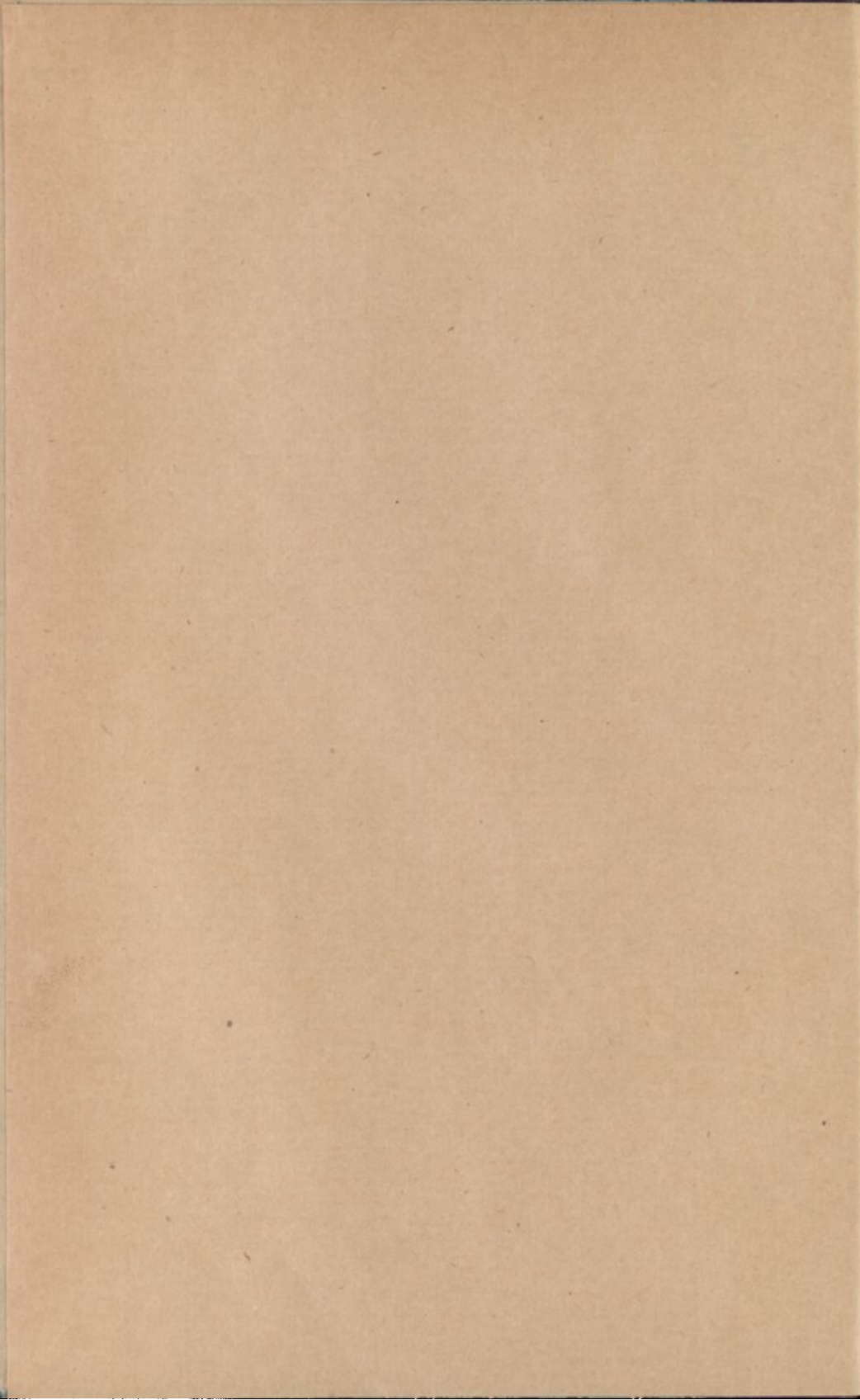
The image shows the front cover of a book. The spine is on the left, bound in a dark, possibly black or dark purple, material. The main cover area is covered in marbled paper with a pattern of irregular, rounded shapes in various shades of blue and green, set against a lighter, cream-colored background. The marbling has a dense, organic texture. In the bottom-left corner, there is a small, rectangular white label with black text.

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 20
N.º 16

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 20
N.º 16

5
15
4

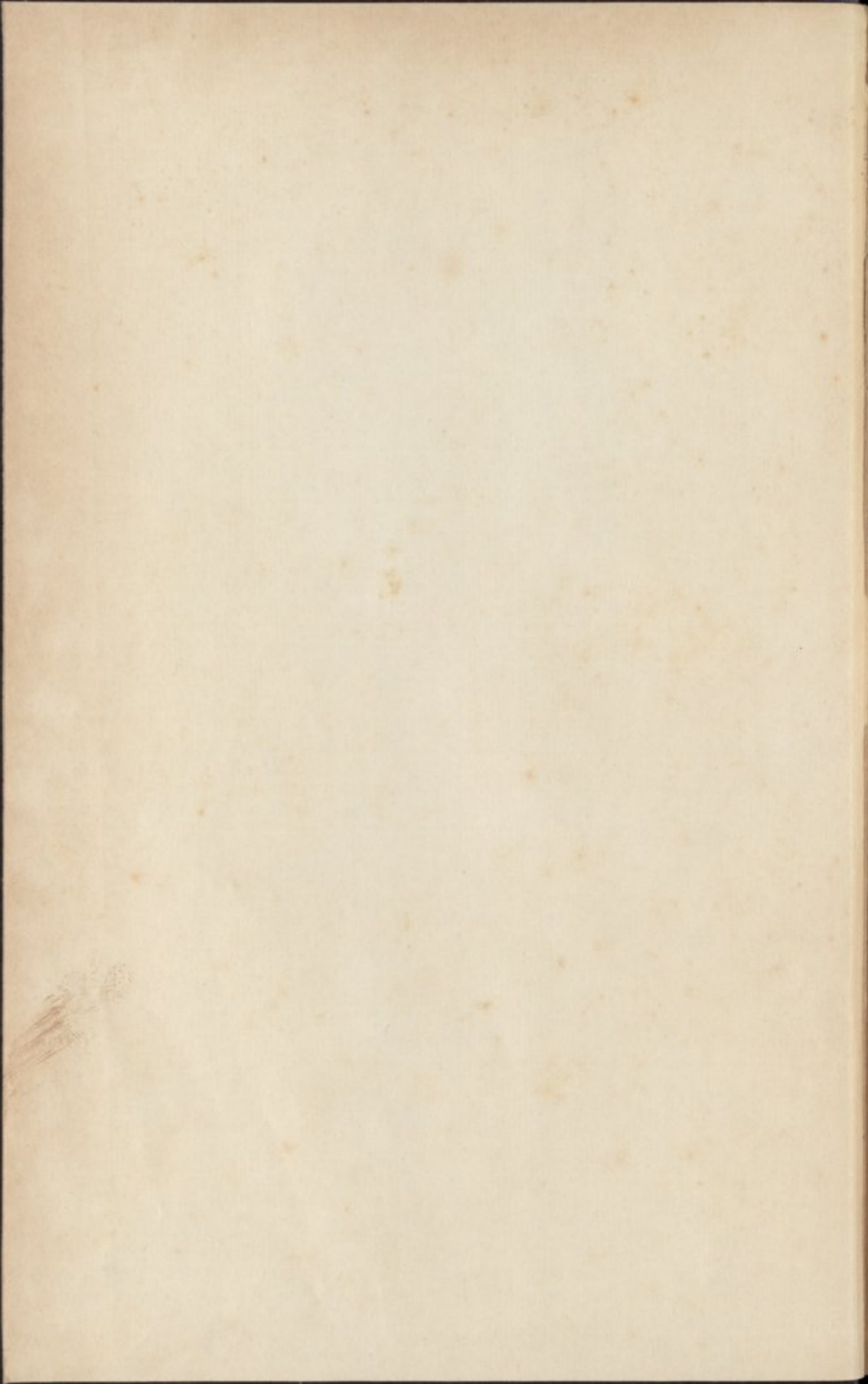
5
15
4



Classificação de Cristais



Editora Condição S.p.A. - São Paulo
Luzerna - 1927



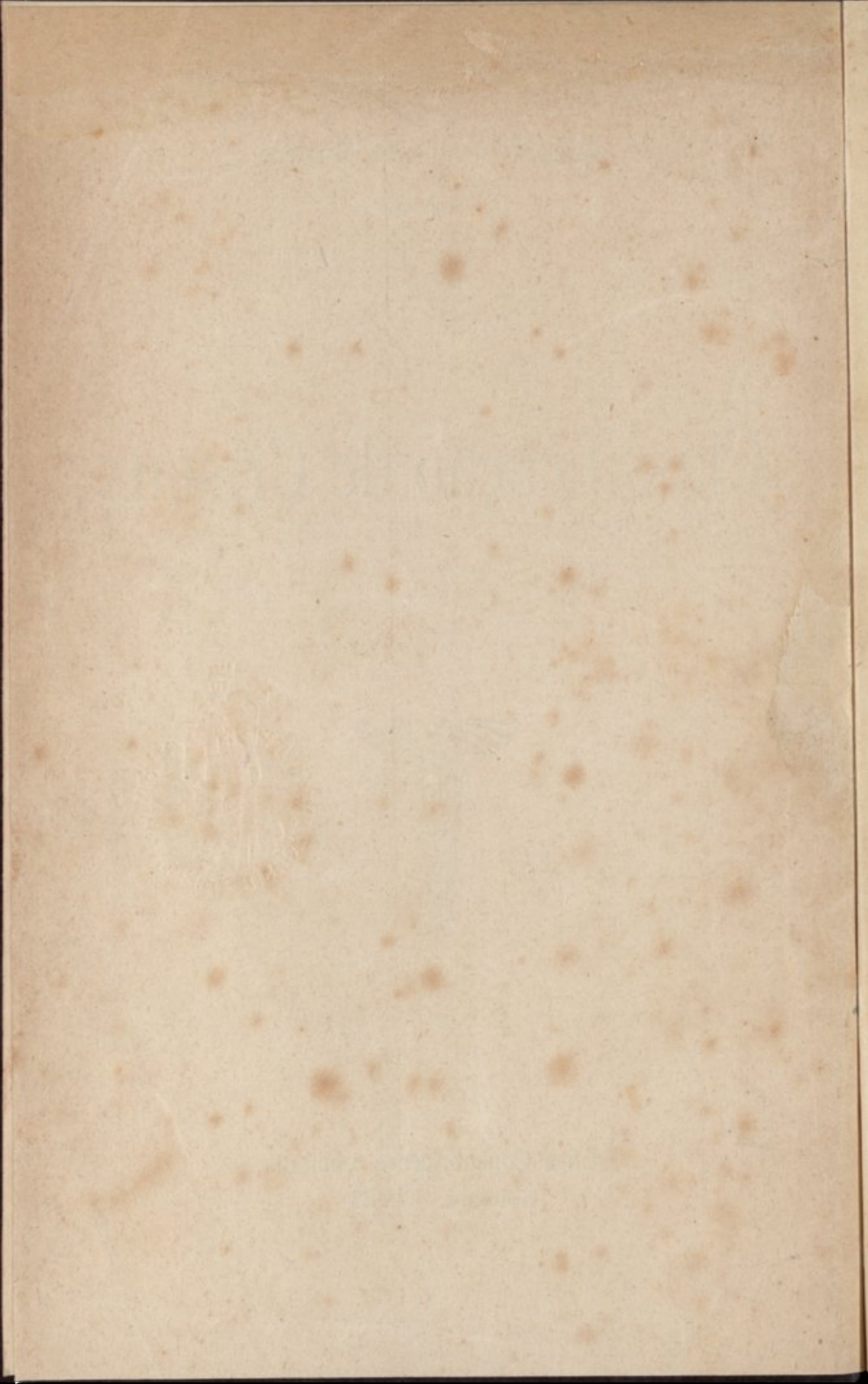
José Custódio de Morais

Classificação de Cristais



Gráfica Conimbricense, Limitada
Coimbra — 1923

5-
15-
4



CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS

CLASSICISMO DE CRISTIAN

JOSÉ CUSTÓDIO DE MORAIS

azul claro

CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS

PARA UM DOUTORAMENTO NA
FACULDADE DE SCIÊNCIAS DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA.



COIMBRA

GRÁFICA CONIMBRICENSE, LIMITADA

—
1923

JOSÉ GUARDADO DE MORAIS

CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS

PARA O DIPLOMADO EM
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA



COIMBRA
ORGANIZADO POR

1913

PREFÁCIO

Já desde STENO (1669), mas principalmente depois de HAÛY (1784 e 1801) as propriedades dos cristais denunciavam pela sua forma externa uma regularidade na sua estructura interna.

A necessidade do espirito humano de fundar os factos de observação diária no menor número possível de principios levou à fundação da teoria das rêdes de particulas, para a explicação das propriedades dos cristais.

Nesta base teórica, com a sua expressão matemática chamada lei da racionalidade, se fez o estudo e a classificação dos cristais, numa palavra, se fundou a cristalografia. Permitiu ela não só o resumir os factos observados mas ainda prevêr outros que a experiência foi confirmando.

Não havendo meio de penetrar intimamente na constituição da matéria cristalina, até ao fim do século XIX, exgotaram-se debaixo do ponto de vista geométrico todas as hipóteses possíveis sobre essa constituição.

A luz ordinária, mesmo com os seus comprimentos de onda ainda muito longe do poder dos microscópios

PRÉFACIO

constitue um meio muito grosseiro para a análise da estrutura dos cristais.

Foi RÖNTGEN que entregou à ciência um precioso instrumento que em poucos anos permitiu desvendar um mistério que os sábios há muito procuravam resolver indirectamente. Esse instrumento são os raios X cujo comprimento de onda é mil vezes menor que o da luz ordinária e da mesma ordem de grandeza da distância que nos cristais separa as particulas materiais.

Claro é que, mesmo por êste processo nós não *vemos*, no sentido vulgar desta palavra, essas rêdes cristalinas. Os factos que se passam não nos revelariam tal estrutura se não houvesse para ela já uma forte presunção. Esta presunção tornou-se uma hipótese explicativa dos fenómenos que se passam com os raios X, e como ela os explica completamente admite-se hoje como verdadeira.

Verdade transitória talvez, como todas o teem sido.

Não deixa por isso de ser vantajosa pelos progressos que introduz não só em cristalografia, como também nas

sciências fisico-químicas, explicando factos conhecidos e portanto abreviando o trabalho do espírito humano que assim resume numa ideia simples uma multiplicidade de factos, embora não todos, tornando portanto possível o progresso científico.

A multiplicidade de factos é tal que não poderíamos progredir se fôssemos obrigados a percorrer passo a passo toda a lenta marcha que a humanidade tem vindo a prosseguir.

Outra não menor vantagem desta hipótese está em abrir à investigação científica um novo campo de estudo, — satisfazendo assim a necessidade constante que temos de ir mais além, — a ponto de hoje a aplicação dos raios X à estrutura cristalina constituir a maior parte da bibliografia cristalográfica.

A classificação dos cristais como seres naturais não pode ser feita unicamente pela geometria da sua forma externa, mas deve penetrar intimamente na estrutura da matéria cristalina, o que levou a atribuir a este assunto uma considerável importância.

Chegamos à conclusão que, embora possamos dizer qual a disposição dos átomos na formação do cristal, considerados como pontos, o problema não está ainda completamente resolvido. Não basta considerá-los como reduzidos a simples pontos, é necessário ir mais longe, é necessário fazer o estudo da estrutura do átomo, penetrando assim no domínio onde a cristalografia se encontra com a física e a química.

Tal é a situação actual das hipóteses fundamentais em cristalografia, e cujo desenvolvimento mais minucioso vamos expor, no trabalho que se segue.

Coimbra, 1922.

CAP. I

Preliminares geométricos

Diz-se que uma figura sofreu um movimento: *de translação* quando todas as rectas que unem as posições iniciais e finais de cada ponto são paralelas, iguais e do mesmo sentido; *de rotação* à volta de um eixo quando as distâncias de qualquer dos seus pontos a essa recta fixa se mantem constantes de forma que cada ponto se move num plano perpendicular a esse eixo.

