

EL MÉTODO DE DEBYE - SCHERRER - HULL. SU IMPORTANCIA EN LAS INVESTIGACIONES DE LA ESTRUCTURA FINA DE LA MATERIA Y EN LAS APLICACIONES PRÁCTICAS (1).

Por el profesor contratado doctor GUILLERMO BIBL

Dos descubrimientos fueron los que principalmente permitieron indagar profundamente en la estructura fina de la materia, a saber:

1) El descubrimiento de los rayos X por W. C. Röntgen en el año 1895, y

2) El conocido experimento de la difracción de los rayos X en los cristales, realizados por M. v. Laue, W. Friedrich y P. Knipping en el año 1912. Laue pensó que la incidencia de rayos X sobre los cristales debería causar fenómenos de difracción, siempre que las longitudes de onda de los rayos X sean de la misma magnitud que las constantes de red de los cristales, en completa analogía con los fenómenos de difracción de la luz visible en los retículos. En este último caso se relacionan de un modo sencillo la posición de los máximos y los mínimos con la longitud de onda y la constante de red. Veremos que también para la difracción de los rayos X en los cristales (redes espaciales) se obtiene una relación análoga, sencilla, que constituye el fundamento para las determinaciones de las estructuras cristalinas.

La investigación estructural con métodos de rayos X no se limita a cuerpos cristalinos sólidos. Asimismo de los Röntgendiagramas de cuerpos amorfos, líquidos y gases, se han podido sacar conclusiones importantes acerca de la estructura fina de tales estados de agregación física. En los gases monoatómicos se ha podido calcular la distribución de los electrones en los átomos. En los gases poliatómicos se han podido determinar las distancias que separan los átomos en la molécula. Así por ejemplo, se obtuvo en la molécula diatómica de nitrógeno como distancia interatómica $1,09 \text{ \AA}$; la distancia entre ambos átomos de oxígeno en la molécula triatómica de CO_2 resultó ser de $2,2 \text{ \AA}$, y así sucesivamente. En el estado líquido de la materia pudo determinarse la distribución de las moléculas alrededor de una molécula determinada que se ha elegido como punto de comparación.

Agreguemos aún que asimismo ha sido posible obtener una vista introspectiva acerca de la constitución de las macromoléculas mediante el análisis por medio de los rayos X. De especial interés cabe mencionar entre las

(1) Según una conferencia dictada en el Instituto Tecnológico del Sur el 25 de marzo de 1950.

substancias constituidas por macromoléculas aquellos productos naturales y materiales artificiales que hallan amplias aplicaciones en la técnica y las substancias albuminoides, fundamento de toda materia viviente.

La finalidad de toda investigación de estructuras finas es la de deducir propiedades macroscópicas de la materia partiendo del conocimiento de la configuración geométrica de los átomos (o grupos de átomos) en las moléculas (2). (Los átomos por sí solos no poseen propiedades materiales). Por lo que se sabe hoy día, se ha adelantado ya bastante en esta cuestión, pero es mucho lo que aun queda por resolver. Pero puede suponerse con seguridad que se llegará a la meta y que ello no tardará un tiempo excesivamente largo. Linus Pauling dijo, hace poco, y con mucha razón que los actuales métodos de investigación son tan eficaces que con muchas probabilidades, dentro de los próximos 20 años se llegará a conocer a la perfección la estructura de las proteínas. Entonces será posible sintetizar la carne, por ejemplo. Estos conocimientos revestirán también una importancia trascendental para la medicina: Se comprenderá entonces la elevada actividad antipatógena de la molécula de la penicilina y la relación entre las moléculas de las células cancerosas y las moléculas de las células normales de un ser viviente.

Es imposible, en un trabajo de resumen objetivo como es éste, dar a conocer detalladamente todos los numerosos métodos que se aplican cuando se hace investigación de estructuras finas mediante los rayos X. Me limitaré, pues, al método Debye-Scherrer, procurando dar una idea somera de todo lo que es posible de deducir por lectura de un Röntgen-diagrama.

Primeramente mencionaremos algunos datos de la física de los rayos X que facilitarán la asimilación de lo que sigue en este trabajo.

En la investigación de la estructura fina se utilizan ahora casi exclusivamente los tubos vacíos llamados tubos de Coolidge. La energía cinética de los electrones emitidos por

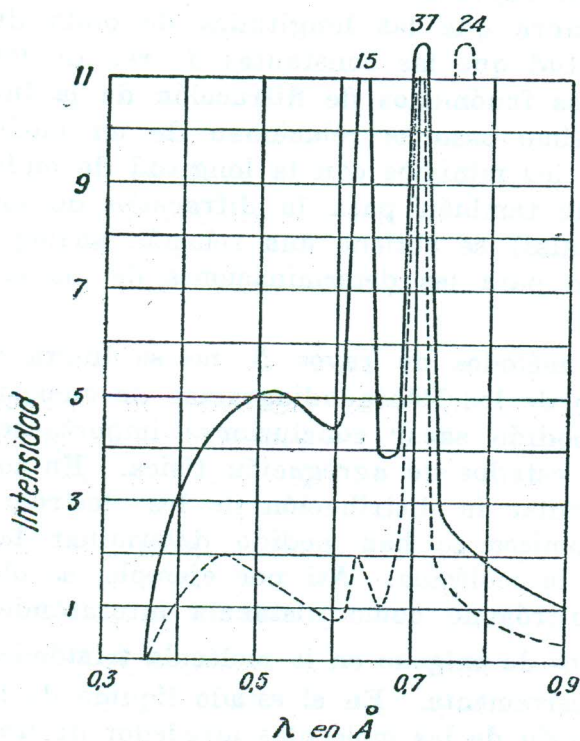


Figura 1

(2) Las conjeturas acerca de una relación directa entre la estructura molecular y propiedades de la materia no son nuevas. Ya hace 2.000 años que el poeta romano Lucrecius pensaba que la miel, por su sabor dulce estaría formada por moléculas esféricas, lo que explicaría su fácil paso por la lengua. Por el contrario, las substancias amargas estarían constituidas por moléculas angulosas.

el filamento se convierte principalmente en calor y tan solo una pequeña parte, inferior al 1 %, se transforma en energía de los rayos X. La radiación abandona el tubo por ventanas especiales que tienen una absorción insignificante en el intervalo de longitud de onda utilizado (láminas de berilio, de mica, o de vidrio de Lindemann).

La radiación que abandona el tubo se compone de una radiación de frenado (3) y (en el caso dado) de la radiación característica de los átomos del material anticatódico. La distribución espectral de las intensidades de una radiación de rayos X que sale de un anticátodo de molibdeno, se puede ver en la figura 1 (según Ulrey).

Las líneas α y β de la serie K aparecen con intensidad preponderante. Las líneas de una serie aparecen simultáneamente (4) cuando la tensión que hay aplicada al tubo, pasa por un valor mínimo que depende de la longitud de onda del borde de absorción respectivo del material anticatódico.

$$V = \frac{12,345}{\lambda} \quad (5)$$

Siendo V la tensión en kV y λ la longitud de onda del borde de absorción en A.

En caso del cobre, por ejemplo, la tensión mínima para excitar la serie K es de 9 kV.

- (3) Según las ideas clásicas se origina una radiación de frenado al ser frenados en los átomos del material anticatódico los electrones incidentes. Sin embargo esta representación clásica falla para explicar el siguiente hecho bien probado experimentalmente: la radiación de frenado tiene un límite sumamente nítido en la región de las ondas cortas (ver figura 1) que tan solo depende de la constante de Planck h, y de la tensión del tubo V:

$$h \cdot c / \lambda_{\min} = e \cdot V$$

en que e es la carga del electrón y c la velocidad de la luz.

Las medidas de V y de λ_{\min} dan, pues, la posibilidad de determinar h. La radiación cuya longitud de onda es de la magnitud del límite inferior (llamado límite de Duane-Hunt) se produce cuando el electrón pierde toda su energía cinética $eV = \frac{1}{2}mv^2$ en un proceso único atómico, de frenado. Cuando se aumenta la tensión del tubo se hace más filtrante la radiación de frenado (λ_{\min} disminuye!); al mismo tiempo crece naturalmente también la intensidad de la radiación emitida. Si se aumenta la intensidad de la corriente del tubo aumentando la intensidad de la corriente de filamento se logra aumentar tan solo la intensidad de la radiación emitida.

- (4) Esto es fácilmente comprensible. Se logra la emisión de una línea $K\alpha$ cuando un electrón pasa de la capa L a la capa K, una línea $K\beta$, cuando un electrón pasa de la capa M a la capa K, etc. Antes que nada deberá emperarse desprenderse siempre un electrón de la capa K. Pero, puesto que no puede pasar a la capa L, totalmente repleta (o capa M, según el caso), ha de salir totalmente de la asociación atómica. Como energías de excitación para las líneas K ha de aportarse por consiguiente no sólo las correspondientes a los valores $h\nu$, sino siempre el trabajo de ionización para un electrón K. La energía cinética de los electrones incidentes ha de igualarlo.
- (5) La relación sale al reemplazar los valores algebraicos por valores numéricos en la ecuación $eV = hc / \lambda$.

Toda substancia sobre la cual inciden los rayos X emite diferentes radiaciones llamadas radiaciones secundarias. Se distinguen:

- 1º La radiación característica;
- 2º La radiación difusa, y
- 3º La emisión secundaria de electrones.

La radiación característica se produce solamente cuando la longitud de onda de los rayos que inciden no es mayor que la longitud de onda del borde de absorción.

En la radiación difusa deben distinguirse dos variedades. Cuando el haz difractado tiene la misma longitud de onda que el incidente se habla de difusión coherente (clásica). Pero si la longitud de onda de los rayos X incidentes se tornase pequeña frente al radio atómico, se observa una difusión incoherente, siendo el haz difractado de mayor longitud de onda que el incidente. En este proceso de la difusión, a saber, se utiliza una parte de la energía de los fotones incidentes para liberar electrones de los átomos iluminados (difusión de Compton). Naturalmente pueden producirse simultáneamente ambos tipos de difusión.

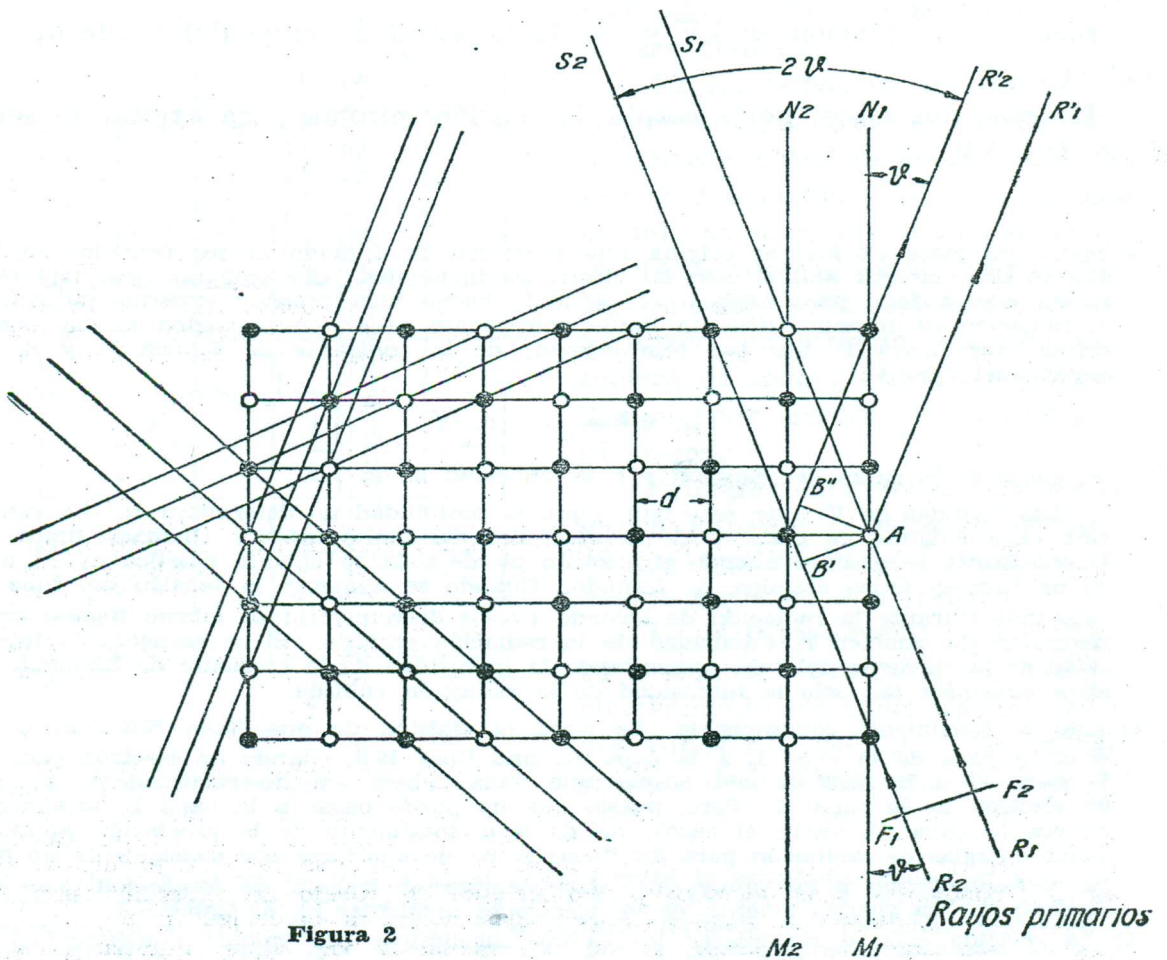


Figura 2

La emisión de electrones secundarios se realiza en forma de fotoelectrones y en forma de electrones de Compton, si aparece alguna difusión de Compton (6).

