

Discurso Apertura. V.A. 1961-1962

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

SALVADOR SENENT PÉREZ

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

La Molécula
pieza básica de la Química actual

DISCURSO PARA LA APERTURA DEL CURSO 1961-1962

VALLADOLID

1961

LA MOLÉCULA
PIEZA BÁSICA DE LA QUÍMICA ACTUAL

(Discurso para la Apertura de Curso)

Disc. Apert. UVA 61/62 ^{BiCe}



5>0 0 0 0 4 0 7 4 9 9

7.140-23

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

SALVADOR SENENT PÉREZ

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

La Molécula

pieza básica de la Química actual

(Discurso para la Apertura del Curso 1961 - 62)



VALLADOLID

1961

Depósito Legal VA. 381 - 1961

Talleres Tipográficos de la Editorial SEVER-CUESTA.- Valladolid

MAGFCO. Y EXCMO. SR. RECTOR, EXCMOS. E ILMOS. SEÑORES,
SEÑORAS Y SEÑORES, AMIGOS TODOS:

Coincidiendo con la iniciación de las tareas de otro Curso Académico —para mí es ésta la decimoséptima vez que asisto a acto similar en esta Universidad castellana, a la que tan vinculado estoy— me ha correspondido hacer uso de la palabra en este Solemne Acto, para desarrollar la lección, que preceptivamente corresponde en su ceremonial. Yo deseo que mis primeras palabras sirvan de salutación, en nombre propio y de todos los miembros de esta Universidad, a las dignísimas autoridades oficiales y académicas, que nos presiden y honran con su presencia, y al Claustro universitario, en la ocasión de reunirnos de nuevo para dedicar un año más a la labor noble, aunque muchas veces dura, de formar otras generaciones de universitarios, para dar la bienvenida a aquellos docentes que ahora se incorporan a las tareas universitarias y para los nuevos alumnos que este curso, por vez primera van a recibir sus enseñanzas en la Universidad vallisoletana.

INTRODUCCIÓN

El tema elegido para esta disertación inaugural, estrechamente relacionado con mi labor docente y con el trabajo más específico que dentro de mis disciplinas desarrollo, es un tema de carácter general con el que pretendo mostrar aspectos definidos de un importante problema, clave de la estructuración y metodología de la Ciencia de antiguo conocida con el nombre de Química. Más que profundizar en detalles, pienso mantener una línea de información, más adecuada a la Solemnidad que se está desarrollando, con la que deseo destacar la importancia clave que el problema en sí mismo encierra. Por ese motivo he elegido como motivo de esta lección a la Molécula.

Hablar de la molécula es hablar de la pieza fundamental o, dicho con otras palabras, del protagonista de toda la trama que cualquier Química, bien sea teórica o práctica, pura o aplicada, debe presentar. Y aunque nos resulta

familiar asociar la idea de molécula a la de Química, es difícil aportar una idea precisa de lo que este concepto propiamente significa y, mucho más todavía, alcanzar seguridad en la realidad sustancial del mismo. Porque, si bien es cierto que en el trabajo ordinario del químico se produce una conciencia de trato muy familiar con las moléculas de las sustancias con las cuales trabaja, de cuya realidad no siente duda alguna, no es menos cierto que le sería muy difícil aportar pruebas convincentes y contundentes de su realidad, si un profano le instase a que en un momento determinado le mostrara una molécula para conocerla, como podemos mostrar cualquier objeto de los que están en este momento a nuestro alcance.

El químico adquiere la idea de molécula de un principio de tipo hipotético, casi axiomático, y se convence de su realidad por la concordancia siempre constante entre lo que él piensa que ha de ocurrir, deducido de la hipótesis de partida, y los hechos que están al alcance de su observación. Es un modo de convencimiento "a posteriori". Pero no puede disponer de la prueba objetiva que da la percepción directa por sus sentidos, porque las supuestas moléculas son de tal tamaño que escapan a los medios directos de observación y aun a otros más potentes que el hombre ha llegado a disponer, con los cuales ha podido penetrar en muchas regiones del dominio de lo desconocido. Ninguno de los medios directos de observación, esos medios físicos como es, v. gr., la luz, con los cuales el sujeto que observa se pone en contacto y se relaciona con el objeto observado, son posibles para detectar las moléculas, ya que éstas son inferiores en tamaño al dominio de exploración del medio de observación utilizado. Solamente por caminos indirectos, y de realización nada fácil, se han logrado pruebas indirectas. En opinión de Grunwald y Johnsen (1) la posición de un químico ante este problema "no es diferente de la de un detective ante la escena de un crimen. El obtiene cada pista después de una serie de observaciones, de una forma o de otra, las cuales coloca y encaja conjuntamente para construir la prueba circunstancial del caso". Dejemos de momento estas consideraciones, porque de ellas hablaré más adelante, en la parte de la lección donde me propongo detallar más este punto.

1. 1.—ORIGEN DE LA HIPÓTESIS MOLECULAR. La hipótesis primera sobre la existencia de las moléculas se debe al químico inglés Dalton y está contenida en su *Teoría atómico-molecular*, espléndidamente expuesta en 1808 en su libro "*A New System of Chemical Phylosophy*" (2). Todos conocemos que la Química como Ciencia, esto es, como disciplina crítica, sujeta a un método de estudio, experimentación y trabajo, es muy reciente. Su edad no alcanza todavía los dos siglos y, propiamente, debemos situar su nacimiento con los tra-

(1) GRUNWALD y JOHNSEN.—Atoms, Molecules and Chemical Change, Prentice Hall Inc. 1960, pag. 2.

(2) Publicado en Manchester en 1808.

bajos realizados por Lavoisier entre 1775 a 1780 y publicados en 1784, donde se establece el criterio ponderal como criterio crítico y discriminativo y se logra sistematizar ideas anteriores de Boyle, Hooke, Mayow, Black, Scheele, Cavendish, Priestley, etc., que van desde las quimeras de la Alquimia y las fantasías del Flogisto a la realidad de la medología actual.

Dalton admite un viejo principio de la Filosofía griega y acepta la discontinuidad de la materia y la existencia de un límite insuperable de divisibilidad. Así establece el concepto de átomo, ya usado por los filósofos clásicos, pero con una significación diferente, porque con su hipótesis trata de explicar las leyes ponderales de las transformaciones químicas, formuladas como fruto de experimentación por Lavoisier, Prust, Richter y el propio Dalton. Los átomos, como partículas materiales indivisibles, tienen masa propia y existen de tantas clases como elementos o cuerpos simples existen, diferenciándose entre sí, fundamentalmente, por su diferente masa. Los átomos pueden reagruparse para engendrar las moléculas, mínima porción de cualquier sustancia química que conserva las características de la especie a que pertenece. Las moléculas de cada sustancia son todas iguales y diferentes de las otras sustancias y siempre entidades resultantes de la agrupación de un determinado número de átomos definidos, que son los constituyentes de los elementos cuya combinación engendra cada sustancia química. Esta hipótesis está en perfecto acuerdo con las leyes empíricas de la combinación química y en el hecho de haber explicado estas leyes, existe la razón que permite admitirla como principio básico de la Química como Ciencia.

La hipótesis de Dalton fue admitida por los químicos contemporáneos y aun hoy, profundamente modificada en muchos importantes aspectos, subsiste como idea clave de la Química actual. Sin embargo, es una hipótesis bastante simplista, llena de lagunas, que poco a poco se han ido cubriendo a medida que nuevos descubrimientos experimentales mostraban esos matices inobservados al principio.

La idea de lo que es una molécula, derivada de la hipótesis de Dalton, es totalmente imprecisa y bien pronto se advirtió esta insuficiencia. Por ejemplo, ya entonces se conocía que el agua era un cuerpo compuesto de los gases elementales hidrógeno y oxígeno, porque se formaba por la unión de ambos mediante una reacción bastante violenta. También se conocía la relación ponderal constante en que ambos elementos se combinan y, de acuerdo con las ideas de Dalton, el agua debe estar formada por moléculas, cada una de las cuales resultaba de la unión de átomos de oxígeno con átomos de hidrógeno. Lo que se ignoraba era cuántos átomos de cada elemento integraban una molécula de agua y, mucho más todavía, de qué forma se disponían estos átomos al combinarse.

Otros importantes estudios, contemporáneos de los que acabo de citar,

vendrían a poner la primera luz sobre esta cuestión. En 1805, Gay-Lussac (3) daba cuenta de otras importantes leyes acerca de la relación determinada y constante entre los volúmenes de dos gases, cuando reaccionan entre sí, y la relación con el volumen de compuesto gaseoso formado. En el caso del agua se requería doble volumen de gas hidrógeno que de gas oxígeno y el volumen del vapor de agua resultante era sólo $\frac{2}{3}$ del volumen total correspondiente a los dos gases reaccionantes. La explicación de estas leyes pudo encajar también en la teoría atómico-molecular de Dalton, gracias a otra fecunda hipótesis, debida al italiano Amadeo Avogadro (4), que supone que a igualdad de presión y temperatura, dos volúmenes iguales de dos gases cualquiera contenían el mismo número de moléculas. Al hacer aplicación de este principio se pudieron interpretar las leyes de Gay-Lussac, demostrando al mismo tiempo que en cada molécula de hidrógeno y oxígeno existían dos átomos iguales unidos, y que cada molécula de agua estaba formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Análogos resultados se lograron al estudiar e interpretar otras reacciones gaseosas, pudiendo establecerse que las moléculas de los cuerpos simples podían estar formadas por dos o más átomos iguales y que en las moléculas de los compuestos podían intervenir más de un átomo de cada uno de los correspondientes a los elementos integrantes.

La hipótesis de Avogadro admite la molécula como una realidad en el seno del gas, el cual, supone, resulta como agrupación de las moléculas. Al dar a éstas individualidad e independencia las leyes del estado gaseoso, conocidas por los trabajos de Boyle, Mariotte, Gay-Lussac, etc., se explican perfectamente y este es el punto de arranque de la Teoría Cinética, de tan fructíferos resultados en el campo físico. Pero no basta con suponer que un gas está integrado por moléculas. Avogadro iba más lejos con una hipótesis de difícil justificación. Sin embargo es una de las más importantes realidades intuídas por el genio humano, que fue siempre aceptada de forma indudable. Porque cuando fueron establecidos los conceptos de peso molecular y molécula gramo o *mol* y el mismo Avogadro comprobó que el volumen de la molécula gramo de los gases, en condiciones idénticas de presión y temperatura, era constante, pudo formular como consecuencia que la molécula gramo de cualquier sustancia debía contener el mismo número de moléculas. Así establecía otra hipótesis equivalente, pero sin la cual la metodología de la Química no se comprendería. Y el hecho de que no sólo sea comprensible sino que siempre esté de acuerdo con la realidad de los hechos experimentales, es argumento más que suficiente para legitimar las hipótesis indicadas. Voy a aclarar un poco estas ideas: La dificultad clave con que tropieza el químico en su trabajo experimental es que necesita operar con cantidades ponderables de sustancia,

(3) GAY-LUSSAC, Jour. Phys., 60, 129 (1805).

(4) AVOGADRO, Jour. Phys., 73, 58 (1811).

en las cuales deben existir millones de millones de las supuestas moléculas. Por tanto, lo que él conoce no es el comportamiento individual de una molécula, sino el colectivo. Pese a todo, sus comprobaciones ponderales cuantitativas, a base de la colectividad, coinciden con las supuestas sobre cada individuo y eso sólo es posible si entre la unidad ponderal —la molécula gramo— y el individuo —la molécula— existe una relación constante, que es, precisamente, la hipótesis formulada por Avogadro. El recuento del constante número de moléculas de la mol, que fue definitivo refrendo de esta hipótesis, tardó alrededor de un siglo en poder realizarse.

El principio de Avogadro permitió definir las escalas de masas atómicas y moleculares y justificar el establecimiento de diferentes técnicas de tipo experimental que permiten alcanzar el valor del peso molecular de una sustancia, midiendo solamente la masa de la molécula gramo.

1. 2.—LA VALENCIA QUÍMICA.—Las conclusiones alcanzadas con los trabajos reseñados en la sección precedente dieron origen a nuevos problemas. En primer lugar se advierte que los átomos están dotados de una capacidad específica de combinación al formar las moléculas y, mientras unos sólo pueden combinarse con otro sólo, otros pueden hacerlo con más de uno. Además, esta capacidad de combinación no es constante, porque ya se conocen ejemplos en los que un átomo de un elemento determinado se une, a veces, con uno, otras con dos o más átomos de otro elemento también determinado. En el campo ponderal estos hechos llevaron a la formulación del concepto de *equivalente*, para quien Wollaston (5), en 1814, reclama un papel más importante que el de átomo propuesto por Dalton.

En segundo lugar fue necesario iniciar un lenguaje conocido que permitiera representar a las sustancias químicas o a sus átomos y moléculas. Así nace la formulación química con Berzelius en 1813, que luego había de experimentar bastantes transformaciones hasta alcanzar la configuración actual.

En tercer lugar se despierta el problema, que luego se vio era de importancia suma, sobre cuál era la causa y el mecanismo por el que se producía la unión de los átomos al formar las moléculas. Ya en 1807 Davy (6), después de aislar los primeros elementos alcalinos, comienza a sospechar en un origen eléctrico de las fuerzas de unión. También lo refleja Berzelius en unos trabajos realizados en Suecia en 1814, que fueron publicados en París años más tarde (7) y tras otros diferentes estudios, que no enumero por razón de brevedad, alcan-

(5) WOLLASTON, A Synoptic scale of chemical equivalents, London 1814.

(6) DAVY, Phil. Trans. I, 44 (1807); véase Davy (John).—Works of Sir H. Davy, 9 vol., 1834, vol. 1, pág. 53.

(7) BERZELIUS, Essai sur la theorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité. París, 1819.

zamos los trabajos de Faraday (8), que no sólo fueron el origen de la Electroquímica, sino la confirmación de estos supuestos.

Contribuyó a poner de manifiesto todos estos hechos el desarrollo de la Química Orgánica, iniciado hacia 1830 por Wöhler y Liebig, donde comienzan a caracterizarse tipos de compuestos de moléculas que deben contener mayor número de átomos que en los compuestos inorgánicos, pese a que sólo intervienen menor número de elementos integrantes. Pronto se inician diferentes teorías encaminadas a explicar la capacidad de combinación de los átomos, entre las que cito la llamada *Teoría unitaria de sustitución*, de Dumas (9) o la de *Tipos*, de Gerhardt (10), respectivamente de 1835 y 1853. El concepto de *radical*, como unidad inalterable en la transformación química adquiere en esta época gran importancia y son notables las polémicas suscitadas entre Berzelius, Liebig, Laurent, Gerhardt, etc.

El concepto de *Valencia* en forma parecida al que en la actualidad se mantiene fue introducido por Frankland (11) en 1852, admitiendo la posibilidad de existir átomos con valencia fija y con valencia variable. Años más tarde, Couper (12) propuso representar las valencias por un trazo, uniendo los símbolos de los elementos integrantes de un compuesto, entre cuyos átomos se supone existe unión química, al formar sus moléculas. Esta metodología fue fecunda, sobre todo en el dominio de la Química Orgánica. Pronto comenzaron a aparecer las fórmulas desarrolladas y semidesarrolladas, con las que se comenzó a comprender que las moléculas debían tener cierta configuración interna y sus átomos al unirse debían hacerlo con un orden determinado. Hasta tal punto fue ahondando esta idea en la mentalidad de los químicos de la pasada centuria, que fue el motivo que suscitó la famosa polémica entre Kekulé, Dewar, Claus, etc., acerca de la distribución de las valencias en la molécula de benceno (13).

1. 3.—FORMA ESPACIAL DE LAS MOLÉCULAS.—El descubrimiento de la *isomería* por Berzelius en 1827, de la que él habla por primera vez (14), sirvió para demostrar que la naturaleza de una sustancia no sólo depende de su composición, sino también de la ordenación de los átomos constituyentes. En esta misma trayectoria hemos de situar los estudios de Pasteur (15), interpretados

(8) FARADAY, Phil. Trans., 123, 23 (1833); 124, 77 (1834).

(9) DUMAS, *Traité de Chimie*, 1835, pág. 99.

(10) GERHARDT, *Traité de Chimie Organique*, París, 1853.

(11) FRANKLAND, Phil. Trans., 142, 417 (1852); Liebig Ann., 85, 329 (1853).

(12) COUPER, *Compt Rend.* 46, 1157 (1858).

(13) KEKULE, *Lehrbuch der Chemie*, vol. II, 1866, pág. 496.

(14) BERZELIUS, *Traité de Chimie* (ver franc.) París, 1831, vol. IV, pág. 549.

(15) PASTEUR, *Recherches sur la dissymétrie moleculaire des produits organiques naturels*, París, 1861.

por van t'Hoff (16) y le Bell (17), al explicar la actividad óptica de los compuestos orgánicos asimétricos, mediante la hipótesis que admite que las cuatro valencias del átomo de carbono están dirigidas hacia los vértices de un tetraedro regular. Es sorprendente pensar que sólo mediante la interpretación de hechos puramente químicos, se llegara a establecer una teoría que los métodos modernos, teóricos y experimentales, habían de justificar plenamente.

A partir de estos trabajos, donde propiamente se ha de situar el comienzo de la denominada *Estereoquímica*, la idea de que las moléculas han de tener forma espacial, con una determinada geometría, se difunde rápidamente. Ya se admite que las valencias pueden situarse en direcciones determinadas alrededor del átomo y que forman entre ellas ángulos definidos, tan característicos, que su modificación, bien por apertura o bien por aproximación de las valencias, debe requerir un trabajo con incremento de la inestabilidad molecular, cuando una variación de ángulo se produzca. Esta es la idea sobre la que se apoya la *Teoría de tensiones de ángulos* de Bayer (*Spannungstheorie*) (18), publicada en 1885 y de un interés extraordinario.

También la estereoquímica penetra en el dominio de los compuestos inorgánicos. A partir de 1893, el químico suizo Alfred Werner (19) inicia la publicación de una serie de artículos en los que estudia los compuestos que hoy son conocidos con el nombre de *complejos de coordinación*, cuyo número es actualmente considerable. La naturaleza de estos compuestos es imposible de interpretar sin echar mano de una distribución espacial de sus constituyentes, engendrando edificios moleculares con formas geométricas variadas, como cuadrados o triángulos planos, tetraedros, octaedros, etc. Los estudios de Werner aparecen compendiados en su libro "Neure Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", publicado en Braunschweig en 1905.

1. 4.—COMENTARIO A LA INTRODUCCIÓN.—Esta era la situación que la hipotética molécula tenía en el campo de la Química al comenzar la última década del siglo XIX. A través del resumen que acabo de exponer, es fácil deducir que todos los argumentos en pro de una justificación rigurosa de la existencia de las moléculas, se basan en la concordancia con los hechos experimentales de las diferentes hipótesis formuladas, considerando a la molécula como protagonista, sin que exista comprobación directa de su existencia. Por eso no es de extrañar que Ostwald llegara a desarrollar un tratamiento sistemático de la Química sin hacer uso para nada de átomos y moléculas y sin

(16) van t'HOOF, Voorstel tot Uitbreiding der Structuurformules in de ruimte Utrecht, 1874; ver franc. con el título: La Chimie dans l'espace.—Rotterdam, 1875.

(17) le BELL. Bull. Soc. Chim. Franc., 22, 337 (1874).

(18) von BAYER, Ber., 18, 2277 (1885).

(19) WERNER, Z. anorg. Chemie, 3, 267 (1893).

mencionar las teorías atómicas y moleculares. De él son las frases que reproduzco a continuación: "Cuando las sustancias han sido investigadas con gran minuciosidad se comprueba que su constitución es cada vez menos definida y menos cierta". "Muchas consideraciones que contienen todas un número grande o pequeño de hipótesis auxiliares, u otras incertidumbres, han sido aplicadas con la esperanza de lograr conclusiones acerca del tamaño molecular". Aunque así opinaba en 1907 (20), es preciso reconocer que modificó su escepticismo y estos extremos puntos de vista, en los últimos años de su vida. Y, es porque, precisamente, a partir de 1890, con el descubrimiento del electrón, de 1895 con el de la radiactividad, y de 1900, con la *Teoría de los cuantos*, de Planck, se abrió una nueva era a la investigación científica, que suministró nuevos y fecundos métodos teóricos y experimentales, con los que se ha podido llegar a la solución de los problemas aquí planteados, logrando, no sólo confirmar la existencia real de la molécula, sino también conocer su estructura, tamaño y medir las distancias a que están separados los átomos y los ángulos que forman entre sí las direcciones de los enlaces.

Como jalones más destacados recordemos el desarrollo de las técnicas espectrográficas, y la interpretación de la estructura del átomo por Rutherford y Bohr en 1913, sobre cuya base formularon, en 1916 Kossel (21) y Lewis (22), las primeras hipótesis sobre la naturaleza de los enlaces electrostático y covalente, respectivamente, y, sobre todo, la aparición de la Mecánica cuántica en 1925, eficaz instrumento teórico que ha permitido el actual conocimiento de la estructura del átomo, de la naturaleza de los enlaces interatómicos, de toda la mecánica y energética intra e intermolecular y de la estructura de las moléculas.

II. LA MOLECULA COMO ENTIDAD REAL

2. I.—PRUEBAS APORTADAS POR EL ESTUDIO DEL ESTADO GASEOSO.— A la par que se ha desarrollado un resumen de la evolución de las ideas más antiguas acerca de lo que es la molécula, se han expuesto los argumentos que pudiéramos llamar de tipo químico para establecer su existencia, los cuales son los mismos que en la actualidad podrían aportarse partiendo de hechos exclusivamente registrados por la Química. Otros argumentos, de valor más decisivo, se deben al trabajo en el campo propio de la Física.

