillez de su diagrama. Por último, el ClNa ( $Cl = 35,46$ ,  $Na = 23,00$ ) ocupa un lugar intermedio entre los dos casos precedidos.

**23.** Se plantea ahora un importante problema: averiguar el número de átomos de cada clase agrupados en cada núcleo. El conjunto de los resultados conocidos hasta ahora, no resuelve de una manera completa este problema, pero sí demuestra de manera indubitable que dicho número ha de ser el mismo, sea cual fuere el cristal que se considere, y en tal caso, la única hipótesis aceptable, evidentemente, es suponer que en cada núcleo existe un solo átomo. Así, en la *figura 23*,

y para las sales citadas, los puntos negros pueden representar un átomo del metaloide, y los círculos uno del metal, ó recíprocamente. El principal argumento á aducir en dicho sentido es, que la longitud de onda calculada para cualquiera de las cúspides que corresponden á la reflexión selectiva en los rayos procedentes del platino, por ejemplo, es la misma, sea cual fuera el cristal empleado. Ahora bien; en este cálculo, que se realiza por la ecuación [3], figura la distancia  $d$  entre los átomos, número en cuya determinación (§ 7) interviene la hipótesis que se haga respecto del número de átomos en cada nudo.

De otra manera formula Bragg el mismo argumento anterior. Si en lugar de estudiar los fotogramas de Laue analizamos las curvas de intensidad, construídas por el método del físico inglés, que ya hemos descrito (§ 15), obtenidas por reflexión sobre planos orientados de diversas maneras respecto de los ejes de la red, los senos de los ángulos que correspondan á las mismas cúspides serán invariablemente proporcionales á la distancia  $d$  entre los planos correspondientes. Así, para las caras (100), (110) y (111) del cubo de ClNa, se obtendrá:

$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = \frac{1}{\sin \theta_{(100)}} : \frac{1}{\sin \theta_{(110)}} : \frac{1}{\sin \theta_{(111)}},$$

ó teniendo en cuenta que dichos ángulos son  $11,4^\circ$ ,  $16,0^\circ$  y  $9,8^\circ$ , respectivamente,

$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : 0,718 : 1,16,$$

cuyos últimos números son, entre sí, como  $1$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $\frac{2}{\sqrt{3}}$ , valores de las distancias teóricas relativas entre los diferentes planos de la red imaginada, y que viene á ser una nueva confirmación cuantitativa de la misma.

Empleando para todas las determinaciones la misma longitud de onda podemos, por consiguiente, encontrar el volumen del paralelepípedo fundamental, en función de  $\lambda^3$ , para todos los cuerpos estudiados y, en cada uno de ellos, partiendo de diferentes planos de reflexión. Por otra parte, si  $\rho$  es la densidad del cristal y  $M$  el peso molecular de la sal,  $\frac{M}{\rho}$  expresará el volumen ocupado por una molécula, y el cociente  $\frac{V}{\lambda^3} : \frac{M}{\rho}$  será proporcional al número de moléculas en cada paralelepípedo. Según se observa en el adjunto cuadro, si se exceptúa el ClK,

este número es el mismo para todos los cuerpos, conforme arriba decimos. En cuanto al ClK, el valor definido responde á la igualdad de peso atómico de sus elementos:

Cristal.	Cara.	$\frac{V}{\lambda^3}$	$\rho$	$M$	$\frac{V\rho}{\lambda^3 M}$
Cl K. ....	100	23,4	1,97	74,5	0,605
	111	22,2			
Cl Na. ....	100	32,5	2,15	58,5	1,22
	110	33,9			
	111	33,5			
S Zn. ....	110	30,8	4,06	97,0	1,28
F <sub>2</sub> Ca. ....	100	29,8	3,18	78,0	1,18
	111	28,3			
CO <sub>3</sub> Ce. ....	100	44,8	2,71	100,0	1,22
S <sub>2</sub> Fa. ....	100	27,3	5,03	120,0	1,15

**24.** El estudio de la reflexión selectiva, en sus diferentes órdenes de rayos de una longitud de onda determinada, puede suministrar datos mucho más interesantes aún, relativos á la estructura de los cristales, mediante la comparación de sus intensidades; método que ha sido elaborado también por L. Bragg <sup>34</sup>. Paralelamente á una cara posible de un cristal, los planos pueden ser todos de idéntica naturaleza, por contener el mismo número de átomos de cada clase, ó estar divididos en grupos de planos diferentes, que se repiten periódicamente.