Pasaremos ahora a estudiar los fenómenos de difracción de los rayos X en los cristales. En este caso se trata de la difracción de los rayos X en un retículo tridimensional. Los átomos que forman este retículo constituyen figuras susceptibles de vibración eléctrica (dipolos). Al incidir una radiación de Röntgen, los electrones efectúan oscilaciones forzadas alrededor de su lugar de reposo, mientras que la carga positiva (con la gran masa del núcleo) queda en reposo. Los átomos se tornan así fuentes de ondas secundarias (7). Las ondas secundarias tienen la misma longitud de onda que los rayos incidentes y se hallan en fase con los mismos. Para todos nuestros razonamientos ulteriores tan sólo esta difusión coherente tiene importancia.

La figura 2 nos hace ver un corte a través de un cristal de sal común. Hay iones positivos de Na y iones negativos de Cl, regularmente dispuestos en un retículo cúbico. $M_1 N_1$, $M_2 N_2$ son planos reticulares (pertenecientes a un haz de los mismos) (8). Sea la distancia correspondiente que los separa entre sí, d (9). Además del haz de planos reticulares mencionado existen en el cristal naturalmente también numerosos otros; para la ilustración han sido dibujados unos en la figura 2.

Supongamos ahora que sobre este cristal incida un haz de rayos X proveniente de una fuente lejana, en la dirección $R_1 A$. Los frentes de onda ($F_1 F_2$) son planos en este caso. La superposición de las ondas secundarias que emanan de las distintas partículas elementales de la red, en algunas direcciones dará refuerzo en otras extinción. Según Bragg puede interpretarse el fenómeno de la difracción en una red espacial muy fácil y claramente: cuando los rayos AR_1' y BR_2' representan un haz de rayos X difractados por el cristal, uno puede imaginárselo formalmente como si fuera ocasionado por reflexión del haz incidente en los correspondientes planos reticu-

-
- (6) Glocker halló la siguiente ley importante: Cualesquiera efectos físicos que los rayos X puedan provocar sobre un cuerpo en que inciden, no dependen de su longitud de onda. Importante es tan sólo la fracción de la energía radiante incidente que es transformada en el seno del cuerpo durante el proceso de absorción y de difusión en fotoelectrones y en electrones Compton (esta ley vale por ejemplo para la corriente de ionización originada por los rayos X en una cámara de ionización; además para el ennegrecimiento fotográfico, brillo de la pantalla fluorescente, etc).
- (7) El principio de Huygens tiene por tanto aquí realidad física en contraposición a su aplicación en el vacío.
- (8) Los planos reticulares son planos que están poblados con partículas elementales de la red. Con un haz de planos reticulares es posible construir todo el cristal.
- (9) Como veremos enseguida el espaciamiento de planos reticulares (espaciamiento interreticular) debe considerarse como la constante de red ópticamente activa; en nuestro ejemplo para el haz de planos reticulares $M_1 N_1$, $M_2 N_2$ es: $d = 2,8 \text{ \AA}$ (distancia entre un Cl^- y un Na^+ adyacentes). La constante de red cristalográfica es la distancia entre dos partículas elementales en posición homóloga, esto es la distancia entre dos iones Na por ejemplo, $a = 5,6 \text{ \AA}$. Un cubo de arista a forma la célula elemental del retículo del ClNa. Se puede generar todo el cristal por desplazamiento de la célula elemental paralelamente a sus aristas.

lares ⁽¹⁰⁾. De la figura se puede ver que en la dirección AR_1' habrá refuerzo cuando se cumple que:

$$B'B + BB'' = 2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (1)$$

siendo n ⁽¹¹⁾ un número entero y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes. Esto es la ecuación de Bragg.

Nos encontramos aquí frente a una reflexión «selectiva». Si el haz de rayos X incidente ⁽¹²⁾ es policromático, entonces para un ángulo θ determinado y para un haz de planos reticulares también determinado, será reflejada tan solo aquella longitud de onda λ (y también $\lambda/2$, $\lambda/3$, $\lambda/4$ etc.) que cumple la ecuación de Bragg (en contraposición a una reflexión simple). Utilizando un haz monocromático de rayos primarios en general una familia de planos reticulares cualquiera no da difracción, salvo que por casualidad se cumpliera la ley de Bragg ⁽¹³⁾.

En base a esto es esencialmente sencillo explicar las características más notables de los métodos que se emplean para obtener fenómenos de interferencia de rayos X en los cristales.

El método de Laue tiene una disposición indicada esquemáticamente en la figura 3. Los rayos X provenientes del tubo son colimados por el dispositivo D en un haz delgado y atraviesan a continuación el cristalito delgado C a analizar. Éste está montado sobre la cabeza de un goniómetro y de este modo se puede ajustar una dirección cristalográfica determinada en la dirección del haz de rayos primarios. Los rayos difractados por el cristal (rayos de interferencia) inciden sobre una placa fotosensible o film F y originan allí ennegrecimientos (manchas de interferencia). Aquí el ángulo que forman los distintos haces de planos reticulares con la dirección

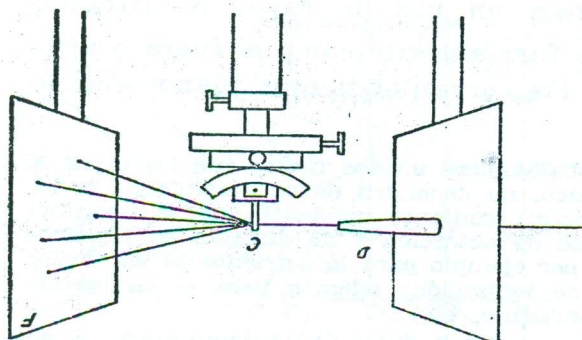


Figura 3

de la radiación incidente (θ), no es variado. De haberse aplicado una radiación monocromática, sólo por casualidad, justamente un plano reticular del cristal formaría con el haz de rayos primarios el ángulo preciso para reflejar esa longitud de onda. Para obtener entonces interferencias, es necesario emplear una radiación primaria compuesta por distintas longitudes de onda, con variación lo más continua posible. Se utiliza entonces

- (10) Los planos reticulares deben bisecar pues el “ángulo de difracción” 2θ (ángulo comprendido entre el haz de rayos pasante y el difractado, por ejemplo: R'_1AS_1) y ser normales al plano determinado por el rayo incidente y el difractado.
- (11) Si $n=1,2,3$, etc. se habla de reflexiones de 1º, de 2º, de 3º orden, etc.
- (12) Lo hacemos incidir sobre una superficie de fractura del cristal. Esos son planos que están especialmente densamente poblados con átomos. Existe naturalmente entonces siempre un haz de planos reticulares que le es paralelo. En el ClNa cristalizado las caras del cubo son planos de fractura.
- (13) En un retículo nodal siempre se produce reflexión, cualquiera sea el ángulo del rayo incidente con el mismo.

para obtener un Lauediagrama la radiación de frenado y no la radiación característica. Se puede construir el Lauediagrama y así explicarse el origen del mismo si se conoce la célula elemental del cristal (y sus dimensiones). Se conoce con esto también la posición de los planos reticulares que aparecen en el cristal con los correspondientes espaciamentos interreticulares. Entonces sencillamente se han de reflejar los rayos incidentes en los haces de planos reticulares y se obtienen así los haces de rayos difractados y con ellos las manchas de interferencia (14). El camino inverso sería la determinación de la estructura del cristal; el método de Laue sin embargo no se utiliza para la determinación de la constante de red puesto que para ésta hay otros métodos más apropiados (método del cristal giratorio, métodos de Röntgengoniómetro). En cuanto a la determinación de los elementos de simetría de un cristal el método de Laue ha conservado hasta el presente su valor práctico primitivo.

En la figura 4 puede verse lo esencial de una disposición para la espectroscopía de rayos X. Por un sistema diafragmático D cae un haz de rayos X policromático sobre una superficie de fractura del cristal C. F es una

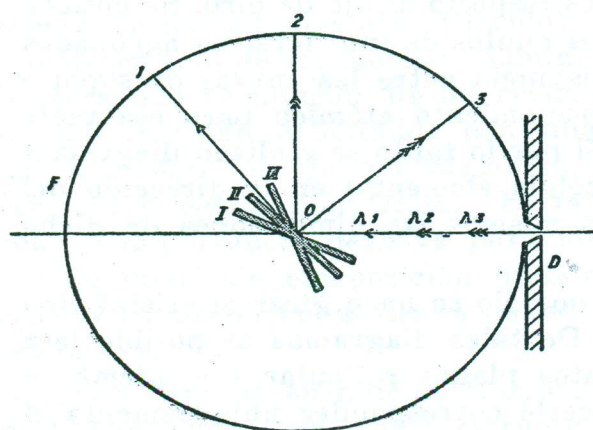


Figura 4

película cilíndrica (cuyo eje es normal al plano del papel). El cristal C está montado sobre una mesita girable. El eje de giro (O) ha de coincidir (15) con el eje del cilindro. La reflexión de la longitud de onda λ_1 , por ejemplo, se produce solamente en la posición I del cristal determinada por la ecuación de Bragg. Del ángulo de reflexión medido y de la distancia interreticular conocida (del haz de planos reticulares paralelo al plano de fractura), se puede determinar λ .

En 1913 W. H. y W. L. Bragg efectuaron las primeras determinaciones de estructuras cristalinas mediante el espectrómetro de ionización. En principio el esquema es análogo al de la figura 4, sólo que por la ranura incide una radiación monocromática de longitud de onda conocida y en lugar de la película fotosensible se utiliza una cámara de ionización girable sobre el

(14) Por la prescripción de la reflexión está determinado el tamaño y la forma de las manchas de interferencia. Ambas cosas, pues, dependen de la forma que se dé al haz de rayos primarios, la que a su vez está determinada por el dispositivo diafragmático de entrada.

(15) Cuando DO (distancia entre eje de giro y diafragma) es igual al radio de la película cilíndrica y el eje de giro pasa por la superficie del cristal se obtienen líneas interferenciales nítidas (condición de enfocamiento de Bragg). Se utilizan diafragmas en forma de ranuras (a diferencia de los que tienen forma de orificios circulares); el eje longitudinal de la ranura se ordena paralelo al eje de giro del cristal. Las manchas de interferencia tienen entonces la forma de líneas.

mismo eje que el cristal y cuyas posiciones pueden leerse en un vernier circular. Tan solo son tomados por la cámara de ionización (la cámara está provista con un diafragma apropiado) las líneas de interferencia que son producidas por los haces de planos reticulares paralelos al eje de rotación (16). La gran ventaja del espectrómetro estriba en que no solamente se pueden medir los ángulos de reflexión (θ) y con ello los espaciamentos interreticulares (d), sino también los ángulos que forman entre sí los planos reflectantes. Además no solo puede determinarse la posición de las líneas de interferencia sino asimismo su intensidad.