Indiqué en otro lugar que las hipótesis acerca de la existencia de las moléculas habían servido de origen a la *Teoría Cinética de los gases*, que alcanza

(20) OSTWALD, *The fundamental principles of Chemistry* (ver. ing.) London, 1909.

(21) KOSSEL, *Ann, Physik*, 49, 229 (1916).

(22) LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 762 (1916).

su pleno esplendor a fines del siglo pasado, merced a los trabajos de Maxwell (23) y Boltzmann (24). En esta teoría se admite que las moléculas de un gas son entre sí independientes —lo cual sólo es rigurosamente admisible cuando el gas se puede considerar perfecto— y que se desplazan por movimientos rectilíneos entre dos choques consecutivos. Los choques sobre las paredes del recipiente que contiene al gas determinan la aparición de la presión y la independencia intermolecular es causa de su enorme expansibilidad. Las moléculas se mueven con velocidades diferentes de unas a otras, pero dentro de una gama de velocidades posibles hay una distribución estadística, analizada por Maxwell. Para comprobar esta ley, Stern (25) realizó un curioso experimento que recuerdo aquí, porque es una interesante prueba de la realidad de las moléculas, ya que si éstas no hubiesen estado presentes como individualidades aisladas, hubiese sido imposible el logro de su separación, clasificándolas de acuerdo con la velocidad de cada una. Aunque Stern operó con un gas formado por vapor de plata a muy alta temperatura y reducida presión, una modificación del método, realizada por Costa, Smyth y Compton (26), permite lograrlo igualmente con moléculas de una sustancia normalmente gaseosa. Otros fenómenos, como la efusión, difusión o conductividad calorífica de los gases, sólo son explicables, cuando se acepta que el gas está integrado por partículas aisladas y aislables, que son las moléculas.

2. 2.—DIFRACCION DE LOS RAYOS X.—Falta la prueba decisiva, esto es, la posibilidad de hacer visible una molécula, como los biólogos pueden ver las individualidades vivas o células con ayuda del microscopio. Esto se ha logrado por los métodos de difracción de rayos X, primero en cuerpos sólidos y más tarde con gases y líquidos. La forma como los rayos X visualizan una agrupación de átomos no es fácil de realizar si no se dispone de aparatos adecuados, de manejo difícil, y sobre todo, si no se saben interpretar las confusas señales logradas, para reagruparlas reconstruyendo la imagen. Por su longitud de onda, que es de tamaño de las moléculas, solamente los rayos X pueden ser difractados por agrupaciones de átomos y dar una imagen de esta agrupación, convenientemente ampliada, como la luz que ilumina el campo de un microscopio, permite formar la imagen ampliada del microobjeto observado. Pero la dificultad estriba en que en el microscopio, las lentes permiten desviar los rayos de luz difractados, reunirlos en la imagen y obtener éste de forma nítida, mientras no se conoce una óptica adecuada capaz de desviar los rayos X, y el observador ha de realizar esta reagrupación posteriormente, supliendo con su trabajo laborioso las operaciones que en el microscopio realizan las lentes automáticamente.

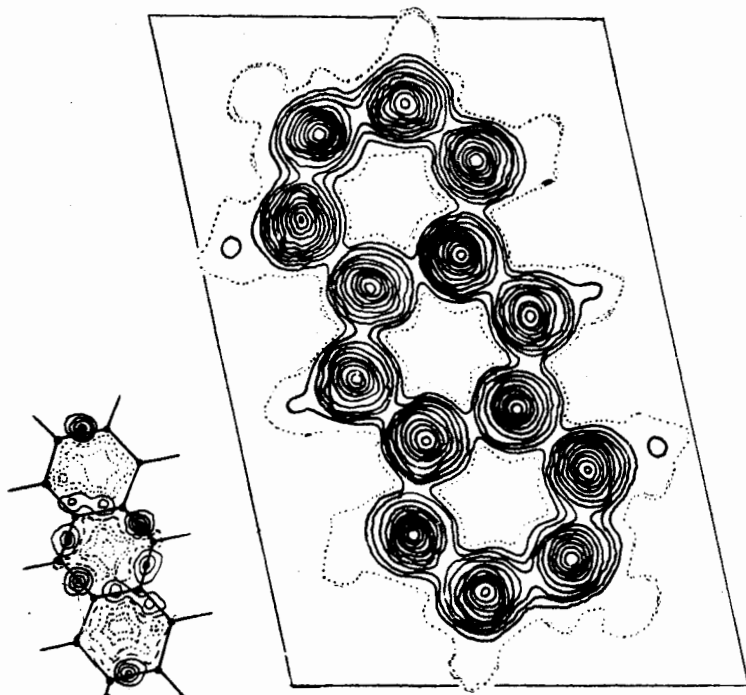
(23) MAXWELL, *Nature*, 8, 289 (1837); *Scientific Papers*, 2, 343 (1890).

(24) BOLTZMANN, *Vorlesungen über Gas Theorie*, Leipzig, 1895.

(25) STERN, *Z. Phys.*, 2, 49 (1920).

(26) COSTA, SMYTH y COMPTON, *Phys. Rev.*, 30, 349 (1927).

Más detalles de este método los daré más adelante. Sin embargo, quiero mostrar a continuación, a modo de ejemplo, la imagen lograda por Robertson (27) de la molécula de antraceno y compararla con la supuesta estructura que la química orgánica atribuye a las moléculas de esta sustancia desde hace casi un siglo. Puede verse como el esqueleto químico responde a la realidad aunque



Mapa de densidad electrónica del antraceno obtenido por Robertson (27) junto con la fórmula química del mismo.

ha de tenerse en cuenta que en la figura tomada del trabajo de Robertson, las líneas trazadas representan líneas de nivel de concentración de las partículas constituyentes de los átomos de carbono que forma la molécula de antraceno. Este método es interesante, porque suministra importantes datos acerca del tamaño y forma de las moléculas.

El microscopio electrónico, pese a su elevado poder de aumento es insuficiente para visualizar las moléculas, cuya tamaño escapa a la posibilidad de percepción de este aparato. Excepcionalmente se ha logrado ya reconocer algunas moléculas gigantes de ciertas proteínas y observar su individualidad como constituyentes del conjunto de la sustancia.

(27) ROBERTSON, *Acta Cryst.*, 3, 254 (1950).

2. 3.—DETERMINACION DEL NUMERO DE AVOGADRO.—La determinación del número de moléculas contenidas en la molécula gramo, es decir, la determinación de la constante prevista en la hipótesis de Avogadro, ha sido realizada por diferentes procedimientos, en los primeros años del siglo actual. Es notable destacar que el fundamento de todos estos métodos es muy variado y, sin embargo, los resultados logrados son concordantes, con más o menos precisión, según las posibilidades de la técnica utilizada. Y este hecho tiene capital importancia, porque evidencia la realidad de las moléculas y su auténtica participación como constituyentes de las sustancias. Voy a limitarme a reseñar los métodos utilizados y su fundamento, indicando cada vez el resultado logrado.

1.º *A partir de la disminución de concentración de partículas en suspensión con respecto a la altura.*

Este fenómeno se da precisamente en la progresiva disminución de densidad de la atmósfera a medida que se asciende, pero en estas condiciones era difícil la determinación. Se representó mediante suspensiones de partículas de algún tamaño, normalmente micelas coloidales en un fluido, técnica que utilizó Perrin en 1909 (28) y, posteriormente, otros investigadores como Nordlung (29) o Westgren (30), operando con coloides de goma, oro, etc. Las dificultades experimentales son grandes y es difícil lograr resultados de aceptable precisión. Todos coinciden en que el número de Avogadro ha de contener 24 cifras y comenzar entre 5 y 7. Esto es, ha de estar comprendido entre $5 \cdot 10^{23}$ y $7 \cdot 10^{23}$.

2.º *Mediante el desplazamiento de micelas coloidales por el movimiento Browniano.*

Es conocido este fenómeno desde 1827 y consiste en un movimiento permanente de las micelas de un coloide, que se desplazan según trayectorias irregulares, semejantes a líneas quebradas, perfectamente visibles con el ultramicroscopio. La interpretación teórica del fenómeno se debe a Einstein (31), el cual lo atribuye a que sobre las micelas chocan las moléculas del fluido, donde el coloide está disperso, y al comunicarles parte de su energía cinética, originan los desplazamientos de estas micelas, hasta que otros choques causan el cambio de dirección. De este fenómeno también hizo aplicación Perrin (32) en 1908 para evaluar el número de Avogadro, obteniendo un resultado concordante y análogo en precisión, al indicado por el método anterior.

(28) PERRIN, Comp. Rend., 147, 530 (1909); 149, 447, 549 (1909).

(29) NORDLUNG, Z. phys. Chem., 87, 40 (1914).

(30) WESTGREN, Z. phys. Chem., 89, 63 (1914).

(31) EINSTEIN, Ann. der Physik, 17, 549 (1905); 19, 371 (1906).

(32) PERRIN, Compt. Rend., 146, 967 (1908).

3.º *A partir de la determinación de la carga eléctrica del electrón.*

En 1913, Millikan (33) determinó, por un método ingenioso y muy preciso el cuanto elemental de electricidad o carga del electrón. Por comparación de esta carga con la correspondiente a un equivalente de iones, conocido con el nombre de *número de Faraday*, se puede obtener el valor de número de Avogadro, con una precisión bastante superior a la lograda con los métodos antes descritos. El valor que así se alcanza es $6,024 \cdot 10^{23}$ moléculas en la mol.

4.º *Mediante los contadores de partículas α de elementos radiactivos.*

Estos contadores —entre los que son muy conocidos los de tipo Geiger— permiten contar una a una las partículas emitidas por un radioelemento. A partir del número de partículas α emitidas en un tiempo determinado por una cantidad conocida de radio es posible una evaluación del número de Avogadro en $6,040 \cdot 10^{23}$.

5.º *Utilizando los resultados del estudio de la difracción de rayos X por los cristales.*

Como fruto de los estudios realizados por W. H. Bragg y W. L. Bragg se pueden obtener las distancias a que están separados los átomos en las redes cristalinas de los cuerpos sólidos y la forma y estructura de estas redes. Estos datos permiten conocer el volumen ocupado por una supuesta molécula, que comparado con el volumen que ocupa la molécula gramo, esto es, el cociente de la masa molecular por la densidad del cuerpo cristalino, se puede obtener el número de moléculas que existen en la mol. Los estudios se han de limitar, para ganar precisión, a redes cristalinas sencillas, de cuerpos que se pueden obtener en elevado grado de pureza. Por eso se operó preferentemente con los cristales de algunos haluros alcalinos y con cristales de cuerpos metálicos. Reseño a continuación algunos resultados que confirman la tesis que venimos sustentando (34).

Sólido	Val. n.º Av.	Sólido	Val. n.º Av.	Sólido	Val. n.º Av.
FLi	$6,064 \cdot 10^{23}$	Al	$6,017 \cdot 10^{23}$	Fe α	$6,029 \cdot 10^{23}$
CiLi	6,027 >	Ni	6,024 >	Mo	6,040 >
BrLi	6,058 >	Ag	6,029 >	W	6,032 >
ILi	6,092 >	Au	6,026 >		

La determinación más precisa, lograda con un cristal de espato de Islandia, ha sido realizada por Du Mond en 1940 (35) y por Bearden en 1951 (36).

(33) MILLIKAN, Phys. Rev., 2, 122 (1913).

(34) MOELWIN-HUGHES, Physical Chemistry, Pergamon Press, 1961, pág. 20.

(35) DU MOND, et al., Phys. Rev., 58, 457 (1940).

(36) BEARDEN, J. App. Phys., 12, 395 (1941).

A partir de estos resultados y teniendo en cuenta la unidad aceptada para la escala de masas atómicas, diferenciando las escalas física y química, se acepta en la actualidad como valor de número de Avogadro:

$$6,0231 (\pm 0,0004) \cdot 10^{23}$$

Aunque sólo se han podido fijar las cinco primeras cifras de un número que consta de veinticuatro, el haber logrado una precisión superior a una parte en 10.000, es un alarde de precisión que pocas veces se logra en las medidas físicas.

2. 4.—EL TAMAÑO DE LAS MOLECULAS.—Estamos ya en condiciones para hacer algunos comentarios acerca del tamaño real de las moléculas. Es fácil comprender que éste no puede ser constante, puesto que debe depender del tamaño, número y colocación de los átomos que forman la molécula. De todas formas, distinguiremos entre moléculas normales, que son las constituyentes de las sustancias más frecuentes y en las que interviene un reducido número de átomos, v. gr., hidrógeno y oxígeno con dos, agua con tres, amoníaco con cuatro, metano con cinco, benceno con doce, para continuar en orden creciente hasta algunas moléculas de compuestos orgánicos en las que existen del orden de 100 a 200 átomos, y las llamadas moléculas gigantes o macromoléculas —que son las proteínas y ácidos nucleínicos, fibras naturales, caucho o las resinas plásticas sintéticas— donde el número de átomos puede alcanzar varios millares.

En las primeras podemos intuir acerca de su tamaño si se tiene en cuenta que, por ejemplo, en 18 c. c. de agua líquida, que es precisamente un mol, deben existir $6,0231 \cdot 10^{23}$ moléculas. Su tamaño coincide con el de unas pocas unidades Armstrong (Å), que son 10^{-8} cm. o sea una diezmillonésima de milímetro, la cual es la unidad longitud que se utiliza de ordinario para determinar distancias interatómicas, longitudes y espesores moleculares, etc. La determinación del tamaño molecular puede hacerse a partir de ciertas propiedades de las mismas que dependen de este tamaño o directamente por los resultados que se logran por los métodos de difracción, como son la difracción de rayos X, la de electrones o la de neutrones. Voy a indicar el tamaño, mediante su longitud, de algunas moléculas sencillas: hidrógeno, 2,75 Å ; manóxido de carbono, 3,90 Å ; oxígeno, 3,64 Å ; dióxido de carbono, 4,53 Å ; etc.

2. 5.—¿QUE ES LO QUE SE ENTIENDE POR MOLECULA?—Todas las consideraciones anteriores nos han llevado a aceptar la existencia real de las moléculas y a tener una orientación previa de su tamaño y forma. Estas conclusiones parecen confirmar la idea original de Dalton. Sin embargo, debemos tener en cuenta que las moléculas como entidades aislables y dotadas de individualidad sólo se manifiestan en los cuerpos gaseosos y, aun en éstos, no son absoluta-

mente independientes porque entre ellas se ejercen acciones, conocidas con el nombre de fuerzas intermoleculares, que son de variada naturaleza e intensidad, en relación con las características propias de las moléculas. En los estados de la materia llamados genéricamente estados *condensados* —sólidos y líquidos— las moléculas ya no gozan de una diferenciación tan clara, que incluso puede llegar a desaparecer, para transformarse en un agregado continuo de átomos, que comprenda cada unidad material macroscópica de sustancia. Dicho con otras palabras, en muchos cuerpos sólidos, v. gr., un cristal de sal común, un metal cualquiera, un trozo de cuarzo o un diamante, el estudio de su estructura ha demostrado la no existencia de una diferenciación molecular definida, sino que todo el cristal podemos afirmar que es una macromolécula en la que sus átomos constituyentes se agrupan indefinidamente de un modo continuo.

Esto nos lleva a diferenciar entre las sustancias llamadas *moleculares* de las restantes. En las primeras existen auténticas moléculas diferenciadas y en las otras no. Por su comportamiento se puede conocer “a priori” cuando una sustancia es o no del tipo molecular, porque, como veremos más adelante, siendo siempre las uniones interatómicas mucho más intensas que las intermoleculares, cuando en una sustancia existe diferenciación definida molecular esta sustancia es un gas, líquido o sólido de bajo punto de fusión, blando y muy volátil, por tanto poco estable y muchas veces dotado de olor, mientras que las sustancias sin diferenciación molecular son, ordinariamente, sólidos duros, tenaces y de alto punto de fusión.

La diferenciación que acabo de indicar no es tan absoluta, como puede desprenderse de las consideraciones anteriores. En realidad he descrito dos situaciones extremas y cabe admitir tipos variados de situaciones intermedias. Existen también sólidos en los que la unión continua no es propiamente entre átomos, sino entre grupos de átomos definidos en forma y estructura, que recuerdan a las moléculas, pero unas moléculas que por conservar restos de capacidad para formar entre sí enlaces —lo que se llama *radicales*— o dotadas de carga eléctrica —*iones moleculares*— pueden unirse entre sí o por intermedio de átomos, por uniones, que en lo que a firmeza se refiere, son más uniones interatómicas que intermoleculares.

Pero ni aun en las mismas sustancias moleculares es a veces posible establecer categóricamente los límites entre dos moléculas diferentes. Por ejemplo, en el agua líquida y en el hielo, las moléculas de agua (unidades formadas por un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno) no son independientes. Están unidas unas con otras de una forma ordenada y sistemática por un tipo de enlace que se conoce con el nombre de *enlace de hidrógeno*, de forma que, aparentemente, más se asemejan a un agregado continuo de átomos que a una sustancia molecular, como en efecto lo es.

Estas situaciones son las que nos dificultan poder formular de forma gene-

ral la definición de molécula. Restrictivamente, llamaremos molécula a toda unidad material definida, formada por la agrupación de un número determinado de átomos, en número y orden determinado también, sin imponer la condición del goce de interdependencia, que es condición más bien excepcional. En esta definición quedan comprendidas no sólo las auténticas moléculas de las sustancias moleculares, sino aquellas agrupaciones de átomos, idénticas entre sí, que constituyen algunas sustancias de tipo iónico. Y podemos hacerlo porque desde el punto de vista estructural la única diferencia entre moléculas y iones moleculares es que las primeras resultan sin carga alguna y los segundos con carga eléctrica positiva o negativa, presentando ambos muchas propiedades análogas, que se rigen por las mismas leyes.

La razón de por qué los átomos al unirse engendran a veces moléculas o iones moleculares y otras no, es una mera consecuencia de la forma de actuar las fuerzas de unión, que es problema que se desarrollará en otra parte de esta lección.

2. 6.—REPERCUSION EN LA METODOLOGIA DE LA QUIMICA.—Existe, por tanto, manifiesta diferencia entre la idea intuitiva que se tiene de las moléculas, idea por cierto muy frecuente en el lenguaje familiar del químico experimental, y la realidad del problema. Porque, con independencia de la aceptación de los hechos tal como la realidad los impone, el químico práctico puede trabajar ampliamente en vastos dominios de acción prescindiendo totalmente de que las cosas sean o no de una u otra forma, logrando resultados satisfactorios en su trabajo y en la interpretación inicial de los mismos. No es de extrañar, por tanto, el escepticismo de que antes hablaba que manifestó Ostwald y que han manifestado y, aún manifiestan, muchos cultivadores del campo experimental de la Química, pese a que en el momento presente el conocimiento de la estructura molecular, logrado por muy variados métodos, haya reducido a número mínimo el grupo de escépticos indicado.

Y todo ello, porque para el químico de laboratorio, que trata de obtener y purificar determinadas sustancias, conocer su composición y determinar su fórmula empírica, para el químico técnico que ha de diseñar una instalación industrial, que realice determinadas operaciones básicas o haya de buscar un camino rentable de transformación realizable técnicamente, y, para el químico analista que ha de concentrar su atención en unos fenómenos concretos con los cuales desentraña y valora sus problemas, todo su trabajo puede realizarse en amplia escala y con procedimientos refinados y precisos, sin tener en cuenta que opera con unidades moleculares, ya que los hechos se evidencian con las cantidades ponderables utilizadas con todo rigor. Solamente el químico que busca con su trabajo un conocimiento íntimo de las sustancias con que opera u obtiene de nuevo y trata de esclarecer su estructura, investigar determinadas propiedades

en relación con esa estructura, o conocer el mecanismo de una reacción química, necesita aceptar la realidad del problema molecular, cuyo complejo conocimiento le ha de llevar a una preparación previa que cada día va penetrando más en el campo de la especialización, hasta requerir muchas veces la aportación de trabajo en equipo.

Pese a todo, la concepción de la Química actual se ha empapado bastante de este sentido estructural, es decir, no sólo acepta las moléculas, sino que las acepta como entidades formales con estructura determinada, sujetas a reglas y leyes que paso a paso va esclareciendo y tratando de establecer un nexo entre las propiedades observables con la experimentación y la estructura de las sustancias y de sus moléculas, a la cual atribuye la causa de las propiedades observadas. La Química actual va perdiendo mucho de lo que casi exclusivamente era hace unos sesenta años, esto es, una Ciencia más bien descriptiva que acumulaba hechos, reseñaba datos, clasificaba por el principio de analogía y trataba de buscar para estos hechos explicaciones, casi siempre, de tipo simplista. Tanto lo que hoy se denomina *Química General*, como las dos ramas fundamentales, tradicionalmente llamadas *Químicas Inorgánica y Orgánica*, están cada día más orientadas hacia ese sentido estructural. Y nótese que la nueva orientación metodológica es propiamente en el campo teórico. Porque en el experimental sigue conservando las mismas técnicas de trabajo de su época tradicional, mejoradas por adelantos técnicos modernos, pero no modificadas sustancialmente. Hago destacar esta observación, porque aunque en los laboratorios modernos de Química existen muchos aparatos que simplifican operaciones, con técnicas automatizadas, son aparatos que proceden del trabajo y estudio de los físicos, que más tarde aceptó el químico por su extraordinaria utilidad.