Imaginemos duas figs. $V V'$ tais que a cada ponto de uma qualquere corresponda um só ponto de outra e de forma que as distâncias de dois quaisquer pontos da mesma figura se mantenham constantes e sejam iguais às distâncias dos pontos correspondentes da outra figura. Estas figuras disem-se *congruentes* quando podem ser levadas a coincidir ponto por ponto; caso contrário disem-se *enanteomorfas* e estão uma para a outra como um objecto para a sua imagem num espelho plano.

Duas figs. congruentes podem ser levadas a coincidir por uma rotação e uma translação ou vice-versa.

Pela translação levamos um ponto O' de V' a coincidir com o seu correspondente O de V . Outro ponto A' de V' é levado a coincidir com A (de V) por uma rotação à volta de um eixo que passe em O e seja perpendicular ao plano $A'O A$. Tomando em seguida para eixo de rotação a recta OA (já coincidente com OA') leva-se qualquer outro ponto à coincidência e ficam portanto

coincidentes as figuras. Estas duas rotações sucessivas equivalem a uma rotação única como vamos ver pelo triângulo de EULER-RODRIGUES :

Duas rotações sucessivas ω , ω' em volta de 2 eixos concorrentes OA, OB (fig. 1) equivalem a uma rotação

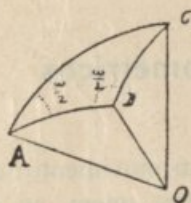


Fig. 1

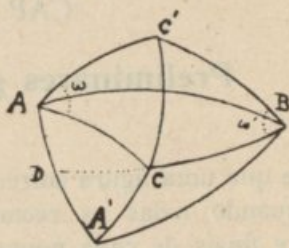


Fig. 2

única à volta de outro eixo OC que é a intersecção do plano BOC que faz com AOB o ângulo $\frac{\omega'}{2}$, com o plano AOC que faz com AOB o ângulo $\frac{\omega}{2}$.

A amplitude da rotação resultante é dupla do ângulo diedro em C, ou do seu suplemento.

Numa superfície esférica de centro O o ponto C (fig. 2) girando à volta de A vai para C', desde que seja $CAB = BAC' = \frac{\omega}{2}$ e $AC = AC'$. Girando C' à volta de B em sentido inverso, volta à posição primitiva C, sendo $C'BC = \omega'$; isto é, o ponto C não mudou de posição depois das duas rotações sucessivas.

Equivaleram pois as duas rotações a uma só à volta de OC.

O ponto A, fixo na 1.^a rotação vem, por efeito de ω' para a posição A' com $CBA' = \frac{\omega'}{2}$ e $CA' = CA$ o que equivale a uma rotação à volta de C de amplitude $ACA' = 2 \times ACD = 2 \times (180^\circ - ACB)$ ou, girando no outro sentido, de amplitude $2 \times ACB$.

Uma inversão equivale a uma rotação seguida de uma reflexão.

Baixando de um ponto B, (fig. 3), uma perpendicular sôbre um plano P e marcando nela a partir do pé da perpendicular $ID = IB$ chamamos ao ponto D a reflexão de B no plano P. Num ponto qualquer O de P tiremos uma perpendicular E; unindo D com O e marcando $DO = OA$ obtemos A inverso de D com o centro de inversão O. Vê-se que OE é perpendicular ao meio de AB, isto é, passa-se de B a A ou por uma rotação de 180°

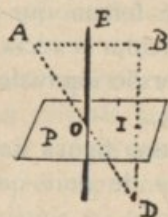


Fig. 3

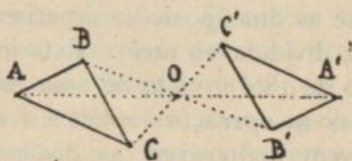


Fig. 4

à volta de E ou por uma reflexão em P seguida de uma inversão relativamente a O. Ou, esquematicamente :

Rotação = reflexão com inversão ou

Reflexão = rotação com inversão ou

Inversão = rotação com reflexão.

Propriedade que tem lugar não só para um ponto mas para qualquer figura.

Seja (fig. 4) o triângulo ABC existente no plano do desenho e O o centro de inversão. A figura inversa será $A'B'C'$. Imaginemos em cada vértice uma perpendicular a este plano e de comprimento determinado, voltado para a parte superior do desenho. A inversão leva a $A'B'C'$ esses comprimentos mas para baixo do plano do desenho. Uma rotação à volta dum eixo que passe em O e perpendicular ao plano do desenho leva os 2 triângulos à coincidência. Os comprimentos das perpendiculares em

A, B, C e A', B', C', ficam de um e outro lado do plano dos triângulos. Isto é, ficam 2 figuras ligadas por uma reflexão.

As figuras planas enanteomorfas podem ser levadas à coincidência, isto é, são congruentes. Basta para isso inverter o plano duma figura se elas são obtidas por reflexão e basta uma rotação se são obtidas por inversão.

Igualmente se vê que *a reflexão de uma figura refletida conduz à primeira figura.*

Na inversão relativamente a uma recta cada ponto é transferido a uma nova posição de forma que a recta que une as duas posições é perpendicular à recta dada e por ela dividida ao meio. Esta inversão equivale a uma rotação de 180° à volta de essa recta.

Todas as operações aplicáveis a uma figura dada, que conservem inalteráveis as distâncias de dois quaisquer dos seus pontos se podem reduzir a

Translações

Rotações

Reflexões

simples ou combinadas umas com as outras.

As duas primeiras conduzem a figuras congruentes, a última a figuras enanteomorfas.

CAP. II

Leis fundamentais da cristalografia

A) Lei da constância dos ângulos.

Em 1669 o fisico dinamarquês NICOLAU STENO publicou em Florência um tratado intitulado *De solido intra solidum naturaliter contento* onde pela primeira vez se notou que os cristais apresentam faces variáveis em tamanho mas que fazem entre si sempre o mesmo ângulo.

Esta lei experimental reduz o estudo da forma exterior dos cristais ao estudo de um grupo de planos que passam pelo mesmo ponto, planos estes paralelos a faces do cristal e transportados paralelamente para esse ponto. Cada plano de estes é caracterizado por uma direção que lhe é normal e reduzimos assim o estudo dos poliedros cristalinos ao estudo de um feixe de rectas concorrentes. Imaginando uma esfera com o centro no vértice do feixe cada recta determina na sua superfície um ponto que é o *polo* da face correspondente.

Uma vez que supomos as faces em qualquer posição paralela podemos pôr de parte, no estudo dos poliedros cristalinos, as translações, e as únicas operações a que este grupo de pontos situados na superfície da esfera fica sujeito são :

Rotações

Reflexões

Rotações e reflexões simultâneas

à volta de eixos e planos que passam no centro da esfera.

Um grupo de rotações equivale a uma rotação (EULER).

Duas reflexões seguidas equivale a uma rotação, e dum modo geral, um número par de reflexões equivale a uma rotação, um número impar equivale a uma rotação seguida duma reflexão.

Se, applicando a uma figura dada qualquere destas operações, ela continúa a coincidir consigo dizemos que a figura tem:

eixos de simetria quando a operação é uma rotação.

planos de simetria quando a operação é uma reflexão.

eixos de simetria composta quando a operação é uma combinação de rotação e reflexão.

centro de simetria quando a operação é uma inversão.

Claro é que estes elementos de simetria não são independentes uns dos outros; assim um centro equivale, como veremos adiante, a uma simetria composta especial.

B) Lei da racionalidade. Seu carácter hipotético.

Em 1784, HAÛY, professor da Universidade de Paris no seu *Essai d'une theorie sur la structure des cristaux* enunciou leis de simetria cristalina e descobriu a lei dos índices racionais:

Tomamos para eixos coordenados 3 linhas passando por um ponto e paralelas a 3 arestas concorrentes do cristal, não situadas no mesmo plano, às quais se dá o nome de *eixos cristalográficos*. Tomemos uma face qualquere que corte estas 3 arestas. Diz esta lei que qualquere outra face do cristal cortará nas mesmas arestas segmentos comensuráveis com os segmentos interceptados pela primeira face tomada, desde que se comparem os segmentos da mesma aresta ou eixo.

De aqui resulta que os índices das faces do cristal são expressos por números racionais — ou antes — por números fracionários de termos simples.

Esta lei experimental constitue a base da cristalografia.

Como pode a experiência, sempre sujeita a erros acidentais mesmo nas melhores condições de observação dizer-nos se uma grandeza é comensurável ou incomensurável com outra?

De modo nenhum, poisque se π é um número irracional podemos sempre determinar outro número racional τ tal que a diferença $\pi - \tau$ seja menor que o menor erro experimental e não há portanto meio de decidir se a grandeza procurada é expressa por um número racional ou irracional.

Esta lei enunciada unicamente com o nome de *lei da racionalidade* presta-se a estas dúvidas, nem é um facto muito importante que os índices sejam racionais ou irracionais; o que é importante é que eles sejam números inteiros e pequenos ou fracionários de termos pequenos. Êste facto é que verificável com a conveniente atenção a erros acidentais e a outras causas secundárias como impurezas da matéria cristalina, etc.

Uma vez que a grande maioria ou quási totalidade das faces estão nestas condições tomamos tal lei como verdadeira, introduzindo-se depois para casos excepcionais hipóteses particulares.

Podemos sempre por estas hipóteses mais ou menos inverificáveis salvar a lei até a altura de aparecer outra mais vantajosa.

Onde se funda então a racionalidade de tais números, que a experiência parece confirmar nas suas conseqüências como seja no número de classes de simetria possíveis em que a observação está de acôrdo com as conseqüências da lei?

O fundamento de tal lei está, desde Haüy, nas hipóteses sobre a *estructura cristalina*.

Segundo êste autôr um cristal é constituído por partículas paralelepédicas (moléculas integrantes) paralelamente orientadas e enchendo completamente o espaço; o aparecimento duma face resulta da subtração dum grupo

de partículas, de forma que há casos em que os vértices homólogos das partículas que ficam a descoberto constituem pontos da face plana.

As dimensões das arestas de estas partículas constituem uma medida comum para os índices das faces.

Esta hipótese foi o ponto de partida de outras que se lhe seguiram e explica já por si a comensurabilidade dos segmentos interceptados no mesmo eixo cristalográfico.

FRANKENHEIM em 1842 e BRAVAIS em 1848 abandonaram esta hipótese das partículas em contacto substituindo-a pela hipótese de pontos geométricos isolados dispostos regularmente em rêdes paralelepípidicas, imaginando em seguida esses pontos ocupados por moléculas cristalinas.

Para a construção destas rêdes imaginemos num plano um feixe de rectas paralelas equidistantes cortado por outro feixe de rectas também paralelas e equidistantes embora de equidistância diferente. Obtemos assim uma rêde plana.

Pelos pontos de intercepção tiremos linhas paralelas entre si e cortêmo-las por planos paralelos ao primeiro plano, e também equidistantes. Fica assim o espaço decomposto em paralelepípedos cujos vértices são ocupados pelas partículas cristalinas.

Chamando *grupo de planos* a um conjunto de planos paralelos e equidistantes, êste mesmo sistema de pontos pode ser obtido pela intersecção de 3 grupos (não paralelos) de planos. Podemos variar de muitas maneiras a distância e direcção destes planos e grupos, de forma que êles sempre produzam os mesmos pontos, isto é, o espaço fica sempre dividido em paralelepípedos cujos vértices são os ditos pontos; os vértices que acompanham um dado vértice O para formar um paralelepípedo não são os mesmos, variam conforme os grupos de planos. Por um ponto dado O passam agora muitos destes planos.

São estes planos as faces possíveis do cristal, e um conjunto de 3 planos não paralelos determina pela sua intersecção 3 arestas concorrentes, que são os eixos cristalográficos.

Esta hipótese de BRAVAIS estabelece, como a de HAÜY, uma explicação da racionalidade dos índices e também explica a existência de *faces planas*, supondo que os planos que limitam os cristais são, em todos os pontos, homólogos e portanto são planos que contêm rêdes planas, nas quais todos os pontos são homólogos.

Admitindo que as faces mais freqüentes dos cristais são aquelas em que há por unidade de superfície maior número de pontos, em que a acção de partícula a partícula é mais forte e portanto acção paralela aos planos de clivagem, explica-se não só a lei da racionalidade na sua forma geral mas ainda nos termos precisos dos índices inteiros e pequenos.

Assim: na rêde da fig. 5, plana, as faces mais freqüentes serão paralelas a OM e ON porque são estas as distâncias mínimas que separam as partículas.

Seguir-se hão faces paralelas a MN e depois faces paralelas a OS. Faces como NU serão já menos freqüentes e faces como NT ainda menos.

Tomando para unidades paramétricas OM e ON estas faces interceptam nos eixos OX, OY, segmentos respectivamente proporcionais:

Face OM	a	∞ 1
» ON	a	1 ∞
» NM	a	$\frac{1}{1}$
» OS	a	$\frac{1}{1}$
» NU	a	4 1
» NT	a	6 1

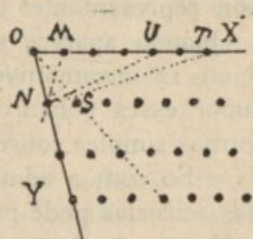


Fig. 5

ficam assim como mais frequentes as faces de menores índices ou paralelas aos eixos.

Estas hipóteses de HAÛY e BRAVAIS constituem a base teórica da lei da racionalidade, embora hoje estejam em pontos postas de parte, porque se verificou que esta disposição tam simples não basta para explicar todas as propriedades dos cristais. Adiante verêmos outras hipóteses da estrutura cristalina que nada adiantam sôbre a lei da racionalidade.

Fica assim explicada e não demonstrada a existência de esta lei.

O facto das 32 classes de simetria se deduzirem desta lei também não prova bastante a sua veracidade porque podia existir esta lei e não existir senão uma classe — a menos simétrica por exêmplo, ou só algumas das outras. A lei o que diz é que a haver simetria cristalina, não pode haver mais de 32 classes, e de facto só apareceram até hoje representantes de 30 classes. (TCHERMAK L. DER M.)

Quando aparece um prisma com o gráu de simetria 8 ou 12 incompatíveis com aquela lei, nós preferimos supor esses poliedros como sendo a sobreposição de 2 formas simples conservando sempre a lei verdadeira.

— Só com a admissão de algumas hipóteses o estudo das sciências pode prosseguir :

Mostra a observação que as faces dos cristais são geralmente planas, que os seus ângulos se mantem constantes à mesma temperatura e, sem levar a um demasiado rigor a verificação de estas leis a sciência assenta sôbre elas os seus edificios.

Se KEPLER tivesse à sua disposição o material de observações astronómicas que hoje há não podia concluir que as órbitas dos planetas são elipses e talvez não tirasse conclusão alguma. O valôr das leis limita-se sempre aos meios de observação ou experimentação de que dispomos, poisque nem estes meios permitem a demonstração, no sentido matemático, da veracidade da lei,

A introdução do rigor matemático em qualquer ciência e a correlativa expressão corrente de que *tal facto está matematicamente demonstrado* não tem o sentido nem o valôr que correntemente se lhe attribue. Tudo depende das hipóteses estabelecidas às quais depois devemos aplicar a matemática; é preciso não querer tirar das conclusões mais que as hipóteses nos permitem.

Conseqüências da lei da racionalidade

A) Se uma face é racional (tem índices racionais) referida a um determinado sistêma de eixos cristalográficos, podemos referi-la a qualquere outro sistêma de eixos cristalográficos que ela continúa a ser racional.

A demonstração de êste facto é puramente matemática fundando-se em que as fórmulas de transformação dos índices são expressões racionais dos primitivos índices, desde que os novos eixos satisfaçam a condição enunciada.

B) Chamam-se faces possíveis de um poliedro cristalino todas as que tem índices inteiros e simples, e arestas possíveis as que resultam da intersecção de faces possíveis. Resulta que por duas arestas possíveis passa uma face possível.

C) Um conjunto de faces paralelas a uma recta dada constitue uma *zona*, cuja projecção esférica é um circulo máximo.

A intercepção de duas zonas são pontos (polos) de faces possíveis.