Así, por ejemplo, en el caso del BrK (*fig. 23*), todos los planos paralelos á las caras del cubo (100) ó á una sola de las aristas (110) contienen igual número de átomos de Br y de K, siendo, por consiguiente, idénticos entre sí; mientras que los paralelos á las caras del octaedro (111) contienen alternativamente átomos de Br ó de K.

En el primer caso, las ondas difractadas que llegan á un punto, y que han sido reflejadas por los planos sucesivos, son concordantes y sus intensidades se suman aritméticamente; de suerte que, admitiendo que la amplitud de la onda difractada por un átomo es proporcional á un peso atómico  $m$ , la intensidad resultante será proporcional á  $(m_1 + m_2)^2$ , concretándonos, para simplificar, al caso de las sales biatómicas. Este razonamiento se puede aplicar á cualquiera de los espectros de los órdenes sucesivos, sin que de aquí podamos deducir cuáles puedan ser sus intensidades relativas. Pero ya hemos dicho más

<sup>34</sup> W. L. Bragg: «The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer», *Proc. of the R. Soc., A.*, **80**, 468, 1914.



arriba (§§ 17 y 19) que la agitación térmica de los átomos y los defectos de la técnica experimental (Lorentz) determinan una disminución de intensidad tanto mayor cuanto más grande sea el ángulo del rayo incidente con el reflejado; de modo que sólo por estas circunstancias, ó por ellas unidas á otras desconocidas, los espectros de órdenes crecientes deben disminuir en una relación bien definida. Este caso, por consiguiente, se dará en las caras (100) y (110) del BrK, ClNa, del diamante, en la (110) del F<sub>2</sub>Ca y SZn, etc..... Midiendo los valores relativos de éstos y otros casos, L. Bragg llega á fijar como serie de valores aproximados de los diferentes órdenes de este espectro, al que llama *normal*, la serie de números

100, 20, 7, 3, 1,

que corresponden á las longitudes de las líneas verticales que representan las rayas respectivas en la primera línea de la *figura 24*.

En segundo lugar, sea el caso en que los planos contengan alternativamente átomos de cada clase. Separadamente, cada sistema se comportará como en el caso anterior; pero al superponerlos, si el corrimiento que ha sufrido el uno respecto del otro es igual á la frac-

ción  $\frac{d}{n}$  de la distancia entre los planos homólogos, las ondas respectivas llegarán á cada punto del espacio con una diferencia de fase igual á  $\frac{2\pi}{n}$ , para el espectro de primer orden; á  $\frac{4\pi}{n}$ , para el de segundo; á  $\frac{6\pi}{n}$  para el de tercero, y así sucesivamente. Por consiguiente, las intensidades respectivas vendrán dadas por las ecuaciones

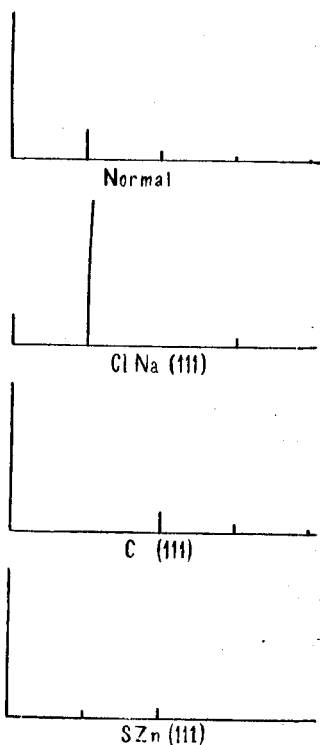


Fig. 24.

Orden del espectro.	Intensidad.
1	$100 \left[ m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \frac{2 \pi}{n} \right]$
2	$20 \left[ m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \frac{4 \pi}{n} \right]$
3	$7 \left[ m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \frac{6 \pi}{n} \right]$
4	$3 \left[ m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \frac{8 \pi}{n} \right]$
5	$1 \left[ m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \frac{10 \pi}{n} \right]$

Evidentemente, en este caso la distribución de las intensidades difiere completamente del normal, pues si  $n$  es entero, habrá algunos órdenes para los cuales el paréntesis pase por un mínimo,  $(m_1 - m_2)^2$ , y otros para los cuales sea un máximo,  $(m_1 + m_2)^2$ . Así, en los planos paralelos á las caras del octaedro (111) para los cristales de ClK, ClNa y BrK, los planos que contienen sólo el metal alternan con aquéllos en que sólo existe el halógeno, y son equidistantes, de suerte que  $n = 2$ . Para los espectros de orden impar el paréntesis valdrá  $(m_1 - m_2)^2$  y para los de orden par  $(m_1 + m_2)^2$ . Si los dos átomos tienen pesos diferentes,  $m_1 - m_2 \neq 0$ , y aquellos espectros, aunque rebajados, no desaparecerán por completo, según ocurre en el caso del ClNa, representado en la segunda línea de la *figura 24*; pero si los átomos tienen peso sensiblemente igual, como en el ClK,  $m_1 - m_2 = 0$ , y los espectros de primero y tercer orden desaparecerán por completo.

