

El paramagnetismo y la estructura del átomo

por

B. Cabrera

(PRESENTADO EN LA SESIÓN DEL 8 DE FEBRERO DE 1922)

1. El estudio de las propiedades magnéticas de los elementos químicos está llamado a jugar un papel importante en la determinación de la estructura atómica, así como en la investigación del mecanismo por el cual los átomos se unen en la molécula. Los interesantes resultados de Pascal para el diamagnetismo de los compuestos orgánicos, y aun de varias series de los inorgánicos, son una muestra del poderoso recurso que este método es para el problema indicado. En esta misma dirección el interés será mucho mayor cuando se haya logrado interpretar teóricamente, desde el punto de vista de la organización electrónica del átomo, las constantes funcionales λ de Pascal.

El paramagnetismo no será menos fecundo, como ya ha sido reconocido por diferentes sabios (en particular por Ladenburg (1), Langmuir (2) y Bohr (3), que han fijado su atención en que dicha propiedad está localizada en determinados lugares de la serie periódica. Desgraciadamente, estamos muy al principio en el acopio de las leyes experimentales; pero aun así, se pueden ya deducir ciertas importantes indicaciones referentes a la solución de algunos problemas de la estructura atómica, que forman el objeto de la presente Memoria. Las dificultades que se oponen a un rápido progreso en este orden de investigaciones experimentales tienen doble origen: el paramagnetismo hemos dicho ya que no es una propiedad general de la materia, como ocurre con el diamagnetismo, sino que se presenta sólo en ciertos grupos de elementos, y en cada uno de ellos es fun-

(1) *Naturwissenschaften* **8**, 5 (1920); *ZS. f. Elektroch.* **26**, 262 (1920).

(2) *Jour. Am. Chem. Soc.* **41**, 868 (1919).

(3) *ZS. f. Physik.* **9**, 1 (1922).

ción de la clase de compuestos en que el átomo figura y de las alteraciones de orden químico que éstos experimentan. Pero, además de ser escasos los resultados definitivos que poseemos respecto de este asunto, son poco conocidos, por lo cual creemos útil comenzar haciendo un examen crítico de la constante magnética de los elementos al estado de cationes, porque es entonces cuando los átomos ofrecen su momento máximo.

I

2. Es bien conocido que el paramagnetismo es una de las propiedades que distinguen a los elementos que forman las familias naturales cuyos núcleos son las triadas de la columna VIII de la clasificación de Mendeleeff, así como los llamados elementos de las tierras escasas. Existen casos de paramagnetismo fuera de estas familias, como los metales alcalinos o el O en ciertos compuestos; pero les dejaremos sistemáticamente a un lado, porque creemos no se podrá interpretar su existencia hasta que poseamos una teoría clara del origen de esta propiedad.

Las tierras raras forman la familia en que el paramagnetismo es más intenso; pero la poca abundancia de estos elementos y la dificultad de obtenerles suficientemente puros hacen que tengamos aún pocos datos relativos a ellos. Las medidas más antiguas que merecen confianza; al menos desde el punto de vista cualitativo, se deben a Urbain y Jantsch (3'), quienes descubrieron la existencia de dos grupos bien definidos, en cada uno de los cuales el momento magnético crece, pasa por un máximo y disminuye luego. Siguen en orden de tiempo las determinaciones más precisas de F. H. Williams (4), realizadas en cuerpos muy puros, que han servido a Hopkins para la determinación de sus pesos atómicos. Estos son los únicos resultados que permiten con relativa seguridad el cálculo del momento atómico. Aun existe otra serie de medidas cualitativamente concordantes con las precedentes, realizada por Wedekind (5).

En atención a la magnitud de la constante magnética se pueden ordenar sucesivamente, a continuación de las tierras escasas, las familias del Fe, Pd y Pt. La primera comprende, sin ninguna duda, los elementos mejor conocidos desde este punto de vista, en tanto de las dos restantes poseemos noticias muy escasas. Por esta razón nos ocuparemos de aquélla de

(3') *C. R.* **147**, 1286.

(4) *Phys. Rev.* **12**, 158 (1918); **14**, 348 (1919).

(5) *Chem. Ber.* **54** [B] 253 (1921)

modo casi exclusivo, circunstancia que felizmente no limita el interés de nuestros puntos de vista en atención a que, comprendiendo los átomos paramagnéticos más simples, ofrecen las mejores posibilidades para localizar el momento en su seno.

3. Siguiendo el orden de los números atómicos, es el Cr el primer elemento de la familia del Fe que ha sido estudiado seriamente, tanto en forma de Cr⁺⁺⁺ como de Cr⁺⁺. Es bien conocida la tendencia del primero a formar complejos con ciertas moléculas orgánicas, con el agua y con los aniones; pero así de las medidas realizadas en este Laboratorio (6), como de una discusión atenta de las hechas por E. Rosenbohm (7) en complejos preparados en el Laboratorio de Werner, se deduce que la influencia de los grupos atómicos unidos al Cr⁺⁺⁺ en virtud de su número de coordinación es casi siempre pequeña, aunque sí sensible, principalmente cuando del complejo forman parte uno o más OH⁻. Si se eliminan estas influencias, el momento magnético del Cr⁺⁺⁺, tanto en las sales disueltas como en las sólidas, es de 19,0 magnetones de Weiss.

Para el Cr⁺⁺ en disolución, extremando todas las precauciones para evitar la oxidación, Cabrera y Piña (8) han demostrado que el valor de su momento es 24,0 magnetones. Este catión oxidado, haciendo barbotear el O₂ por la disolución, produce el catión complejo (Cr-O-Cr)⁺⁺⁺ en el cual el momento de cada Cr no puede afirmarse que sea entero, pues las disoluciones dan un número fraccionario inferior a 19,0. No podemos afirmar que este número fraccionario corresponda a dicho catión, porque es seguro que las disoluciones contienen siempre Cr⁺⁺⁺ en libertad; pero en todo caso es inferior a dicho entero.

4. Al Cr sigue el Mn, cuyo único ión susceptible de fácil estudio es el Mn⁺⁺, pues el Mn⁺⁺⁺ no tiene estabilidad suficiente. Hemos estudiado

(6) B. Cabrera y Marquina. *An. Fís. Quím.* **15**, 199; *Trab. Lab. Inv. físi.* Madrid, núm. **33** (1917).

J. Baltá: *An. Fís. Quím.* **16**, 467; *Trab. Lab. Inv. físi.* Madrid, núm. **44** (1918).

(7) *ZS. f. phys. Chem.* **93**, 693. En este trabajo se ha cuidado escrupulosamente la purificación de los cuerpos, pero el método de medida usado es poco sensible, y los cálculos se han realizado empleando como constante del agua un número inadmisible. También se ha prescindido de la corrección por diamagnetismo de los átomos unidos al elemento paramagnético. Todas las alusiones que se hacen a los resultados de este trabajo se refieren a los números obtenidos recalculando las constantes para efectuar las correcciones correspondientes.

(8) B. Cabrera y S. Piña: *An. Fís. Quím.* **17**, 149; *Trab. Lab. Inv. físi.* Madrid, núm. **55** (1919).

con la colaboración de Moles y Marquina (9) las disoluciones del cloruro, nitrato y sulfato, obteniendo en todos los casos un momento fraccionario, que en el Cl_2Mn llega a 29,43 y en el SO_4Mn y el $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$ es 29,33. En estado sólido, K. Onnes y Oosterhuis (10) obtuvieron para los cristales bien definidos SO_4Mn , $4\text{H}_2\text{O}$ 29,2 y de las medidas de G. Foex (11) sobre un solo cristal se deduce para el coeficiente medio, que obedece a la ley de Curie, 29,06. En el sulfato anhídrico susceptible de ser preparado con toda precisión, Honda y Soné (12) obtienen valores para χ , de los cuales se deduce para el momento del catión 29,0 (13) y las medidas más precisas de P. Theodórides (14) dan 29,04. Al contrario, el Cl_2Mn anhídrico conduce a valores discordantes a Honda, e Ishiwara (27,3) (15) y P. Theodórides (14) (28,45), pero es necesario señalar que la preparación del cloruro no es tan sencilla como la del sulfato. De experimentos realizados para deshidratar el cloruro en condiciones comparables a las de Theodórides, hemos deducido que es muy probable que sus muestras de cloruro estuviesen parcialmente descompuestas. Por consecuencia, es seguro que el ión Mn^{++} posee un momento igual a 29,0 magnetones. Los números más elevados obtenidos de las disoluciones deben proceder de la formación de cationes complejos, como sugiere el valor más elevado del cloruro y el hecho de que G. Foex señala una variación irregular con el tiempo en estas disoluciones.