Podiamos deduzir o estudo da cristalografia desta *lei experimental das zonas* = o conjunto de faces possíveis de um poliedro cristalino obtem-se pelas intersecções de

todas as zonas que passam em faces existentes no cristal = a qual lei substitue a lei da racionalidade.

Os índices de essas faces, obtidos pela regra dos produtos cruzados, continuam a ser inteiros e pequenos — e portanto índices de faces possíveis, de harmonia com a lei da racionalidade. O mesmo se aplica ao caso B.

D) Um plano de simetria de um cristal é paralelo a uma face possível do cristal, e uma linha perpendicular a êle é paralelo a uma aresta possível.

E) Um eixo de simetria é paralelo a uma aresta possível e o plano perpendicular a êle é paralelo a uma face possível.

Se o eixo é de simetria ternária não se pode fazer uma demonstração matemática análoga à dos casos anteriores. Só se demonstra aceitando a teoria das rêsdes de BRAVAIS sôbre a estrutura cristalina.

F) Um poliedro cristalino só pode ter eixos de simetria de ordem 2, 3, 4, 6.

Apresentamos a demonstração de esta proposição conforme fez MARSHALL (*Proc. R. S. Edimburg 1898*) fundando-nos ainda na lei da racionalidade, e em seguida fundando-nos na hipótese das rêsdes da estrutura cristalina.

— Seja OC (fig. 6) um eixo de simetria de ordem n , e OA uma aresta possível perpendicular. OA_1 uma nova posição de OA depois da rotação $\frac{2\pi}{n}$ e OA_2, OA_3, \dots posições sucessivas.

Tomando para eixos cristalográficos as rectas OA, OA_1 , OC será (111) a face ACA₁.

CAA₁ é uma face possível a qual corta OA₁ em D. Segundo a lei de HAÛY deve a relação $\frac{OD}{OA} = \cos \frac{2\pi}{n}$ ser

racional. Como por outro lado deve ser n um número inteiro será $\frac{2\pi}{n}$ igual a 180° , 120° , 90° , 72° , 60° etc., e de estes ângulos os únicos cujo cos é racional são os que correspondem a $n=2, 3, 4, 6$.

BRAVAIS demonstra a mesma proposição do seguinte modo:

As rêdes cristalinas são um sistema de pontos restituível por translação, isto é, sujeitando-as a translações não paralelas a um eixo de simetria de ordem n obtemos para novas posições de esse eixo um feixe de rectas

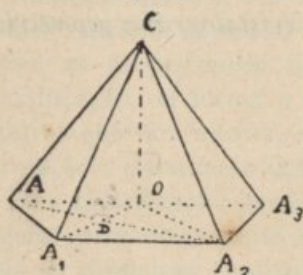


Fig. 6

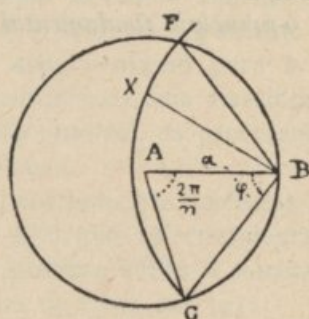


Fig. 7

paralelas que cortamos por um plano — o do desenho (fig. 7) normal a esse feixe.

Seja a distância mínima entre estes eixos e sejam A, B, C os traços de esses eixos no dito plano.

rotações de $\frac{2\pi}{n}$ à volta de A levam B a C, C a D etc.

Uma rotação igual de C à volta de B leva C a uma posição X ou coincidente com A ou com F ou para fóra da circunferência por dever ser CB igual ou maior que BA . logo ou é $\angle XBC = \varphi$ ou $\angle XBC > \angle FBC = 2\varphi$ e

$$\text{por ser } \varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n} \text{ fica } \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n} = \frac{2\pi}{n}$$

$$\text{ou } \frac{2\pi}{2} - \frac{2\pi}{n} < \frac{2\pi}{n}$$

no 1.º caso deve ser $n = 6$ e no 2.º $n < 4$, isto é, só pode ser $n = 2, 3, 4, 6$.

Parece a primeira vista que estas demonstrações se apoiam em hipóteses diferentes: lei da racionalidade e hipótese das rédes cristalinas.

São no fundo a mesma coisa poisque a demonstração de MARSHALL se funda na proposição E) que, mesmo partindo da lei da racionalidade, exige para o caso de um eixo ternário a hipótese das rédes cristalinas.

Como a própria lei da racionalidade se funda na mesma hipótese de *estructura das rédes cristalinas* passa ela a ser o *principio fundamental da cristalografia geométrica*.

CAP. III

Classificação de cristais

Na classificação dos cristais devemos considerá-los como espécies naturais, e devemos primeiramente ver quais as propriedades que mais convêm para a sua classificação, de forma a constituirmos uma classificação natural que nos mostre, sendo possível, os processos de formação e parentesco dos cristais.

Esta classificação genética, corrente nas sciências biológicas está unicamente em princípio na cristalografia, pois os primeiros resultados práticos sôbre a estrutura cristalina datam das fotografias de LAUE em 1912.

Noutro capítulo sôbre estruturas cristalinas veremos os resultados a que actualmente se chegou, os quais confirmam em grande parte as hipóteses geométricas das rêdes em que temos falado.

O carácter mais importante será porisso a forma geométrica dos cristais, que tem a grande vantagem de ser o de mais fácil observação e estudo, e que maiores diferenças apresenta de espécie a espécie, donde resulta que rapidamente se determina por êle qual a espécie cristalina, verificando-se ao mesmo tempo que tal carácter é dominante, isto é, as diferenças apresentadas por êste carácter arrastam consigo diferenças noutras propriedades físicas.

Êste facto de observação levou a formular a hipótese de que: *faces geomêtricamente homólogas são fisicamente homólogas*, entendendo-se por faces geomêtricamente

homólogas as que são substituíveis entre si por qualquer operação de simetria.

Em virtude de a observação mostrar que faces paralelas são equivalentes (lei de STENO) há formas que à primeira vista não são geométricamente equivalentes mas que esta lei torna equivalentes ou homólogas.

Ex.: qualquer paralelepípedo rectângulo de base quadrada pode ou não ser cristalográficamente equivalente a um cubo.

Só as outras propriedades dirão se à homologia geométrica corresponde ou não a homologia cristalina.

A classificação dos cristais feita por outras propriedades não tem o valôr da classificação geométrica como vamos ver:

GROTH apresenta um resumo das propriedades físicas dos cristais dividindo-as em 2 secções.

A) Propriedades cuja expressão geométrica é um elipsoide. Ex.: índices de refacção da luz, dilataçãõ.

B) Propriedades cuja expressão geométrica é uma superfície mais complexa. Ex.: elasticidade, coesão.

Pelas propriedades A) estabelece 5 secções.

Pela elasticidade estabelece 9 secções e pela coesão 5.

VIOLA (Z. f. K. 34) fundado nestas e noutras propriedades, e procurando apresentar uma base física para a lei da racionalidade e classes de simetria chega a estabelecer 28 de estas classes.

Algumas de estas propriedades, como as óticas, podem servir para agrupar os cristais em sistemas, como veremos, não são porém de ordem a estabelecer as classes com preferência sôbre as propriedades geométricas.

Vamos porisso fazer o estudo das diferentes classes de simetria debaixo do ponto de vista geométrico, recor-

rendo depois a outras propriedades para o estabelecimento dos casos duvidosos, ou servindo-nos de outras hipóteses secundárias.

Nesta dedução podem-se seguir dois caminhos diferentes: por um caminho, o *analítico*, parte-se das formas de simetria superior até se deduzirem todas as classes possíveis; por outro, o *sintético* vão-se construindo as diferentes classes de simetria a partir das formas menos simétricas e tendo em atenção, como aliás no primeiro método, a lei da racionalidade.

Classes de simetria

Método sintético.

Este método foi pela primeira vez aplicado por HESSEL em 1830; ficou porém desconhecido até ser de novo publicado em 1891 (Z. f. K. 18). Notou este autor que um poliedro cristalino só pode ter simetria de ordem 2, 3, 4, e 6 e obteve as 32 classes de simetria que juntou, pelos eixos, em 4 grupos.

GADOLIN em 1867 obteve também o mesmo número de classes de forma que aí por 1870 era já um facto a existência das 32 classes.

Vamos apresentar este estudo segundo os trabalhos de HILTON, SCHÖNFLIES e GROTH.

— Começando o estudo da simetria pelo dos eixos vamos ver quais os tipos e grupos de eixos que um poliedro cristalino pode ter.

1) Suponhamos o caso de um poliedro cristalino ter unicamente eixos binários

a) ou tem *um* só eixo binário

b) ou tem só *dois* que nesse caso devem ser perpendiculares. Porque se fossem oblíquos como OA e OB

(fig. 8) a simetria binária à volta de OA exigia outro eixo OC e o poliedro não teria só 2 eixos.

Compondo pelo triângulo de EULER estes 2 eixos obtemos um outro, donde se conclue também que um poliedro não pode ter só 2 eixos

c) ou tem só três que devem ser rectangulares formando um triedro trirectângulo.

Para isso demonstramos primeiramente que:

Se um poliedro possui n eixos binários num plano ele possui perpendicularmente a estes um eixo de ordem n.

É evidente que havendo num plano n eixos binários eles devem formar no centro ângulos iguais por simetria, dividem o plano em ângulos iguais, assim havendo n eixos há 2n semieixos e o ângulo de 2 semieixos consecutivos é $\frac{2\pi}{2n} = \frac{\pi}{n}$ que na fig. 9 é AOB.

Se OA é um eixo binário o sistema fica restituído (na mesma posição aparente) por uma rotação de 180° . O mesmo sucede para o eixo OB. Compondo pelo triângulo de EULER estas duas rotações elas são equivalentes à rotação à volta de OC de um ângulo $2 \times \frac{\pi}{n}$, isto é o eixo OC tem a simetria n.

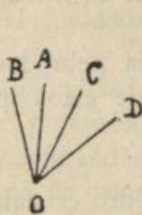


Fig. 8

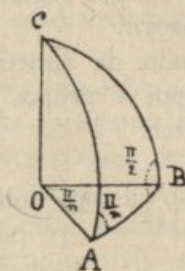


Fig. 9

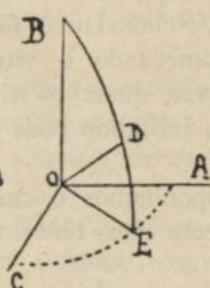


Fig. 10

Posto isto, em cada plano, um poliedro que só tem eixos binários, não pode ter senão 2, porque se tivesse 3

ou mais deveria haver perpendicularmente a eles um eixo de ordem 3 ou mais contra a hipótese. Tendo 2 em cada plano e rectangulares não pode ao todo ter senão 3.

Cada plano não pode conter mais que 2 eixos, os quais portanto devem ser perpendiculares. Bastam pois os eixos OA e OC (fig. 10) para, segundo o triângulo de EULER, haver perpendicularmente ao plano AOC o eixo OB. Outro eixo que existisse, como não poderia estar em qualquere dos planos de estes 3 eixos, estaria, como OD, fóra de eles, e como no plano BOD deve ser OD perpendicular a OB, isto é dever OD coincidir com OE, teríamos no plano COA 3 eixos, o que é impossível.

2) Consideremos agora o caso de o poliedro ter unicamente um eixo de ordem superior à 2.^a (eixo múltiplo).

Êste eixo pode existir só ou acompanhado de eixos binários que então estarão necessariamente num plano perpendicular ao eixo múltiplo, ou eixo principal, e serão em número igual ao que indica a ordem do eixo.

Deverão estar todos no plano perpendicular porque, se houvesse um fóra dêle, por simetria para com êsse eixo, teria que existir, pelo menos outro eixo múltiplo, o que é contra a hipótese estabelecida. Deverão ser em número igual ao da ordem do eixo múltiplo, porque :

a) Se a ordem do eixo múltiplo, que designamos por n , é ímpar o poliedro volta a ocupar o mesmo lugar no espaço depois de uma rotação de $\frac{2\pi}{n}$ à volta dêsse eixo, e um dado eixo binário ocupa o lugar que antes era ocupado por outro que dista de êle $\frac{2\pi}{n}$; isto é, haverá n eixos binários distribuídos no plano, sem que um dado eixo binário volte a coincidir com a posição primitiva antes da rotação completa, em virtude de n ser ímpar.

Por exemplo para $n=3$ as posições de um semieixo OA (fig. 11) serão OA, OB, OC não se sobrepondo nunca OA sobre OD.

b) Se n é par (por ex. $n=6$) pode parecer que o número de eixos se reduz a $\frac{n}{2}$ pois que então OA virá a coincidir com OD; mas neste caso aparecem outros eixos intermediários, porque, existindo as 6 faces do hemisfério superior representadas em projecção por O e sendo OA, OE, OB eixos binários deverão existir também. 6 faces do hemisfério inferior representadas em projecção por + (conforme a notação usada), vê-se que devem existir entre os primitivos eixos, outros eixos binários OA' OE' etc.; isto é, quando n é par os eixos binários perpendiculares ao eixo múltiplo estão divididos em 2 categorias, semi nunca se sobrepõem.

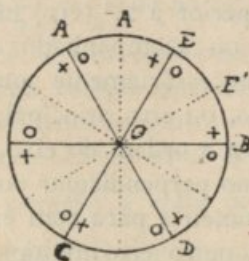


Fig. 11

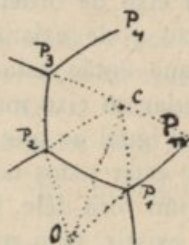


Fig. 12

3) Passemos agora ao caso do poliedro ter mais que um eixo múltiplo. Também neste caso não pode haver só 2 eixos múltiplos porque, se um de eles é de ordem $p > 2$, é necessário que existam à sua volta além do 2.º considerado pelo menos um outro. Há, pois, pelo menos, 3 eixos múltiplos sendo pelo menos 2 da mesma ordem.

Vejamos duma maneira geral que combinações de eixos múltiplos pode haver. Seja uma esfera concêntrica com o cristal de centro O e sejam (fig. 12) OP_1 e OP_2 dois dos ditos eixos e da mesma espécie, e tais que não há

nenhum outro que dista menos de OP_1 do que dista OP_2 ; haverá pelo menos outro eixo OP_3 .

Girando a esfera à volta de OP_2 de um ângulo $\frac{2\pi}{p}$ vai P_1 para P_3 .

Girando de novo à volta de OP_3 vai P_3 para P_4 e obtemos assim uma série de pontos P_1, P_2, \dots, P_n que são vértices de um polígono esférico regular; êste polígono deve ser fechado porque de contrário haveria 2 eixos equivalentes cuja distância angular era menor que P_1OP_2 , contra a hipótese estabelecida. Compondo pelo triângulo de EULER a rotação à volta de P_1 com a rotação à volta de P_2 obtemos um eixo de rotação em C que é o centro do polígono regular de q lados.

A área de êste polígono é dada pela fórmula

$$\frac{S}{4p} [2p - q(p-2)]$$

em que S é a área da superfície esférica.

Como esta área deve ser positiva é necessário que

$$\frac{1}{q} > \frac{1}{2} - \frac{1}{p}$$

e como p deve ser igual a 3, 4 ou 6 e n, q inteiros esta desigualdade dá

para	$p=3$	$q < 6$
	$p=4$	$q < 4$
	$p=6$	$q < 3$, ou desdobrando

$p=3$	com	$q=5$	(a)
-------	-----	-------------	-----

"	"	$=4$	(β)
---	---	------------	-----

"	"	$=3$	(γ)
---	---	------------	-----

$p=6$	"	$=2$	(δ)
-------	---	------------	-----

$p=4$	"	$=3$	(ε)
-------	---	------------	-----

de estas combinações devemos excluir a (α) que exige no centro do polígono a simetria 5; devemos excluir a (δ) que está no caso de haver um único eixo múltiplo, com a esfera dividida em 6 lúnulas limitadas por 2 lados de 180° . O caso de mais que um eixo múltiplo reduz-se pois a termos (β) ou (γ) ou (ε), isto é,

4) 1.^o — ou a esfera dividida em 6 polígonos esféricos de 4 lados com os ângulos nos vértices de $120^\circ = \frac{2\pi}{3}$. Inscrevendo na esfera um cubo estes vértices são os do cubo. Temos assim 4 eixos ternários L_3 e 3 eixos que unem os centros opostos dos quadrados esféricos e são binários L_2 .

