

C- 2388

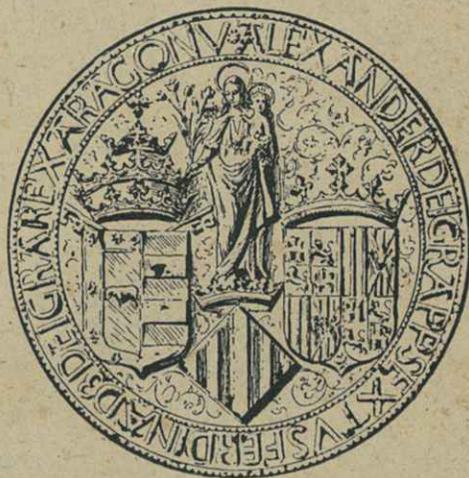
ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA \* AÑO XX \* 1942-1943

# CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

MEMORIA PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

POR

OCTAVIO RAFAEL FOZ GAZULLA



VALENCIA - 1943

IMPRESA HIJO DE F. VIVES MORA

HERNÁN CORTÉS, 8

M-C 2388

nº 147

Constitución molecular de la quinhidrona



ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA \* AÑO XX \* 1942-1943

# CONSTITUCION MOLECULAR

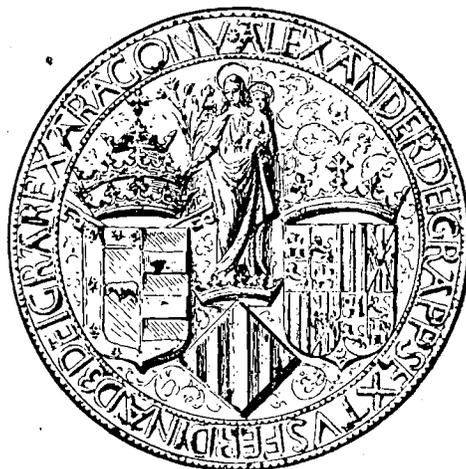
DE LA

## QUINHIDRONA

MÉMOIRA PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

POR

OCTAVIO RAFAEL FOZ GAZULLA



VALENCIA - 1943

IMPRESA HIJO DE F. VIVES MORA

HERNÁN CORTÉS, 8



*La presente Tesis doctoral fué realizada en la Sección de Rayos X del Instituto Nacional de Física y Química (Madrid), bajo la dirección del Prof. D. Julio Palacios. Leída en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, ante el Tribunal compuesto por*

*D. Luis Bermejo Vida (Decano),*

*D. Julio Palacios Martínez (Padrino),*

*D. Angel del Campo Cerdán,*

*D. Enrique Moles Ormella,*

*D. Miguel Crespí Jaume,*

*D. Miguel A. Catalán Sañudo,*

*fué calificada, por unanimidad, de SOBRESALIENTE el día 25 de Mayo de 1935.*

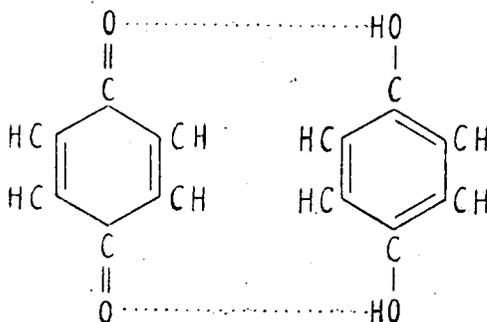
*A MIS PADRES*

# Constitución molecular de la quinhidrona

## INTRODUCCIÓN

**E**L estudio roentgenográfico de la quinhidrona ordinaria (p-benzoquinhidrona) ofrece gran interés para la resolución del problema de su constitución química.

Sabido es, en efecto, que según la hipótesis clásica, la quinhidrona es una combinación molecular de quinona e hidroquinona en la cual subsisten núcleos quinónicos y bencénicos, con arreglo a la fórmula



En cambio, según las modernas ideas (del PROF. WILLSTAETTER, principalmente) debe hallarse constituida más bien por verdaderos radicales libres mononucleares iguales entre sí, siquiera éstos no se encuentran aislados, sino unidos por valencias secundarias.

*Los métodos roentgenográficos para determinación de estructuras, que permiten en muchos casos fijar la posición de los átomos de una substancia, son por ello susceptibles de suministrar una conclusión capaz de decidir entre ambas hipótesis. El estudio por Rayos X es además muy interesante en este caso debido a la circunstancia de que la quinhidrona sólo existe como especie química en estado cristalino; por disolución se disocia en sus componentes, lo que hace inaccesible el estudio de su constitución por los métodos fisico-químicos usuales (crioscópico, potenciométrico, etc.). Por otra parte, la quinhidrona es muy apropiada para el estudio roentgenográfico como compuesto de molécula bastante sencilla, bien cristalizado, apenas volátil y estable en contacto del aire.*

*De su análisis estructural se obtuvo en primera aproximación una conclusión acorde por completo con la moderna hipótesis de WILLSTAETTER. En cambio, un estudio más exacto como segunda aproximación demuestra que el resultado anterior es falso, y que la constitución de la quinhidrona corresponde a la hipótesis clásica, también debida a WILLSTAETTER.*

*Como comprobación ha sido hecho un estudio magneto-químico.*

*El conjunto de la investigación roentgenográfica constituye un ejemplo bastante completo de la aplicación de los métodos de Rayos X a la determinación de estructuras, y presenta algunos aspectos interesantes. Esta Memoria contiene la exposición detallada de ambas aproximaciones, el estudio magnetoquímico y una discusión química y física del tema.*

# CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

## I

### ESTUDIO ROENTGENOGRÁFICO CUALITATIVO

A) DATOS CRISTALOGRAFICOS.—Los cristales de quinhidrona se presentan en forma de hermosas agujillas laminares de color pardo rojizo, con brillo verde; su sección es aparentemente exagonal, con dos caras opuestas mucho más desarrolladas que las restantes. (Fig. 1 a.)

No se encuentran en la bibliografía otros datos cristalográficos sobre la quinhidrona que los de DIETINGER (1), quien la clasifica en el sistema rómbico y se limita a anotar su cara más desarrollada como (100) (según es norma, toma como eje  $c$  el de la aguja) y a indicar que es fuertemente pleocroica. Nosotros no realizamos el estudio cristalográfico completo

por juzgarlo innecesario en principio; únicamente, debido a la facies de apariencia exagonal, medimos los ángulos que forman entre sí las caras naturales paralelas al eje de la aguja, con lo que nos convencimos en seguida de que la simetría macroscópica es tan sólo pseudo-exagonal, puesto que unos de estos ángulos resultan mayores de  $60^\circ$  y otros menores.

Las laminillas suelen estar truncadas por caras (001), como indica la fig. 1 a, o limitadas como muestra la cara  $m$  de

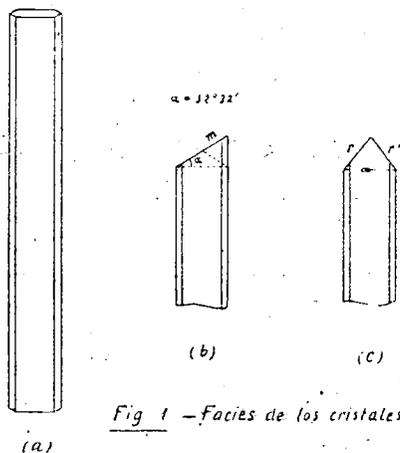


Fig. 1 — Facies de los cristales de quinhidrona.

la fig. 1 *b*. Por exfoliación hemos logrado también obtener la cara correspondiente a la línea de puntos, simétrica de la anterior. Todavía se logran otras dos caras de exfoliación simétricas más inclinadas, las *r* y *r'* de la fig. 1 *c*. La notación de todas estas caras nos era desconocida de momento, puesto que no habíamos determinado la relación áxica; la daremos después, una vez que hayamos obtenido dicha relación roentgenográficamente.

*B) CARACTERÍSTICAS DEL PARALELEPÍPEDO ELEMENTAL Y NÚMERO DE MOLÉCULAS EN ÉL CONTENIDAS.*—Para determinar los periodos de identidad de la estructura, obtuvimos tres diagramas de giro completo utilizando como ejes de rotación la dirección de la aguja, la normal a las dos caras más desarrolladas y la dirección perpendicular a las dos anteriores. Estos diagramas fueron obtenidos con radiación monocromática  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ ) y cámara cilíndrica de 57,4 mm. de radio (360 de desarrollo). Los tres resultaron perfectamente estratificados (véase, v. gr., la fig. 2 en lámina al final del texto), lo cual prueba que son racionales las direcciones tomadas como ejes de giro. De ellos se deducen las siguientes dimensiones para el paralelepipedo elemental:

$$a = 10,9 \overset{0}{\text{Å}} ; b = 6,04 \overset{0}{\text{Å}} ; c = 3,85 \overset{0}{\text{Å}} ,$$

siendo *c* el periodo de identidad en la dirección del eje de la aguja, *a* el periodo en la dirección normal a las dos caras más desarrolladas y *b* el periodo en la dirección perpendicular a las dos anteriores. Estos valores se hallan de acuerdo con las velocidades de crecimiento deducidas de la forma del cristal, pues sabido es que a mayor desarrollo en una dirección corresponde menor periodo de identidad.

Como los ejes son perpendiculares entre sí, el volumen del paralelepipedo elemental (P. E., abreviadamente) vale

$$10,9 \times 6,04 \times 3,85 = 254 \overset{03}{\text{Å}} .$$

Para calcular el número de moléculas de quinhidrona en él contenidas bastará hallar el volumen molecular de ésta y dividir el primero por el segundo. El volumen molecular de la quinhidrona ( $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_4$ ), es igual a su peso molecular multiplicado por el peso del átomo de hidrógeno y dividido por la

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

densidad, que según las medidas de SIEGMUND (2) tiene a 20° C. el valor 1,401. Resulta, pues:

$$V. M. = \frac{218,1 \times 1,663 \cdot 10^{-24}}{1,401} = 259 \text{ \AA}^3$$

Y el número de moléculas en la malla elemental es de  $\frac{254}{259} = 0,98$ ; es decir, una, con satisfactoria aproximación.

Este resultado, registrado escasas veces en la bibliografía, es de gran importancia, porque permite profundizar bien en el estudio de la estructura; precisamente, los estudios de quinona e hidroquinona por Rayos X han quedado en su primera fase a consecuencia del elevado número de moléculas contenidas en sus mallas. Además de la importancia general de que el número de moléculas en el P. E. resulte bajo, la circunstancia de existir en nuestro caso solamente una molécula tiene otra especie particular de interés más inmediato, como luego veremos.

C) SISTEMA CRISTALOGRAFICO.—Para continuar el estudio de la estructura es necesario, en primer lugar, hallar la notación de las caras correspondientes a las reflexiones que aparecen en los diagramas. Logrado esto, se tienen los datos para precisar la simetría cristalina y además se está seguro de que tanto las dimensiones como los ángulos atribuidos al P. E. son correctos, puesto que explican las interferencias observadas.

En los diagramas obtenidos al girar en torno de los ejes *a* y *b*, las distintas reflexiones estaban lo suficientemente separadas para que no hubiera ambigüedad en su interpretación. En cambio, al operar en torno del eje *c* se obtiene tal acumulación de interferencias, que el problema resulta prácticamente inabordable. El mejor modo de proceder en este caso consiste en obtener diagramas de WEISSENBERG, en los que la película fotográfica se desplaza longitudinalmente al tiempo que el cristal gira y se consigue con ello separar muy bien las interferencias; además, éstas se distribuyen de tal modo que la interpretación de dichos diagramas resulta muy cómoda e intuitiva. A la sazón no disponíamos de cámara de WEISSENBERG en el laboratorio y hubo que recurrir para resolver la dificultad indicada a obtener una serie de seis diagramas oscilantes en torno del eje *c*, dando cada vez un giro de 30° (véase fig. 3 en lámina al final del

texto), de modo que, entre todos, equivaliesen al diagrama de giro completo (presupuesta la simetría rómbica, en el giro de  $180^\circ$  debían aparecer las mismas interferencias que en el total).

Para la interpretación de los diagramas no seguimos el método analítico, sino un método gráfico mucho más cómodo y seguro basado en la teoría de EWALD (red recíproca) y de empleo clásico ya en nuestro laboratorio, por lo que juzgamos superfluo describirlo (3). Obtuvimos así los índices de cerca de un centenar de reflexiones, sin encontrar dificultades; prueba de que el P. E. antes deducido es correcto. Además, para ejes ortogonales los valores de los períodos  $a$  y  $b$  dan para los ángulos de las caras (100) : (110) y  $(\bar{1}10)$  : (110) los valores  $61^\circ 2'$  y  $57^\circ 56'$  respectivamente, mientras que la media de los valores experimentales para estos mismos ángulos es de  $61^\circ 12'$  y  $57^\circ 34'$ , en buena concordancia con los primeros. Del mismo modo, el valor medido para el ángulo  $\alpha$  que la cara  $m$  forma con el plano (001) (fig. 1 b) es aproximadamente de  $32^\circ 30'$ , mientras que el valor de dicho ángulo calculado para la cara (011) es de  $32^\circ 32'$ . La cara  $m$  debe ser, pues (011), y su simétrica (0 $\bar{1}$ 1). Las caras más inclinadas,  $r$  y  $r'$ , de la fig. 1 c son probablemente (021) y (0 $\bar{2}$ 1).

Hasta aquí parece confirmarse la simetría rómbica indicada por DIETINGER. Sin embargo, si se examinan los diagramas oscilantes obtenidos al girar en torno del eje  $c$ , se observa que no aparecen en ellos las mismas reflexiones en los estratos simétricos con respecto al ecuador, lo cual indica que dicho eje no lo es de simetría. Lo mismo ha podido comprobarse en un diagrama de giro completo alrededor del eje  $a$ , ligeramente descentrado, pues en él se observa una marcada diferencia entre las intensidades de las dos manchas en que se desdobra cada una de las obtenidas cuando dicho eje coincide exactamente con el de rotación; en efecto, obtuvimos un diagrama de LAUE haciendo incidir los rayos en la dirección del eje  $a$  y no apareció en él simetría alguna. En cambio, en un diagrama oscilante alrededor del eje  $b$ , si son iguales las reflexiones en los estratos simétricos, lo que exige que este eje lo sea de simetría, o bien que exista un plano de simetría perpendicular a él; para comprobar hicimos un LAUE en la dirección  $b$  y resultó, efectivamente, centrosimétrico.

En resumen, el cristal posee como únicos elementos de

## CONSTITUCIÓN MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

simetría un eje binario; el  $b$ , o un plano perpendicular a él, o ambos a la vez. Trátase por tanto de un cristal monoclinico cuyos ejes son, accidentalmente, perpendiculares entre sí, lo cual hizo que DIETINGER le atribuyese carácter rómbico; además, el valor de la relación  $\epsilon$  origina una facies pseudoexagonal. Lo que no permite decidir el estudio de la simetría de los diagramas es si el cristal posee solamente eje de simetría (clase  $C_2$ ) o solamente plano (clase  $C_s$ ) o eje y plano a la vez y por lo tanto centro (clase  $C_{2h}$ ). En efecto, sabido es que en la difracción de los Rayos X por los cristales ocurre que todos estos se comportan como si tuviesen centro a los efectos de la *simetría* observada en sus diagramas (teorema de FRIEDEL). Así pues, tanto si la clase es  $C_2$  como si es  $C_s$  o  $C_{2h}$  se obtiene la misma simetría, y resulta imposible decidir entre ellas con este criterio.

D) GRUPO ESPACIAL.—La lista de índices correspondientes a las interferencias observadas en los distintos diagramas es la siguiente, prescindiendo de los signos:

TABLA I  
REFLEXIONES OBSERVADAS EN LOS DIAGRAMAS  
DE QUINHIDRONA

|                |   |
|----------------|---|
| PLANOS (hoo) : | (200) , (400) , (600).  |
| PLANOS (oko) : | (020) , (040) , (060).  |
| PLANOS (ool) : | NINGUNO   |
| PLANOS (hko) : | (110), (120), (140), (150),<br>(210), (220), (240), (310), (320), (330), (340),<br>(410), (420), (450), (510), (520), (530), (540),<br>(610), (620), (640), (720), (740), (810), (820),<br>(920).   |
| PLANOS (hol) : | (101), (301), (402), (501).   |
| PLANOS (okl) : | (011), (021), (031), (051).   |
| PLANOS (hkl) : | (111), (112), (121), (122), (131), (132),<br>(141), (142), (151), (161), (211), (212), (221),<br>(222), (231), (232), (233), (241), (251), (311),<br>(312), (321), (322), (351), (411), (421), (441),<br>(511), (512), (521), (611), (621), (631), (711). |

De esta tabla se deducen las siguientes reglas de extinción:

Se extinguen las reflexiones (oko) cuando  $k \neq 2p$ .

» » » » (hol) »  $h + l \neq 2p$ .

Estas extinciones son características del grupo  $C_{2h}^5$  ( $P2_{1/a}$ , en la notación de MAUGUIN), cuando se toman los ejes de modo que resulten paralelepípedos centrados. Aquí es de notar que como dichas reglas de extinción corresponden exclusivamente al grupo  $C_{2h}^5$ , el estudio por Rayos X es suficiente en este caso para determinar la existencia de centro de simetría. Este hecho no se halla en contradicción con el teorema de FRIEDEL, antes mencionado, porque dicho teorema no expresa sino la imposibilidad de decidir sobre la existencia o ausencia de centro de simetría a partir de la *simetría* de los diagramas. Tal imposi-

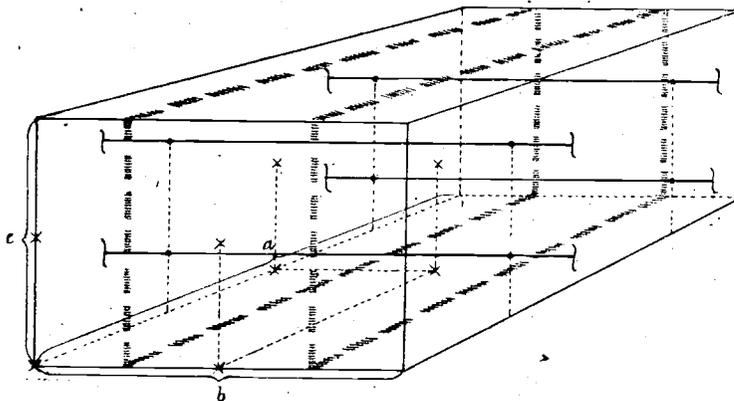


Fig. 4 — Grupo espacial  $C_{2h}^5$ - $P2_{1/a}$ . Posición de los elementos de simetría con los ejes adoptados en el texto.

bilidad no tiene por qué subsistir cuando se aplica otro criterio, como el de las extinciones sistemáticas, que en muchos casos permite dicha decisión.

El grupo  $C_{2h}^5$  es muy frecuente en los compuestos orgánicos. Pertenecen a él, v. gr., la modificación  $\gamma$  de la hidroquinona, la naftazarina, el naftaleno, el antraceno, el durenio, el dibencilo, el dinitrobenceno, la glicocola, etc. Sus elementos de simetría son los siguientes, con los ejes elegidos del modo dicho (fig. 4):

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Cuatro ejes binarios helicoidales, con los parámetros

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} [010] ; \frac{1}{4} \frac{3}{4} [010] ; \frac{3}{4} \frac{1}{4} [010] ; \frac{3}{4} \frac{3}{4} [010] .$$

Dos planos de simetría con deslizamiento  $\vec{a}/2 + \vec{c}/2$ , perpendiculares desde luego a los ejes de simetría, y cuyos parámetros son

$$(010) \frac{1}{4} ; (010) \frac{3}{4} .$$

Cuatro parejas de centros de simetría (que resultan de los elementos de simetría anteriores), con las siguientes coordenadas.

$$\begin{aligned} & \left[ \left[ 000 \right] \right] \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \frac{1}{2} 00 \right] \right] \left[ \left[ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right] ; \\ & \left[ \left[ 0 \frac{1}{2} 0 \right] \right] \left[ \left[ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ 00 \frac{1}{2} \right] \right] \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right] . \end{aligned}$$

Los puntos situados en posición general son cuádruples. Sus coordenadas son

$$\begin{aligned} & \left[ \left[ x, y, z \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right] ; \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \right] \right] ; \\ & \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] . \end{aligned}$$

Los puntos coincidentes con los centros de simetría son dobles, y poseen la simetría  $C_i$ . Sus coordenadas son las de las cuatro parejas de centros de simetría.