Inversamente, en el espectro del diamante, para los planos paralelos á las caras del octaedro, falta totalmente el segundo orden <sup>35</sup>. Esto indica que  $n = 4$  y  $m_1 = m_2$ , de suerte que los planos deben formar parejas distantes la cuarta parte que dos planos homólogos. Análogo es el caso del SZn; sólo que aquí  $m_1 \neq m_2$ . Más adelante insistiremos sobre estos casos.

**25.** Ewald <sup>36</sup> ha formulado al anterior método de Bragg dos objeciones fundamentales. En primer término, es evidente que, dado su procedimiento operatorio, la medida de las intensidades de los diferentes órdenes del espectro de una raya se ha de ejecutar en tiempos di-

<sup>35</sup> W. H. Bragg y W. L. Bragg: «The Structure of the Diamond», *Proc. of the R. Soc., A.*, **89**, 277, 1913.

<sup>36</sup> P. P. Ewald: «Die Berechnung des Kristallstruktur ans Intesferenz aisfahmen mit X-Strahlen», *Phys Zeitsch.*, **5**, 399, 1914.

ferentes, y nada puede responder de la constancia absoluta del tubo. En segundo lugar, la interpretación de las intensidades requiere el conocimiento del espectro que hemos llamado normal, espectro que es imposible admitir sea idéntico para todos los cristales, puesto que en los factores que determinan el decrecimiento normal de la intensidad con el orden del espectro, influyen de manera notable las constantes específicas de los átomos que le integran y de la red misma. Evidentemente, en los casos en que la estructura de la red aparece de tal manera sencilla, que exista un fundamento racional para admitir que  $\frac{d}{n}$  es un número entero, como ocurre con todos los ejemplos citados en el párrafo anterior, las objeciones preinsertas carecen de valor; pero si dicha condición no se cumple, únicamente podrá lograrse un conocimiento exacto de la estructura, multiplicando mucho el número de caras posibles del cristal empleadas como planos reflectores, según el propio Bragg ha hecho con la calcita.

En tal caso es preferible cambiar de método para concluir en fijar la estructura, utilizando de nuevo los fotogramas de Laue, que suministran de una vez los rayos reflejados en todas las caras. Ewald<sup>31</sup> ha demostrado anteriormente que cuando la red cristalina se puede descomponer en otras varias superpuestas, cada una de las cuales se ha corrido respecto de la que tomamos como fundamental en una cierta cantidad, cuyos componentes según los ejes son  $\xi$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ , la intensidad del rayo difractado viene disminuída por un factor que depende de este corrimiento y de los índices del plano donde se produce la reflexión. Midiendo el grado de ennegrecimiento de la mancha correspondiente, puede llegarse á fijar con gran exactitud uno de los parámetros del cristal, cuando se conoce la estructura aproximada del mismo, utilizando métodos de cálculo á que no podemos descender porque nos llevarían demasiado lejos.

**26.** Tales son, en sus líneas generales, los métodos que han permitido fijar la estructura de una multitud de cristales, de entre los cuales he descrito ya los más sencillos (ClNa, BrK, ClK.....) Interesa, para las consideraciones teóricas que haré más adelante, la descripción de la estructura de algunos otros cristales más complicados que los anteriores.

En primer lugar, analizaré el diamante representado en la *figura 25*, según resulta de los trabajos de H. Bragg y L. Bragg<sup>32</sup>, confirmados por

<sup>32</sup> W. H. Bragg y W. L. Bragg: «The Structure of the Diamond», *Proc. of the R. Soc., A.*, **80**, 277, 1913.