Representaremos este conjunto de eixos por

$$4 L_3 + 3 L_2$$

Na fig. 13 está representado um hemisfério, passando em A os eixos ternários. Composto 2 de eles pelo triângulo de EULER obtemos os eixos binários em B.

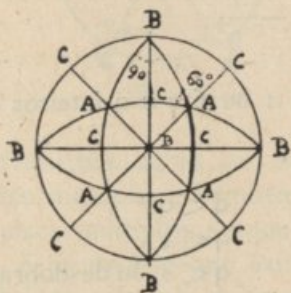


Fig. 13

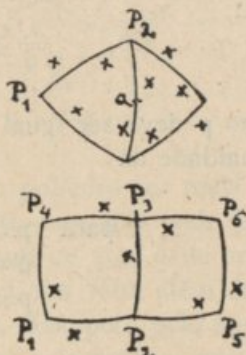


Fig. 14

Vê-se na fig. 14 que nos meios dos lados dos quadrados não pode haver eixos de simetria, como por exemplo em a

2.^o — ou a esfera dividida em 4 triângulos esféricos (caso do tetraedro do § 5) com ângulos nos vértices de 120° ($p=3$); há assim 4 eixos ternários que valem de um vértice ao centro do triângulo oposto, e 3 eixos binários que passam nos meios dos lados do triângulo. Na fig. 13 se vê que os eixos são os mesmos do caso anterior. Na fig. 14 se vê que em *a* passa um eixo binário

3.^o — ou a esfera dividida em 8 triângulos esféricos, tendo nos vértices ângulos de 90° ($p=4$) onde passam 3 eixos quaternários (em B da fig. 13) e nos centros dos triângulos (em A) 4 eixos $\left(\frac{n}{2}\right)$ ternários. Compondo pela construção de EULER estes eixos obtemos em C (fig. 13) 6 eixos binários.

O conjunto de estes eixos é pois:

$$3 L_4 + 4 L_3 + 6 L_2$$

5) — Podem-se facilmente confirmar estes resultados pelo estudo que a geometria faz dos poliedros regulares em que os eixos de simetria passarão ou nos centros das faces, ou nos vértices ou no meio das arestas.

Designando por F, V, A respectivamente o número de faces, vértices e arestas e por q o número de lados de cada face e p o número de arestas que concorrem em cada vértice temos o

Quadro dos poliedros regulares

	F	q	V	p	A
Tetraedro	4	3	4	3	6
Hexaedro	6	4	8	3	12
Octaedro.	8	3	6	4	12
Dodecaedro.	12	5	20	3	20
Icosaedro	20	3	12	5	30

Vejamos quais são compatíveis com a lei da racionalidade.

No tetraedro não há elementos incompatíveis.

No hexaedro há 8 vértices e 12 arestas o que não indica simetria 8 nem 12.

No octaedro não há também incompatibilidade.

No dodecaedro as faces são pentágonos e não poderá haver eixos de simetria que passem no meio das faces opostas. Também os não haverá ternários passando nos vértices porque pela construção de EULER deveria também haver os eixos de simetria 5 pelos centros das faces.

O mesmo se dá com o icosaedro.

6) — Começando pelos eixos de simetria, e introduzindo depois planos e centro e em seguida a simetria composta, vamos enumerar as diferentes classes que se obtem, indicando na margem direita da folha o número que a classe tem em GROTH.

Cada classe vai representada adiante, em projecção num quádro de TCHERMAK, na fig. 16, onde vai também junto da projecção de cada classe o número de GROTH.

Nessa projecção convencional ortográfica os arcos de círculo máximo são, por comodidade, arcos de círculo e não de elipse. Com os sinais O, + indicam-se faces em emiférios opostos, relativamente ao plano do desenho; o sinal ... indica planos de simetria;

- a) Classe sem simetria alguma N.º 1
 b) com um eixo de simetria binária N.º 3

No caso a) cada face existe independentemente de qualquere outra, por não haver simetria, e no caso b) cada face + obriga a existir uma outra O se o eixo binário estiver no plano do desenho como é o caso da figura.

- c) Três eixos binários perpendiculares 2 a 2 N.º 6

- d) Um eixo ternário (normal ao plano do desenho) N.º 16
- e) Um eixo ternário com 3 binários existentes num plano perpendicular ao ternário.. N.º 18
- f) Quatro eixos ternários com 3 binários dispostos, como se vê, em projecção, na fig. 16 em que vam representadas todas as 12 posições possíveis de uma face que obedeça a todos estes eixos N.º 28
- g) Um eixo quaternário (normal ao plano do desenho)..... N.º 10
- h) Um eixo quaternário com 4 eixos binários N.º 12

A lei da simetria exige que estes 4 eixos sejam de 2 espécies diferentes, pois de contrário o eixo perpendicular seria de simetria de ordem 8.

- i) Três eixos quaternários com 4 ternários com 6 binários N.º 29

Vêr fig. 16 com a representação de 24 posições possíveis de uma face, 12 no hemisfério superior e 12 no inferior.

- j) Um eixo senário, (normal ao plano do desenho) N.º 23
- k) Um eixo senário com 6 binários, (no plano do desenho) N.º 24

São estas 11 classes de simetria as únicas compatíveis com a lei dos índices inteiros e pequenos, em que há unicamente eixos de simetria.

No quadro de TCHERMAK (fig. 16) constituem a primeira linha em que há geralmente um eixo ou eixos múltiplos, e a terceira em que há além destes, eixos binários que lhes são perpendiculares.

Designaremos, como BRAVAIS, por *eixo principal*, um eixo ao qual todos os outros são perpendiculares, e que tem ordem superior à segunda.

7) Todas as outras classes de simetria se obtêm agora a partir destas, introduzindo-lhe mais elementos de simetria, mas de forma que esses novos elementos não alterem o sistema de eixos compatíveis. Assim, se há um eixo ternário só podemos introduzir-lhe planos de simetria que não vão obrigar, por reflexão, a existência de outro eixo ternário, isto é, só se poderão introduzir planos perpendiculares ao eixo, ou planos que o contenham; e como ele deve continuar a ser eixo ternário não podemos introduzir menos de 3 planos que por ele passem.

Não há senão uma classe que tenha unicamente planos de simetria, é a classe que

a) contem um só plano de simetria..... N.º 4

b) Se a classe contem 2 planos eles devem ser rectangulares pela mesma razão apresentada no § 1 b) para os eixos binários, e então existe uma classe com:

2 planos de simetria e um eixo binário na sua intersecção, (fig. 16) onde estão representadas as 4 faces N.º 7

É impossível haver mais que um plano sem haver eixos.

8) Êste caso de haver eixos e planos de simetria abrange várias classes.

Começando por introduzir planos de simetria que sejam perpendiculares ao eixo principal ou a eixos binários ou quaternários rectangulares quando não haja eixo principal, pode haver

- a) um eixo binário com um plano perpendicular..... N.º 5
- b) três eixos binários com um plano perpendicular a cada um deles..... N.º 8
- c) um eixo ternário com um plano perpendicular..... N.º 19
- d) um eixo quaternário com um plano perpendicular..... N.º 13
- e) um eixo senário com um plano perpendicular..... N.º 25
- f) três eixos binários com quatro ternários com os planos que passam pelos binários..... N.º 30
- g) três eixos quaternários com quatro ternários e com seis binários com os planos que passam nos quaternários.. N.º 32

Estas classes n.ºs 5, 8, 13, 19, 25, 30, 32 são as chamadas equatoriais; e às n.ºs 8, 13, 19, 25 chamamos bipiramidais.

g) Introduzimos agora planos de simetria que passam pelos eixos dados.

- a) Se o eixo é binário voltamos a obter a classe N.º 7.
- b) Se há só três eixos binários voltamos à classe N.º 8.
- c) Se o eixo é ternário obtemos uma classe com um eixo e três planos..... N.º 20

- d) Se o eixo é quaternário, quatro planos.. N.º 14
 e) » » » » senário, seis planos..... N.º 26

Como se vê não é necessário considerar os planos que passam nos eixos binários ou quaternários rectangulares pois que os mesmos planos são também perpendiculares a esses eixos, e já foram considerados no § anterior.

10) Introduzindo agora planos de simetria bissectores dos ângulos dos eixos obtemos :

- a) a partir da classe N.º 6 introduzindo 2 planos que passem por um dos eixos a classe N.º 11
 b) a partir da classe N.º 18, passando os planos pelo eixo principal a classe.... N.º 21
 c) a partir da classe N.º 28 e fazendo-o passar por dois eixos ternários e portanto pelas bissectrizes dos binários a classe N.º 31
 d) a partir da mesma classe fazendo-os passar pelas bissectrizes dos ternários obtemos novamente a classe N.º 30.
 e) não é permitido introduzir estes planos nos eixos da classe N.º 12 pois passaríamos a ter um eixo com a simetria 8. A lei de HAÜY obriga os eixos daquela classe a serem de espécie diferentes
 f) introduzindo planos análogos nos eixos da classe N.º 29 obtemos novamente a classe N.º 32, de simetria máxima,

11) Os planos introduzidos passam agora pelo eixo principal e há outro plano que é perpendicular ao mesmo eixo o que equivale a supôr que além do plano perpendicular introduzimos outros que passam pelo eixo vertical e pelos horizontais, porque havendo dois planos de simetria perpendiculares há na sua intersecção um eixo.

Os casos resultantes são a combinação dos casos do § 8 com o § 9.

a) Partindo da classe N.º 7 obtemos a classe N.º 8, que já foi obtida

b) partindo da classe N.º 19 obtemos a classe N.º 22

c) partindo da classe N.º 13 obtemos a classe N.º 15

d) partindo da classe N.º 25 obtemos a classe N.º 27

12) Obtivemos assim 29 classes de simetria em que há todos os eixos e planos possíveis, de simetria simples, incluindo aqui a classe sem algum elemento de simetria.

Resta-nos agora considerar os casos possíveis de simetria composta que, como dissémos, se obtem por uma rotação à volta de um eixo de simetria e simultâneamente por uma reflexão sôbre um plano perpendicular a êste eixo.

Com esta nova simetria introduzem-se unicamente 3 classes.

a) Num eixo binário (ou antes, de ordem par) esta simetria composta, equivale à existência de um centro. Tomando, (fig. 15. A) como círculo fundamental o plano de simetria composta, e dando uma rotação de 180° à face *a* do hemisfério superior obtemos o ponto C, supe-

rior, seguindo-o de uma reflexão sôbre o plano obtem-se a face f (\times) do hemisfério inferior, pois que

$$ae = ec \quad cb = bf = 90^\circ - ae,$$

$$\text{logo} \quad ae + ec + cb + bf = 180^\circ$$

Se alguma das classes estudadas já tem centro não podemos por esta nova simetria obter uma nova classe. Estabelecemos, para ver quais as classes que tem centro, o seguinte teorema:

Todo o poliedro que possui um eixo de simetria simples de ordem par e um plano que lhe é perpendicular, tem centro.

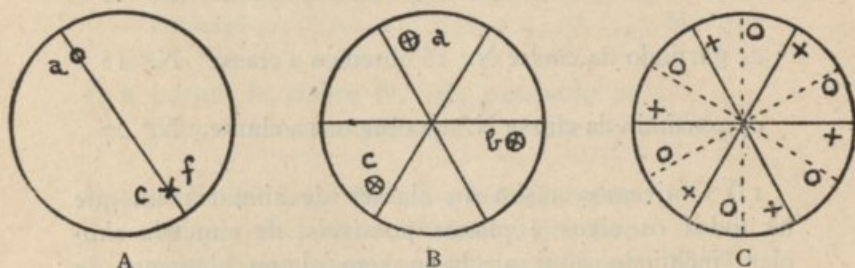


Fig. 15

Seja P (fig. 3) o plano de simetria e E o eixo. Em virtude de E ser de ordem par cada ponto A tem o seu simétrico B , e em virtude de P cada ponto B tem o simétrico D , logo A em virtude do eixo de simetria composta tem o seu oposto D .

Do mesmo modo se vê que o recíproco também é verdadeiro, isto é,

« Todo o poliedro que possui um eixo de simetria simples de ordem par e um centro tem um plano perpendicular ao eixo ».

Por êste teorema se vê que as classes com centro são as que levam os N.º 5, 8, 13, 15, 21, 25, 27, 30, 32.

b) Um eixo de simetria composta, de 3.^a ordem, equivale a um eixo ternário, simples, e um plano de simetria perpendicular como se vê na (fig. 15. B). A face *a*, superior, por uma rotação de 120° vai para *b*, e por uma reflexão vai para o hemisfério inferior (X).

Por uma nova rotação e reflexão vai para *c*, superior. Por nova rotação e reflexão vai para *a* mas no hemisfério inferior.

Dando outra volta completa fica a forma com 6 faces, um eixo ternário e um plano de simetria. Não há por isso que considerar esta espécie de simetria com eixos ternários, que é a da classe N.º 19.

c) Um eixo de simetria composta, quaternário, introduz nova simetria, como se vê na fig. 16, Classe..... N.º 9

mas corresponde sempre a um eixo de ordem par, isto é, um poliedro só pode ter um eixo destes aplicado sobre um eixo de 2.^a 4.^a ou 6.^a ordem de simetria simples.

Se coincide com um eixo simples de 4.^a ordem equivale a um plano de simetria perpendicular a um eixo de 4.^a ordem, simples como na classe N.º 13.

Se coincide com um simples de 6.^a ordem (fig. 15. C) uma rotação de 90° seguida de uma reflexão equivale a uma rotação de 30° seguida de reflexão, o que dá uma simetria composta de ordem 12, impossível. Um eixo de estes só pode pois coincidir com um eixo simples de 2.^a ordem.

d) Um eixo de simetria composta, senário equivale a um ternário com centro de simetria, como se vê na fig. 16 classe. N.º 17

Partindo da classe N.º 1, sem elemento algum de simetria, obtemos, pela introdução de centro a classe N.º 2

Introduzindo centro em qualquer outra classe que o não tenha já, proveniente da existência de eixos pares com planos perpendiculares, obtemos classes que não são novas pois já foram obtidas pelos outros processos.

Poderíamos começar por introduzir nas classes com eixos o centro de simetria e passar em seguida aos planos de simetria.

Obtivemos assim 32 classes possíveis de simetria cristalina.

*

13) TCHERMAK deduz as classes de simetria como se vê na fig. 16, por um processo um pouco modificado, como vamos vêr :

Classifica a simetria em *inferior* e *superior*.

Simetria inferior é constituída por um eixo binário, ou um centro, ou um plano de simetria, ou a combinação de dois quaisquer destes tipos, o que perfaz, junto com a simetria nula, 5 classes diferentes, fundamentais, que são os elementos com que vai construir as outras classes.

Simetria superior é constituída por eixos múltiplos (ordem superior à segunda) combinada com os elementos de simetria inferior.

Na primeira coluna vão indicadas as classes de simetria inferior :

I	em	que	a	simetria	inferior	é	zero.
II	»	»	»	»	»	»	um centro
III	»	»	»	»	»	»	um eixo binário
IV	»	»	»	»	»	»	» plano
V	»	»	»	»	»	»	» e um eixo binário perpendicular

I_a — em que há um eixo de simetria composta aplicada a uma face que acompanha um eixo múltiplo

IV_a — em que há um eixo de simetria composta aplicado ao caso IV, isto é, a um par de faces que acompanham um eixo múltiplo, as quais tem como plano bissector um plano de simetria que passa no eixo múltiplo.

Aplicando agora a cada um dos eixos múltiplos cada um destes casos obtêm-se todas as classes de simetria.

As classes que só contêm eixo ou eixos múltiplos são as da 1.^a linha.

As da 2.^a linha contêm a mais um centro; as da 3.^a linha contêm além do eixo ou eixos múltiplos, eixos binários que lhe são perpendiculares; as da 4.^a linha contêm a mais planos de simetria que passam pelo eixo múltiplo; as da 5.^a linha reúnem planos e eixos perpendiculares; as da 6.^a e 7.^a são as classes de simetria composta.