Es interesante comparar esta descripción del grupo  $C_{2h}^5$  con la que figura en la clásica obra de NIGGLI «Geometrische Kristallographie des Diskontinuums». En esta última, las posiciones de los ejes son:

$$0 \frac{1}{4} [010] ; 0 \frac{3}{4} [010] ; \frac{1}{2} \frac{1}{4} [010] ; \frac{1}{2} \frac{3}{4} [010] ,$$

con lo que las parejas de centros de simetría resultan así:

$$\begin{aligned} & \left[ \left[ 000 \right] \right] \left[ \left[ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \frac{1}{2} 00 \right] \right] \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right] ; \\ & \left[ \left[ 0 \frac{1}{2} 0 \right] \right] \left[ \left[ 00 \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right] \left[ \left[ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \right] \end{aligned}$$

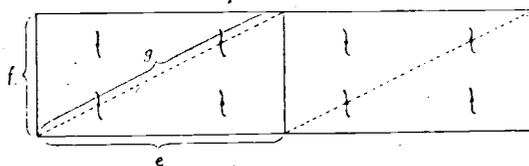
y las condenadas de los puntos equivalentes en posición general son:

$$\left[ \left[ x, y, z \right] \right]; \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right]; \left[ \left[ x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \right] \right]; \\ \left[ \left[ \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right].$$

El P. E. está centrado en las caras (100), y las reglas de extinción son:

Se extinguen las reflexiones (oko) cuando  $k \neq 2p$ .  
 » » » » (hol) »  $l \neq 2p$ .

Tales diferencias dependen del distinto modo de escoger los ejes como, muestra la fig. 5, que representa la intersección de los ejes de simetría con el plano (010). Se ve inmediata-



*Fig. 5 - Grupo espacial  $C_{2h}^3 - P2_1/a$ . Intersección de los ejes de simetría con el plano (010), mostrando los dos modos de escoger los ejes del cristal*

mente en ella que si se hace  $e = a$  y  $f = c$  resulta nuestro caso, mientras que si se toma  $e = a$  y  $g = c$  se tiene el de NIGGLI. Si en este último se cambian de nombre los ejes, es decir, se hace  $e = c$  y  $g = a$ , hay que permutar en la descripción del grupo las coordenadas  $x$  por las  $z$ ; el P. E. resulta centrado en las bases, y las reglas de extinción son:

Se extinguen las reflexiones (oko) cuando  $k \neq 2p$ .  
 » » » » (hol) »  $h \neq 2p$ ,

que figuran en las tablas de extinciones junto con las correspondientes a los otros dos casos.

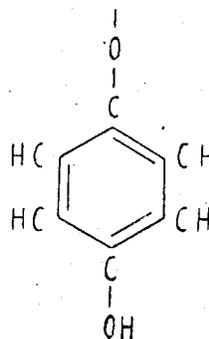
Notemos, por último, que en las tablas de WYCKOFF se toma como eje de simetría el  $c$  en lugar del  $b$ , lo que obliga a per-

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

mutar las coordenadas  $y$  por las  $z$  si se quiere poner los resultados de acuerdo con los de los demás autores.

E) CONCLUSIÓN PROVISIONAL ACERCA DE LA CONSTITUCIÓN MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA (1).—De cuanto llevamos expuesto se deduce la siguiente paradoja: Por una parte resulta que en el P. E. no existe más que una molécula de quinhidrona. Por otra, hemos observado extinciones sistemáticas, y éstas delatan siempre la existencia de posiciones equivalentes; en efecto, el grupo espacial de ellas deducido contiene por lo menos dos posiciones equivalentes (las de una cualquiera de sus parejas de centros de simetría), lo cual exige que existan en el P. E. otras tantas moléculas iguales entre sí. Tal contradicción fuerza a admitir que lo que se considera como molécula de quinhidrona consta en realidad de dos partes idénticas, tales que cada una de ellas sea centrosimétrica (pues su centro ha de coincidir con uno de los de simetría del grupo, sin lo cual se repetiría cuatro veces en vez de dos) y se deduzca de la otra por la operación de uno de los planos de simetría con deslizamiento que posee el grupo. La fórmula empírica de cada una de dichas partes será por lo tanto  $C_6H_5O_2$ , correspondiente al radical libre mononuclear:

Así es como el estudio roentgenográfico pareció a la sazón confirmar la hipótesis de WILLSTAETTER, a quien, presente en Madrid con motivo de la inauguración del I. N. F. Q., tuvimos la satisfacción de exponer dicho resultado, con el que se mostró completamente de acuerdo.



Conviene precisar el significado del mismo. La quinhidrona es un compuesto de carbono, oxígeno e hidrógeno; respecto de este último elemento, los Rayos X no dan en general ninguna información, pues la intensidad de la radiación difractada por un átomo es proporcional en primera aproximación a su número de electrones y viene dada por el llamado *factor atómico*, que es la relación entre la intensidad difractada por el átomo y la difractada por un electrón. El átomo de hidrógeno

(1) Citada por J. HENGSTENBERG y H. MARK, *Naturw*, 20, 539 (1932), W. L. BRAGG, *The crystalline state*, Vol. I, pág. 122 (1933).

debe ser, por lo tanto, el menos «visible» de todos por los Rayos X, y tan es así que resulta invisible salvo en casos excepcionales.

La conclusión antes sentada se refiere, pues, tan sólo al esqueleto carbo-oxídico de la molécula, por lo menos directamente. Sin embargo, parece válida en el sentido de afirmar que las dos partes de la molécula son iguales en lugar de tratarse de una molécula de quinona y otra de hidroquinona, pues en este último caso las diferencias de constitución entre los núcleos de ambos compuestos, más la diferente naturaleza de los enlaces C — OH de la hidroquinona y C = O de la quinona, deben destruir la identidad de los esqueletos carbo-oxídicos. De dicha identidad parece deducirse, por lo tanto, la identidad química de las moléculas completas.

Admitida tal extrapolación, los átomos de hidrógeno deberán hallarse igualmente situados en las dos moléculas, de tal modo que una de ellas se deduzca enteramente de la otra. Parece natural admitir por ello que también los hidrógenos cumplen con las condiciones de simetría del grupo  $C_{2h}^5$ , y en este caso, como en el P. E. no hay más que dos hidrógenos funcionales, éstos habrán de encontrarse a su vez en otra de las parejas de centros de simetría. Veremos más adelante cómo de esta condición se deduce la segunda parte de la hipótesis de WILLS-TAETTER: los radicales libres no se encuentran aislados, sino unidos entre sí por valencias secundarias.

Subrayemos que nuestra conclusión sobre la constitución molecular de la quinhidrona se basa en la circunstancia de existir una sola molécula de fórmula  $C_{12}H_{10}O_4$  en el P. E. y dejará por lo tanto de subsistir en cuanto tal condición desaparezca.

F.) DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA ESTRUCTURA POR EL MÉTODO DE TANTEO: a) *Fundamento del método.* — Hasta aquí hemos considerado únicamente los datos que se deducen de la *posición* de las reflexiones en los diagramas y de las extinciones sistemáticas; mediante ellos se definen las características del edificio cristalino.

Falta averiguar ahora cómo se halla distribuida la materia que constituye ese edificio, pues es claro que hay una infinidad de distribuciones compatibles con la simetría hallada en cada caso. Para resolver este problema es necesario tener en cuenta la *intensidad* de las reflexiones.

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

El cálculo completo de la intensidad de la radiación difractada por un plano de un cristal es sumamente complicado, pues que tal intensidad depende de numerosos factores, algunos de ellos muy difíciles de evaluar. Al ocuparnos del estudio cuantitativo de la estructura haremos una indicación de las diversas teorías y de los principales casos que pueden presentarse. Por el momento sólo diremos que la fórmula a aplicar en nuestro caso, prescindiendo de un factor constante, es ésta:

$$I(hkl) = \overline{FS}^2(hkl) \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \operatorname{sen} 2\theta}, \quad [1]$$

donde

$$\overline{FS}(hkl) = \sum_n \psi_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + bz_j)} \quad [2]$$

$\psi_j$  es el factor atómico, y la exponencial es el *factor de estructura*, ambos para un átomo  $j$  de coordenadas paramétricas  $x_j, y_j, z_j$ ; la suma hay que extenderla a todos los átomos contenidos en el P. E.  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \operatorname{sen} 2\theta}$  es el *factor de polarización* completo para radiación monocromática. Como se ve, la fórmula [1] liga la intensidad de una reflexión con la posición que los átomos ocupan en el cristal.

Dicha ecuación contiene  $3n$  incógnitas y es, por lo tanto, imposible de resolver directamente. Hay que proceder por tanteo, para lo cual se atribuyen a los átomos ciertas coordenadas cuyos valores se fundan en condiciones impuestas por cada caso particular y en consideraciones más o menos probables, se calculan a base de estos valores los de  $I(hkl)$  para las principales reflexiones y se comparan los resultados con las intensidades apreciadas en los diagramas. Si hay discordancia, como sucede casi siempre, es preciso retocar las coordenadas del modo que parezca más acertado y repetir los cálculos cuantas veces haga falta hasta lograr un paralelismo aceptable. Entonces se puede afirmar que los átomos ocupan en el cristal ciertas posiciones aproximadas, sobre las cuales puede ya afirmarse por otro método más sistemático y exacto basado en el empleo de las series de FOURIER; de este método trataremos más adelante.

b) *Forma del factor de estructura en nuestro caso.*—La

expresión antes escrita para el factor de estructura,  $S$ , es general. Operando con ella hay que calcular su valor para todos los átomos contenidos en el P. E., mientras que si se tienen en cuenta en cada caso particular las condiciones de simetría del grupo especial, puede obtenerse una expresión tal que sólo haya que calcular su valor para los átomos no equivalentes de la estructura; estos átomos constituyen el llamado *grupo básico*.

En nuestro caso, las coordenadas de los puntos equivalentes en posición general son, según antes vimos:

$$\left[ \left[ x, y, z \right] \right]; \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right]; \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \right] \right]; \\ \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right].$$

Si obtenemos una expresión que sea la suma de los factores de estructura de estos cuatro puntos, bastará introducir en ella las coordenadas de un átomo determinado para obtener el valor de  $S$  que corresponde a este átomo con sus tres equivalentes.

El  $S$  resultante de todos los átomos del P. E. será la suma de tales expresiones para cada uno de los átomos del grupo básico.

Los factores de estructura de los cuatro puntos equivalentes son:

$$S(x, y, z) = S_1 = e^{2\pi i (hx + ky + lz)} ; \\ S(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = S_2 = e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} ; \\ S\left(x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}\right) = \\ = S_3 = e^{2\pi i \left[ h\left(x + \frac{1}{2}\right) + k\left(\bar{y} + \frac{1}{2}\right) + l\left(z + \frac{1}{2}\right) \right]} \\ S\left(\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}\right) = \\ = S_4 = e^{-2\pi i \left[ h\left(x + \frac{1}{2}\right) + k\left(\bar{y} + \frac{1}{2}\right) + l\left(z + \frac{1}{2}\right) \right]}$$

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Resulta inmediatamente:

$$S_1 + S_2 = 2 \cos 2\pi (hx + ky + lz) ,$$

$$S_3 + S_4 = 2 \cos 2\pi \left[ h \left( x + \frac{1}{2} \right) + k \left( y + \frac{1}{2} \right) + l \left( z + \frac{1}{2} \right) \right]$$

y teniendo en cuenta la fórmula trigonométrica

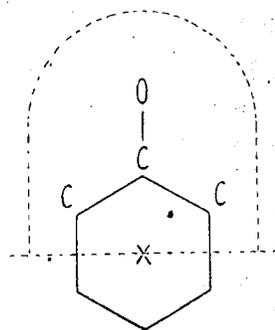
$$\cos a + \cos b = 2 \cos \frac{a+b}{2} \cdot \cos \frac{a-b}{2} ,$$

será:

$$(S_1 + S_2) + (S_3 + S_4) = 4 \cos 2\pi \left[ h \left( x + \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{4} k + \right. \\ \left. + l \left( z + \frac{1}{4} \right) \right] \cdot \cos 2\pi \left[ -\frac{1}{4} h + k \left( y - \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{4} l \right] . \quad [3]$$

Esta es la expresión del factor de estructura para el grupo  $C_{2h}^5$  con los ejes elegidos por nosotros, que como sabemos tienen la ventaja de resultar ortogonales. El primer coseno se anula para planos (oko) en los cuales  $k \neq 2p$ , y el segundo para planos (hol) en los cuales  $h + l \neq 2p$ ; estas son, precisamente, las reglas de extinción observadas.

c) *Deducción del modelo aproximado.* — En el P. E. existe una molécula de quinhidrona, cuya fórmula empírica es  $C_{12}H_{10}O_4$ ; desde luego, los únicos átomos que hay que tener en cuenta son los de carbono y oxígeno. Como en el grupo  $C_{2h}^5$  hay 4 puntos equivalentes en posición general, el grupo básico estará formado por tres átomos de carbono y uno de oxígeno, que serán los pertenecientes a una de las mitades de un anillo carboxídico, según indica la figura. Para hallar la intensidad correspondiente a cada reflexión (hkl) bastará con tener en cuenta estos 4 átomos. Se ve clara la razón por la cual es necesario que



el P. E. contenga pocas moléculas para poder afinar en el estudio de la estructura, pues al aumentar dicho número de moléculas crece más aún el de puntos no equivalentes y los tanteos resultan impracticables por demasiado laboriosos.

Tenemos que asignar coordenadas a los átomos del grupo básico. Para no proceder al azar, con lo que los cálculos serían interminables, hay que tener en cuenta ciertas condiciones que limitan las posiciones posibles para los átomos y permiten así encauzar los tanteos.

Admitiremos, en primer lugar, que el centro del anillo considerado coincide con el origen de coordenadas, lo cual simplifica los valores de los parámetros. Podemos hacerlo así, puesto que los dos anillos contenidos en el P. E. han de estar en torno de una cualquiera de las parejas de centros de simetría, y esto nos permite elegir los puntos  $[[000]]$   $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$  como centros de los anillos.

1) *Forma y dimensiones de la molécula.*—La posición relativa de los 4 átomos del grupo básico no es arbitraria, sino que viene determinada por la forma y dimensiones de la molécula. Ahora bien, en la molécula de benceno los átomos de carbono forman un exágono regular plano cuyo radio vale 1,39 Å (4); puede admitirse que dicha distribución se conserva aproximadamente en los derivados bencénicos y adoptarla en nuestro caso. Más arbitrario es situar el átomo de oxígeno; nosotros admitimos que se encuentra en el mismo plano del anillo bencénico, sobre la prolongación de uno de los radios; en cuanto a su distancia respecto del átomo de carbono al cual se halla unido, es incierta, porque en la hipótesis de tratarse de un radical libre, el enlace  $C - O \rightarrow$  no es ninguno de los estudiados. Aceptamos como valor más probable el de 1,13 Å, no sólo a la vista de las tablas de dimensiones de enlaces (5) sino también como consecuencia del proceso de los tanteos.

El modelo que así resulta para el grupo básico tiene tres grados de libertad, que consisten en las rotaciones alrededor de los tres ejes de coordenadas. Hay que asignar valores a estas rotaciones apoyándose en nuevas condiciones que los limiten.

a) *Particularidades de las intensidades apreciadas en los diagramas.*—En la tabla I se echa de ver en seguida la ausencia de los reflejos (002) y (004) (los órdenes superiores no pueden aparecer con la radiación empleada), no prohibidos por las reglas de extinción. Ello obliga a no colocar el anillo

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

en el plano  $ab$ , pues si se encontrase en él, la intensidad de dichos reflejos sería máxima en lugar de nula. Para que sea nula, se deduce de la fórmula [1] que ha de serlo  $S$ , cuya expresión para estos planos es

$$S = \cos 2\pi l z,$$

según se deduce de la fórmula [3]. El problema consiste en encontrar para los átomos del grupo básico los valores de  $z$  que hacen aproximadamente  $S=0$  para  $l=2$  y  $l=4$ ; para ello se saca del plano  $ab$  el anillo haciéndolo girar alrededor del eje  $a$  y se tantea con los valores de  $z$  correspondientes a distintos giros; así resulta que la condición buscada se cumple cuando el giro es de unos  $18^\circ$ .

Otra particularidad consiste en que la reflexión (020) es de intensidad regular, la (040) muy débil y la (060) bastante fuerte. De la fórmula [1] se deduce que para que esto ocurra ha de ser casi nulo el valor de  $S$  para la cara (040), mientras que para la cara (060) debe tener aproximadamente su valor máximo. Ha de ser, por lo tanto:

$$S(040) = \cos 2\pi \cdot 4y = \cos 8\pi \cdot y \approx 0$$

$$S(060) = \cos 2\pi \cdot 6y = \cos 12\pi \cdot y \approx 1$$

La primera condición exige que la densidad electrónica sea muy pequeña para *todos* los valores siguientes de  $y$ :

$$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}.$$

La segunda condición exige que tal densidad sea grande para *alguno* de estos valores de  $y$ :

$$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{12}.$$

Si se coloca el anillo de modo que los átomos de oxígeno coincidan con la dirección  $b$  y se le da entonces un giro de  $22^\circ$  alrededor del eje  $c$ , la densidad resulta grande para  $y = \frac{1}{3}$  e  $y = \frac{1}{6}$ ; y pequeña para los demás valores, de modo que quedan satisfechas las condiciones anteriores.

Observemos que por tratarse de caras pinacoidales sólo interviene una coordenada en los cálculos. Conviene siempre

comenzar los tanteos por tales caras para fijar rápidamente los valores de cada coordenada por separado; después se afina y comprueba con las caras prismáticas y por último con las piramidales.

3) *Caras naturales y de exfoliación observadas en el cristal.*—Constituyen condiciones importantes para la fijación de los parámetros, porque las moléculas no son nunca divididas por ellas y por lo tanto deberán descartarse aquellas posiciones de los átomos que conduzcan a contradicción con dicha regla. En nuestro caso, las caras más útiles para este fin son la (110) y la (001), que permiten respectivamente los valores atribuidos a los giros alrededor de  $c$  y de  $a$ .

Como resultado de los tanteos efectuados con arreglo al anterior proceso, obtuvimos para los átomos de carbono y oxígeno constitutivos del grupo básico las coordenadas que figuran en la tabla II.

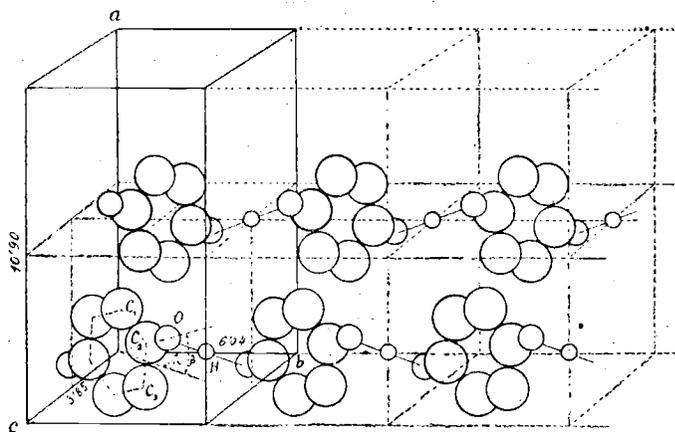
TABLA II  
COORDENADAS DE LOS ÁTOMOS DEL GRUPO BÁSICO

| ÁTOMO          | x      | y     | z     |
|----------------|--------|-------|-------|
| C <sub>1</sub> | 0,127  | 0,026 | 0,056 |
| C <sub>2</sub> | 0,046  | 0,204 | 0,112 |
| C <sub>3</sub> | -0,081 | 0,179 | 0,056 |
| O              | 0,082  | 0,364 | 0,187 |

La fig. 6 muestra cuál es, con tales coordenadas, la posición de las moléculas en el cristal. De acuerdo con lo anteriormente indicado, tal posición resulta de colocar una molécula sobre el plano  $ab$  de modo que su centro coincida con el origen y los oxígenos con el eje  $b$ , y dar dos rotaciones, una de 18° en torno de  $a$  y otra de 22° en torno de  $c$ . No ha sido necesario utilizar el tercer grado de libertad o rotación en torno de  $b$ . Naturalmente, las demás moléculas se deducen de la anterior por las operaciones de simetría del grupo y por traslaciones.

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

En la tabla III se encuentra la comparación entre las intensidades calculadas con la fórmula [1] y las experimentales. Lo usual es comparar con las intensidades *apreciadas* en los diagramas, como corresponde al carácter cualitativo del



$\alpha = 18^\circ$   
 $\beta = 22^\circ$  Fig. 6 — Modelo aproximado de la estructura de la quinhidrona. Posición de las moléculas en el cristal

método; nosotros hacemos una comparación cuantitativa aproximada, para lo cual medimos la intensidad de las principales reflexiones con la cámara de ionización, operando con radiación  $M\alpha K\alpha$ . Los valores  $F$  del factor atómico, que dependen del ángulo  $\theta$  según el cual se produce cada reflexión, se encuentran tabulados (6) para los átomos más importantes en función de  $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ , que es un invariante para cada plano reticular y por lo tanto no depende de la longitud de onda de la radiación empleada. También está tabulada la expresión  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \text{ sen } 2\theta}$ . Las unidades en que se expresa la intensidad son arbitrarias; con objeto de hacer más clara la comparación, damos el valor 100 a la más fuerte de las intensidades medidas y el mismo valor a la que le corresponde entre las calculadas.

