

## APUNTES DE CLASE

# Los cristales como compuestos moleculares

Aula de Química Inorgánica - Prof. Dr. J. LANZA

Es corriente aún considerar como sólidos lo mismo los estados cristalinos que los amorfos, porque, en general, el estado sólido se define de manera simple, dándole por característica la "forma propia" a diferencia de los líquidos, de los que se dice que tienen la forma de los recipientes que los contienen, y de los gases, que no tienen forma. No obstante, esta definición del estado sólido no es rigurosamente científica, pues los cuerpos amorfos (vítreos), que serían sólidos según el concepto que acabamos de expresar, son, en realidad, líquidos de gran viscosidad, en los que el movimiento de las partículas tiene que vencer una resistencia muy grande, resistencia que disminuye gradual y progresivamente cuando se les somete a la acción de temperaturas crecientes, resultando que el cuerpo se va ablandando y se transforma en un fluido.

De acuerdo con la teoría cinética, el calor interno de las moléculas y átomos se manifiesta por el movimiento más o menos intenso de las partículas, es decir, por la magnitud de su energía mecánica, y, entonces, los estados de agregación de la materia se caracterizan; el gaseoso por la carencia de energía potencial, teniendo las partículas solamente energía cinética (energía de rotación y de traslación); el líquido diferenciándose del gaseoso porque el recorrido libre medio, o sea la distancia que por término medio recorre una partícula entre dos choques consecutivos, es mucho menor, pero en ambos las partículas se mueven libremente, encontrándose en "perfecto desorden"; en cuanto al sólido, lo tendremos, partiendo de cual-

quiera de los otros dos, por descenso conveniente de la temperatura, con lo cual disminuye de modo continuo la energía cinética de las partículas, llegando un momento en que la variación sufre un salto brusco, que corresponde al **calor de fusión** y entonces se produce el estado sólido, habiendo perdido ahora las partículas la facultad de moverse libremente, conservando solamente movimientos oscilatorios elásticos, como los del péndulo, a uno y otro lado de una posición determinada, y, lo mismo que en el péndulo, la energía de las partículas es, en parte cinética y en parte potencial, pudiendo aceptarse que una y otra forma de energía son iguales para todas las partículas y, por otra parte, estas no se encuentran, como en los líquidos y gases, desordenadas, sino que están distribuidas con arreglo a ciertas leyes y ocupando los nudos de una red de tres dimensiones y de forma determinada. Tal es lo que ocurre en los cristales, y así, mientras en los cuerpos amorfos el calor suministrado disminuye la resistencia que encuentran las partículas para su movimiento, como decíamos, en los sólidos (cristales), el calor, o sea la energía de movimiento calorífico, vence la **cohesión** del cristal, esto es, la fuerza que mantiene en su sitio las partículas y entonces la malla cristalina se derrumba, se desmorona y se produce la fusión, manteniéndose constante la temperatura durante el proceso éste, que podemos comparar perfectamente a la disociación que experimentan las moléculas o las agrupaciones moleculares por acción térmica, pues en este caso la energía de movimiento calorífico llega

a vencer las **fuerzas de valencia**, de modo, pues, que desde este punto de vista los cristales pueden ser considerados como agrupaciones moleculares.

Esta manera de ver está confirmada por notables estudios modernos, debidos principalmente a Laue, Friedrich y Knipping y a los físicos ingleses Bragg, padre e hijo, quienes, procediendo con técnicas distintas, llegan a la misma conclusión general, de que los cristales están formados por redes, en cuyas mallas se agrupan átomos, moléculas y mismo iones, y estas distribuciones tienen lugar según las leyes de la estructura reticular, pudiendo las moléculas estar dissociadas, pero también formando complejos, siendo estas características, como hemos dicho, las que definen el cuerpo sólido.

Es verdaderamente notable que el fundamento de la teoría actual acerca de la constitución de los cristales sea el principio establecido por Haüy en 1871, y según el cual "los cristales se componen de elementos yuxtapuestos de modo simétrico", lo que explica que estén limitados por superficies planas; que sean anisótropos, esto es, que se rompan más fácilmente en la dirección de las superficies de separación de sus elementos constitutivos, ya que de éste modo la resistencia de las fuerzas de cohesión es menor; que sus propiedades ópticas y las que se relacionan con su elasticidad, dependan de la dirección que se considere, y que las superficies cristalinas intercepten sobre los ejes segmentos que se hallan en relaciones sencillas. Todos estos puntos están comprendidos en el principio de Haüy, habiendo, más tarde (1848), Bravais modificado, en parte, los puntos de Haüy, suponiendo que los elementos constitutivos del cristal no se tocan, sino que están dispuestos de modo que entre ellos quedan distancias que se reproducen sistemáticamente y suponiendo también que dichos elementos eran las moléculas, habiendo ampliado este modo de ver Sohnke y Groth, quienes admitían la posibilidad de que no siempre fuesen

las moléculas sino también parte de las mismas, por ej., radicales polares, o iones.