Finalmente, deseo introducir en este lugar un comentario, que si bien me aparta un poco de la trayectoria de esta lección, no deja de ser importante para la situación actual de la enseñanza de la Química en nuestras Universidades y de su futuro inmediato. En nuestro país la nueva concepción va entrando con bastante lentitud y todavía se conservan arraigos que la situación presente aconseja sustituir. Repercute esta situación, no en el desarrollo de las distintas materias que componen los estudios de la Química, donde concretamente muchos profesores que las enseñan ya han introducido los métodos nuevos, sino en la concepción global de las enseñanzas, sujeta a la rigidez de una reglamentación oficial. Aunque no sea nada más que a título de ejemplo, muestro lo que está ocurriendo con la disciplina que se denomina *Química General*, que por pertenecer a un curso sujeto a una reglamentación especial, tiene un cuestionario oficialmente aprobado, al que se han de ceñir las enseñanzas de la disciplina. Entre la *Química General* que se manifiesta a través de ese cuestionario, muy acertado hace cuarenta años pero no ahora, y lo que en realidad se entiende por *Química General*, existe profunda diferencia. Para ilustrar mis palabras incluyo

en nota adicional al texto (37) unos cuantos títulos, tomados al azar, de Químicas Generales modernas, utilizadas para la enseñanza de esta disciplina en muchas Universidades y se podrá advertir la diferencia a que aludo, con sólo comparar la concepción y ordenación de estos libros, con el cuestionario de nuestra Química General.

III. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

3. 1.—CONCEPTO DE ESTRUCTURA MOLECULAR.—En esta segunda parte de la lección vamos a ocuparnos de los métodos que permiten conocer la estructura de las moléculas. Por estructura molecular se entiende el conocimiento de las posiciones que ocupan los átomos, o mejor dicho, los núcleos de los átomos en el edificio molecular. El análisis químico, auxiliado de los métodos para determinar el peso molecular, puede dar exacta información de cuál es la composición de un determinado compuesto y establecer su fórmula química. La comparación de algunas propiedades de la sustancia puede indicar cuál ha de ser la composición de sus moléculas o sus iones moleculares. Para la resolución completa del problema falta la determinación de la estructura molecular.

Esta se alcanza por diferentes métodos, que ordinariamente consisten en el conocimiento de ciertas magnitudes moleculares, alcanzables por procedimientos de medida físicos. La coordinación de todos los resultados así logrados debe conducir al conocimiento de la estructura. Debe advertirse que, aunque en casos especiales cada uno de estos métodos ha permitido justificar plenamente algunas estructuras sencillas, lo ordinario es que cada método sea incompleto y sólo suministre información de una parte del problema, siendo necesario hacer uso

(37) BROOKS, Basic Facts of General Chemistry, Saunders Co 1956; HOLMES, General Chemistry, McMillan, 1949; HUTCHINSON, Chemistry, Saunders Co. 1959 (versión española Ed. Reverté, Barcelona, 1960); LANBERGAYER, General Chemistry, Holt, Rinehart & Winston, 1957; LEE y van ORDER, General Chemistry, Saunders Co. 1960; LUDER, VERNON y ZUFFANTI, General Chemistry, Saunders Co. 1959; MARKHAM y SHERMAN, General Chemistry, H. Mefflin, 1954; NEBERGALL y SCHMIDT, General Chemistry, Heath & Co., 1959; PAULING, General Chemistry, Freeman, 1953 (versión española, Aguilar, Madrid, 1957); QUAGLIANO, Chemistry, Prentice Hall, 1958; ROCHOW y WILSON, General Chemistry, Wiley, 1954; SISLER, VANDER y DAVIDSON, General Chemistry, McMillan, 1954; STEINER y CAMPBELL, General Chemistry, McMillan, 1955; TIMM, General Chemistry, Mc Graw-Hill, 1956; WHITTAKER, General Chemistry, Chemical Pb. Co. 1959; YOUNG, Elements of General Chemistry, Prentice Hall, 1958; cito también la conocida obra de BABOR, Basic College Chemistry, Crowell Co. 1953 (versión española, Marín, Barcelona, 1957). Es notable la versión española de este libro, realizada por el profesor Ibarz, que ha tenido que añadir una amplia parte de tipo descriptivo, para adaptarla a las necesidades de la enseñanza de la Química General en España.

de varios de estos métodos, que convergentemente en su actuación y complementando sus informaciones, vayan encajando las diferentes piezas, como encajan las piezas de un "puzzle", y conduzcan al fin al resultado buscado. Si se tiene en cuenta que cada uno de estos métodos requiere técnicas experimentales e interpretativas nada fáciles, que son fruto de un trabajo largo de preparación especializada, debe comprenderse que el estudio de una estructura molecular es siempre un trabajo laborioso, que requiere una aportación en equipo o la realización de una serie de trabajos parciales, que van completando los resultados precedentes. Por este motivo, pese a la fecundidad de la labor realizada, no son muchas las moléculas que en la actualidad se conocen de forma completa y se trata, casi siempre, de moléculas sencillas con un número más bien reducido de átomos. La limitación de los métodos de trabajo es causa de que muchas estructuras no se hayan podido determinar todavía, ya que, por su complejidad, escapan de las posibilidades de los métodos disponibles. (38).

3. 2.—MAGNITUDES MOLECULARES QUE PUEDEN SER MEDIDAS.—Son estas:

1.º *Distancias interatómicas y ángulos entre los enlaces*, los cuales se logran o bien fijando las posiciones de los núcleos —*métodos de difracción*—, o evaluando algunas propiedades que son función de estas distancias geométricas, como por ejemplo, momentos de inercia. El valor que se asigne a una distancia interatómica o a un ángulo de enlace, sobre todo en medidas de alta precisión, debe corresponder a la llamada distancia de equilibrio, porque como permanentemente los átomos y moléculas están en movimiento vibratorio, estas distancias se alargan y acortan ininterrumpidamente, oscilando alrededor de la posición de equilibrio. Dificulta la realización de estas medidas el hecho de que las vibraciones son invariablemente *anarmónicas*, esto es, asimétricas respecto al equilibrio.

2.º *Frecuencias de vibración de los enlaces*.—La frecuencia de vibración con que se acercan y alejan dos átomos a lo largo de la dirección de un enlace se puede determinar por métodos espectrográficos, normalmente, con la conocida espectrografía de infrarrojo. Complemento de estas determinaciones es el conocimiento de la *constante de fuerza* de restitución de los átomos que vibran o relación entre la fuerza y el desplazamiento realizado.

3.º *Energía de disociación de los enlaces*, las cuales representan el trabajo necesario para romper un enlace y separar a los átomos unidos o la energía que se libera cuando dos átomos se unen para formar un enlace. Se pueden medir a partir de los calores de formación de las sustancias —*método termoquímico*—

(38) Un interesante estudio compendiado de estos problemas puede verse en la obra de BRAND y SPEAKMAN, *Molecular Structure*, Edward Arnold Pub, London, 1960.

o a partir de la energía radiante necesaria para separar dos átomos —*métodos espectrográficos*. (39).

4.º *Momentos dipolares de los enlaces*.—Todo enlace químico entre dos átomos diferentes tiene un momento dipolar eléctrico o producto de la diferencia entre las cargas eléctricas que intervienen en su formación por la distancia a que están separados los centros eléctricos positivo y negativo. La determinación de estos dipolos se logra, de ordinario, a partir de las propiedades dieléctricas de las sustancias.

Las propiedades hasta aquí enumeradas, más bien propiedades de los enlaces, son características de cada uno y no se modifican mucho por la situación de estos enlaces en moléculas pertenecientes a diferentes sustancias. Tanto la caracterización parcial de los mismos, entre las propiedades de la molécula en estudio, como su contribución a la aparición de una determinada propiedad, justifican la presencia de ese enlace, lo cual es buena información para el conocimiento de qué átomos están directamente unidos al estudiar la estructura molecular. A veces estas propiedades se modifican más intensamente por razón de interacciones inter o intramoleculares o son enmascaradas por otras de la misma naturaleza, que se deben no a los enlaces como piezas aislables, sino a todo el conjunto molecular —v. gr. las llamadas vibraciones de esqueleto—. Estas anomalías han sido causa de errores en la justificación de muchas estructuras, pero los fracasos reconocidos han servido de experiencia, para esclarecer otras situaciones análogas, que surgieron en trabajos posteriores.

5.º *Simetría de la molécula*.—La ordenación de los átomos determina que la molécula adquiera una forma geométrica característica con mayor o menor número de elementos de simetría —centro, ejes de giro, planos de reflexión, etcétera—. La forma de las moléculas es variada, aunque las más frecuentes son las alargadas, lineales o en línea quebrada, las angulares o piramidales, o en forma más regular como triángulos, cuadrados, tetraedros, octaedros, dodecaedros, bipirámides, etc. La mayor o menor simetría de una molécula influye notoriamente en sus propiedades, como modos de vibración, valor de su momento de inercia, momento dipolar, etc. Esta relación es de suma utilidad, ya que de los valores experimentales logrados para la molécula global se deducen consecuencias respecto a su forma geométrica, dato importante al tratar de investigar su estructura. Para el estudio de la simetría molecular y sus aplicaciones hay que auxiliarse del instrumento llamado Teoría de Grupos. (40).

6.º *Susceptibilidad y momento magnético*.—Muchos átomos poseen momentos magnéticos que pueden contribuir a la aparición de un momento mag-

(39) Véase la interesante monografía de COTTRELL, *The strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, 1958.

(40) Véase el reciente tratado de LYUBARSKU, *The application of Group Theory in Physics*, Pergamon Press, 1960.

nético molecular. Cuando al completarse la molécula restan electrones descompensados —spines libres— la sustancia se comporta como paramagnética y si la compensación es total como diamagnética. La determinación del momento magnético molecular aporta información acerca del carácter saturado o insaturado de la misma y ha sido muy fecundo en el estudio de la estructura de los complejos inorgánicos de coordinación. También ciertos núcleos atómicos poseen momentos magnéticos lo que es de utilidad mediante la técnica conocida con el nombre de *resonancia magnética nuclear*.

7.º *Niveles energéticos electrónicos*.—Los electrones que existen en las moléculas, aportados por los átomos que la integran, pueden activarse a estados energéticos superiores por absorción de energía radiante de la región ultravioleta, originando los espectros de bandas. De la interpretación de estos espectros, siempre difícil, se puede lograr información sobre la forma de activarse la molécula e incluso conocer su energía de disociación.

Es ahora cuando podemos establecer una clasificación de los métodos experimentales para la determinación de la estructura molecular, que siguiendo a Wheatley (41) es la siguiente:

- A) *Interpretación de las propiedades químicas de la sustancia.*
(Método estereoquímico clásico)
- B) *Métodos eléctricos y magnéticos:*
 - 1. Momentos dipolares
 - 2. Efecto Kerr
 - 3. Diamagnetismo y paramagnetismo moleculares
 - 4. Resonancia magnética nuclear
- C) *Métodos espectrográficos*
 - 1. Espectrografía de pura rotación y microondas
 - 2. Espectrografía de infrarrojo
 - 3. Espectrografía Raman
 - 4. Espectrografía de visible y ultravioleta
- D) *Métodos de difracción*
 - 1. Difracción de electrones
 - 2. Difracción de rayos X
 - 3. Difracción de neutrones

El estudio de la estructura molecular no puede ser completo si a los resultados experimentales no se agrega un estudio de tipo teórico que permita la justificación de las leyes por las cuales se rigen las propiedades moleculares y

(41) WHEATLEY, The Determination of Molecular Structure, Oxford at Clarendon Press, 1960.

la formación de los diferentes tipos de estructuras que un estudio sistemático nos hace advertir inmediatamente. La clave de todas estas leyes se encuentra en la teoría del enlace químico y en los diversos métodos que han permitido desarrollarla hasta su fase actual, todavía incompleta, pero ya profundamente avanzada. La importancia de estos estudios teóricos descansa en que una vez lograda con ellos la justificación de los ejemplos bien conocidos por vía experimental y, por tanto, legitimados con la concordancia entre teoría y experiencia, pueden servir para suplir los huecos que la experimentación no logra alcanzar. Desgraciadamente, la teoría es siempre profundamente compleja y en los casos de cierta dificultad, sólo se logra una precisión que no rebasa el dominio de la descripción puramente cualitativa.

El instrumento que ha permitido la realización de todos estos estudios y la interpretación de los resultados que suministran las técnicas experimentales es la *Mecánica Cuántica*, con la cual se han podido coordinar todos los métodos de trabajo. El hecho de que la *Mecánica Cuántica* no hiciese su aparición como disciplina perfectamente coordinada hasta 1925, es la causa de que el desarrollo de los trabajos teóricos sobre enlaces químicos y estructura molecular no se iniciara hasta 1928 y hayan alcanzado su máximo desarrollo en el transcurso del último cuarto de siglo. La aplicación más concreta de la *Mecánica Cuántica* al campo de la Química ha dado origen a una nueva especialidad que algunos autores denominan *Química Cuántica*. (42).

Aunque las técnicas reseñadas en esta sección, que se van a considerar con algún detalle en las siguientes, constituyen en la actualidad los métodos que casi exclusivamente se utilizan para el estudio de la estructura de las moléculas, no quiero dejar de mencionar algún otro, que si bien logrando resultados de mucha menor precisión, facilitó buena información sobre algunas magnitudes moleculares, con técnicas mucho más sencillas y fundándose en fenómenos diferentes de los indicados. Importancia relevante tuvo entre los años 1917 a 1927 el estudio de la adsorción sobre la superficie de un líquido polar —ordinariamente agua— de algunas sustancias insolubles en este disolvente, que podían ser extendidas sobre superficies formando películas de espesor unimolecular —*monocapas*—. Esta técnica, iniciada por Langmuir (43) en 1917, fue desarrollada plenamente merced a los trabajos de Adam y colaboradores y Rideal y su escuela (44), que permite, por conocimiento del espesor de la monocapa y su

(42) Con este título han aparecido los tratados siguientes: EYRING, WALTER y KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1944; PITZER, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1953; KAUZMANN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957, DAUDEL, LEF7BVRE y MOSER, *Quantum Chemistry*, Interecienc. Pub. 1959.

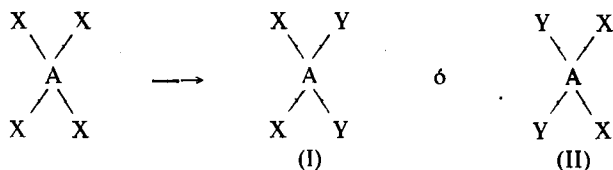
(43) LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917).

(44) Amplia información puede encontrarse en las monografías de: ADAM, *The Physical and Chemistry of Surfaces*, Oxford Univ. Press, 1941, cap. II;

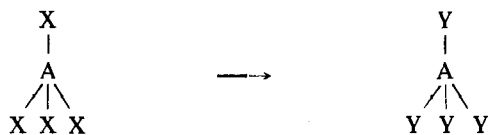
extensión, lograr una medida de la longitud de la molécula y de su área efectiva o espacio que ha de ocupar para que las interacciones de atracción-repulsión con las moléculas vecinas corresponda a la separación de equilibrio. Aplicada al estudio de los ácidos grasos y otras sustancias orgánicas con una parte polar y otra de polaridad prácticamente nula, se obtuvieron resultados que los métodos roentgenográficos han confirmado plenamente.

3. 3.—METODO ESTEREOQUIMICO CLASICO.—El comportamiento químico de las sustancias puede orientar acerca de la estructura de sus moléculas, si bien sólo de forma cualitativa y como una descripción, de ordinario, provisional. Admitido por los químicos la forma espacial de las moléculas, se acepta que dentro de las posibles configuraciones geométricas, habrán de adoptar aquéllas que mayor regularidad y simetría pueden presentar. Al determinar la forma de las moléculas, el químico tiene ya un conocimiento previo del número de átomos que la forman y su cometido es ordenarlos dentro de la geometría posible (45). Para mejor comprensión vamos a referirnos a un ejemplo concreto.

Sea éste todo el grupo de compuestos moleculares o iónicos que obedecen a la fórmula general AX_4 — p. ej. metano CH_4 , ion sulfato SO_4^{2-} o fosfato PO_4^{3-} , ión amonio NH_4^+ , ión tetracloroplatínico $PtCl_4^{2-}$, níquel tetracarbonilo $Ni(CO)_4$, etc. Las figuras geométricas más regulares que permiten situar cuatro puntos homólogos alrededor de uno central, son el cuadrado plano y el tetraedro. Para decidir cuál de estas dos formas pueden adoptar los grupos moleculares indicados, el método químico estudia el número de isómeros que pueden resultar al obtener otros compuestos derivados de éstos, en cuyas moléculas se hayan sustituido uno, dos o más átomos o grupos X por otro Y. Concretamente, en los derivados disustituídos del tipo AX_2Y_2 , si la molécula fuese un cuadrado plano, podían obtenerse dos isómeros



mientras que si es un tetraedro sólo puede resultar uno



y en la de : RIDEAL, An Introduction to Surface Chemistry, Cambridge Univ. Press, 1930, cap. III.

(45) Véase el libro de WELLS, the third Dimension in Chemistry, Oxford Clarendon Press. 1956.

Los dos compuestos de forma molecular cuadrada (I) y (II) se denominan isómeros *cis* (I) y *trans* (II). Derivados diclorados del metano CH_2Cl_2 sólo se conoce uno, lo cual indica que la molécula de metano es tetraédrica, mientras se conocen dos derivados o isómeros *cis* y *trans* del $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, lo que confirma la forma de cuadrado del ión PtCl_4^- .

Consideraciones análogas confirmaron la forma exagonal plana de las moléculas de benceno o la forma octaédrica de muchos complejos inorgánicos de índice de coordinación seis, v. gr., el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ó el $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Sin embargo, este método está sujeto a muchas limitaciones, unas derivadas de la imposibilidad de realizar la síntesis química de los derivados convenientes y otras de que puedan surgir circunstancias inesperadas que invaliden totalmente el razonamiento.

3. 4. —LA POLARIZACION ELECTRICA DE LAS MOLECULAS Y SU ESTRUCTURA.—Las propiedades dieléctricas de las sustancias no conductoras se deben a la polarización de sus moléculas, por la acción del campo eléctrico a cuya acción se somete el dieléctrico. Esta polarización puede originarse de dos formas distintas:

1.º Por un *desplazamiento* de las cargas positivas y negativas —núcleos atómicos y electrones— de los átomos que integran la molécula y variación de la situación de los centros eléctricos positivos y negativo, que origina la aparición de un momento dipolar inducido. La cuantía del dipolo depende de la intensidad del campo eléctrico polarizante y de la capacidad de polarización por desplazamiento de las cargas o *polarizabilidad*, que es una propiedad genuina de cada molécula. Esta polarización puede ser *electrónica*, si sólo son los electrones los que se desplazan o *atómica*, si a más de los electrones lo hacen también los núcleos atómicos.

2.º Por una *orientación* de los dipolos permanentes de las moléculas, existentes en estas moléculas, a causa de una no uniforme distribución de las cargas eléctricas positivas y negativas. Las moléculas con dipolos se encuentran normalmente en desorden caótico, si la sustancia es un fluido, y el campo polarizante las orienta haciendo que sumen conjuntamente todas sus acciones.

La polarización por desplazamiento fue estudiada por Mossotti (1850) y Clausius (1879) y completada por Lorentz - Lorenz. La polarización por orientación fue estudiada por Debye, cuyos trabajos sistematizados aparecen en unas interesantes monografías (46).

El objeto de esta técnica es el conocimiento del momento dipolar de las moléculas, magnitud directamente relacionada con los momentos dipolares de

(46) DEYBE, Polar Molecules, Chemical Catalog. Co. 1929; The Dipole Moment and Chemical Structure (versión inglesa), Blackie & Sons Ld. London, 1931.

los enlaces, la cual resulta por aditividad vectorial de estos últimos, de acuerdo con la orientación de estos enlaces y, por tanto, de la estructura molecular. Para determinar momentos dipolares existen diferentes métodos, entre los que destaco:

1.º A partir de la variación de la polarización molar con la temperatura en vapores o en soluciones, porque sólo esta variación se presenta, cuando existe polarización por orientación. Normalmente existe una relación lineal entre la polarización y el inverso de la temperatura absoluta y la pendiente de la recta es proporcional al cuadrado del momento dipolar. Este método se funda directamente en la teoría desarrollada por Debye.

2.º Por diferencia entre la polarización obtenida por medidas de la constante dieléctrica con ondas de radiofrecuencia y el índice de refracción en la zona de la luz visible. (47).

3.º Por la desviación de una haz molecular en un campo eléctrico no homogéneo (48). Este método se aplica a gases o a sustancias muy volátiles.

4.º A partir de los espectros de microondas. Este método es, sin duda, el más preciso de todos, el cual permite conocer también momentos dipolares en moléculas activadas (49).

En la actualidad se conocen los momentos dipolares de muchas sustancias y con frecuencia se han derivado de los mismos interesantes conclusiones acerca de la estructura de sus moléculas. La comprobación es, invariablemente, poder calcular el momento dipolar de la molécula por adición vectorial de los dipolos correspondientes a los enlaces entre los átomos que la constituyen. Ejemplos interesantes, entre muchos, de la aplicación de este método aparecen reseñados, en la monografía de Smyth (50). Sin embargo, la regla de aditividad está sujeta a importantes limitaciones. En primer lugar, y como consecuencia de la elevada simetría de la molécula de metano y de los hidrocarburos parafínicos, cuyos momentos dipolares son nulos, no se conoce el valor del dipolo elemental del enlace C-H, al que se han asignado por vía teórica o inductiva, muy variados valores (51). En segundo lugar, por las razones que indica Lumbroso (52), no se puede admitir rigurosamente la constancia de los valores de los dipolos elementales, porque a consecuencia de las interacciones intramoleculares, estos dipolos varían considerablemente de unas moléculas a otras. Es sumamente sugestivo

(47) ROGERS, PMETT y SPIERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5280 (1955).

(48) FRASER, *Molecular Rays*, Mc Millan, 1931.

(49) GORDY, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 668 (1948).

(50) SMYTH (C. P.), *Dielectric Constant and Molecular Structure*, Chemical Catalog. 1931; *Dielectric Behavior and Structure*, Mc Graw-Hill, 1955.

(51) COULSON, *Victor Henry Memorial Volume*, Liege, 1948, págs. 10 y 29.