5. Despues del Mn viene el Fe, que ha podido ser estudiado en las dos formas Fe^{++} y Fe^{++} . El primer catión fué sometido por B. Cabrera y E. Moles (16) a un análisis cuidadoso, del cual se deduce que evitando la hidrolisis, cuya acción deprimente sobre el paramagnetismo fué ya señalada por Wiedemann, el momento magnético tiene el valor 29,0 sea cual fuere la sal disuelta y su concentración. Este resultado ha sido confirmado por medidas en las sales sólidas: para el $[(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 24\text{H}_2\text{O}]$ (29,15), por K. Onnes y Oosterhuis (17); y en esta misma sal anhidra.

(9) *An. Fis. Quím.* **13**, 256; *Trab. Lab. Inv. fis. Madrid*, núm. **14** (1915).
(10) *Comm. Lab. Leiden*; **132** e (1913). *Proc. Amsterdam*, **15**, 322.
(11) *Ann. de Phys.* **16**, 174 (1921).
(12) *The Sc. Rep. Tôhoku* **3**, 139 (1914).
(13) B. Cabrera: *An. Fis. Quím.* **16**, 436; *Trab. Lab. Inv. fis. Madrid*, número **43** (1918).
(14) *J. de Phys.* **6**, 1 (1922); *Arch. Gén. 5^{ème} pér.* **3**, 5 y 137 (1921).
(15) *The Sc. Rep. Tôhoku*, **3**, 303 (1914); **4**, 215 (1915), y también (13).
(16) *An. Fis. Quím.*, **13**, 256; *Trab. Lab. Inv. fis. Madrid*, núm. **11** (1915); *J. Chim. phys.*, **16**, 11 (1918).
(17) *Comm. Lab. Leiden*, núm. **139** e (1914); *Proc. Amsterdam*, **16**, 917.

el (28,9), $[\text{Cl}_3\text{Fe}, 2(\text{ClNH}_4), \text{H}_2\text{O}]$ (29,0), el $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ (28,9) y el Cl_3Fe (28,7) por Honda e Ishiwara (15), y en el $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ (28,97 y 28,93), por P. Theodórides (14).

El catión Fe^{++} ha ofrecido mayores dificultades. P. Weiss y mademoiselle Frankamp (18) lograron con el sulfato disuelto un momento atómico igual a 26,51, independiente de la concentración, cuando se agrega SO_4H_2 ; pero con la sal pura dicho coeficiente se muestra muy variable, resultado al cual llegaron también Cabrera y Moles (9). En el Cl_2Fe G. Foex (11) ha deducido de la variación de γ con la temperatura en tres disoluciones, números próximos a 26,5 y 26,0, indicando que las medidas no son muy precisas, y en el sulfato amoniacal puro, o agregando cuerpos extraños, encuentra diferentes momentos muy próximos a los números 26,0; 26,5; 27,0; 27,5; 28,5; 29,0. Sería bien difícil deducir de estos números uno para valor del momento del Fe^{++} , si las medidas en las sales sólidas no dieran resultados más sencillos. En efecto: para el sulfato y el cloruro hidratado y anhidros de las medidas de Honda e Ishiwara (15) hemos deducido (13) que $n = 26,0$, en los límites de los errores experimentales; valor que confirma G. Foex (9) en el $[\text{SO}_4\text{Fe}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ entre 200° y 300°, pues sus medidas conducen a $n = 25,97$. Por ello creemos debe adoptarse para el catión Fe^{++} el momento 26,0 magnetones, no olvidando la inestabilidad que caracteriza a este catión desde el punto de vista que nos interesa.

6. El cobalto forma también los dos cationes Co^{+++} y Co^{++} , pero el primero sólo es estable en los complejos que ha descubierto y estudiado principalmente Werner. Sus mismos preparados han sido estudiados magnéticamente por Rosebohm (7), y aunque su trabajo deja amplio margen a la crítica, sus valores recalculados es indudable que pueden dar una indicación sobre el comportamiento magnético de esta clase de cuerpos. Todos ellos son diamagnéticos, y si se calcula el momento del Co^{+++} mediante la ley de aditividad, que el propio Rosebohm comprueba, se encuentran los siguientes números de magnetones:

| | |
|-------------------------|------|
| Cobaltihexamminas..... | 1,74 |
| Cobaltipentamminas..... | 1,82 |
| Cobaltitetramminas..... | 2,00 |
| Cobaltitriamminas..... | 2,31 |
| Cobaltitetrácidos..... | 1,42 |
| Cobalthexácidos..... | 1,10 |

Evidentemente se trata de un paramagnetismo residual, que además de-

pende de la constitución del complejo. Dentro de cada una de las clases anteriores las diferencias en el valor de n están dentro de los límites impuestos por el método utilizado, con independencia de la naturaleza de las moléculas, radicales o átomos unidos por valencias secundarias al Co^{++} , así como del otro ión que se une al complejo. En mi opinión, no debe concluirse de aquí que el Co^{++} siempre tenga un momento tan bajo, pues esta diferencia con el Co^{++} resultaría completamente contraria al comportamiento de los Cr^{++} y Cr^{++} , Fe^{++} y Fe^{++} a que nos hemos referido antes.

Los resultados obtenidos para el Co^{++} son muy interesantes. Cabrera, Jimeno y Marquina (19) hallaron para el cloruro, el sulfato y el nitrato variaciones complejas con la concentración, que permiten una extrapolación muy clara hacia dos valores límites correspondientes a dilución infinita: uno de 24,0 magnetones, utilizando las concentraciones muy pequeñas, y el otro de 25,0 por extrapolación de la curva definida por las restantes. Trümpler (20) ha confirmado esta ley de variación de χ , pero además descubrió que en ciertas condiciones la susceptibilidad es independiente de la concentración, con un valor del cual se deduce para el momento atómico 24,55 magnetones, resultado este último confirmado recientemente por L. Brant (21) en el Cl_2Co .

Trümpler sugiere que el origen de estas diferencias debe buscarse en la forma de preparación de las soluciones, opinión que creemos justa. Sin duda se producen reacciones en el seno del líquido, influidas de manera bien apreciable por la temperatura y el tiempo, de modo que las soluciones medidas se hallan frecuentemente en vías de transformación química, o en equilibrio con proporciones diferentes de los constituyentes. En todo caso, esto indica que el catión Co^{++} es capaz de modificaciones sensibles de su estructura, que hacen pensar en el caso del Co^{++} , a que nos hemos referido antes, y confirman nuestra opinión relativa a la poca estabilidad que caracteriza al átomo de cobalto, más en su forma Co^{++} que en la Co^{++} .

Para determinar el verdadero momento del catión Co^{++} podemos utilizar las sales sólidas estudiadas desde este punto de vista por Honda e Ishiwara (15) y por P. Theodórides (14). De las primeras, nosotros (13) dedujimos que en el sulfato $n = 24,0$ y en el cloruro $n = 25,0$; pero el segundo halla para ambas sales $n = 25,0$, número que debe considerarse

(19) *An. Fis. Quím.* 14, 357 (1916); *Trab. Lab. Inv. fis.* Madrid, núm. 27.

(20) *Thèse*, Zurich (1917).

(21) *Phys. Rev.* 17, 678 (1921).

característico del Co^{++} , aunque con tendencia grande a disminuir por efecto de enlaces no electrolíticos con otros átomos.

7. El catión Ni^{++} ofrece una rigidez tan notable que todas (22) las medidas realizadas con garantías de precisión, lo mismo en sales disueltas que en estado sólido, conducen a 16,0 magnetones. Sólo Thodories (14), entre 150° y 500°, encuentra 16,92. En cuanto a los complejos medidos por Rosebohm (7) conducen también al mismo número, salvo los no saturados, para los cuales el momento es 13,0. En todo caso podemos atribuir con toda certidumbre el momento 16,0 al Ni^{++} .

8. El Cu en forma Cu^{++} ha sido estudiado por B. Cabrera y E. Moles (23), Mlle. Jacobsohn (24) y Cherbuliez (25) en solución. Los valores deducidos para el momento han sido en todos los casos fraccionarios; pero al mismo tiempo prueban estas medidas una influencia evidente de la concentración, en sentido tal, que autorizan a suponer un momento para el ión puro de 10,0 magnetones. No es ello extraño, porque son bien conocidas las complejidades que en estas disoluciones revelan los diferentes métodos físico-químicos, y a esto hay que agregar las medidas de Rosebohm (7) en complejos de este catión, para los cuales el momento se deprime hasta 9,1.