Ewald y Keller. La red del diamante está constituida por dos redes cúbicas con átomos en los centros de las caras, una de las cuales se ha deslizado á lo largo de un eje ternario una cantidad igual á la cuarta parte de la diagonal del cubo. De aquí resulta que, á más de los átomos de

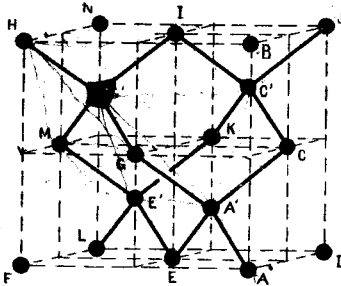


Fig. 25.

carbón de los ocho vértices (*A, D, L, F, B, T, N, H*) y los centros de las caras (*C, G, M, K, I, E*), existe uno en cada uno de los centros (*A', C', E', S'*) de la mitad de los pequeños cubos, en que queda dividido el fundamental por los planos (*ICEM, GCKM* y *KESI*) definidos por sus átomos. La primera consecuencia, comprobable experimentalmente, que de aquí deriva es que á cada cubo fundamental

corresponden ocho átomos, cuatro pertenecientes á los átomos interiores y los otros á los exteriores, puesto que cada uno de los vértices es común á ocho cubos, de suerte que al considerado corresponde sólo uno de dichos átomos, mientras que cada átomo de los centros de las caras corresponde á dos cubos y, por consiguiente, los seis quedan reducidos á tres.

Partiendo de este dato, del peso atómico del carbono (12) y de la densidad del diamante (3,51) podemos calcular, como en el § 9, el lado del cubo fundamental y, por consiguiente, la distancia de los planos (111) homólogos sucesivos, cuyo valor resulta ser  $2,05 \times 10^{-8}$ . Esta misma longitud se puede deducir de la ecuación fundamental [3], conociendo  $\lambda$ ; así se ha obtenido  $2,03 \times 10^{-8}$ , que concuerda estrechamente con el anterior.

La estructura descrita permite ver sin dificultad que los planos paralelos cuyos índices son (100) y (110) son todos de idéntica naturaleza y equidistantes, mientras los (111) forman parejas en la forma que se indicó en el § 24, y que está representada gráficamente en la figura 26.

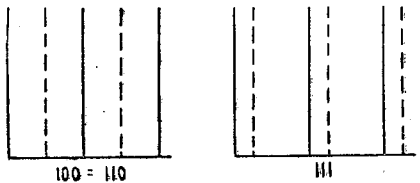


Fig. 26.

Se reconoce también inmediatamente que cada átomo de carbono está ligado con otros cuatro equidistantes, que vienen á situarse en los vértices de un tetraedro, cuyo centro ocupa el átomo en cuestión.

Estas ligaduras, que se representan en la figura, concuerdan muy bien con la tetravalencia del carbono, siendo, además, interesante el que cada seis átomos formen un exágono regular plano; hecho al que, sin embargo, no debe darse un gran valor.

Análoga á la del diamante es la constitución del  $SZn$ , si bien los átomos de ambas redes son de distinta naturaleza, de suerte que considerando como fundamentales los de  $Zn$ , los  $A'$ ..... son de azufre. También posee el mismo tipo de constitución el  $F_2Ca$ , aunque aquí los átomos de  $F$ , por existir en doble número, están situados en los centros de todos los pequeños cubos.

**27.** En todos los casos estudiados hasta ahora, alrededor de cada átomo existe una simetría suficiente para que la estabilidad del sistema no ofrezca dificultad alguna. Pero esto no es regla general, sino que, por el contrario, á veces un átomo aparece corrido á partir de la posición que parece asegurar la estabilidad. Ejemplo típico de este caso es el  $S_2Fe$ , estudiado también por L. Bragg y Ewald y Friedrich <sup>29</sup>. Los átomos de hierro, en este caso, se encuentran en los vértices y centros de las caras del cubo fundamental y los átomos de azufre en *todos* los cubos elementales á que nos hemos ya referido. Pero en lugar de ocupar los centros de estos cubos, como ocurre en el  $F_2Ca$ , por ejemplo, se corren sobre una de las diagonales de dichos cubos y hacia el extremo que no contiene átomo de  $Fe$ , de tal suerte, que la distancia á dicho punto es 0,224 de la longitud de la diagonal. La diagonal elegida en cada cubo es tal, que, considerando la totalidad de la red, de cada nudo parte una sola. Una estructura análoga tiene el  $S_2Mn$ .

