

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

*DISCURSO INAUGURAL DEL AÑO ACADÉMICO 1941-42*



# LOS PROGRESOS DE LA CRISTALOQUÍMICA

POR EL

DR. D. FRANCISCO PARDILLO VAQUER

CATEDRÁTICO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA  
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

BARCELONA

1941



FU-13-26



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DISCURSO INAUGURAL DEL AÑO ACADÉMICO 1941-42



# LOS PROGRESOS DE LA CRISTALOQUÍMICA

POR EL

DR. D. FRANCISCO PARDILLO VAQUER

CATEDRÁTICO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA  
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS



R. 11.780

BARCELONA

1941



*Excmos. Señores  
Ilustres Profesores  
Alumnos, Señoras y Señores*

**A** un turno de Facultades de tiempo atrás establecido y a un orden de antigüedad rigurosamente observado, y por ello inexcusable, se debe que me encuentre hoy, en estos momentos solemnes, en el lugar que con tanta excelstitud y brillantez ocuparon ilustres antecesores de la cátedra.

Esta obligación académica y este sacrificio de mis escasas fuerzas para llevar a su término el mandato, podrán darme la tranquilidad de un deber realizado; de una deuda saldada al vencimiento de su plazo; la íntima confortación que comunica la obediencia y culto a los trabajos inherentes a la profesión, aceptados con fe y constancia. Mas vosotros, que voluntariamente formáis tan selecto auditorio, no otra recompensa a vuestra atención podéis esperar que el entretenimiento de una oración amena, los rasgos de la originalidad, el atractivo de lo nuevo o la enseñanza propia del ámbito en que nos encontramos. Y aquí hallo, al hacerme esta consideración, el menoscabo de la satisfacción de mi deber cumplido; porque vuestras esperanzas no se-

rán alcanzadas y vuestros justos deseos quedarán insatisfechos por la imperfección de mi discurso.

Si no basta la esforzada voluntad del hombre para que salgan a la luz las galas de la inteligencia cuando ésta es flaca y desmedrada, no faltan otras circunstancias para que en la presente ocasión ocurra esto de manera singular. La vida actual es tan compleja y la función del Profesor tan diversa y acelerada, que tras de un cuidado se entra en otro y a una obligación sucede sin tregua otra, si ya no son varias que simultáneamente le incumben. La realidad de los hechos ha quitado pábulo al concepto vulgar de que es el Catedrático el funcionario público cuya misión consiste en una hora diaria de exposición doctrinal, durante ocho meses del año; privilegio apetecido por unos y por otros, no sin razón, vituperado. Pero si el incremento de la labor del Profesor reporta, indudablemente, un beneficio social, no es menos cierto que la demasía produce otra suerte de males.

Pocos años atrás existían aún en las Universidades alemanas los calabozos, donde los estudiantes purgaban, en clausuras que podían durar hasta un mes, las infracciones de los reglamentos, las faltas de disciplina, las ofensas a las autoridades académicas o los actos reprensibles de su conducta extrauniversitaria. Eran estos recintos los "cuartos de corrección" que todavía alcanzó, y alguna vez sufrió, en el Instituto de Segunda Enseñanza, el que tiene el honor de dirigiros la palabra; porque a la sanción del encierro enervador acudía por la más leve causa, para sostener su deleznable autoridad, un Profesor improvisado por razones de parentesco y protección ministerial. Las paredes de las celdas alemanas estaban llenas de siglas, inscripciones, versos y dibujos; muestras del ingenio y arte de los prisioneros y alivio de su forzosa incomunicación. En la Universidad de la vieja Heidelberg una mano estudiantil perpetuó esta profunda reflexión:

*Seh'an des Carcers Wänden ich der Verse Fülle  
So wehmutsvoll zum Himmel klagen,  
Möcht'ich mit Vater Göthe sagen:  
Es bildet ein Talent sich in der Stille.*

*Al ver en los muros de esta cárcel  
La quejumbrosa multitud de versos  
Que sus tristezas a los Cielos claman,  
Con el padre Göthe decir dan ganas:  
En el sosiego el talento nace.*

El irónico estudiante que rememoró, ante aquel derroche de agudezas y habilidades, el pensamiento del gran poeta, dió la sentencia del mal a que me refiero. La tranquilidad de una mente sosegada es gran parte para que broten los frutos del espíritu, las iniciativas, los proyectos, y se halle la concatenación de los medios para realizarlos. La rápida sucesión de trabajos mentales conduce al aturdimiento y a la esterilidad. Para quien no cultive la inteligencia podrá ser la ociosidad madre de todos los vicios; mas al intelectual le permite la fecunda introversión y el soliloquio.

Para elevar el pensamiento hacia Dios e inundarse en luz supraterrena, el místico se procuraba con el ayuno la ingravidez del cuerpo; con el silencio del yermo, la abstracción del espíritu. Los monjes medievales guardaron, merced a la quietud de sus celdas, el tesoro de los conocimientos humanos, y dieron obras de profundo saber y de paciente y maravillosa destreza; en tanto los señores, forrados en hierro, se entregaban a los excesos de la guerra y a la impiedad del asolamiento.

Por ello nos aparece tan gigantesca y portentosa la figura de San Pablo predicando la doctrina de Jesucristo, toda su vida, sin tregua, al dejar de ser Saul de Tarso; dictando a sus amanuenses, corrigiendo y escribiendo de su puño, en

medio de la incomodidad de sus largos viajes, de los naufragios, a pesar de las persecuciones, prisiones y procesos. Nos asombra también Teresa Sánchez de Cepeda porque sin abandonar las actividades de la vida mundana, necesarias para sus fundaciones, pudo legarnos en sus obras literarias, los secretos y santidades de su vida espiritual. Y vemos la fuerza avasalladora del genio en un Garcilaso y un Ercilla, "tomando, ora la espada, ora la pluma"; en Cervantes escribiendo en una cárcel "donde toda incomodidad tiene su asiento y todo triste ruido hace su habitación"; la vocación irresistible en Saavedra Fajardo y Jovellanos cultivando las letras a la par que los oficios políticos y diplomáticos; y en otras mentalidades privilegiadas. Mas los que tan distantes estamos de poseer el don supremo del genio, necesitamos del sosiego, del lugar apacible, de la quietud del espíritu, que también nuestro Príncipe de los Ingenios reputó condiciones favorables para que obre el entendimiento y fluyan las ideas con elevación.