TABLA III

COMPARACIÓN DE LAS INTENSIDADES MEDIDAS  
CON LAS CALCULADAS

| PLANOS | I MEDIDA | I CALCULADA |
|--------|----------|-------------|
| (200)  | 100      | 100         |
| (400)  | 25,9     | 17,3        |
| (600)  | 9,4      | 12,5        |
| (020)  | 8,7      | 3,9         |
| (040)  | 1,2      | 0,3         |
| (060)  | 2,2      | 2,2         |
| (110)  | 28,8     | 4,9         |
| (220)  | 9,9      | 9,9         |
| (330)  | 3,6      | 3,8         |
| (210)  | 11,9     | 11,8        |
| (310)  | 5,6      | 2,2         |
| (410)  | 6,5      | 4,5         |
| (510)  | 1,2      | 0,0         |
| (111)  | m. f.    | 31,6        |
| (002)  | 0        | 0,3         |
| (004)  | 0        | 0,1         |

Queda así confirmada la validez del modelo aproximado propuesto.

En cuanto a los átomos de hidrógeno funcional, dijimos antes que deben estar situados en una de las tres parejas de centros de simetría que quedan libres. Consideremos el hidrógeno funcional perteneciente a la molécula situada en (000). La exfoliación perpendicular al eje *c* permite excluir a los centros de simetría  $\left[ \left[ 00 \frac{1}{2} \right] \right]$ ,  $\left[ \left[ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \right]$  y  $\left[ \left[ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$  como portadores de este hidrógeno. Asimismo, la cara natural (110) excluye al  $\left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right]$ . Quedan como posibles  $\left[ \left[ \frac{1}{2} 00 \right] \right]$  y  $\left[ \left[ 0 \frac{1}{2} 0 \right] \right]$ , y dada la posición del átomo de oxígeno correspondiente, este último centro de simetría es la posición más probable para el átomo básico de hidrógeno funcional.

Dada la situación completamente simétrica de este hidró-

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

geno con respecto a dos moléculas, como muestra la fig. 6, hay que admitir que se halla unido a los oxígenos de ambas por valencias secundarias. De este modo, los radicales de quinhidrona no existen aislados en el cristal, sino que se enlazan entre sí mediante los hidrógenos funcionales y forman cadenas de valencias secundarias que propagan a través de todo el edificio cristalino según la dirección *b*.

Indiquemos como final del estudio cualitativo la significación probable del valor  $3,85 \overset{0}{\text{Å}}$  hallado para el período *c*. El plano de las moléculas sabemos que es casi perpendicular a esta dirección. Por otra parte, el mismo valor ha sido hallado para el período de la naftazarina (dioxi-naftoquinona, 1-4) en la dirección de sus agujas (7), y HERTEL y ROEMER (8) citan una serie de compuestos aromáticos con períodos análogos:  $3,8 \overset{0}{\text{Å}}$  para el *m* — dinitrobenzol,  $3,95 \overset{0}{\text{Å}}$  para la antraquinona,  $4,2 \overset{0}{\text{Å}}$  para las bromonaftilaminas,  $3,83 \overset{0}{\text{Å}}$  para la modificación amarilla del 4 — nitro — 2 — metilaminotoluol. Por todo ello parece lógico concluir con estos autores que tal período representa una verdadera constante: la distancia que separa los planos de los anillos bencénicos, distancia común para compuestos muy diversos y que coincide perfectamente con el orden de magnitud asignado a las distancias intermoleculares en general y a los enlaces por valencias secundarias, de van der Waals o residuales (9).

II

ESTUDIO ROENTGENOGRÁFICO CUANTITATIVO  
(MÉTODO FOURIER)

A) FUNDAMENTO DEL MÉTODO (10), (11).—Hasta ahora hemos calculado las posiciones de los átomos por tanteo. Existe un método sistemático para determinar los parámetros de la estructura que consiste en medir las intensidades de las reflexiones, deducir de ellas los valores de  $F^2_S$  para los diferentes planos y calcular a partir de estos valores, por sumación de una serie de FOURIER, la distribución de la densidad electrónica en el cristal. Sin embargo, como veremos, este método no puede aplicarse más que si el cristal posee cierta simetría y si se conoce además la estructura previamente de un modo aproximado, lo cual sólo puede lograrse por tanteos. Ambos métodos son, pues, complementarios.

Una idea muy intuitiva y exacta de la significación del método FOURIER resulta de la comparación con la teoría de ABBE para la formación de la imagen microscópica. En el microscopio, el objeto se comporta como un rayado de difracción del que parten haces luminosos en determinadas direcciones de máximo; cuando estos haces atraviesan el objetivo resultan de ellos los espectros de difracción, que a su vez producen la imagen (fig. 7). De modo análogo, del cristal sometido a los rayos ROENTGEN parten en las direcciones de máximo haces difractados cuya intensidad depende de la distribución de los átomos en aquél; desgraciadamente, no existe un «microscopio de rayos X» que construya la imagen del cristal con tales elementos y hay que obtenerla penosamente por cálculo (1).

Fué W. H. BRAGG quien, en 1915, dió la primera idea para

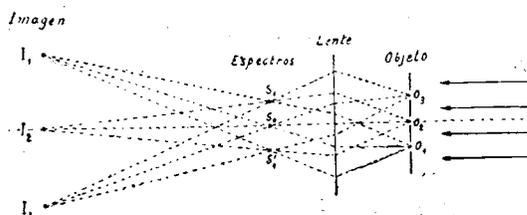
---

(1) Un artificio muy ingenioso para lograr una imagen del cristal tal como se vería con el microscopio de rayos X ha sido descrito por W. H. BRAGG. Z. f. Krist. 70, 475 (1929).

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

efectuar este cálculo, basándose en las ecuaciones de PORTER (1905), que a su vez derivan de la teoría de ABBE. Se ve clara la relación entre el método FOURIER y la teoría de la imagen microscópica.

EWALD (1921) dió el desarrollo implícito del método, y DUANE (1923) aplicó la teoría cuántica a la difracción de los



*Fig. 7. — Formación de la imagen en el microscopio según la teoría de Abbe, como ilustración al significado del método Fourier*

Rayos X por los cristales y obtuvo (1925) la fórmula para el método FOURIER a partir de una aplicación del principio de correspondencia hecha por EPSTEIN y EHRENFEST (1924). El mismo año 1925, COMPTON dedujo la fórmula por la teoría clásica.

Como se ve, el método FOURIER es de neta filiación inglesa y norteamericana. También se le ha aplicado casi exclusivamente en estos países.

Su fundamento analítico es el siguiente:

La densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen) en los distintos puntos de un cristal, es una función periódica. Como tal, será representable por una serie de FOURIER tridimensional en esta forma:

$$\rho(x, y, z) = \rho(x_i) = \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3=0}^{\infty} [A(p_i) \cos 2\pi \sum_1^3 p_i x_i + B(p_i) \sin 2\pi \sum_1^3 p_i x_i]; \quad [1]$$

donde  $p_1, p_2, p_3$ , son números enteros. Esta serie es equivalente a la siguiente, de forma exponencial (12):

$$\rho(x_i) = \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3=-\infty}^{+\infty} \pi(p_i) \cdot e^{2\pi i \sum_1^3 p_i x_i}, \quad [2]$$

donde

$$\pi(p_i) = \begin{cases} \frac{1}{2} [A(p_i) + i B(p_i)] & \text{si } (p_i) < 0 \\ \frac{1}{2} [A(p_i) - i B(p_i)] & \text{si } (p_i) > 0 \end{cases}$$

Veamos de hallar el valor de los coeficientes  $\pi(p_i)$ . Para ello consideremos la amplitud de la onda difractada por el cristal en una dirección de máximo, cuya expresión para una cara (hkl) es (13):

$$E(hkl) \text{ máx} = F(hkl) = F(h_i) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x_i) \cdot e^{2\pi i \sum_1^3 h_i x_i} \cdot dx dy dz, \quad [3]$$

donde  $\rho$  es la densidad electrónica en cada punto del P. E. y la exponencial es el factor de estructura. El valor de la integral es igual al de la expresión  $FS$  que hemos usado en el estudio cualitativo; ahora la llamamos  $F$  para emplear la notación usual en los trabajos sobre método FOURIER.

Sustituamos en [3]  $\rho(x_i)$  por su valor según [2]. Será:

$$F(h_i) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3}^{+\infty} \pi(p_i) \cdot e^{2\pi i \sum_1^3 p_i x_i} \cdot e^{2\pi i \sum_1^3 h_i x_i} \cdot dx dy dz = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3}^{+\infty} \pi(p_i) \cdot e^{2\pi i \left[ \sum_1^3 (p_i + h_i) x_i \right]} \cdot dx dy dz \quad [4]$$

El valor de esta integral se anula siempre que  $p_i \neq -h_i$ . Si  $p_i = -h_i$ , se tiene evidentemente:

$$F(\bar{h}_i) = \pi(p_i) \cdot V \quad \dots \quad \pi(p_i) = \frac{F(\bar{h}_i)}{V} \quad [5]$$

Resulta que el valor de cada coeficiente  $\pi(p_i)$  es igual al de  $F(\bar{h}_i)$  para la terna  $(\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$  correspondiente, dividido por el volumen del P. E.

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Falta determinar  $\pi(0)$ ; para ello basta observar en [3] que

$$F(000) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x_i) \cdot dx \, dy \, dz = Z,$$

siendo  $Z$  el número de electrones contenidos en el P. E. Sustituyendo en [5] se tiene:

$$\pi(0) = \frac{Z}{V}. \quad [6]$$

Sustituyendo en [2]  $\pi(p_i)$  por sus valores según [5] y [6] y expresando los valores de  $(x_i)$  en las unidades de los ejes correspondientes, resulta:

$$\rho(x, y, z) = \frac{Z}{V} + \sum_{hkl} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{F(hkl)}{V} \cdot e^{-2\pi i \left( \frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l \right)}, \quad [7]$$

fórmula fundamental del método FOURIER que permite calcular la distribución de la densidad electrónica en el cristal, y por lo tanto los parámetros de la estructura, una vez conocidos los valores de los coeficientes  $F(hkl)$  para los diferentes planos.

La relación entre las magnitudes  $\pi(h_i)$  y  $F(h_i)$  puede obtenerse también, de un modo inmediato, por las propiedades de las funciones conjugada y resolvente. En efecto, dada la función

$$\rho(x_i) = \sum_{hkl} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \pi(h_i) \cdot e^{2\pi i \sum_1^3 \frac{h_i x_i}{a_i}},$$

su conjugada será:

$$\pi(h_i) = \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x_i) \cdot e^{-2\pi i \sum_1^3 \frac{h_i x_i}{a_i}} \cdot dx \, dy \, dz = \frac{F(\bar{h}_i)}{V}.$$

Las magnitudes  $\rho(x_i)$  y  $\pi(h_i)$  se expresan una en función de otra por fórmulas simétricas y tienen una significación en

cierto modo análoga. En efecto, corresponden respectivamente a la distribución de masas en las redes directa y recíproca (14).

La fórmula fundamental [7] contiene una grave indeterminación práctica que afecta al valor de los coeficientes  $F(hkl)$ . En efecto, estos coeficientes son en general complejos, como se deduce de su expresión según la fórmula [3]; su valor será de la forma

$$a + i b,$$

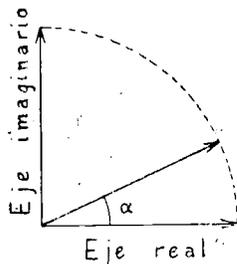
representado por el vector de la figura, el cual se define por su *módulo* y por su *argumento*, que es el ángulo  $\alpha$  que forma con el eje real. Ahora bien, estos coeficientes se obtienen a partir de medidas de intensidad por medio de la fórmula [1] del estudio cualitativo, que permite calcular el módulo, pero en cambio no permite saber nada acerca del valor del argumento. Esto constituye una limitación muy importante del método FOURIER, ya que reduce su validez práctica como método general al caso siguiente:

Si el cristal posee centro de simetría, es fácil ver que los coeficientes  $F(h_i)$  han de ser reales. En efecto, en tal caso ha de ser  $\rho(x_i) = \rho(\bar{x}_i)$  y para ello en la fórmula [1] han de anularse los coeficientes de los términos en seno; por lo tanto, las  $\pi(p_i)$  de la fórmula [2] serán reales, y otro tanto podrá decirse de las  $F(h_i)$  en virtud de [5].

Aun siendo las  $F(h_i)$  reales, como de las medidas de intensidad sólo puede deducirse su valor absoluto quedará todavía indeterminado su signo; para fijarlo habrá que conocer la distribución aproximada de los átomos en el P. E. deducida por tanteo. Más adelante insistiremos sobre esta nueva limitación del método FOURIER.

Como consecuencia de lo dicho, cuando el cristal posee centro de simetría la fórmula [7] se convierte en esta otra:

$$\rho(x, y, z) = \frac{Z}{V} + \sum_h \sum_k \sum_l_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(hkl)}{V} \cdot \cos 2\pi \left( \frac{x}{a} h + \frac{y}{b} k + \frac{z}{c} l \right). \quad [8]$$



## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

El cálculo de la suma triple es laboriosísimo, por lo que todavía no se ha practicado en ningún caso un análisis FOURIER tridimensional. Lo que se hace es calcular la distribución de la densidad electrónica según determinados planos o ejes. Los aspectos bi — y monodimensionales del análisis FOURIER son varios y están expuestos detalladamente en la memoria de PATTERSON antes citada (11).

El caso más importante es el de proyección de la estructura sobre un plano coordenado. Basta que tal plano posea centro de simetría, aunque el cristal carezca de él, para que el argumento de las  $F$  correspondientes sea nulo (15). La fórmula es (plano de los ejes  $x$  e  $y$ ):

$$\rho(x, y) = \frac{Z}{S} + \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{F(hko)}{S} \cdot \cos 2\pi \left( \frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k \right), \quad [9]$$

donde  $S$  es el área de la cara  $xy$  del P. E. La suma es doble, porque sólo hay que tener en cuenta las  $F$  correspondientes a las caras de la zona cuyo eje es perpendicular al plano de proyección.

Si se desea un estudio muy completo de la estructura se efectúan tres análisis FOURIER bidimensionales que den la proyección de aquélla sobre los tres planos coordenados. Así lo ha hecho ROBERTSON para el antraceno, durenó y naftaleno (16). Con ello pueden obtenerse todos los parámetros tan bien como con un análisis tridimensional, mucho más complicado.

Si se efectúa un solo análisis bidimensional, conviene elegir como plano de proyección aquel según el cual resulten mejor separados los átomos, para lo que es preciso conocer aproximadamente la estructura; esta es otra de las razones por las que el método de tanteo ha de preceder al de FOURIER. En nuestro caso, el plano de las moléculas forma un ángulo de  $18^\circ$  solamente con el plano  $xy$ ; lo que interesa obtener es, por lo tanto, la proyección de la estructura sobre dicho plano.

**B) RELACIÓN ENTRE LAS MAGNITUDES  $I(hkl)$  Y  $F(hkl)$ .**—Los valores  $F$  que intervienen en el cálculo de  $\rho$  se deducen de medidas de intensidad. Para ello es necesario conocer la relación exacta que liga ambas magnitudes, lo que equivale a conocer la expresión completa para la intensidad de la radiación difractada por cada plano del cristal. Ya hemos indicado an-



teriormente que el problema de hallar dicha expresión es en general muy complicado.

El origen de la radiación difractada por un plano reticular está en las vibraciones forzadas que los electrones de los átomos que forman el retículo ejecutan a consecuencia de ser alcanzados por la radiación incidente. Para calcular su intensidad existen dos teorías generales (17).

La *teoría cinemático-ondulatoria*, debida a von LAUE, suma las intensidades de las ondas difractadas por todos los electrones del cristal sin tener en cuenta las interacciones de éstos; resulta así que  $I$  es una función de segundo grado en  $F$ .

Cuando se aplica esta teoría al cálculo de la intensidad difractada por ciertos cristales grandes, v. gr. de calcita, se observa que los resultados no corresponden a la realidad. En vista de ello, DARWIN y EWALD han elaborado una teoría más exacta, que es la llamada *teoría dinámica*. En ella se tienen en cuenta todos los fenómenos que ocurren en el interior del cristal, como son las reflexiones secundarias y sobre todo la interacción de los electrones; en esta teoría,  $I$  es función lineal de  $F$ .

Estas dos teorías son en realidad aplicables a dos casos límites: la dinámica, al *cristal perfecto*, cuyo prototipo es el diamante, edificio cristalino sin impurezas ni discontinuidades en el que las reflexiones secundarias, interacciones, etc., son máximas. La cinemática, al *cristal mosaico*, conglomerado de bloquillos de dimensiones  $< 10^{-5}$  cm. separados por impurezas y ligeramente desviados entre sí, de tal modo que cada uno de ellos actúa independientemente; las correcciones por interacción, etc., son despreciables.

La mayor parte de los cristales reales son casos intermedios entre los dos anteriores y para ellos fallan ambas teorías. Lo que se hace es aplicar la cinemática con ciertas correcciones llamadas extinciones primaria y secundaria, cuyo significado es el de factores de absorción suplementarios debidos a la relativa perfección del cristal; ni siquiera están bien diferenciadas entre sí, y además son muy engorrosas de evaluar, especialmente la primaria, de la que se prescinde casi siempre (18).

Afortunadamente, los cristales de quinhidrona son típicamente mosaicos, como los de casi todas las sustancias orgá-

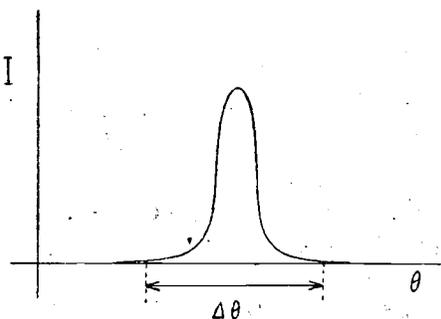
## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

nicas y la teoría cinemática les es directamente aplicable. Además, por su pequeñez pueden quedar enteramente bañados en el haz de rayos X que sale del tubo generador, en cuyo caso no hay que hacer siquiera corrección de absorción por ser el espesor del cristal despreciable. La fórmula a aplicar en este caso simple es (19):

$$\frac{I_{\omega}}{I_0} = \left( N \frac{e^2}{mc^2} F \right)^2 \cdot \lambda^3 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot \delta V, \quad [10]$$

donde  $N$  = número de P. E. por unidad de volumen;  $e$  = carga del electrón;  $m$  = masa de electrón;  $c$  = velocidad de la luz,  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$  = factor de polarización,  $\lambda$  = longitud de onda de la radiación empleada, y  $\delta V$  = volumen del cristal. En cuanto al primer miembro,  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente e  $I$  es la *intensidad integral* difractada; esta denominación corresponde a lo siguiente:

A consecuencia del carácter mosaico del cristal, la reflexión no tiene lugar solamente para un valor matemático del ángulo  $\theta$ , sino para un intervalo,  $\Delta\theta$ , de dicho ángulo, dentro del cual la intensidad presenta un máximo, como indica la figura. Resulta una curva en forma de campana, análoga a las de probabilidad (en realidad es, en cierto modo, una curva de probabilidad). Hay que medir,



pues, la suma de todas las intensidades correspondientes a las distintas abscisas del intervalo  $\Delta\theta$ , o sea el área limitada por la curva; de ahí el nombre de intensidad integral. Esta medida se consigue haciendo girar el cristal durante el intervalo de reflexión y recogiendo ésta en la cámara de ionización o sobre la placa fotográfica. Naturalmente, el valor obtenido dependerá de la velocidad angular  $\omega$  con que se gire, y el modo de independizarlo de esta magnitud consiste en multiplicarlo por ella; por eso figura  $\omega$  en la fórmula que comentamos.

Dicha fórmula permite hallar el valor absoluto de las  $F$  si se conocen todas las demás magnitudes que en ella figuran. La determinación de algunas de ellas tropieza con dificultades, especialmente la de  $I_0$ , que exige el empleo de ciertos artificios (20). Por lo demás, el conocimiento de las  $F$  en valor absoluto sirve para obtener también en valor absoluto las  $\rho$  y por lo tanto permite calcular el número de electrones existentes en el P. E., lo que puede interesar en ciertos casos; para la determinación de los parámetros de la estructura sólo importan los valores relativos de  $\rho$  en los distintos puntos, por lo que nosotros desistimos de obtener las  $F$  en valor absoluto. Con esto, y operando siempre con el mismo cristal y la misma radiación, la fórmula [10] puede simplificarse notablemente en esta forma:

$$\frac{I_\omega}{I_0} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \operatorname{sen} 2\theta} \cdot F^2,$$

y por lo tanto:

$$F = \pm \sqrt{\frac{I_\omega}{I_0} \cdot \frac{2 \operatorname{sen} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}}, \quad [11]$$

que es la misma fórmula empleada para la comprobación del modelo obtenido por tanteo. En ella las  $F$  no son las verdaderas, sino éstas multiplicadas por una misma constante para todas.

Hemos prescindido en las fórmulas [10] y [11] de un factor llamado de temperatura o de DEBYE-WALLER, todavía mal conocido y difícil de evaluar, excepto para cuerpos cristalizados en el sistema cúbico, pero cuyo efecto consiste en que al crecer el ángulo  $\theta$  de reflexión decrece la intensidad de las interferencias más deprisa de lo que exige el factor de polarización; es decir, que por la influencia del factor de temperatura se sobredebilitan las reflexiones débiles (17).