**28.** Además de los cuerpos simples y de las sales binarias, cuya es la constitución química de cuantas nos han ocupado, L. Bragg ha abordado el estudio de un grupo de sales más complejas ( $NO_3Na$ ,  $CaMg(CO_3)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $FeCO_3$ ) y en particular del  $CO_3Ca$ , al cual asigna la estructura que representa la *figura 27*. Según en él se percibe, los átomos de  $Ca$ , marcados con una circunferencia, y de carbono, que se representa por el mayor de los círculos negros, ocupan posiciones relativas idénticas á los de  $K$  y  $Cl$  en el  $ClK$ , si bien aquí la red es romboédrica en vez de cúbica. Los átomos de oxígeno, esquematizados por los círculos negros de menor diámetro, se encuentran situados en planos que solo contienen átomos de  $C$ , como el  $PQRSTU$  y agrupados tres á tres en los vértices de un triángulo ( $pqr$ ) equilátero cuyo centro está ocupado por el  $C$ . Las distancias que los separan de

<sup>29</sup> PP. Ewald y W. Friedrich: «Röntgenaufnahmen von kubischen Kristallen insbesondere Pirit». *Ann. der Phys.*, **44**, 1183.

este último cambia con la sal, entre ciertos límites, sin que se aleje mucho de 0,3 de la distancia entre dos átomos de C. Con esta cons-

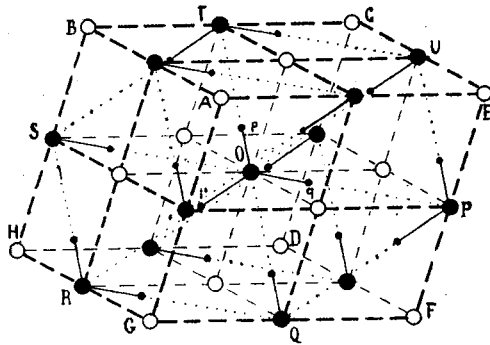


Fig. 27.

titudin la naturaleza y distribución de los planos es la que se representa en la *figura 28*.

**29.** El hecho más importante que se desprende de cuanto he referido, relativo á la estructura de los diferentes cristales analizados, es la completa desaparición de la molécula, como entidad perfectamente definida y elemento integrante del cuerpo. Así, por ejemplo, en el ClK cada uno de los átomos de Cl ó de K está rodeado por seis átomos de K ó Cl, respectivamente, equidistantes de él, sin que, por tanto, sea permitido asignar un papel preponderante á uno de ellos; lo mismo le pasa al Fe respecto del S en la piritita, y al Ca relativamente al  $\text{CO}_3$

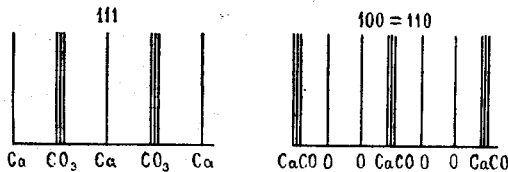


Fig. 28.

en la calcita. Supuesto que la realidad corresponda á esta visión directa de los hechos, se deduce lógicamente, que, entre las fuerzas necesarias para sostener el edificio atómico, no juegan papel ninguno las valencias principales del átomo, siendo por ende indispensable

acudir para ello á las valencias secundarias de Werner, como indica Laue <sup>40</sup>.

No es probable que esta equivalencia de todos los átomos de Cl que rodean al K en el ejemplo citado, y claro es que otro tanto podría decir en los demás casos, sea aparente, cual ocurriría si todos los átomos se encontrasen en mutuo contacto, rigiendo la distancia de sus centros, no las fuerzas que entre ellos actúan, sino su mutua impenetrabilidad. Si, en efecto, calculamos el volumen del paralelepípedo elemental de la red, dividiendo la masa de todos los átomos contenidos en el mismo por la densidad del cristal, los números obtenidos para el volumen de que dispone cada átomo son frecuentemente superiores al volumen que asigna la teoría cinética al átomo de mercurio ( $14, 1 \times 10^{-24}$ ), según se reconocen en el siguiente cuadro:

	Volumen paralelo elemental.	Número de átomos.	Volumen para 1 átomo.
Cl K.....	$248 \times 10^{-24}$	8	$31 \times 10^{-24}$
Cl Na.....	177	8	22
S Zn.....	157	8	20
F <sub>2</sub> Ca.....	161	12	13
CO <sub>3</sub> Ca.....	242	20	12
S <sub>2</sub> Fe.....	156	12	13

Conviene notar que los casos para los cuales el volumen que corresponde á cada átomo es inferior al del mercurio son aquéllos donde la constitución es más compleja.