El método del espectrómetro es en cierto modo el antecesor del método del cristal giratorio. La disposición esquemática es la misma que la de la figura 4; naturalmente vuelven a emplearse rayos primarios monocromáticos. Por rotación del cristal el ángulo θ entre los haces de planos reticulares y los rayos incidentes se varía de modo continuo con lo que se posibilitan las posiciones de reflexión. Con este procedimiento no sólo se logra captar las interferencias (igual que en el método del espectrómetro) que salen de los haces de planos reticulares paralelos al eje de giro, sino que también las provenientes de planos reticulares inclinados respecto al eje de giro. Se obtiene una disposición especialmente sencilla de los puntos de interferencia agrupados en curvas de soporte. Partiendo de la distancia entre las curvas de soporte se puede calcular de modo simple el espaciamento atómico para esa recta reticular que es paralela al eje de giro. Si por lo tanto se realizan diagramas de este tipo ajustando las aristas de la célula elemental en la dirección del eje de giro se pueden determinar de los mismos las dimensiones de dicha célula elemental.

En el método de Röntgengoniómetro no sólo se hace girar el cristal sino que asimismo se hace girar la película. De tales diagramas es posible leer directamente los ángulos entre los distintos planos reticulares y además a cada mancha interferencial es posible hacerle corresponder unívocamente el plano reticular generador y el orden de reflexión respectiva (numeración indicial del Röntgendiagrama).

Los métodos recién descriptos del análisis de la estructura cristalina tienen por premisa que se disponga de un cristal único de la sustancia en estudio. Esto significa una fuerte restricción; así por ejemplo la obtención de un monocristal de un metal está ligada a grandes dificultades experimentales. Debye, Scherrer y Hull desarrollaron en 1916 un método en que ésta suposición se anula. La sustancia cristalina a analizar debe estar en forma pulverizada. Multitud de sustancias sólidas están compuestas por pequeños cristallitos (llamados también gránulos) especialmente los metales (sustancias policristalinas). Estas sustancias por lo tanto tienen por naturaleza la constitución que se requiere en el método de Debye-Scherrer (abreviado: método DS).

(16) Cuando quieran apagarse además otras interferencias debe variarse el ajuste del cristal.

Vamos a hacer algunas indicaciones como término de esta introducción panorámica respecto a dichas sustancias antes de entrar a tratar el tema central que es precisamente el método DS.

En general los metales (y aleaciones) se presentan constituídos por un gran número de pequeños «cristalitos» en denso empaquetamiento («textura microcristalina»). La colocación de los cristalitos es completamente irregular; los ejes cristalográficos de los mismos están así uniformemente repartidos en todas las direcciones del espacio. Un metal se comporta entonces como un cuerpo isótropo, puesto que las anisotropías de los cristalitos en promedio se compensan. Sin embargo, pueden obtenerse también — por procedimientos especiales — cristales macroscópicos (monocristales). Los monocristales metálicos casi siempre son muy blandos y fácilmente vulnerables. Así por ejemplo una varilla monocristalina de cobre del espesor de un brazo se puede doblar con toda facilidad. Se ve con este ejemplo tan sencillo qué enorme importancia tiene la estructura microcristalina para las propiedades de los materiales metálicos. Cuando se observa bajo el microscopio una superficie perfectamente pulida y corroída químicamente de un metal pueden verse los cristalitos (17) (si no son demasiados pequeños y superan el poder separador del microscopio utilizado). Se ha podido comprobar que el tratamiento en frío de los metales (laminado de chapas, estiramiento de alambres) provoca una orientación de los cristalitos (así por ejemplo en un alambre los cristalitos están orientados con una determinada dirección cristalográfica paralelamente al eje del alambre). Naturalmente esta orientación puede ser mas o menos manifiesta. El tamaño de los cristalitos y la orientación son de importancia decisiva para muchas propiedades materiales. Dos trozos de metal de composición química enteramente idéntica muestran diferencias en propiedades físicas cuando difiere, por ejemplo, el tamaño de sus cristalitos.

También las sustancias fibrosas (celulosa, sustancias proteicas fibrinosas) demuestran tener una estructura de regiones cristalinas pequeñas que se denominan micelas. Vamos a dar como ejemplo el de la celulosa, la que fué objeto de investigaciones especialmente exhaustivas (18). La molécula de la celulosa $(C_6 H_{10} O_5)_n$ está formada por numerosos restos glucosídicos que siempre tienen un átomo de O en común y están dispuestos en forma de cadena. Estas moléculas en forma de cadena se denominan moléculas fibrosas (Staudinger) o cadenas de valencias principales (Meyer, Mark). Por una correspondiente agrupación vecinal de tales moléculas (figura 5) la génesis de las micelas es fácilmente explicable. En la parte central la disposición de las cadenas es completamente simétrica, están ligadas por las llamadas fuerzas de van der Waals; en esa región hay un ordenamiento en forma de retículos cristalinos. Los extremos de las cadenas so-

(17) De este modo también puede determinarse el tamaño de los cristalitos.

(18) A la estructura micelar de la celulosa van ligadas propiedades mecánicas, sobre todo su resistencia a la tracción.

bresalientes de las micelas tienen empero un espaciado lateral tan grande que ya las fuerzas de van der Waals no atinan a mantenerlos unidos. Allí se forman, pues, regiones amorfas (teoría de las «fleco-micelas»). Las micelas por tanto no son de ningún modo individuos aislados ⁽¹⁹⁾ que están ordenados uniformemente como los ladrillos que forman un muro (teoría micelar más antigua).

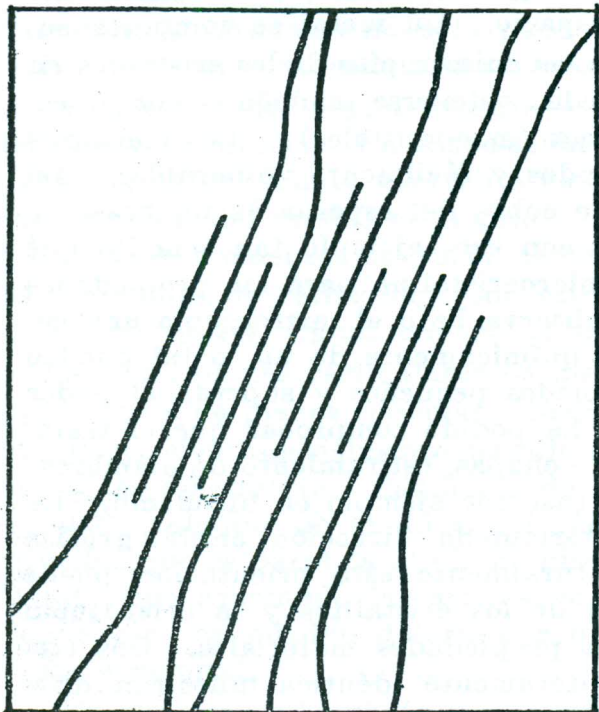


Figura 5

En la fibra de celulosa están pues todas las micelas con una dirección cristalográfica determinada ordenada paralelamente al fibro-eje igual que los cristalitas en un alambre metálico (no recocido) con una dirección cristalográfica determinada se hallan dispuestos paralelamente al eje del alambre. Una tal orientación de micelas (o de cristalitas respectivamente), se denomina fibrotextura ⁽²⁰⁾. Estas sustancias fibrosas dan por lo tanto iguales diagramas DS que un alambre metálico. Estos Röntgendiagramas se denominan fibrodiagramas puesto que fueron observados por vez primera en las sustancias fibrosas.

Con ello se ha construido una relación enteramente formal entre polvos cristalinos, metales, y cuerpos fibrosos que es importante para la evaluación de los diagramas y para

las conclusiones que puede deducirse de los mismos.

La importancia del método de Debye-Scherrer estriba en que no solo es aplicable a la determinación de la estructura cristalina sino que asimismo permite dar indicaciones sobre los factores siguientes:

- 1) Dimensiones de los cristalitas;
- 2) Existencia o no existencia de una orientación de los cristalitas; dirección de la orientación y su grado;
- 3) Deformación de los cristalitas.

(19) La micela representaría entonces un haz de moléculas fibrosas de igual longitud.

(20) Existen además otras variedades de fibrotexturas. Cuando los cristalitas con una dirección cristalográfica determinada forman un ángulo constante ϵ con el eje de la fibra, se habla de una fibrotextura espiral (por ejemplo un alambre de zinc estirado). El caso singular que se presenta cuando ϵ es un ángulo recto se denomina fibrotextura anular (por ejemplo un alambre de magnesio).

El método de Debye-Scherrer

La figura 6 ilustra el dispositivo corriente de Debye-Scherrer. Se utiliza radiación monocromática Röntgen. D es un sistema diafragmático. El polvo cristalino que es llevado a la forma de una varilla cilíndrica (O), está sujeto a un soporte que puede hacerse girar mediante un motor. El eje de rotación debe coincidir con el de la película cilíndrica F.

En un preparado que consiste en un polvo de una sustancia cristalina naturalmente que los distintos gránulos están esparcidos de un modo completamente irregular. Entonces reflejarán todas las familias de planos reticulares que pueden existir en la clase de cristal de la sustancia (21). Tengamos ahora en consideración en todos los gránulos un haz determinado de planos reticulares; el correspondiente espaciamiento interreticular sea d_0 . Para que pueda reflejar debe satisfacerse la ecuación de Bragg. El ángulo de reflexión que satisface esta condición sea θ_0 . Sin duda existirá un cierto número de gránulos que justamente están dispuestos en el espacio de tal modo que aquel haz de planos reticulares

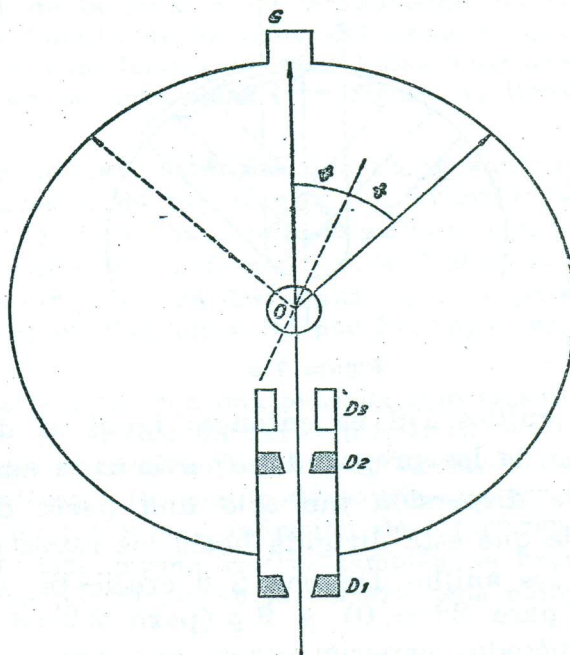


Figura 6

seleccionado forma con los rayos primarios el ángulo requerido θ_0 . Los haces de rayos reflejados por dichos gránulos forman una superficie cónica cuyo eje coincide con la dirección de los rayos primarios y cuyo ángulo de apertura es $2\theta_0$.

La línea de intersección de este cono con el cilindro de la película forma una curva de cuarto grado (22). El hecho de que un anillo DS tal presente un ennegrecimiento uniforme depende del número de gránulos que lo producen. Si el polvo es grueso, este número será relativamente pequeño; los rayos reflejados no cubrirán la superficie cónica de modo uniforme, esto es,

- (21) Naturalmente se tiene que utilizar una radiación Röntgen de una longitud de onda apropiada. Se obtiene a saber, una reflexión en un plano reticular sólo en el caso de cumplirse la relación $d > \lambda/2$ (resulta de la ecuación de Bragg).
- (22) Las curvas de intersección son prácticamente circunferencias para valores grandes y pequeños de 2θ y se transforman en rectas para $2\theta = 90$. Se emplea asimismo a menudo un dispositivo parecido al de Laue para la obtención de diagramas DS; en vez del film cilíndrico se hace en G (figura 6) un ajuste normal a la radiación primaria de una película plana ("Cámara de polvo con film plano"). En este caso todos los anillos DS son circunferencias.

el anillo estará formado por distintos puntos negros aislados. De lo que acaba de decirse es evidente que a cada anillo de un diagrama DS puede coordinarse tan sólo un espaciamiento interreticular generador.