En estado sólido las únicas medidas realizadas hasta aquí se deben a Honda e Ishiwara (15), de las cuales hemos (13) recalculado el SO_4Cu y el Cl_2Cu . No son, ciertamente, de las más precisas de los físicos japoneses y conducen a los mismos números que las disoluciones (9,6). Es nuestra opinión que, aun con ciertas reservas, se puede caracterizar el Cu^{++} por $n = 10,0$.

En cuanto al Cu^+ es completamente seguro que su momento es nulo.

De la discusión precedente debemos destacar dos resultados fundamentales:

1.º La realidad del magnetón de Weiss como máximo común divisor de los momentos atómicos de los iones simples, y

2.º La independencia del momento magnético de los iones del grado de disociación de la sal.

La interpretación teórica de aquel magnetón y su relación con el de-

(22) B. Cabrera, E. Moles y J. Guzmán: *An. Fís. Quím.* **12**, 121 (1914); *Trab. Lab. Inv. físc.*, Madrid, núm. 1-II; *Arch. Gén.*, **35**, 425, Weiss y Mlle. Bruins, *Proc., Amsterdam*, **18**, 246 (1915); L. S. Brant, *Phys. Rev.* **17**, 678 (1921).

(23) *An. Fís. Quím.* **12**, 373; *Trab. Lab. Inv. físc.*, Madrid, núm. 5 (1914); *Arch. Gén.*, **40**, 284 (1915).

(24) Thèse, Zurich (1916).

(25) Thèse, Zurich (1917)

ducido de los postulados de Bohr no se vislumbra aún, pero los argumentos experimentales en favor de su existencia se acumulan por todas partes, lo mismo para el caso de los iones que para los metales ordinarios. Este problema queda al margen del presente trabajo, mientras la segunda ley es el verdadero fundamento de todo lo que sigue.

II

9. En el estado actual de nuestros conocimientos sobre la estructura de la materia, es evidente que el momento atómico debe ser producido por electrones que describen órbitas cerradas, circunstancia que condena todo modelo estático de organización atómica, como el de Lewis (25')-Langmuir (25''). Así, el primer problema que se ofrece al investigar el origen del paramagnetismo es determinar la región del átomo en que se encuentran aquéllos, fijando la atención en los modelos del mismo que se conforman con los postulados fundamentales de Bohr (26). En efecto, a consecuencia de la confirmación que dichos postulados han recibido en la teoría de las series espectrales y de los rayos X, la del fenómeno que nos ocupa ha quedado libre de una de las principales dificultades con que tropezaba en la electrodinámica clásica: me refiero a la radiación de energía por los electrones en movimiento curvilíneo, incompatible con la permanencia del momento magnético de los átomos. Estos postulados pueden formularse en los siguientes términos:

I. Los electrones pueden describir una serie discontinua de órbitas estacionarias, regidas por las leyes de la Mecánica clásica (26'), pero durante cuyo movimiento no se produce radiación ninguna. Esta última acompaña al tránsito de un electrón de una a otra de estas órbitas, y la diferencia de energía entre ambas se emite en ondas monocromáticas de frecuencia tal que

$$h\nu = W_i - W_f,$$

donde $h = 6,55 \times 10^{-27}$ es la constante de Planck.

II. El momento de impulsión en las órbitas estacionarias es un multi-

(25') *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 762 (1916).

(25'') *Idem id.*, 41, 868 (1919).

(26) *Phil. Mag.*, 26, 1, 476, 857 (1913).

(26') Sommerfeld [*An. der Phys.* 51, (1916)] ha generalizado el postulado admitiendo la aplicación del principio restringido de relatividad.

plo exacto de $\frac{h}{2\pi}$. Este postulado tiene también importancia desde el punto de vista magnético, pues de la noción de las corrientes de Ampère, juntamente con el campo creado por una carga en movimiento, se deduce que entre aquel momento y el magnético existe la relación $\frac{2mc}{e}$; de modo que este último viene expresado por

$$\vec{M} = \frac{e}{mc} \frac{h}{4\pi} = 93 \times 10^{-22},$$

que es justo cinco veces el magnetón de Weiss.

Los brillantes éxitos de la teoría de Bohr, sobre todo con los perfeccionamientos aportados por Sommerfeld, no dejan margen a la duda respecto a la validez de aquellos postulados; pero, además, desde el punto de vista que nos interesa, conviene señalar dos grupos de experimentos que vienen a ser una prueba de la realidad del magnetón de Bohr: el primero se debe a Einstein y de Haas (27), cuyos resultados han sido confirmados y perfeccionados por diversos físicos, del cual se deduce que el momento magnético es proporcional a un momento de impulsión atómico, resultando de este modo demostrado que las corrientes de Ampère son efectivamente partículas materiales en movimiento orbital. Sin embargo, debe señalarse que la relación numérica entre ambos momentos no es el número teórico $\frac{2mc}{e}$, que corresponde a un electrón único, sino su mitad, sin que hasta ahora se haya interpretado este hecho, aunque sí se ha señalado su posible relación con la llamada anomalía del efecto Zeeman.

El segundo grupo de experimentos se debe a O. Stern y W. Gerlach (28). Se funda en la cuantificación del ángulo que el momento magnético de la órbita de un electrón forma con un campo \vec{H} . Si esta órbita se caracteriza por un solo cuantos de acción, aquel ángulo debe ser 0° o 180° . Una corriente de átomos, con un *corazón* rígido de momento nulo y un electrón separado que gravite a su alrededor, a modo de satélite, lanzada en un campo \vec{H} , cuya intensidad cambie de un lugar a otro, se bifurca de acuerdo con las leyes del electromagnetismo clásico: un

(27) *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 17, 152 (1915).

(28) *Zeitsch. f. Phys.*, 9, 353 (1922); 10. La interpretación del momento magnético del átomo que damos arriba no coincide con la de O. Stern, pero la consideramos más de acuerdo con las propiedades que manifiesta.

| | O | Ia | IIa | IIIa | IVa | Va | VIIa | VIII | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb | O | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1.er P | 1. H | | | | | | | | | | | | | | | 2. He | | | |
| 2. ^o P | 2. He | 3. Li | 4. Be | 5. B | 6. C | | | | | | | | | | | 6. C | | | |
| 3. ^o P | 10. Ne | 11. Na | 12. Mg | 13. Al | 14. Si | | | | | | | | | | | 7. N | | | |
| 4. ^o P | 18. A | 19. K | 20. Ca | 21. Sc | 22. Ti | 23. V | 24. Cr | 25. Mn | 26. Fe | 27. Co | 28. Ni | 29. Cu | 30. Zn | 31. Ga | 32. Ge | 33. As | 34. Se | 35. Br | 36. Kr |
| 5. ^o P | 36. Kr | 37. Rb | 38. Sr | 39. Y | 40. Zr | 41. Nb | 42. Mo | 43. — | 44. Ru | 45. Rh | 46. Pd | 47. Ag | 48. Cd | 49. In | 50. Sn | 51. Sb | 52. Te | 53. I | 54. X |
| 6. ^o P | 54. X | 55. Cs | 56. Ba | 57. La | 58. Ce | 73. Ta | 74. W | 75. — | 76. Os | 77. Ir | 78. Pt | 79. Au | 80. Hg | 81. Tl | 82. Pb | 83. Bi | 84. Po | 85. — | 86. Nt |
| 7. ^o P | 86. Nt | 87. — | 88. Ra | 89. Ac | 90. Th | 91. Pa | 92. U | | | | | | | | | | | | |

59. Fr; 60. Nd; 71. ; 62. Sm; 63. Eu; 64. Gd; 65. Th; 66. Dy; 67. Ho; 68. Er; 69. Tm; 70. Yb; 71. Lu; 72.

brazo, constituido por los átomos cuyo eje magnético tiene el mismo sentido de \vec{H} , que son atraídos hacia las regiones en que el campo es más intenso; el otro, formado por átomos de eje opuesto a \vec{H} , que se mueven hacia donde éste es más débil. Si en condiciones convenientes se mide la divergencia de ambas corrientes, O. Stern ha demostrado que de ella puede deducirse el momento del átomo. *A priori*, las condiciones prescritas las llenan los elementos de la columna I de la clasificación periódica, pues en todos ellos las series espectrales son análogas a las del hidrógeno. Gerlach y Stern escogieron la plata, confirmando cualitativamente el fenómeno, y aun cuantitativamente han llegado ya a la conclusión de que el valor del momento coincide con el deducido arriba (*magnetón* de Bohr) con un error menor del 10 por 100.