Las tareas de estos últimos cursos poco lugar dejan y poca ocasión ofrecen a los temas de estudio y meditación: obligan con harto apremio y se renuevan con sobrada rapidez. Por ello someto a vuestra benévola dispensación el trabajo que hoy me corresponde, módico tributo a la Ciencia, que versará sobre

### LOS PROGRESOS DE LA CRISTALOQUÍMICA

El conocimiento de las relaciones entre la composición química y la cristalización, tuvo dos pilares básicos: Klaproth y Mitscherlich. El primero de estos dos sabios nació a mediados del siglo XVIII en Wernigerode, lugar situado en las estribaciones del Harz, macizo montañoso rico en yacimientos minerales frecuentemente citados en los tratados de Mineralogía y estudiados y recopilados en la obra fundamental de Luedecke *Die Minerale des Harzes*. Cuan-

do Federico Guillermo III fundó en 1809 la Universidad de Berlín, "para reparar por la fuerza moral lo que había perdido el Estado por la fuerza física", Klaproth ejercía en aquella capital su profesión de farmacéutico, al propio tiempo que enseñaba Química, y fué el primer profesor de esta materia que tuvo aquella Universidad. Llegaba a la cátedra a los 67 años y acabó su vida siete después. Sin otros merecimientos que los citados, no tendría explicación que fuese llevado a la Universidad naciente, la creada para ser el centro intelectual de Alemania, Profesor de edad tan avanzada. Klaproth había alcanzado gloriosa celebridad descubriendo en el mineral llamado pechblenda, más notable aun por el hallazgo en nuestros tiempos del radio, un metal al estado de óxido que denominó uranio; en el circón, el óxido de circonio; en el rutilo, el de titano; de cuyos cuerpos aisló luego Berzelius los metales, y simultáneamente con este químico extrajo de la cerita, silicato encontrado en Suecia, el óxido de cerio. Klaproth tenía, pues, en su haber la extraordinaria partida del descubrimiento, en un período de seis años, de cuatro elementos químicos: uranio, circonio, titano y cerio. Había efectuado también el análisis de más de 200 minerales y sus trabajos, dispersos en numerosas publicaciones, estaban ya reunidos en una obra monumental bajo el título *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper*. Klaproth fué para la química mineral lo que Lavoisier y Berzelius para la química general. Pudiera decirse que los genios de la Tierra, habitantes del Harz, presentes al nacimiento del insigne químico, le habían infundido los secretos de sus veneros minerales.

Otro servicio, al parecer nimio, pero luego de resultados fecundos, prestó Klaproth a la metódica analítica: dar las cifras finales de los análisis tales como eran; es decir, con los defectos o los excesos, sin los redondeamientos acostumbrados en adaptación a conceptos presupuestos. Como bien se comprende, esta fidelidad numérica condujo a la posi-

ble crítica y perfeccionamiento del procedimiento empleado; a la exacta comparación de los pesos de los elementos componentes con el peso de la cantidad tomada del cuerpo y, por consecuencia, a la percepción de finas relaciones y a nuevos descubrimientos.

Por aquel tiempo establecían también Hauy, Weiss y Naumann las leyes matemáticas de los cristales y Wollaston inventaba el goniómetro óptico. Todo ello permitió a aquellos investigadores advertir, que entre la composición química de los cuerpos y su forma cristalina había dependencias que pugnaban con lo que se consideraba incommovible. Hauy vió pronto que la calcita y el aragónito, minerales frecuentemente confundidos, presentaban formas cristalinicas de imposible unificación. Pero la sorpresa fué grande cuando Klaproth halló que la composición de uno y otro mineral era carbonato cálcico; porque se tenía por cierto que una misma substancia química no podía cristalizar de maneras diferentes, esto es, dar origen a más de un mineral. Como Gay-Lussac había ya observado que el vitriolo de cobre adoptaba las formas del vitriolo de hierro, cuando éste se añadía en pequeña proporción a la disolución de aquél, y no se ignoraba que en el alumbre podía substituirse el potasio por el amonio o por el sodio, fenómeno que se había denominado vicariación, la disparidad de formas y propiedades físicas entre la calcita y el aragonito se atribuyó a la presencia en éste del estroncio. Tal interpretación fué ya imposible cuando se encontró aragonito sin el menor vestigio de aquel metal.

Se consideraba también plenamente demostrado por los principios matemáticos, que dos cuerpos químicos diferentes habían de presentar formas diferentes, exceptuado que cristalizasen en el sistema cúbico. La identidad de formas y propiedades dependientes de la cristalización, que la siderita presentaba con respecto a la calcita, se explicaba por una substitución del calcio por el hierro, semejante a las

petrificaciones de los fósiles; es decir, a lo que luego se ha denominado pseudomorfosis de los minerales.

En tal fase de los conocimientos cristalquímicos, apareció en el mundo científico Mitscherlich, el cual fué un caso de precocidad en la investigación y la cátedra. Dedicado primeramente a los estudios históricos y filológicos, los dejó para entregarse a las ciencias naturales. En 1818, cuando contaba 24 años de edad, descubrió en Berlín el isomorfismo, dándolo a conocer en su publicación: *Über die Kristallisation der Salze*. Al comprobar la extraña relación de 3 a 5 en que según Berzelius se encontraba el oxígeno en los anhídridos formados por el fósforo y el arsénico, empleó Mitscherlich las correspondientes sales de potasio, sodio, bario y plomo, y quedó sorprendido al observar que las del mismo metal, pero diferente ácido, presentaban igualdad o casi igualdad de las formas cristalinas. La exacta comprobación de este descubrimiento fué confiada por Mitscherlich al mineralogista Gustavo Rose. A continuación halló también isomorfismo entre los sulfatos de hierro y de cobalto y los de magnesio, níquel y cinc, así como entre los carbonatos naturales de calcio, hierro, manganeso y cinc. Con ello ya dejó sentado que las partes vicariantes de los minerales debían tener análoga composición atómica, para que no produjesen grandes variaciones en las formas cristalinas.