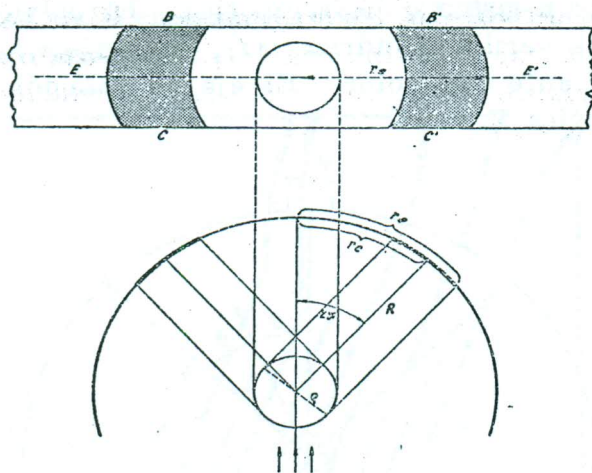


Figura 7 a

los anillos DS es entonces igual al diámetro del preparado (2ρ). En el caso de los preparados fuertemente absorbentes (figura 7b) puede contribuir a la dispersión tan sólo una parte de la superficie del preparado y ésta es la que está dirigida hacia los rayos primarios. En este caso crece el ancho de los anillos DS con 2θ creciente; se halla entre los dos valores extremos 0 (para $2\theta = 0$) y 2ρ (para $2\theta = 180$). Hay numerosos cálculos teóricos y métodos experimentales que permiten tener en cuenta la absorción en el preparado. Mencionamos sólo el llamado método de la mezcla. A la sustancia a examinarse se mezcla otra pulverizada de red simple y conocida, por ejemplo: oro en polvo. El procedimiento tiene otra ventaja: se eliminan también errores por mal ajuste del preparado, mal contacto del film, divergencia de la radiación primaria, etc.

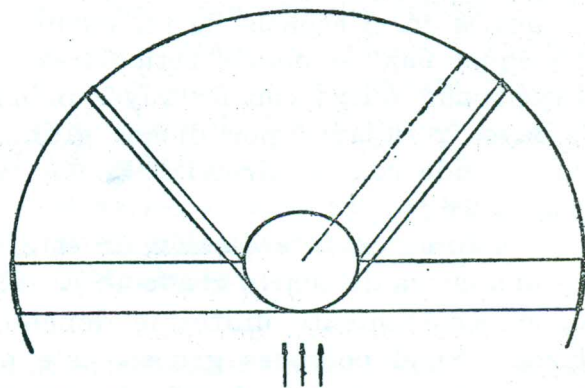


Figura 7 b

(23) En la figura 7a arriba el film cilíndrico está desarrollado. Puesto que la figura no está dibujada en escala aparece el ancho del anillo DS (del cual no se ven sino 2 segmentos debido al ancho limitado de la película) exageradamente grande. Siempre se mide el ancho ecuatorial del anillo esto es a la altura del ecuador EE'. Utilizando diafragmas de ranura sólo es nítido el ecuador de los anillos mientras que se ensanchan hacia arriba (esto es en B y en B') y hacia abajo (en C' y en C'). Utilizando diafragmas circulares los anillos tienen igual ancho a todo lo largo de su altura. Esto es imprescindible para diagramas de textura (ver más adelante).

Daremos unos pocos detalles de orden operativo: para obtener una radiación monocromática o casi monocromática se tratarán de separar la línea más intensa $K\alpha$ de la radiación característica del material anticatódico de las demás líneas y de la radiación de frenado. Esto es factible mediante un monocromador que en principio no es otra cosa que un cristal que forma con la radiación primaria un ángulo tal que justamente la radiación $K\alpha$ es reflejada dentro del sistema diafragmático. Más sencilla aún es la utilización de un filtro pero con el cual no se obtiene una radiación monocromática exacta. La selección del material de filtrado se rige por la condición siguiente: El borde de absorción del material debe estar comprendido entre las líneas α y β de la serie K de la radiación característica del tubo. De este modo todas las longitudes de onda del espectro que son menores a la de la línea $K\alpha$ son casi completamente absorbidas mientras que la línea $K\alpha$ apenas se ve disminuída en su intensidad (ver figura 1, línea punteada).

Como material diafragmático se han de utilizar sustancias que no tengan radiación característica en el campo de los rayos X de uso técnico por ejemplo: el plomo. Los dos diafragmas D_1 y D_2 (figura 6) sirven para colimar un haz delgado de los rayos provenientes del tubo. (En primera aproximación puede decirse que los rayos de este haz delgado son paralelos entre sí). El diafragma D_3 sirve para atenuar la radiación secundaria provocada en el diafragma D_2 por los rayos primarios.

El tubo agregado G (figura 6) facilita el ajuste (con una pantalla fluorescente puede examinarse la posición del preparado en el haz de rayos primarios, etc.). Además los rayos primarios pueden abandonar la cámara por el tubo agregado sin tocar la pared metálica de la caseta de la película. De este modo podría originarse una radiación secundaria (que refuerza el fondo) y una radiación de interferencia (que daría anillos DS agregados). Por este mismo motivo también se hace una horadación en el film la que al colocarse la película en la cámara debe pasar a ocupar la posición G.

En cuanto a la preparación de las muestras puede realizarse de diversas maneras: La sustancia pulverizada puede introducirse en un tubo cilíndrico delgado de vidrio (24) o bien se le puede dar forma cilíndrica por medio de un aglutinante. Desde luego también es posible utilizar la sustancia en forma de un alambre delgado. Hemos mencionado hasta ahora que el preparado está montado sobre un soporte que es girable (sobre el eje de la película cilíndrica). Esto es de importancia en el caso de los polvos de grano grueso. En ese caso los anillos DS consisten como ya se mencionara de distintos puntos de ennegrecimiento. Por giro del preparado mas gránulos del mismo llegan a la posición de reflexión para un haz de planos reticulares determinado que en el caso del preparado inmóvil con lo cual es posible obtener un ennegrecimiento uniforme de los anillos DS. También pueden compensarse simultáneamente errores debidos a pequeñas desviaciones de la forma cilíndrica del preparado, lo mismo que los provenientes de un montaje ligeramente excéntrico del eje del mismo (con respecto al eje del soporte).

¿Cómo puede ahora derivarse la estructura cristalina de una sustancia partiendo del diagrama DS de la misma? Lo haremos ver mejor a la luz de un ejemplo. El problema puede considerarse como resuelto cuando puedan darse las dimensiones de la célula elemental (esto es las longitudes de las aristas a , b , c y los ángulos de las aristas α , β , γ) y la disposición

(24) Se utiliza un vidrio fácilmente elaborable que naturalmente ha de ser exento de plomo (por ejemplo el vidrio Pyrex se presta perfectamente).

de los átomos en la célula elemental. Ante todo hay que coordinar a cada anillo DS del diagrama el plano reticular que lo genera (numeración indicial).

Del diagrama pueden determinarse sencillamente los ángulos de reflexión (ver más adelante). Debemos hallar, pues, una relación que nos establezca una interdependencia entre los ángulos de reflexión por un lado y las magnitudes buscadas por el otro (coordenadas de los planos reticulares reflectantes, longitudes de arista y ángulos entre las aristas de la célula elemental). Esto es posible mediante la llamada fórmula cuadrática y la ecuación de Bragg. En la cristalografía se caracteriza la posición de una superficie cristalina con respecto a los ejes mediante los llamados índices de Miller. Utilizaremos igual representación de coordenadas para nuestros haces de planos reticulares (25).

La fórmula cuadrática da para cada haz de planos reticulares (h, k, l) el espaciamiento interreticular correspondiente cuando se conocen las longitudes de las aristas y los ángulos que forman entre sí en la célula elemental.

Para el sistema cúbico para el cual deduciremos en lo que sigue la relación buscada, la fórmula cuadrática es: (a=b=c ; α=β=γ=90°).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Introducimos ahora la fórmula cuadrática en la ecuación de Bragg, pero antes hacemos la constatación siguiente: las reflexiones de órdenes superiores (n = 2, 3, ...) de un haz de planos reticulares dado con la distancia interreticular d₀ las consideramos como reflexiones de primer orden (de acuerdo a la relación 2 (d₀/n) sen θ = λ) en haces reticulares ficticios

con los espaciamientos interreticulares d₂ = $\frac{d_0}{2}$, d₃ = $\frac{d_0}{3}$, etc. (26)

La fórmula cuadrática da para d₀: $\frac{1}{d_0^2} = \frac{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2}{a^2}$

y para el d_n ficticio: $\frac{1}{d_n^2} = \frac{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}{a^2} = \frac{n^2}{d_0^2} = \frac{(nh_0)^2 + (nk_0)^2 + (nl_0)^2}{a^2}$

De este modo obtenemos: $\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$ (27) (2)

(25) El haz de planos reticulares (h,k,l) es entonces paralelo a la superficie existente en el cristal (h,k,l).

(26) Con ello hemos logrado que no necesitamos contar con los números de orden, lo que implica una cierta simplificación.

(27) Si por ejemplo a un anillo DS le corresponde el triplete (3,3,0) hay una reflexión en un haz ficticio de planos reticulares. La superficie (3,3,0) es cristalográficamente idéntica a la superficie (1,1,0). El triplete (3,3,0) nos hace ver que el anillo DS representa la reflexión de 3º orden en el haz de planos reticulares (1,1,0).

Debemos ahora, empezando por 1 escribir todos aquellos números enteros (positivos) que se puedan representar como la suma de tres enteros (positivos y negativos, inclusive 0) elevados al cuadrado, con los tripletes numéricos correspondientes. Esto se hace de mejor modo en forma de un esquema (ver tabla 1, 1ª y 2ª columnas) (28). De este modo se obtienen los valores de $\text{sen}^2 \theta$ para todas las direcciones de difracción del sistema cúbico. En realidad, sin embargo, tan sólo ocurre difracción en todas las direcciones así determinadas cuando la célula elemental tiene solamente los vértices ocupados por átomos; si hay más átomos que éstos en dicha célula tan sólo en parte de las direcciones de difracción posibles hay difracción (29). En un cristal cúbico de caras centradas, por ejemplo reflejan tan solo aquellos haces de planos reticulares que satisfacen la siguiente condición: o los tres índices h, k, l son números pares o los tres son números impares.

Hagamos ahora el cálculo del diagrama DS de una sustancia determinada consistente en una sola clase de átomos (por ejemplo un polvo metálico). Medimos en el diagrama DS los diámetros exteriores de los distintos anillos $2re$ (llamando así —diámetro de anillo exterior— a la distancia de los bordes exteriores de 2 segmentos que forman un anillo; ver fig. 7a arriba). Ha-

(28) Así por ejemplo coordinaremos con 3 el triplete numérico (1,1,1). Naturalmente se obtienen también en los planos reticulares siguientes, como suma de los cuadrados de los índices el número 3: $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ y $(11\bar{1})$. En el esquema escribimos empero tan sólo un triplete de índices como representativo a saber, por ejemplo (1,1,1). A los 4 haces de planos reticulares corresponde el mismo valor de $\text{sen}^2 \theta$; los reflejos de estos haces de planos reticulares dan por lo tanto un anillo DS tan solo. Así se explica que los diagramas DS de retículos cúbicos encierran relativamente pocas líneas pero intensivas.

(29) El dato correspondiente lo da el "factor estructural" F . El factor estructural está en íntima conexión con las intensidades de los haces de rayos X difractados (por ejemplo líneas de un diagrama DS) que son determinables experimentalmente. Para la deducción del factor estructural ha de calcularse la amplitud resultante de las ondas de dispersión emanantes de los átomos de la célula elemental. Debe realizarse, pues, la superposición de las ondas de dispersión bajo consideración de las distintas diferencias de fase, que están dadas por la ordenación geométrica de los átomos en la célula elemental. La expresión matemática de F es:

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi n i (h x_j + k y_j + l z_j)}$$

en que f_j es el "factor atómico" del átomo j en la célula elemental.

n es el orden de la reflexión en el haz de planos reticulares (h,k,l) .