Por otra parte, los diámetros que la teoría cinética asigna á las diferentes moléculas son todos de igual orden de magnitud, trátase ó no de moléculas complejas y, además, Richards <sup>41</sup> ha demostrado que los átomos disminuyen de volumen por la compresión ejercida mediante las acciones exteriores, entre las cuales se incluye la cohesión y la afinidad química, siendo por ello seguro que el volumen real de un átomo en un cristal ha de ser inferior al que posee en estado gaseoso.

Estas consideraciones llevan á suponer con grandes visos de verosimilitud que, según decía arriba, la noción de molécula química des-

<sup>40</sup> Laue: «Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Raumgitter der Kristalle», *Jahrb. der Radioak. und Elek.*, 11, 308, 1914.

<sup>41</sup> T. W. Richards: «The present aspect of the hypothesis of compressible atoms», *Journal of the Am. Ch. Soc.*, 36, 2417, 1914.

aparece en el cristal. Mas, es digno de mención el hecho de que esta difuminación de la molécula no parece existir en aquella parte que integra un ión complejo, cual ocurre con el grupo  $\text{CO}_3$ , que continúa perfectamente definido en el cristal. Para dilucidar esta cuestión de una manera más completa es indispensable el conocimiento de la estructura de un número mucho mayor de cristales, principalmente de no electrolitos. De este tipo únicamente conocemos hoy de manera acabada el diamante y el cobre, y nociones aproximadas relativas al azufre y el cristal de roca <sup>42</sup>; en el primero la tetravalencia del átomo impone de modo lógico y natural la estructura que hemos visto; el segundo Bragg <sup>43</sup> ha demostrado que la red es cúbica con átomos en los centros de las caras, y en los otros dos únicamente se ha podido averiguar que la red total en el azufre está constituida por ocho redes parciales idénticas, y la del  $\text{SiO}_2$  por tres, sin que en este último caso se conozcan los lugares relativos del Si y el O.

Si admitimos, pues, siquiera sea con carácter provisional, que en el cristal la disociación de una molécula salina en sus iones es absoluta, en el sentido de que dichos iones se entremezclan de una manera regular sin que sea posible establecer una relación más íntima entre los necesarios para integrar una molécula química, se plantea un problema interesantísimo y actualmente irresoluble. ¿La disociación á que acabo de referirme, es puramente química ó electrolítica? De otra manera, ¿en el  $\text{ClK}$ , por ejemplo, los núcleos de la red contienen Cl, y K ó los iones  $\text{Cl}_-$ ,  $\text{K}_+$ ? Este último término del dilema es, quizá, la solución más probable, si se tiene en cuenta que la disociación del  $\text{ClO}_3\text{Ca}$  en el cristal corresponde, en su forma química,  $\text{CO}_3 - \text{Ca}$ , á la electrolítica y no á la que se obtiene á temperatura elevada  $\text{CO}_2 - \text{CaO}$ . En tal supuesto resultaría que los elementos que intervienen en la precipitación cristalina deben ser los iones disueltos, y no las moléculas sin disociar, según se viene admitiendo, más ó menos explícitamente. Acaso sea ésta la explicación más sencilla de la necesidad de un núcleo previo para la cristalización, á diferencia de lo que ocurre en la precipitación ó solidificación amorfa.

Esto me lleva á señalar la conformidad notable de los resultados experimentales que he ido describiendo, con la teoría de Tammann sobre la distinción entre el estado amorfo y el cristalino. En el primero es bien sabido que las propiedades del sólido son idénticas al líquido,

<sup>42</sup> W. L. Bragg: «The X-ray Spectro given by Crystals of Sulphur and Quartz», *Proc. of the R. Soc., A.*, **89**, 575.

<sup>43</sup> W. L. Bragg: «On the Crystalline Structure of Copper», *Phil. Mag.*, **28**, 355, 1914.



salvo la gradación natural dependiente de la temperatura, cuando dicho factor interviene en la propiedad estudiada, en tanto el cristal difiere de manera absoluta del estado líquido. Visto todo lo anterior, podría decirse que el estado amorfo es un conglomerado de las moléculas químicas, más ó menos polimerizadas, existentes en el líquido, mientras que, en el estado cristalino, los átomos se encuentran distribuidos en forma completamente diferente, que en nada recuerda á aquéllas. Esta presunción es uno de los temas más interesantes de trabajo que ofrece el estudio de la estructura cristalina.

*(Continuará.)*

---