Hallábase a la sazón Berzelius de paso en Berlín, y penetrando el valer de aquel joven químico, le invitó a proseguir las investigaciones en su laboratorio de Estocolmo. Cuando tres años después volvía Mitscherlich a Berlín con su trabajo, *Über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Kristallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze*, que figura hoy con el n.º 94 en los *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*, la Universidad lo aseguraba para sí confiriéndole la cátedra que había quedado vacante por la defunción de Klaproth. Mitscherlich tenía 27 años.

La ley fundamental que primeramente estableció Mitscher-

lich como fruto de sus investigaciones decía: un mismo número de átomos, unidos de igual manera, producen las mismas formas cristalográficas, de suerte, que éstas no dependen de la naturaleza de los átomos, sino de su número y de la manera como se enlazan. Posteriormente amplió esta ley considerando determinante también del isomorfismo la naturaleza química de las partículas elementales. Los modernos conocimientos conseguidos por la röntgenología cristalográfica, ponen de manifiesto lo genial de aquella concepción primera y lo subordinado del concepto segundo.

Berzelius consideró el descubrimiento de Mitscherlich como el más importante después de la teoría de las proporciones. El isomorfismo fué en seguida utilizado, en razonamientos inversos, para otras operaciones y deducciones de la Química.

Al joven profesor de la Universidad de Berlín se debe la producción artificial del dimorfismo en el azufre y el carbonato cálcico; demostrando, con respecto al último, que se formaba calcita a la temperatura ordinaria y aragonito si la precipitación ocurría a elevada temperatura. Al perfeccionar el goniómetro de Wollaston añadiéndole anteojos, además de obtener mayor precisión en los estudios de la isomorfía y el dimorfismo, logró deducir, midiendo las variaciones de los ángulos, las leyes de la dilatación térmica de los cristales. La observación de las cristalizaciones producidas en las escorias, coincidentes con las de ciertos minerales, le indujo a valerse de la fusión como medio de conseguir la reproducción de algunas especies, abriendo así camino al conocimiento de las condiciones naturales de su formación. La enumeración de las investigaciones realizadas por Mitscherlich en el dominio de la Química pura, especialmente sobre las combinaciones orgánicas, cae fuera de este lugar.

Antes que el somero bosquejo de la obra de estos sabios se aleje de vuestra atención, jóvenes que me escucháis, quiero salir al paso de las reflexiones que muy probablemente os ha-

céis; porque a ellas nos hemos inclinado o tendemos todos: ¡qué suerte tuvieron aquellos hombres, al encontrarse en los comienzos de una ciencia! ¿quién, puesto en aquellas circunstancias, no hubiera hecho otro tanto y aún más? Estas exclamaciones son hijas de un razonamiento equivocado y de nuestra presunción de hombres modernos que ven parvo y juzgan desdeñable lo antiguo. La Ciencia no empieza ni acaba; no es hilo único que se ase por un cabo y se va tirando de él; sino grueso calabrote de enmarañados cordones que a la medida que se aíslan se deshacen en otros más finos, y por ello se encuentran siempre nuevos hilos que seguir, se está siempre en momentos nuevos. Los méritos de aquellos investigadores fueron, como son los de los investigadores actuales, la sabia aplicación de los conocimientos y medios de la época al descubrimiento científico; la clara visión del hecho y la interpretación de sus causas, para formular un principio que hoy nos parece ingenuo por lo elemental; pero que, ello no obstante, sigue, en la mayor parte de los casos, como base inconvencible, en donde lo pusieron aquellos constructores. La desproporción entre la tosquedad de los recursos técnicos aplicados a la investigación científica en aquellos tiempos y los resultados a que se había de llegar con ellos, obligaba, más que ahora, a la inducción genial de quienes los utilizaban. Seaos esta digresión estímulo para hallar, en las hebras de la Ciencia actual, algo nuevo o provechoso que se perpetúe asociado a vuestro nombre.

El camino, así abierto, de las relaciones entre la composición química y la cristalización, fué inmediatamente seguido por químicos y mineralogistas que como Wöhler, Bunsen, Ramelsberg, Marignac y otros reunieron copioso material y sistematizaron los resultados. Pronto se vió que el fenómeno del polimorfismo, que durante tantos años atrajo la atención y fué tema de tantos estudios en torno al caso, solamente conocido de la calcita y el aragonito, era general en los cuerpos. Si bien se consideraron entonces polimorfos muchas sales,

que debido a la imperfección de los métodos analíticos resultaban de la misma naturaleza química, cuando en realidad no lo eran, o se basaba la conclusión en diferencias de formas que propiamente consistían en deformaciones de una misma, la mayoría de los casos observados sigue teniendo hoy validez. Mas como al hombre de ciencia no contenta el simple conocimiento de los hechos y se remonta en seguida al de las causas, se trató por la vía especulativa y la experimental de dar con ellas. Y así Berzelius puso la razón del polimorfismo en la alotropía de los elementos que entran en la composición del cuerpo.

Cuando en 1848, Luis Pasteur era profesor de química en Estrasburgo, descubrió el enantiomorfismo, obra también de juventud, pues tenía a la sazón 26 años de edad, pero perfecta y definitiva. Quiso Pasteur poseer conocimientos de cristalografía para asociarlos a los que tenía de química, y siguió el método más racional y útil para un principiante autodidacto en una disciplina científica: repetir trabajos de los maestros en ella hasta que los resultados propios concuerden y se igualen con los de aquéllos. Prevostaye había publicado recientemente un trabajo acerca del ácido tartárico y sus sales, y al ponerlo en práctica Pasteur observó que los cristales presentaban la particularidad, inadvertida por el autor, de una disposición tal de las facetas que los hacía iguales por simetría, no por congruencia o superposición; cabía diferenciarlos entre sí como la mano derecha de la izquierda; como son simétricos con respecto al espejo un objeto y su imagen. Unido esto a la actividad óptica de aquellos ácidos y aquellas sales, a la morfología y la inactividad del ácido racémico y las propiedades de las respectivas disoluciones, se llegó a la teoría molecular y estructural del enantiomorfismo, que con la simetría y asimetría de los átomos combinados de carbono de van t'Hoff y los trabajos de Vislicenus y Le Bel, originó la "Química en el espacio", como la llamó el primero de estos autores, o la "Estereoquímica", como la designó el segundo.