X_j, Y_j, Z_j son las coordenadas del átomo j en la célula elemental expresadas en unidades a,b,c .

Calculamos el factor estructural para un cristal cúbico de caras centradas que solamente deba componerse de un tipo de átomos. Las coordenadas de los átomos en la célula elemental de un cristal semejante son: (000) , $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Por lo tanto se obtiene para F :

$$F = f \left[1 + e^{\pi n i (h+k)} + e^{\pi n i (h+l)} + e^{\pi n i (k+l)} \right]$$

$F = 4f$ si h,k,l son todos pares o todos impares.

$F = 0$ si h,k,l son mezclados (respecto a su paridad).

ciendo la hipótesis de que tengamos rayos primarios paralelos sale inmediatamente de la figura 7 a:

$$2r_c = 2r_c - 2\theta \quad \rho \text{ es el radio del preparado cilíndrico.}$$

$$2\theta = \frac{r_c}{R} \quad R \text{ es el radio del film cilíndrico.}$$

De los valores de 2θ calculamos los de $\text{sen}^2\theta$.

Suponemos ahora que existen ciertas evidencias (30) que hagan pensar que la sustancia pertenece al sistema cúbico. De la ecuación (2) puede verse que los distintos valores $\text{sen}^2\theta$ que pertenecen a los distintos anillos

DS tienen el factor común $\frac{\lambda^2}{4a^2}$, esto es que sólo difieren entre sí en el factor $(h^2+k^2+l^2)$. Con ello es posible de un modo sencillo efectuar la numeración indicial del diagrama. Formamos sucesivamente los cocientes de los distintos valores $\text{sen}^2\theta$ y el valor mínimo de $\text{sen}^2\theta$ (correspondiendo este último al anillo más interno). Obtenemos así una serie de números cocientes; cuyos valores sean aquellos que están tabulados en la tabla N° 1, columna 5.

TABLA N° 1 (Según Glocker)

h, k, l	$h^2 + k^2 + l^2$	$(h^2+k^2+l^2)$	$(h^2+k^2+l^2)$	$\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\min}}$ formados de los $\text{sen}^2\theta$ observados
		$(h^2+k^2+l^2)$ 011	$(h^2+k^2+l^2)$ 111	
0 0 1	1	—	—	—
0 1 1	2	1	—	—
1 1 1	3	1,5	1	1
0 0 2	4	2	1,33	1,35
0 1 2	5	2,5	1,66	—
1 1 2	6	3	2	—
0 2 2	8	4	2,66	2,72
1 2 2	9	4,5	3	—
0 0 3				
0 1 3	10	5	3,33	—
1 1 3	11	5,5	3,66	3,74
2 2 2	12	6	4,0	4,07
0 2 3	13	6,5	4,33	—
2 1 3	14	7	4,66	—
0 0 4	16	8	5,33	5,41
...

(30) Tales evidencias que implican una cierta restricción de los sistemas cristalinos a tenerse en cuenta, casi siempre existen; así por ejemplo se sabe que los metales y las aleaciones pertenecen principalmente a los sistemas cúbicos y exagonal. Asimismo una observación microscópica del polvo puede dar puntos de partida de evidencias importantes.

Suponemos ahora que al anillo más interno le correspondan los índices (0, 0, 1) y formamos a partir de la tabla N^o 1, columna 2 los cocientes

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)_{001}}$$

los que por valer la unidad el denominador son los mismos números ($h^2+k^2+l^2$). No hay correspondencia con la sucesión de los cocientes determinados experimentalmente. Probamos ahora lo mismo con la diferencia de comenzar con los índices inmediatamente siguientes, esto es los índices (0, 1, 1) para el anillo más interno, pero nuevamente sin éxito (tabla N^o 1, columna 3). Continuando con este procedimiento se llega finalmente al resultado apetecido. En nuestro caso cuando se atribuyen al anillo más interno los índices (1, 1, 1), tabla N^o 1, columna 4. La comparación entre la sucesión de los números cocientes teóricamente determinados y de los valores hallados experimentalmente da sin más la coordinación de los índices de los planos reticulares a los correspondientes anillos DS. De la ecuación (2) se determina entonces la constante de red *a*. También tratándose de retículos cúbicos complicados lleva este procedimiento con respecto a la numeración indicial y determinación de la constante de red al éxito.

Hemos de determinar aún la posición de los átomos en la célula elemental. En nuestro caso constatamos que tan solo aquellos planos reticulares cuyos índices o son todos pares o son todos impares reflejan; nos encontramos pues ante un retículo cúbico de caras centradas. De este modo queda finalizado el análisis estructural y en nuestro caso sencillo no hemos tenido que tener en cuenta para nada la intensidad de las líneas. En las estructuras más complicadas sin embargo es imprescindible tenerlas en cuenta para determinar la posición de los átomos en la célula elemental. Pero no hemos de profundizar aquí sobre ello.

Esencial es el hecho de que a partir de las dimensiones halladas para la célula elemental puede determinarse el número de átomos de la misma. Se sabe que:

$$\sigma = \frac{N A m_H}{V} \quad (3)$$

en que: *N* es el número de átomos en la célula elemental.

A es el peso atómico de la sustancia. Si la célula elemental contiene átomos de distinta especie ha de tomarse para *A* el peso atómico medio.

V es el volumen de la célula elemental.

m_H es la masa del átomo de hidrógeno $1,673 \cdot 10^{-24}$ g

σ es la densidad de la sustancia.

En nuestro caso se obtendría $N = 4$, como ha de suceder en el retículo cúbico de caras centradas ⁽³¹⁾.

(31) Un átomo colocado en un vértice de un cubo pertenece al mismo tiempo a los otros 7 cubos que tienen este vértice común. Un átomo que se encuentra en una cara de un cubo es común a dos cubos. Obtenemos entonces como número total de los átomos en una célula elemental de un retículo cúbico de caras centradas: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$.

Añadiremos aún que los métodos gráficos de Hull y Davey asimismo permiten la numeración indicial de diagramas DS que se obtienen a partir de sustancias cristalinas pertenecientes a los sistemas tetragonal, rómbico, exagonal o romboédrico (sistemas éstos cuya célula elemental está determinada por el conocimiento de como máximo dos números de modo unívoco).

La aplicación práctica del método DS abarca un campo enorme cuya importancia apenas puede esbozarse aquí. En primer lugar en el análisis químico. La sustancia a analizarse es cristalina o amorfa según que el diagrama DS deja a ver anillos o nó. También puede decidirse a partir del diagrama, directamente, si dos sustancias, químicamente no diferenciables, poseen la misma estructura cristalina o no. Como enseguida explicaremos el método DS permite asimismo una rápida identificación de sustancias cristalinas y resulta ser así uno de los métodos auxiliares importantes de la química analítica moderna. Hemos hecho mención anteriormente que, junto a los espaciamientos interreticulares calculables de los diagramas DS también son de gran importancia las intensidades de las líneas DS. Efectivamente ambas cosas nos dan algo así como una «impresión digital» de la sustancia bajo observación. A los datos estructurales comunes tabulados no es coordinable un diagrama DS de una sustancia a identificar ya que estos esencialmente sólo informan acerca de la constante de red y la configuración de los átomos dentro de la célula elemental. Por un trabajo aparecido en 1938 debido a Hanawalt, Rinn y Frevel que trata de los valores de los espaciamientos interreticulares así como de las intensidades de las líneas DS más importantes de más de mil sustancias, se ha solucionado el problema. La ASTM (American Society of Testing Materials) ha confeccionado, basándose en dicho trabajo, últimamente una cartoteca que abarca miles de sustancias y que continuamente es completada. Aquí no se hallan clasificadas las *sustancias* con los valores correspondientes de un modo sistemático, sino que se ha incurrido en el camino inverso. Así se puede entrar con los valores de los espaciamientos interreticulares medidos y de las intensidades de las líneas en la tabla y determinar rápidamente la sustancia correspondiente a los mismos. El método no sólo es aplicable a la identificación de una sustancia pura, sino que también a las mezclas y da también datos en lo que respecta a la faz cuantitativa.

Una posibilidad importante que ofrece el método DS como aplicación es la determinación de las dimensiones de los cristalitos y su orientación preferente.

A la determinación del tamaño de los cristalitos por observación microscópica le fija un límite inferior el poder separador del microscopio, pudiéndose medir partículas de hasta 10^{-3} mm. Mediante el método DS este límite puede sobrepasarse en mucho. Desde luego que tan solo se obtienen valores medios para el tamaño de los cristalitos. El método de los rayos X encuentra principalmente aplicación para la determinación de las dimensiones de cristalitos de dimensión coloidal. Como dispositivo experimental se emplea generalmente una cámara de polvo con film plano (ver nota al pie 22).

Si los cristalititos tienen dimensiones superiores a los 10^{-2} mm., los anillos están descompuestos en puntos aislados pero si la dimensión oscila entre 10^{-2} y 2.10^{-4} mm., se obtienen anillos nítidos, ennegrecidos de modo uniforme. Si, por último, la dimensión de los cristalititos baja de los 2.10^{-4} mm., los anillos pierden su nitidez (se tornan difusos) y muestran un ensanchamiento.

Hemos mencionado que la forma y el tamaño de las líneas de interferencia están determinados de modo puramente geométrico. ¿Cómo explicar entonces la influencia del tamaño de las partículas sobre el ancho de las líneas? Se comprende enseguida tal influencia cuando se piensa en la difracción de un retículo de rayas sencillo. El ancho de banda de los máximos es mayor en el caso de haber un número pequeño de aperturas reticulares que si hay un número grande de éstas. Si este número ha sobrepasado un cierto valor, ya no se observa variaciones en el ancho de banda. Esto puede llevarse al haz de rayos difractados de un cristallito que se encuentra en posición reflectante. Si el tamaño de los cristalititos (y con él el número de átomos que se encuentran en el mismo), baja de un cierto límite inferior se obtiene un ensanchamiento de las líneas. Si el tamaño de las partículas está por encima de dicho límite no tienen ya influencia sobre el ancho de las líneas. A partir del ensanchamiento de línea puede calcularse el tamaño de las partículas. Un ensanchamiento de línea, además puede producirse por otras circunstancias que el tamaño pequeño de las partículas. Como causa principal hemos de mencionar las distorsiones de cristalititos acompañadas por tensiones como por ejemplo las obtenidas en los procesos del tratamiento en frío («microtensiones»). Hay que tener por consiguiente sumo cuidado en la interpretación de un ensanche de línea que se ha encontrado experimentalmente. Pero las posibilidades de una confusión sólo subsiste esencialmente cuando se trata de cristalititos de tamaños variables entre 2.10^{-4} a 10^{-5} mm. Si los cristalititos son menores que estos valores el ensanche de las líneas es tan elevado que el producido por microtensiones es pequeño frente a éste. Tratándose entonces de ensanches de línea extremos puede calcularse a partir del mismo sin temor a errores el tamaño de los cristalititos. Si hay un ensanche de línea en el caso de cristalititos cuyo tamaño exceda los 2.10^{-4} mm., naturalmente tampoco se producirán confusiones interpretativas.

Hemos mencionado ya que se obtienen anillos nítidos cuando el tamaño de los cristalititos se halla comprendido entre 2.10^{-4} y 10^{-2} mm. El ancho de línea es entonces independiente del tamaño de las partículas. Para este intervalo el Röntgen método no es aplicable a la determinación del tamaño de los cristalititos.

Los anillos que están degenerados en puntos aislados corresponden a partículas cuyo tamaño excede los 10^{-2} mm. En este caso es nuevamente posible la determinación del tamaño: el tamaño de los cristalititos que se encuentran en esas condiciones puede determinarse a partir del número de puntos interferenciales que corresponden a un anillo interno intenso con aproximación suficiente.