(52) LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim. Franc.*, 643 (1955).

el ejemplo que muestra Smith (53) para el momento dipolar del enlace C-Cl en el cloruro de metilo CH_3Cl , diclorometano CH_2Cl_2 , cloroformo CHCl_3 y clorobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

A partir de esta dependencia se ha intentado explicar los llamados *efectos inductivo y mesómero* de interacción intramolecular, advertidos por los químicos orgánicos y estudiados sistemáticamente por Ingold (54). El estudio, más completo, referente al efecto inductivo, iniciado por Smith, Ree, Magee y Eyring (55), nos ha permitido recientemente (56) explicar las reglas de intensidad creciente de acción inductiva, propuestas por Ingold. Respecto al efecto mesómero existen varios intentos de tipo teórico, todavía insatisfactorios, puesto que sólo se ha logrado una descripción semicuantitativa, bastante aproximada.

3. 5.—EL EFECTO KERR.—Relacionado con la polarización eléctrica de las moléculas está este fenómeno que lleva el nombre de su descubridor. Cuando una molécula es anisótropa y presenta diferente polarizabilidad en las direcciones de sus ejes principales, ha de tener en estas direcciones diferente índice de refracción para la luz y dar origen a un fenómeno análogo al de la doble refracción, que se observa en muchos cuerpos cristalinos. En éstos el fenómeno es perfectamente perceptible, porque sus moléculas o grupos moleculares están rígidamente ordenados en la red del cristal, pero no puede manifestarse en un líquido o en un gas por la desordenación de sus moléculas por agitación térmica. Pero si estos fluidos se someten a la acción de campos eléctricos de adecuada intensidad, las moléculas pueden parcialmente ordenarse y entonces resulta ya perceptible la doble refracción. Este fenómeno es el denominado *efecto Kerr*.

Este efecto permite la medida de las polarizabilidades longitudinal y transversal de las moléculas y de los enlaces aislados y comprobar la aditividad de estas polarizabilidades, de forma que por comparación del efecto Kerr posible para una determinada estructura y el observable experimentalmente, se puede comprobar la supuesta estructura molecular. El equilibrio entre las formas de sillón y baño de 1 : 4 ciclohexanodiona, ocupando los grupos $\text{C}=\text{O}$ las posiciones extremas en la primera forma y las ecuatoriales en la segunda, ha sido compro-

(53) SMITH (J. W.), *Electric dipole moments*, Butterworths, 1955, página 170.

(54) INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell & Sons, 1953, cap. II.

(55) SMITH, REE, MAGEE y EYRING, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2263 (1951).

(56) SENENT, MELCHES y ESSEBAS, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* 56B, 135 (1960).

bado por aplicación del efecto Kerr. De este método se ocupa preferentemente el profesor Le Fevre, de Sidney, que ha logrado importantes aportaciones (57).

3. 6.—DIAMAGNETISMO Y PARAMAGNETISMO MOLECULAR.—Cuando una sustancia cualquiera es sometida a la acción de un campo magnético puede provocar una concentración de las líneas de fuerza a través de la misma o, por el contrario, repeler estas líneas de fuerza que sean menos frecuentes que en el espacio vacío entre los polos del imán. Las primeras sustancias se llaman *paramagnéticas* y deben esta propiedad a que sus moléculas poseen un momento dipolar magnético permanente que se orienta de forma que estos dipolos queden paralelos a la dirección del campo. Las segundas, llamadas *diamagnéticas*, carecen de dipolo magnético permanente. Las primeras presentan *permeabilidad* magnética superior a la unidad y *susceptibilidad positiva*, mientras las segundas tienen estas propiedades, respectivamente, menores de la unidad y negativas.

La forma de medir la susceptibilidad magnética es por comparación del ángulo de torsión que experimenta una muestra de sustancia, suspendida de un hilo elástico, sometida a la acción de un campo magnético intenso, al pretender alejarse del mismo (sustancia *diamagnética*) o aproximarse sustancia *paramagnética*), frente a la otra sustancia de susceptibilidad conocida. Las medidas se hacen con diferentes tipos de balanzas de torsión, que son variantes del modelo primero propuesto por Guy.

En las sustancias diamagnéticas, la susceptibilidad molar —referida al volumen que ocupa la molécula gramo— es independiente de la temperatura, depende del tamaño de la molécula y resulta aditiva respecto a las susceptibilidades atómicas, corregidas en incrementos adecuados, según que entre los átomos existan enlaces sencillos o múltiples o formen parte de cadenas o ciclos. Las constantes de aditividad se conocen con el nombre de constantes de Pascal (58). La presencia de electrones inlocalizados en las moléculas aromáticas puede ser caracterizado por la existencia de un componente axial de susceptibilidad en dirección normal al plano de los anillos bencénicos, muy superior a los otros componentes situados en el plano molecular (59).

La susceptibilidad magnética molar positiva de las sustancias paramagnéticas es inversamente proporcional a la temperatura absoluta (Leyes de Curie y Curie-Weiss) y la pendiente proporcional al cuadrado del momento magnético permanente, el cual depende del número total de spin de la molécula o número

(57) Un interesante resumen de los trabajos realizados sobre efecto Kerr y sus diferentes aplicaciones aparece en LE FEVRE y LE FEVRE, Rev. of Pure and Appl. Chem. (Australia) 5, 261 (1955).

(58) BHATNAGAR y MATHUR, Physical Principles and Applications of Magnetochemistry, Mc Millan, 1935, pág. 67.

(59) KRISHNAN, GUHA y BANARJEE, Phil. Trans. Roy. Soc., A, 231, 235 (1933).

de electrones no compensados. Por eso, sólo se comportan como paramagnéticas sustancias que participan de cierto carácter de radical libre, como óxido nítrico, bióxido de nitrógeno, bióxido de cloro, etc., o el oxígeno y vapor de azufre, en los cuales se puede demostrar, con la Teoría de orbitales moleculares, que tienen precisamente dos spines electrónicos no compensados.

El estudio de las propiedades magnéticas de las sustancias tuvo relevante importancia hace veinticinco años y fue muy útil para conocer la estructura de muchos complejos inorgánicos de coordinación, esclareciendo la naturaleza de las valencias coordinadas, supuestas por Werner, y el mecanismo de estos enlaces, que resultan ser los mismos que los de las moléculas más sencillas (60). Todos estos estudios constituyen una especialidad, conocida con el nombre de Magnetoquímica, que es el título que suelen llevar las monografías que reseñan estos métodos y resultados con ellos logrados (61). En la actualidad, el método magnetoquímico ha caído un poco en desuso, debido, sin duda, a haber alcanzado los límites de sus posibilidades y haber aparecido otros más amplios y precisos.

3. 7.—RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.—Este método es muy reciente y muy difundido en la actualidad. Fue iniciado en 1946 por las experiencias de Purcell, Torrey y Pound (62) en Harvard y, simultáneamente, por Bloch Hansen y Packard en la Universidad de Stanford (63). Su fundamento es el siguiente: Los núcleos atómicos poseen un spin o momento de giro, resultado de la combinación de los spines de sus partículas constituyentes —protones y neutrones—, determinado por el número de spin correspondiente. Este spin toma valores fraccionarios diferentes de cero en los núcleos con un número impar de partículas, pero el valor es entero cuando el número de partículas es par e, incluso llega a ser cero cuando el número de protones y neutrones es par, lo que ocurre con el ^{12}C ó el ^{16}O . En muchos núcleos, v. gr., ^1H , ^{19}F ó ^{31}P , la distribución de las cargas en el núcleo es esférica, pero en otros, como ^2H ó ^{14}N , esta distribución no lo es, sino que aparece alargada en la dirección del eje de giro o aplanada respecto del mismo giro, presentándose lo que se denomina *cuadrípolo eléctrico nuclear*. Al momento de giro o spin existe asociado un momento magnético nuclear, que puede orientarse cuando estos núcleos son sometidos a la acción de un campo magnético. Las direcciones que pueden adoptar en su orientación son función del número cuántico de spin y de la

(60) LEWIS y WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Pb. 1960, cap. 6.º, escrito por Figgis y Lewis, "The Magnetochemistry of Complex Compounds".

(61) La monografía más reciente y de gran interés es la de SELWOOD, *Magnetochemistry*, Interscience Pb. 1956.

(62) PURCELL, TORREY y POUND, *Phys. Rev.*, 69, 37 (1946).

(63) BLOCH, HANSEN y PACKARD, *Phys. Rev.*, 69, 127 (1946).

intensidad del campo magnético utilizado. El núcleo del átomo de hidrógeno o protón, con spin $1/2$, puede adoptar dos direcciones, que representan los estados con diferente contenido energético y el tránsito de uno a otro requiere una cantidad de energía, que se puede aportar en forma de energía radiante de frecuencia determinada por la ley de Planck. Precisamente, las radiaciones necesarias para estos tránsitos corresponden a las frecuencias de las ondas de radio de más corta longitud de onda. Se deduce de estas consideraciones que para cada núcleo es necesaria una determinada frecuencia, que depende además de la intensidad del campo magnético orientante.

Esta propiedad de los núcleos atómicos subsiste cuando forman parte de los átomos que integran una molécula, de forma que es un adecuado procedimiento para su caracterización. Para lograrlo se hace uso del espectrógrafo de resonancia magnética nuclear, que es un ingenioso aparato que consta de un electroimán potente con el que se pueden producir campos de unos 10.000 gaus de intensidad, el cual lleva acoplado otro más pequeño que permite realizar variaciones de fracción de gaus en la intensidad total del campo, alrededor del valor fijo elegido. Un generador de radiofrecuencias, ajustado para una frecuencia determinada, emite la radiación adecuada, que incide sobre la muestra de sustancia, colocada en el centro del campo magnético, mediante un circuito en espiral, cuyo eje es perpendicular a la dirección del campo. En una tercera dirección, perpendicular a las dos primeras y rodeando a la muestra, se sitúa otro bobinado que actúa de receptor y que adquiere una determinada fuerza electromotriz, cuando parte de la energía radiante es absorbida por resonancia de núcleos atómicos. Como detector se utiliza un oscilógrafo de rayos catódicos, cuyo "spot" horizontal se desplaza con la variación del campo magnético y cuyo "spot" vertical está conectado a la bobina receptora, produciendo una traza vertical al ocurrir el fenómeno de resonancia.

Aunque debiera esperarse que para cada clase de núcleos en particular, una vez fijada la intensidad del campo, la resonancia ocurriera siempre a una frecuencia determinada, el efecto pantalleante de los electrones que rodean al núcleo provocan una ligera variación en el valor de la intensidad del campo que se ha de aplicar, para lograr la resonancia en la frecuencia elegida. Esta variación es distinta de unas moléculas a otras por la influencia de los electrones situados en los enlaces químicos y por la de los átomos vecinos. Por eso, ha podido comprobarse que la frecuencia de resonancia del hidrógeno requiere campos diferentes, según el átomo de hidrógeno forme parte de un grupo CH_3 , CH_2 , CH , CH etilénico, CH aromático, NH , NH_2 , OH , etc., y en esta diferencia se fundamenta la aplicación del método para el estudio de la estructura molecular. La cuantía de estas variaciones se evalúa con los llamados *desplazamientos químicos*, que son la diferencia entre la intensidad del campo para el átomo considerado y para el mismo átomo formando parte de una sustancia de referencia, que

para el hidrógeno se considera el agua. El estudio de los desplazamientos químicos se ha realizado cuidadosamente, por ser de capital importancia, y se dispone de valores ya conocidos útiles para el trabajo sistemático (64).

Las posibilidades de este método son amplias. Permite además de la aportación que se acaba de indicar, acusar fenómenos de interacción intramolecular y, trabajando con elevado poder resolutivo, obtener la estructura fina de resonancia (65), que informa de las orientaciones intramoleculares de los spines nucleares de los átomos del mismo tipo situados en puntos distintos de la molécula. También sirve para caracterizar enlaces de hidrógeno e incluso seguir fenómenos químicos como reacciones que ocurren con elevada velocidad. Es aplicable a los cuerpos sólidos, donde permite caracterizar la posición en el cristal de átomos no perceptibles por los métodos de difracción, como son los átomos de hidrógeno. Con este método, pudieron Andrew y Hyndman (66) comprobar la completa coplanaridad de la molécula de urea. Esta aportación al conocimiento de la estructura de los cuerpos sólidos es interesante, porque puede complementar los resultados que dan los métodos de difracción, sobre todo al estudiar compuestos orgánicos. Los átomos de hidrógeno no son revelables por esos últimos y, en cambio, el método de resonancia no puede detectar al carbono y oxígeno, cuyos isótopos más estables el ^{12}C y el ^{16}O , por tener spin nuclear cero, no dan resonancia magnética nuclear. El número de aplicaciones logrado es apreciable, y una información acerca de las mismas puede encontrarse en monografías de reciente publicación (67).

3. 8.—MÉTODOS ESPECTROGRÁFICOS.—Estos métodos constituyen un campo fecundo en el estudio de la estructura molecular (68). La aparición de un espectro corresponde a la absorción de energía radiante por las moléculas que constituyen una determinada sustancia, las cuales se activan para pasar de estados de bajo contenido energético a otros más activados. La cantidad de energía que una molécula absorbe es igual a la diferencia entre las correspondientes a los estados energéticos final e inicial, y a esta energía corresponde una frecuencia, que viene determinada por la ley de Bohr-Planck. En una determinación espectrográfica se produce la activación de casi la totalidad de las moléculas presentes, pero como en cada una pueden ocurrir

(64) MEYER, SAIKA y GUTOWSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4567 (1953).

(65) Véase la interesante monografía de POPLE, SCHNEIDER y BERNS-TEIN, *Highresolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill, 1959.

(66) ANDREW y HYNDMAN, *Disc. Far. Soc.*, 19, 195 (1955).

(67) JACKMAN, *Applications of Nuclear magnetic resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1959; ROBERTS, *Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill, 1959.

(68) Un interesante resumen de estas materias aparece en el libro de BAK, *Elementary Intruduction to Molecular Spectra*, Nort Holland, 1955.

tránsitos entre diferentes niveles, conjuntamente observado el fenómeno, debe aparecer la absorción de radiaciones de diferente frecuencia, que es lo que constituye el espectro. La absorción es discontinua porque, aunque en número considerable, son siempre determinadas frecuencias las que coinciden con los tránsitos entre los posibles niveles energéticos moleculares. No todos estos tránsitos son igualmente probables y, por este motivo, la intensidad de absorción no es la misma para todas las frecuencias, sino que es mayor donde la probabilidad de tránsito es mayor. Estas probabilidades vienen determinadas por las *reglas de selección*.

Además, para que una determinada frecuencia sea activa, esto es, para que sea apreciable su aparición en el espectro, debe producirse en moléculas que tengan un momento dipolar finito. Esta es la causa que determinadas frecuencias correspondientes a tránsitos energéticos posibles entre estados de alta simetría y momento dipolar cero, no se pueden acusar por las técnicas espectrográficas que voy a detallar.

Las moléculas pueden absorber desde radiaciones de longitud de onda correspondiente a las ondas de radio más cortas (10 a 1 mm.), hasta las radiaciones de ultravioleta remoto. Las primeras representan pequeña aportación energética y sólo producen tránsitos entre los niveles de rotación de las moléculas, originando, por tanto, los *espectros de pura rotación*, que en la actualidad se han desarrollado mucho al aparecer la llamada *espectroscopia de microondas*. Este tipo de espectros consta, de ordinario, de un número reducido de frecuencias —rayas espectrales— o longitudes de onda donde se produce absorción.

Para radiaciones comprendidas entre 100μ a 1μ se extiende la zona que coincide con los tránsitos entre niveles energéticos de vibración de las moléculas y corresponde a los llamados *espectro infrarrojo* o de *rotación-vibración*, que se manifiesta como espectro de bandas, porque la activación con tránsito entre dos estados de vibración, va acompañada de la activación de los niveles de rotación, y en lugar de unas pocas rayas, se obtienen grupos de rayas próximas a las que deben corresponder los tránsitos simultáneos entre niveles de rotación, que al suponerse determinan la formación de una banda.

Las radiaciones de longitud de onda más corta, comprendidas entre 1μ (10.000 \AA) a $0,1 \text{ m } \mu$ (100 \AA) pueden producir tránsitos entre los niveles energéticos electrónicos y determinan los espectros visible y ultravioleta. Son espectros complejos, que constan de muchas bandas, porque a la par que la activación entre dos estados electrónicos moleculares, se producen tránsitos entre los estados de vibración y entre los de rotación. La raya, que debiera corresponder a la diferencia energética entre los estados electrónicos, se desarrolla en bandas, correspondientes a los tránsitos de vibración, los cuales son bandas extensas por la contribución de los tránsitos de rotación.

Hasta aquí se ha hablado invariablemente de espectros de absorción. En condiciones especiales se pueden obtener espectros de emisión infrarrojo, visible y ultravioleta. Para lograr estos espectros es necesario la activación previa de las moléculas, que al desactivarse emiten energía radiante, correspondiente a tránsitos energéticos de sentido inverso a los de absorción. La activación previa de las moléculas acarrea en muchos casos la disociación de las mismas, motivo por el cual estos espectros son difíciles de obtener y su aplicación al estudio de la estructura molecular es muy restringido.

Para realizar experimentalmente una determinación espectrográfica se hace uso de los *espectrógrafos*, que aunque diferentes según la región espectral que se quiere explorar, todos tienen en común una serie de elementos, que son los siguientes:

a) *Generador de radiación*, que para los espectros de pura rotación es un generador de radiofrecuencias; para los de infrarrojo, una lámpara de este tipo, provisto de un equipo de filtros para eliminar la radiación de luz visible —roja—, que le acompaña. Para los de luz visible sirve una lámpara corriente de tungsteno, y para los de violeta, un arco de hidrógeno o mercurio.

b) *Monocromator* o dispositivo que permite seleccionar las diferentes frecuencias elementales que componen la radiación incidente. Este dispositivo no se requiere en la espectroscopia de microondas, porque el generador de radiofrecuencias puede emitir a una frecuencia determinada. En los demás casos es un prisma o red de difracción, de óptica transparente para la radiación que se va a utilizar.

c) *La rendija o colimador*, que es la abertura de entrada de la radiación, la cual conviene sea lo más fina posible para mejor seleccionar la zona de radiación y obtener imágenes más nítidas.

d) *Las cubetas para la sustancia y la óptica del aparato*. Las primeras son vasijas de forma adecuada, según se opere con líquidos o gases y según las características de la sustancia, lo que es motivo de que existan de diferentes tipos. Tanto las paredes de estas vasijas, que debe atravesar la radiación, como toda óptica del aparato, deben de ser de material transparente a esa radiación. Por ese motivo, en la espectroscopia de microondas se utilizan vasijas formadas por láminas muy delgadas de mica; en la de infrarrojo, toda la óptica ha de ser de cristales tallados de cloruro sódico, fluoruro de litio, bromuro potásico o cloruro de plata; en la de visible, se puede utilizar vidrio de buenas condiciones ópticas, y en la de ultravioleta, la óptica ha de ser de cuarzo.

e) *Receptor* o aparato que detecta la radiación recibida. También el receptor es diferente, según el tipo de espectroscopia. Para la de microondas se utilizan sustancias detectoras de ondas electromagnéticas formadas por cris-

tales de sustancias adecuadas, capaces de transformar la radiación recibida en una débil corriente eléctrica, que a continuación se amplifica. En la de infrarrojo, los receptores suelen ser células sensibles a esta radiación o pilas termoeléctricas. Para la zona de visible, se puede utilizar a veces la visión directa, pero tanto en esta zona como en el ultravioleta, se hace uso de placas fotográficas o un sistema adecuado de células fotoeléctricas. La recepción fotográfica está cada día en mayor desuso, porque los espectrógrafos modernos suelen llevar dispositivos que miden a la par la intensidad de cada radiación *espectrofotómetros*, e incluso dispositivos de registro automático, que dibujan directamente la curva que corresponde al fenómeno estudiado.

3. 9.—LOS MOVIMIENTOS DE ROTACIÓN DE LAS MOLÉCULAS Y LA ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS.—Las moléculas realizan movimientos de rotación alrededor de su centro de gravedad. La Mecánica Cuántica demuestra que la energía correspondiente a los distintos estados de rotación no es continua, sino que toma valores discretos proporcionales a $\sqrt{j(j+1)}$, donde j es número entero, llamado número cuántico de rotación. La energía de rotación depende a su vez del momento de inercia de la molécula, cuando ésta es biatómica o lineal, o de las tres componentes axiales del momento de inercia en los casos restantes. En estos casos, las moléculas se pueden asimilar a esferas giratorias, si las tres componentes del momento de inercia son iguales; a elipsoides de revolución alargados, si una componente es mayor que las otras dos iguales; a elipsoides oblongos si la componente diferente es menor, los cuales pueden incluso llegar a considerarse obleas en las moléculas planas; y a elipsoides irregulares cuando las tres componentes son diferentes.

Como ya se ha dicho, el espectro de pura rotación aparece cuando se producen tránsitos entre niveles de rotación y de la separación que existe entre las diferentes rayas del espectro, se pueden evaluar los momentos de inercia. Dado que el momento de inercia es el producto de la masa reducida molecular por el radio de la misma —concretamente, en las biatómicas por la distancia interatómica—, estos espectros tienen especial dedicación para la determinación de longitudes de enlace en estos casos concretos. Con este método fueron determinadas las distancias interatómicas en los haluros de hidrógeno (69), con resultados plenamente confirmados por otros métodos posteriores.