Los trabajos cristaloquímicos del que luego había de ser célebre biólogo, bienhechor de la humanidad, tienen también su honroso puesto en los *Ostwald's Klassiker*. En ellos se formula una interpretación del polimorfismo, pues dice Pasteur: las sustancias dimorfas serían, a mi modo de ver, sustancias isómeras en las que las disposiciones moleculares son muy poco diferentes, y por ello las propiedades químicas apenas resultan modificadas. Por el modo de concebir el fenómeno, predijo el dimorfismo de algunas sustancias, incluso el sistema cristalino de la nueva modificación.

Merced al método térmico de Frankenheim pudieron precisarse las condiciones de formación de muchos estados polimorfos y sus puntos de transformación; procedimiento investigativo que culminó en Otto Lehmann, el descubridor de los cristales líquidos, quien por multitud de trabajos y experiencias de física molecular dió claridad al misterioso fenómeno, descubriendo además las dos modalidades del enantiotropismo o polimorfismo reversible y el monotropismo o no reversible.

Con estas y otras averiguaciones y deducciones, el polimorfismo, si bien no explicado en sus causas internas, perfectamente concretado y conocido en sus manifestaciones y efectos, entró en la teoría moderna de las fases. Pero es curioso ver cómo los procesos científicos vuelven de tiempo en tiempo a principios abandonados. Porque tanto Geuther declarando, a finales del siglo pasado, que estaba perfectamente probado que las sustancias propiamente idénticas no podían tener más de una forma, única e igual; como Lehmann condensando su teoría de la isomería física en estas conclusiones rotundas: ningún cuerpo adquiere más de dos formas cristalinas, y si en dos cuerpos son éstas diferentes, es porque son ellos diferentes como edificios atómicos o combinaciones moleculares; y más aun: ningún cuerpo posee más de un estado de agregación, porque los tres consabidos estados son en realidad tres cuerpos químicamente diversos, si no en el orden

atómico en el molecular, volvían resueltamente a la validez de las ideas de Hauy, que dormían con él en la tumba cerca de un siglo.

En cambio, cuanto más se penetraba en el isomorfismo más huía su explicación de entre las manos de los investigadores. Los puntos de transformación del polimorfismo son hitos que demarcan netamente las fases; la discontinuidad de las propiedades físicas que en ellos se presenta no deja lugar a dudas de que se ha salido de un dominio y se ha entrado en otro. Pero el isomorfismo es mayor o menor semejanza de formas y propiedades y ¿en qué grado de disparidad se fija el límite inferior del parecido? ¿cuándo se ha de decir que no existe isomorfismo? Pronto se vió lo relativo de este concepto. Las modalidades que era forzoso distinguir, como el plesiomorfismo o isomorfismo de cuerpos de diferente sistema observado por Delafosse; el homeomorfismo o isomorfismo casi absoluto entre sustancias de naturaleza química tan diferente como los nitratos potásico y sódico y los dos carbonatos cálcicos, calcita y aragonito, respectivamente; el isomorfismo reducido de Hiortdahl, que sólo afecta a determinadas zonas cristalinas; juntamente con las desconcertantes substituciones isomorfas de átomos por grupos atómicos y de varios de éstos entre sí, sin parentesco químico, frecuentes en los minerales, sobre todo en los silicatos, produjeron verdadera desorientación para entender comportamiento tan versátil y misterioso de la materia.

Se disponía de abundantísimo material de estudio, pues no había sustancia, ya fuese natural ya artificial, ya inorgánica, ya orgánica, cuya cristalización no se investigase en cuanto el cuerpo era descubierto. Pablo Groth recogió los trabajos dispersos y sistematizó los resultados en los cinco voluminosos tomos de su *Chemische Kristallographie*. Por entonces Becke y Muthmann, simultáneamente, introdujeron el concepto del volumen molecular de la estructura cristalina y los parámetros tópicos de éste. Se consideraba volumen molecular el parale-

lepípedo que con la simetría propia del cristal encerraba en la estructura una molécula. En dos cuerpos cristalizados estos volúmenes tenían que ser, sin duda, directamente proporcionales a los pesos moleculares e inversamente proporcionales a las densidades. Llamando volúmenes equivalentes a los cocientes de estas dos magnitudes, lo dicho equivalía a que los volúmenes estructurales elementales habían de ser entre sí como sus volúmenes equivalentes. Y si en cada cuerpo cristalizado se tomaba el volumen elemental de su estructura igual a su volumen equivalente, era lo mismo que tomar por unidad de volúmenes estructurales el de un cuerpo cuyo peso molecular fuese igual a su densidad. Calculando con sólo el volumen equivalente las dimensiones del correspondiente paralelepípedo, se tenían los tres parámetros tópicos de aquella substancia. Tanto los valores de los volúmenes como los de sus tres aristas, eran comparables de unas substancias a otras, porque estaban todas estas magnitudes referidas a una misma unidad.

Juzgóse este artificio, tan ingenioso, el instrumento que había de dar la clave de la enigmática relación entre la constitución química y la forma cristalina; puesto que comparando series de cuerpos químicos que fuesen diferenciando unos de otros por sucesivas substituciones de átomos o de grupos atómicos, los volúmenes equivalentes y las variaciones de tales o cuales parámetros tópicos habían de indicar la colocación de los nuevos átomos en aquella estructura con respecto a la del cuerpo precedente.

Estudiando numerosos casos de estas variaciones estructurales, capítulo de la cristalografía que Groth especialmente impulsó y denominó morfotropía, se iba llegando, no siendo muy compleja la constitución química, a deducir disposiciones estructurales y ciertas leyes morfotrópicas. En alabanza de este patriarca de la ciencia cristalográfica, que casi nonagenario siguió en su avanzado puesto de trabajo y llegó a conocer y comentar el descubrimiento de Laue, hay que decir

que por virtud, muy principalmente, de los resultados de la morfotropía, proclamó, pocos años antes del mencionado descubrimiento, su convencimiento de que eran los cristales entrecruzamientos de redes atómicas de traslaciones iguales en direcciones y magnitudes, de tal modo dispuestas que los átomos podían ser diferentes de unas redes a otras dentro del conjunto de la estructura de aquel cuerpo. Concepción plenamente confirmada por las ulteriores investigaciones röntgenográficas.