Parece que al prescindir de este factor se falsea la determinación de la estructura, pero más bien ocurre lo contrario, por lo siguiente (21):

Por la influencia del factor DEBYE, la intensidad de las caras débiles se hace rápidamente despreciable. Si medimos estas intensidades y a partir de ellas calculamos los valores

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

$F$  sin introducir la corrección, estos valores resultarán muy pequeños y la serie de FOURIER convergerá rápidamente. Si en cambio corregimos los valores de las intensidades, aumentarán éstos y los de  $F$  y la serie de FOURIER convergerá lentamente; será necesario medir muchas reflexiones para practicar el análisis. El número de caras medibles está limitado por el «poder de resolución» de los rayos X y vale:

$$n = \frac{\pi \cdot A}{d_0^2}$$

donde  $A$  es el área del plano de proyección elegido y  $d_0$  el espaciado mínimo medible,  $d_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta \text{ máx.}}$  (fórmula análoga a la del microscopio).

Corremos, pues, el riesgo de no poder medir caras a las que correspondan  $F$  considerables, y dejar la serie incompleta. El resultado de esta contingencia consiste en que al calcular los valores de  $\rho$  aparecen densidades negativas y «fantasmas» como los que se ven en el microscopio si se suprimen espectros de difracción.

La incorrección cometida al despreciar el factor DEBYE influye en el resultado del análisis de este modo: Como dicho factor es debido a la agitación térmica de los átomos, al no tenerlo en cuenta se obtiene una proyección de la estructura afectada por las oscilaciones de los átomos alrededor de su posición de equilibrio; si tuviéramos en cuenta el factor, resultaría la proyección de la estructura con los átomos estáticos. En el primer caso, las densidades salen un poco difusas, y las coordenadas de los átomos con menos precisión; pero esto, aparte de que corresponde a la realidad de lo que ocurre en el cuerpo estudiado, es preferible a la aparición de fantasmas y falsedades. Por ello, en algunos casos de compuestos muy fijos se ha llegado a introducir un factor DEBYE inverso artificial con objeto de suplir a la agitación térmica y aumentar la convergencia de las series (22). En la quinhidrona, compuesto orgánico ligeramente volátil, basta con no tener en cuenta el elevado factor DEBYE natural y aplicar la fórmula [11].

C) OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LOS VALORES  $F$ . — De la fórmula [11] se deduce que en nuestro caso basta con medir la intensidad de las reflexiones producidas por las diferentes

caras. Para ello hay dos métodos generales, el de la cámara de ionización y el fotográfico.

Nosotros hemos empleado este último, que tiene todas las ventajas de ser un método gráfico, cuyos resultados quedan registrados y pueden comprobarse siempre que se desee. Además es más rápido y permite medir caras más débiles. Por último, las correcciones son más cómodas y seguras que con el método de ionización.

Por todo ello, el método fotográfico es ya empleado por la misma escuela inglesa de W. H. y W. L. BRAGG, creadores del método de ionización. En estudios muy exactos se aplican ambos métodos, con lo que se comprueban recíprocamente sus resultados.

La razón por la que el método fotográfico ha tardado en generalizarse estriba en que, aplicado a las radiaciones visibles, para las que se empleó primeramente, es muy complicado; había por ello prejuicios contra su aplicación a los rayos X. Actualmente estos prejuicios han desaparecido, gracias en gran parte a la labor del PROF. PALACIOS con mis compañeros DRES. PIEDAD DE LA CIERVA y JOSÉ LOSADA, que han puesto a punto la parte técnica del método y lo han aplicado a la determinación experimental de los factores atómicos del plomo y del talio (25).

Sabido es que el método consiste en impresionar una película fotográfica con los haces de rayos X difractados por el cristal de que se trate y medir fotométricamente (en nuestro laboratorio con el microfotómetro de Moll) la intensidad de las rayas obtenidas. Lo que en realidad permite conocer el fotómetro es el valor del *ennegrecimiento*, que viene dado por la expresión

$$S = \log_{10} \frac{J_0}{J} \quad [12]$$

donde  $J_0$  es la intensidad del rayo luminoso que incide sobre la película fotometrada y  $J$  es la intensidad del rayo luminoso que la atraviesa. Si se emplean películas «Agfa Laue» y se practica un revelado *standard* en determinadas condiciones de baño y duración, el ennegrecimiento resulta proporcional a la intensidad de la radiación medida mientras aquél sea  $< 0,8$ ; en estas condiciones basta medir el ennegrecimiento para tener

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

la intensidad correspondiente, puesto que se trata de valores relativos. Para hallarnos en este caso de máxima simplificación es necesario además que las rayas hayan sido producidas por haces de rayos perpendiculares a la superficie de la película, por ej., ha de tratarse de rayas pertenecientes al ecuador de una película cilíndrica; éste es precisamente nuestro caso.

Se trataba de obtener fotografías de las reflexiones correspondientes a las diversas caras de la zona [001] en condiciones tales que las intensidades medidas en los diagramas fuesen comparables. Para ello han de ser constantes el tiempo de exposición, las condiciones de revelado,  $I_0$  y  $\omega$  (fórmula [11]).

Respecto de los tres primeros factores, esta constancia se consigue automáticamente para las interferencias pertenecientes a un mismo diagrama, puesto que todas han sido obtenidas en las mismas condiciones. No así las interferencias pertenecientes a diagramas distintos, pero el inconveniente se subsana operando de modo que en cada dos diagramas haya algunas interferencias comunes, ya que la relación entre sus intensidades en ambos permite reducir una serie a la otra.

En cuanto a  $\omega$ , hay que lograr que el dispositivo de giro empleado dé velocidad angular uniforme. Nosotros obteníamos diagramas oscilantes valiéndonos de una excéntrica y observamos que las levas de fábrica correspondientes a las cámaras del laboratorio no daban  $\omega$  uniforme; hubo que construir una que cumpliera esta condición; para ello se dedujo, por un método gráfico, el modelo adecuado, y sobre éste fué construida la leva en el taller del Instituto con arreglo a los cálculos del Sr. PAJARES (24). Esta leva se comprobó por un método fotográfico.

Sólo interesan las reflexiones (hko), y los elementos de simetría de la clase  $C_{2h}$  permiten obtenerlas todas si se hace girar el cristal un cuadrante solamente, alrededor del eje  $c$ . La leva para  $\omega$  uniforme daba una oscilación de  $20^\circ$  y para cubrir el cuadrante se obtuvo con ella una serie de 6 diagramas oscilantes, superpuestos  $5^\circ$  con el fin de que apareciesen interferencias comunes en cada dos. La cámara empleada fué cilíndrica, de 28,7 mm. de radio (180 de desarrollo). El tubo productor de rayos X era de la casa Siemens, marca Phönix, con anticátodo de Cu y filtro para la radiación  $K\beta$ . La película, «Agfa Laue». A cada diagrama se le dió  $1^h$  de exposición y se le

reveló con el baño correspondiente a dicha película (sin bromuro) durante 5' 30".

La técnica de obtención de los fotogramas, así como el modo de obtener los valores de las intensidades a partir de las curvas de ennegrecimiento por medio de la fórmula [12], están descritos detalladamente en (23). Solamente indicaremos que, lo mismo que en los diagramas, es necesario que en cada dos fotogramas haya fotometradas algunas rayas pertenecientes a caras comunes para que las demás sean comparables.

Es interesante hacer notar que parte de los prejuicios contra el método fotográfico sobrevinieron a consecuencia de tomar como medida de la intensidad de las rayas la altura (ni siquiera el área) de las curvas de los fotogramas, con lo que los resultados eran desde luego falsos.

El resultado de nuestras medidas se encuentra en la tabla IV, que contiene los valores medios de  $I$  y los correspondientes  $F$  para las reflexiones más intensas de la zona estudiada; sobre el modo de obtener los signos que figuran en la tabla para los valores  $F$ , véase la continuación.

TABLA IV

VALORES DE  $I$  Y DE  $F$  PARA CARAS DE LA ZONA [001]

| PLANO | I<br>MEDIDA | $2\theta$ | $\frac{2 \operatorname{sen} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}$ | $F = \sqrt{I \frac{2 \operatorname{sen} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}}$ |
|-------|-------------|-----------|---|--|
| (200) | 620         | 16° 20'   | 0,292   | + 13,5   |
| (400) | 415         | 33° —     | 0,640   | — 16,3   |
| (600) | 260         | 50° 10'   | 1,088   | — 16,7   |
| (020) | 225         | 29° 30'   | 0,558   | — 11,2   |
| (060) | 110         | 100° —    | 1,910   | + 14,9   |
| (110) | 420         | 16° 40'   | 0,300   | + 11,2   |
| (210) | 230         | 22° —     | 0,404   | — 9,64   |
| (310) | 115         | 28° 30'   | 0,536   | — 7,82   |
| (410) | 215         | 36° 20'   | 0,720   | — 12,5   |
| (120) | 230         | 30° 50'   | 0,588   | + 11,6   |
| (220) | 250         | 33° 50'   | 0,660   | — 12,8   |
| (320) | 330         | 39° —     | 0,786   | + 16,1   |
| (520) | 150         | 51° 50'   | 1,130   | + 13,0   |
| (330) | 125         | 51° 50'   | 1,130   | — 11,9   |

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

D) ANÁLISIS FOURIER PROVISIONAL.—Como hemos indicado anteriormente, las medidas de intensidad nos permiten calcular los valores numéricos de las  $F$ , pero nada pueden decirnos acerca de su signo; por otra parte, el conocimiento del signo es imprescindible para la determinación de los valores de  $\rho$ . No es posible, pues, practicar un análisis FOURIER sin un previo conocimiento aproximado de los parámetros de la estructura que permita calcular el signo de las  $F$ , al menos para las reflexiones más intensas; de aquí la dependencia del método FOURIER respecto del de tanteo (1).

En general resulta obligado el proceso siguiente: A partir del modelo aproximado obtenido por tanteo, se calcula el signo de las  $F$  correspondientes a las caras más intensas, ya que el de las correspondientes a las caras débiles permanece incierto (así se han calculado los signos que aparecen en la tabla IV). Con estas  $F$  cuyo signo es conocido se practica un análisis FOURIER provisional, que permite deducir un modelo más aproximado y de mayor garantía. De este modelo se deduce el signo de las  $F$  para caras más débiles, y se practica un nuevo análisis FOURIER. El proceso se repite cuantas veces haga falta para conocer los signos correspondientes a todas las  $F$  medibles, y el análisis FOURIER que entonces se practica suministra el modelo definitivo, sin que sea posible afinar más. Los parámetros de tal modelo suelen estar afectados de un error próximo al 5 %.

Generalmente basta con un solo análisis provisional. Por excepción, WYCKOFF y COREY practican cuatro análisis FOURIER sucesivos para el estudio de la tiourea (26). En todo caso, hay que recalcular los signos de las  $F$  débiles con los parámetros definitivos para ver si coinciden con los empleados en el análisis; así lo hace ROBERTSON en los trabajos citados anteriormente (16).

---

(1) Recientemente (25), PATTERSON ha indicado un método para obtener la estructura aproximada de un modo sistemático. Se basa en el empleo de una serie de FOURIER en la que los coeficientes son  $F^2$  en lugar de  $F$ , con lo que desaparece la indeterminación del signo; lograda esta aproximación, puede ya practicarse el análisis FOURIER ordinario.

En algunos casos especiales es posible deducir directamente los signos de las  $F$ ; en particular, si existe en el origen un átomo suficientemente pesado todas las  $F$  son positivas.

En nuestro caso (proyección de la estructura sobre el plano  $xy$ ) la fórmula a aplicar es la [9]; como operamos con valores  $F$  relativos, podemos prescindir del término  $Z/S$  y de dividir las  $F$  por el área del plano, con lo que la fórmula será:

$$\rho(x, y) = \sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hko) \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right). \quad [13]$$

La suma doble supone, a poco que quieran reducirse los intervalos  $x$  e  $y$ , el cálculo de varios miles de términos. Para simplificar hay que transformarla en sumas simples, lo cual se consigue del siguiente modo:

De la forma del factor de estructura obtenida para nuestro caso (fórmula [3] del estudio cualitativo) se deduce:

$$\begin{aligned} \text{Si } h + k = 2p, \quad F(hko) &= F(\bar{h}ko) = F(h\bar{k}o) = F(h\bar{k}o) \\ &\neq 2p, \quad F(hko) = F(\bar{h}ko) = -F(h\bar{k}o) = -F(h\bar{k}o). \end{aligned}$$

Tendremos por lo tanto:

$$\text{Si } h + k = 2p,$$

$$\begin{aligned} &\sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hko) \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) = \\ &= \sum_h \sum_{k=0}^{\infty} 2F(hko) \left[ \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) + \right. \\ &+ \left. \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} - k \frac{y}{b} \right) \right] = \sum_h \sum_{k=0}^{\infty} 4F(hko) \cos 2\pi \frac{hx}{a} \\ &\cdot \cos 2\pi \frac{ky}{b} = \sum_{h=0}^{\infty} \cos h \frac{2\pi x}{a} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} 4F(hko) \cos k \frac{2\pi y}{b}. \end{aligned}$$

$$\text{Si } h + k \neq 2p,$$

$$\begin{aligned} &\sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hko) \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) = \\ &= \sum_h \sum_{k=0}^{\infty} 2F(hko) \left[ \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) - \right. \end{aligned}$$

CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

$$- \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} - k \frac{y}{b} \right) = - \sum_h \sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \cdot \operatorname{sen} 2\pi \frac{hx}{a} \cdot \operatorname{sen} 2\pi \frac{ky}{b} = - \sum_{h=0}^{\infty} \operatorname{sen} h \frac{2\pi x}{a} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \operatorname{sen} k \frac{2\pi y}{b}$$

La fórmula [13] se convierte por lo tanto en:

$$\rho(x, y) = \left( \sum_{h=0}^{\infty} \cos h \frac{2\pi x}{a} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \cos k \frac{2\pi y}{b} \right) - \left( \sum_{h=0}^{\infty} \operatorname{sen} h \frac{2\pi x}{a} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \operatorname{sen} k \frac{2\pi y}{b} \right) \quad [14]$$

El factor 4 corresponde a la multiplicidad de las caras (hko), y se reduce a 2 para las pinacoidales.

El modo de calcular las sumas es el siguiente:

Ante todo, hay que decidir para qué valores de las coordenadas  $x$  e  $y$  quiere calcularse  $\rho$ . Dados los elementos de simetría del grupo  $C_{2h}^5$ , nos basta con obtener la proyección sobre un cuarto del plano  $ab$  que tenga por lados  $a/2$  y  $b/2$ , como indica la fig. 8 a, pues los demás cuartos se deducen de éste por operaciones de simetría. Las dimensiones del rectángulo indicado son  $3,02 \times 5,45 \text{ \AA}$ , y si tomamos para  $x$  e  $y$  intervalos de  $0,3 \text{ \AA}$  y trazamos las ordenadas y abscisas respectivas tendremos una cuadrícula en la que vamos a calcular los valores de  $\rho$  para todos los puntos de intersección, que serán  $10 \times 18 = 180$ . Como los diámetros atómicos y dimensiones de los enlaces son  $> 1 \text{ \AA}$ , tal densidad de puntos es suficiente para permitir la fijación de los parámetros con la aproximación propia de un análisis provisional.

Vamos a obtener las  $\rho$  por columnas, es decir, para puntos cuya  $y$  sea constante. Fijémonos en la fórmula [14], y dentro de ella en el término en coseno; primero vamos a hallar el valor de

$$\sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \cos k \frac{2\pi y}{b}$$

para un valor dado de  $y$  y para todas las caras ( $hko$ ) en las que  $h + k = 2\rho$ . Para ello hay que multiplicar el valor  $F(hko)$  de cada una de estas caras por la multiplicidad de la misma y por  $\cos k \frac{2\pi y}{b}$  e inscribir el resultado en la casilla correspondiente de la tabla de doble entrada representada en la fig. 8 b.

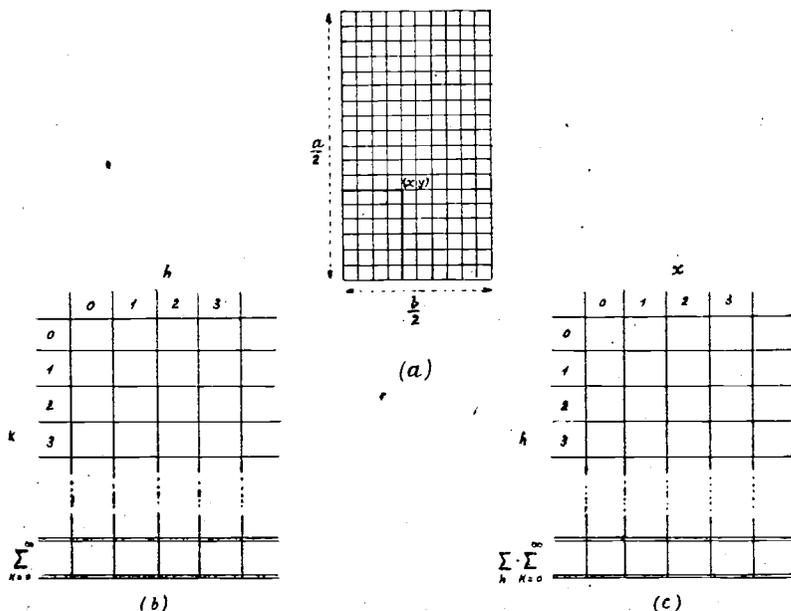


Fig. 8 — Modo de disponer las tablas para la ejecución del análisis Fourier (Véase el texto)

Después se suma por columnas ( $h = \text{constante}$ ) y las sumas son los valores  $\sum_{k=0}^{\infty}$  buscados.

Ahora hay que multiplicarlos por  $\sum_{h=0}^{\infty} \cos h \frac{2\pi x}{a}$ . Para ello se construye otra tabla de doble entrada (fig. 8 c) en cuya primera columna se escriben los valores  $\sum_{k=0}^{\infty}$  dados por la tabla anterior, y en las columnas siguientes estos mismos valores multiplicados por el  $\cos h \frac{2\pi x}{a}$  correspondiente a cada  $x$

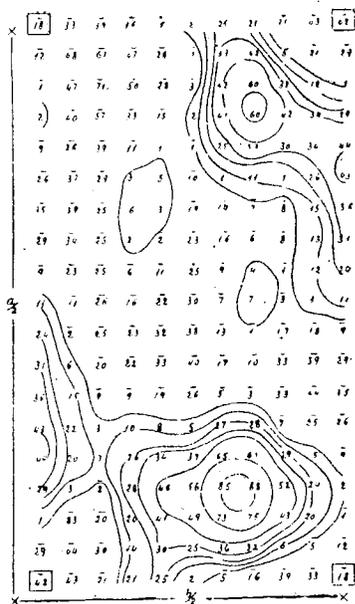
## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

y cada  $h$ . Se suma por columnas y las sumas son los valores de la expresión

$$\sum_{h=0}^{\infty} \cos h \frac{2\pi x}{a} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} 4 F(hko) \cos k \frac{2\pi y}{b}$$

para los distintos puntos  $x$  de una de las columnas  $y = \text{constante}$ .

Naturalmente, hay que calcular dos tablas análogas para el término en seno, y restados los valores de este término de los del término en coseno resultan los valores de  $\rho$  para los distintos puntos de una columna  $y = \text{constante}$ . Por, último se repiten los cálculos para las distintas  $y$  y se tienen las  $\rho$  de los 180 puntos que representan la proyección de la estructura sobre la región  $a/2 \times b/2$  del plano  $ab$ . A pesar de tratarse de un análisis provisional, ha habido que calcular para ello 40 tablas, lo que da idea de lo laborioso del método, ya que en cada aproximación hay que rehacer casi totalmente los cálculos.



*Fig. 9. - Resultado del análisis Fourier provisional. Valores relativos de  $\rho$  para la proyección de la estructura sobre el plano  $ab$ .*

El resultado de nuestro análisis FOURIER provisional se encuentra en la fig. 9. Los valores negativos de la densidad electrónica para muchos puntos, carecen desde luego de sentido y son la consecuencia prevista de haber prescindido del término  $\frac{Z}{S}$  que aparece en la fórmula [9] y de las caras débiles. Tampoco los números positivos indican valores absolutos de  $\rho$ , puesto que no se han medido intensidades absolutas ni se han

dividido las  $F$  por el área del plano de proyección, aparte de que en el cálculo de las  $F$  hemos prescindido siempre de los coeficientes constantes. Lo interesante son los valores relativos de  $\rho$  para los distintos puntos; las curvas trazadas en la figura 10 lo son de igual densidad electrónica.

Los valores más probables que de ellas se deducen para las coordenadas  $x$  e  $y$  de los átomos del grupo básico se encuentran en la tabla V, comparados con los obtenidos anteriormente por tanteo.