14) Claro está que êste processo conduz às mesmas classes que o clássico, que expusémos anteriormente, mas exige a prévia demonstração dos diferentes grupos de eixos de simetria cristalina, e separa um pouco arbitrariamente a simetria em inferior e superior. Não considera planos perpendiculares a eixos múltiplos, o que o leva a atribuir às classes N.^{os} 9, 11, 19 e 22 simetria composta, quando pelo outro processo vimos que simetria composta sem centro tem a classe N.^o 9; e com centro as classes N.^{os} 2, 17.

15) Apresentamos os quádros que resumem as projeções das diferentes classes as quais vam também reunidas num quádros onde ao lado do número que usamos (de GROTH) vai em algarismos romanos o número usado por G. GUIMARÃES e também o número usado por TUTTON. Por êste exemplo se vê o inconveniente de indicar as classes pelos seus números.

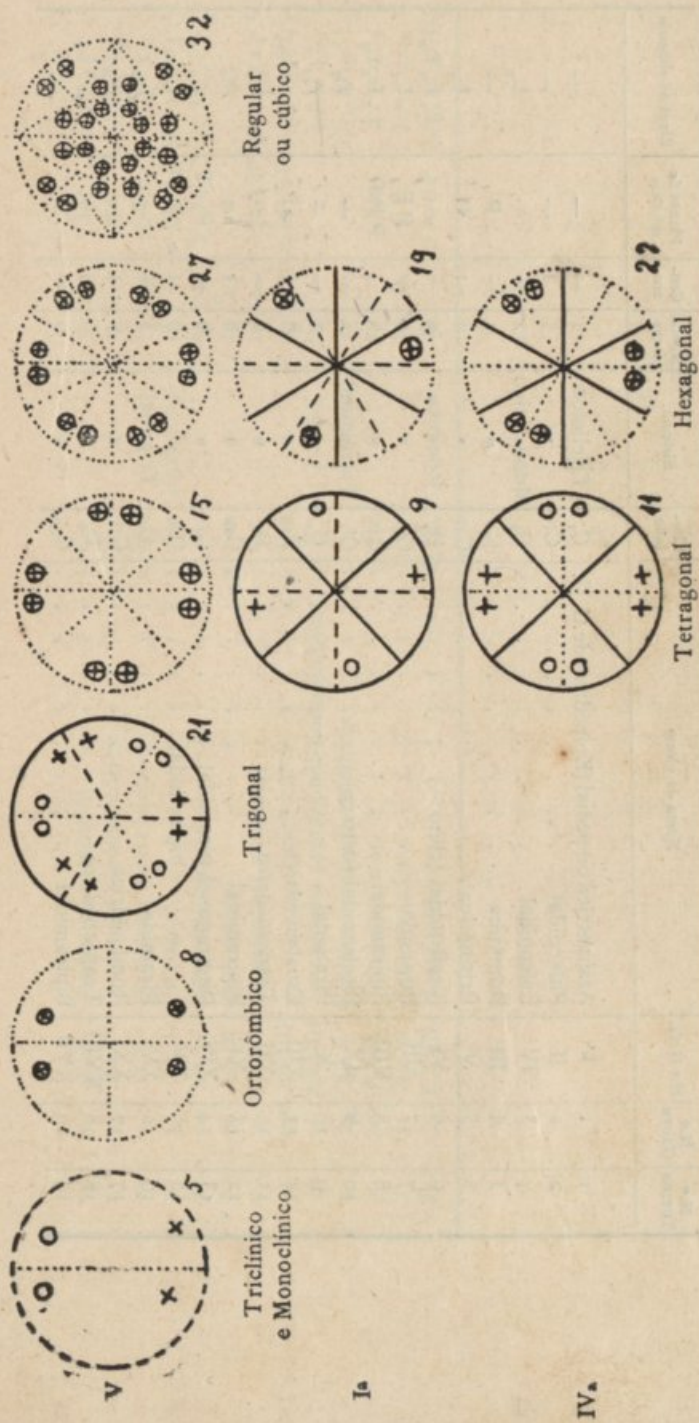


Fig. 16

Quadro das classes de simetria e sistemas, segundo Tchermak

I^a

IV^a

Quadro das classes de simetria

N.º TUTTON	N.º GROTH	N.º G. G.	Nome da classe	Sim-bolo	Sistema	N.º de faces	Centro	Planos de simetria	Eixos de simetria
1	1	I	Assimétrica ou pedial (Epipédica) de G. G.	C_1	Triclinico	1	—	—	—
2	2	II	Pinacoidal	C_i	"	2	1	—	—
3	3	IV	Esfenoidal	C_2	Monoclínico	2	—	—	L_2
4	4	III	Domática	C_s	"	2	—	P	L_2
5	5	V	Prismática	C_{2h}	"	4	1	P	L_2
6	6	VI	Biesfenoidal (clino =)	D_2	Rômbico	4	—	—	L_2, L_2, L_2
7	7	VII	Piramidal	C_{2v}	"	4	—	PP	L_2
8	8	VIII	Bipiramidal	D_{2h}	"	4	—	PPP	L_2, L_2, L_2
10	9	IX	Biesfenoidal (orto =)	C_4	Tetragonal	8	1	—	\wedge_2
9	10	X	Piramidal	C_4	"	4	—	—	\wedge_1
14	11	XIII	Escalenoédrica	D_{2d}	"	4	—	2P	$\wedge_2, 2L_2$
11	12	XII	Trapezoédrica	D_4	"	8	—	—	$\wedge_4, 2L_2, 2L_2$
12	13	XI	Bipiramidal	C_{4h}	"	8	1	π	\wedge_4
13	14	XIV	Ditetragonal piramidal	C_{4v}	"	8	—	2P, 2P	\wedge_4
15	15	XV	" bipiramidal	D_{4h}	"	16	1	$\pi, 2P, 2P$	$\wedge_4, 2L_2, 2L_2$
16	16	XVI	Piramidal	C_3	Trigonal	3	—	—	\wedge_3
17	17	XXI	Romboédrica	C_{3i}	"	6	1	—	\wedge_3
18	18	XVIII	Trapezoédrica	D_3	"	6	—	—	$\wedge_3, 3L_2$
19	19	XVII	Bipiramidal	C_{3h}	"	6	—	π	\wedge_3

20	XIX	Ditrigonal piramidal	C_{3v}	6	—	3 P	\wedge_3
21	XXV	Ditrigonal escalenoédrica	D_{3d}	12	1	3 P	$\wedge_3, 3L_2$
22	XX	Ditrigonal bipiramidal	D_{3h}	12	—	$\pi, 3P$	$\wedge_3, 3L_2$
23	XXII	Piramidal	C_6	6	—	—	\wedge_6
24	XXIV	Trapezoédrica	D_6	12	—	—	$\wedge_6, 3L_2, 3L_2$
25	XXIII	Bipiramidal	C_{6h}	12	1	π	\wedge_6
26	XXVI	Dihexagonal piramidal	C_{6v}	12	—	3 P, 3 P	\wedge_6
27	XXVII	„ bipiramidal	D_{6h}	24	1	$\pi, 3P, 3P$	$\wedge_6, 3L_2, 3L_2$
28	XXVIII	Tetraédrica-pentagonal-dodecaédrica	T	12	—	—	$\wedge_6, 3L_2, 3L_2$
29	XXX	Pentagonal-icositetraédrica	O	24	—	—	$3\wedge_2, 4L_2$
30	XXIX	Didodecaédrica	T_h	24	1	3 π	$3\wedge_2, 4L_2$
31	XXXI	Hexatetraédrica	T_d	24	—	6 P	$3\wedge_2, 4L_2$
32	XXXII	Hexaoctaédrica	O_h	48	1	3 $\pi, 6P$	$3\wedge_2, 4L_2, 6L_2$

Quanto aos nomes preferimos usar também os de GROTH que vemos adoptados por TUTTON e por todos os autores alemães. São nomes que mais rapidamente nos recordam as formas da classe de que os nomes de MIERS ou de G. GUIMARÃES.

Exigem porém o agrupamento das classes em sistemas. Depois do nome vai indicado o número de faces duma forma simples da classe, no máximo número de faces.

Segue-se a notação de SCHÖNFLIES em que C_n indica que a classe tem um eixo de simetria de ordem n , D_n as classes em que há um eixo principal e vários (n) eixos binários perpendiculares. T o símbolo da classe que tem a simetria do tetraedro, O do octaedro, S uma reflexão I uma inversão, C_{nh} as classes que tem além do eixo de ordem n um plano que é perpendicular (horizontal), C_{nv} as que tem planos de simetria que passam pelo eixo (planos verticais). Do mesmo modo substituindo C por D , substituindo porém no último caso (planos verticais) o índice v por d por estes planos serem bissectores dos diedros dos planos dos eixos.

No quadro vam indicados os sistemas segundo GROTH e TUTTON no que também não há uniformidade em todos os cristalógrafos, como adiante veremos.

Nas últimas colunas vam indicados os elementos de simetria.

L_n indica um eixo de ordem n . Se é eixo principal representa-se por Λ_n . Um plano de simetria vai indicado por P , e sendo perpendicular a um Λ representa-se por π .

Eixos cristalográficos

Antes de apresentarmos o método analítico para a dedução das classes de simetria necessitamos de fazer o estudo da simetria dos diferentes eixos que convem

tomar para cristalográficos, aos quais referiremos depois as posições das faces dos cristais.

BRAVAIS chama *forma simples* ao conjunto de faces que as classes de simetria obrigam a existir simultaneamente com uma face dada, isto é, todas as faces homólogas constituem uma forma simples. Para que esta homologia salte bem à vista convem que todas as faces sejam representadas por índices iguais quanto possível, e por isso as devemos referir a eixos que sejam cortados por essas faces às mesmas distâncias do centro e debaixo dos mesmos ângulos. São estes os eixos homólogos e é esta a *lei da simetria*.

É partindo de ela que G. GUIMARÃES deduz todas as classes de simetria, depois de estabelecer os diferentes tipos de eixos.

Mostrou BRAVAIS que há 14 tipos diferentes de rêdes paralelepípedicas cuja simetria juntou em 7 grupos diferentes :

O 1.º grupo abrange :

a) malhas cúbicas com um ponto em cada vértice ou malhas de *rede cúbica simples*

β) malhas cúbicas com um ponto em cada vértice e com um ponto no centro ou malhas *cúbicas de centro*

γ) malhas cúbicas com um ponto no centro de cada face, ou *malhas cúbicas de faces com centro*.

Imaginando um agrupamento dum dado número de esferas iguais e dispondo os seus centros segundo estas rêdes, com as esferas em contacto elas ocupam no caso γ) a disposição mais compacta, emquanto que no caso β) a superfície da pilha tem o valôr mínimo.

Na rêde cúbica simples as distâncias mais curtas entre os pontos tem a direcção das arestas do cubo ; e supondo com BRAVAIS que as faces dos cristais são aquelas em que a densidade de pontos é maior, ou menor a sua dis-

tância mútua, concluímos que os cristais com estas faces mais frequentes terão a rede α .

Na rede cúbica com centro as menores distâncias são na direcção das diagonais do cubo e as faces mais frequentes serão as do dedecaedro rômico.

Na rede cúbica de faces com centro as menores distâncias estão na direcção das diagonais das faces do cubo, e as faces mais frequentes serão as do octaedro.

Representando por abc as unidades paramétricas sobre 3 eixos cristalográficos OX, OY, OZ que fazemos passar no centro do cubo e paralelos às suas arestas, e representando em geral por

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \text{ o ângulo } YOZ \\ \beta \text{ " " } XOZ \\ \gamma \text{ " " } XOY \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{estes eixos têm a mesma simetria que} \\ \text{estas redes e que a classe N.º 32, e} \\ \text{ficam definidos por} \\ a = b = c = 1; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ. \end{array}$$

O 2.º grupo abrange:

α) malhas em forma de paralelepípedo recto de base quadrada

β) as mesmas malhas com um ponto no centro.

Estas redes têm a simetria da classe N.º 15.

Um sistema de eixos de coordenadas e cristalográficos é definido por

$$a = b = c = 1; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = b \neq c \quad (1)$$

o qual tem a mesma simetria que estas redes.

O 3.º grupo abrange:

α) malhas em forma de prisma recto de base rômica

β) as mesmas malhas com um ponto no centro

(1) O sinal \neq leia-se: diferente de.

γ) malhas em forma de prisma recto de base rectângular não quadrada

δ) as mesmas malhas com um ponto no centro.

Estas rêdes tem a simetria da classe N.º 8.

Um sistema de eixos com a mesma simetria é

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a \neq b \neq c$$

O 4.º grupo tem um só tipo de malhas que são romboedros, com a mesma simetria da classe N.º 21.

Um sistema de eixos com a mesma simetria é

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \quad a = b = c$$

O 5.º grupo tem também um só tipo de malhas que são prismas rectos de base triangular. Uma associação de estes prismas pelas faces laterais dá um eixo de simetria senária e todos os elementos de simetria da classe N.º 27.

Um sistema de eixos com a mesma simetria exige a introdução de outro eixo cristalográfico e ficam 3 eixos equidistantes e num plano, e com parametros iguais, e um 4.º eixo perpendicular ao plano dos primeiros, de parametro diferente. São os eixos de simetria que tem o grupo anterior, tomados aqui para eixos cristalográficos. Porém este novo sistema de eixos tem mais simetria que o sistema anterior.

Vemos assim que o 4.º grupo se pode considerar derivado do 5.º por perda de alguns elementos de simetria.

O 6.º grupo abrange 2 tipos de rêdes :

a) a malha é um prisma de base rômbrica com 4 vértices num plano perpendicular à base

β) a malha é um paralelepípedo de base rectângular e oblíquo e tem 2 faces opostas perpendiculares às bases.

Ambos estes tipos possuem os mesmos elementos de simetria que a classe N.º 5.

Um sistema de eixos com esta simetria é definido por

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \text{ com } a = b \neq c$$

que tem além do centro um plano de simetria que passa no eixo dos ZZ e portanto também um eixo binário perpendicular ao plano.

Outro sistema de eixo com a mesma simetria é

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ \text{ com } a = b \neq c$$

ou com

$$a = b = c \text{ ou com } a \neq b \neq c.$$

O 7.º grupo é formado pela rede única de malhas em forma de paralelepípedo oblíquo tendo por base um paralelogramo não rectângulo com as 3 arestas todas diferentes. Tal paralelepípedo tem unicamente centro de simetria como a classe N.º 2.

Um sistema de eixos com esta simetria é definido por

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \text{ com } a \neq b \neq c \text{ ou}$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = \gamma \neq 90^\circ \text{ e } a \neq b \neq c.$$

Sistemas cristalográficos

Para a notação das formas simples escolhemos para eixos coordenados os eixos cristalográficos que acabámos de estabelecer de forma que as faces homólogas ficarão representadas por índices iguais em valor absoluto,

Estes eixos serão quanto possível eixos de simetria, o que é permitido porque um eixo de simetria é sempre paralelo a uma aresta real ou possível do cristal, como vimos.

Vamos assim agrupar no mesmo sistema todas as classes referidas ao mesmo tipo de eixos, e como vimos que há 6 ou 7 tipos de eixos também se podem estabelecer 6 ou 7 sistemas cristalográficos.

O nome dos sistemas, os elementos (a , b , c , α , β , γ) que caracterizam cada sistema de eixos e o número de estes elementos, que são variáveis de sistema para sistema são os seguintes :

Sistemas	α	β	γ	Incógnitas	a	b	c	Incógnitas	Total das incógnitas
Cúbico ou regular.	90°	90°	90°	0	1	1	1	0	0
Tetragonal	90°	90°	90°	0	1	1	C	1	1
Ortorrombico	90°	90°	90°	0	1	B	C	2	2
Trigonal	X°	X°	X°	1	1	1	1	0	1
Hexagonal	90°	90°	120°	0	1	1	C	1	1
Monoclínico	90°	90°	Y°	1	1	B	C	2	3
Triclínico	X°	Y°	Z°	3	1	B	C	2	5

Aquelas classes que tem a mesma simetria que os diferentes tipos de eixos chamam-se as *holoédricas* de cada sistema. As restantes que se podem supor derivadas das holoédricas por perda de alguns elementos de simetria chamam-se *meroédricas*.