Y llegamos, en medio de tan penosos e indirectos caminos, al año memorable de 1912, en que tratándose de comprobar la naturaleza ondulatoria de los rayos Röntgen se necesitaba una retícula de difracción de finura tan extremada que su fabricación era imposible. Laue tuvo la genial idea de pensar en la supuesta estructura reticular de los cristales. Al desarrollar de antemano la teoría de la difracción que los rayos X habían de producir en éstos y calcular sus efectos, que fueron testimoniados por la experimentación, dos hechos quedaron patentes: la naturaleza de aquellas radiaciones y las redes atómicas de los cristales.

Se entraba, por fin, en lo más recóndito y reservado del secreto. En el arcano penetraron todos los investigadores con la emoción y el arrobamiento del arqueólogo que halla la tumba milenaria de un rey egipcio. Las dimensiones de las celdillas estructurales; el número de átomos, iones, radicaliones o moléculas que contienen; los radios de acción de las partículas estructurales; sus posiciones, ligaduras y coordinaciones; todo ello se determinaba y medía en angstroms, es decir, en unidades absolutas. La cristalografía dejaba ya de rondar la forma cristalina y penetraba en el tejido de su estructura íntima. La inteligencia se pierde y anonada, como ante la idea de lo infinito, al querer abarcar los resultados de la intensa investigación efectuada en los treinta años transcurridos desde que se conoció el efecto de Laue. Pocas son las substancias de constitución fundamental cuyas estructuras no han sido deter-

minadas. Pero ya lo de menos es la técnica, perfectamente sistematizada, aunque no fácil, para averiguar los datos estructurales; lo verdaderamente complejo y fecundo en deducciones es cuanto se refiere a la asendereada cuestión de las relaciones entre la naturaleza y disposición de los elementos químicos y la forma cristalina; problema que hoy, merced a la röntgenografía, ha derivado en este otro más concreto: las causas por las cuales determinada combinación química adopta cierto tipo de estructura cristalina.

Sería por completo insoportable la lectura de este trabajo, si olvidándome de que es sólo parte ritual del acto que celebramos, le diera la profundidad de una conferencia, o quisiera allegar en él los extractos de todas las cuestiones modernamente planteadas pertenecientes al tema propuesto. Me limitaré a los aspectos, antes conocidos, del polimorfismo, isomorfismo y morfotropía como muestras del avance logrado en el conocimiento de sus causas.

Las primeras consecuencias que se obtuvieron al comparar estructuras de cristales de composición sencilla, como los halogénidos de los metales alcalinos, que todos adoptan la estructura de la sal común, fueron que las diferencias entre las dimensiones de la red, y por tanto las diferencias entre las distancias atómicas, se conservaban aproximadamente constantes en todos los halogénidos de dos mismos halogeniones, pero de diverso catión. Así: la diferencia entre el parámetro unitario del cloruro de litio y del bromuro de litio es de 0'18 A; entre el cloruro de sodio y el bromuro de sodio, de 0'17; entre el cloruro potásico y el bromuro potásico, de 0'15; entre el cloruro de rubidio y el bromuro de rubidio, de 0'16. Y que la diferencia existente entre dos halogénidos del mismo halogenión y de catión diferente, reaparece en los casos análogos de la serie, esto es: entre el fluoruro de litio y el fluoruro de sodio la diferencia es 0'30 A; entre el cloruro de litio y el cloruro de sodio, 0'24; entre el bromuro de litio y el

bromuro de sodio, 0'23; entre el yoduro de litio y el yoduro de sodio, 0'23.

De esto se dedujo, como primera aproximación, que los átomos presentan en los cristales radios de acción sensiblemente constantes, cuya suma, en el caso de los halogénidos, es igual a las distancias interatómicas. Y asimismo como primera hipótesis auxiliar, se concibió que las estructuras cristalinas resultaban de la yuxtaposición densa de esferas atómicas, aunque en ciertos casos esto no era admisible; porque precisamente por el fenómeno del polimorfismo, se tenía bien sabido que el volumen atómico y el molecular varían con la temperatura. Pero todos aquellos datos que se obtenían en un primer examen permitían entrar en la investigación de los radios de acción de aquellos elementos en otras combinaciones. Se pasó en seguida a determinar en los cristales de los metales puros los radios de sus átomos, y para algún otro elemento como, por ejemplo, el azufre, se recurrió a la estructura de la pirita, porque hay en ella dos átomos de este cuerpo unidos directamente.

Las dificultades subieron de punto en cuanto se pasó a estructuras más complejas que las de los halogénidos y otras combinaciones binarias, y, sobre todo, al tener que habérselas con estructuras en las que actúan fuerzas diversas y de índole diferente a la homogénea de los compuestos halogenados. En realidad, los investigadores se encontraban encerrados en un círculo, al deducir empíricamente, con los propios datos suministrados por los cristales, los radios atómicos o iónicos de los elementos de las estructuras de otros cristales. El cerco quedó roto cuando en 1923 Wasastjerna halló, mediante procedimientos físicos ajenos a la cristalometría, que el fluorión tenía radio de 1'33 A y el oxigenión de 1'32 A. Goldschmidt, profesor de Oslo, se apoyó en estos valores para emprender sus investigaciones cristal químicas, recopiladas en sus publicaciones de los años 1926 y 1927. Los radios atómicos e iónicos hallados por Goldschmidt con abundante material y te-

niendo en cuenta circunstancias estructurales que habían pasado inadvertidas a los otros autores, tuvieron ya garantía de seguridad. Llegó este investigador al resultado de que el radio de una partícula constitutiva de un cristal, depende del número ordinal del elemento y del estado especial del átomo, es decir, de su grado de ionización; sentando la regla de que el radio atómico, o el iónico, crece con la carga negativa y decrece cuando aumenta la carga positiva del átomo. Pero este efecto no se traduce íntegro en ciertas estructuras, porque al aumentar las cargas aumentan también las atracciones y repulsiones electrostáticas y compensan en parte las variaciones de los radios.

Fué ya posible agrupar las estructuras en tipos, caracterizados por la constancia de los radios de acción, dentro de ciertos límites de exactitud. Las redes iónicas del tipo sal común, las de los tipos cloruro de cesio, fluorita, blenda, wurtzita y cuprita forman otros tantos grupos. Las distancias atómicas de las redes de un mismo tipo son conmensurables entre sí, lo que demuestra que los átomos que las constituyen se hallan en el mismo estado; y, por lo contrario, las de tipo diferente son inconmensurables, como ocurre entre las redes iónicas tipo cloruro de cesio y la de tipo blenda, de donde se deduce que los átomos de éstas no están ionizados.