Que el corazón del átomo, que es el ión positivo monovalente, ha de tener un momento magnético nulo, es notorio teniendo en cuenta que tanto el elemento al estado metálico como sus sales son diamagnéticos, pues en uno y otro caso el átomo de Ag se reduce a dicho corazón.

Este resultado experimental, así como el aplastante cúmulo de particularidades de las series espectrales interpretadas por la teoría de Bohr-Sommerfeld, prueban que el magnetón de Bohr es una realidad física inegable. La experiencia impone igualmente el magnetón de Weiss, de diferente valor numérico. He aquí un conflicto cuya resolución nos escapa hoy, pero a la cual tenemos seguridad de que se llegará siguiendo el camino trazado en esta Memoria.

10. Volviendo al modelo atómico que ha de servir de base para la interpretación de las propiedades magnéticas, debemos distinguir en él dos regiones bien definidas, que han sido impuestas de modo definitivo por los trabajos de Rutherford (29): *el núcleo atómico*, donde se encuentra localizada la casi totalidad de la masa material y toda la carga positiva del átomo, y la *región cortical*, donde gravitan tantos electrones como son necesarios para neutralizar el átomo. Según los resultados de Moseley (30), este número, que representaremos por Z , es precisamente igual al que expresa el lugar ocupado por el elemento en la serie ordenada por sus propiedades físico-químicas. De otro modo, Z debe reemplazar al peso atómico en la clasificación periódica de los elementos.

El núcleo atómico no es un todo homogéneo, ni un conglomerado inorgánico de protones (unidades de carga eléctrica positiva con una masa igual a la del átomo de hidrógeno) y electrones, sino que posee una orga-

(29) *Phil. Mag.* 21, 669 (1911).

(30) *Phil. Mag.* 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).

nización dinámica perfectamente definida, aunque hoy desconocida. En principio nada se opone a que tuviese un momento magnético diferente de cero, puesto que puede afirmarse que las cargas que lo integran se hallan en movimiento; pero de hecho no parece ser éste el caso, en atención a que las propiedades nucleares se caracterizan por su independencia absoluta de toda transformación físico-química que los elementos puedan sufrir; y es notorio que no es éste el carácter de las propiedades magnéticas conocidas, esencialmente variables con aquellas transformaciones.

El problema queda reducido a localizar el origen del momento en la región cortical. Para describir su organización debemos referirnos a la clasificación periódica, cuya forma más intuitiva en nuestro concepto es la reproducida en la página 357, debida a Werner, en sus líneas esenciales.

Según hemos dicho, cada átomo contiene un número de electrones igual a Z (*número atómico*) inscrito en el cuadro junto al símbolo del elemento. Estos electrones se van agregando progresivamente a medida que se avanza en el orden creciente de Z , y se distribuyen en varios grupos en número igual al de períodos de la clasificación que preceden al elemento que se considera. Estos grupos se caracterizan por la cantidad de energía cedida cuando un electrón viene a alojarse en cada uno de ellos desde el infinito, con velocidad inicial nula; o reciprocamente absorbida para separarle hasta una distancia infinita. Aplicando al átomo la teoría clásica de los sistemas kleperianos y suponiendo circulares todas las órbitas de los electrones, los referidos grupos deben formar estratos en el seno del átomo, de radio tanto menor cuanto más grande aquella cantidad de energía. Esto nos lleva a llamar *pisos* electrónicos a aquellos grupos.

La energía liberada o absorbida mientras se reintegra o separa un electrón de un piso determinado, viéndole de fuera del átomo o quedando en plena libertad, se pone en evidencia en los espectros de emisión y absorción de rayos X característicos de los diferentes elementos. El primero en forma de *límite* de una serie de estructura análoga a las luminosas, y el segundo como borde extremo perfectamente definido de una banda continua. Aquél sólo puede deducirse por el cálculo, mientras este último es directamente asequible a la observación. Así los pisos electrónicos se caracterizan por los distintos espectros de rayos X descubiertos por Barkla: el más profundo corresponde al K, el siguiente al L, el tercero al M y así sucesivamente. Esta misma notación se aplica a los pisos.

Por este camino se ha venido en conocimiento de que éstos contienen subgrupos de electrones, para los cuales el valor de la energía puesta en juego durante su adición o separación del átomo es diferente, puesto que la mayoría de los espectros de absorción contiene más de un borde. Sólo

el K es sencillo; en el L se reconocen tres, L_1 , L_2 , L_3 ; en el M parecen existir cinco, y así en los demás. Según esto, no es acertado caracterizar los pisos por los valores de la energía, como antes suponíamos; el verdadero índice de aquéllos es el *número total (n) de cuantos del electrón* en movimiento. Este número se distribuye de diversas maneras entre la impulsión azimutal y la radial, cambiando la forma de las órbitas, a cada una de las cuales corresponden valores ligeramente diferentes de la energía, según la mecánica relativista.

El número de cuantos asignados a cada uno de los pisos es: para K, $n = 1$; en L, $n = 2$; en M, $n = 3\dots$

Los elementos del primer período, H y He, contienen 1 y 2 electrones en K. Desde el Li hasta el Ne éstos se van agregando al piso L, que pasa desde tener un electrón a ocho. A partir del Na hasta el A se alojan en el M. En el K empieza a ocuparse el piso N; en el Rb, el O; en el Cs, el P, y en el elemento desconocido de número atómico 87, el Q.

Estos últimos cuatro metales alcalinos son el arranque de los períodos 4.^º, 5.^º, 6.^º y 7.^º de la clasificación periódica, y en ellos el alojamiento de los nuevos electrones, que se añaden al pasar de un elemento al siguiente, no se hace con la sencillez que en los tres primeros. En éstos siempre el nuevo electrón se agrega al piso más superficial, que de este modo ve aumentada progresivamente su carga desde 1 a 8. En los precipitados las cosas ocurren de modo notoriamente más complicado, según he advertido.

Fijemos la atención en el 4.^º P, que más directamente va a interesar nos en lo sucesivo. Hasta llegar al Ti las cosas ocurren como en los períodos anteriores. Así el K, Ca y Sc son elementos metálicos de valencia 1, 2 y 3, por ser éste el número de electrones que figuran en la superficie del átomo (aquí el piso N). Al llegar al Ti, el alojamiento posible del electrón en el átomo no es único. Existe el Ti tetravalente, aunque no siempre actúa como Ti^{+4} (el TiO_2 tiene carácter anfotérico), en el cual los cuatro electrones agregados desde el A lo son a la superficie del átomo; pero también funciona como Ti^{+3} , y aun como Ti^{+2} , en cuyos casos uno o dos de aquellos electrones parecen haber penetrado más profundamente en el edificio atómico.

Sigue el V, en que la variabilidad de su valencia es mayor que en el Ti. Existe el V pentavalente, que siempre forma parte de aniones análogos a los correspondientes de los elementos de la columna Vb (N, P, As, Sb, Bi), en cuyo caso la superficie atómica contiene los cinco electrones que indica su posición en el período; pero también funciona como tetravalente guardando estrecha analogía con el Ti^{+4} y su mismo carácter anfotérico,

así como engendra los cationes V^{++} y V^{++} en cuyo orden crece el carácter positivo.

Este cambio progresivo de la función química con la valencia es ley también aplicable al Cr y al Mn. El primero forma los cationes Cr^{++} y Cr^{+++} , y engendra aniones cuando su valencia se eleva a seis (cromatos). En cuanto al Mn, forma los cationes Mn^{++} y Mn^{+++} ; existen compuestos en que es tetravalente (MnO_2), y como hexavalente y heptavalente forma los aniones $(MnO_4)^{''}$ y $(MnO_4)^{''''}$.

Al Mn y el Cr sigue la triada Fe, Co y Ni, que forman cationes bivalentes y trivalentes; los primeros de estabilidad creciente desde el Fe al Ni, y los segundos en orden inverso. En cambio, los casos de valencia más alta, con tendencia a la formación de aniones, son mucho menos frecuentes que en los elementos anteriores. El caso de los aniones complejos con el CN ofrece dificultades a las que me referiré más adelante.

De todas suertes, la tendencia de los electrones a penetrar más profundamente en la organización atómica va creciendo desde el Ti, y ya en estos elementos es de tal modo marcada, que el Ni^{+++} no es conocido.