O critério que nos leva a dizer se uma classe de simetria pertence a este ou àquêle sistema tem o seu quê de arbitrário. Estabelecido porém esse critério cada classe fica indubitavelmente pertencendo a um só sistema.

Essa arbitrariedade tem dado motivo a que não haja uniformidade no número de sistemas considerados, a ponto de hoje, uma vez estabelecidas as 32 classes de simetria, ser uma questão secundária, unicamente de comodidade

prática o estabelecimento mais ou menos sistemas cristalinos.

Vejam os mais minuciosamente como estabelecer esta separação em sistemas :

O *sistema cúbico* é em todos os autores formado pelas classes N.ºs 28 a 32. São classes em que há mais que um eixo múltiplo, havendo até sempre 4 eixos ternários, associados com outros elementos de simetria, variáveis de classe para classe.

Como a classificação dos cristais deve quanto possível ser uma classificação natural, vamos apoiando este agrupamento das classes em sistemas noutras propriedades físicas.

Entre estas figuram em primeiro lugar as propriedades óticas e é com elas que vamos auxiliar a separação em sistemas.

Todos os cristais que cristalizam nestas classes tem de comum a propriedade de serem mono refringentes ou *isotrópicos*. A figura que exprime as variações que sofrem o índice ou índices de refração com a mudança de direcções de propagação da luz (*indicatriz*) e da qual se deduzem todas as propriedades óticas dos cristais é neste sistema uma *esfera*, com raio variável conforme a cor da luz (*dispersão das cores*).

Podemos assim referir todas as formas de este sistema a um grupo de 3 eixos trirectangulares que são os eixos que em algumas classes tem simetria quaternária.

Como estas 3 direcções são homólogas pode-se tomar $a = b = c = 1$ e todas as faces da mesma forma ficarão com índices iguais em valôr absoluto.

São os eixos citados já na pág. 44, em que o número de elementos a determinar para defenir o sistema é zero.

Como estas propriedades óticas estão intimamente ligadas à estrutura da matéria cristalina que deve ser o fundamento duma classificação natural — é por elas que

um cristal entra imediatamente no sistema cúbico, mesmo que a sua forma externa não seja conhecida.

Se estas 3 direcções deixam de ser homólogas, em que uma de elas se separa das outras, como por ex. : se o cristal é unicamente mono refrigente numa direcção e se mostra birefrigente em qualquere outra a superficie indicatriz toma a forma de um elipsoide de revolução à volta do eixo que é único nas suas propriedades, e que não tem portanto outro homólogo. Este elipsoide tem eixos variáveis com as diferentes côres e designa-se por *dispersão da refração dupla* as variações que esta sofre com os diferentes comprimentos de onda.

São estes os cristais *uniaxiais* e cuja simetria geométrica apresenta, em geral, um eixo múltiplo.

Entram para este grupo todas as classes de simetria que derivámos a partir de um eixo quaternário, ou de um eixo ternário ou senário, de simetria simples ou composta.

As classes derivadas de um eixo quaternário são 7 com os números desde 9 a 15 e constituem o *sistema tetragonal*. As restantes 12 classes (N.ºs 16 a 27) pertencem ao *sistema hexagonal* e são ainda separadas às vezes em 2 sistemas.

As classes do *sistema tetragonal* ficam referidas a um sistema de eixos trirectangulares, em que $a = b = 1$ e $C \neq 1$, ficando a unidade paramétrica C para o eixo não homólogo dos outros.

Estes 3 eixos são em geral de simetria e tornam muito simples os índices das faces da mesma forma.

Podemos assim derivar geometricamente o sistema tetragonal do sistema cúbico, tornando um dos eixos não homólogos dos outros. É o processo de derivação usado por G. G. em obediência à *lei da homologia*.

Vê-se assim que a classe N.º 9 cuja simetria se reduz a um eixo binário (de simetria simples ou quaternário

da composta) é distinta da classe n.º 3 que também tem unicamente um eixo binário de simetria simples, devendo porisso ser separadas contrariamente ao que faz WALLE-RANT (*Groupements cristallins*) que considera unicamente 31 classes.

As outras classes com um eixo múltiplo e uniaxiais (N.ºs 16 a 27) são agrupadas por GROTH e TUTTON em 2 sistemas: 7 no *sistema trigonal* e 5 no *hexagonal*, partindo da simetria do eixo múltiplo, conforme ela é ternária ou senária, simples.

MIERS, TCHERMAK, SAUREL (Z. f. K. 1912) colocam 5 classes no trigonal e 7 no hexagonal pois que passam para êste as classes N.ºs 19 e 22, porque a primeira tem um eixo de simetria composta, que se pôde considerar de simetria senária, e a segunda resulta de esta pela introdução de planos de simetria, e portanto também senária composta (vêr fig. 16).

Geométricamente qualquere de estes sistemas pôde ficar referido a um sistema de eixos, composto pelo eixo múltiplo e por 2 ou 3 outros existentes num plano que lhe seja perpendicular, isto é, aos eixos do 5.º grupo de BRAVAIS, com estruturas cristalinas formadas de prismas triangulares.

Do mesmo modo se podiam estas classes referir aos eixos do 4.º grupo paralelos a arestas do romboedro (eixos de MILLER) correspondentes à estrutura em romboedros.

Cristolográficamente porém convirá referi-las a eixos que estejam de harmonia com a sua estrutura, (vêr adiante: **estrutura cristalina**).

Debaixo do ponto de vista geométrico é indiferente o uso de um ou outro sistema de eixos e é costume referir aos eixos de MILLER as classes do *sistema trigonal*.

São estes factos que levam os diferentes autores a discordarem quanto ao número de sistemas cristalinos a estabelecer.

Quere se usem os eixos de MILLER ($\alpha = \beta = \gamma$ com $a = b = c = 1$) ou os eixos hexagonais (com $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$) o número de elementos geométricos variáveis é sempre um, como no sistema tetragonal.

A superfície dos índices dos cristais das restantes classes já não é um elipsoide de revolução mas um elipsoide de 3 eixos. Há nestes cristais 2 direcções obliquas que gosam de propriedades muito semelhantes às do eixo ótico nos cristais uniaxiais; porisso se designam estes cristais por *biaxiais*.

Nalguns de estes cristais os elipsoides variam em dimensões com as côres da luz, mas conservam constantes as direcções dos eixos que são rectangulares e perpendiculares a planos que são de simetria ótica. É num de estes planos que estão os eixos óticos, formando um ângulo que é bissectado por um eixo do elipsoide, e é variável de espécie para espécie (*dispersão dos eixos óticos*).

Os cristais de este grupo podem ser referidos aos eixos do elipsoide, os quais são rectangulares e todos heterólogos, isto é, estes eixos são definidos por $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ e constituem o *sistema ortorrômbico*, que se pode obter geometricamente a partir do tetragonal tornando a diferente de b .

As variáveis geométricas com que fica tal sistema de eixos são os 2 parâmetros b , c .

As classes de este sistema são: a N.º 8 que tem a mesma simetria dos eixos do sistema, a N.º 6 que tem os mesmos eixos embora já não tenha os planos de simetria e a N.º 7 que tem 2 planos de simetria e um eixo binário na sua intersecção.

Referidas a estes eixos todas as faces da mesma forma simples de estas classes ficam com índices iguais.

Servindo-nos unicamente de um critério geométrico poderíamos incluir a classe N.º 8 no sistema tetragonal. Por exemplo, a face (212) do sistema tetragonal tem, referida a eixos do ortorrômbico, o símbolo (111) se nós

tomarmos neste sistema $b=2a$. Não se dá porém este caso porque as outras propriedades, não geométricas, nos levam a colocá-la noutro sistema.

As classes N.^{os} 3, 4 e 5 constituem o sistema *monoclinico*. Nos cristais de estas classes a superfície indicatriz é ainda um elipsoide de 3 eixos. Um de estes eixos é de direcção constante, e normal a um plano de simetria ótica. As posições e dimensões dos outros eixos são variáveis, (dispersão dos eixos do elipsoide).

Fica este sistema referido a eixos definidos por $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$, $a \neq b \neq c$, ficando para cada forma 3 elementos geométricos variáveis, neste sistema. O eixo de simetria é o eixo dos Y Y.

Também neste sistema referido a tais eixos se mantém a lei da homologia.

A muscovite apresenta-se em cristais cuja simetria geométrica pertence ao sistema ortorrômbico.

HINTZE e TCHERMAK mostraram que, embora os eixos sejam rectangulares, o plano dos seus eixos óticos sofreu uma ligeira rotação de 1º a 2º em volta do eixo dos Y Y de forma que a bissectriz do ângulo de estes eixos não coincide com o eixo dos Z Z, o que leva a atribuir a este cristal simetria monoclinica e não ortorrômbica. Por este exemplo se vê que o carácter geométrico foi considerado como inferior ao ótico poisque este está mais intimamente ligado à estrutura do cristal.

Fica a esperança de que a simetria geométrica, se salvará com medidas goniométricas de precisão superior à actual, pois os cristais são de difficil medição.

As 2 restantes classes constituem o sistema *triclinico* em que não aparece além do centro geométrico nenhum outro elemento de simetria. As propriedades óticas revelam dispersão de côres, da dupla refração, dos eixos óticos e de todos os eixos do elipsoide.

Quaisquere 3 eixos cristalográficos servem para definir este sistema. São os eixos definidos por $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$,

a $\mathcal{N}b\mathcal{N}c$, onde ficam unicamente 5 elementos geométricos variáveis.

Vemos assim que as propriedades óticas nos permitem estabelecer 5 secções ou sistemas conforme vai resumido :

Resumo da classificação em sistemas pelas propriedades óticas

Refração	Eixos óticos	Sup. dos índices	Dispersão	Elementos de simetria	Sistema cristalino
Simples	∞	Esfera	das cores	Muitos eixos ou planos principais	Regular ou cúbico
Dupla	Uniaxiais	Elipsoide de rotação	das cores e da dupla refração	Um eixo ou plano principal	Tetragonal Hexagonal
"	Biaxiais	Elipsoide de 3 eixos	das cores, da dupla refração e dos eixos óticos	Sem plano ou eixo principal	Ortorrômico
"	"	"	das cores, da dupla refração, dos eixos óticos e de 2 eixos do elipsoide	"	Monoclínico
"	"	"	das cores, da dupla refração, dos eixos óticos e dos 3 eixos do elipsoide	"	Triclínico

Estas propriedades não separam o sistema tetragonal do hexagonal, (compreendendo aqui também o trigonal) a forma geométrica é porém bem característica para fazer essa separação.

No hexagonal, como vimos, estabelecem-se às vezes duas secções: o sistema hexagonal e o sistema trigonal.

BECKENKAMP (Z. f. K. 1921) usa para as 7 secções o nome de *sistemas* e para as 6 o nome de *singonias*, segundo propoz SORET.

SAUREL (Z. f. K. 1912) coloca 7 classes no sistema hexagonal e 5 no trigonal. As classes N.^{os} 1 a 8 são por ele agrupadas em 2 sistemas: o *sistema binário* e o *sistemaanaxial*, ficando neste último as classes N.^{os} 1 e 2.

Embora estes factos levem a considerar a classificação em sistemas como um pouco arbitraria, não deixa ela no entanto de ter importância pelas vantagens que traz na classificação, pois que muitas vezes o desenvolvimento do cristal não permite o estudo senão de algumas faces as quais são bastantes para a determinação do sistema embora não bastem para a determinação da classe.

Uma outra vantagem da existência dos sistemas está na comodidade que traz para a nomenclatura, permitindo por exemplo nomes como *classe piramidal* do s. rômboico, do sistema tetragonal, etc. etc.

Verdade seja que, fundando de outro modo a nomenclatura, no gonismo dos eixos, por exemplo, esta vantagem desaparece, como se vê em G. G.

CAP. IV

Estrutura cristalina e método analítico

Resumo da história destas teorias.

O estudo até aqui feito das classes de simetria tem como ponto de partida a hipótese das rêdes cristalinas de BRAVAIS, com a sua expressão matemática chamada lei da racionalidade ou lei de HAÛY.

Esta hipótese da estrutura interna dos cristais considerados como um conjunto de pontos, independentemente de qualquere forma que a partícula cristalina possa ter, foi pela primeira vez apresentada por SEEBER em 1824, e foi-se transformando através de DANA (1836) BREWSTER (1839), FRANKENHEIM até que em 1842 BRAVAIS apresentou a demonstração matemática da existência de 14 tipos diferentes de rêdes cristalinas, e cuja simetria agrupou em 7 sistêmas, conforme já vimos.

Supõe êle que as particulas cristalinas ocupam os lugares dos nós das rêdes, e estão todas paralelamente orientadas. Admitindo mais que as faces possíveis dos cristais são planos tanto mais freqüentes quanto maior é a densidade destes nós nos planos que por eles passam, explica-se fácilmente a lei dos indices inteiros e pequenos, e portanto racionais.

¿Será esta hipótese bastante segura para sôbre ela assentar toda a cristalografia?

Os factos cedo provaram que esta teoria era insuficiente, como se verá pelas consecutivas teorias apresentadas, e, embora até já hoje se possa dizer qual é com

muita probabilidade a estrutura cristalina, a lei de HAÛY nem por isso deixa de ser verdadeira, como não podia deixar de ser, uma vez que ela é o produto da experiência.

— Segundo BRAVAIS as moléculas dos cristais são poliedros, que a cristalização obriga a orientarem-se paralelamente umas às outras, segundo uma rede a 3 dimensões, e cuja simetria seja a mesma que a da molécula.

Assim, moléculas octaédricas orientam-se segundo uma rede cúbica. Fica assim explicada a formação das chamadas classes holoédricas dos diferentes sistemas.

Se a molécula não tem a mesma simetria de nenhuma das redes ela adopta a rede que com ela tem de comum mais elementos de simetria.

Assim, moléculas tetraédricas adoptarão a rede cúbica de preferência a qualquere outra; e como ficam paralelamente orientadas deixarão os vértices opostos do cubo de ser homólogos. Explica assim a existência das classes não holoédricas ou meroédricas. Vê-se que esta explicação é unicamente a transferência para a molécula das propriedades de simetria que a rede não tem. No fundo pouco adianta tal explicação.

WIENNER em 1869 deu mais um passo na teoria da estrutura cristalina pondo de parte esta orientação paralela e supondo que a regularidade na disposição dos átomos que constituem a matéria, consiste na continua repetição atravez do espaço da mesma relação entre um átomo elementar e o resto da matéria cristalina considerada ilimitada.

— SOHNCKE em 1892 e 1896, partindo desta ideia de regularidade, e aproveitando os trabalhos puramente matemáticos de JORDAN (1869) mostrou que o arranjo das partículas materiais se pode supor constituído por várias redes de BRAVAIS, congruentes, cada das quais se obtem

de outra por movimentos de translacção ou rotaçção, ou movimentos helicoidais.

Constitui assim 65 sistêmas regulares de pontos que podem representar outros tantos tipos de estrutura cristalina.

Sirva de exemplo a estrutura que êste autor attribuiu ao *Quartzo*: (fig. 17). As particulas do tipo 1 formam a base de prismas trigonais de altura c .

À volta do centro do triângulo 1, 2, 3, dá-se a êste sistêma uma rotaçção de 120° e simultâneamente uma translacção de $\frac{1}{3}c$ ao longo da direcção das arestas dos prismas rectos, elevando-se acima do plano do desenho; obtemos os pontos 2. Dando novamente os 2 movimentos simultâneos ou consecutivos obtemos os pontos 3; por outros movimentos iguais voltamos a obter os pontos 1.

Êste sistêma regular formado de 3 rêdes de BRAVAIS constitue o que SOHNCKE chama *um sistêma helicoidal de 3 pontos*. Estes eixos perpendiculares ao plano do desenho são eixos helicoidais de simetria ternária e quanto à simetria do cristal serão eixos ternários.

Êste sistêma é direito ou esquerdo conforme a rotaçção para passar de 1 a 2 e de 2 a 3, subindo, é no sentido dos ponteiros do relógio ou inverso.