Hasta ahora hemos estudiado casos en que los cristalitos se encuentran dispuestos en forma desordenada. Si mediante cualquier procedimiento se provoca su orientación («textura»), los anillos DS ya no aparecen ennegrecidos de un modo uniforme, sino que se observan regiones de ennegrecimiento más o menos intenso ⁽³²⁾. Se habla entonces de diagramas de textura. Vamos a tratar ante todo el origen de un fibrodiagrama. Para ello empecemos por considerar en todos los cristalitos un plano reticular determinado. Puesto que por hipótesis los cristalitos presentan ahora una orientación (la que supondremos completa) este plano reticular ya no podrá ocupar una posición cualquiera en el espacio. El anillo DS producido por el mismo ya no puede por lo tanto estar tapado uniformemente con puntos de interferencia. Las posiciones posibles que este plano reticular puede ocupar en el espacio se obtienen cuando se hace girar un cristalito alrededor de la dirección cristalográfica especialmente determinada (que es paralela al fibroeje). En un giro tal ⁽³³⁾ el plano reticular pasa a ocupar en general sólo 4 veces la posición de reflexión, como puede verse en la fig. 8 (según Glocker). AA' es un alambre metálico, RO es el haz de rayos primarios que cae normalmente sobre él. F es la película y P es el plano reticular observado que supondremos se halle precisamente en la posición de reflexión. Sea OI el haz difractado correspondiente. Además de la mancha interferencial I, tenemos las manchas interferenciales II, III y IV que corresponden a las 4 posiciones de reflexión del plano reticular. Estas manchas de interferencia están en posiciones simétricas con respecto a VV' y a HH'. VV' es la traza del plano formado por el eje del alambre y los rayos primarios y HH' es la traza del plano perpendicular al anterior, que contiene también el haz de rayos primarios. La posición de las manchas de interferencia está determinada de modo unívoco por el ángulo δ entre la vertical VV' y el radio vector que llega a la mancha de interferencia. Según Polanyi es válida la relación siguiente:

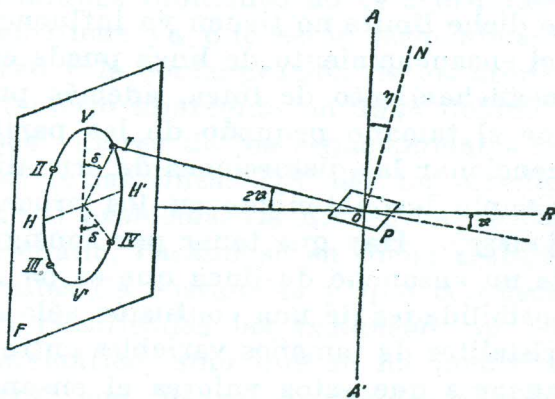


Figura 8

$$\cos \delta = \frac{\cos \eta}{\cos \theta}$$

en que: η es el ángulo entre la normal al plano reticular, NO, y el eje del alambre.

Para pequeños ángulos de reflexión se hace entonces aproximadamente $\delta = \eta$.

(32) Que debe distinguirse muy bien de la separación de los anillos DS en muchos puntos de ennegrecimiento en el caso de polvos cristalinos gruesos.

(33) De aquí se observa especialmente bien la analogía con los diagramas de cristal giratorio.

Hemos constatado que el plano reticular P puede producir 4 manchas de interferencia sobre el anillo VHV'H', pero con esto no hemos abarcado aún todas las manchas interferenciales posibles que pueden surgir sobre dicho anillo. Hemos visto, en efecto, que un anillo DS puede ser producido por varios haces de planos reticulares (naturalmente tienen todos el mismo espaciamiento interreticular: ver nota al pie 28). Vamos a determinar el número y la posición de las manchas de interferencia que puedan estar sobre un anillo, en base a un ejemplo concreto. Para los cristales del sistema cúbico vale la relación siguiente para el ángulo η que está determinado por la normal a un plano reticular (h,k,l) con el fibroeje [u,v,w] ⁽³⁴⁾:

$$\cos \eta = \frac{u \cdot h + v \cdot k + w \cdot l}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Suponemos ahora que los cristallitos de nuestro alambre metálico sean cúbicos de caras centradas y que el eje del alambre tenga los índices [1, 1, 1], esto es, tenga la dirección de la diagonal principal del cubo. Observamos los haces de planos reticulares que producirían el anillo DS con los índices (1, 1, 3), esto es, todos los haces de planos reticulares cuya suma de los cuadrados de los índices sea igual a 11: (1, $\bar{3}$, 1), (3, 1, 1), (3, $\bar{1}$, 1), etc. Se reemplazan los valores de h, k, y l sucesivamente en la fórmula (4) y se obtienen entonces 3 valores para η : 30°, 59° y 80°. Para valores pequeños de θ tendrá aproximadamente δ el mismo valor que η . Sobre el anillo en cuestión se observan pues 12 manchas interferenciales (ver figura 9, segundo anillo del lado externo).

Del mismo modo pueden calcularse los valores de η para los otros anillos del retículo cúbico de caras centradas. La figura 9 hace ver los resultados. El diagrama DS que se obtiene por ejemplo con un alambre de aluminio (rayos primarios normales al eje del alambre) es idéntico con la misma. Vemos que los puntos de interferencia (análogamente que en el método del cristal giratorio) están dispuestos sobre curvas de soporte.

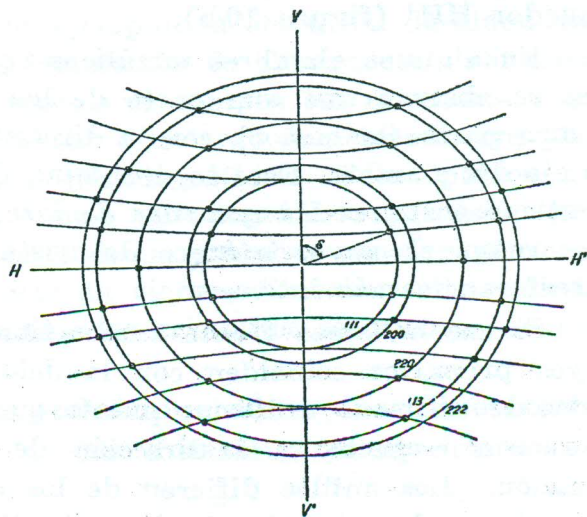


Figura 9

El origen de las curvas de soporte se puede explicar de este modo: los rayos de interferencia de un retículo lineal de puntos se hallan sobre conos

(34) En la cristalografía la dirección de una recta se representa por los índices [u,v,w]; utilizamos nuevamente este sistema de coordenadas.

(figura 10 a) cuyos ejes coinciden con la dirección de la recta reticular. Se ve que la condición para que aparezcan conos de interferencia como $R_1'OR_1'$ es (rayos primarios normales a la recta reticular):

$$e \operatorname{sen} \mu_m = m\lambda \quad (5)$$

en que e es el espaciamiento atómico y m un número entero. Observamos ahora los conos de interferencia que serían originados por una recta reticular que está en la dirección del fibroeje.

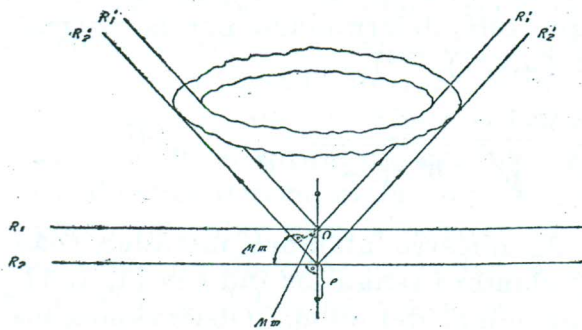


Figura 10 a

Las curvas de soporte son entonces simplemente las intersecciones de esos conos de interferencia con el film (en un film plano ordenado normalmente a los rayos primarios, son hipérbolas). El hecho de que las curvas de soporte no aparecen como líneas de interferencia uniformes sino que tan sólo puedan observarse algunos puntos de interferencia sobre las mismas, se debe a las ondas elementales que salen de los demás átomos del retículo espacial, las que producen las correspondientes extinciones (35).

De la ecuación (5) puede calcularse el período de identidad e de la recta reticular que coincide con la dirección del fibroeje, puesto que μ_m puede determinarse por la separación de la correspondiente curva de soporte del ecuador HH' (figura 10 b).

En algunos alambres metálicos con cristalitas cúbicos con caras centradas se observa que una parte de los cristalitas con la dirección (1, 1, 1), y otra parte (la menor) con la dirección (1, 0, 0) se orientan paralelamente al eje del alambre. Esto se denomina fibrotextura múltiple. El diagrama DS contiene entonces las manchas de interferencia de ambas texturas; el grupo que reúne el mayor número de cristalitas se reconoce por las manchas de interferencia más intensas.

Si nos hallamos frente a una fibrotextura simple y la dirección de los rayos primarios coinciden con la del fibroeje, se obtienen anillos ennegrecidos de un modo uniforme puesto que entonces la disposición de los cristalitas con respecto a la dirección de los rayos primarios es simétrica de rotación. Los anillos difieren de los que se obtendrían en el caso de una disposición desordenada de los cristalitas en que las intensidades relativas de los anillos están cambiadas. Tales diagramas DS se obtienen cuando se

Si nos hallamos frente a una fibrotextura simple y la dirección de los rayos primarios coinciden con la del fibroeje, se obtienen anillos ennegrecidos de un modo uniforme puesto que entonces la disposición de los cristalitas con respecto a la dirección de los rayos primarios es simétrica de rotación. Los anillos difieren de los que se obtendrían en el caso de una disposición desordenada de los cristalitas en que las intensidades relativas de los anillos están cambiadas. Tales diagramas DS se obtienen cuando se

(35) Matemáticamente se expresa esto mediante las 3 ecuaciones de Laue. Se las obtiene escribiendo la condición de interferencia (5) para los tres ejes a, b, c . La ecuación (5) es una ecuación de Laue especialmente escrita para incidencia normal. El proceso de difracción en los retículos espaciales se expresa matemáticamente por una parte por la ecuación de Bragg y por otra parte por las de Laue. Ambas representaciones son completamente equivalentes.

separan películas metálicas electrodepositadas del respectivo material portante y se hace atravesar normalmente el haz de los rayos primarios a la película metálica.

Llegamos ahora al segundo tipo de textura que es el de los materiales laminados. La disposición de los cristalitos en las chapas laminadas ha sufrido una orientación aún mayor. Aquí en general se presenta una dirección cristalográfica determinada, paralela a la dirección de laminado y además un plano cristalográfico paralelo al plano del laminado. Un cierto grupo de metales presenta una textura de laminado múltiple.

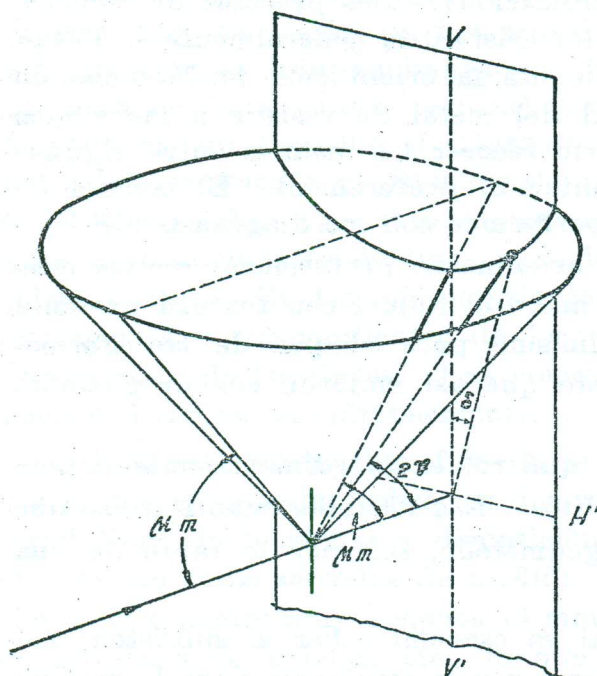


Figura 10 b

deslizamiento son generalmente aquellos planos cristalográficos que están poblados de átomos de un modo especialmente denso. Ambas cosas, ruptura y deslizamiento de los cristalitos tienen lugar en ciertas direcciones determinadas; de aquí se explica que en estos procesos los cristalitos se orientan en las direcciones de estiramiento o de laminado.

En los depósitos electrolíticos de metales se observa una fibrotextura simple. El fibroeje tiene la dirección de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

Durante la fusión de los metales vertiéndolos en lingoteras, a menudo se desarrolla una textura (generalmente una fibrotextura simple). La aparición de tal textura de fundición puede ser molesta para la elaboración posterior del metal.