La principal dificultad con que tropezaba este método espectrográfico, en su forma primera, era la técnica de producción de ondas infrarrojas de baja frecuencia y su detección con la precisión requerida, pese a ser un método que aventaja a los otros métodos espectrográficos por la enorme sencillez de sus resultados. La dificultad se obvió al comenzar a hacer uso de las ondas micro-

(69) CZERNY, Z. Physik, 44, 235 (1927).

cortas de radio, obtenibles con generadores de radiofrecuencias. Así se inició la espectroscopia de microondas en 1934 por Cleeton y Williams (70), si bien no se puede considerar como una técnica conseguida hasta que en 1946 se hizo su primera aplicación efectiva, al poder evidenciar e interpretar el espectro de inversión del amoníaco (71), sólo posible por la forma piramidal de la molécula. Desde entonces, son numerosas las aplicaciones que se han realizado y que abarcan diferentes campos de trabajo para la determinación de la forma, tamaño y estructura molecular.

Con la espectroscopia de microondas (72) se puede determinar los momentos de inercia, no sólo en estado fundamental, sino también en estados activados, con alta precisión y lograr las distancias interatómicas y radios moleculares con una precisión superior a la milésima de unidad amstrong, advertir la presencia de enlaces de hidrógeno e interacciones entre los enlaces que forman la molécula, evaluar momentos dipolares, momentos magnéticos y momentos moleculares de cuadripolo.

3. 10.—LAS VIBRACIONES MOLECULARES Y LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.—Cuando una molécula experimenta una excitación de tipo medio, se produce la activación de su diferentes modos de vibración, con el tránsito desde el estado fundamental —el menos activado— a los diferentes estados activos, que también son estados discretos de energía, como demuestra la Mecánica Cuántica. Las vibraciones intramoleculares son movimientos periódicos de acercamiento y alejamiento de los átomos que la forman, producidos por desplazamientos vibratorios en la dirección que están localizados los enlaces entre átomos —*vibraciones de valencia*—, por apertura y cierre de los ángulos entre las direcciones de los enlaces —*vibraciones de deformación*—, o por modificación conjunta del edificio molecular —*vibraciones de esqueleto*—. El número de formas diferentes en que puede vibrar una molécula es siempre $3N - 6$, siendo N el número total de átomos que la integran, con excepción del caso en que la molécula sea lineal, donde este número es $3N - 5$.

A las moléculas consideradas en reposo (73) se les puede asignar, como

(70) CLEETON y WILLIAMS, Phys. Rev., 45, 234 (1934).

(71) BLEANEY y PENROSE, Nature, 157, 339 (1946); GOOD, Phys. Rev., 70, 213 (1946); DAILEY, KYHL, STRANDBERG, van VLECK y WILSON, Phys. Rev. 70, 984 (1946).

(72) Véase los tratados: GORDY, SMITH y TRAMBARULO, Microwave Spectroscopy, Wiley, 1953; TOWNES y SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, 1955.

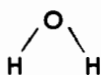
(73) Esta es una abstracción límite, porque está categóricamente demostrado que aún en el estado límite de menor activación las moléculas conservan un movimiento residual de vibración, la correspondiente a la energía residual, que no puede valer cero.

otras veces se ha dicho, una determinada geometría, con mayor o menor número de elementos de simetría. Al producirse los distintos tipos de vibraciones, éstas pueden actuar perfectamente acopladas para que en todo momento subsista la simetría existente en reposo —*vibraciones simétricas*— o pueden conducir a configuraciones de menor simetría —*vibraciones asimétricas*—. Algunas de estas vibraciones pueden producirse en direcciones diferentes, pero pueden vibrar con la misma frecuencia. Tenemos vibraciones dobles, triples o cuádruples, que se llaman *vibraciones degeneradas*. En los ejemplos que detallo a continuación pueden observarse los distintos tipos de vibraciones indicadas:

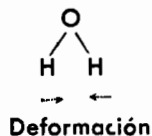
1.º Molécula de agua H₂O

Núm. de vibraciones = $3 \cdot 3 - 6 = 3$

FORMA EN REPOSO



VIBRACIONES



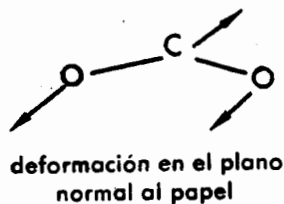
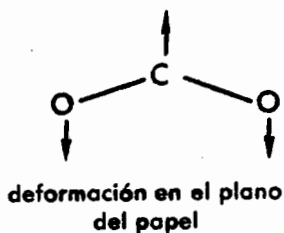
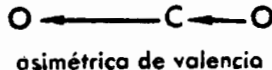
2.º Molécula de dióxido de carbono CO₂

FORMA EN REPOSO



Núm. de vibraciones = $3 \cdot 3 - 5 = 4$

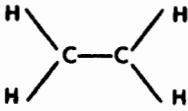
VIBRACIONES



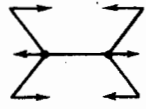
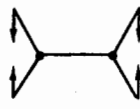
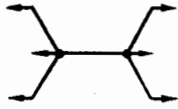
Las dos últimas aparecen superpuestas y se pueden considerar como una sola doblemente degenerada.

3.º *Molécula de etileno* $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Núm. de vibraciones = $3.6 - 6 = 12$

FORMA EN REPOSO



VIBRACIONES



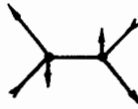
Simétricas:

de valencia

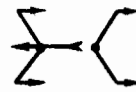
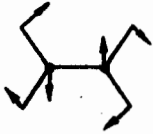
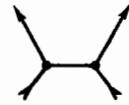
de deformación

de deformación

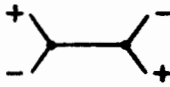
Asimétricas:



de valencia

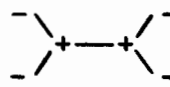


de deformación

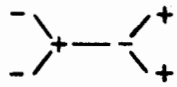


No planas:

torsión
(de esqueleto)



aleteo en fase



aleteo en oposición
de fase

A cada modo de vibración corresponde una frecuencia fundamental o característica, llamada *frecuencia normal* y los niveles de vibración dependen de estas frecuencias normales. Como también se ha indicado, las vibraciones moleculares son *anarmónicas*, esto es, para una determinada energía de vibración, el acercamiento de los átomos es siempre menor que lo que se separan, mientras la vibración se produce.

La causa de la aparición del espectro infrarrojo son los tránsitos entre los niveles de vibración. En las moléculas biatómicas ($3.2 - 5 = 1$) no existe nada más que un modo de vibración y el espectro es relativamente sencillo. Aunque se trata de un espectro de bandas, éstas pueden resolverse en rayas cuando se opera con aparatos de buen poder resolutivo y, entonces, del separado de la rayas dentro de las bandas, se puede obtener los momentos de inercia del estado menos activo y del más activado y conocer las respectivas distancias interatómicas. También se pueden evaluar las constantes de fuerza del enlace

que vibra, y como último resultado, la energía de disociación de la molécula (74).

En cambio, en las moléculas poliatómicas, la misma variedad de modos de vibración y el elevado número de niveles energéticos que pueden considerarse, ya que incluso no sólo cabe admitir los modos normales de vibración, sino sus armónicos y vibraciones compuestas, resultado de la combinación de los modos simples, el espectro siempre es complejo e imposible lograr una clara resolución de las bandas. Advierto que aquellas vibraciones que no alteran la simetría molecular suficientemente para que la molécula tenga momento dipolar finito, son vibraciones inactivas, que no producen bandas en el espectro. Así por ejemplo, las vibraciones simétricas del metano, que dan configuraciones de momento dipolar cero, son inactivas.

La técnica espectrográfica de infrarrojo se utiliza mucho, pese a sus dificultades, y está muy difundida en la actualidad, porque a más de su aplicación al estudio de la estructura molecular, tiene variados usos de gran utilidad en el trabajo de laboratorio (75). Su aplicación al estudio de la estructura molecular deriva de las consideraciones que acabo de hacer, siendo la más importante la determinación de la simetría y forma de la molécula, operando por el camino siguiente: A partir de los datos químicos y la analogía con otras moléculas, se puede presuponer una forma para la molécula en estudio, la cual debe tener una determinada simetría. Tomando este dato como base y mediante la resolución de un laborioso problema, en el que intervienen por una parte la teoría de la mecánica de los movimientos de vibración y, por otra, la coordinación de los diferentes modos de vibración con la simetría molecular, se predicen los tipos de vibración posibles y su actividad o no actividad en el espectro.

Sigue, a continuación, la interpretación del espectro experimental y la asignación de frecuencias observadas a los modos de vibración posibles. Es este un auténtico trabajo de policía en el que el investigador se ayuda de valores ya conocidos de las frecuencias características de determinados enlaces o grupos atómicos, que se presupone existen en la molécula, y del desplazamiento que deben sufrir, cuando se sustituyen algunos átomos por isótopos de los mismos —*efecto isotópico*—. Cuando el investigador logra, después de ardua tarea, acoplar todas las piezas, tiene en su poder un sólido argumento para justificar la estructura que se propone para la molécula. El detalle de este tipo de estudio, aplicado a muy diferentes moléculas, recopilando muchos de los numerosos trabajos realizados, que continuamente van apareciendo en las revistas científicas, puede consultarse en dos obras fundamentales, la de Herz-

(74) Véase el interesante libro de HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I Diatomic Molecules*, McGraw-Hill.

(75) CONN y AVERY, *Infrared Methods. Principles and Applications*, Academic Press, 1960.

berg (76) y la Wilson, Decius y Croos (77), que son las únicas que recojo, ante la imposibilidad de reunir todo el acervo inmenso de trabajos que se han realizado sobre este tema. Para los compuestos orgánicos, donde más numerosas han sido las aplicaciones de la espectrografía de infrarrojo, es aconsejable la monografía de Bellamy (78), que tiene esta especial dedicación.

Una vez lograda la asignación de frecuencias, pueden obtenerse de los datos espectrográficos los valores de las constantes de fuerza de cada vibración. Utilizando los valores de las intensidades de absorción y de la polarización de las bandas, se pueden obtener también los valores de los momentos dipolares de algunos enlaces, si bien este método tiene menos precisión que los que se han citado al hablar del método de polarización eléctrica.

Para aquellos modos de vibración, inactivos en el espectro infrarrojo, existe otro importante método espectrográfico que permite caracterizarlos. Es éste la espectrografía Raman, de la que voy a ocuparme a continuación.

Las vibraciones de torsión de algunas moléculas pueden, a veces, ser de tal amplitud, que propiamente se transforman en un movimiento de rotación interna de una parte de la molécula con respecto a la otra. La aparición de esta rotación provoca variación de alguna de las propiedades moleculares, lo que resulta de suma utilidad para contribuir al conocimiento de la estructura de la molécula. En otros casos, esta libre rotación está impedida, lo que se debe a la existencia de impedimentos de tipo estérico, esto es, que el tamaño de alguna parte de la propia molécula, dificulta el giro de la otra, o, como le ocurre al etileno, por una interacción de los dos grupos metilo que forman la molécula. Las investigaciones realizadas sobre estos temas han sido recopiladas sistemáticamente por Mizushima (79), que destaca la importancia de estos trabajos, las técnicas para caracterizar experimentalmente la rotación interna y las aplicaciones en el estudio de la estructura molecular.

Antes de terminar este apartado, quiero insistir de nuevo en la considerable importancia que hoy día tiene la espectrografía de infrarrojo. Para poder juzgar su volumen habría que considerar el número de publicaciones que cada año aparecen sobre estos temas, hasta el punto que desde 1957 existe ya una publicación periódica con esta específica dedicación. Se trata del *Journal of Molecular Spectroscopy*. También, en 1959, se ha iniciado la publicación periódica

(76) HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Co. 1945.

(77) WILSON, DECIUS y CROSS, *Molecular Vibration*, McGraw-Hill, 1955.

(78) BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2.^a ed. Methuen, 1958.

(79) MIZUSHIMA, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, 1954.

del *Advances in Spectroscopy*, que recoge sistemáticamente la reseña de las publicaciones más recientes sobre estos temas.

3. 11.—ESPECTROS DE LUZ DIFUSA. ESPECTROGRAFÍA RAMAN.—Complemento importante de la espectrografía de infrarrojo es el método fundado en el efecto Smekal-Raman. Cuando una sustancia, preferentemente líquida, es iluminada indirectamente, se observa la emisión de luz en dirección perpendicular a la de la radiación incidente, originada por la difusión de esta luz por el fluido. Si la luz utilizada es monocromática, todo hace esperar que lo sea también la luz difusa, es decir, se produzca el efecto de difusión normal y aparezca la *radiación Rayleigh*. Sin embargo, cuando la luz difusa se dispersa con un espectrógrafo, se observa, además de la frecuencia correspondiente a la radiación Rayleigh, que siempre es muy intensa, la aparición muchas veces de unas pocas rayas, próximas a aquella, correspondientes a frecuencias algo menores y algo mayores que la de la radiación incidente. Este fenómeno fue previsto teóricamente por Smekal en 1923 (80) y observado experimentalmente, por vez primera, por Raman en 1928 (81).

La causa del efecto Smekal-Raman es una combinación de la frecuencia propia de la radiación incidente con las frecuencias de vibración y rotación de las moléculas difusoras de la luz. Normalmente parte de la energía aportada por la radiación incidente se invierte en activar las moléculas, de forma que se produce en la luz difusa radiaciones de menos frecuencia, siendo la diferencia entre éstas y la de la luz incidente, una frecuencia característica de vibración o rotación de la molécula que absorbe la energía. Estas rayas del espectro Raman se llaman *líneas Stokes*. En algunas ocasiones pueden producirse tránsitos de desactivación de las moléculas y, entonces, las frecuencias obtenidas son superiores a la de radiación Rayleigh —*líneas antistokes*— siendo también la diferencia entre ambas la frecuencia de vibración o rotación de las moléculas que se desactivan.

Para que se produzca la activación Raman es necesario una variación en el elipsoide de polarización de la molécula, o sea, un cambio en su polarizabilidad. Por este motivo, el efecto Raman permite caracterizar modos de vibración inactivos en infrarrojo, aunque no todos, y completar datos indicados en la sección anterior, cuando se trata de reunir todos los modos normales de vibración de una determinada molécula y completar la asignación de frecuencias.

La técnica del espectro Raman es muy sencilla. Utiliza luz visible o ultravioleta próxima de más fácil obtención que la radiación infrarroja, permite trabajar con espectrógrafos corrientes, provistos de óptica de vidrio o cuarzo

(80) SMEKAL, *Naturwiss.*, 11, 873 (1923).

(81) RAMAN, *Nature*, 121, 501, 619, 711 (1928); *Indian J. Physics*, 2, 387 (1928).

y la manipulación es muy sencilla. Este es el motivo de la gran difusión que alcanzó una vez sistematizada como instrumento de trabajo. Kohlrausch, que ha sido el más efectivo difusor de los resultados de la espectrografía Raman, recogía en 1934 (82), 417 trabajos diferentes publicados en los cinco primeros años de hacerse aplicación de este método, y en 1937 (83) este número era ya de 1.291. Para 1939 Hibben recoge 1.757 (84). Si el método se utiliza ya menos en la actualidad es porque podemos suponer que están agotados los casos de posible aplicación, lo que se observa desde 1945. También de Kohlrausch es otra interesante monografía (85), que tiene un importante estudio del fundamento, resultados y aplicaciones de este método. En el citado libro de Herzberg, indicado en la sección anterior, está detallado el estudio del acoplamiento complementario de los espectros infrarrojo y Raman.

3. 12.—ACTIVACIÓN ELECTRÓNICA MOLECULAR. ESPECTROS VISIBLES Y ULTRAVIOLETA.—Las activaciones más intensas que experimentan las moléculas van acompañadas de tránsitos energéticos entre los estados electrónicos moleculares, y a estos tránsitos corresponden la aparición de los espectros de bandas en las zonas visible y ultravioleta. Son espectros siempre complejos por la activación simultánea de los niveles de vibración y rotación, con tránsitos entre los niveles existentes en los dos estados electrónicos de la molécula. La regla que determina la distribución de los tránsitos entre los dos niveles es el conocido *Principio de Franch-Condon*, cuyo fundamento es admitir que el tránsito entre los niveles electrónicos ocurre en un intervalo de tiempo tan pequeño, que no se produce cambio alguno en las distancias interatómicas, pese a que éstas están variando con el movimiento vibratorio, que es mucho más lento. Este supuesto obliga a establecer una relación entre los niveles de vibración en los dos estados electrónicos, que se corresponden porque en ambos se alcanza la misma distancia internuclear en el momento en que la vibración alcanza la mínima separación. De esta forma se fijan cuáles han de ser los tránsitos más probables entre los estados de vibración y la intensidad de las bandas correspondientes. El principio de Franch-Condon regula también la aparición de disociación y predisociación en la molécula, a consecuencia de la activación electrónica.

Desde el punto de vista práctico, la espectrografía visible y ultravioleta es la que requiere técnicas más sencillas y de más fácil manejo. En la actualidad se construyen espectrógrafos de diferentes modelos, ya de tipo comercial, cuyo uso se ha difundido notablemente y son imprescindibles en cualquier

(82) KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman Effekt, Springer, Berlín, 1934.

(83) KOHLRAUSCH, Ib. Ezgänzungsband, 1937.

(84) HIBBEN, The Raman Effect and its Chemical Applications, Reinhold Pub. 1939.

(85) KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Acad. Verl. Ges., Leipzig, 1943.

laboratorio de Química, sea cual sea la especialidad de trabajo que realice. Porque, aunque las conclusiones que estos espectros pueden aportar en el estudio de la estructura molecular son incompletas, constituyen un elemento útil para determinar energías de disociación, influencia de los sustituyentes en las moléculas, como variación de la resonancia, aparición y corrimiento del color hacia mayor o menor longitud de onda, caracterización del fenómeno de mesomería, efecto de concurrencia de varios anillos aromáticos o intervención de heterociclos, pérdida de coplanaridad por impedimentos estéreos, existencia de isómeros o equilibrios tautómeros, analogías estructurales entre determinados compuestos, control de reacciones químicas, como medida de la velocidad de reacción, o caracterización de cuerpos intermedios, formación de complejos inestables en mezclas o soluciones, determinación de constantes de disociación de ácidos y bases e incluso, en algunos casos, sirve también para determinar pesos moleculares.

Normalmente, los espectrógrafos y espectrofotómetros, para visible y ultravioleta, suministran unas gráficas en las que, tomando en abscisas las frecuencias o longitudes de onda y en ordenadas la intensidad de absorción correspondiente, aparecen curvas con diferentes máximos y mínimos, que coinciden con las zonas de absorción más intensa y con las zonas de absorción mínima o nula. La curva es continua y señala zonas de absorción o *bandas* y zonas donde la absorción no se produce. Cada sustancia estudiada da una curva de este tipo, que incluso en algunos casos puede tener utilidad analítica, ya que sirve para caracterizarla. Sin embargo, en la interpretación de estos espectros, interesa la comparación entre estas curvas, por ejemplo, comparar el espectro de una sustancia con moléculas no substituídas y el de la sustancia resultante al introducir un determinado sustituyente en las moléculas, o, entre las curvas correspondientes de dos isómeros, para apreciar el cambio de la forma de la curva, la variación de las bandas o simplemente el corrimiento de las mismas hacia mayores o menores longitudes de onda. Operando de esta forma, es como se pueden realizar todas las aplicaciones indicadas, de las que hacen amplia referencia Gillam y Stern en una reciente monografía (86). En nuestro departamento de Química Física hemos utilizado este método para seguir la Cinética de reacciones de oxidación de los ácidos láctico y maleico por el ión permangánico y para caracterizar las analogías estructurales entre ciertos complejos intermedios de las reacciones indicadas (87).

Los resultados obtenidos con todos los métodos espectrográficos descritos, que se van publicando en las diferentes revistas científicas, son recopilados

(86) GILLAM y STERN, An Introduction to electronic absorption Spectroscopy, Edward Arnold Ltd. London, 1957.

(87) SENENT y RAMOS, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 53 B, 583 (1957).
SENENT y CUADRADO, An. R. S. Esp. Fis. Quim., 55 B, 429 (1959).

sistemáticamente, para facilitar su difusión, en una serie de publicaciones que realiza el National Bureau of Standards de Washington (88), una por tipo de espectrografía molecular, donde se consignan en fichas archivables, de fácil manejo, a las que se llega con los índices que periódicamente se van ampliando, y en las que se puede consultar el espectro de la sustancia que se desee, a título de identificación analítica o de información de sus características espectrales, que puedan requerirse para cualquier clase de trabajo. La Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, dispone desde hace dos años de la publicación indicada, hasta un total de unos veinte volúmenes, que es lo que abarca hasta el momento presente, por cesión gratuita realizada gentilmente por el citado departamento de investigación de Washington.

3. 13.—DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR GASES Y VAPORES.—Métodos muy útiles para determinar la forma de las moléculas y las distancias interatómicas son los de difracción. La difracción de electrones se usa preferentemente para el estudio de estructuras moleculares en sustancias gaseosas. Se funda en el hecho, plenamente comprobado, de que los electrones se pueden considerar como ondas, análogas a las de cualquier radiación, cuya longitud de onda viene determinada por la relación de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

siendo m la masa del electrón y v la velocidad de que va animado. Para electrones acelerados en campos eléctricos de 40.000 voltios, λ es 0,06 Å y, por tanto, debe ser una radiación que sufra difracción al incidir sobre las moléculas o los átomos, constituidas por grupos de partículas materiales, separadas distancias algo superiores a estas longitudes de onda. El carácter ondulatorio de los electrones quedó confirmado después de las experiencias realizadas en 1926-1927 por Davisson y Germer (89) al lograr su difracción por cristales sencillos y es la base del microscopio electrónico. Los electrones son difractados mejor por la materia que los rayos X, a consecuencia de su carga eléctrica negativa, que es atraída o repelida por las cargas de núcleos y electrones que se encuentran en las moléculas. Esta circunstancia, unida al hecho de su rápida absorción por los cuerpos condensados, los hace poco aptos para el estudio de los cuerpos sólidos, si no se trata de láminas muy finas. En cambio, son muy útiles para su aplicación a cuerpos gaseosos y para el mejor conocimiento de la estructura de las superficies límites entre fases o de láminas y películas muy finas. La di-

(88) SELECTED VALUES. Properties of hydrocarbons. Infrared Spectral data. Ultraviolet Spectral data. Raman Spectral data. Mass Spectral data. 1953.