Mas no es tan sencilla como pudiera creerse la determinación exacta de los radios de acción, porque juegan en sus modificaciones factores diversos. Tratándose de redes con disposiciones atómicas de simetría elevada, en las que no influyen sensiblemente fenómenos de polarización unilateral, el factor más importante es el número de la coordinación, esto es, el de aniones que rodean al catión. Es ley general que los radios iónicos aparentes decrecen al disminuir el número de la coordinación. En las determinaciones hechas en 1931 por Zachariasen sobre radios de iones con disposición de gas noble resulta que, por ejemplo, al pasar un ion de configuración de Ne de la coordinación seis a la cuatro, el radio varía como

I: 0'946. La influencia de la coordinación, obliga como se ve por este caso, a correcciones de importancia.

Otro factor que hay que tener en cuenta es la facultad de polarizarse mutuamente que poseen los iones, de la que resultan deformaciones considerables. En las estructuras con disposición uniforme y regular de los iones, la polarización obra acortando manifiestamente los radios de acción, con lo cual la energía de la red es tan grande que el cuerpo resulta difícilmente soluble. Las distancias interatómicas de la mayor parte de los radicaliones son mucho más pequeñas que las que debían resultar de las sumas de los radios de acción de los iones, considerados como esferas rígidas o indeformables. En los grupos  $\text{CO}_3$  de la calcita, por ejemplo, encontramos que la distancia entre el carbono y el oxígeno es 1'23 Å, y el oxígeno solo tiene ya radio de 1'32. Si el catión de un radical tiene acción polarizante enérgica, llega a influir de tal modo en la región periférica del grupo que el radicalión se hiende. Este efecto de contrapolarización, como los de polarización en general, se presentan con más intensidad, según es lógico, en los casos de un catión pequeño y de mucha carga, principalmente en los de 18 electrones corticales.

A la polarización se debe en ciertos casos la exfoliación perfecta de los cristales. Ocurre esto en las redes estratificadas, llamadas así porque de parte a parte de la estructura se extienden hiladas de cationes, muy polarizantes, que tienen por uno y otro lado una hilada de aniones susceptibles de ser fuertemente polarizados. Como esta disposición en tres capas se va repitiendo en uno y otro sentido, quedan enfrentadas las de aniones limítrofes de cada triplete; de donde resulta que la cohesión entre dos de estas capas es mínima con respecto a la que reina entre la capa de cationes y las de aniones adyacentes, y el cristal se escinde fácilmente en hojas, paralelas a la estratificación estructural.

Gracias a los trabajos de Goldschmidt, Pauling y Zachariasen, principalmente, contamos hoy con tablas de radios de

acción de átomos y de iones en diversos estados de ionización, así como de las distancias entre ellos, observadas y calculadas, cuando entran en ciertas combinaciones. Al tiempo de la averiguación de estos datos han ido surgiendo principios, leyes y reglas y con todo ello se ha buscado la interpretación de las cuestiones cristaloquímicas. Claro es que no debéis esperar explicaciones rotundas y definitivas, porque las causas de cuanto nos rodea se alejan y pierden tanto hacia lo infinitamente grande como hacia lo infinitamente pequeño. Por de pronto, los problemas han ganado en precisión, al ser planteados no con respecto a la forma externa del cristal, sino a su estructura íntima, susceptible de investigación tan extremada. Así, el isomorfismo ha de consistir en que las estructuras tengan celdas paralelepípedicas elementales semejantes, dotadas del mismo número de partículas estructurales positivas y de partículas negativas, y estas piezas han de ocupar en cada estructura lugares geoméricamente análogos. Las partículas pueden ser monoatómicas o consistir en grupos de átomos; es decir, que el papel que desempeña en una estructura un átomo puede realizarlo en otra un radicalión.

De cuantas deducciones se han logrado, expondré, para no ser prolijo ni cansaros, las más indispensables. La coordinación interviene no sólo en las variaciones de los radios de acción aparentes, como queda expuesto, mas también en modalidades energéticas de las redes, explicativas de los fenómenos cristaloquímicos. De manera especial se deben a Pauling los conocimientos que poseemos con respecto a la coordinación. Los poliedros que los aniones forman en torno a los cationes, pueden tener comunes vértices, aristas y caras; pero la estabilidad de la estructura se aminora en el orden en que he citado estos elementos geoméricos. El mínimo de estabilidad lo da, pues, la comunidad de caras, sobre todo si la coordinación es baja y los cationes poseen carga elevada. Como la coordinación depende, a igualdad de condiciones de polarización, del cociente de los radios de acción, de suerte, que

rebasados ciertos valores cesa la posibilidad de un grado de coordinación y comienza la de otro, si a las circunstancias de coincidencia dichas se une la proximidad a uno de estos puntos de tránsito, la inestabilidad llega a su máximo.

La regla de Pauling de la valencia electrostática nos dice que la suma de todas las uniones de valencia, que los cationes centrales de poliedros ejercen sobre un anión común a éstos, es tal, que tiende a compensar la carga del anión. Y resulta también regla que cuando en un cristal hay varias clases de cationes, los de mayor valencia y menor coordinación procuran tener en los poliedros estructurales el menor número posible de elementos geométricos comunes. Lo que juntamente con la propiedad, asimismo advertida, de que el número de complejos iónicos que pueden considerarse piezas de la trama estructural es siempre el mínimo posible, hace ver que en la estructura cristalina rige también el principio de la economía o del menor esfuerzo.

La vicariación entre elementos químicos desemejantes, productora de isomorfismo, que tanta extrañeza había causado siempre, nos aparece, entre otras, de estas dos maneras muy interesantes.

Hay identidad de tipos y dimensiones estructurales en ciertas combinaciones binarias, en las que las sumas de los números atómicos son iguales y los iones presentan, correlativamente, el mismo número de electrones. Así vemos, por ejemplos, completo isomorfismo en las estructuras del telururo de cadmio, cuyos números atómicos son 52 y 48 y su suma 100, y el yoduro de plata, con 53 y 47, que igualmente dan por suma 100, y además los iones cadmio y plata tienen, cada uno, 46 electrones y los telurio y yodo 54; y entre el telururo de cinc, con números atómicos 52 y 30, y el yoduro de cobre, con 53 y 29, cuyas sumas dan 82 y sus aniones tienen 54 electrones y los cationes 28.