Desde el Ni al Cu el nuevo electrón seguramente penetra también por bajo de la superficie, puesto que su valencia máxima corresponde al Cu^{+} , y aun se forma el Cu^+ que tiene un electrón superficial menos. Desde el Zn hasta el Kr los electrones vuelven a alojarse en la superficie del átomo.

Para el 5.^º P, y también para aquella parte del 6.^º P que está contenida en la parte principal del cuadro de la página 357, las cosas ocurren en forma perfectamente análoga que en el 4.^º P. Pero entre el Ce y el Ta se intercala toda una serie de elementos, llamados de las tierras escasas, cuya valencia se conserva casi constantemente igual a tres y positiva, indicio de que también aquí los electrones penetran en el seno del átomo, y aun a mayor profundidad que en los casos antes señalados, puesto que la constancia de la valencia revela que los electrones en cuestión no están bastante próximos a la superficie para ser arrastrados hasta ella por acciones externas.

11. En todos estos casos de valencia múltiple, el número de electrones que busca alojamiento por bajo de la superficie atómica es igual a la diferencia entre el número de orden del elemento contado a partir del A y la valencia. Conviene advertir que la superficie a que me refiero aquí es la del átomo completo. En efecto, los electrones que intervienen en los enlaces interatómicos se separan completamente del átomo-catión cuando se trata de las valencias electrolíticas, de modo que la superficie en el sentido arriba definido queda vacía. Sólo se produce este caso cuando el

número de electrones superficiales es pequeño: a lo más, cuatro. Cuando es grande, los referidos enlaces se producen por electrones compartidos; esto es, que simultáneamente pertenecen a la superficie de dos átomos vecinos que en cierto modo se compenetran. Entonces la superficie del átomo, no sólo conserva la totalidad de los electrones que le son propios, sino que a ellos se agregan los compartidos aportados por los átomos que con él se combinan. El número de los que entonces se alojan en la superficie del átomo parece ser siempre igual a ocho, los cuales forman, sin duda, una configuración de gran estabilidad; acaso idéntica a la que es propia de los gases nobles. Contra esta identidad puede, sin embargo, argüirse que las órbitas de los repetidos electrones deben ser simétricas respecto de los dos átomos a que pertenecen simultáneamente (en el caso de los compuestos), mientras para los gases nobles sólo es necesaria la simetría relativa al núcleo.

No puedo insistir más sobre este interesante asunto sin alejarme demasiado del objeto de este trabajo. Sólo agregaré, en vista de futuros razonamientos, que las moléculas que pueden formarse por este género de enlaces, que llamaré *valencias internas*, pueden ser de tres clases: o el número de electrones compartidos necesarios para el enlace de los átomos agota justamente todos los que se alojan en la superficie de aquéllos, o deja algunos en exceso, o no son suficientes. En el primer caso, se forman moléculas neutras, como el $O : C : O$, el $Mn : O$, el $O : Mn : O$, y en general todos los óxidos metálicos. En el segundo, las moléculas tienen el ca-

rácter de cationes, como el
$$\left[\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H : N : H \\ \vdots \\ H \end{array} \right]$$
 y el cromilo. En el tercer grupo,

que es el más numeroso, figuran todos los aniones compuestos: por ejemplo, los $(CrO_4)^{2-}$ $(MnO_4)^{2-}$ y $(MnO_4)^-$, en los cuales el átomo metálico comparte con los cuatro oxígenos seis electrones para los dos primeros, y siete para el último. Como la saturación del enlace exige dos más en los dos primeros aniones y uno en el último, han de tomarlos del ambiente dando lugar a su carga eléctrica negativa. No creo necesario insistir mucho sobre el hecho de que, para el caso de los elementos que nos interesan por el momento, el número de electrones que han de considerarse como superficiales es variable, sin duda como consecuencia de las condiciones energéticas en que el compuesto se forme.

12. Volviendo al análisis que hacia de la organización del átomo, cabe preguntarse dónde se alojan los electrones que he dicho penetran en el seno del mismo.

La hipótesis más sencilla consiste en suponer que los pisos N, O, P, ... tienen una estructura más compleja que los K, L, M, hallándose divididos en subpisos. Así, en el caso de los períodos 4.^o y 5.^o, podrían existir dos de éstos, que respectivamente notaremos por N₁, N₂, y O₁, O₂; mientras en el 6.^o sería menester un número mayor, en atención a la presencia de los elementos escasos. Tal hipótesis significa que los diversos pisos, una vez organizados en el período correspondiente, se conservan en toda la serie de los elementos que siguen. Tomando como ejemplo el Nt, la distribución de sus 86 electrones sería la siguiente:

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|----|----|----|
| Pisos..... | K | L | M | N | O | P |
| Electrones..... | 2 | 8 | 8 | 18 | 18 | 32 |

Sin embargo, no parece esta constitución, que en definitiva es la propuesta por Langmuir (25), en buen acuerdo con la interpretación de ciertos fenómenos físico químicos. Fundándose en el comportamiento químico de los elementos, Bury (31) encuentra preferible suponer que los electrones sumergidos en el átomo llegan hasta los pisos inferiores, de suerte que no siempre la organización definitiva de cualquiera de éstos, tal como aparece realizada en los elementos pesados (el Nt, por ejemplo), es la que se engendra durante la formación del período que le corresponde. Así, en vez de la distribución dada en el cuadro precedente para el Nt, Bury propone la siguiente:

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|----|----|----|---|
| Pisos..... | K | L | M | N | O | P |
| Electrones..... | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 8 |

Las distribuciones con 8 y 18 electrones en un piso las considera Bury más estables que las correspondientes a números próximos; y aun la primera como única posible cuando se trata de la superficie del átomo. Por ello en el A el piso M aparece completo con 8 electrones, y el que se agrega al pasar al potasio se aloja en el piso N. Pero en cuanto la carga de este último se eleva a tres, la capacidad de alojamiento de M aumenta, y progresivamente ve aumentada su carga hasta que en el Cu el número de electrones alcanza el valor 18, ya definitivo.

El piso N en el Kr tiene, como en los anteriores gases nobles, 8 electrones, pero desde el Nb hasta el Ag dicho número crece hasta 18 por el mismo proceso descrito para el M. Al mismo tiempo el O, que nació en el Rb, va enriqueciéndose hasta el X, para el cual su carga adquiere tam-

bién el valor 8. Desde aquí hasta el Ce los nuevos electrones se alojan en el piso P, que empieza, y desde este elemento al último de las tierras escasas, penetran hasta el N, cuya capacidad de alojamiento pasa de 18 a 32. A esta mayor profundidad corresponde la fijeza más grande del carácter químico de estos elementos. Después de completado el piso N, aun siguen penetrando los electrones por bajo de la superficie para saturar el O, y sólo cuando éste alcanza sus 18 electrones en el Au, sigue el crecimiento de P.

13. Según decía, el esquema de Bury, precedentemente bosquejado, se funda en el comportamiento químico de los elementos. El estudio de los espectros de rayos X, y de los principios formulados para interpretar sus particularidades y la de los luminosos, ha permitido a Dauvillier (32) y Bohr (3) formular sendas hipótesis sobre la estructura atómica, que guardan analogía estrecha con la precedente, aunque de un detalle más fino, principalmente la de Bohr, que interesa describir.

En ella se suponen los electrones moviéndose en órbitas que se caracterizan por su mayor o menor excentricidad, definida por la relación entre el número total de cuantos de acción que caracterizan al piso y el de cuantos azimutales. Así, para representar cada tipo de órbitas, se puede usar el símbolo de Bohr, n_k , donde n es el número total de cuantos y k el de los azimutales. El primero tiene los valores 1, 2, 3, ... para los pisos K, L, M, ...; y el segundo es igual a n cuando la órbita es circular y tiene valores menores en orden descendente a medida que crece la excentricidad.

En el H y el He los electrones describen las únicas órbitas posibles: 1_1 .

En el segundo período (Li-Na) el piso K contiene los mismos dos electrones de antes, en órbitas 1_1 . Los restantes se alojan en el piso L describiendo órbitas que pueden ya ser de dos clases: 2_1 y 2_2 . Las primeras son elípticas, de gran excentricidad, y penetran en su afelio a menor distancia del núcleo que las K; se organizan desde el Li al C, disponiéndose en definitiva con simetría tetraédrica alrededor del núcleo atómico. Las segundas son circulares, de menor radio que la distancia entre el núcleo y los electrones que describen las anteriores en las proximidades del perihelio. Se organizan entre el N y el Ne, adoptando en definitiva una disposición con igual simetría tetraédrica.