(89) DAVISSON y GERMER, Phys. Rev., 30, 705 (1927); Proc. Nat. Ac. Sc. Wash., 14, 317 (1928).

fracción de electrones cubre un importante frente en el campo de los métodos para el estudio de la estructura molecular, porque permite estudiar moléculas sencillas de sustancias muy volátiles, difíciles de mantener en estado sólido para aplicarles la difracción de rayos X, y de tan elevada simetría que sus tránsitos entre estados energéticos no dan lugar a frecuencias activas en el espectro. Precisamente, la alta volatilidad y la elevada simetría son dos circunstancias que favorecen notablemente la aplicación de este método y la interpretación de sus resultados (90).

La realización experimental de la difracción de electrones por gases y vapores se logra mediante un generador de un haz electrónico, que puede monocromatizarse utilizando campos de potencial eléctrico constante, y que es dirigido por un sistema de enfoque magnético. El haz incide sobre una muestra de gas o vapor que sale por una válvula, con orificio muy fino, y es sometida a la acción del haz electrónico un intervalo de tiempo muy corto. Los electrones inciden a continuación sobre una placa fotográfica, sometida a exposición sincronizada con la salida del gas, que registra la desviación de los electrones difractados. Todo el aparato está sometido a un elevado vacío del orden de 10^{-5} mm. Hg. La técnica descrita fue iniciada por Wierl en 1931 (91) y es la que se ha utilizado posteriormente con todas las modificaciones que la experiencia ha aconsejado introducir.

El haz difractado impresiona en la placa fotográfica una serie de halos concéntricos de intensidad variable. Esta intensidad depende de los siguientes efectos: la *dispersión incoherente* producida por efectos de activación de los electrones en los átomos que forman las moléculas del gas, la *dispersión atómica*, producida por los propios átomos, y la *dispersión molecular*, debida a las posiciones relativas de los átomos en la molécula. Las dos primeras no producen máximos y mínimos de intensidad de dispersión al variar el ángulo de desviación del haz y su intensidad es muy reducida para altos valores de este ángulo. En cambio, la dispersión molecular sí presenta máximos y mínimos, de cuya posición, en función del ángulo de dispersión y la longitud de la onda electrónica, se deducen los valores de las distancias interatómicas. Una dificultad importante es la eliminación de la dispersión de fondo, debida a los efectos incoherente y atómico, que obliga a revisar los resultados experimentales para conocer la verdadera variación de la intensidad con los ángulos de dispersión. Para superarla se han introducido modificaciones, como delimitar la zona de placa fotográfica donde mejores resultados pueden lograrse —*método del*

(90) KARLE y KARLE, Electron Diffraction, artículo del libro de BRAUDE y NACHOD, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Pres. 1955.

(91) WIERL, Ann. Phys. 8, 521 (1931) ; 13, 453 (1932).

sector—, propuesto por Debye (92) y utilizado por Finbak (93), entre otros, y hacer girar rápidamente la placa alrededor del centro de difracción.

Para interpretar el diagrama de difracción, registrado fotográficamente, se siguen dos métodos. El primero, llamado *método visual*, consiste en presuponer una determinada forma a la molécula y, a partir de este supuesto, establecer relaciones entre las distancias interatómicas de los diferentes átomos, tanto si corresponden a pares unidos por enlaces directos, como no unidos entre sí, a fin de reducir al mínimo el número de parámetros o incógnitas, que son las distancias interatómicas independientes entre sí. Se calcula teóricamente la curva de variación de la intensidad de dispersión con el ángulo, para conocer el número de máximos y mínimos que presenta y, si la estructura supuesta es correcta, la curva debe coincidir formalmente con la experimental. Es ahora cuando a partir de ésta, o mejor dicho, de la posición de los máximos y mínimos en esta última, se pueden evaluar las distancias interatómicas.

Más preciso que este método es la obtención por vía teórica de la curva de variación de la probabilidad de encontrar enlace al variar las distancias entre átomos. En casos excepcionales, que corresponden a moléculas muy sencillas y con elevada simetría, se obtiene una curva con máximos definidos, en la que cada bucle corresponde a la existencia de un enlace, siendo la distancia interatómica la que corresponde al máximo. Normalmente hay solapamiento de unos bucles con otros y es necesario hacer un fraccionamiento buscando zonas limitadas por curvas de tipo Gaus, que se acusan por cambios de curvatura en la curva inicial.

Este método se ha aplicado con mucha frecuencia y son numerosos los resultados reseñados en la bibliografía, que recogen interesantes monografías dedicadas a este tema (94). En el artículo publicado en 1950 por Allen y Sutton (95) aparecen ya, tabulados, los resultados obtenidos en el estudio de más de 500 moléculas. Sin embargo, este método presenta algunas limitaciones, que destacamos a continuación: 1.º La precisión con que se alcanzan las distancias interatómicas no rebasa $0,01 \text{ \AA}$; 2.º Si la simetría molecular no se conoce previamente con seguridad, se pueden obtener resultados ilusorios con mucha facilidad. 3.º Cuando es necesario determinar más de seis parámetros moleculares no suelen ser suficientes los datos experimentales directos, y 4.º Conduce a resultados dudosos con moléculas que tienen movimientos vibratorios lentos,

(92) DEBYE, Phys. Z., 40, 66, 404, 507 (1939).

(93) FINBAK, Arh. norske. Vidensk. Akad. n.º 13 (1937); n.º 7 (1941).

(94) Cito entre otras: THOMSON y COCHRANE, Theory and Practice of Electron Diffraction, McMillan, 1939, cap. 17; PINSKER, Electron Diffraction (versión inglesa) Butterworths, 1953, cap. 11; PIRENNE, The Diffraction of X-ray and Electrons by Free Molecules, Cambridge Univ. Pres, 1946, etc.

(95) ALLEN y SUTTON, Acta Cryst. 3, 46 (1950).

como ocurre con la vibración de torsión del tetraclorodiborano B_2Cl_4 , en el que se han encontrado ciertas discrepancias entre los resultados obtenidos en fase vapor por difracción de electrones y los que resultan al estudiarle en estado sólido con rayos X (96).

3. 14.—MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.—Este método tiene especial aplicación para el estudio de las estructuras cristalinas de los cuerpos sólidos. Se inicia con las experiencias realizadas en 1912 por von Laue (97). Dada la longitud de onda de los rayos X, era de esperar que experimentaran difracción por las redes cristalinas de los cuerpos sólidos, cuyos espaciados son del mismo tamaño que la longitud de onda de estas radiaciones. Y esto es lo que confirmó Laue con sus interesantes experiencias. La causa de la difracción de los rayos X es, fundamentalmente, la nube de carga de los electrones que forman la corteza de los átomos y son los electrones más externos los responsables de la difracción más intensa.

Los rayos X generados en un tubo electrónico por colisión de los electrones sobre la superficie de un metal, llamado *anticátodo*, donde ocurre la conversión de su energía cinética en energía radiante, constituyen lo que se llama *radiación blanca*, formada por muchas radiaciones con espectro de frecuencias continuo. Esta es una dificultad para su uso en la determinación de estructuras cristalinas, porque el ángulo de desviación depende de la longitud de onda utilizada. Afortunadamente, superpuesta a esta radiación blanca o rayos X primarios, ocurre la emisión de una radiación discontinua, con frecuencias determinadas y constantes, que dependen de la naturaleza del metal utilizado como anticátodo, conocida como rayos X secundarios o *característicos*, que permiten monocromatizar la radiación, eliminando, mediante filtros, la radiación primaria.

La utilización práctica de la difracción de rayos X se inicia con la introducción del *método de reflexión*, propuesto y desarrollado por Bragg, padre e hijo, cuya descripción detallada aparece en un famoso libro escrito por el primero de estos investigadores (98). Cuando un haz de rayos X monocromáticos incide sobre un cristal, se produce una desviación de estos rayos en direcciones determinadas por la relación

$$n \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$$

que lleva el nombre de Bragg, siendo λ la longitud de onda, d el espaciado existente entre dos capas consecutivas de átomos, situadas paralelas en el cristal, y paralelas a la cara donde ocurre la reflexión, y θ el ángulo de incidencia

(96) ATOJI, WHEATLEY y LIPSCOMB, J. Chem. Phys., 27, 196 (1957).

(97) von LAUE; Sitz. mat.-phys. Akad. Wissen. Munchen, 363 (1912); reimpresso en Naturwiss., 368 (1952); Physik. Z., 14, 1075 (1913).

(98) BRAGG (W. H.), An Introduction to Crystal Analysis, Bell & Sons, London, 1928, cap. I y II.

siendo la desviación igual a 2θ . Para conocer una estructura cristalina se han de realizar diferentes experiencias de reflexión sobre diferentes caras o planos del cristal. Pueden producirse diferentes reflexiones, llamadas de primero, segundo, tercero, etc., orden; y el orden de reflexión es precisamente el número n de la fórmula anterior, que ha de ser forzosamente un número entero.

El método de Bragg es, esencialmente, la clave de toda la Roentgen cristalografía, pero es un método que requiere trabajar con un solo cristal de buen tamaño y perfectamente cristalizado y, por eso, tiene aplicación directa a redes cristalinas sencillas, como son las de los haluros alcalinos o algunos metales. Con frecuencia, no es fácil obtener cristales de buen tamaño, y esta situación motivó la introducción del método llamado del *polvo cristalino*, iniciado por Debye y Scherrer en 1916 (99), que utiliza una muestra formada por muchos cristales de pequeño tamaño, los cuales pueden estar orientados en todas las direcciones posibles. Al incidir sobre la muestra un haz de rayos X, cada vez que existen cristales sobre los que incide la radiación, de forma que se cumple la relación de Bragg, se produce reflexión. Esto ocurre en todas direcciones y los rayos reflejados se recogen en una placa fotográfica sobre la que aparecen una serie de círculos concéntricos de intensidad variable, según el número de "spots" ocurridos en el tiempo de exposición, siempre largo. El método del polvo cristalino se ha utilizado mucho (100), aunque presenta algunas dificultades, sobre todo por la superposición de "spots" en un mismo halo o círculo, correspondiente a reflexiones diferentes, con la consiguiente dificultad de interpretación.

Cuando es posible disponer de buenos cristales, aunque sean de pequeño tamaño, se utiliza el método del *crystal rotatorio*, propuesto por Schiebold (101), que consiste en fijar el cristal sobre un eje, que se procura coincida con uno de los de simetría superior del cristal, y se le hace girar durante la exposición. De esta forma, van produciéndose las reflexiones cuando las distintas caras o planos situados frente al haz incidente, cumplen la relación de Bragg. Los "spots" inciden sobre una placa fotográfica donde se registran. Como pudiera ocurrir también superposición de los mismos, enmascarando la interpretación, se aconseja un desplazamiento de la placa simultáneo al giro del cristal, que puede ser por un movimiento de oscilación o por un movimiento longitudinal, que ordinariamente se utiliza más, y es el fundamento del método iniciado por Weissenberg (102). La descripción detallada de estos métodos con todas

(99) DEBYE y SCHERRER, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gött. Math.-physik, 1 (1916); 16 (1916); Physik. Z., 27, 277, 290 (1917).

(100) Véase las monografías: KLUG y ALEXANDER, X-ray diffraction procedures Wiley & Sons, 1954; AZAROFE y BUERGER, The powder method in X-ray crystallography, McGrahill, 1958.

(101) SCHIEBOLD, Fortchr. Mineral., 11, 111, 280 (1927).

(102) WEISSENBERG, Z. Physik, 23, 229 (1924).

sus variantes utilizadas, puede encontrarse en una reciente monografía de Culley (103), que hace un estudio sistemático interesante. El resultado de una experiencia de difracción de rayos X es una placa fotográfica en la que aparecen una serie de halos o puntos, de cuya distribución y ordenación ha de deducirse la interpretación, siempre laboriosa, que conduce a la determinación de la estructura.

Dada la brevedad de esta lección, relataré someramente las principales etapas que lleva consigo esta interpretación. La primera fase consiste en conocer el tipo de red cristalina y el tamaño y forma de la *celdilla elemental* o mínima porción del cristal que por sucesiva repetición en la dirección de los tres ejes de referencia, permite construir todo el cristal. Para esta determinación se hace uso de la separación de las reflexiones, que dan a través de la relación de Bragg el valor de los espaciados entre planos, si bien se requiere práctica para conocer qué señales de la placa corresponden a cada reflexión —*designación de reflexiones*— y, además, las ausencias sistemáticas de algunas reflexiones, debidas a interferencias de dos, ocurridas en oposición de fase, que indican la existencia de determinada alternancia en la colocación de los átomos en la red. Conocido el tamaño de la celda elemental y comparado con el volumen ocupado por la mol, se puede conocer el número de moléculas o unidades moleculares que existen en la celdilla.

En la segunda etapa, se determina la simetría de la molécula o unidad molecular, para lo que es muy útil la caracterización de las ausencias sistemáticas que acabo de indicar. Se conocen perfectamente los diferentes grupos espaciales de simetría que pueden aparecer en los cristales y las ausencias sistemáticas que en cada uno deben presentarse, de forma, que comparando los resultados experimentales con las características tabuladas para cada tipo de simetría, este problema puede resolverse. Téngase en cuenta que, a veces, hay que ayudarse de algunas otras propiedades del cristal, como, por ejemplo, sus propiedades piezoléctricas, que permite conocer o no la existencia de centro de simetría, lo que unido a los resultados de la primera etapa, es decir, al número de moléculas de la celdilla, nos da la simetría molecular.

Hasta este punto se puede seguir sin dificultad el análisis estructural en cristales sencillos, y son estas investigaciones las que, al permitir conocer la estructura del cristal de los cuerpos salinos o de los metales o del diamante, permitieron demostrar la no existencia de moléculas en estas sustancias, como ya se ha indicado en otra parte de esta lección. El problema es relativamente sencillo cuando, como ocurre, por ejemplo, en el cristal de cloruro sódico, cada nudo de la red está ocupado por un solo átomo. Pero cuando lo que existe es un grupo de átomos, formando una unidad de tipo molecular, que

(103) CULLITY, X-ray diffraction, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., 1956.

pueden ser moléculas completas o iones moleculares, es cuando el problema entra en su fase tercera, que es la más compleja.

Para la resolución de este tercer problema, juega capital importancia el conocimiento de las intensidades de reflexión, que se suponen proporcionales al cuadrado de unas magnitudes características llamadas *factores de estructura*, los cuales dependen, a su vez, de los *factores de dispersión* de los átomos y de la geometría del conjunto, o sea, de las coordenadas que definen la posición de cada átomo. La intensidad de reflexión depende del valor del ángulo de reflexión, porque éste determina el valor del factor de dispersión de cada átomo, que varía periódicamente con el del ángulo desde un valor para $\theta = 0$, que es casi igual al número atómico del correspondiente átomo. Esta es la causa de que los átomos pesados dispersen más intensamente los rayos X que los átomos ligeros y que el hidrógeno no realice dispersión apreciable. Si la estructura cristalina es conocida y, por tanto, las posiciones de los átomos, se puede por vía teórica calcular los factores de estructura y, al comparar con las intensidades medidas, refrendar la estructura cristalina tomada como punto de partida. Pero lo usual es que sea necesario resolver el problema inverso, esto es, a partir de las intensidades de reflexión determinar las posiciones de los átomos en la celdilla elemental, y, por tanto, en la red.

Para este cálculo se hace uso de una técnica laboriosa, conocida como *Síntesis Fourier*, porque la evaluación de los factores de estructura y, por tanto, de las intensidades, se verifica por aproximación sucesivas, utilizando series de Fourier función de las coordenadas de los átomos. Para este estudio hay que auxiliarse de otros datos estructurales y verificar cuantas aproximaciones sean necesarias para reducir el llamado *factor de realidad*, que expresa la diferencia entre los valores verdaderos de los factores de estructura y los que se obtienen de cada una de las series de Fourier en las sucesivas aproximaciones.

Resultado de estos cálculos es la obtención de los mapas de densidad electrónica, análogos al que se mostró para el antraceno en la sección 2-2, que expresa la variación de densidad electrónica alrededor de las posiciones de los átomos y dan idea de dónde están localizados los enlaces y donde no. A su vez se obtienen también las coordenadas de los átomos, de las que se deducen los valores de las longitudes de los enlaces, separación entre átomos no unidos por enlace y valor de los ángulos entre valencias, completando el conocimiento de los parámetros moleculares. En algunas ocasiones se usa una variante del método, conocida como *síntesis Patterson*, que permite llegar al resultado por un camino de cálculo más sencillo. Este método ha sido muy útil, además como complemento de la síntesis Fourier.

La descripción detallada de estos métodos se encuentra en numerosas publicaciones y monografías que se ocupan de estos interesantes temas. De todas

ellas destaco por su interés y actualidad, el libro de Buerger (104), que hace un estudio crítico de los métodos y recopila gran cantidad de bibliografía. El desarrollo detallado de los cálculos se ha podido sistematizar modernamente, gracias al empleo de máquinas calculadoras. Sin embargo, esto ha obligado a reorganizar el plan de trabajo, modificando algunas directrices, las cuales fueron discutidas en un Congreso celebrado en Glasgow en agosto de 1960, cuyas aportaciones aparecen reunidas en un libro editado por Pepinsky, Robertson y Speakman (105).

Los resultados del estudio de la difracción de rayos X por las moléculas y los cristales son numerosísimos. He de renunciar a recopilar aquí toda la abundante bibliografía, que en forma de libros se ha publicado sobre estas cuestiones. Sólo voy a citar dos libros a los que considero sumamente representativos por su más estrecha relación con las aplicaciones en el dominio de la Química. En el campo inorgánico destacan los estudios iniciados por los Bragg y recogidos por Bragg Jr. en una monografía interesante publicada en 1937 (106), donde están reseñados el estudio de la estructura de los elementos y compuestos inorgánicos, la estructura molecular de muchos aniones y cationes moleculares, y, sobre todo, se decide la estructura de la enorme variedad de compuestos de silicio. En el campo orgánico destaco otra importante monografía, escrita por uno de los mejores especialistas que en la actualidad se ocupan de estos temas: el profesor Robertson, de la Universidad de Glasgow (107). Sólo resta informar que los resultados del estudio de estructuras cristalinas se van recopilando por Wycroff (108), en una publicación sistemática a base de fichas e índices, que ya alcanzan el volumen V, con un número considerable de estudios reseñados.

Este método ha permitido estudiar también moléculas de notable complejidad, como es la de la vitamina B₁₂, con más de 200 átomos (109), e incluso en algunas ocasiones, llegar a determinar la estructura molecular antes de que se resolviera el problema por métodos químicos, como ocurrió, precisamente, con la molécula de penicilina (110).

(104) BUERGER, *Crystal Structure Analysis*, Wiley & Sons, 1960.

(105) PEPINSKY, ROBERTSON y SPEAKMAN, *Computing Methods and the phase problem in X-ray crystalanalysis*, Report of Glasgow Conference, August, 1960. Pergamon Press, 1961.

(106) BRAGG (W. L.), *Atomic structure of minerals*, Cornell Univ. Press. Ithaca, 1937.

(107) ROBERTSON, *Organic crystals and Molecules*, Cornell Univ. Press. Ithaca, 1953.

(108) WYCROFF, *Crystal structures*, Interscience Pub. Vol. I a V, 1948 a 1960. Esta obra es una modernización de otra publicación análoga del mismo autor, iniciada en 1934 con el título "Structure of Crystals".

(109) HODGKIN y colb., *Proc. Roy. Soc., A*, 242, 228 (1957).

(110) Véase el artículo de LIPSON, *Research*, 2, 202 (1949).

Pese a todo, este método está restringido por algunas limitaciones, como son: 1.^a Falta de precisión por las múltiples aproximaciones que lleva la interpretación de los resultados, que no alcanza la que se logra por los métodos espectrográficos. 2.^a La necesidad de que exista en la molécula un átomo pesado, con alto factor de dispersión, que por ser más fácilmente localizable, sirva de referencia para fijar los demás. Cuando no se dispone de un átomo de esta clase, se ha de recurrir a comparar con moléculas isomorfas que sí lo tengan, para iniciar la determinación de la estructura. 3.^a Los átomos de hidrógeno son invisibles, de forma que no figuran en los mapas de densidad. En muchos casos se realiza el estudio ignorando la presencia de los átomos de hidrógeno, y 4.^a El laborioso trabajo que lleva la interpretación de los resultados, que a veces es insuperable.

3. 15.—DIFRACCIÓN DE NEUTRONES.—Estrechamente relacionado en su fundamento con el método que acabo de describir, es la utilización de la difracción de neutrones por los cristales, para la determinación de estructuras moleculares. Se trata de un método reciente, cuyas primeras aplicaciones fueron realizadas en 1948 por Shull y Wollan (111). También los neutrones pueden ser considerados ondas como los electrones, pero como la longitud de onda, de acuerdo con la relación de Broglie, es inversamente proporcional a la masa estas partículas darían, a igualdad de velocidad, ondas unas 2.000 veces más cortas que las de los electrones. Con el fin de que estas ondas puedan ser difractadas por las redes cristalinas, se han de utilizar neutrones lentos, concretamente los llamados neutrones térmicos, cuya velocidad corresponde a la de las moléculas de un gas calentado a unos 100°C.

Como fuente de neutrones se hace uso de un reactor atómico, lo que constituye una importante limitación del método, que obliga a instalarle junto a una pila atómica, para aprovechar los neutrones en ella producidos, pudiendo manejar los neutrones lentos de la misma pila, ya que éstas trabajan de ordinario sobre los 100°C. Las velocidades con que los neutrones salen de la pila abarcan una amplia gama, y para poder monocromatizarles, se utiliza el haz de neutrones reflejados en una determinada cara de un cristal grande y perfectamente cristalizado, que de ordinario es calcita. De esta forma, se opera con la longitud de onda fija $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, determinada por la relación de Bragg, que corresponde a un determinado valor de θ , puesto que d , espaciado del cristal de calcita, es fijo.