En general no se desea una orientación preferencial de los cristalitos. Un material en efecto muestra una resistencia menor a las deformaciones durante los procesos de elaboración cuando en vez de hallarse desordenados, los

En general en las texturas la orientación de los cristalitos no será completa. Con el método DS puede asimismo determinarse el grado de la orientación.

El origen de texturas por deformaciones plásticas (esto es, por sollicitaciones de los materiales por encima de su límite de elasticidad) ha sido ya mencionado. A este tipo pertenecen los procesos del tratamiento en frío, como por ejemplo: la obtención de alambres, la laminación de chapas, etc. En estos procesos se rompen los cristalitos y se deslizan a lo largo de determinados planos cristalográficos. Tales planos de

crystalitos muestran una orientación preferencial. Por un tratamiento térmico pueden hacerse reversibles los efectos debidos al tratamiento en frío. A una temperatura determinada se forman en los límites de los crystalitos pequeños núcleos cristalinos los que crecen a costa de los crystalitos primitivos (recristalización) y generalmente muestran entonces una disposición desordenada. En algunos casos no obstante se observa durante el recocido la formación de una nueva textura (textura de recristalización). Los procesos de elaboración en que se produce la orientación de los crystalitos, generalmente se llevan a cabo en varias etapas. Cada etapa aumenta la orientación preferencial de los crystalitos y disminuye así la aptitud del metal de resistir a las etapas siguientes. Por ello a menudo es necesario recocer los metales entre algunas de esas operaciones, para anular la orientación preferencial. El control de tales operaciones es sencillo y rápido de performar con los diagramas DS.

Pero asimismo hay casos en que la orientación preferencial de los crystalitos es la deseada, así por ejemplo: el acero al níquel con textura presenta una resistencia anticorrosiva mayor; asimismo para chapas de transformadores se utiliza chapas con textura puesto que así mejoran sus propiedades magnéticas.

Puede verse de estos pocos ejemplos qué rol extraordinariamente importante muestra la orientación de los crystalitos. Las medidas cuantitativas que aquí sólo son posibles mediante el Röntgenmétodo, son por lo tanto de una importancia técnica grande.

Para las propiedades de un material es esencial saber si subsisten tensiones en el mismo. El método DS asimismo puede emplearse para la medida de tensiones en los materiales policristalinos; pero debido a la escasa penetrabilidad de los rayos X pueden abarcarse solamente las tensiones reinantes en la superficie. No hemos de describir ese capítulo tan extenso en detalle y nos contentaremos en hacer algunas indicaciones.

Se distinguen comúnmente dos clases de tensiones en los cuerpos policristalinos:

1º Macrotensiones, que son las tensiones (elásticas) que tienen un curso regular y no varían irregularmente en dimensiones microscópicas. Estas tensiones pueden aparecer cuando el cuerpo se haya sometido a la acción de una fuerza (ninguna de las deformaciones sufridas sobrepasa el límite de elasticidad); pero también al cesar la acción externa, pueden quedar como remanentes tensiones de esta especie (tensiones propias) por ejemplo: después de algún proceso elaborativo o después de un enfriamiento no uniforme.

2º Microtensiones, que son las tensiones que varían en un amplio intervalo y de un modo desordenado en magnitud y dirección tanto entre crystalitos vecinos como en un mismo crystalito. Las microtensiones surgen a raíz de

distorsiones de cristalitos que por su parte están originados durante las deformaciones plásticas. En los procesos del tratamiento en frío pueden observarse tales distorsiones de los cristalitos. Bragg ha hecho ensayos muy significativos en modelos de pompas de jabón, para probar las distorsiones de los cristalitos en las deformaciones plásticas.

La aparición tanto de macro — como de microtensiones está ligada a una deformación de los cristalitos. Con la deformación empero necesariamente aparece una variación de los espaciamientos interreticulares, que debe manifestarse en el Röntgendiagrama. En las macro tensiones simples (como se las trata en la mecánica técnica) las deformaciones son de un tipo tal que se produce un pequeño *desplazamiento* de las líneas en el diagrama DS. Este desplazamiento es función de la dirección del haz de rayos primarios en el preparado. Con esto se obtiene una diferenciación neta con respecto a los desplazamientos de líneas debidos a otras causas como por ejemplo: al calentamiento. En las microtensiones las deformaciones son tales que las modificaciones correspondientes de los espaciamientos interreticulares producen un *ensanche* de las líneas. Las macro — y las microtensiones a veces también pueden aparecer simultáneamente.

El método röntgenográfico de la medida de las tensiones tiene ventajas diversas y manifiestas sobre los demás métodos. No es menester tener el material libre de tensiones a disposición para efectos de comparación, como es el caso con otros métodos de medida de tensiones. Se pueden medir las tensiones en espacios muy pequeños (1 mm^2 o menor aún) y medir así las cúspides de tensiones en grietas, etc., lo que con otros métodos resulta muy difícil cuando no imposible. Como desventajas del Röntgenmétodo deben citarse: las macro tensiones ya no pueden medirse exactamente, cuando las microtensiones coexistentes son muy elevadas. Solamente pueden medirse las tensiones reinantes en la superficie. Sin embargo precisamente esto es importante, puesto que las roturas provocadas por atravesar el límite de fatiga siempre provienen de la superficie. Respecto a las dificultades de interpretación del ensanche de línea, ya se ha hablado antes. Pese a esta circunstancia permite el Röntgenmétodo obtener más datos sobre las microtensiones que cualquier otro método.

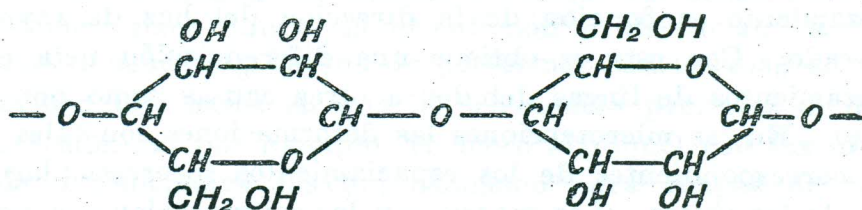
Con esto terminaremos la disertación sobre las posibilidades de aplicación del método DS al campo metalográfico. El panorama es incompleto; capítulos importantes, como por ejemplo: las investigaciones acerca de las estructuras de las aleaciones con el método DS quedan sin tratar. Habíamos enfocado especialmente el problema de la textura. Por ello es muy natural, si, como final hacemos nuevamente hincapié en la analogía entre la textura de alambre y la de fibra, y explicamos aún algunos resultados de la Röntgenografía de las sustancias fibrosas.

La estructura micelar de la celulosa ya ha sido mencionada. El diagrama DS es un fibrodiagrama típico, del cual se puede determinar de un

modo sencillo (de las distancias entre las curvas de soporte) la constante de red en la dirección del fibroje (10,3 Å). El análisis estructural de las micelas de celulosa, ha suministrado el siguiente resultado: la célula elemental es monoclina.

$$a = 8,3 \text{ \AA} \quad b = 10,3 \text{ \AA} \quad c = 7,9 \text{ \AA} \quad \text{y } \beta = 84^\circ$$

Con las siguientes hipótesis se da un significado limpio de la constante de red b. La molécula de celulosa consiste, de acuerdo al análisis químico en una cadena de restos glucosídicos, en que siempre dos restos glucosídicos están ligados en la posición 1-4 formando un grupo de celobiosa



los que se repiten regularmente en toda la cadena; estas moléculas fibrosas están orientadas en la dirección del fibroje. Si se calcula la longitud de un grupo de celobiosa en base a las distancias entre los átomos de C y las de C y de O que se conocen de otros compuestos químicos, se obtiene una excelente concordancia con el período de identidad del eje b (figura 11a). Se obtiene pues la disposición de los átomos dada en la figura 11b para la célula elemental (Mark, Meyer). Hay 4 restos de glucosa en la célula elemental.

Las medidas del ensanche de línea dieron como espesor medio de las micelas de 50 a 60 Å y una longitud, en la dirección del fibroje, de 600 Å como límite inferior (esto es, más de 100 restos glucosídicos) ⁽³⁶⁾.

La medida del tamaño por otro método, a saber, la «dispersión de rayos X en pequeños ángulos» dió resultados coincidentes. Dicho método se basa en un fenómeno de difracción integrado por un ennegrecimiento difuso en la cercanía del punto de intersección del haz de los rayos primarios (que pasa por el preparado sin desviación) con la película. Los ángulos de difracción correspondientes a este fenómeno son entonces muy pequeños.

Las fibras de celulosa preparadas artificialmente, por ejemplo: la seda viscosa, tienen una textura y una resistencia análogas a las de la fibra natural, especialmente cuando por hilado con distensión uniforme se ha obtenido una orientación de las micelas. En la fabricación de la seda artificial el Röntgen-método se utiliza como método de ensayo.

(36) Con la longitud de la micela ciertamente se tiene un punto de partida para la longitud de la molécula de celulosa.

Las investigaciones estructurales de las sustancias albuminoideas fibrosas datan en su mayoría de los últimos años. Según Astbury pueden subdividirse las sustancias albuminoideas fibrosas según sus Röntgendiagramas en dos

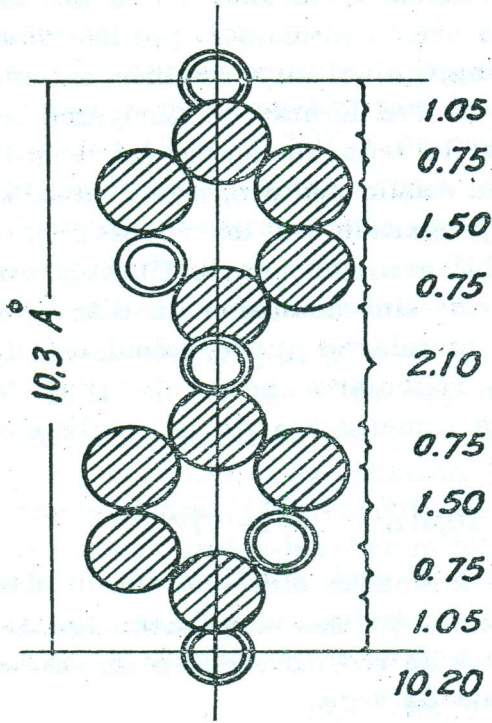


Figura 11 a

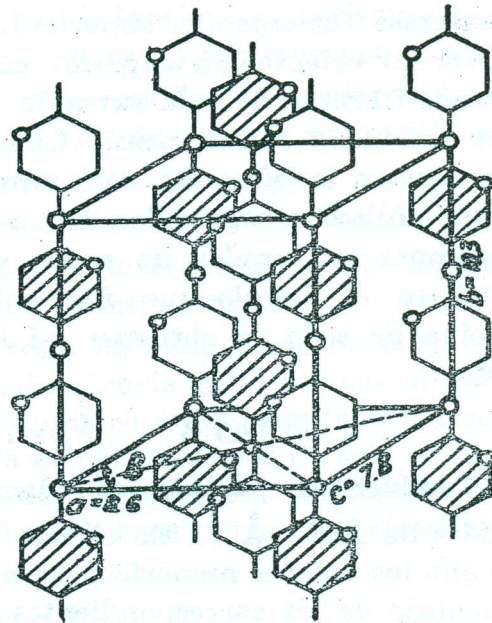


Figura 11 b

subgrupos: el de la queratina-miosina ⁽³⁷⁾ y el de los colágenos ⁽³⁸⁾; el subgrupo de la queratina admite a su vez una subdivisión en tres variedades llamadas por Astbury formas α , β y supercontraída.

El análisis röntgenográfico estructural ha llegado más lejos en la forma β , que encuentra su exponente más característico en la fibroína de seda producida por el gusano de seda. En el fibrodiagrama puede calcularse (de un modo sencillo ya indicado) la constante de red de la célula elemental en la dirección del fibroeje: $b = 7 \text{ \AA}$; b está subdividido en dos mitades de $3,5 \text{ \AA}$ cada una (lo que surge de la aparición intensiva del reflejo de segundo orden del haz de planos reticulares correspondiente).