En el tercer período se repite el mismo proceso que en el segundo, en cuanto se refiere a los elementos contenidos en las columnas Ia-IVa, sin más que la naturaleza de las órbitas elípticas se define por 3_1 . En los ele-

(32) *Jour. Phys. Radium.*, 3, 154 y 221 (1922).

mentos finales, Vb-O, las cosas ocurren también como en el segundo periodo, con la diferencia de ser órbitas elípticas, aunque menos excéntricas que las anteriores, pues su cuantificación es 3_3 . Por esto, ni penetran tanto como las 3_1 , ni tampoco alcanzan su alejamiento del núcleo; pero desde luego en su afelio profundizan más que las circulares del piso L, 2_2 , de igual modo que las 3_1 se aproximan más que las 1_1 .

De un modo general, todos los elementos contenidos en las columnas Ia-IVa se caracterizan porque los electrones en su piso superficial describen órbitas de máxima excentricidad, que penetran profundamente en el átomo aproximándose en su afelio al núcleo más que todas las otras, pero también son las que más se alejan de él. Por esto los electrones correspondientes se separan más fácilmente actuando como electrones de valencia. Sus características cuantistas son las que se indican en el siguiente cuadro:

| PERÍODOS | 2.º P | 3.º P | 4.º P | 5.º P | 6.º P | 7.º P |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pisos..... | L | M | N | O | P | Q |
| C. de órb. en Ia — IVa | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| » en Vb — O. | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | ? |

En el otro extremo de la clasificación, en las columnas Vb-O, también existe una ley general a que obedecen los electrones adicionados a los elementos correspondientes. Son también órbitas elípticas pertenecientes al mismo piso que las primeras, pero menos excéntricas, de modo que ni se sumergen tanto en el átomo, ni escapan tan lejos del núcleo como ellas. Por eso no forman electrones de valencia, pero su simetría tiene tal tendencia a completarse, que los elementos correspondientes se apoderan con facilidad de nuevos electrones para completar el grupo, constituyendo los aniones respectivos.

He de advertir que cuando, en vez de formarse dichos aniones, los elementos tienden a unirse con otros átomos, como ocurre con los de las columnas Vb y Vlb, se emplean en estos enlaces los mismos electrones del piso superficial a que me acabo de referir, pero seguramente no describen las órbitas indicadas, sino que han de moverse en otras completamente externas al átomo. Lo pienso así en atención al comportamiento magnético de algunos óxidos a que luego me referiré.

Fijemos la atención en el proceso de integración de los electrones que se adicionan al átomo en las columnas Va-IVb, particularmente para el 4.º P. Bohr piensa, como Bury, que en estos elementos los electrones tie-

den a penetrar en el piso M , correspondiente al período anterior, formando un nuevo grupo de órbitas cuantificadas en la forma 3_3 (por tanto, circulares), y además elevando el número de electrones de cada grupo de M de 4 a 6; con lo cual dicho se está que desaparece la simetría tetraédrica en la disposición de estas órbitas, adoptando otra trigonal. Bohr no da detalles sobre el proceso mismo de organización del sistema electrónico. Unicamente considera que durante él la estabilidad de las diversas estructuras posibles es pequeña, circunstancia que se manifiesta en la compleja conducta química de estos elementos, en la formación de iones coloreados (Ladenburg) y en la disimetría revelada por el paramagnetismo.

En los elementos de las mismas columnas para los períodos 5.^o y 6.^o, se repite el proceso descrito, sólo que el piso que se reorganiza en el primer caso, pasando de los grupos $4_1, 4_2$, con 4 electrones, a los $4_1, 4_2, 4_3$, con 6, es el N, y en el segundo el O, que de los grupos $5_1, 5_2$, con los 4 electrones, pasa a los $5_1, 5_2, 5_3$, con 6. Dicho se está que a esta semejanza orgánica responde una analogía de propiedades que es bien conocida.

Por último, en el grupo de las tierras escasas se produce esta reorganización en pisos más profundos del átomo. Se trata, en efecto, del piso N, en un período en el cual la superficie atómica la forma el P; y la reorganización consiste en la formación del grupo 4_4 simultáneamente con la elevación del número de electrones en cada grupo del piso de 6 a 8, al propio tiempo que la simetría de la distribución de las órbitas se reduce desde la trigonal a la axial.

[(Agregado en abril de 1923.) En un trabajo reciente de Bohr y Coster (32') se confirman las ideas precedentes por el estudio de los términos de los diversos espectros de rayos X, que representan las energías propias de los varios grupos de órbitas existentes en cada átomo. Trazando las curvas que tienen por ordenadas las $\sqrt{\frac{v}{R}}$ (v , la frecuencia del término, y R , la constante de Rydberg) y por abscisas los números atómicos Z , se aprecia claramente una dislocación de dichas curvas en las regiones en que se produce la penetración de los electrones agregados por bajo de piso exterior. Esta dislocación es más sensible para los pisos más próximos a este último.]

14. Sea cual fuere la fuerza de los argumentos que abogan en favor de las estructuras atómicas descritas arriba; principalmente en cuanto a la localización de los electrones agregados al átomo entre el Ti y el Cu, así como en el caso de sus homólogos de los períodos 5.^o y 6.^o, y de las tie-

(32') *Z. S. f. Phys.*, 12, 342 (1923).

rras escasas, conviene, al mejor juicio de la conducta magnética de dichos elementos, colocarnos un poco al margen de las teorías, limitándonos a considerar los electrones que se adicionan al átomo como pertenecientes a una sola clase, la N para el 4.^o P, divididos en dos subgrupos: los N₂ que son los de valencia, indiscutiblemente pertenecientes al piso N, y los N₁ que penetran más profundamente, pero guardando una cierta posibilidad de ascender hasta la superficie. convirtiéndose en electrones N₂.

De la discusión de las propiedades magnéticas hecha más arriba, resulta claramente que el primero de estos grupos, el N₂, no participa en la producción del momento. En efecto: una de las leyes que dije resulta allí mejor establecida es la de *absoluta independencia del momento de los iones respecto del grado de disociación*.

Por otra parte, hay que desechar toda posible participación en este fenómeno de pisos organizados de un modo estable antes de llegar a los elementos ahora considerados. La regularidad de los espectros de rayos X mejor conocidos a lo largo de la serie de los elementos, es garantía de la estabilidad aludida, y por tanto, si alguna parte del momento procediera de ellos, se mantendría como propiedad común a todos los elementos, en vez de ser específica de ciertos grupos. Esto nos lleva a pensar que en la familia del hierro los electrones N₁ son responsables de su paramagnetismo.

Así circunscrito el problema, el cuadro adjunto da para los elementos del 4.^o P los valores de N₁ y del momento atómico en magnetones Weiss para todos los iones en que este último es conocido.

| I 6 N : | Cr... | Cr.. | Mn.. | Mn.. | Fe... | Fe.. | Co... | Co.. | Ni... | Ni.. | Cu.. | Cu.. |
|----------------------------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|
| Elec. N ₁ | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Núm. mag... | 19 | 24 | ? | 29 | 29 | 26 | ? | 25 | ? | 16 | 10 | 0 |

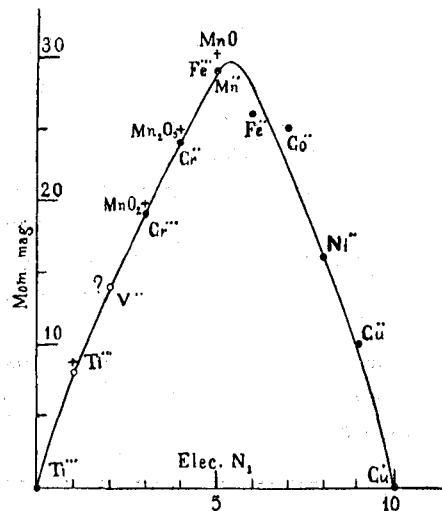
Este cuadro, y mejor aún la figura construida con el número de electrones N₁ como abscisas y el de magnetones para las ordenadas, prueba claramente que este último es función de aquél, con lo cual se confirma plenamente nuestro anterior aserto.

Fué Kossel (33) quien primeramente señaló este hecho, apoyándose en las medidas magnéticas menos precisas de Liebknecht y Wills (34) y

(33) *Ann. der Phys.*, 49, 260 (1916).