TABLA V

COORDENADAS  $x$  e  $y$  DE LOS ÁTOMOS DEL GRUPO BÁSICO

| ÁTOMO          | FOURIER PROVISIONAL |        | TANTEO |       |
|----------------|---------------------|--------|--------|-------|
|                | $x$                 | $y$    | $x$    | $y$   |
| C <sub>1</sub> | 0,124               | -0,008 | 0,127  | 0,026 |
| C <sub>2</sub> | 0,066               | 0,198  | 0,046  | 0,204 |
| C <sub>3</sub> | -0,069              | 0,149  | -0,081 | 0,179 |
| O              | 0,080               | 0,331  | 0,082  | 0,364 |

Se deduce de esta tabla que el modelo obtenido por tanteo resulta confirmado satisfactoriamente por el análisis FOURIER provisional.

Desde luego, hay algunas diferencias. En la fig. 10, que representa la proyección de la estructura sobre el plano  $ab$  según el análisis practicado, la distancia C — C no parece ser la misma para todos los átomos del anillo. Por otra parte, el átomo de oxígeno dista solamente unos  $0,8 \overset{0}{\text{Å}}$  de C<sub>3</sub>; ésta es la distancia en proyección, no en el espacio, pero tal distancia resulta  $> 1 \overset{0}{\text{Å}}$  en el modelo de tanteo. Parece como si por influencia de los átomos de oxígeno se perdiese la simetría del núcleo bencénico y tendiesen a formarse más bien pares de átomos C — C y C — O. Claro es que esto no puede afirmarse como conclusión de un análisis provisional; además, desconocemos los valores de las coordenadas  $z$ , necesarios para calcular las distancias de los átomos en el espacio. En todo caso, revela una de las causas por las que el método de tanteo

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

no permite afinar indefinidamente, puesto que supone *a priori* para las moléculas una forma que puede no ser la verdadera.

Otra causa es ésta: la expresión general del factor de estructura,

$$S = e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

supone implícitamente que las nubes electrónicas de los átomos tienen simetría esférica, por lo que pueden admitirse concentradas en un punto, que es el definido por las coordenadas  $(x, y, z)$ . En realidad, los átomos se deforman al combinarse y sus nubes electrónicas ya no pueden reducirse a puntos; así se explica el hecho paradójico de que al recalcular los valores  $F(hko)$  con las coordenadas deducidas del anterior análisis provisional para los átomos, difieran considerablemente de los valores  $F(hko)$  empleados para el mismo análisis.

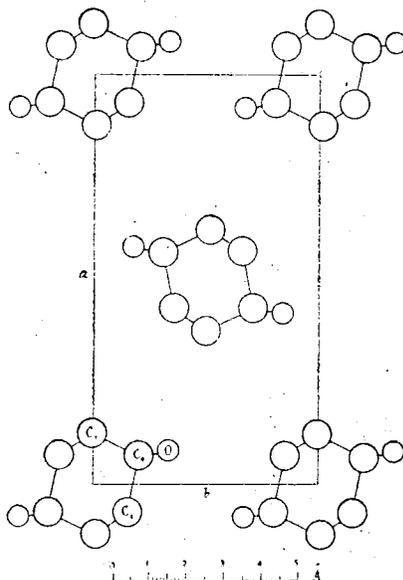


Fig. 10 — Resultado del análisis Fourier provisional. Posición de los átomos de C y O en la proyección de la estructura sobre el plano

De lo dicho se deduce que, así como el método FOURIER no puede pasarse por ahora sin el de tanteo, tampoco éste es susceptible de la precisión del otro, sino que cada uno tiene su razón de ser.

En la fig. 9 se ven unos pequeños acúmulos de densidad positiva que por su posición bien pudieran corresponder a los átomos de hidrógeno bencénicos; pero lo más probable es que se trate de «fantasmas» debidos al escaso número de valores  $F$  empleados.

En suma, el análisis provisional practicado ha servido para

confirmar en conjunto el modelo propuesto por tanteo y para conocer las coordenadas  $x$  e  $y$  de los átomos del grupo básico con más precisión, lo que permite calcular el signo de las  $F$  medibles para caras débiles y proceder al análisis definitivo.

*E)* OBTENCIÓN DE DIAGRAMAS PARA EL ANÁLISIS FOURIER DEFINITIVO Y APARICIÓN DE LA SUBPERIODICIDAD.—Se trata ahora de medir la intensidad del mayor número de caras posible (para un buen análisis FOURIER de una zona hay que medir 30 ó 40 caras), lo que requiere disponer de diagramas muy intensos.

A tal efecto, mientras calculábamos los signos de las  $F$  débiles y preparábamos las tablas para el nuevo análisis, obtuvimos una serie de 6 diagramas oscilantes en las mismas condiciones que la anteriormente descrita, salvo el tiempo de exposición, que esta vez fué de 3<sup>h</sup> para cada diagrama, en lugar de 1<sup>h</sup>. Aparecieron en ellos, como se deseaba, numerosas rayas susceptibles de ser fometradas pertenecientes a caras de índices elevados de la zona (hko).

Pero también aparecieron otras rayas con las cuales no contábamos, tan débiles que no habían podido verse en ninguno de los diagramas anteriormente obtenidos en el curso de la investigación por ser la exposición de éstos mucho menor que la ahora empleada. Estas rayas nuevas constituyen estratos intermedios entre los principales y acusan por lo tanto que lo que hemos tomado hasta ahora como período  $c$  no es, en realidad, más que la mitad del verdadero. Nos encontramos por tanto frente a un caso de subperiodicidad; es decir, el verdadero período  $c$  está formado por dos *pseudoperíodos* que difieren entre sí lo suficientemente poco para que en diagramas no muy intensos no se revele la diferencia. Naturalmente, con esto ya no hay en el P. E. una sola molécula de quinhidrona, y falta por lo tanto la base para nuestra anterior conclusión sobre su constitución molecular.

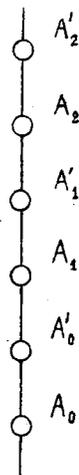
Ante este hecho nuevo, suspendimos el análisis FOURIER definitivo y pasamos a rehacer el estudio de la estructura a base de la subperiodicidad observada.

III

ESTUDIO DE LA SUBPERIODICIDAD

A) LOS FENÓMENOS DE SUBPERIODICIDAD.—La teoría de las subperiodicidades, o «enhancement principle» de BRAGG, ha sido expuesta por BRAGG (27) y por PATTERSON (28). Un resumen sobre subperiodicidad con bibliografía de algunos casos puede verse en «Limitaciones de los métodos roentgenográficos», coloquio de J. GARRIDO (29).

El origen de la subperiodicidad estriba siempre en un defecto de identidad a lo largo de la dirección según la cual aparecen los sustratos. Consideremos una fila reticular en tal dirección. A lo largo de ella hay nudos (centros difractores), como indica la figura. Si todos fueran idénticos y equidistantes, tal distancia sería el período de identidad; pero si ocurre que  $A'_0, A'_1, \dots$  son ligeramente distintos de  $A_0, A_1, \dots$  o si la distancia entre  $A_0$  y  $A'_0$  no es la misma que entre  $A'_0$  y  $A_1$ , el verdadero período de identidad se duplica y en el diagrama aparecen sustratos correspondientes al período doble, tanto más intensos cuanto mayores sean las diferencias. Si éstas son de naturaleza, es decir, si  $A'_0$  no es idéntico a  $A_0$ , la subperiodicidad se llama también *por naturaleza o química*; si son de posición ( $A_0$  y  $A'_0$  son idénticos, pero no están idénticamente situados), la subperiodicidad se llama *geométrica*.



Un caso interesante de subperiodicidad química es el de los hidrocarburos de cadena larga, estudiado por MÜLLER (30). En los diagramas de estos compuestos aparecen estratos y sustratos, de los cuales los primeros corresponden a la distancia entre los átomos de carbono contiguos y los segundos a la longitud total de la molécula. Estos últimos no existirían

si todos los estabones fuesen idénticos; pero como los centrales son  $\text{CH}_2$  y los extremos  $\text{CH}_3$ , la diferencia de hidrógeno da origen a los subestratos. El ejemplo constituye uno de los pocos casos en que los átomos de hidrógeno llegan a manifestarse por rayos X.

Para nuestro problema es decisivo averiguar si la subperiodicidad es química o geométrica. En el primer caso, la hipótesis de radicales libres idénticos entre sí resulta insostenible y habría que volver a la hipótesis de combinación molecular entre quinona e hidroquinona, moléculas muy semejantes cuyas pequeñas diferencias, tal vez sólo de hidrógenos, como en el caso de MÜLLER, explicarían la subperiodicidad. Si ésta en cambio es geométrica, la hipótesis de constitución en radical libre permanece válida.

Para decidir es necesario determinar las características del nuevo edificio cristalino y ver si de ellas se deducen conclusiones que permitan resolver la cuestión. Al rehacer de este modo el estudio de la estructura hay que tener en cuenta que de lo dicho sobre subperiodicidades se desprende que el modelo aproximado propuesto, confirmado por análisis FOURIER, sigue siendo válido en sus líneas generales; no se trata sino de obtener una nueva aproximación, y por lo tanto será legítimo tomarlo como base y excluir las posibles soluciones que supongan grandes diferencias respecto de él.

*B) MAGNITUD DE LOS VERDADEROS EJES. REGLAS DE EXTINCIÓN OBSERVADAS.*—Los subestratos aparecieron en los diagramas gíricos alrededor del eje *c*, que hay que doblar. Se ven perfectamente el primer subestrato y el segundo, con lo que se tiene en total un número de reflexiones suficiente para deducir reglas de extinción (véase fig. 11 en lámina al final del texto).

Al asignar índices a estas reflexiones se observa que es necesario doblar también el eje *a*. En efecto, obtenido un diagrama intenso de giro completo alrededor de este eje, se aprecia en él la existencia de subestratos, aunque todavía más débiles que los anteriores y reducidos a alguna interferencia aislada (véase fig. 12 en lámina al final del texto).

Doblados los ejes *a* y *c*, la lista de índices para los subestratos es la que aparece en la tabla VI.

# CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

## TABLA VI

INDICES DE LAS INTERFERENCIAS DE LOS SUBSTRATOS  
(EJES a Y c DOBLES)

|   |
|---|
| PLANOS (hol) : (101), (501), (901), (1101), (13 0 1), (303),<br>(503), (703).   |
| PLANOS (hkl) : (111), (311), (511), (911), (13 1 1), (521), (721),<br>(15 3 1), (113), (513), (713), (11 1 3), (123),<br>(323), (723), (923), (13 2 3), (333), (533). |

Se observa la regla de extinción

$$(\text{hol}) \text{ se extingue si } h + l \neq 2p.$$

Además tenemos la regla

$$(\text{oko}) \text{ se extingue si } K \neq 2p,$$

antes deducida. En efecto, estas caras pertenecen al ecuador del diagrama de giro alrededor de  $c$  y no tienen que ver con la existencia de substratos según este eje; para mayor seguridad, hemos repasado los índices de tales caras, incluso de las más débiles; en los nuevos diagramas muy intensos, y hemos comprobado que dicha regla de extinción se cumple rigurosamente. Las dos reglas escritas conducen al mismo grupo  $C_{2h}^5 - B_{2/c}$  obtenido antes de ser observada la subperiodicidad, con la única diferencia de que ahora el P. E. está centrado en las caras (010).

En la tabla VI se nota la ausencia de varios tipos de planos. Los (hoo), (oko), (ool) y (hko) no pueden presentarse, porque se trata de substratos pertenecientes a diagramas giratorios en torno del eje  $c$ . En cambio, podrían aparecer planos (okl); su ausencia indica una nueva extinción sistemática, la

$$(\text{hkl}) \text{ se extingue si } h + l \neq 2p$$

que también se deduce de los planos (hkl) observados. Esta regla agregada a las dos anteriores no corresponde a ningún grupo espacial, sea cualquiera el modo como se escojan los

ejes; hay que suponerla debida a posiciones particulares de los átomos de los cuales depende la subperiodicidad.

Ocurre ahora que el grupo  $C_{2h}^5$ , al cual conducen las reglas de extinción halladas, no permite, con los ejes  $a$  y  $c$  dobles y el  $b$  sencillo, colocar las moléculas de acuerdo con el modelo aproximado. Sabemos, en efecto, que en éste las moléculas se encuentran en los vértices y en el centro de su P. E., o sea en los puntos marcados con círculos llenos en la fig. 13, que representa el antiguo P. E. y el nuevo. Consi-

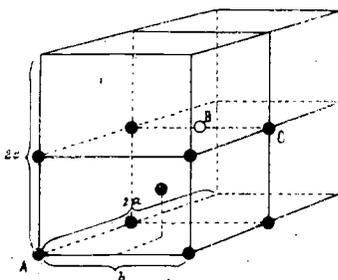


Fig. 13 — P.E. con los nuevos ejes. Incompatibilidad del grupo  $C_{2h}^5$  con el modelo aproximado. (Véase el texto)

deremos en ella el punto  $A$ , de coordenadas (000); su equivalente se halla en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , o sea, con los nuevos ejes, en  $B$ , centro de una de las aristas del antiguo P. E. e incompatible con la estructura aproximada por dos razones: En primer lugar, sabemos que en el P. E. de ejes sencillos existe una sola molécula  $C_{12}H_{10}O_4$ , condición que se cumple cuando existen anillos en los puntos marcados con círculos llenos; como éstos no pueden faltar, si además existe el  $B$  y sus análogos resultará más de una molécula en dicha malla elemental. Además, la nueva distribución de anillos pugna con la proyección FOURIER antes hallada.

La dificultad desaparecería si el eje  $b$  fuera también doble y se conservasen los elementos de simetría, porque entonces el punto  $A$  se repetiría en  $c$ , posición compatible con la estructura aproximada. Hemos obtenido 3 diagramas oscilantes alrededor del eje  $b$ , cubriendo en total un ángulo de  $60^\circ$ , y con gran exposición:  $4^h$  para cada uno, que corresponden

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

a  $72^{\text{h}}$  para el giro completo. Estos diagramas resultan unas ocho veces más intensos que los anteriormente obtenidos alrededor de dicho eje, a pesar de lo cual no se aprecia en ellos el menor indicio de substratos (véase fig. 14 en lámina al final del texto).

La hipótesis de ser doble también el eje  $b$  resulta, por lo tanto, inadmisibile, y la solución a la dificultad expuesta ha de buscarse por otro camino.

C) ORIGEN DE LA SUBPERIODICIDAD Y CONCLUSIÓN SOBRE LA CONSTITUCIÓN MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA. GRUPO ESPACIAL DE LA ESTRUCTURA COMPLETA. — Puesto que con los nuevos ejes el grupo  $C_{2h}^5$  resulta incompatible con la estructura aproximada, es forzoso admitir que la estructura verdadera no posee dicha simetría y, por lo tanto, que las reglas de extinción observadas,

(oko) se extingue si  $k \neq 2p$

(hkl)    »    »    »  $h + 1 \neq 2p$ ,

son casuales.

Para esto es preciso que las masas de las cuales depende la subperiodicidad se encuentren en posiciones especiales, tales que se cumplan dichas reglas y resulten dobles los ejes  $a$  y  $c$ . Es fácil comprobar que estas condiciones quedan satisfechas por las siguientes posiciones equivalentes, expresadas las coordenadas en los nuevos ejes:

$$\begin{aligned} & \left[ \left[ x, \frac{1}{4}, z \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x}, \frac{1}{4}, \bar{z} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right]. \quad [1] \end{aligned}$$

En efecto, la comprobación es evidente por lo que se refiere a la necesidad de doblar los ejes  $a$  y  $c$ , puesto que no hay puntos equivalentes en  $\frac{a}{2}$  ni en  $\frac{c}{2}$ . En cuanto a las reglas de extinción, basta para comprobarlas con obtener la expresión del factor de estructura, que será (compárese con la deducción para el estudio cualitativo):

$$\begin{aligned} S &= 2 \cos 2\pi (hx + ky + lz) + 2 \cos 2\pi \left[ h \left( x + \frac{1}{2} \right) + \frac{k}{4} + l \left( z + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= 4 \cos 2\pi \left[ h \left( x + \frac{1}{4} \right) + \frac{k}{4} + l \left( z + \frac{1}{4} \right) \right] \cdot \cos 2\pi \left[ -\frac{h}{4} - \frac{l}{4} \right]. \end{aligned}$$

El primer coseno suministra la regla para los planos (oko) y el segundo para los (hkl).

Los puntos [1] han de estar ocupados, bien por átomos del modelo aproximado ligeramente desplazados de su posición, o bien por átomos nuevos que por su pequeño poder difractor hayan pasado desapercibidos anteriormente. Lo primero no es admisible, puesto que de la tabla V se deduce que ningún átomo tiene el valor de su coordenada  $y$  próximo a  $1/4$ , y por lo tanto para llevarlo a tal posición sería necesario un desplazamiento grande, incompatible con el modelo aproximado.

Resulta necesario, en consecuencia, introducir nuevos átomos, y dada la composición química de la quinhidrona estos átomos han de ser de hidrógeno, en armonía con los debísimos substratos observados.

Veamos ahora que estos átomos no pueden equidistar de los oxígenos de cada dos anillos contiguos, ni considerarse por lo tanto repartidos entre ambos. En efecto, las posiciones de los 16 oxígenos contenidos en el nuevo P. E. son, según el modelo aproximado:

$$\begin{array}{ll}
 [x, y, z] & [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] \\
 \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} - \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{1}{4} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} - \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{1}{4} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x, y, z + \frac{1}{2} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} - \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{3}{4} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] \\
 \left[ \left[ x + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \right] \right] & \left[ \left[ \bar{x} - \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{3}{4} \right] \right]
 \end{array} \quad [2]$$

Supongamos que un hidrógeno equidistase, por ej., de los oxígenos

$$\left[ \left[ x, y, z \right] \right], \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right].$$

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Para ello sus coordenadas habrían de ser la semisuma de las escritas; es decir,

$$\left[ \left[ x + \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{8} \right] \right]$$

Entonces, otro hidrógeno habría de equidistar de los oxígenos

$$\left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z \right] \right], \left[ \left[ x + \frac{5}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right]$$

y por lo tanto tener las coordenadas

$$\left[ \left[ x + \frac{5}{8}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{8} \right] \right]$$

Estos dos hidrógenos son idénticos y sus coordenadas difieren únicamente en  $\frac{x}{2}$ ; es decir, que a lo largo del eje  $a$  el período es  $\frac{a}{2}$  y por lo tanto este eje no es doble ni pueden aparecer substratos según él. El mismo razonamiento es aplicable cualquiera que sea la pareja de anillos contiguos entre los cuales se coloque un hidrógeno equidistante de ellos.

Por lo tanto, cada hidrógeno ha de pertenecer propiamente a un oxígeno de un anillo determinado, y puesto que a cada hidrógeno le corresponde según [1] otro deducido de él por la operación de un centro de simetría, este segundo pertenecerá al otro oxígeno del anillo; tendremos, pues, anillos con dos hidrógenos. En la molécula de quinhidrona hay dos anillos y dos hidrógenos funcionales; por lo tanto, no todos los anillos pueden poseer hidrógenos, sino que a cada anillo que los posea ha de corresponder otro sin ellos. En suma, en el cristal de quinhidrona subsisten moléculas de quinona y de hidroquinona, dispuestas alternativamente a lo largo de los ejes  $a$  y  $c$  como muestra en esquema la fig. 15, de tal modo que expliquen la subperiodicidad observada según estos ejes. Así, el estudio de dicha subperiodicidad permite desechar la hipótesis de constitución en radicales libres idénticos entre sí, deducida del estudio en primera aproximación, y sustituirla por la hipótesis clásica de combinación aditiva.

Observemos que los núcleos de quinona e hidroquinona

han de ser prácticamente iguales. En efecto, si no lo fuesen, la subperiodicidad no se debería únicamente a los hidrógenos, sino también a las diferencias entre aquéllos; pero entonces no podrían cumplirse las reglas de extinción observadas, puesto que sabemos que para ello la coordenada  $y$  de los puntos que intervienen en la subperiodicidad ha de valer  $1/4$ , y ningún

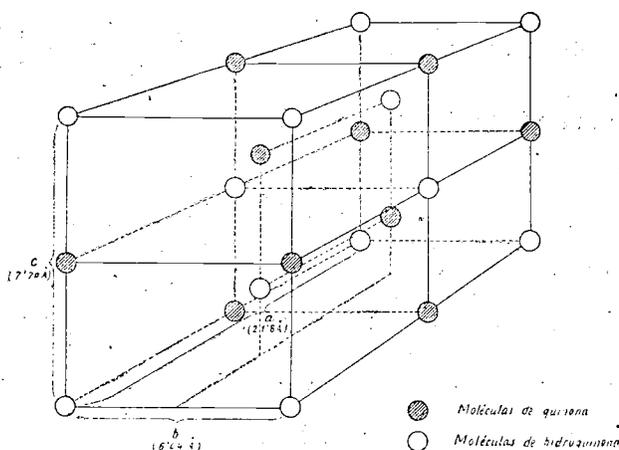


Fig. 45 - Estructura real de la quinhidrona. Esquema de la distribución de moléculas de quinona e hidroquinona en el cristal.

átomo del modelo aproximado está suficientemente próximo a tal posición para poder admitir un desplazamiento que lo lleve a ella.