Se produce casi igualdad de volúmenes atómicos, y por tanto parentesco cristalológico, en virtud de las excepciones

que presenta la regla de que el radio iónico crece con el número de orden del átomo. Por ser propia esta anomalía de los elementos siguientes al lantano, ha recibido el nombre de contracción lantánica. El radio del ion trivalente de itrio es 1'06 y el de lantano, también trivalente, 1'22; pero a partir de este elemento decrece hasta valer en el casiopeo o lutecio 0'99. Por tanto, el valor del radio del itrio habrá de encontrarse también en alguno de los términos intermedios y en efecto, el disprosio tiene radio de 1'07 y el holmio de 1'05. A la contracción lantánica hay que atribuir que el incremento del radio de acción que existe entre el cobre y la plata no prosiga entre ésta y el oro, cuyos radios son idénticos si ambos átomos tienen el mismo grado de ionización. Al mismo efecto se debe la identidad cristaloquímica del cadmio y el mercurio, el circonio y el hafnio, el niobio y el tántalo.

Todas estas y otras manifestaciones concurren a un principio general: el isomorfismo se presenta siempre que se corresponden, dentro de ciertos límites, las magnitudes de las partículas estructurales y los grados de polarización. Así resulta que una substancia adopta estructura del tipo blenda cuando se compone de un ion pequeño fuertemente polarizante y otro grande muy polarizable. En este caso pasan electrones del segundo ion al primero y la estructura no es iónica. Si la diferencia entre las facultades de polarización de ambos iones es pequeña, la estructura corresponde al tipo sal común; pero si además hay poca disparidad entre la magnitud de los iones, toma el tipo cloruro de cesio.

En las combinaciones de fórmula  $CA_n$ , en la que C simboliza el catión y A el anión, se encuentran principalmente tres tipos de estructuras: fluorita, rutilo y redes estratificadas. Si los aniones son poco polarizables, la estructura depende de la relación entre las magnitudes de ambos iones. Cuando el cociente de los radios aparentes del catión y el anión es algo mayor de 0'67, se origina el tipo fluorita; si está comprendido entre este valor y 0'43, aparece el tipo rutilo, y por bajo de

esta cifra se forman estructuras estratificadas, moleculares o del tipo de las modificaciones del anhídrido silíceo.

La posibilidad de que existan cristales de mezcla isomorfa viene dada principalmente por los tamaños absolutos de los iones. Si la diferencia entre los radios de los elementos que se substituyen resulta menor que el 15 por 100 del radio más pequeño, la miscibilidad es amplia. La conformación interna de las partículas apenas interviene, según demuestra la substitución mutua del magnesio, hierro, cobalto y níquel, y que otro tanto ocurra entre cationes de la serie principal y la secundaria, como, por ejemplo el calcio y el cadmio en el fluoruro.

Al estudiar las estructuras han aparecido modalidades del isomorfismo que de otro modo hubieran quedado desconocidas. Tales son aquellas estructuras en que, sin alteración de tipo y dimensiones, los cationes ocupan el lugar de los aniones, o viceversa; o bien en que el volumen del paralelepípedo elemental de una es múltiplo entero del de la otra, en cuyo caso no hay posibilidad de mezcla isomorfa, pero sí de que los cristales de una especie crezcan sobre los de la otra con determinada orientación. Y, lo más notable todavía, del isomorfismo por ocupación de puestos vacantes; esto es, que existiendo en la celda estructural lugares libres que pueden ser llenados sin destrucción del conjunto, allí se colocan los átomos que un compuesto tiene en exceso con respecto al otro. Así, los röntgenogramas demuestran que entre  $F_2Ca$  y  $F_3Y$  apenas hay diferencia de volúmenes elementales, porque el átomo que tiene de más el fluoruro de itrio se coloca en el centro de los cubos y en los puntos medios de las aristas de la celda estructural del fluoruro de calcio, únicos lugares vacantes o de posible relleno.

En cuanto al poliforfismo se ha podido averiguar que obedece al mismo linaje de principios. Cuando por virtud de las relaciones de magnitud y polarización una estructura posee suficiente sensibilidad, las variaciones termodinámicas

externas la precipitan a la otra disposición arquitectónica más estable. La temperatura obra en especial variando las facultades de polarización. Y si una estructura tan firme se halla que le son indiferentes las acciones modificadoras que se le aplican, cambiésele alguna de sus partículas constitutivas por otra de diferente magnitud o de diversa polarización, dentro de las relaciones del isomorfismo, es decir, llévesela, sin alterar el tipo, a la proximidad de lo inestable, y cederá a la excitación externa para tomar el tipo de la otra fase.

Realmente, satisface ver que estos fenómenos, tan diversos en sus aspectos, tengan en su esencia un solo principio explicativo.

Y nada más sobre esto; que seguir sería fatigar con exceso vuestra atención y desarrollar por menudo un programa comprensivo de los muchos adelantos que han enriquecido a la cristalografía.

Si he tomado el tema de tan atrás y me he entretenido algo en pormenores históricos y personales, lo he hecho de intento, por lo que aleccionan a los principiantes en el estudio y la investigación; para mostrar el contraste entre una época y otra separadas por un sólo acontecimiento científico. El descubrimiento realizado por Laue fué la remoción del peñasco que dió paso al manantial; fué elevarse a la cima de un istmo y divisar otro océano. A partir de la aplicación de los rayos Röntgen a los cristales, cambia completamente la ciencia de éstos y se expresa en un idioma nuevo. Mas si volvemos la vista atrás, encontraremos algo que no por ser sabido deja de admirarnos. La condición necesaria para que se produzca el isomorfismo de las sustancias cristalizadas, que Mitscherlich enunció a principios del siglo XIX en estos términos:

*un mismo número de átomos, unidos de igual manera, producen las mismas formas cristalográficas, de suerte, que éstas no dependen de la naturaleza de los átomos, sino de su número y de la manera cómo se enlazan,*

encerraba en su seno, en síntesis genial y profética, lo que luego hemos sabido por modo minucioso y exacto. No siempre en la ciencia la verdad de hoy es la mentira de mañana.