(34) *Ann. der Phys.*, 1, 178 (1900).

en las de R. H. Weber (35). Utilizando las susceptibilidades atómicas obtenidas por estos físicos, reconoció que sus valores son idénticos para los iones Fe^{++} y Mn^{++} , y para los Mn^{++} y Cr^{++} . La primera identidad resulta completamente confirmada por los números más precisos del cuadro precedente, y en cuanto a la segunda es muy probable, aunque no podemos aceptar el valor de 25,0 magnetones que Weber encuentra como momento común de estos iones. Kossel deduce del hecho señalado que el magnetismo atómico está definido por los electrones que actualmente existen en el ión; pero ya hemos dicho las razones en que nos fundamos para suponer que los electrones profundos no tienen intervención.



15. En la figura, los puntos corresponden a los momentos contenidos en el cuadro. Sólo hemos agregado el del origen, que merece la misma confianza que los restantes, pues tanto el tetracloruro de titanio como los aniones $(CrO_4)^-$ y $(MnO_4)^-$, en los cuales todos los electrones N_1 de cada elemento paramagnético deben compartirse con los átomos de O, dan un momento nulo o, al menos, más pequeño que el correspondiente al Co^{++} en

los complejos. Es evidente la precisión con que la curva resulta definida: sólo los puntos relativos a los Fe^{++} y Co^{++} están claramente alejados de ella, pero se trata precisamente de los elementos sobre la variabilidad de cuyo número de magnetones insistí antes (§§ 5 y 6). De todos modos, podemos emplearla para prever los momentos que corresponderían a uno y dos electrones N_1 , felizmente situados en la rama mejor definida de la gráfica, y sobre los cuales carecemos de información. Las medidas necesarias pueden realizarse en el Ti^{++} y el V^{++} , para el primero, y el Ti^{++} y el V^{++} , para el segundo caso, todos cuyos iones forman compuestos sencillos con los halógenos. Hoy sólo puede citarse la determinación de la

(35) *Ann. der Phys.*, 36, 624 (1911).

susceptibilidad del Cl_3Ti , realizada por Wedekind y Hausknecht (36), de cuyos números se deduce $n=8,6$ para el $\text{Ti}^{\text{+++}}$, mientras la gráfica da 8 (36'). Por la poca precisión de estas medidas debemos considerar el resultado como una brillante promesa.

16. Generalmente los compuestos más estables de los elementos que funcionan con diferentes valencias son los óxidos, por otra parte de comportamiento magnético no tan claro como las sales. Ante todo conviene advertir que sólo podemos hoy llegar hasta el cálculo de los momentos atómicos cuando la variación de χ con T sigue la ley de Curie o las expresiones más generales que de ella se han derivado de modo más o menos empírico, en tanto que la mayoría de los óxidos siguen en su variación curvas imposibles de reducir a aquella ley. Seguramente esto depende de que la temperatura provoca en tales compuestos modificaciones de constitución química, que unas veces son reacciones con intervención del medio ambiente, y que, por tanto, pueden ser impedidas por métodos bien conocidos, pero en otras quizás consistan en transformaciones de estructura intramolecular, más difíciles de influir (citaremos como ejemplo la transformación del Fe_2O_3 de la forma no magnética a la magnética). En todo caso, los óxidos pocas veces han sido estudiados con las precauciones necesarias para evitar las sobreoxidaciones y reducciones, ejemplos los más sencillos del primer tipo de modificaciones químicas a que he aludido.

Pero es el caso que la determinación del momento que el átomo metálico posee en los óxidos tiene un interés fundamental para la teoría, pues en estos compuestos los enlaces químicos se realizan por electrones compartidos, que, según he dicho (§ 11), no abandonan completamente al átomo, como ocurre con los de valencia; y de otra, la proximidad de los átomos de oxígeno puede deformar el sistema de los electrones que no participan en los enlaces. Quizás sea éste el camino para desembrollar el problema de los complejos, a que me he referido en la primera parte de esta Memoria.

Desgraciadamente, sólo para los óxidos de manganeso se pueden señalar algunas series de medidas que permitan el cálculo del momento atómico. Las más extensas, aunque de no gran precisión desde el punto de vista magnético, se deben a Honda y Soné (12), y se refieren a la serie completa: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO . Para todos ellos existen porciones indudablemente rectilíneas en la curva $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ que se extienden a va-

(36) *Chem Ber.*, 46, 3763 (1913).

(36') Resultados no publicados de Weiss y Erculine parecen asignar al $\text{V}^{\text{+++}}$ 9 magnetones. [Agregada en abril de 1923.]

rios centenares de grados (*), con separaciones irregulares de los puntos, debidas a los errores experimentales. Dejando de lado por el momento el Mn_3O_4 , fijaremos la atención en los tres restantes, cuyas fórmulas desarollas, utilizando la notación de Lewis (26), serán: $O : Mn : O$, $O : Mn \cdot O \cdot Mn : O$ y $Mn : O$, de suerte que en el primero quedarán sólo 3 electrones libres en N_1 , en el segundo 4 y en el tercero 5. En la hipótesis de que los electrones compartidos no contribuyan al momento magnético del manganeso, la ley traducida por la curva precedente hace esperar que para cada uno de ellos se obtenga 19,0, 24,0 y 29,0 magnetones, mientras de los resultados experimentales se deduce 19,8, 25,0 y 30,2. No es probable que esta diferencia sistemática proceda de un defecto del método, pues a esta misma serie de medidas pertenecen las del SO_4Mn , que hemos citado anteriormente (§ 4). Quizá estemos en presencia de un efecto residual de los electrones compartidos, de la misma clase que el señalado para los cromatos y permanganatos.

Aun existe otro estudio del MnO de Theodórides (14), desde el punto de vista magnético seguramente más preciso, pero cuyos resultados cuantitativos difieren completamente de los anteriores. Theodórides obtiene dos segmentos rectilíneos bien definidos, con un punto de transformación a 316° . Por bajo de esta temperatura el momento atómico es de 27,43 magnetones y por encima de ella, y hasta 550° , 26,43. Este es un ejemplo bien típico de las dificultades que se encuentran en esta clase de estudios, y cuyo origen no dudamos sea de orden químico. En mi opinión, el óxido estudiado por el químico griego no era bien puro.

Volvamos al Mn_3O_4 de Honda y Soné. De este tipo de óxidos se han dado dos interpretaciones: o se consideran formados por la combinación de los dos óxidos (Mn_2O_3 , MnO), o como una saí, que en el presente caso

tiene la fórmula $\left[O : Mn \cdot O \right] \rightarrow Mn$. En todo caso, en su molécula existen dos Mn con 4 electrones libres en N_1 y otro con 5, de modo que la constante de Curie debe calcularse por la ley de aditividad. En la primera hipótesis se han de utilizar para el cálculo las constantes obtenidas en los dos óxidos, y así se llega a 3,65. En la segunda, para el manganeso con $N_1 = 4$, se debe adoptar el valor que corresponde al Mn_2O_3 , aunque es posible que la corrección por la proximidad de los átomos de oxígeno sea un poco superior que para dicho óxido. En cuanto al Mn^{++} debe contribuir

(*) Estos lím. son: MnO_2 (-100° a $+250^\circ$); Mn_2O_3 (-180° a $+700^\circ$); Mn_3O_4 ($+100^\circ$ a $+800^\circ$); MnO (0° a $+400^\circ$).

con la constante teórica de dicho catión, y así se obtiene $C = 3,53$. El resultado experimental es $C = 3,57$, sensiblemente igual al promedio de los anteriores, de donde se deduce la imposibilidad de distinguir entre ambas hipótesis con las medidas hoy disponibles. Sin embargo, conviene señalar que el método es perfectamente adecuado para resolver este problema.

De los restantes elementos de la familia del hierro sólo se encuentra en la literatura científica otro ejemplo de un óxido para el cual sea posible el cálculo del momento atómico. Tal es el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, estudiado por Honda e Ishiwara (15), de cuyos resultados se deduce $n = 18,9$, o sea 19,0, dentro de la aproximación de los mismos, número que corresponde al Cr con $N_1 = 3$.

Es aquí el momento de insistir sobre el caso de los aniones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Ni}(\text{CN})_6^{4-}$, todos los cuales son perfectamente diamagnéticos, a pesar de que aceptando la fórmula desarrollada que de ordinario se les atribuye, los átomos paramagnéticos resultan con igual número de electrones N_1 libres y, por consiguiente, debieran poseer el mismo momento que los respectivos cationes metálicos. En nuestra opinión, esto significa que las indicadas fórmulas de constitución son erróneas.