La aplicación de los rayos Röntgen al estudio de los cristales, ya con las técnicas de Laue y de Bragg o ya con las más modernas de Debye y Scherrer, ha permitido comprobar experimentalmente la hipótesis reticular, poniendo en evidencia la posición que en los cristales ocupan los átomos, moléculas o iones, los que al agruparse, mismo en los cristales obtenidos por solidificación de los gases monoatómicos (gases nobles), crean campos eléctricos y así puede admitirse que las fuerzas de cohesión o de afinidad química que ligan los átomos entre sí, en los cristales, son debidas a pérdida o ganancia de electrones y por tanto a atracciones y repulsiones eléctricas, tal como lo expusimos al estudiar los complejos en el concepto de Kossel.

Debemos hacer notar que la sistematización natural de los sistemas cristalinos, en cuyo trabajo Schönflies, Tschermak y Fedorow han intervenido combinando de todos los modos posibles los 12 elementos de simetría de la red estérica, lo que les da la posibilidad de obtener 230 combinaciones, en las cuales entran todos los cristales posibles y que pueden reducirse a 32 "clases naturales" si se prescinde de las simetrías gemelas, había justificado ya la hipótesis reticular de Haüy-Bravais, antes de que ella fuese confirmada por el estudio de la acción de los rayos Röntgen sobre los cristales.

No podemos, porque sería salirse de nuestro programa, invadiendo un campo que debe quedar para el curso de Química-Física, entrar en detalles acerca de las técnicas empleadas en estos estudios; sólo diremos que la cuestión fundamental reside en haber demostrado que empleando cristales diversos como redes de difracción se encontró con que en diversos puntos de estas redes, puntos que varían de unas a otras, se producen interferencias cada vez que un rayo encuentra en su trayectoria átomos, pudiendo deducirse por

medio de cálculos, que también están fuera de nuestro programa, la posición de esos átomos en los cristales, las distancias entre los componentes de la red, los que son del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-7}$ , y establecer los diversos sistemas o tipos de redes.

un campo eléctrico. Goldschmidt ha formulado al respecto la siguiente proposición: "La constitución de un cristal está determinada por el número de iones de sus componentes; por la relación entre los radios de estos y por su deformabilidad: al disminuir la relación entre los

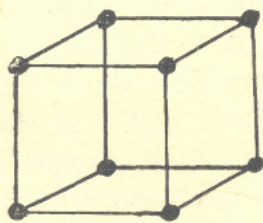


fig 1

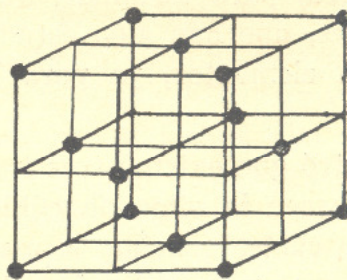


fig 2

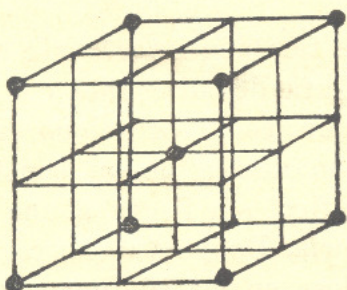


fig 3

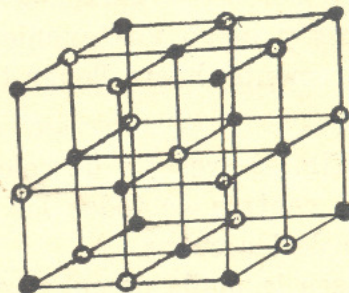
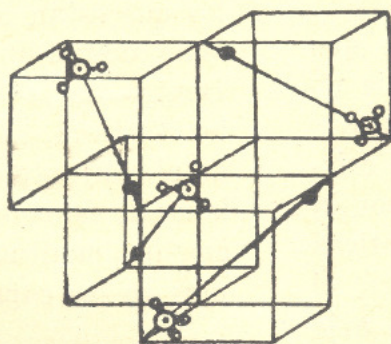


fig 4



Red de clorato sódico

○ Na    ○ Cl    ○ O

fig 5

Estos tipos dependen, en primer término, del número de iones que determinan la constitución de la molécula; en segundo término de las dimensiones de los componentes que integran la molécula considerada y en tercer lugar de la deformación o polarización que experimentan los componentes de esa molécula por la acción de

"radios o al aumentar la deformabilidad, se pasa de una red iónica a una red molecular".

Pfeiffer, tomando como base las ideas de Werner, relativas a los complejos, y que ya hemos expuesto en lecciones anteriores, llega también a la conclusión de que la cohesión de los átomos en los cris-

tales depende únicamente de la acción de las fuerzas químicas, que actúan de átomo a átomo y considera a los cristales como combinaciones moleculares de orden elevado, sometidas a las leyes de distribución de la teoría de la coordinación de Werner.