Mas ¿quién se atreverá a decir a dónde llegará el hombre? Si ha alcanzado ya a lo más recóndito y sutil de los núcleos atómicos; si la materia le ha desaparecido, porque lo que como tal reputamos, según conocimiento primario y vulgar, no es sino el efecto de la integración de porciones finitas de energía ¿acontecerá que detenido ante la oscuridad y el vacío, dará por nulo todo lo hecho y, como Sísifo, volverá a elevar la piedra a la cumbre?

Ha de ser galardón de la inmortalidad ganada por quien además de justo ha sido sabio, rebasar infinitamente las verdades que fueron infranqueables para su visión mortal.

\* \* \*

Antes de dar fin a mi discurso, quiero despedirme de vosotros, escolares, con algunas consideraciones; no porque yo me aparte de vosotros, sino porque otra ocasión tal vez no se me ofrezca de teneros reunidos en tan gran número.

De las complicadas ceremonias de las antiguas Universidades españolas, tan aparatosas como los "Grados de Doctor con pompa", cuyos festejos duraban dos días (y acababan con la bolsa del graduando) y su ordenación ocupaba diez y siete folios en el Ceremonial de la Universidad de Salamanca; como la provisión de cátedras mediante presentación de los aspirantes ante el Claustro universitario, obligados a contestar a cuanto los miembros de éste quisieran argüir sobre los temas sacados a la suerte (sistema valiente, de verdadera oposición, pues a la par se probaban los conocimientos de los juzgado-

res), sólo hemos conservado las aperturas de curso. Se llamaba Paraninfo al profesor que anunciaba la entrada en el nuevo año académico y estimulaba a los estudiantes con una oración retórica. Por extensión ha venido llamándose paraninfo al local donde se celebran tales actos. Compete a nuestra primera autoridad académica, el Ilmo. Sr. Rector, la proclamación oficial del comienzo de las tareas docentes; pero no me considero exento de la otra misión: alentarlos.

Sin el estudio y el trabajo, ni aun los hombres de más talento hubieran marcado épocas en las ramas del saber. Sus descubrimientos no han sido rasgos geniales súbitos, sino ideas nacidas sobre los hechos que les han salido al paso en sus desvelos y observaciones. Entonces han puesto en juego los recursos de su cultura y han obtenido éxito memorable. Dos cosas deben, pues, aunarse: saber y ejecutar. No necesita que se le persuada a ello el joven que por su valer y aplicación demuestra ya amor al mérito dignamente ganado; solamente se le ha de pedir que persevere en él. A los más remisos en la práctica de estas virtudes, háseles de representar que la Nación será lo que las sucesivas generaciones sean. Cometerán delito de lesa patria si habiendo desdeñado ahora la necesidad del propio esfuerzo, luego, cuando llegue el tiempo de la demanda de sus aspiraciones, pretenden suplirlo, al modo del arte notoria, con el favor o el valimiento.

De día en día es más necesaria la diligencia en el cumplimiento del deber, la solicitud en ofrendar a la Patria las aptitudes y las vocaciones de que estamos dotados. El progreso humano ha borrado ya con sus inventos las distancias y ha salvado los muros de la incomunicación. No es ya la situación geográfica de España valladar que impida situarse en el primer plano de la vida científica. Discriminar las causas por las que, a pesar de nuestra insuperada grandeza histórica, no hemos podido lograrlo, fuera tema de otras disertaciones y para otra personalidad que la insignificante mía. Mas si quiero señalar algo que al cabo de mis treinta años de ejercicio

profesional es lamento provechoso: no hay en nuestra Patria continuidad en el cultivo de la ciencia. Los profesores abandonamos nuestros puestos, dejamos la vida, y hemos tenido numerosos y apreciados discípulos, pero no hemos formado escuela. La razón no está en tal o cual plan de enseñanza, en este o aquel sistema de exámenes, que las herramientas son buenas cuando el artífice es mañoso, radica en que la juventud apta para colaborar con nosotros y sucedernos, abandona la Universidad inmediatamente que tiene en sus manos los requisitos legales para la ansiada y necesaria colocación social. Los que a falta de otras dotes hemos puesto entusiasmo en nuestras cátedras y hemos allegado a nuestros laboratorios lo que nos ha sido posible alcanzar para una iniciación en el trabajo investigativo, nos preguntamos con amargura, como el hombre sin hijos ni deudos estimables dice de su hacienda, ¿qué será de todo esto? ¿a quién irá a parar? El caudal acumulado no se recoge y engrandece. El saber, mayor o menor, de un profesor, su experiencia, no suele servir para que otro vaya más allá. La línea de nuestra producción científica es de puntos muy espaciados; cuando más, de trazos. Corregir este defecto es una de las urgentes misiones del Caudillo y su Gobierno, que hoy rigen con omnímodos poderes los destinos de nuestra Patria.

Mas no todo es tristeza en la vida; cosas hay que confortan y alegran a las veces. Hace cuarenta años ocupaba yo un sitio como estudiante en este paraninfo, y en el tiempo dicho de mi profesorado no he salido de esta Universidad; ¿Cuánto puedo ya contar de lo visto en ella!... A una juventud bulliciosa y levantisca ha sucedido en estos últimos años otra capacitada, por su serenidad y disciplina, para dar a la Universidad el mayor florecimiento, si ésta sabe y puede recoger y encauzar sus útiles actividades. Porque necesario es que no caiga la juventud en el halago de creer que lo puede todo y prescindir de lo que siempre fué apreciado: la autoridad y el consejo del hombre provector. Por su vigor y generoso ímpetu, mejor

le cumple al joven ser el órgano que ejecuta; al viejo, en cambio, el cerebro que reflexiona y manda, porque mayor aplicación puede hacer de lo dicho por el clásico:

*Quien mira lo pasado  
Lo por venir advierte.*

La caducidad del cuerpo suele estar compensada con la templanza de los rigores, el acendramiento de las pasiones y los afectos, la perspicacia de la visión anímica. El cuerpo decae, pero el espíritu se sublima.

Os deseo a todos que podáis alcanzar paz duradera y larga vida, para obtener los frutos imperecederos de la inteligencia.



AGUSTÍN NÚÑEZ

IMPRESOR

PARÍS, 208

BARCELONA





FD-18-36