Mencionemos aún una serie de medidas de Wedekind (37) y sus colaboradores sobre los óxidos y sulfuros de Ti y V, de escaso valor cuantitativo, pero cuya ley de variación para la susceptibilidad con el número de electrones N_1 está en buen acuerdo cualitativo con la gráfica que discutimos.

La interpretación del número de magnetones en los elementos al estado metálico ofrece dificultades mayores que para los óxidos. Hoy por hoy no es posible señalar cuántos electrones establecen los enlaces interatómicos; pero sean cuales fueren, no puede pensarse que el momento dependa sólo del número de los que restan en el piso N_1 , pues los valores obtenidos con una gran precisión por Weiss y sus colaboradores difieren en muchos casos de los previstos por la curva de página 368. Aun en ciertos casos (Ni en el cero absoluto) el número de magnetones resulta inferior al correspondiente a un solo electrón libre en N_1 . Pudiera pensarse en la posibilidad de que los diferentes átomos del metal no funcionen del mismo modo; pero en la naturaleza de las respectivas redes cristalinas, nada sugiere una diferencia de esta clase, sin contar con que el factor que puede presumirse para tomar en cuenta esta circunstancia

(37) Wedekind y Hausknecht: *Chem. Ber.*, **46**, 3763 (1913). Wedekind y Horst: *Chem. Ber.*, **45**, 262 (1912).

es $\sqrt{2}$ o $\sqrt{3}$, cualquiera de los cuales destruye la ley de los números enteros.

En definitiva, se trata de un problema que rebasa la potencia de las teorías actuales, y acaso la solución no se encuentre hasta que se haya interpretado el magnetón de Weiss, cuyo origen parece independiente de la ley de variación que refleja la curva repetidamente aludida.

17. Hemos dicho ya que nuestros conocimientos relativos a las otras dos familias de la columna VIII son insuficientes; pero nada se opone a suponer un paralelismo completo con la del hierro, sin duda con menor valor de los momentos atómicos. En las tierras escasas, de las cuales sabemos más, ya es posible afirmar que cualitativamente la marcha del momento atómico en cada uno de los grupos que hemos dicho pueden distinguirse desde el punto de vista magnético, es la misma reflejada por la figura de la página 368.

Así también en esta familia los electrones progresivamente agregados deben formar sistemas internos que para los correspondientes a la columna VIII pueden designarse por O_1 y P_1 . En el caso de las tierras, también la constante magnética sugiere el que estos sistemas nuevos están más profundos, pues los óxidos no manifiestan diferencia apreciable con las sales.

III

18. Hemos ya advertido que el modelo de átomo que nos ha servido para la construcción del cuadro y la figura de la página 368 no tiene otro valor que suministrar un lenguaje sencillo y adecuado para la descripción de los hechos. Sin embargo, esta sencillez responde a circunstancias precisas que se imponen a cualquier modelo que se formule.

Así, el período único de la curva de los momentos revela una cierta continuidad en el proceso de agregación de los electrones y es indicio de que deben formar un sistema único la ley de variación de cuyo momento resultante, al crecer el número de electrones N_1 , puede ser consecuencia del aumento correspondiente en la intensidad de la corriente de Ampère, combinado con la disminución que ha de provocar la mayor simetría del conjunto. No parece esto muy de acuerdo con la modificación del piso M entre el Ti y Cu, supuesta por Bohr (3), y de la cual me he ocupado más arriba. Según estas ideas, que coinciden en lo esencial con las de Bury y Dauvillier, entre el Ti y el Cu se pasa de una a otra de las estructuras

resumidas en el siguiente cuadro, por agregación de los electrones que se indican en su última línea. Ahora bien, parece natural que los efectos

| | Número de electrones por grupo de órbitas | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | K | | L | | M | |
| | 1_1 | 2_1 | 2_2 | 3_1 | 3_2 | 3_3 |
| Grupos de órbitas..... | | | | | | |
| Antes del Ti..... | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0 |
| Después del Cu..... | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 |
| Electrones agregados..... | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 6 |

de la agregación en grupos diferentes se señalaran por discontinuidades que no se vislumbran en la curva de los momentos.

La solución de esta dificultad es capital para la teoría del átomo y no hay que esperarla hasta que sea conocido el espectro M de los elementos en cuestión. Los resultados recientes de Millican (38) y Kurth (39) han comprobado de modo brillante las ideas de Kossel (40) relativas a la continuidad de la relación de Moseley para los espectros de K y L, hasta el momento en que los electrones agregados al átomo corresponden al piso de que aquéllos proceden. Es, pues, de esperar que la discontinuidad para el espectro M se produzca en el Cu, si las ideas que vengo exponiendo son justas, y aunque ya Dauvillier (32) y Coster (41) han acumulado algunos argumentos que abonan este punto de vista, no son definitivos (41').

También es presumible que cuando el conocimiento de la estructura de los átomos de la familia del hierro sea más detallada, se vislumbrará la solución del problema capital de la teoría del magnetismo ya señalado, a saber: la relación entre el magnetón de Bohr, impuesto por el éxito creciente de sus ideas, y el de Weiss, que la experiencia establece con igual fuerza.

19. Otro hecho de importancia para toda la teoría de la estructura

(38) *Proc. Nat. Ac. of Sc.*, 7, 289 (1921).

(39) *Phys. Rev.* 18, 461 (1921).

(40) *Zs. f. Phys.*, 2, 470 (1920).

(41) *Phil Mag.*, 43, 1070; 44, 546 (1922).

(41') Los resultados de Bohr y Coster a que me he referido anteriormente (§ 13) parecen también indicar un cambio continuo en la estructura interna de estos átomos.

de la materia es que los valores obtenidos para los momentos de los átomos que forman parte de un sistema complejo, como en el catión $(Cr \cdot O \cdot Cr) \cdots$ y en los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , prueban que cada uno de ellos se orienta libremente, no obstante los enlaces que los une al sistema. En efecto: el cálculo por el cual se llega a dicha magnitud, supone que participan en la agitación térmica como moléculas libres. No existe problema cuando se trata de los iones sencillos, pues es ya sabido que dicha condición se cumple aún para los cristales; pero en el caso de aquellos complejos no parece que pueda existir solución conservando los átomos como sistemas perfectamente rígidos, ya que los electrones responsables del momento magnético corresponden a un piso inferior a la superficie del átomo, donde han de suponerse contenidos aquellos que establecen los enlaces químicos.

La dificultad podría resolverse suponiendo que estos últimos forman una armazón dentro de la cual el resto del átomo se orienta libremente, bien bajo la acción del campo externo o de influencias locales que aseguran la libre orientación por la agitación térmica. En tal hipótesis, la forma característica de cada molécula, que múltiples propiedades físico-químicas parecen exigir, estaría asegurada por la armadura que he dicho formarían los electrones de enlace, dentro de la cual los átomos conservan una libertad de orientación comparable a la característica de las articulaciones que los mecánicos llaman *en nuez*.

Si se adopta el modelo atómico de Bohr, que con bastante detalle he descrito más arriba (§ 13), es menester suponer que las órbitas de máxima excentricidad correspondientes a los electrones de valencia, no sólo desaparecen en los cationes, sino en todos los casos en que el átomo forme parte de una molécula. De otro modo, las órbitas que describen los electrones compartidos deben conservarse totalmente exteriores a los átomos respectivos. En cambio, el entrecruzamiento de las correspondientes a los pisos inferiores asegura la rigidez del sistema, indispensable para que pueda hablarse de su orientación.

Es interesante recordar que A. H. Compton y O. Rognley (42) han llegado hasta negar la posibilidad de una orientación del átomo completo, o de partes importantes de él, apoyándose en experimentos realizados para descubrir un cambio producido por la inversión del campo magnético en la distribución de la energía en el espectro de rayos X obtenido por reflexión en un cristal, deduciendo del fracaso de estos intentos que aquel campo actúa individualmente sobre los electrones, bien porque se les

(42) *Phys. Rev.*, **16**, 464 (1920).

imagine con la constitución un tanto compleja de Parson, bien porque se muevan en regiones pequeñas del átomo. Claro es que en tal supuesto no tendría justificación el cálculo por el cual se llega a determinar el momento de cada átomo y carecerían de explicación las regularidades a que así se llega. Pero es necesario advertir que los resultados de Compton pierden su significación en la hipótesis de la libertad de movimientos de la región central del átomo arriba formulada en cuanto se admita, como es lógico, que la disimetría necesaria para producir el momento magnético es pequeña.

Madrid. *Laboratorio de Investigaciones físicas*