Penetrando 2 destes sistêmas direitos ou esquerdos obtem-se a estrutura do *Quartzo* direito ou esquerdo, segundo SOHNCKE, sem a necessidade de particulas enantomorfas, basta o enantemorfismo na sua disposiçção.

As rêdes de BRAVAIS dão à matéria cristalina o sistêma em que ela cristaliza, ao passo que a disposiçção dos pontos à volta do centro de gravidade dos seus grupos (centros dispostos em rêdes de BRAVAIS) dão a classe de simetria.

SOHNCKE mais tarde foi obrigado a generalizar a sua teoria supondo que os átomos equivalentes de cada ele-

mento constructivo do cristal formam um sistema regular de pontos, sistema congruente com o dos seus centros de gravidade. Num cristal, penetram-se tantos sistemas congruentes como espécies de átomos constituem a matéria cristalina.

GROTH, na 4.^a edição da sua *Cristalografia Física* define um cristal como um conjunto de sistemas regulares de pontos, em que cada sistema é formado de átomos equivalentes e dispostos em redes congruentes; os átomos de cada rede estão paralelamente orientados.

— Uma outra e última generalização destas teorias geométricas sobre a constituição da matéria cristalina deve-se a FEDOROW e a SCHÖNFLIES que, independentemente um do outro, mostraram que há 230 tipos diferentes de estruturas possíveis de forma a constituírem um *corpo homogêneo*. Esta generalização provém de considerarem a mais a reflexão, com translacção paralela ao plano de reflexão (reflexão com escorregamento) podendo a translacção ser nula.

Consideram estes autores as particulas como enanteomorfias, contrariamente a SOHNCKE.

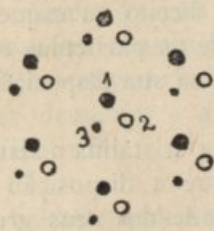


Fig. 17

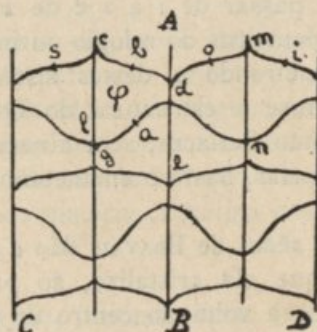


Fig. 18

Uma substância é homogênea se, considerando-a ilimitada, quando tomamos nela dois pontos H, K podemos

sempre achar um outro L próximo de K (a distância da ordem das grandezas que separam as moléculas) tal que todas as propriedades à volta de H e L coincidam.

Uma parêde coberta de papel pintado industrialmente, com quaisquer desenhos representa uma divisão homogênea do plano.

Imaginando em cada vértice duma rêde de BRAVAIS uma figura qualquer F, por muito complicada que seja, desde que todas as figuras estejam paralelamente orientadas, elas constituem uma estrutura homogênea.

Esta figura F, porém, pode ser assimétrica ou ter vários elementos de simetria. Nêste último caso esta figura pode-se obter sujeitando uma fracção dela às operações que a simetria exige. Assim se esta figura tiver um plano de simetria basta partirmos de metade dela e refleti-la num plano; se tiver um eixo de simetria ternária basta partirmos de $\frac{1}{3}$ dela e obtê-la por completo por 3 rotações à volta dêsse eixo.

Duma maneira geral, uma divisão homogênea do espaço supondo que estas figuras encham completamente o espaço, pode-se obter sujeitando uma figura onde não é necessário haver 2 pontos homólogos, ao conjunto de todas as operações de simetria representadas por rotações, translações, reflexões e outras operações que resultam de combinações destas.

SCHÖNFLIES chama *domínio ou célula fundamental* (*Fundamental bereich*) a esta porção de espaço que, não possuindo simetria alguma e portanto não tendo dois pontos homólogos, é capaz, pelo conjunto de operações acima definidas, de preencher completamente o espaço; e, reciprocamente considerando o espaço decomposto em células fundamentais, as operações de simetria de um grupo levam sempre o espaço à mesma posição aparente ou, como costuma dizer-se, restituem-no.

Há infinitas maneiras de dividir o espaço com homogeneidade, ou de dispôr um número qualquer de pontos

com homogeneidade. Todas essas maneiras porêm se reduzem a 23o tipos diferentes.

A estrutura da matéria cristalina, que as propriedades revelam homogénea, deve obedecer a alguma ou algumas destas disposições. Muitas de elas serão talvez incompatíveis com o equilibrio atômico ou moléculas, mas, seja qual for a disposição das partículas, ela deve obedecer a um destes grupos.

Geométricamente fica resolvido o problema da estrutura cristalina sem necessidade de considerar partículas cristalinas de 2 tipos enanteomorfos. Pode haver disposições enanteomorfas mas as partículas, nas hipóteses estabelecidas, são todas reduzidas a pontos.

Se considerarmos um grupo de pontos como uma partícula cristalina ficam existindo partículas enanteomorfas.

Na fig. 18 apresentamos uma divisão homogénea do plano, e supondo que esta figura é a base de um cilindro duma determinada altura, e imaginando vários destes cilindros sôbrepostos, isto representa uma divisão homogénea do espaço ou uma estrutura cristalina do sistema ortorômbico.

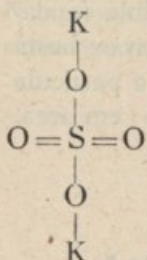
A célula fundamental $\varphi = cbda1c$ foi sujeita a uma rotação de 180° à volta de a ou b e a uma reflexão pelo plano que passa em AB ou noutra paralela, de forma a constituir a figura $cbdomnegc$ que depois se repete por translações ao longo da direcção AB e da direcção CD . O conjunto de operações de simetria que, sempre no plano, levam esta figura a coincidir consigo são: reflexões simples ao longo de AB e paralelas, rotações à volta de $s, b, o \dots$ de 180° , e reflexões ao longo da linha (plano) que passa nos centros de rotação $s, b, o \dots$ seguidas duma translação no sentido CD e igual à distância sb que separa as paralelas a AB .

— Estudos recentes (que adiante veremos) provam que as *partículas constituintes da matéria cristalina não*

são em geral as moléculas químicas mas sim os átomos, ou grupos de átomos.

Já vimos como SOHNCKE tinha aventado essa hipótese, e BARLOW e POPE fizeram o estudo das possíveis estruturas cristalinas supondo a matéria formada de esferas de raios proporcionais à valência dos elementos que representam.

Assim, no exemplo de TUTTON, o sulfato de potássio cuja fórmula química vai aqui representada, deve ser constituído por 3 sistemas de pontos: um formado por átomos de enxofre, que se dispõem segundo uma rede, outro formado por átomos de oxigénio em grupos de quatro, ou por quatro redes de átomos de oxigénio, e outro formado por átomos de potássio em grupo de dois, ou por duas redes de átomos de potássio.



São estas redes entrelaçadas umas nas outras, em equilíbrio, que dão à matéria cristalina o seu sistema, ao passo que a disposição dos vários átomos à volta dum deles, o de S por exemplo, determina a classe, a holoédrica do sistema ortorrômbico.

Por aqui se vê que a separação das classes em holoédricas e meroédricas é unicamente uma questão de método de estudo, nada tendo com a estrutura íntima da matéria cristalina.

Um cristal pertence a uma classe hemiédrica não porque resulta da holoédrica por perda de alguns elementos de simetria mas porque a sua constituição química, a forma das redes de átomos e a disposição destas assim o determina.

Vejamos como apesar destas generalizações ainda se pode admitir a explicação da lei de HAÛY dada pela hipótese de BRAVAIS.

Os pontos que na rede de BRAVAIS são moléculas cristalinas são, nestas generalizações, pontos homólogos

dispostos também segundo estas mesmas rêdes. Assim na fig. 18 o ponto *a* ou qualquere outro da figura *cdmn* e *gc* repete-se periódicamente ao longo das duas direcções da rêde plana, quere êste ponto seja o centro de gravidade das partículas materiais, quere seja o átomo de S, de K ou qualquere outro do exemplo de TUTTON.

Supomos que o cristal se fraciona ao longo destes pontos homólogos que ficam dispostos segundo uma rêde de BRAVAIS. Nesta célula *cdmnegc* há pontos homólogos tais como *cg*, *de* e só os não há na célula fundamental φ . Para se manter a explicação de BRAVAIS basta supôr que o cristal se fraciona de forma que a partícula mínima cristalina é constituída pela célula 4φ (em área, na nossa figura) igual a *cdmnegc*.

A estrutura cristalina estudada pelos raios X

Uma nova ordem de factos que vamos apresentar mostra que a constituição da matéria cristalina é, de facto, como estas hipóteses preveem, e se limita até a casos simples, considerando-se as partículas (átomos) reduzidos a simples pontos.

Os raios X que tantas semelhanças teem com a luz ordinária não são desviados como estes pelos espelhos, prismas ou lentes, nem são difractados pelas rêdes ordinárias. Também os cristais não produzem neles dupla refração nem polarisação.

Método de Laué. Em 1912, o Dr. LAUÉ professor em Zurich, teve a ideia de substituir para estes raios as rêdes de difracção pelas rêdes formadas pelas partículas cristalinas, dando assim origem a um novo método de estudo da estrutura cristalina, que rápidamente alcançou tal importância que constitue hoje um dos mais extensos capítulos da física sôbre a constituição da matéria.

Fazendo incidir um feixe destes raios sobre uma lâmina de *blenda* talhada perpendicularmente a um eixo binário, FRIEDRICH e KNIPPING notaram que a impressão fotográfica numa chapa que recebia os raios que atravessaram a lâmina, apresentava manchas (pontos) dispostas regularmente, com uma simetria que demonstrava a regularidade da estrutura do cristal. A fig. 19 reproduz uma fotografia destas, em que os raios X atravessaram uma lâmina de *cloreto de potássio* (*Proc. R. S. A. 610*). Na fotografia aparecem unicamente as manchas que representamos por pontos negros.

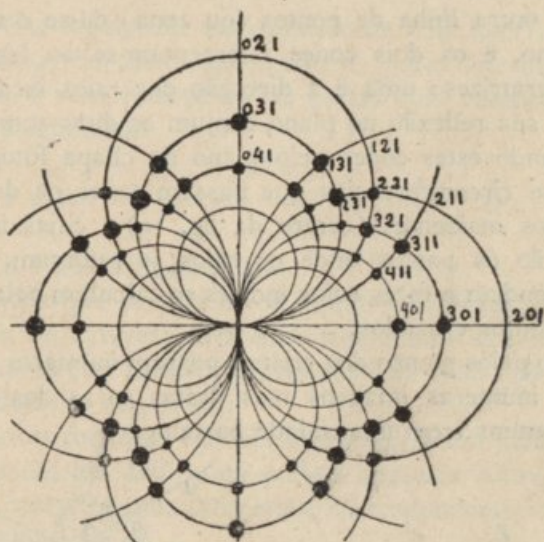


Fig. 19

Explica-se do seguinte modo o aparecimento daquelas manchas:

Considere-se o cristal formado de pontos dispostos em linhas rectas como nas rês de BRAVAIS (fig. 20).

Um feixe de raios aa' incidindo sobre esses pontos provoca neles novas ondas esféricas e pela construção de

HUYGENS obtem-se uma reflexão à maneira ordinária, ao longo de cf , qualquere que seja o comprimento de onda (λ) dos raios incidentes.

Estes raios reflectidos formam uma superfície cônica de eixo bc e com a geratriz cf ; e podemos dizer que os raios reflectidos que seguem ao longo de cada geratriz cf foram reflectidos numa face possível do cristal, a qual passa em bc e é perpendicular ao plano do desenho.

Podemos dizer que o feixe cônico é formado de raios reflectidos por todos os planos que pertencem à mesma zona de eixo bc , e tem como geratriz a direcção dos raios incidentes.

Para outra linha de pontos (ou zona) dá-se o mesmo fenómeno, e os dois cones interceptam-se ao longo de duas geratrizes: uma é a direcção dos raios incidentes, outra a sua reflexão no plano comum às duas zonas.

Cortando estes cones pelo plano da chapa fotográfica obtem-se circumferências que passam todas na direcção dos raios incidentes (centro da fig. 19) e cujas intersecções são os pontos onde os raios se reforçam, e que correspondem a faces cujos indices se calculam pela regra dos produtos cruzados.

Como pelos pontos dos cristais passam inúmeros planos haverá inúmeras imagens mas destas só as dos planos mais comuns tem intensidade bastante.

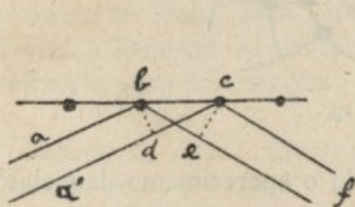


Fig. 20

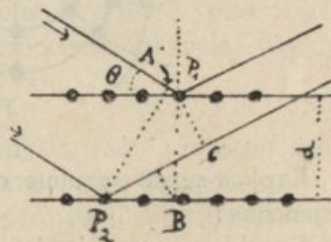


Fig. 21

A reflexão que se dá em cada face repete-se em todas as faces paralelas e para determinados valores dos ângu-

los de incidência ($90 - \theta$) e da distância que separa esses planos paralelos, podem os raios reforçar-se ou anular-se por interferência.

Sejam (fig. 21) P_1, P_2 , 2 planos paralelos, à distância d . Um raio que incide em P_1 e se reflete percorre a menos que um raio que incide em P_2 a distância $P_2 C - A P_1$,

$$\begin{aligned} \text{ora} \quad P_2 C - A P_1 &= (d \operatorname{sen} \theta + P_2 B \cos \theta) - \\ &- (P_2 B \cos \theta - d \operatorname{sen} \theta) = 2 d \operatorname{sen} \theta \end{aligned}$$

quando este espaço for um múltiplo de λ há interferência com reforço de intensidade, isto é, para determinadas direções θ vem reforçadas as ondas cujo comprimento satisfaz à igualdade

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \dots \dots \dots (1)$$

em que n é um número inteiro.

As ondas que produzem os pontos das fotografias de LAUÉ são de natureza diferente, isto é, são obtidas com a luz *branca* (de vários comprimentos de onda) como é a dum anticátodo de platina.

Não só as manchas são devidas a ondas em geral diferentes, como em cada uma podem aparecer sôbrepostos raios de comprimentos diferentes, correspondentes a diferentes valores de n .

BRAGG, professor da Universidade de Londres, aproveitou esta equação (1) para comparar as distâncias d dos planos dos cristais, desde que se empregue o mesmo comprimento de onda. Usa para isso uma radiação homogênea produzida com um anticátodo de Paládio ou mesmo por um de Platina, tendo o cuidado de empregar não a radiação *branca* mas os raios próprios do espectro da Platina.

Conforme fôr $n = 1, 2, 3, \dots$ assim se obtêm o que se chama espectro de 1.^a, 2.^a, 3.^a ... ordens.

Método de Bragg. BRAGG substituiu a chapa fotográfica por uma câmara de ionização construindo assim um aparelho parecido com um espectrômetro em que o telescópio é substituído pela câmara.

A lâmina do cristal talhada paralelamente às faces cuja distância mútua se quer medir, instala-se no centro dum círculo graduado onde vai incidir, rasando com um pequeno ângulo θ , o feixe de raios X, o qual depois de reflectido, entra na câmara onde um electroscópio de WILSON acusa a intensidade de ionização, a qual se pode também vêr com um anteparo fluorescente.

O anticátodo de Paládio fornece raios monocromáticos de $\lambda = 0,576 \text{ \AA}$ (Angstrom = 10^{-8} cm.).

Para qualquere posição do cristal há sempre reflexão, mas ela torna-se mais intensa (em certos casos 20 vezes mais) para os ângulos θ que satisfazem a (1).

Método de Debye Scherrer. Além do método fotográfico de LAUÉ fazendo passar um feixe de raios de vários comprimentos de onda por uma lâmina delgada do cristal, e do método de BRAGG que reflete luz monocromática, sucessivamente sôbre várjas faces, há ainda o método de DEBYE SCHERRER que emprega o cristal finamente pulverizado e atravessando-o por luz monocromática.

Nêste caso o pó coloca-se num tubo com movimento de rotação no campo dos raios X durante 10 a 20 horas e recebe-se a luz reflectida numa chapa fotográfica, onde fica registada uma série de circumferências concentricas.