Las constantes de red a y c podrían calcularse cuando se conocen los espaciamientos interreticulares de los haces de planos reticulares (1,0,0) y

(37) A este grupo pertenecen entre otros fibroína de seda, queratina en forma de lana, plumas, pelos, uñas y finalmente miosina (la sustancia albuminoidea más importante del músculo).

(38) Este grupo abarca sobre todo las fibras albuminoideas del tejido conjuntivo, tendones, vejiga natatoria y gelatina (como producto de degradación química).

(0,0,1) y además el ángulo que forman estos haces entre sí. Los espaciamientos interreticulares se pueden calcular ciertamente de las manchas de interferencia ubicadas en el ecuador del Röntgendiagrama pero no es posible dar el ángulo que dichos haces de planos reticulares forman entre sí. Se llega al resultado buscado cuando se logra, por acción mecánica, que las micelas no sólo están orientadas en su dirección longitudinal sino también en una transversal (orientación superior). Por primera vez Kratky y Kuriyama lograron tal orientación superior en la fibroína de seda, haciendo sufrir a la masa de fibroína de seda extraída del gusano en estado maduro, una distensión y un laminado simultáneos. Cuando en un preparado tal los rayos primarios caen en la dirección del fibroeje, no se obtienen como en la fibrotextura simple, anillos ennegrecidos de un modo uniforme sino asimismo un diagrama consistente en lunulas de cuyas separaciones angulares puede calcularse de inmediato el ángulo que forman los planos reticulares entre sí. Para la fibroína de seda se obtienen así las siguientes dimensiones de la célula elemental:

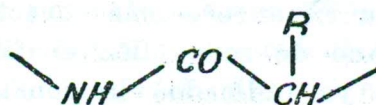
$$a = 9,65 \text{ \AA} \quad b = 7 \text{ \AA} \quad c = 10,4 \text{ \AA} \quad \beta = 77^\circ$$

También el período de identidad del eje a está subdividido en dos mitades de $4,82 \text{ \AA}$. En el caso de la queratina β , las cosas están iguales solo que los valores numéricos para los constantes de red difieren en un escaso porcentaje de los correspondientes de la fibroína de seda:

$$a = 9,3 \text{ \AA}, b = 6,66 \text{ \AA}, c = 9,7 \text{ \AA}$$

¿Cómo es la posición de los grupos atómicos en la célula elemental? La constante de red b puede interpretarse sin dificultad cuando se admite que en la dirección del fibroeje hay cadenas de polipéptidos.

La longitud de un resto péptido



completamente estirado es de $3,5 \text{ \AA}$, lo que corresponde exactamente a la mitad de la constante de red b . Los dos restos péptidos representan un agrupamiento atómico (con una longitud de 7 \AA en la dirección del eje b) por cuya repetición regular se forman las cadenas de polipéptidos en la dirección del fibroeje. Con esta suposición pueden explicarse también numerosas propiedades de la fibroína de seda, por ejemplo: su comportamiento mecánico (Meyer, Mark).

Naturalmente debe coexistir una ligazón lateral para cadenas vecinas. Respecto al tipo de ligazón en el plano que está formado por los centros

de masas de los átomos de la cadena (esto es en dirección del eje a), pudieron formularse algunos datos. Así se pudo interpretar el valor numérico de a. Se puede asegurar que la unión se hace por «uniones de hidrógeno» entre los grupos CO = y los NH = de cadenas vecinas. R. Brill ha probado la existencia de tales uniones en sustancias modelo (productos de condensación de diamidas y de ácidos dicarboxílicos) que son semejantes a los albuminoides y precisamente por la medida de las distancias que existen entre los grupos CO = y NH = de cadenas vecinas. Si se admite que las cadenas polipeptídicas en la queratina β asimismo están unidas por tales uniones de hidrógeno se llega a una separación entre los ejes de cadenas polipeptídicas de 4,77 Å (Novotny, Zahn y Brill), ver figura 12. Se da pues una buena coincidencia con la mitad de la constante de red a de la fibroína de seda, que como vimos era de 4,82 Å. Respecto a una interpretación del período de identidad del eje c no hay aún resultados cuantitativos.

La determinación del peso medio de un resto de aminoácido de la queratina β por medio de la ecuación (3) da una coincidencia excelente con el valor correspondiente (116) encontrado por análisis químico (una comprobación más para nuestra hipótesis sobre la estructura de la célula elemental de este albuminoide). En la célula elemental hay 4 restos de aminoácidos. Utilizando una densidad = 1,3 y reemplazando en la ecuación (3) los valores algebraicos por los valores numéricos, se obtiene:

$$\frac{9,3 \cdot 6,66 \cdot 9,7 \cdot 10^{-24} \cdot 0,975 \cdot 1,3}{4 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24}} = 114$$

No entraremos en mayores detalles respecto a las formas α y supercontraída, puesto que aún no se dispone de una interpretación libre de objeciones de los Röntgendiagramas respectivos.

En el grupo colágeno, se obtiene según Astbury, tan solo una forma de Röntgendiagramas, parecida al diagrama de la queratina β . Las constantes de red c y a se diferencian de las magnitudes correspondientes de la queratina β muy poco, siendo en cambio apreciable la diferencia del semi-período de identidad del eje b (fibroeje). Éste ya no es de 3,5 Å sino de tan sólo 2,9 Å. Según Astbury esto debe interpretarse que, en concordancia con los datos obtenidos del análisis químico, cada tercer resto es una prolina u oxiprolina. El valor calculado en base a esta suposición para el período de identidad coincide perfectamente con el valor medido de 2,9 Å.

Hemos tratado hasta ahora tan solo las manchas de interferencia, que en el fibrodiagrama aparecen bajo ángulos de difracción relativamente grandes. Se encontraron sin embargo también en los diagramas DS de las sustancias proteicas fibrosas reflejos (nítidos), que corresponden a pequeños ángulos de difracción (esto es, están muy cerca de los rayos primarios). Según la ecuación de Bragg tales reflejos corresponden a grandes espaciamentos de

planos reticulares, que por lo tanto indican el hecho de que debe haber regularidades en la constitución de tales sustancias proteicas, que se extienden sobre grandes distancias ⁽³⁹⁾.

Astbury trató de explicar ésto admitiendo para cada proteína de naturaleza fibrosa, una cierta estructura ideal. En el plano de estructura se utiliza para la determinación de la frecuencia con que aparecen los distintos amino-

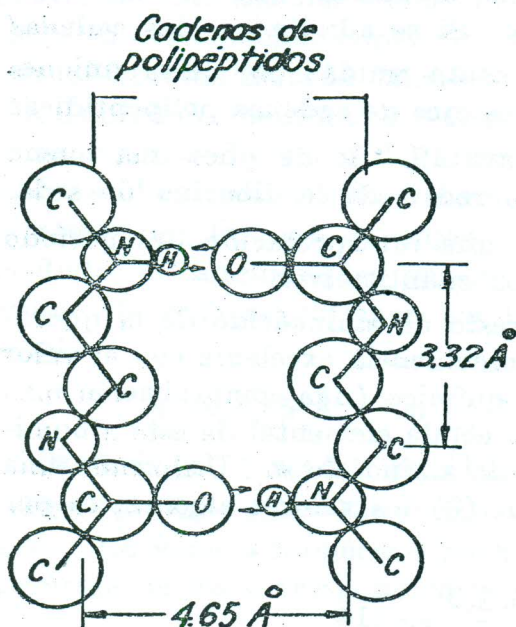


Figura 12

ácidos, una regla que se ha obtenido por investigaciones químico-analíticas. Prosiguiendo con estas ideas llega Astbury a períodos gigantes hipotéticos: 834 Å para el colágeno y para la queratina mucho más aún. Kratky determinó experimentalmente, mediante el método de la «dispersión de rayos X en pequeños ángulos» que es especialmente apto para medir tan grandes distancias interreticulares, en una sustancia del grupo del colágeno, esto es, en el tendón de la cola del canguro un período gigante de 642 Å, que es el espaciamiento de planos reticulares máximo que se haya medido hasta hoy.

Aparecen asimismo numerosos órdenes de este reflejo, a saber hasta el 220. La intensidad de algunos reflejos de orden superior es especialmente elevada. Esto da una indicación importante acerca de la disposición de los restos de los amino-

ácidos. La intensificación puede explicarse de este modo: si por ejemplo un reflejo del orden k muestra una intensificación tal, puede admitirse según la ecuación de Bragg que la misma proviene de una disposición regular de un resto de aminoácido con el período D/k , siendo D el período fundamental de 642 Å. Este resto de aminoácido debe destacarse por una desviación relativamente grande (positiva o negativa), de su peso molecular del peso molecular medio de los aminoácidos que forman parte del colágeno, puesto que de este modo posee un poder dispersivo intenso para los rayos X. Puesto que el orden 220 asimismo aparece con mucha intensidad se puede inducir de ello que este período gigante de 642 Å consiste en 220 restos de aminoácidos ($642/220 = 2,9$). Si se toma este período como la longitud de la molécula se llegaría a un peso molecular de 20.000, puesto que el peso medio

(39) Tenemos en cuenta tan sólo aquellos reflejos que se hallan en la línea media vertical del diagrama (que es paralela al fibroje) puesto que dan evidencia directa acerca de las disposiciones regulares en las cadenas polipeptídicas.

de un resto de aminoácido es 94. Para cada aminoácido (de los que componen el colágeno) pudo determinarse en base a datos analíticos el número de restos del aminoácido respectivo que recaen sobre 220 restos. Denominemos este número como «frecuencia» del resto de aminoácido respectivo. Se pudo establecer una correspondencia unívoca entre las frecuencias de los restos de aminoácidos y las reflexiones más intensas de órdenes superiores del Röntgendiagrama. Para la arginina (40), por ejemplo, resultó como frecuencia 11. El número 220 es divisible por 11. Efectivamente la reflexión del orden 11 es sumamente intensa. La separación que existe entre dos restos de arginina vecinales en la disposición general es:

$$\frac{642}{11} = 58,4 \text{ \AA} \text{ (41)}$$

De este modo se tiene una prueba muy significativa de que subsisten regularidades en la disposición de los restos de aminoácidos. Las observaciones que se hicieron con el microscopio electrónico dieron a conocer, que los períodos, dados por la disposición regular de los aminoácidos, también aparecen en la constitución histológica. Entonces ya no está lejano el día en que se comprenda la forma macroscópica que presenta este albuminoide tan complicado, en base a una estructura regular de una infinidad de átomos aislados.

He tratado de dar primeramente una introducción a los métodos de investigación estructural en base a los rayos X; a continuación se ha demostrado qué cantidad de consecuencias útiles pueden obtenerse por la interpretación adecuada de una sola especie de Röntgendiagramas, a saber, los diagramas DS. Debido al campo inmenso que abarca este tema, desde luego una tal introducción necesariamente ha de ser incompleta.

B I B L I O G R A F Í A

- R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer, Berlín, 1936.
W. T. Sproull: X-rays in practice, McGraw-Hill, New York, London, 1946.
G. L. Clark: Applied X-rays, Mc Graw-Hill, New York, 1940.
A. Taylor: X-ray-metallography.
E. Brandenberger: Röntgenographisch-Analytische Chemie, Birkhäuser, Basel, 1945.
O. Kratky: Der micellare Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate, Angew. Chem. 53,153 (1940).
O. Kratky: Neuere Ergebnisse aus der Röntgenographie der Eiweisstoffe, Mh. Chem. 77,224 (año 1948).

- (40) El poder dispersivo de la arginina es, en relación al de los demás aminoácidos del colágeno, el mayor, puesto que su peso molecular difiere el máximo del peso molecular medio de los aminoácidos que forman el colágeno.
- (41) Mayores detalles no pueden darse aquí; también pueden existir periodicidades cuando 220 no sea divisible por la frecuencia. La disposición equidistante del resto de aminoácido correspondiente se limita entonces al período fundamental D y se repite del mismo modo en el período fundamental siguiente. Puede suceder también que un mismo lugar corresponda simultáneamente a dos restos de aminoácidos distintos, debiendo por lo tanto ceder el uno el lugar al otro, con lo cual la periodicidad de la disposición de dicho resto se ve perturbada, pero esto no tiene influencia sobre los reflejos.