Así, pues, las diferencias entre quinona e hidroquinona por lo que se refiere a la forma y dimensiones de sus moléculas, han de consistir solamente en los hidrógenos funcionales. Los núcleos deben ser idénticos, o por lo menos tan semejantes que las diferencias sean mucho menores a los efectos de la difracción de rayos X que las que resultan de la presencia o ausencia de hidrógenos, y por lo tanto no se manifiestan. La subperiodicidad observada en la quinhidrona se debe exclusivamente a diferencias de hidrógeno, como en el caso de MÜLLER antes citado (30).

En el nuevo P. E. hay 4 moléculas de quinhidrona, que contienen 8 hidrógenos funcionales. A los 4 cuyas coordenadas hemos escrito al principio hay que añadir otros 4; el conjunto de los 8 ha de tener las coordenadas siguientes:

CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

$$\left. \begin{array}{ll}
 [x, \frac{1}{4}, z] & [\bar{x}, \frac{1}{4}, \bar{z}] \\
 \left[ x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2} \right] & \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \\
 \left[ x + \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4} \right] & \left[ \bar{x} - \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{z} - \frac{1}{4} \right] \\
 \left[ x + \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z + \frac{3}{4} \right] & \left[ \bar{x} - \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \bar{z} - \frac{3}{4} \right]
 \end{array} \right\} [3]$$

Falta ahora localizar exactamente estos hidrógenos. Su coordenada  $y$  es conocida. La  $x$  y la  $z$  son arbitrarias; para fijarlas hay que tener en cuenta que la distancia correspondiente al enlace O — H vale 1,01 Å (5), lo cual limita las posiciones posibles para cada hidrógeno a los puntos de una circunferencia situada sobre el plano (010)  $\frac{1}{4}$  cuyo radio sea tal que sus puntos disten 1,01 Å del átomo de oxígeno correspondiente. Entre esos puntos habría que decidir por tanteo, de un modo análogo al empleado para deducir el modelo aproximado.

Fijemos, por último, el grupo espacial que corresponde a la estructura completa. Ello se consigue inmediatamente con sólo tener en cuenta que los elementos de simetría del mismo han de ser comunes a los dos grupos de puntos contenidos en el P. E.: los [2], que son las posiciones equivalentes del modelo aproximado, y los [3], ocupados por los hidrógenos funcionales; los primeros poseen centro de simetría y un plano de simetría con deslizamiento  $\vec{a}/4 + \vec{c}/4$  situado en (010)  $\frac{1}{4}$ . Los segundos poseen centro de simetría y un plano situado también en (010)  $\frac{1}{4}$ , pero con deslizamiento  $\vec{a}/2 + \vec{c}/2$ . El único elemento común es el centro de simetría, y el grupo espacial para la estructura completa es el  $C_i$ . Se trata, por tanto, de un cristal triclinico pseudomonoclinico, pseudorómbico, pseudoexagonal, caso verdaderamente notable. Además, el único elemento de simetría que al fin hemos conservado es el centro, precisamente aquél que es corriente considerar como no determinable por rayos X (1).

(1) Después de presentada esta Memoria, desarrollada bajo la dirección del Prof. J. Palacios, observaron sus autores (véase *Anales Soc. Esp.*

*Fis. y Quím.*, 34 (1936), 779) que en el estudio de la subperiodicidad figura una condición demasiado restrictiva de la cual derivan conclusiones acertadas en conjunto, pero excesivamente rígidas en ciertos detalles. En efecto, para obtener las reglas de extinción observadas no es necesario atribuir a las masas causantes de la subperiodicidad las coordenadas [1], sino que bastan estas otras más generales:

$$\left. \begin{aligned} & [x, y, z] ; \left[ \left[ x', y + \frac{1}{2}, z' \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y', z + \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ x' + \frac{1}{2}, y' + \frac{1}{2}, z' + \frac{1}{2} \right] \right] \end{aligned} \right\} [a]$$

con lo cual ya no es necesario que tales masas consistan en átomos nuevos, sino que pueden ser los mismos átomos del modelo aproximado. En efecto, para explicar la subperiodicidad observada basta dividir los 16 puntos equivalentes [2], contenidos en el P. E., en estos dos grupos:

$$\left. \begin{aligned} & [x, y, z] ; [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{4} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x, y, z + \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{4} \right] \right] \end{aligned} \right\} [I]$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[ \left[ x + \frac{1}{2}, y, z \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x, y, z + \frac{1}{2} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4} \right] \right] \\ & \left[ \left[ x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \right] \right] ; \left[ \left[ \bar{x} + \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{4} \right] \right] \end{aligned} \right\} [II]$$

y hacer algo que diferencie los puntos de cada grupo (equivalentes entre sí) de los del otro, con lo cual se suprimen las antiguas traslaciones  $\vec{a}$  y  $\vec{c}$ . Para ello, añadamos a un grupo ocho «señales» tales que conserven las reglas de extinción observadas; la manera más general de conseguirlo es colocarlas según las coordenadas [a] antes escritas y sus inversiones. Para que estas señales afecten a los puntos del grupo [I] y los distinguan de los del grupo [II], basta hacer en [a]

$$x' = \bar{x} + \frac{1}{4} ; y' = y ; z' = \bar{z} + \frac{1}{4} .$$

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Estas «señales» consisten simplemente en pequeños corrimientos de los átomos, tales que las moléculas del grupo [I] se desplacen ligeramente de su posición inicial sin deformarse (subperiodicidad geométrica) o bien se deformen, con o sin desplazamiento general (subperiodicidad química).

No se ve razón alguna para que ocurra lo primero, puesto que si todas las moléculas son iguales no se comprende a qué fuerzas puedan ser debidas las irregularidades de distribución que el desplazamiento lleva consigo. Debe, pues, tratarse de lo segundo: las moléculas del grupo [I] (círculos blancos de la fig. 15) son diferentes de las del grupo [II] (círculos rayados); es decir, la quinhidrona consta de moléculas de quinona y de hidroquinona, como se dice en el texto.

Llegamos así a la misma conclusión que antes, pero sin la exigencia de que las moléculas de quinona e hidroquinona difieran tan sólo en los hidrógenos funcionales de la segunda, siendo iguales los anillos en forma y dimensiones. Lo probable es que difiera toda la molécula, y esto se halla comprobado por un reciente y muy completo estudio de ROBERTSON sobre la quinona (véase *Proc. Roy. Soc.*, 150 (1935), 127), según el cual el anillo quinónico difiere ligeramente del bencénico. Como el anillo de la hidroquinona es de constitución bencénica, su forma y dimensiones deben ser muy análogas a las del benceno, y con esto resultan entre los anillos de quinona e hidroquinona diferencias pequeñas que explican la debilísima subperiodicidad observada en la quinhidrona.

IV

ESTUDIO MAGNETOQUÍMICO

Un medio excelente para el conocimiento de la distribución electrónica en una substancia consiste en la investigación de su carácter magnético. Sabido es, en efecto, que el día o paramagnetismo dependen de la simetría electrónica, siendo diamagnéticas las substancias cuyos electrones tienen momento de impulso total nulo y paramagnéticas aquéllas que lo tienen permanente; en éstas hay uno o más electrones cuyo «spin» no está saturado.

Los radicales libres deben ser, por lo tanto, paramagnéticos, en particular aquéllos que posean número impar de electrones, como son casi todos los orgánicos, puesto que suelen poseer una sola valencia libre. En los radicales con dos valencias libres (número par de electrones) puede ocurrir que los «spin» de los dos electrones correspondientes se saturen entre sí, en cuyo caso la substancia es diamagnética, o que no se saturen, y entonces el carácter es paramagnético.

E. MÜLLER encuentra lo primero para varios compuestos descritos como birradicales (31). En cambio, R. KUHN, H. KATZ y W. FRANKE (32) encuentran lo segundo para el caso de la porfirindina, descrita asimismo como radical doble. Desde luego, para tales compuestos existe la indeterminación de que si resultan diamagnéticos no puede decirse si ello es debido a compensación del «spin» o a que no son radicales.

Lo que está fuera de duda es la relación entre carácter no saturado y paramagnetismo, y por lo tanto entre paramagnetismo y radicales con una sola valencia libre. E. RABINOWITSCH la expone (33) y considera la investigación del carácter magnético como la más concluyente para fijar el estado de átomos y iones combinados, muchos menos perturbado por esta clase de medidas que por cualquiera otras. KATZ la ha comprobado

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

para una serie de radicales libres sobre nitrógeno (34) y concluye que el método es de insustituible valor para los compuestos cristalinos, en los que no caben determinaciones químicas (de peso molecular, por ej., que, como veremos más adelante, han permitido decidir sobre la constitución molecular de ciertos colorantes merquinoides).

No basta, sin embargo, que una sustancia sea paramagnética para concluir que se trata de un radical libre, sino que la susceptibilidad ha de alcanzar cierto valor umbral. S. SUGDEN lo establece del siguiente modo (35).

Según la teoría actual del magnetismo, la susceptibilidad molecular de una sustancia no ferromagnética viene dada por la suma de tres términos:

$$\chi_m = \chi_d + \chi_\mu + \chi_r$$

$\chi_d$  es la porción diamagnética, cuyo valor varía desde  $-1,87$  unidades para el helio hasta  $\approx -300$  para una molécula orgánica complicada, y puede evaluarse fácilmente por tratarse de una función aproximadamente aditiva, de modo que basta sumar las constantes correspondientes a los distintos átomos del compuesto.

$\chi_r$  es la porción debida a la interacción de los electrones de átomos adyacentes; su valor es pequeño e independiente de la temperatura y puede despreciarse.

$\chi_\mu$  es la porción paramagnética, cuyo valor muy aproximado viene dado por la fórmula

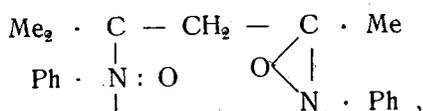
$$\chi_\mu = 1,242 \cdot 10^5 \cdot \frac{4 S(S+1)}{T}$$

donde  $S$  es el valor del «spin» no saturado y  $T$  la temperatura absoluta. Para una molécula con un electrón sin saturar, como es el caso corriente para los radicales libres orgánicos y desde luego para la quinhidrona en tal hipótesis,

$$S = 1/2, \text{ y, a } 20^\circ \text{ C, } \chi_\mu = +1270$$

Por lo tanto, a la temperatura ordinaria tales moléculas deberán dar un valor  $\chi_\mu = \chi_m - \chi_d$  del orden de  $+1300$  uni-

dades. Si el valor resulta negativo o incluso débilmente positivo, se debe pensar que la molécula contiene un número par de electrones. Así, en la tabla de resultados para compuestos orgánicos que acompaña al trabajo, figura un triarilmétilo para el cual resulta  $\chi_{\mu} = + 570$ ; es, pues, dudoso que se trate de un radical libre, lo que concuerda con las conclusiones químicas más recientes, que son contrarias a la hipótesis del radical carbonio (36). En cambio, en la misma tabla figura un compuesto que ofrece interés por sus analogías con la quinhidrona; se trata de un cuerpo de fórmula:



donde *Ph* son fenilos y *Me* metilos. Este compuesto es cristalino, de color rojo intenso y perfectamente estable en contacto del aire; ha sido descrito como radical libre por KENYON y BANFIELD (37), y en efecto, para él resulta  $\chi_{\mu} = + 1293$ .

Es, por lo tanto, sumamente interesante estudiar la quinhidrona desde este punto de vista.

Desde luego, la susceptibilidad de la quinhidrona no ha sido medida. Interesa también la de sus componentes, y de éstos tan sólo figura en la bibliografía la susceptibilidad específica de la quinona, que según PASCAL (38) tiene el valor

$$\chi = - 3,82 \cdot 10^{-7}$$

Nosotros medimos el valor de  $\chi$  para las tres substancias. Las medidas han sido hechas con la instalación de la balanza de CURIE realizada por CABRERA y TORROJA (39). El modo de operar y de efectuar los cálculos se encuentra descrito en la memoria citada y en (40). Según es usual, hemos empleado como término de comparación el agua, cuya susceptibilidad vale  $7,20 \cdot 10^{-7}$  a 20° C.

Los resultados de nuestras medidas se encuentran en la tabla VII.

CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

TABLA VII

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA MOLECULAR ( $\chi_M$ ) DE QUINONA, HIDROQUINONA Y QUINHIDRONA

| Substancia   | Masa     | Media de la distancia entre máximos (°) | Presión (cm. Hg) | Temp. abs. | $\chi$ aire             | $\chi$                               | $\chi_M$                            |
|--------------|----------|---|------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Agua         | 1.5556 g | 11,11                                   | 70,2             | 294°       | -0,269.10 <sup>-7</sup> | -3,08 <sub>4</sub> .10 <sup>-7</sup> | -333 <sub>4</sub> .10 <sup>-7</sup> |
| Quinona      | 1.0474 » | 3,29                                    |                  |            |                         |                                      |                                     |
| Hidroquinona | 1.2182 » | 7,07                                    |                  |            |                         |                                      |                                     |
| Agua         | 1.5230 g | 10,91                                   | 70,4             | 296°       | -0,267.10 <sup>-7</sup> | -3,86 <sub>8</sub> .10 <sup>-7</sup> | -842 <sub>8</sub> .10 <sup>-7</sup> |
| Quinhidrona  | 0.7773 » | 3,03                                    |                  |            |                         |                                      |                                     |

Como se ve, la quinhidrona ni siquiera es paramagnética, sino diamagnética, y el valor de su susceptibilidad específica se halla comprendido entre los de los componentes. El de la susceptibilidad molecular resulta próximo a la suma de los correspondientes a los componentes, que es

$$-(333,4 + 645,8) \cdot 10^{-7} = -978,9 \cdot 10^{-7}$$

La desviación respecto de la aditividad es paramagnética y vale

$$+ 136,6 \cdot 10^{-7}$$

En los compuestos con valencia normal la regla de aditividad se cumple bastante bien, de modo que la anterior desviación parece algo excesiva para corresponder a una simple combinación molecular. Por otra parte, sabemos que según la hipótesis de constitución en radicales libres, éstos no se en-

(<sup>1</sup>) Restada la distancia correspondiente al tubo vacío.

cuentran aislados, sino unidos entre sí por valencias secundarias, lo cual puede provocar una perturbación desconocida en el valor  $\chi_{\mu} \cong + 1300$  unidades que la teoría da para un radical libre.

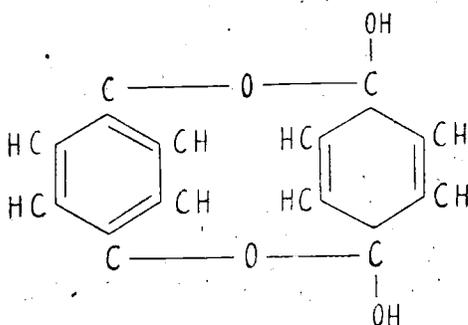
Aun con estos distingos, el resultado del estudio magnetoquímico de la quinhidrona es, sin duda alguna, favorable a la hipótesis de combinación molecular, frente a la de radicales.

V

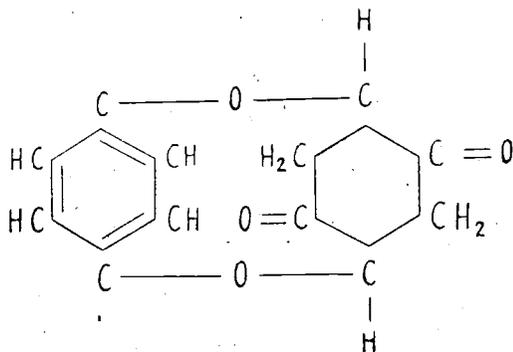
DISCUSIÓN DEL PROBLEMA DE LA QUINHIDRONA  
EN RELACIÓN CON NUESTROS RESULTADOS

Hemos visto que, tanto del estudio roentgenográfico como del magnetoquímico, se deducen conclusiones favorables a la hipótesis de constitución aditiva con valencia normal, frente a la de constitución en radical libre. Es interesante examinar los fundamentos químicos de ambas hipótesis y la contribución que algunos de los restantes métodos para la investigación de estructuras moleculares pudieran aportar a la comprobación de nuestros resultados.

A) ASPECTO QUÍMICO.—Los primeros estudios sobre la constitución química de la quinhidrona atribuyeron a ésta fórmulas extrañas, en las que la unión entre quinona e hidroquinona se efectuaba por valencias primarias. Así, JACKSON y OENSLAGER (41) propusieron la fórmula:

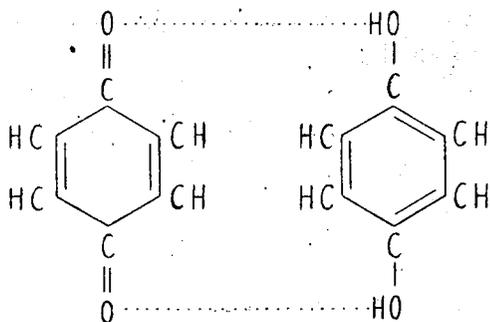


y VALEUR (42) esta otra:



Estas fórmulas de tipo acetálico no explican bien el color ni la fácil disociación de la quinhidrona, y además resultan difíciles de conciliar con las medidas calorimétricas de BERTHELOT (43), según las cuales el calor de formación de la quinhidrona a partir de sus componentes es tan sólo de + 510 cal.

Por estas razones, WILLSTAETTER y PICCARD, en 1908 (44), impugnan las fórmulas anteriores y las substituyen por la siguiente:



en la que la unión entre quinona e hidroquinona tiene lugar por valencias secundarias que ligan los oxígenos de ambas moléculas. Esta es la hipótesis clásica sobre la constitución de a quinhidrona.

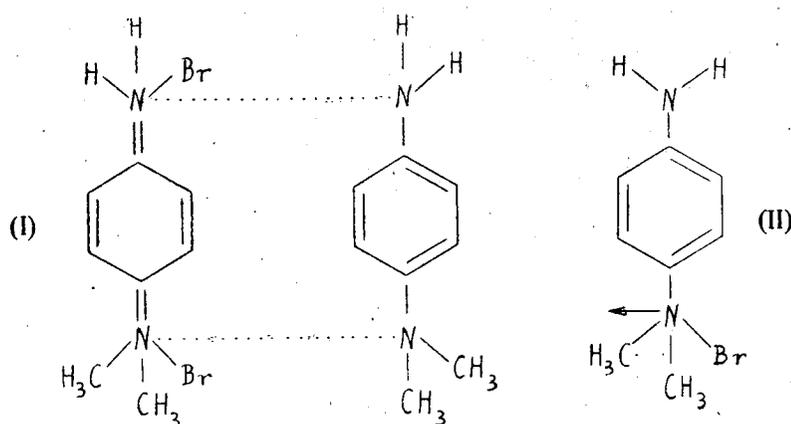
En el mismo trabajo citado sientan sus autores otra hipótesis muy importante, que consiste en atribuir constitución de tipo quinhidrona a las sales de WURSTER, colorantes del grupo

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

de la ánilina. Posteriormente, la hipótesis se generalizó a los colorantes del grupo del trifenilmetano, y desde entonces todos los colorantes se vienen considerando como quinhidronas.

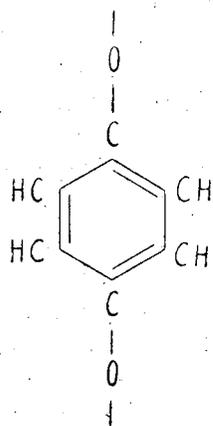
Entre ellos y las quinhidronas puras existen diferencias de estabilidad, ya que éstas se disocian en sus componentes por disolución y aquéllos no. Para explicarlas, WILLSTAETTER atribuyó a los primeros un carácter «meriquinoide»; es decir, que en ellos hay unión de un quinoide con un benzoide, pero debido a un equilibrio dinámico entre ambos núcleos, tal que cada uno de ellos pasa continuamente de quinoide a benzoide y viceversa, la molécula resulta homogénea y estable. En cambio, la quinhidrona constaría de un núcleo quinónico y otro bencénico perfectamente fijos, a cuya heterogeneidad sería debido el carácter lábil del compuesto.

En 1916, HANTZSCH lanza una hipótesis más audaz para explicar dichas diferencias (45): las sales meriquinoideas que constituyen los colorantes no son combinaciones moleculares de un quinoide con un benzoide, sino verdaderos radicales libres mononucleares. Así, por ej., el rojo de WURSTER no tiene la constitución (I), sino la (II).