La radiación de neutrones es siempre mucho más débil que los rayos X, normalmente utilizados, y esto obliga a realizar exposiciones que no pueden bajar de las veinte horas y utilizar cristales de tamaño grande o muestras con polvo cristalino, también de tamaño apreciable. Para detectar la radiación

(111) SHULL y WOLLAM, Science, 69, 108 (1948).

y medir la intensidad de reflexión se hace uso de contadores, ya que los neutrones no pueden detectarse fotográficamente. De momento es esta una dificultad del método, porque en estas condiciones los aparatos tienen poco poder resolutivo.

Una diferencia notable con los rayos X son los factores de dispersión. Al contrario de lo que vimos ocurría con los rayos X el factor de dispersión de los neutrones varía muy poco con el ángulo θ y su valor es muy parecido de los átomos ligeros a los pesados, aunque distinto para dos átomos isótopos, lo cual es comprensible, porque la dispersión de los haces neutrónicos se debe fundamentalmente a los núcleos de los átomos. No se conoce método para su evaluación por vía teórica y se han de determinar experimentalmente, y al hacerlo, se ha encontrado que algunos tienen este factor negativo, lo que es otra diferencia con los rayos X, donde siempre este factor es un número positivo. Se debe esto a que con estos átomos la onda neutrónica no cambia de fase con la reflexión, lo que siempre les ocurre a los rayos X y a los rayos neutrónicos de factor positivo. Estas circunstancias hacen que los átomos de hidrógeno se detecten bien con este método, porque verifican apreciable dispersión del rayo neutrónico, y, por tanto, pueda situarse su posición en las moléculas. Por lo demás, se opera de la misma forma que al utilizar rayos X, y los resultados se han de interpretar con síntesis Fourier.

En la actualidad, la utilización más usual de este método es como complemento de la difracción de rayos X. Con estos últimos se mide el tamaño de la celda elemental y se determina, si es posible, la simetría de la molécula, fijando, además, las posiciones de los átomos de mayor tamaño. Al aplicar a continuación difracción de neutrones, se pueden situar los átomos de hidrógeno u otros ligeros, mal detectables con rayos X. Así, por ejemplo, en los cristales de sexquicarbonato sódico, $\text{CO}_3\text{Na}_2\cdot\text{CO}_3\text{HNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se conocía por rayos X las dimensiones de la celda elemental y las posiciones de carbonos, oxígenos y sodios. Al aplicar difracción de neutrones se ha podido decidir definitivamente la simetría y determinar la existencia de dos clases de átomos de hidrógeno. Los que proceden del agua de cristalización están directamente unidos a los oxígenos de las moléculas de agua y forman enlaces de hidrógeno con oxígenos de los iones CO_3^- . En cambio, los átomos de hidrógeno de los aniones CO_3H^- parece como si estuvieran unidos a la vez con dos oxígenos de los grupos CO_3^- , ya que por equidistar de ambos, el enlace no parece propiamente enlace de hidrógeno (112). Algunos interesantes resultados logrados por este método, así como su fundamento y técnica operatoria están reseñados en la obra de Bacon (113), publicada en 1955.

(112) BROWN, PEISER y TURNES-JONES, *Acta Cryst.*, 2, 167 (1949).

(113) BACON, *Neutron Diffraction*, Oxford Univ. Press., 1955.

IV. ESTUDIO TEORICO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

4. 1.—CONSIDERACIONES PREVIAS.—En el capítulo precedente se han expuesto, de forma muy somera, los principales métodos experimentales que permiten el conocimiento de la estructura de las moléculas. Aunque todos tienen una fundamentación que requiere amplios conocimientos de tipo teórico e incluso la interpretación de los resultados requiere muchas veces manejar los instrumentos más difíciles del campo de la pura teoría, la realidad es que lo que se logra es el conocimiento objetivo de los hechos. La concordancia y complementariedad de los resultados, cuando se hace uso convergente de algunos de los métodos descritos es la prueba de más validez para justificar la estructura propuesta para una molécula.

Sin embargo, este estudio pone de manifiesto que la formación de las moléculas no obedece a unas leyes unitarias, sino que existe variedad de estructuras y diferentes tipos de configuración, los cuales repercuten después en la variedad de propiedades que presentan las diferentes sustancias. Y aquí es donde surge, propiamente, el problema que va a constituir la última parte de esta lección, que globalmente podemos formular así: ¿Por qué existe esta variedad de configuración, modo de ser y comportamiento? Recordando muchos detalles que ya han sido expuestos y otros que se advierten inmediatamente, aunque no se haya hablado de ellos todavía, podemos desarrollar esta cuestión en otras más concretas. Véase por ejemplo:

¿Por qué unas sustancias son moleculares y otras agregados continuos de átomos?

¿Por qué unas sustancias están formadas por moléculas polares y otras no?

¿Por qué unas sustancias son diamagnéticas y otras paramagnéticas?

¿Por qué unas sustancias son coloreadas y otras no?

¿Por qué unas sustancias son transparentes y otras opacas?

¿Por qué existen tan variadas formas cristalinas para los cuerpos sólidos como el estudio de su estructura por el método de difracción ha puesto de manifiesto?

Y no incluyo aquí preguntas tales como por qué las sustancias pueden ser sólidos, líquidos o gases, por qué unas son duras y otras blandas, unas tenaces y otras frágiles y unas fácilmente fusibles y volatilizables y otras no, porque todas estas preguntas quedan incluidas en la primera de las arriba enunciadas. También podrían plantearse otras cuestiones como, por qué unas sustancias son solubles en determinados disolventes o por qué unas sustancias reaccionan químicamente de tan variadas formas, aunque estas últimas cuestiones, también muy relacionadas con el problema que estoy exponiendo, constitu-

yen otro campo de trabajo, que escapa del cuadro en que deseo centrar mi lección.

La clave de las respuestas a estas preguntas está encerrada en otro importante problema: Tendiendo los átomos a unirse, unas veces para formar moléculas, otras agregados continuos y otras grupos definidos unidos también de forma continua, ¿cuál es el mecanismo por el que los átomos se unen y por qué resulta evidente la variedad de formas de unión que el conocimiento de la estructura molecular nos ha mostrado? La respuesta a esta última pregunta constituye toda la *Teoría de enlaces* o de la Valencia y es, precisamente, lo que podemos llamar estudio teórico de la estructura molecular.

La intuición de Davy y Berzelius lanzada hace ya 150 años, que el origen de las fuerzas de unión entre los átomos era de tipo eléctrico, se ha confirmado plenamente, lo cual ya no debe extrañarnos, dado que el átomo es un conjunto de partículas con cargas eléctricas de distinto signo y han de ser estas mismas cargas, las que al interaccionar de unos átomos a otros, determinen su unión. En la actualidad podemos afirmar que todas las fuerzas de valencia son de tipo eléctrico. Pero lo que ya no es tan fácil de comprender es por qué mecanismo ocurre esta interacción, que da lugar a diferentes tipos de unión. Aunque con bastantes reservas, dado que la clasificación no es plenamente satisfactoria, se admite unánimemente en la actualidad la existencia de tres tipos de enlaces interatómicos: *enlace iónico*, *enlace covalente* y *enlace metálico* (114).

Nótese que he hablado de tipos y no de clases, que mejor llamaríamos modelos extremos, puesto que se conocen también tipos intermedios de transición de unos a otros, tan continuos, que es difícil situar una frontera precisa entre un tipo y otro. De esta transición se ocupan todos los autores que abordan el estudio de estos problemas, pero por mostrar algunos ejemplos concretos remito, para la transición entre el enlace iónico y el covalente a los ejemplos que recopila Rice (115) y para la transición entre cada uno de estos dos tipos y el enlace metálico, a unos cuantos ejemplos que recopilé hace ya unos cuantos años (116), que muestran la continuidad de esta transición.

Pese a todo, los enlaces químicos, sean del tipo que sea, tienen de común que representan estados más estables para los átomos que éstos separados, produciéndose simultáneamente a la formación del enlace un desprendimiento de energía que corresponde a la pérdida de energía potencial que experimenta

(114) Cito aquí por su valor informativo dentro de un estudio muy elemental y cualitativo, pero con una aceptable visión de conjunto del problema el libro de SPEAKMAN, *An Introduction to the edectronic Theory of Valency*, 3.^a edición, Edward Arnol, 1955.

(115) RICE, *Electronic Structure and Chemical Bindung*, McGraw-Hill, 1940, Cap. XII.

(116) SENENT, *Estado metálico y estado sólido según la Química Moderna*, Monografías de Ciencias Moderna, C. S. I. C. núm. 1, Madrid, 1945 Cap. IV.

el sistema constituido por los dos átomos antes de unirse. Este desprendimiento de energía explica el que la Naturaleza no nos muestre las sustancias constituidas por átomos libres, sino unidos, con la única excepción de los gases nobles Helio, Neon, Kriptón, Xenón y Radón, para los que la misma Teoría de la Valencia explica por qué, dada su estructura atómica, no pueden tener capacidad de combinación alguna. En los mismos elementos libres, los átomos están unidos dos a dos en el Hidrógeno, Oxígeno, Cloro, Nitrógeno, etc., de cuatro en cuatro en el Fósforo, de ocho en ocho en el Azufre y, formando agregaciones continuas, en el Carbono, en sus dos formas de diamante y grafito, en el Silicio, Boro y todos los metales. Y así se explica también por qué es tan elevado el número de sustancias naturales y artificiales que son cuerpos compuestos.

Cada enlace se forma con diferente desprendimiento de energía y se consideran más estables aquellos en los que este desprendimiento es más grande. Sin embargo, cuando los átomos se unen, no se forma siempre la unión más estable posible, descendiendo al nivel energético más profundo, sino que se quedan en estados intermedios, dotados de capacidad para transformarse en otra ocasión, en otros más estables. Esto ocurre porque en todos estos fenómenos hay que superar siempre barreras energéticas que se les oponen y cuando no concurren circunstancias favorables los mismos impedimentos facilitan la existencia y estabilización de los pasos intermedios. Por esta circunstancia, los átomos no se han combinado desde el origen del Universo en los compuestos más estables que podían formar, sino que han engendrado la enorme variedad de sustancias naturales conocidas. Lo mismo ocurre en las síntesis naturales que se están produciendo, como en la fotosíntesis de las plantas, o en las síntesis que se realizan en los laboratorios o en las industrias. Pero las sustancias así formadas, unas veces espontáneamente y otras provocando el fenómeno, verifican estos cambios hacia mayor estabilidad, liberando la fuente de *energía química*, que es energía de cambio de enlaces, y que es la que ha utilizado el hombre junto con la hidráulica y la eólica, hasta el momento en que aprendió a dominar la fuente de energía atómico-nuclear.

En la Teoría de la Valencia, invariablemente, el estudio se dirige a interpretar y evaluar la energía de los enlaces, y toda su metodología estriba en poder resolver este problema. Con él se justifica el mecanismo por el cual la unión se produce y se explican las restantes propiedades del enlace, como distancia interatómica, momento dipolar, constante de fuerza, etc., cuya evaluación experimental ya conocemos. Lo que legítimamente satisface la validez de la teoría es el logro por cálculo teórico de los mismos números obtenidos experimentalmente. Hasta la aparición de la Mecánica Cuántica, fue imposible el logro de esta concordancia cuantitativa, sin cuyo auxilio se corre riesgo de que la teoría formulada sea más bien una lógica elucubración, que incluso

puede satisfacer por presentarse en forma intuitiva y a veces pintoresca. Tal es lo que ocurrió con muchas de las hipótesis lanzadas antes de 1925, como es la teoría de Lewis (117), en favor de la cual debo decir, que la intuitiva idea en que se apoya, de considerar necesaria la contribución de dos electrones en la formación del enlace covalente, fue la clave que permitió conocer este enlace con los métodos rigurosos posteriores.

4. 2.—EL ENLACE IÓNICO.—El mecanismo de unión de dos átomos por enlace iónico es fácil de explicar. Es una unión puramente electrostática entre dos iones, o átomos que tienen carga eléctrica una positiva y el otro negativa y la fuerza de atracción obedece a la ley electrostática clásica de Coulomb. La posibilidad de que un átomo adquiera carga eléctrica positiva o negativa, está ligada a la facilidad de pérdida de alguno de sus electrones corticales o de la tendencia a retener electrones de más en su corteza. Estas propiedades vienen determinadas, respectivamente, por el *potencial de ionización* y la *afinidad electrónica*. Para que entre dos átomos se forme enlace iónico, su ionización positiva —*catiónica*— o negativa —*aniónica*— ha de ser fácil y esto lo cumplen mejor los elementos que presentan mayor carácter electropositivo, como son los metales, pero especialmente los alcalinos y alcalinotérreos, y los elementos más electronegativos, como los halógenos o anfígenos.

En el enlace iónico los átomos unidos conservan cierta individualidad, pero por la misma naturaleza del mecanismo de unión no forman moléculas definidas, porque el campo eléctrico de simetría esférica, creado por la carga del ión, puede atraer a iones de signo opuesto en cualquier dirección, y, de hecho se une al número de éstos que pueden situarse a su alrededor y equidistantes del primero, lo que depende del tamaño relativo del ión que atrae y de los iones atraídos. A su vez, éstos últimos repiten su acción en la misma forma sobre iones análogos al primero y el resultado es la formación de una agregación continua de átomos ionizados en número indeterminado, que se traduce en la formación de un cristal sólido.

El enlace iónico no sólo se presenta entre átomos ionizados formando los compuestos que Evans (118) llama *isodésMICOS*, de los que es un buen ejemplo el cloruro de sodio con una red cristalina continua formada por iones sodio e iones cloro, situados alternativamente, de forma que cada sodio está rodeado de seis cloros y viceversa, sino también entre iones moleculares o iones de este tipo con iones atómicos formando los compuestos *anisodésMICOS*, donde el enlace iónico existe sólo entre los iones, mientras dentro del ión molecular las uniones entre los átomos siguen las leyes del enlace covalente; también se presenta

(117) LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog, Co. N. Y. 1923.

(118) EVANS, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge Univ. Press, 1939, Cap. VII, VIII y IX.

el enlace iónico en los compuestos *mesodésimicos*, en los que uno de los iones es un agregado continuo de átomos, unidos covalentemente, y de lo que son buenos ejemplos muchos silicatos naturales.

La independencia de los iones dentro del cristal iónico a que forzosamente conduce este tipo de enlace, se pone de manifiesto por los hechos siguientes:

1.º *Constancia del valor del radio iónico*, entendiéndose por tal el radio de una esfera del tamaño del ión, que se puede determinar a partir de los valores de las distancias interatómicas en compuestos donde esa clase de ión interviene. Está comprobado que el valor del radio depende del ión, con independencia del compuesto de que forma parte (119).

2.º *Relación entre el tipo de red cristalina, la forma y el tamaño de los iones*, según se deduce de estudios realizados por Goldschmidt (120), que prueban que la forma de la red cristalina de los compuestos iónicos, fundamentalmente de los isodésimicos, depende del tipo de compuesto y, dentro de los del mismo tipo, está determinado por la relación en tamaño que guardan los iones.

Las reglas que acabo de indicar sólo se cumplen en los compuestos genuinamente iónicos. Cuando los enlaces muestran manifiesta tendencia a un tipo de transición con el covalente o el metálico, las divergencias con estas reglas son cada vez más manifiestas.

4. 3.—EL ENLACE COVALENTE.—La fuerza que origina la unión de los átomos en este enlace procede de un intercambio de fuerzas eléctricas entre las cargas positivas de los núcleos de ambos átomos, pantalleadas por los electrones que rodean a cada núcleo, excepto los que intervienen propiamente en los enlaces, y la carga negativa de los electrones de valencia, de ordinario dos o uno de cada átomo, que son los auténticamente responsables del enlace, cumpliéndose con ello la regla de los pares electrónicos propuesta por Lewis. A diferencia del enlace iónico, donde los electrones que motivan la diferencia de cargas, pertenecen independientemente a uno y otro ión, los electrones del par hay que admitir que son compartidos por los dos átomos que enlazan y esa es la razón del nombre *covalente*.

Para que este enlace sea estable, o lo que equivale, se forme con desprendimiento de energía, demuestran los cálculos desarrollados por la Mecánica Cuántica, que es condición indispensable que los spins o momentos de giro de los dos electrones sean opuestos —*par electrónico compensado*—, produciéndose una penetración mutua en la zona en la que se encuentra cada uno de estos electrones en cada átomo —*orbitales atómicos*— para formar una única zona o nube de carga común a ambos átomos, llamada *orbital molecular*.

(119) PAULING, J. Am. Che. Soc., 49, 765 (1927).

(120) GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skriker Norske Videnskaps, Akad. Oslo I Mat-Naturv. Kl., 1926.

El grado de penetración de los orbitales atómicos, que se conoce con el nombre de *recubrimiento*, es tanto mayor cuanto más estable es el enlace resultante. La energía del enlace resulta de dos contribuciones: la *energía columbiana* o energía debida a la atracción de cada electrón por su núcleo en el campo perturbante del otro átomo y la *energía de resonancia*, que es la contribución más importante, originada por la coparticipación electrónica por los dos átomos y que se explica por un cambio continuo de configuración electrónica entre diferentes formas posibles del enlace llamadas *formas límites* (121).

El enlace covalente se le llama también apolar, aunque esta segunda denominación no es correcta nada más que para los enlaces entre átomos iguales, puesto que en toda unión entre átomos diferentes existe siempre un momento dipolar finito, cuyo origen se atribuye a la diferente *electronegatividad* o afinidad electrónica de los átomos que enlazan (122). La teoría del enlace covalente explica esta polaridad por la contribución de formas límites de tipo iónico, esto es, formas de configuración para el enlace como si este fuese iónico, a la resonancia que lo estabiliza, lo cual se puede considerar como posibles formas de transición entre los enlaces apolar e iónico.

El estudio teórico del enlace covalente se sigue por dos métodos o aproximaciones diferentes, convergentes y complementarias, conocidas respectivamente como *método de enlaces de valencia* y *método de orbitales moleculares*, que se diferencian en la forma de plantear el problema, aunque en ambos se siga una metodología de cálculo bastante parecida. El primer método parte del supuesto de que en el enlace intervienen dos electrones, mientras el segundo considera que ha de producirse el recubrimiento de los orbitales atómicos para engendrar el orbital molecular. Es interesante el estudio comparativo de ambos métodos, realizado por Coulson (123) en forma elemental y a la par rigurosa.

Tanto por un método como por el otro, la resolución de un problema completo es siempre difícil y sólo es posible con buena aproximación en casos muy sencillos. El más de todos, que es la unión de dos átomos de hidrógeno para formar la molécula H_2 , con el que iniciaron Heitler y London, en 1927 (124), la aplicación de la Mecánica Cuántica a estos problemas, ha sido sometido en repetidas ocasiones a cálculos más refinados, lográndose que desde la sola descripción primera, que en esencia ha subsistido, pero que cuantitativamente suministraba la energía de enlace y la distancia interatómica con un

(121) BARRIOL, La constitución des Molécules, Gautier Villars, París 1959, Cap. IV.

(122) PRITCHARD y SKINER, Chem. Rev., 55, 745 (1955), presentan un interesante estudio crítico acerca del significado y validez del concepto de electronegatividad.

(123) COULSON, Valence, Oxford Univ. Press, 2.^a Ed. correg., 1960, capítulo IV, V y VI.

(124) HEITLER y LONDON, Z. Physik, 44, 455 (1927).

error del 30 %, fuese aproximándose más y más a la realidad, hasta tener una concordancia sorprendente con los valores experimentales (125). Este grado de aproximación es más difícil lograrlo cuando se opera con moléculas de más complejidad.

Las fuerzas de enlace covalente quedan saturadas cuando se logra la compensación de todos los spines de los átomos que enlazan y, por este motivo, conduce muchas veces a la formación de moléculas o iones moleculares definidos, aunque en estos últimos se logre la compensación total por pérdida o ganancia de algún electrón, cuyo defecto o exceso es causa del carácter catiónico o aniónico del ión molecular. Si además se tiene en cuenta que la estabilidad de un enlace covalente es tanto mayor cuanto mayor grado de recubrimiento se logra entre los orbitales atómicos que enlazan, las fuerzas de enlace covalente han de ser más intensas en la dirección donde estos orbitales atómicos son más intensos, para dar así el máximo recubrimiento. Esto prueba otra importante propiedad de las fuerzas de valencia covalente: el ser *fuerzas dirigidas*. Cuando el orbital molecular resultante está dispuesto en la misma dirección que la línea internuclear se forman los llamados *enlaces σ* y cuando lo hace en direcciones paralelas a ésta, formando un orbital con doble nube de carga, se obtienen los *enlaces π* .

La propiedad direccional de las valencias covalentes es la causa de la geometría de las moléculas. Cuando un átomo tiene carácter polivalente, esto es, puede formar más de un enlace, las direcciones de estos enlaces vienen determinadas por un fenómeno de interacción de sus diferentes orbitales atómicos, para localizarlos en aquellas direcciones que dan al conjunto mayor estabilidad, lo cual coincide con la posibilidad de adoptar una configuración geométrica de alta simetría. Este fenómeno, llamado *hibridación* por Pauling (126), que fue quien primero lo estudió sistemáticamente, estableciendo el criterio para fijar las posiciones de los enlaces en las moléculas poliatómicas, fue completado más tarde, fundamentalmente por Kimball (127). La teoría de hibridación explica la forma tetraédrica del átomo de carbono en los compuestos alifáticos y la triangular plana en los etilénicos y aromáticos, previstas por la Química Orgánica, y demuestra la forma geométrica de los diferentes aniones e iones complejos y la estructura de agregados atómicos continuos que aparecen en los compuestos de coordinación, de los que son buen ejemplo los silicatos y boratos. Los trabajos que se han realizado y realizan acerca de la teoría de hibridación son numerosos y de ellos se puede encontrar información en todos los tratados sobre los enlaces que se van citando en esta lección, aunque destaco

(125) Véase SHULL, J. Chem. Phys., 30, 1405 (1959).