Señalemos ahora, para terminar, algunos tipos de redes, que han sido estudiadas, ya para los elementos, ya para las combinaciones.

Bravais demostró que existen tres tipos de mallas que poseen la simetría cúbica, a saber: la malla cúbica sencilla, la malla centrada en las caras y la malla de cubos centrados. La primera se obtiene tomando un cubo (fig. 1), colocando partículas en todos sus vértices y luego yuxtaponiendo cubos convenientemente, hasta llenar todo el espacio.

La segunda (fig. 2), resulta de colocar partículas en los centros de todas las caras de cada uno de los cubos.

La tercera, o sea la malla de cubos centrados, se obtiene poniendo partículas en los centros de una malla cúbica sencilla (fig. 3).

Y si se admite con Bragg, que lo que interviene en la formación de la malla no son las moléculas completas, sino los átomos separados, de tal modo que un cristal, en general, estará constituido por la interposición de tantas mallas idénticas como especies de átomos existan en el cristal, conteniendo cada malla nada más que una sola especie de átomos, tendremos entonces las mallas compuestas. Así, por ejemplo, los cristales de cloruro de sodio, bromuro de potasio y yoduro de potasio tendrán una malla como la que expresa la figura 4, en la cual los puntos negros y los círculos blancos representan cada uno una clase de átomos, correspondiendo a dos mallas centradas en las caras.

Un ejemplo verdaderamente instructivo y al mismo tiempo demostrativo de la importancia de esta clase de investigaciones röntgenópticas lo constituyen los cristales

de clorato de sodio, los que, como sabemos, presentan actividad óptica, que pierden por disolución, lo que prueba que la disimetría corresponde al cristal. Aunque en el momento actual no se conoce su red cristalina de un modo completo, se sabe, sin embargo, que posee las siguientes características, que han sido establecidas por diversos investigadores: las posiciones de los iones (fig. 5), se hallan algo corridas respecto de las correspondientes del cloruro de sodio y en el lugar que correspondería al Cl' se encuentra el grupo coordinado  $\text{ClO}_3$ , lo que hace que la distribución sea asimétrica y nos dé una imagen especular que corresponde a su inverso óptico, condición de las moléculas activas.

Es también interesante comparar la estructura del diamante con la del grafito, ya que, como es sabido, se ha discutido mucho acerca de su constitución cristalográfica, sin llegar a una solución satisfactoria. Debye y Scherrer nos dicen, basándose en los röntgenogramas obtenidos por ellos, de ambas formas del carbono, que en el grafito los planos reticulares, sobre los que están colocados los átomos de carbono, distan unos de otros  $3.41 \times 10^{-8}$  cm. Dentro de cada plano los átomos ocupan los vértices de hexágonos regulares, dando al conjunto el aspecto de un panal. Los lados de estos hexágonos tienen  $1.45 \times 10^{-8}$  cm. de longitud y la posición de los átomos en las capas reticulares superpuestas

## Avisos en esta revista

### UNA PUBLICACION

Una página	\$ 15.—
¼ »	» 8.—
¼ de »	» 4.—
⅛ » »	» 2.—

no coincide, hallándose esta coincidencia en cada tercer plano. De cada átomo parten 3 valencias equivalentes, formando ángulos de  $120^\circ$  con los tres átomos próximos del mismo plano y la cuarta valencia, de valor diferente, va dirigida hacia arriba o hacia abajo, enlazándose con los átomos de los otros planos y sirviendo de unión entre estos, siendo la distancia máxima a que pueden actuar estas cuartas valencias la que corresponde a un enlace débil. Y así como los átomos que ocupan los vértices de los hexágonos, dentro de cada plano reticular, tienen posición muy fija, resulta fácil variar la posición de los últimos, bien sea disminuyendo la distancia entre ellos o bien corriéndolos uno sobre otro. De esta manera se explica la esfoliación fácil del grafito en la dirección de los planos reticulares y su compresibilidad en la dirección perpendicular de aquellos.

En los cristales del diamante se encuentra como base la distribución cúbica de los átomos de carbono. Cada uno de estos está rodeado de otros cuatro, ocupando los vértices del tetraedro que lo circunscribe; las cuatro valencias del carbono van unidas a estos átomos extremos y la longitud de las aristas del "cubo elemental" es de  $3'55 \times 10^{-8}$  cm. Como sabemos, y esto está de acuerdo con lo expuesto, el diamante es el que mayor resistencia presenta, siendo difícilísima la separación del conjunto sólido de sus átomos de carbono, en tanto que el grafito es atacado con mucha mayor facilidad.

Como ustedes ven por lo expuesto, que es sólo un resumen, como corresponde al programa de nuestro curso, la cristalografía a la luz de las investigaciones realizadas con los rayos Röntgen ha recibido un impulso notable, que seguramente será aún mayor en el plazo de algunos años.

### **Señores Consejeros:**

Todos los estudiantes de Farmacia, en uso de un legítimo derecho, reclaman una activa dedicación en favor del proyecto García Arricar.