Las ideas de HANTZSCH son recogidas y ampliadas por WEITZ del siguiente modo (46): Todos los compuestos orgánicos no saturados poseen una cierta afinidad libre en el sentido de la hipótesis de valencias residuales de THIELE. Tal propiedad se acentúa en los sistemas conjugados, cuyos átomos

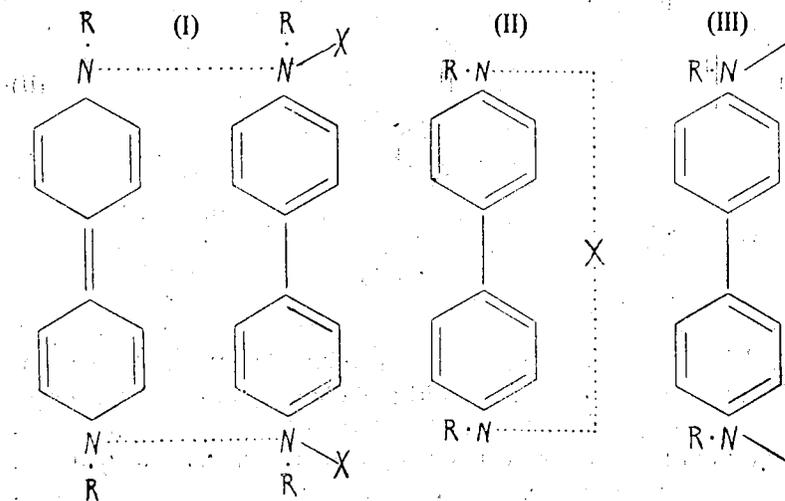
terminales vienen a ser; hasta cierto punto, radicales libres; por ej., la quinona puede, en cierto modo, escribirse así (fig.):



Si los átomos terminales no son iguales, o el sistema no es simétrico (a consecuencia, por ej. de introducción de sustituyentes en un extremo), se manifiesta entre ellos una diferencia de polaridad por la cual, aun careciendo de carga, uno de los radicales es susceptible de actuar como catión y el otro como anión; si se añade un resto ácido o básico, se une al radical correspondiente dando una pseudosal *coloreada* (halocromía). El color está vinculado, precisamente, a este carácter heteropolar imperfecto, de tal modo que las sales verdaderas o los compuestos homopolares ya no son coloreados.

Puede ocurrir que en un sistema simétrico los átomos extremos sean radicales con una cierta polaridad del mismo signo para ambos, y resulten así aniones o cationes radicales bivalentes.

Aplicada esta teoría a las sales meriquinoideas, suministra conclusiones acordes con las de HANTZSCH. Así, WEITZ y FISCHER han mostrado (47) que las combinaciones intensamente coloreadas de los dihaluros de dipiridinio con el dihidro — dipiridilo



## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

no tienen la constitución aditiva (I), sino la monomolecular (II), que es el subhaluro del radical libre dipiridinio (III).

En el subhaluro, tanto el halógeno (X) como el electrón libre pertenecen igualmente a los dos átomos de nitrógeno, para lo cual dicho electrón debe oscilar continuamente entre ambas mitades de la molécula.

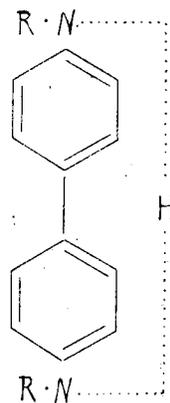
Tal constitución monomolecular ha sido comprobada de un modo terminante por ebulloscopia (47). En otros varios casos de sales meriquinoideas, MICHAELIS afirma haberla comprobado potenciométricamente (48).

Observemos con WEITZ que el carácter salino es necesario para que la constitución (II) resulte admisible: ha de haber ión, para que pueda haber electrón que oscile entre los dos átomos — radicales. Cuando se pasa de la sal a la base, no cabe admitir que se conserve la constitución monomolecular, en esta forma (fig.):

Pues sería el átomo de hidrógeno lo que habría de oscilar y nada autoriza tal hipótesis de oscilación atómica. Como las quinhidronas puras equivalen a dichas bases, no deben ser de constitución monomolecular, sino aditiva, de acuerdo con la hipótesis clásica. Sin embargo, el hecho de ser compuestos coloreados obliga a admitir, de acuerdo con lo anteriormente dicho, que la unión entre quinona e hidroquinona es de carácter pseudo-heteropolar, tal que la quinona actúe como un radical—anión bivalente y la hidroquinona como un radical—catión también bivalente. En lugar de la unión de un radical con un ión verdadero, que es lo que ocurre en las sales meriquinoideas, tendríamos en las quinhidronas unión entre dos radicales, con peso molecular suma de los de éstos.

Así las cosas, WILLSTAETTER llegó a insinuar que en las soluciones diluidas de quinona + hidroquinona pudiese existir también el radical meriquinoide  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$  (49).

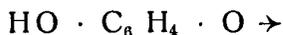
De la exposición anterior se deduce como muy probable para la quinhidrona la constitución clásica en combinación molecular, así como las sales meriquinoideas resultan indudablemente radicales; tal diferencia de constitución explica perfectamente la diferencia de propiedades ya indicada, en tanto que



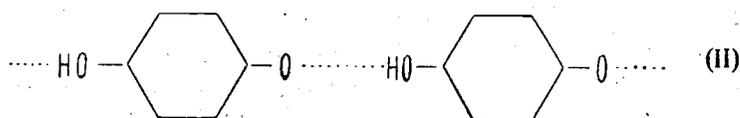
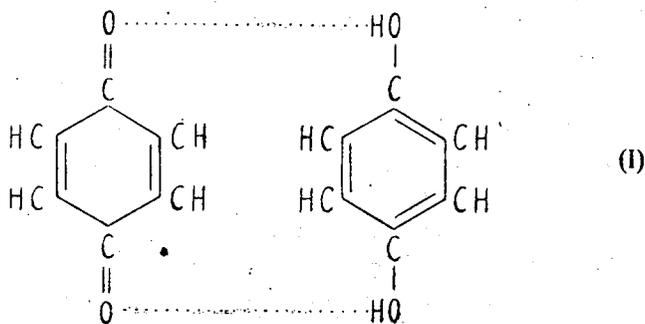
la extrapolación del carácter radical a la quinhidrona según la idea de WILLSTAETTER parece anular toda diferencia y debe de estar dictada por la actual tendencia en química orgánica a favor de los radicales libres.

Hemos aprovechado la estancia del Prof. WILLSTAETTER en Madrid, invitado por el Instituto Nacional de Física y Química, para consultarle sobre la cuestión. Su opinión es la siguiente:

Puede admitirse para la quinhidrona la constitución aditiva (I), correspondiente a la hipótesis clásica, o la constitución (II), en la que aparecen radicales meriquinoides



unidos entre sí por valencias secundarias formando cadenas; como se ve en la fórmula, nada se prejuzga acerca de la naturaleza del anillo carbonado.



En cambio, no es admisible la constitución en radicales libres aislados, que igualaría a la quinhidrona con las sales meriquinoides.

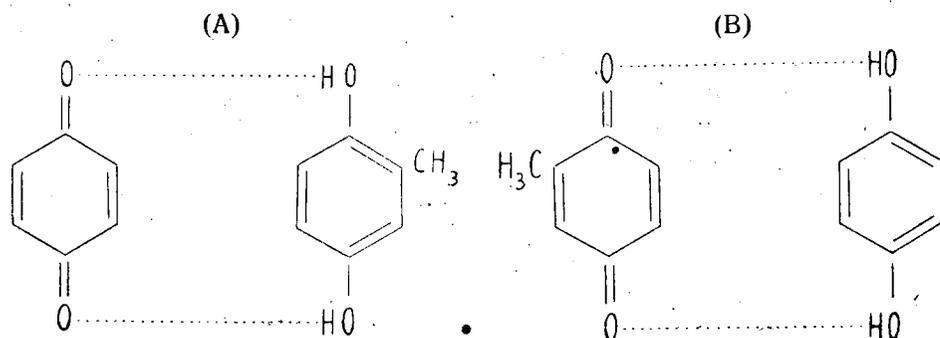
Como la quinhidrona se disocia en sus componentes por disolución, no es posible aplicar a su estudio los métodos potenciométricos y de determinación de pesos moleculares que han permitido fijar la constitución de aquéllas. El profesor citado recomienda como métodos de investigación más idó-

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRÓNA

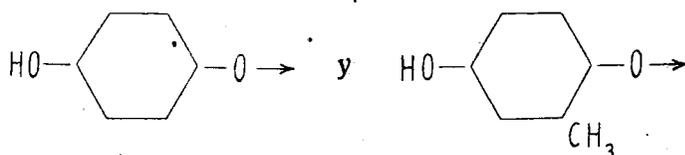
neos en este caso el roentgenográfico y, como más moderno y aplicable también al estudio de cristales, el magnetoquímico; es decir, los dos empleados por nosotros.

Las dificultades del estudio químico de la quinhidrona provienen de su inestabilidad en solución; un artificio para salvar dicho obstáculo y tratar de decidir químicamente entre las fórmulas (I) y (II) pudiera ser el siguiente:

A partir de benzoquinona y toluolhidroquinona se obtiene la quinhidrona *A*. Después se parte de toluolquinona y benzo-  
hidroquinona, con lo que se tendrá la quinhidrona *B*.



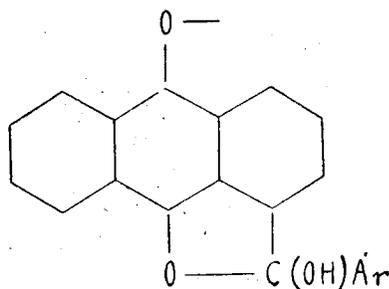
Si la constitución de estos compuestos es la escrita, es decir, si corresponde a la fórmula (I), (A) y (B) deben ser distintos; diferenciables, v. gr., por su forma cristalina. En cambio, si corresponde a (II) debe resultar en ambos la misma mezcla de



Ocurre sin embargo, que los potenciales de oxidación de benzo-  
hidroquinona y toluolhidroquinona son distintos, con lo que si se parte de los componentes de (A) se convierten en seguida en los de (B) y se obtiene siempre, por esta razón, un solo compuesto. Para que la prueba fuese válida, habría que partir de dos hidroquinonas con potenciales de oxidación rigurosamente iguales.

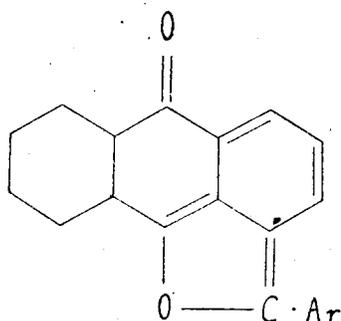
Una propiedad de la quinhidrona que parece poco en armonía con la supuesta constitución radical es su perfecta estabilidad en contacto del aire, ya que, generalmente, los radicales libres poseen una gran reactividad. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que esta característica es puramente empírica, puesto que la teoría general de la estabilidad de los radicales libres según la mecánica cuantista está aún en sus comienzos y sólo alcanza resultados muy parciales; véanse, v. gr., los trabajos de E. HÜCKEL, INGOLD, LENNARD JONES, etc., basados en la teoría de las «órbitas moleculares» de HERZBERG-HUND-MÜLLIKEN, publicados en el número especial de *Trans. of Faraday Soc.* dedicado a radicales libres (Enero de 1934).

Actualmente se conocen diversos casos de radicales libres perfectamente estables en estado cristalino. Uno de ellos es el del compuesto que hemos considerado en el estudio magnetoquímico. Otro caso muy interesante por su analogía con el de la quinhidrona, incluso en haber resultado falso, fué descrito por SCHOLL (50); se trata de ciertos compuestos cristalinos, estables en contacto del aire y fuertemente coloreados, a los que SCHOLL asignó la constitución



o sea la de aril — oxi — *peri* — hidrofurano — antroxilos, radicales libres con oxígeno monovalente. En fecha posterior (51), el mismo SCHOLL ha revisado los fundamentos experimentales de su hipótesis y ha encontrado que algunos de sus análisis eran erróneos; los compuestos en cuestión tienen en su fórmula bruta un hidroxilo menos de lo supuesto, y son cuerpos con valencia normal según esta fórmula:

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA



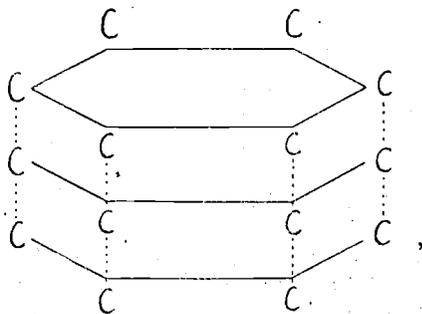
es decir, derivados de los benzoileno —  $\beta$ ,  $\beta'$  — benzofuranos.

Un buen camino para investigar la constitución química de la quinhidrona consistiría en su estudio como colorante, de no estar tan atrasada la teoría de las relaciones entre absorción luminosa y constitución. Además de las ideas de WILLSTAETTER y de WERTZ, antes expuestas, pueden citarse, a este respecto, los trabajos de BURAWOY (52), quien admite dos tipos generales de cromóforos: los *K*, constituidos por dobles enlaces conjugados, y los *R*, que son enlaces dobles o radicales libres. Esta hipótesis es general, aplicable igualmente a compuestos homo — o heterópares; ambas clases de cromóforos se distinguen por la diferente persistencia de sus bandas de absorción y por otras varias particularidades ópticas.

Parece que, a partir de esta hipótesis, podría obtenerse una conclusión sobre la constitución de la quinhidrona, determinando si su cromóforo es *K* o *R*; pero BURAWOY hace constar que el cromóforo de la quinona es *R* y no *K*, con lo que, aunque el de la quinhidrona resultase también *R*, nada concreto significaría en contra de la hipótesis clásica de constitución aditiva.

Por lo demás, la hipótesis de BURAWOY dista mucho de ser única. Recientemente han aparecido diversos estudios según los cuales los cromóforos no son átomos o grupos atómicos, sino que están constituidos por el conjunto de la molécula del compuesto coloreado; se vuelve de este modo a las primitivas ideas sobre la constitución de los colorantes. Así, para REINICKE (53), son las valencias secundarias débiles, definitivamente dirigidas, las portadoras del color. Según dicho investigador, en el átomo de carbono no sólo existen las cuatro valencias

principales, dirigidas según los vértices del tetraedro, sino que, como consecuencia de la composición de estas valencias entre sí, resultan valencias secundarias, dirigidas según los centros de las aristas y de las caras de aquél. Sabido es, ahora, que, en la red exagonal del grafito, tres de las cuatro valencias de cada átomo de carbono están destinadas a formar las capas de átomos, y la cuarta valencia a unir las capas entre sí; esta última debe ser la responsable del color negro del grafito, y en los colorantes, que son compuestos aromáticos de tipo gráfico, su papel estaría desempeñado por las valencias secundarias antes mencionadas, resultando de este modo el color. REINICKE se refiere concretamente a las quinhidronas para impugnar la hipótesis clásica sobre su constitución; según él, lo que ocurre en estos compuestos son uniones por las mencionadas valencias secundarias entre todos los carbones de los núcleos de las diferentes moléculas, de modo que se formen estas pilas:

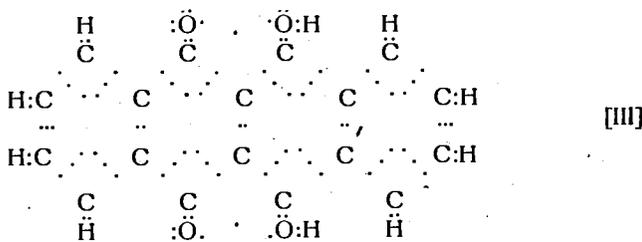
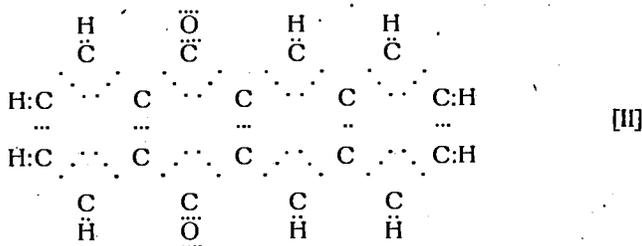
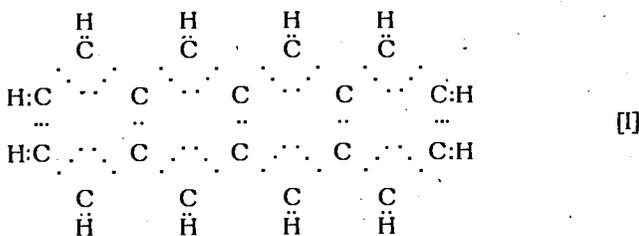


análogas a las del grafito y responsables del color, que nada tiene que ver, según esta hipótesis, con la constitución quinonoide o meriquinoide.

También para RADULESCU (54) son moleculares los cromóforos. Así, en los colorantes de constitución quinoide, los resonadores de absorción no están situados en los átomos de oxígeno o sus equivalentes, sino que son cuadros complicados de electrones de valencia conjugados que residen en el hidrocarburo sostén de la quinona y constituyen un *resonador de conjunto* («Gemeinschaft Resonator»). Como ejemplo, estudia el naftaceno (I), su monoquinona (II) y su quinhidrona interna (III). (Véase la página siguiente.)

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

Resulta que los espectros de absorción de (I) y (III) son análogos, y distintos del de (II). Hay, pues, en este caso, por lo que afecta al color, más analogías entre un hidrocarburo y una quinhidrona, que entre una quinona y una quinhidrona, debido a que los resonadores de conjunto de (I) y (III) son iguales, mientras que el de (II) es distinto.



BURAWOY ataca en sus memorias estas ideas de RADULESCU, considerándolas demasiado teóricas y poco concretas respecto del problema de la naturaleza química de los cromóforos. Según BURAWOY, este problema es el primero que hay que resolver, mediante un amplio estudio experimental lo más sistemático posible; sólo entonces será abordable la explicación, mediante la física teórica, de por qué ciertos átomos o grupos son cromóforos, cuestión directamente relacionada con los

problemas de distribución electrónica y naturaleza de las valencias.

Se justifica, en suma, la conclusión a que llega W. HÜCKEL en su obra *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, a propósito de estas cuestiones: «La naturaleza de los cromóforos es, en general, desconocida; es decir, resulta imposible referir la absorción luminosa a determinadas particularidades de constitución. Una exposición de conjunto sobre este tema desde un punto de vista general, nos está vedada por ahora.»

B) ASPECTO FÍSICO.—Los métodos físicos para investigación de estructuras moleculares pueden referirse a cuatro grupos: ópticos, eléctricos, magnéticos y roentgenográficos.

1) *Métodos roentgenográfico y magnetoquímico*.—Para nuestro caso (sustancia cristalina de molécula bastante complicada) son los más apropiados, como hemos indicado anteriormente. Ya sabemos que ambos dan resultados favorables a la hipótesis clásica sobre la constitución de la quinhidrona.

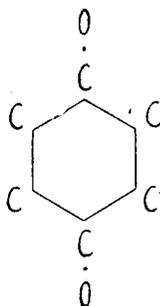
Es muy interesante el proceso del estudio roentgenográfico, puesto que, si bien en definitiva conduce a la hipótesis de constitución aditiva, en cambio, en primera aproximación resulta completamente de acuerdo con la hipótesis de radicales libres, incluso en la particularidad de no tratarse de radicales aislados, sino unidos en cadena por valencias secundarias. El origen de tal disparidad de resultados en las dos aproximaciones ha de buscarse en la circunstancia de ser equivalentes los núcleos de quinona e hidroquinona a los efectos de la difracción de los Rayos X, de tal modo que si se consideran únicamente los átomos de carbono y oxígeno resultan iguales todos los anillos, como corresponde a la hipótesis de radicales. Sólo cuando aparecen los debilísimos substratos y se deduce de su estudio que la subperiodicidad depende de los átomos de hidrógeno funcional (que, por excepción, llegan en este caso a acusarse en los diagramas), es cuando se destruye la equivalencia de los anillos y éstos se resuelven en moléculas de quinona y de hidroquinona, sin otra diferencia entre sí, por lo que respecta a forma y dimensiones, que la de dichos hidrógenos.

Se trata de un ejemplo sumamente instructivo acerca de la necesidad de no limitarse a un estudio más o menos superficial

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

de las estructuras, sino, por el contrario, afinar en la investigación cuanto sea posible, ya que en ciertos casos los resultados pueden variar por completo.

Para que los esqueletos carbo-oxidicos de quinona e hidroquinona sean equivalentes, han de ser prácticamente iguales en forma y dimensiones, resultado difícil de prever y muy interesante para el problema de la constitución y simetría del benceno y sus derivados y de los núcleos afines, como el quinónico. Estas cuestiones son de las que más preocupan en la actualidad, y existen sobre ellas abundantes estudios teóricos debidos a MARKOW, PAULING y E. HÜCKEL, principalmente (55). Como consecuencia de nuestro resultado, habría que admitir que el esqueleto



es sumamente rígido y apenas varía a pesar de las considerables diferencias que existen entre quinona e hidroquinona por lo que se refiere a la distribución de valencias, sobre la cual nada pueden decirnos directamente los rayos X.

Siendo iguales los esqueletos de ambas moléculas, hubiésemos podido efectuar el análisis FOURIER definitivo que dejamos interrumpido al aparecer la subperiodicidad. No lo hemos hecho así por considerarlo de interés secundario y de ejecución, en cambio, muy laboriosa (1).

2) *Métodos ópticos y eléctricos.*—Son menos adecuados que los anteriores para la resolución de nuestro problema. Algunos de ellos, como el de medida de la constante dieléctrica

(1) Acerca de la validez de estas consideraciones, véase la nota al pie de la pág. 51.

para determinación de momentos dipolares, son inaplicables al estado cristalino; y otros, como la espectroscopia de bandas, no pueden abordar el estudio de una molécula tan complicada.