(126) PAULING, J. Am. Chem. Soc., 53, 1367 (1931).

(127) KIMBALL, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).

entre todos la obra del propio Pauling (128), que recoge abundante bibliografía original. Se deduce de la teoría de hibridación que la forma de las moléculas es función del número y tipo de los orbitales atómicos que intervienen en la formación de los enlaces, existiendo una relación fija entre éstos y la geometría molecular, hasta el punto de que esta geometría se puede predecir en cuanto se conoce qué orbitales van a intervenir en la formación de los enlaces. Una recopilación de datos acerca de este problema, pudimos realizarla hace ya algunos años (129).

Las mismas reglas de hibridación que explican la forma geométrica de las moléculas, explican también cómo en algunos casos puede un número indefinido de átomos unirse en forma continua por enlaces covalentes, dando sustancias de tipo no molecular. Esto es lo que ocurre cuando indefinidamente átomos de carbono se unen unos a otros, respetando las direcciones tetraédricas de sus cuatro valencias para originar un cuerpo sólido, muy duro, muy transparente y de alta refractividad, que es el diamante, o cuando átomos de silicio y oxígeno, respectivamente tetraédricos y lineales, se unen alternativamente para formar el cuarzo. Estructuras continuas con enlaces covalentes o a la vez covalentes entre átomos ionizados —enlace semiiónico— son frecuentes en muchos productos naturales conocidos, como corindón, rutilo, etc., y muchos silicatos, y conducen siempre a al aparición de los sólidos de mayor dureza, transparencia y refractividad.

Para que se forme enlace covalente no es indispensable la existencia del par electrónico compensado. Se conocen enlaces covalentes con un solo electrón o con tres, siendo el ejemplo más conocido, por las dificultades de interpretación, muchas veces discutido, el de los boranos, concretamente el diborano, de quien se ocupa recientemente Pauling y Kamb (103), recopilando datos anteriores y proponiendo una explicación de estos enlaces.

Por el contrario, en las moléculas aromáticas y conjugadas, como butadieno, restantes polienos, benceno y compuestos aromáticos incluidos los heterociclos, además de los enlaces σ que forman el esqueleto de las moléculas, con carbonos de forma triangular, se pueden conjugar o fusionar las nubes de carga de los orbitales π para dar origen a un orbital π que puede contener más de dos electrones, sin que estos orbitales queden localizados para formar

(128) PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3.^a Ed., Cornell Univ. Press. Ithaca, 1960, Cap IV y V. Es notable la última edición, que acaba de aparecer, profundamente revisada y que representa una situación más ecuaníme que la de las otras ediciones anteriores, donde el autor parecía ignorar todos los otros aspectos de la teoría diferentes de los estudiados por el método del propio autor.

(129) SENENT (S) y SENENT (F), *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **47A**, 181, 197, 205, 211 (1951). SENENT (F.) *An. R. Soc. Esp. Quim.*, **47B**, 665, 669 (1951)

(130) PAULING y KAMB, artículo remitido a los *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* del que hace referencia PAULING en su libro cit., pág. 367.

enlaces definidos. El número de electrones es cuatro en el butadieno, seis en el benceno, diez en el naftaleno, y así sucesivamente para alcanzar un número indefinido en cada una de las macromoléculas que se suponen existen en las láminas de simetría exagonal que se pueden exfoliar en un cristal de grafito. Este número de ordinario es par, con lo que puede haber compensación total de spines, pero a veces es impar, como ocurre con ciertos radicales libres del tipo del trifenilmetilo.

El estudio de estas moléculas aromáticas y conjugadas se ha realizado ampliamente, sobre todo entre 1935 a 1955, y son numerosos los trabajos publicados, realizados en distintos grados de aproximación por los dos métodos antes citados, que ahora se denominan *método de mesomería* y *método de orbitales moleculares*. En escala semicuantitativa se alcanza así el *diagrama molecular*, conjunto de datos que informan acerca de la densidad electrónica en cada átomo de la molécula, orden de enlace o relación entre enlace simple y múltiple de cada uno y su dependencia con la longitud del enlace, valencia libre o grado de insaturación de cada átomo, polarizabilidades de enlaces y átomos, energías de polarización, etc. De este tema se han ocupado muchas escuelas, entre las que destaco la del Prof. Coulson, en Londres y Oxford y la del Prof. Daudel, en París. Los resultados logrados se encuentran sistematizados en la monografía de Coulson, antes citada, y en la de los esposos Pullman (131), que es un amplio tratado con abundante información bibliográfica.

De los datos indicados del diagrama molecular se obtiene información acerca de la reactividad de la sustancia, algunas de sus propiedades químicas y otras propiedades, como color, energía de resonancia, etc. También se ha aplicado este método al estudio del *poder carcinogénico* de sustancias formadas por moléculas aromáticas, sobre todo por la escuela de París (132). Un interesante informe ha sido realizado por Fernández Alonso (133). Con el uso de estas mismas aproximaciones hemos realizado en mi departamento de Química Física algunos estudios acerca de la estructura de algunos heterociclos y derivados del benceno (134). La recopilación sistemática de resultados, aparece en una publicación periódica del Centre de Chimie Théorique de France, París, dirigida por el profesor Daudel, donde están tabulados los diagramas moleculares para una serie importante de moléculas aromáticas. También en escala semi-

(131) PULLMAN y Madame PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson et C. Ed. París, 1952.

(132) Madame PULLMAN y PULLMAN, *Cancérisation par les substances Chimiques*, Masson C. Ed. París, 1955.

(133) FERNANDEZ ALONSO. Hacia una teoría cuántica de la sustancias que muestran actividad cancerígena. *An. Univ. Valencia*, 29, I (1955).

(134) SENENT, HERRAEZ, IGEA y ESTEVE, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 51B, 91 (1955); SENENT e IGEA, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* 53B 403 (1957).

cuantitativa, fue propuesto en 1953 por Ruedenberg y Scherr (135) otro método, llamado del *electrón libre*, con el que se obtienen resultados equivalentes.

En orden a realizar estudios de mayor precisión, la teoría alcanza un grado de complejidad considerable. Destacan de nuevo las dos aproximaciones más importantes antes citadas, sobre todo la de orbitales moleculares, que dan origen el llamado método del *campo autoconsistente*. Este método ha sido aplicado primero a etileno y benceno con resultados bastante aceptables (136). Sin embargo, se impone seguir aproximaciones más sencillas, como la de Goepfert-Meyer y Sklar (137) y todavía la más sencilla, conocida como aproximación semiempírica de Pariser y Parr (138), para poder abordar moléculas aromáticas diferentes al benceno e incluso algunos heterociclos, lo que hace que en la actualidad se use con bastante frecuencia. Un amplio informe comparativo de todos estos métodos, tanto los aproximados como los más rigurosos, se encuentran en la obra de Daudel, Lefebvre y Moser (139), que aunque algo incompleta, es la más actual recopilación de estos métodos de trabajo.

Con los estudios más rigurosos no sólo se llega al conocimiento de la estructura de estas moléculas en su estado fundamental, sino también en diferentes estados electrónicos activados, lo que permite la interpretación por vía teórica de sus espectro visible y ultravioleta (140). Para estos cálculos hay que resolver difíciles integrales, propias de la sistemática de la Mecánica Cuántica, que requieren un trabajo específico muy delicado. Dada la importancia del cálculo de estas integrales se celebró en París en 1958 un coloquio internacional del que informa Berthier, recogiendo las comunicaciones y resultados. Algunos autores se han dedicado a evaluar con métodos sistemáticos, tabulando los resultados logrados, que luego se utilizan en el trabajo ordinario, simplificando notablemente las operaciones. Entre éstas destacan como más útiles las de Sklar y Lyddam (141), Parr y Crawford (142), Roothaan (143), siendo de capital importancia, por ser mucho más completas las de Kotani, Amemiya, Ishiguro

(135) RUEDENBERG y SCHERR, J. Chem. Phys., 21, 1565, 1582, 1597 (1953)

(136) Véase el amplio informe de MULLIKEN, J. Chim. Phys., 46, 497 (1949).

(137) GOEPPERT-MAYER y SKLAR, J. Chem. Phys., 6, 645 (1938).

(138) PARISER y PARR, J. Chem. Phys., 21, 466,767, (1953).

(139) DAUDEL, LEFEBVRE y MOSER, Quantum Chemistry, obra cit. en pág. 19.

(140) Una elemental descripción de esta aplicación puede verse en el trabajo de COULSON, Photoelec. Group Bull. Cambridge, n.º 13, 358 (1961). BERTHIER, Colloque international sur le Calcul des Fonctions Ondes Moléculaires, Publicación del C. N. R. S. París, 1958.

(141) SKLAR y LYDDANE, J. Chem. Phys., 7, 374 (1939).

(142) PARR y CRAWFORD, J. Chem. Phys., 16, 1049 (1948).

(143) ROOTHAAN, Tables of Two-Center Coulomb Integrals between 1s, 2s, and 2 p Orbitals, University of Chicago (1955).

y Kimura (144), las de Preuss (145) y las recientísimas de Miller, Gerhauser y Matzen (146).

La teoría rigurosa del enlace covalente sólo ha podido aplicarse en muy contadas ocasiones. La dificultad de los cálculos es de tal consideración, que sólo se pueden lograr descripciones semicuantitativas más o menos aproximadas. Sin embargo, los éxitos logrados en los casos estudiados son una buena prueba de la bondad de la interpretación y estos mismos éxitos legitiman los otros resultados menos concordantes. En este orden se han realizado numerosos estudios para interpretar el comportamiento y propiedades de muchas sustancias, con una directa aplicación al estudio racional y moderno de la Química. Entre los numerosos tratados escritos en este sentido, sin descender a enumerar los que ya propiamente se deben considerar como Químicas Inorgánicas y Orgánicas estructurales, voy a citar, además de las monografías ya reseñadas en esta sección, que invariablemente suelen destinar una parte a la descripción de estas aplicaciones, los tratados de Sidgwick (147), un poco anticuado ya, Syrkin y Dyakina (148). Cramer (149), Hartman (150), Cartmell y Fowles (151), Palmer (152), y sobre todo el de Ketelaar (153), que considero de mayor interés.

4. 4.—EL ENLACE METALICO.—El estudio del enlace metálico tiene menos relación con el problema de la estructura molecular, por la razón de que en los metales no se presentan las unidades moleculares, lo que es una consecuencia de la misma naturaleza del enlace metálico. Para explicar las propiedades conductoras de la electricidad y el calor que presentan los metales, propuso Riecke la hipótesis, hoy comprobada, que en el seno de un metal debían existir electrones libres o casi libres comportándose como un gas. La hipótesis del gas electrónico permite una explicación del origen de las fuerzas que tan rígidamente unen los

(144) KOTANI, AMEMIYA, ISHIGURO y KIMURA, *Tables of Molecular Integrals*, Maruzen Co. Tokyo, 1955.

(145) PREUSS, *Integraltafeln zur Quantenchemie*, Springer, Berlín, Vol. I a IV, 1956 a 1960.

(146) MILLER, GERHAUSER y MATZEN, *Quantum Chemistry Integrals and Tables*, University of Texas Press, Austin, 1959.

(147) SIDGWICK, *The electronic Theory of Valency*, Oxford Univ. Press, 1927.

(148) SYRKIN y DYAKINA, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, (Ver. ingl.) Butterworths, 1950.

(149) CRAMER, *Einschlussverbindungen*, Springer, Berlín, 1954.

(150) HARTMANN, *Theorie der Chemischen Bindung*, Springer, Berlín, 1954.

(151) CARTMELL y FOWLES, *Valency and Molecular Structure*, Butterworths, 1956.

(152) PALMER, *Valency*, Cambridge Univ. Press, 1959.

(153) KETELAAR, *Chemical Constitution*, Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1958.

átomos en los metales, para formar unos cuerpos sólidos tenaces, pero dúctiles y maleables, de alta densidad y de puntos de transformación elevados.

El enlace metálico se presenta entre una serie indefinida de átomos, normalmente ionizados, ordenados formando una red cristalina de índice de coordinación doce, estos es, con doce vecinos alrededor de cada uno, y los electrones del gas electrónico y, puede ser considerado como un enlace covalente múltiple con intercambio de fuerzas electrotáticas entre muchos átomos y muchos electrones. Para los electrones del metal existen niveles energéticos definidos por unas *bandas*, cuya distribución realizó Bloch (154) con ayuda de la Mecánica Cuántica, pudiendo más tarde Brillouin (155) demostrar que estas bandas tenían formas poliédricas con caras determinadas por las superficies del cristal de mayor factor de dispersión para los rayos electrónicos. Estos estudios están recopilados y sistematizados en una interesante monografía de Mott y Jones (156) y en otra más reciente de Wilson (157).

Puede ser explicado el enlace metálico con los dos métodos fundamentales de la teoría del enlace covalente, el de orbitales moleculares y el de enlaces de valencia. El desarrollo del primero conduce a la teoría propuesta por Wigner y Seitz (158), con especial dedicación al estudio en los metales alcalinos litio, sodio y potasio, donde se demuestra que los orbitales moleculares coinciden con las bandas de energía del metal. Sobre esta base, se explican las diferencias entre los cuerpos sólidos conductores y aislantes, por el mayor o menor grado de recubrimiento de estos macroorbitales moleculares o bandas de energía y el propio Seitz (159) ha intentado realizar un tratamiento unitario del estado sólido, por generalización de la teoría del enlace metálico.

El estudio de este enlace a base del modelo de enlaces de valencia ha sido realizado por Pauling (160), que considera al metal como un conjunto de átomos entre los que pueden intercambiar enlaces, como un sistema resonante con un número considerable de formas límites. Su estudio sobre el litio (161) conduce a resultados satisfactorios y un resumen de estos trabajos se encuentra en el capítulo IX de su libro "The Nature of the Chemical Bond", antes citado.

(154) BLOCH, Z. Physik, 52, 555 (1928).

(155) BRILLOUIN, Comp. Rend., 191, 198, 292 (1930); J. Phys., (VII) 1, 377 (1930).

(156) MOTT y JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, 1936. Reimp. 1958. Cap. II a V.

(157) WILSON, The Theory of Metals, Cambridge Univ. Press, 1953.

(158) WIGNER y SEITZ, Phys. Rev., 43, 804 (1933); 46, 509 (1934); WIGNER, Phys. Rev., 46, 1002 (1934); SEITZ, Phys. Rev., 47, 400 (1935).

(159) Estos estudios se encuentran en la monografía de SEITZ, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, 1940.

(160) PAULING, Phys. Rev., 54, 899 (1938).

(161) PAULING, J. Am. Chem. Soc., 69, 542 (1947); Proc. Roy. Soc. A, 196, 343 (1949).

4. 5.—UNIONES INTERMOLECULARES.—Una vez formadas las moléculas éstas han de unirse para formar las sustancias moleculares en la forma en que macroscópicamente se presentan. Las uniones entre moléculas se producen por la acción de las fuerzas intermoleculares, que son mucho menos intensas que las interatómicas aunque, como éstas, también tienen un origen de tipo eléctrico. No voy a detenerme en detallarlas, porque ya escapa del propósito de la lección que quería desarrollar. Me limitaré a indicar los tipos más importantes y a citar a algunos autores que las estudian con detalle.

Se admiten como tipos más importantes de fuerzas intermoleculares las de *polarización* u *orientación*, que se manifiestan entre moléculas con momentos dipolares finitos, las de *inducción*, entre dipolos inducidos, y las de *dispersión* o *fuerzas de van der Waals*, que se deben a una interacción entre dipolos de vida fugaz, consecuencia de los movimientos vibratorios, los cuales, como ya sabemos, subsisten hasta en el estado de menos activación, razón por la cual estas fuerzas se consideran propiedad general de la materia. En la obra de Ketelaar, antes citada, hay un amplio capítulo dedicado al estudio de estas fuerzas.

Contra ellas actúan las fuerzas de repulsión, que se manifiestan cuando dos moléculas o átomos se aproximan excesivamente, y surgen a consecuencia de una penetración prohibida de sus envolturas electrónicas, con repulsión entre los electrones de una y otra. Por esta razón existen distancias de equilibrio entre los átomos y las moléculas, que representan la separación entre los mismos con el mínimo contenido de energía potencial. La distancia a que pueden aproximarse los átomos de dos moléculas, sin que entre ellos se formen enlaces, sirven para determinar sus *radios de van der Waals*, radios que se deben respetar entre átomos y moléculas para evitar el efecto de repulsión. Esta es la causa de muchas deformaciones que experimentan las moléculas cuando, para una determinada configuración, los átomos de la misma no unidos por enlaces quedan a una distancia menor que la suma de sus radios de van der Waals, produciéndose lo que se llama un *impedimento estérico*. La deformación consiguiente, hasta que estos átomos se separan convenientemente, representa un aumento en contenido de energía potencial de la molécula, y la modificación de sus propiedades o aparición de otras nuevas, como isomería óptica. El incremento de energía que acarrea la deformación puede calcularse teóricamente en algunos casos (162). Un interesante informe sobre la deformación de estas moléculas, llamadas moléculas apiñadas ha sido realizado por Herraéz (163).

Finalmente, no quiero dejar de citar el notable *enlace de hidrógeno*, que se manifiesta entre moléculas con grupos OH, NH, FH, a consecuencia de la alta

(162) COULSON y SENENT, J. Chem. Soc., 1813, 1819 (1955); COULSON, SENENT y HERRAEZ, An. R. Soc. Esp. Fís. Quím., 52 B, 515 (1956); SENENT y HERRAEZ, An. R. Soc. Esp. Fís. Quím., 53 B, 257, 325 (1957).

(163) HERRAEZ, Las Ciencias, 23, 131 (1958).

polaridad de estos enlaces, y que es causa de diferentes tipos de asociación intermoleculares e intramolecular —*quelación*— con modificación de algunas propiedades de las sustancias en cuyas moléculas aparecen. La naturaleza de este enlace no se conoce con seguridad, aunque son numerosos los estudios realizados, atribuyéndole por una parte carácter electrostático y por otro cierto carácter de covalencia por admitirse diferentes formas límites en resonancia. Una sistematización reciente de estos estudios, mostrando los métodos para caracterizar la presencia de este enlace, la modificación de propiedades que ocasiona y su posible mecanismo de formación se encuentra en la monografía de Pimentel y McClellan (164).

CONCLUSION

De forma muy somera he mostrado los aspectos actuales que lleva consigo el conocimiento de la estructura de las moléculas y su relación con las propiedades de las sustancias. No es de extrañar, por tanto, que haya surgido ese importante movimiento para renovar la Metodología de la Química al que me referí en otro lugar, el cual ha de imponerse cada vez más, para abrir nuevos derroteros a la investigación en esta importante rama del saber humano. Y, aunque parece cuanto he dicho un importante acervo de investigación en el campo teórico, las ventajas que de él se derivan en el campo práctico se acusan cada vez más, ya que estos estudios han mostrado posibilidades, al parecer imprevisibles, y han facilitado el trabajo en muchos estudios de tipo práctico y de directa aplicación, incluso en el dominio de la técnica industrial, que a primera vista parecían ajenos totalmente a este tipo de trabajo.

HE DICHO ~~ZHUG~~

(164) PIMENTEL, y McCLELLAN, The Hydrogen Bond, Freeman and Co. San Francisco, 1960.

INDICE

	<u>Págs.</u>
INTRODUCCION.	5
1. 1. Origen de la hipótesis molecular	6
1. 2. La valencia química	9
1. 3. Forma espacial de las moléculas	10
1. 4. Comentario a la introducción	11
II. LA MOLÉCULA COMO ENTIDAD REAL	12
2. 1. Pruebas aportadas por el estudio del estado gaseoso	12
2. 2. Difracción de los rayos X	13
2. 3. Determinación del número de Avogadro	15
2. 4. El tamaño de las moléculas	17
2. 5. ¿Qué es lo que se entiende por molécula?	17
2. 6. Repercusión de la Metodología de la Química.	19
III. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR	21
3. 1. Concepto de estructura molecular	21
3. 2. Magnitudes moleculares que pueden ser medidas.	22
3. 3. Método estereoquímico clásico	26
3. 4. La polarización eléctrica de las moléculas y su estructura	27
3. 5. El efecto Kerr	29
3. 6. Diamagnetismo y paramagnetismo molecular.	30
3. 7. Resonancia magnética nuclear	31
3. 8. Métodos espectrográficos	33
3. 9. Los movimientos de rotación de las moléculas y la espectroscopia de microondas	36
3. 10. Las vibraciones moleculares y los espectros de infrarrojo.	37
3. 11. Espectros de luz difusa. Espectrografía Raman	42
3. 12. Activación electrónica molecular. Espectros visibles y ultravioleta	43
3. 13. Difracción de electrones por gases y vapores	45
3. 14. Método de difracción de rayos X	48
3. 15. Difracción de neutrones	53
IV. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR.	55
4. 1. Consideraciones previas	55
4. 2. El enlace iónico.	58
4. 3. El enlace covalente	59
4. 4. El enlace metálico	65
4. 5. Uniones intermoleculares	67
CONCLUSIÓN	68
Indice	69

ACABOSE DE IMPRIMIR ESTE DISCURSO DE APERTURA
DEL CURSO ACADÉMICO 1961-62, DE LA UNIVER-
SIDAD DE VALLADOLID, EL 28 DE SEPTIEM-
BRE DE 1961, EN LOS TALLERES DE LA
EDITORIAL «SEVER - CUESTA», DE
V A L L A D O L I D