Una exposición general de estos métodos y de los resultados con ellos obtenidos en el campo de la investigación de estructuras moleculares se encuentra, v. gr., en las obras *Quantenmechanik der Materie und Strahlung, Band II, Moleküle* (Leipzig, 1934), redactada por varios especialistas; y *Molekülstrukturen mit physikalischen Methoden* (Berlín, 1934), del Dr. H. STUART. Se hace notar en ambas que dichos métodos, empleados aisladamente, suelen dar resultados muy incompletos, y a veces nulos o reducidos a simples indicios. Es necesaria una investigación profunda que utilice los diversos métodos a la vez, completando los datos de unos con los de otros; sólo de este modo pueden llegarse a precisar las características de simetría, fuerzas de enlace, distribución de cargas eléctricas, etc., para moléculas hasta de cuatro o cinco átomos, como la del amoníaco o la del metano. Con moléculas más complicadas sólo se obtienen resultados parciales, de simetría principalmente.

El problema de la constitución de las combinaciones moleculares, que es el que nos interesa, ha sido especialmente considerado por BRIEGLER (56) en una serie de memorias de las que se deduce que, por el empleo combinado de los diversos métodos ópticos y eléctricos, unido al conocimiento teórico (todavía muy incompleto) de la naturaleza de las varias clases de enlace, pueden llegar a resolverse en tales compuestos químicos los siguientes problemas:

- 1.º Por qué grupos se asocian las moléculas.
- 2.º Cuál es la magnitud de las fuerzas de unión y la configuración de los grupos enlazados.
- 3.º Cuál es la naturaleza del enlace (valencias principales, fuerzas de van der WAALS, etc.).

Como se ve, las ideas de BRIEGLER son muy interesantes para el problema de la constitución de la quinhidrona, pero de ellas mismas se deduce que, desde este punto de vista, sólo puede marcarse el camino hacia la solución; para recorrerlo hay que reunir un copioso material experimental, al tiempo que progresa el conocimiento de la naturaleza de las valencias secundarias. BRIEGLER ha iniciado ya ambas tareas; en el aspecto

## CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

experimental, ha empleado hasta ahora dos métodos de investigación: el efecto RAMAN y el fenómeno de KERR, o doble refracción electro-óptica.

Por lo que se refiere a este último, afirma que es posible obtener conclusiones acerca de la orientación e influjo recíproco de las moléculas a partir de la variación de la constante molecular de KERR con la concentración de las substancias disueltas. Como la quinhidrona se disocia por disolución, no le es aplicable la idea.

En cuanto a efecto RAMAN, ha estudiado BRIEGLEB los espectros correspondientes a diversas combinaciones moleculares de alcoholes, éteres, cetonas y aldehidos con ácidos inorgánicos y haluros metálicos, y encuentra que difieren notablemente de los espectros de los componentes. En cambio, para otras combinaciones moleculares en las que la unión se efectúa por valencias débiles de van der WAALS, el espectro de la combinación es la suma de los espectros de los componentes. Se tiene así una idea respecto de la magnitud de las fuerzas de unión.

Veamos cómo podría aplicarse este criterio al problema de la quinhidrona. Ante todo, BRIEGLEB ha operado en solución, mientras que en nuestro caso habría que operar con cristales; esto complica el aspecto RAMAN obtenido y su interpretación, porque las vibraciones propias de la red cristalina se componen con las de la molécula (57). Salvada la dificultad, si el espectro de la quinhidrona fuese aproximadamente la suma de los de quinona e hidroquinona se tendría un argumento fuerte a favor de la hipótesis de constitución aditiva. Pero si los espectros difiriesen, no podría concluirse, a pesar de ello, en contra de tal hipótesis, porque nada sabemos acerca de la influencia que pueden tener las valencias secundarias de unión entre los componentes.

En cuanto a la investigación de simetría molecular por efecto RAMAN según la escuela de CABANNES y PLACZEK, aparte de su dificultad con una molécula tan complicada (26 átomos), es menos idónea para la resolución del problema de enlaces a que equivale todo problema químico.

Relacionado en sus fundamentos teóricos con el efecto RAMAN se halla el método de investigación basado en la medida de la refracción molecular, que también podría aplicarse a la

quinhidrona. En efecto, según NEUHAUS (58) los equivalentes de refracción atómica deducidos para el estado líquido permanecen válidos para el estado cristalino en el caso de compuestos de C, O y H, ó C, O, H y N; es decir, que para tales substancias pueden estudiarse en los cristales las cuestiones de refracción molecular como si se tratase de líquidos. Podría, pues, comprobarse si la refracción molecular de los cristales de quinhidrona corresponde a la composición quinona + hidroquinona, o es distinta. Aquí hay que añadir lo mismo que sobre el efecto RAMAN; es decir, que en el primer caso se tendría un buen argumento a favor de la hipótesis clásica, pero en el segundo no podría concluirse con seguridad en contra de tal hipótesis, porque desconocemos el modo como las valencias secundarias de unión entre quinona e hidroquinona pueden perturbar el valor de los equivalentes de refracción atómica.

RESUMEN

1.º Se ha estudiado roentgenográficamente la constitución molecular de la quinhidrona, por los métodos cualitativo y cuantitativo (análisis FOURIER).

En primera aproximación, se obtiene un resultado acorde con la hipótesis de constitución en radicales libres unidos entre sí en cadena por valencias secundarias.

En segunda aproximación, la conclusión anterior no es válida: aparece un fenómeno de subperiodicidad cuyo estudio demuestra que la constitución de la quinhidrona corresponde a la hipótesis clásica de combinación aditiva.

Las diferencias entre las moléculas de quinona y de hidroquinona se reducen, por lo que afecta a la difracción de los rayos X, a los átomos de hidrógeno funcionales, que, por excepción, llegan a acusarse en diagramas muy intensos. Los anillos carbonados deben ser prácticamente iguales en forma y dimensiones, a pesar de sus diferencias de constitución química (1).

Los cristales de quinhidrona son, en realidad, triclinicos (Grupo espacial  $C_1$ ), pero presentan varias pseudosimetrías: monoclinica, rómbica y exagonal.

Se describe detalladamente el proceso del análisis estructural efectuado y se insiste en diversas particularidades teóricas y prácticas.

2.º Como comprobación del estudio roentgenográfico, se ha practicado una investigación magnetoquímica que confirma para la quinhidrona la constitución correspondiente a la hipótesis clásica.

Se han medido las susceptibilidades magnéticas de quinona, hidroquinona y quinhidrona.

3.º Se discute el problema de la constitución de la quinhidrona desde el punto de vista físico y químico, en relación con los fundamentos de las diversas hipótesis y con la contribución que algunos otros métodos modernos de investigación molecular pueden aportar a la comprobación de nuestros resultados.

---

(1) Acerca de la validez de esta conclusión, véase la nota al pie de la página 51.

# CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) DIETINGER.—*Monats. f. Chem.*, 29, 1099.
- (2) SIEGMUND.—*Monats. f. Chem.*, 29, 1091.
- (3) J. D. BERNAL.—*Proc. Roy. Soc.*, 113, 117 (1926).
- (4) R. WIERL.—*Ann. der Phys.*, 3, 531 (1931).  
K. LONSDALE.—*Trans. of. Faraday Soc.*, 25, 352 (1929).  
L. PAULING Y BROCKWAY.—*Journ. Chem. Phys.*, 2, 268 (1934).  
R. KAISER.—*Physikal. Zeit.* 36, 92 (1935).
- (5) H. A. STUART.—«Molekülstrukturen mit physikalischen Methoden», (1934).
- (6) L. PAULING Y J. SHERMAN.—*Z. f. Krist.*, 81, 1 (1932).
- (7) J. PALACIOS Y R. SALVIA.—*Anales Soc. Esp.*, 32, 49 (1934).
- (8) E. HERTEL Y G. H. ROEMER.—*Z. ph. Ch. (B)*, 19, 228 (1932).
- (9) K. H. MEYER Y H. MARK.—«Der Aufbau der Hochpolymeren organischen Naturstoffe» (1930).
- (10) W. L. BRAGG.—*Proc. Roy. Soc.*, 123, 537 (1929).
- (11) A. L. PATTERSON.—*Z. f. Krist.*, 76, 177 (1931).
- (12) R. COURANT UND D. HILBERT.—«Methoden der mathematischen Physik».
- (13) P. P. EWALD.—«Kristallen und Roentgenstrahlen».
- (14) C. HERMANN.—*Z. f. Krist.*, 79, 186 (1931).
- (15) W. H. ZACHARIASEN.—*Z. f. Krist.*, 71, 517 (1929).
- (16) J. M. ROBERTSON.—*Proc. Roy. Soc.*, 140, 79 (1932); 142, 659, 674 (1933).
- (17) H. OTT.—«Strukturbestimmung mit Roentgeninterferenzen».
- (18) J. GARRIDO.—Tesis doctoral.
- (19) W. L. BRAGG Y J. WEST.—*Z. f. Krist.*, 69, 118 (1929).
- (20) B. W. ROBINSON.—*Proc. Roy. Soc.*, 142, 422 (1933).
- (21) W. L. BRAGG Y J. WEST.—*Phil. Mag.*, X, 823 (1930).
- (22) J. M. CORK.—*Phil. Mag.* VII, 688 (1927).
- (23) P. DE LA CIERVA Y J. LOSADA.—Tesis doctorales.
- (24) E. PAJARES.—*Boletín de la S. O. M. E. del I. C. A. I.* Enero 1935.
- (25) A. L. PATTERSON.—*Phys. Rev.*, 46, 372 (1934).
- (26) R. W. G. WYCKOFF Y R. B. COREY.—*Z. f. Krist.*, 81, 386 (1932).
- (27) W. H. BRAGG.—*Nature*, 121, 327 (1928).
- (28) A. L. PATTERSON.—*Z. f. Krist.*, 76, 187 (1931).
- (29) J. GARRIDO.—*Anales Soc. Esp.*, 31, 249 (Revista), (1933).
- (30) A. MÜLLER.—*Proc. Roy. Soc.*, 124, 317 (1929).
- (31) E. MÜLLER.—*Z. f. Elek.*, 40, 542 (1934).
- (32) R. KUHN, H. KATZ Y W. FRANKE.—*Naturw.*, 22, 808 (1934).
- (33) E. RABINOWITSCH.—*Z. f. Elek.*, 39, 702 (1933).
- (34) H. KATZ.—*Z. f. Physik*, 87, 258 (1934).

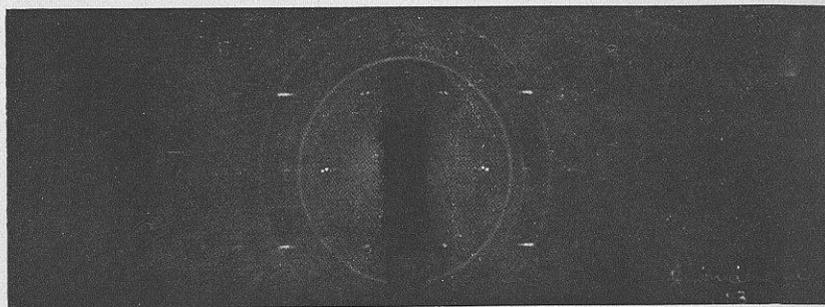
ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

- (35) S. SUGDEN.—*Trans. Faraday Soc.*, 30, 18 (1934).  
 (36) A. HANTZSCH Y A. BURAWOY.—*Ber.*, 68, 329 (1935).  
 (37) KENYON Y BANFIELD.—*Journ. Chem. Soc.* (1926), 1612.  
 (38) PASCAL.—*Bull. Soc. Chim. France*, 11, 159, 201, 636 (1912).  
 (39) B. CABRERA Y H. FAHLENBRACH.—*Anales Soc. Esp.*, 31, 401 (1933).  
 (40) B. CABRERA Y A. MADINAVEITIA.—*Anales Soc. Esp.*, 30, 528 (1932).  
 (41) JACKSON Y OENSLAGER.—*Ber.*, 28, 1615.  
 (42) VALEUR.—*Ann. de Chim. et Phys.* [7], 21, 560.  
 (43) M. BERTHELOT.—*Ann. de Chim. et Phys.* [6], 7, 204.  
 (44) R. WILLSTAETTER Y J. PICCARD.—*Ber.*, 41, 1463 (1908).  
 (45) A. HANTZSCH.—*Ber.*, 49, 511 (1916).  
 (46) E. WEITZ.—*Z. f. Elek.*, 34, 538 (1928).  
 (47) E. WEITZ Y K. FISCHER.—*Ber.*, 59, 432 (1926).  
 (48) L. MICHAELIS.—*Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 2953 (1931); 55, 1481 (1933).  
 (49) R. WILLSTAETTER.—*Ber.*, 64, 2844 (1931), *Anales Soc. Esp.*, 30, 244 (1932).  
     R. PUMMERER.—*Naturw.*, 20, 602 (1932).  
 (50) R. SCHOLL.—*Ber.*, 64, 1158 (1931).  
 (51) R. SCHOLL.—*Ber.*, 66, 514 (1933).  
 (52) A. BURAWOY.—*Ber.*, 65, 917 (1932), etc.  
 (53) R. REINICKE.—*Z. ph. Ch. (B)*, 26, 159 (1934).  
 (54) D. RADULESCU.—*Ber.*, 64, 2223 (1931), etc.  
 (55) G. B. BONINO.—«Lo spettro Raman e le nuove idee sulla costituzione dei nuclei aromatici» (1934).  
 (56) G. BRIEGLEB.—*Z. ph. Ch. (B)*, 14, 97 (1931); 16, 249 (1932); 23, 105 (1933); 28, 154 (1935).  
 (57) E. FERMI.—«L' effetto Raman nelle molecole e nei cristalli» (1932).  
 (58) A. NEUHAUS.—*Ber.* 67, 1627 (1934).

LÁMINAS

# CONSTITUCION MOLECULAR DE LA QUINHIDRONA

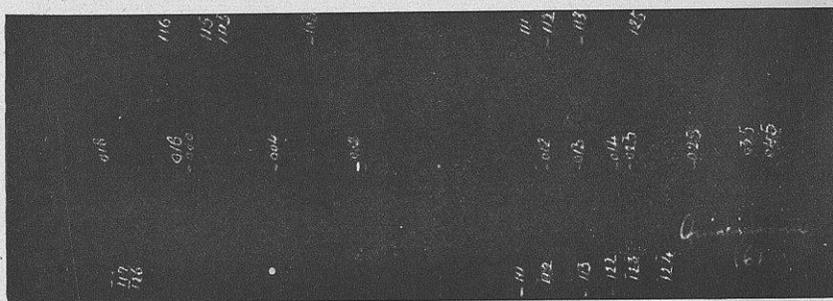
## LÁMINA I



**Fig. 2**

Diagrama de giro completo alrededor del eje **b**, para determinar el período de identidad correspondiente.

Los anillos se deben a la pastelina que soporta al cristal.



**Fig. 3**

Diagrama de giro parcial ( $30^\circ$ ) alrededor del eje **c**, para determinación de los índices correspondientes a las reflexiones.

LÁMINA II

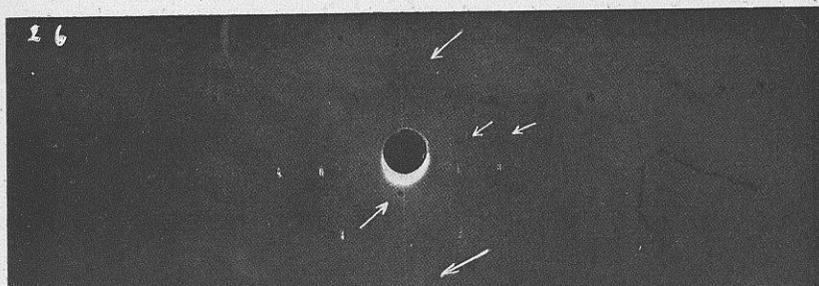


Fig. 11

Diagrama de giro parcial ( $20^\circ$ ) alrededor del eje **c**. Tiempo de exposición =  $3^h$ . Se aprecian algunas rayas (indicadas con flechas) pertenecientes a substratos, lo que obliga a duplicar dicho eje.

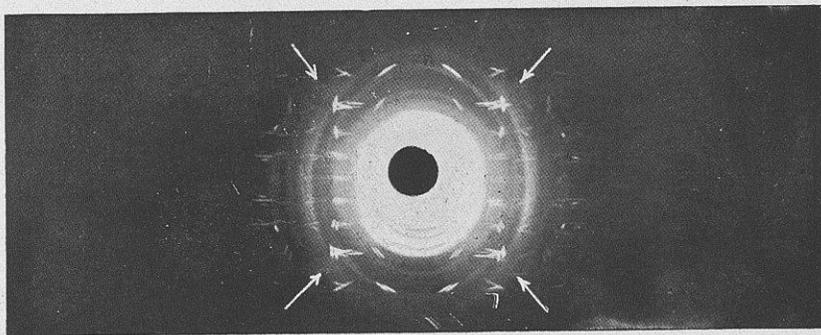


Fig. 12

Diagrama de giro completo alrededor del eje **a**. Tiempo de exposición =  $20^h$ . Se aprecian interferencias (indicadas con flechas) pertenecientes a substratos, lo que obliga a duplicar también este eje.

LÁMINA III

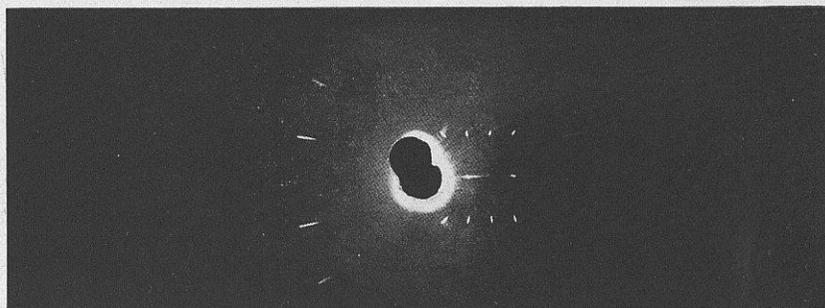


Fig. 14

Diagrama de giro parcial ( $20^\circ$ ) alrededor del eje **b**. Tiempo de exposición =  $4^h$ . No se aprecia el menor indicio de substratos, lo que demuestra que el eje **b** no es doble.

# INDICE

|   | Página |
|---|--------|
| INTRODUCCIÓN. . . . .   | 1      |
| I.—ESTUDIO ROENTGENOGRÁFICO CUALITATIVO. . . . .                              | 3      |
| A) Datos cristalográficos. . . . .  | 3      |
| B) Características del paralelepípedo elemental. . . . .                      | 4      |
| C) Sistema cristalográfico. . . . .   | 5      |
| D) Grupo espacial. . . . .  | 7      |
| E) Conclusión provisional sobre la constitución de la<br>quinhidrona. . . . . | 11     |
| F) Determinación de los parámetros por tanteo. . . . .                        | 12     |
| II.—ESTUDIO ROENTGENOGRÁFICO CUANTITATIVO (MÉ-<br>TODO FOURIER). . . . .      | 22     |
| A) Fundamento del método . . . . .  | 22     |
| B) Relación entre las magnitudes $I(hkl)$ y $F(hkl)$ . . . . .                | 27     |
| C) Obtención experimental de los valores $F(hkl)$ . . . . .                   | 31     |
| D) Análisis FOURIER provisional. . . . .                                      | 35     |
| E) Aparición de la subperiodicidad. . . . .                                   | 42     |
| III.—ESTUDIO DE LA SUBPERIODICIDAD. . . . .                                   | 43     |
| A) Los fenómenos de subperiodicidad. . . . .                                  | 43     |
| B) Magnitud de los verdaderos ejes. Reglas de extinción. . . . .              | 44     |
| C) Conclusión sobre la constitución de la quinhidrona. . . . .                | 47     |
| IV.—ESTUDIO MAGNETOQUÍMICO. . . . .   | 54     |
| V.—DISCUSIÓN DEL PROBLEMA DE LA QUINHIDRONA. . . . .                          | 59     |
| A) Aspecto químico. . . . .   | 59     |
| B) Aspecto físico. . . . .  | 70     |
| 1) Métodos roentgenográfico y magnetoquímico. . . . .                         | 70     |
| 2) Métodos ópticos y eléctricos. . . . .                                      | 71     |
| RESUMEN. . . . .  | 75     |
| BIBLIOGRAFÍA. . . . .   | 77     |



ACABÓSE LA IMPRESIÓN DE ESTE CUADERNO  
TITULADO "CONSTITUCIÓN MOLECULAR DE  
LA QUINHIDRONA", EL DÍA 6 DE AGOS-  
TO DE 1943, EN EL ESTABLECIMIEN-  
TO TIPOGRÁFICO DEL HIJO DE  
F. VIVES MORA, CALLE DE  
HERNÁN CORTÉS, N.º 8,  
DE LA INSIGNE Y CO-  
RONADA CIUDAD  
DE VALENCIA  
L. ✠ D.