Durante a exposição à luz algumas partículas estarão em posição tal que o seu plano (100) terá inclinação suficiente para produzir a reflexão com o comprimento de onda usado. Sendo o pó bem fino há toda a probabilidade que estes planos estejam dispostos em todos os

azimutes à volta do eixo da luz o que vai produzir na chapa uma circunferência.

O mesmo sucederá com todos os outros planos de estrutura, os quais são depois revelados por medidas na fotografia. É este o método mais vantajoso porque pode até servir para estudar os corpos chamados amorfos. HULL (M.M. vol. XIX, N.º 94) utilizou este processo para estudar a estrutura de Fe, Si, Al, Mg,...

— Este fenómeno tornou-se possível com os raios X e não com a luz ordinária porque o comprimento de onda desta última é da ordem de grandeza de 10^{-5} ou 10^{-6} cm. ao passo que a radiação X tem $\lambda = 10^{-8}$ cm., o que torna a matéria cristalina um meio contínuo para luz ordinária e descontínuo para os raios X.

O mesmo se pode ver na equação (1). Sendo $\sin \theta < 1$ é necessário que seja sempre $\lambda < 2d$, e só na luz normal ($\sin \theta = 1$), e para $n = 1$ seria $\lambda = 2d$.

Continuação do método de Bragg para os cristais do sistema cúbico. Tomando como abcissas os ângulos 2θ

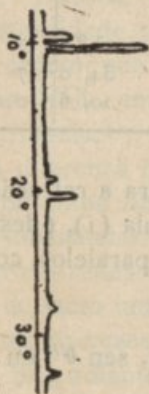


Fig. 22

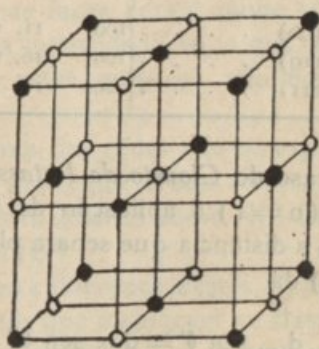


Fig. 23

e como ordenadas a intensidade de ionização obtida por BRAGG construe-se o seguinte gráfico da fig. 22 por reflexão sobre uma face (100) do Clorêto de sódio. As inten-

sidades aparecem nos máximos aos pares e são devidas às 2 riscas principais do espectro do Paládio. Na Platina aparecem 3 riscas.

No quádro seguinte, do mesmo autor, referimo-nos só aos máximos da risca mais intensa, fazendo incidir os raios X sôbre as faces (100), (110), (111).

Vejamos como da medida destes ângulos e da intensidade de ionização se pode tornar muito provável a hipótese das rêdes cúbicas de BRAVAIS, para alguns cristais do sistêma cúbico.

	n = 1		n = 2		n = 3	
	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ
Cloreto de potássio						
(100)		10, 2				
(110)		14, 6				
(111)		18, 0				
Cloreto de sódio						
(100)	100	11, 7	30	23, 8	7	36, 2
(110)	100	16, 6	24	34, 0	7	52, 0
(111)	20	10, 2	100	20, 6	0	—

No caso do *Clorêto de Potássio* para a refração de 1.^a ordem ($n = 1$) a aplicação da fórmula (1), (designando por d_{hkl} a distância que separa planos paralelos, com estes índices) dá

$$d_{100} \text{ sen } \theta' = d_{110} \text{ sen } \theta'' = d_{111} \text{ sen } \theta''' \text{ ou}$$

$$\frac{d_{100}}{d_{110}} = \frac{\text{sen } \theta''}{\text{sen } \theta'} = \frac{\text{sen } 7^{\circ}, 3}{\text{sen } 5^{\circ}, 2} = 1,4 = \sqrt{2};$$

$$\frac{d_{100}}{d_{111}} = \frac{\text{sen } 9^{\circ}}{\text{sen } 5^{\circ}, 2} = 1,7 = \sqrt{3}$$

ora num cubo a relação entre a distância que separa 2 faces (100) e a distância que separa 2 faces (110) fazendo-as passar pelos vértices do cubo é $\sqrt{2}$, e a distância entre 2 faces (111) dividida pela distância entre 2 faces (100), (passando ainda todas elas em vértices do cubo) dá o valôr $\sqrt{3}$; estes valores são aproximadamente os valôres daquelas relações.

Estes resultados confirmam pois a hipótese da rêde cúbica de partículas de KCl, e a rêde cúbica simples. Em todas as rêdes cúbicas as relações entre estas distâncias são :

Rêde cúbica simples	$\frac{1}{d_{100}}$:	$\frac{1}{d_{110}}$:	$\frac{1}{d_{111}}$::	1	:	$\sqrt{2}$:	$\sqrt{3}$
> > de faces com centro > > >											$1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$
> > com centro											$1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$

No caso do *Clorêto de Sódio* as mesmas relações revelam aproximadamente uma rêde cúbica de faces com centro. Nota-se porém que a reflexão de 2.^a ordem, com intensidade 100 (nas faces 111) é muito superior a de 1.^a ordem, que tem a intensidade 20, o que não acontece no KCl, embora estes números não figurem na mesma tabela.

Esta diferença na forma das rêdes não se explicava se os corpúsculos fossem moléculas e não átomos. Como é que substâncias tam semelhantes como NCl e KCl cristalizam em rêdes diferentes?

Há de facto uma ligeira diferença nestes cristais: KCl apresenta às vezes facetas que o colocam na classe N.^o 29 e não 32; adiante voltaremos a êste facto que mostra que a simetria destas estruturas nem sempre está concordante com a simetria geométrica do cristal.

Se supozermos, como se admite hoje, que *os corpúsculos constituintes da matéria cristalina não são moléculas,*

mas sim átomos ou grupos de átomos explica-se facilmente esta anomalia.

Quando um feixe de raios X incide sobre um plano das partículas do cristal, a *amplitude das ondas difractadas é proporcional ao peso atómico (ou melhor ao número atómico) do elemento* que constitue essas partículas.

Com estas duas hipóteses explica-se do seguinte modo a estrutura destes sais:

Na fig. 23 os pontos negros representam átomos de K ou Na, etc. e os pontos claros átomos de Cl ou Br, etc. No caso de KCl o poder dispersivo de K (peso atómico 39) equivale ao de Cl (peso at. 36,5) de forma que o conjunto produz uma rede cúbica simples com os pontos claros e escuros todos equivalentes.

No caso do NaCl sendo dominante a acção do cloro, quasi desaparece o espectro de Na e o resultado é uma rede só de átomos Cl, de faces com centro, como é a dos pontos só claros ou só escuros.

Nesta rede que tem a simetria da classe $N^{\circ} 32$ se vê que os planos (111) são alternadamente de metal e elemento halogéneo, o que não acontece com os planos (100) (110).

No quadro do pag. 68 já notamos que o espectro das faces (111) do cloreto de sódio tem na 2.^a ordem ($n=2$) uma intensidade muito maior que na 1.^a ordem.

Vejamos como este facto se explica nas hipóteses citadas: Nos planos (111) de K Cl as ondas difractadas por K e por Cl tem sensivelmente a mesma amplitude, de forma que para um ângulo θ conveniente tem lugar a equação (1) e a amplitude de vibração é igual à soma das amplitudes produzidas pelos planos de K e de Cl.

Num espectro de 1.^a ordem o raio que vai a P_2 (fig. 21) chega ao plano P_1 atrazado, ou percorreu a mais uma distância λ ; no espectro de 2.^a ordem chega atrazado 2λ , etc.

Se alternadamente com os planos P_1 , P_2 de Cl introduzimos a igual distância dêles planos de K, as ondas com a mesma amplitude encontrando-se em fase oposta aniquilam-se, e não haverá para o mesmo valor de θ reflexão alguma. Ela aparecerá para outro valor de θ . Se os planos introduzidos são de Na a amplitude das suas ondas sendo menor que a das ondas de Cl e interferindo com elas em fase oposta reduz bastante a intensidade da reflexão de 1.^a ordem, porque se encontram ondas em fase oposta. Na reflexão de 2.^a ordem sendo a diferença de marcha de 2λ , e cortada esta distância ao meio ficam ondas em fase concordante e o espectro de 2.^a ordem é maior que o de 1.^a.

No de 3.^a ordem, sendo o atraso 3λ , encontram-se as ondas novamente em fase oposta, e este espectro como todos os de ordem impar vem enfraquecido, vindo reforçados os de ordem par.

Ficam assim explicados com estas hipóteses os espectros de Na Cl, K Cl, etc. e admitimos para a sua estrutura cristalina a rede da fig. 23.

Se os centros de dispersão fossem moléculas e não átomos não haveria esta explicação da intensidade de ionização na refração de 2.^a ordem ser superior á de 1.^a, sobre as faces (111).

Os cristais que cristalizam nesta rede não apresentam todos as mesmas dimensões dos cubos, para o que basta notar que os valores de θ são diferentes.

Assim, usando o mesmo comprimento de onda, λ , nos dois cristais temos

$$2 d_1 \text{ sen } 5^{\circ},1 = 2 d_2 \text{ sen } 5^{\circ},8 \text{ donde}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = 1,13$$

representando por d_1 , d_2 os lados dos cubos elementares em K Cl e Na Cl.

O volume da molécula dum corpo é proporcional ao quociente do peso molecular pelo peso específico, e portanto temos:

$$\text{para K Cl é } \frac{M}{e} = \frac{745}{197}$$

$$\text{para Na Cl é } \frac{M}{e} = \frac{745}{585}$$

e a relação destes numeros é 1,37, o que não anda longe da relação dos volumes dos cubos da rede acima calculados

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 = 1,48$$

Se atribuíssemos a K Cl uma rede cúbica simples com todos os pontos homólogos, e a Na Cl uma rede cúbica de faces com centro, teríamos de supor que eram as moléculas e não os átomos os centros de difracção, pois que um cristal em forma de rede cúbica simples não pode ter senão uma qualidade de particulas as quais deverão conter ao mesmo tempo K e Cl.

Nesta hipótese, e designando por d a distância que separa os planos de pontos, paralelos a (100) temos

$$\text{Para K Cl... } 2 d \sin 5^{\circ},1 = \lambda \quad \text{ou } \frac{d}{\lambda} = 2,86$$

$$\text{para Na Cl... } 2 d \sin 5^{\circ},7 = \lambda \quad \text{ou } \frac{d}{\lambda} = 2,53$$

A cada ponto da rede cúbica simples corresponde o volume d^3 , porque cada particula situada no vertice do cubo pertence a 8 cubos, e como cada cubo tem 8 vertices, fica uma particula a cada cubo, logo

$$\frac{d^3}{\lambda^3} = \frac{V}{\lambda^3} = 23,4$$

A cada ponto da rede cúbica de faces com centro corresponde o volume $\frac{1}{4}(2d)^3 = 2d^3$ porque cada vértice deste cubo pertence a 8 cubos e havendo 8 vértices fica portanto a cada cubo

$$\frac{1}{8} \times 8 \text{ ou } 1 \text{ partícula;}$$

as 6 partículas das faces pertencem (cada uma) a 2 cubos; havendo 6 faces ficam 3 partículas que juntas com a de cima produzem 4.

$$\text{Logo } \frac{2d^3}{\lambda^3} = \frac{V}{\lambda^3} = 32,5$$

Multiplicando estes resultados pela densidade ρ , otem-se números relativos dos pesos dos volumes ligados a cada molécula.

$$\frac{234 \times 167}{325 \times 213} = 0,66 \quad ; \quad \frac{K \text{ Cl} = 74,5}{Na \text{ Cl} = 58,5} = 1,27$$

resultados discordantes provenientes de termos atribuido redes diferentes aos dois cristais.

— Para a determinação do valôr absoluto de λ utiliza-se a constante de PLANCK

$$N = 6.2.10^{23}$$

onde N indica o número de moléculas contidas numa molécula-grama

A cada molécula-grama de Na Cl pertencem $\frac{N}{4}$ cubos de faces com centro, e o volume duma molécula-grama será

$$\frac{N}{4} (2d)^3 = 2N d^3$$

que, por outro lado é igual ao pêso meléculár dividido por ρ

$$2 N d^3 = \frac{M}{\rho}$$

donde

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{2 N \rho}}$$

que para o cloreto de sódio dá $d = 2,8.10^{-8}$

Uma vez calculado êste valôr de d podemos calcular λ e de aí determinar o valôr de d para todos os cristais

— Como em todas as classes do sistema cúbico se conservam os eixos ternários, podemos obter todas as estruturas cristalinas cúbicas dando às redes cúbicas entrelaçadas deslocamentos na direcção dêstes eixos e que os conservem como eixos ternários.

Assim, esta estrutura de K Cl, Na Cl obtém-se partindo de duas redes cúbicas de faces com centro, coincidentes, e dando a uma delas uma translação a , ao longo dum eixo ternário, igual a $d\sqrt{3}$ (diagonal do cubo)

Se a translação fôr de $\frac{a}{2}$ obtemos uma estrutura com a mesma simetria da classe N.º 31 (hexatetraédica) como é a estrutura da *Blenda de Zinco*.

Os átomos de Zn formam como os pontos negros da fig. 23 uma rede cúbica de faces com centro, e os átomos de S ocupam alternadamente os centros dos cubos elementares.

Os espectros dos raios X mostram que os planos (100) são alternadamente de Zn e S e equidistantes, e os planos (110) contêm simultaneamente Zn e S; os planos (111) estão dispostos de forma que os planos de S alternam com os Zn mas não equidistantes. Esses planos estão represensados na fig. 24 em que as linhas de pontos de S e de Zn vão representadas, quando não

coincidentes, por linhas diferentes, cheias e pontoadas. Caminhando ao longo dum eixo ternário as propriedades variam com o sentido.

Fica assim explicado o plágiomorfismo desta classe. Substituindo estes átomos de Zn e S por átomos de

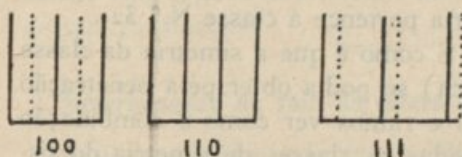


Fig. 24

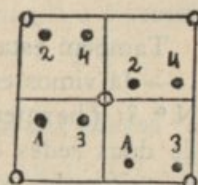


Fig. 25

carbono obtem-se a estrutura que Bragg atribue ao *Diamante*. Se supuzermos aqui 2 tipos de átomos (cargas electricas diferentes) obtem-se uma estrutura concordante com os factos que levam o Diamante a esta classe N.º 31.

Nesta mesma estrutura se incluye o *Silicio* e o *Estanho*.

Elementos como o *Ouro*, *Prata*, *Cobre*, *Aluminio* e *Chumbo* cristalisam numa rede cúbica de faces com centro, ao passo que *Carbono*, *Silicio* e *Estanho*, devido talvez à sua violência cristalizam em 2 duas redes intercaladas em que cada átomo fica cercado de 4 átomos dirigidos segundo os vértices dum tatraedro.

Se a molécula quimica tem 3 átomos, com 2 deles iguais, como por exemplo na *Fluorite* (F_2Ca) há 3 redes cujas posições se obtem do modo seguinte: partimos de 3 redes coincidentes, de faces com centro, e damos a uma delas (F) uma translação $\frac{1}{2}a$ ao longo dum eixo ternário; a outra (F) damos uma translação igual e de sentido contrário — fica assim para F uma rede cúbica simples. A ultima rede que ficou pertence aos átomos de Ca.

A diferença entre esta estrutura e a da Blenda está em que todos os centros dos cubos elementares que eram ocupados por S são agora ocupados por F, havendo porém o dobro de número de átomos de F porque ocupam todos e não metade dos centros dos cubos elementares.

Também esta simetria pertence à classe N.º 32.

— Já vimos em ZnS como é que a simetria da classe N.º 31 (hexatetraédrica) se podia obter pela penetração de duas redes cúbicas e ramos ver como a combinação de tais redes forma todas as classes de simetria do sistema cúbico. Construimos assim as classes menos simétricas à custa das mais simétricas, no que está o que chamámos *método analítico*.

A *Pirite de Ferro*, FeS_2 , é o exemplo da estrutura cristalina da classe didodecaédrica, N.º 30.

BRAGG apresenta para ela a seguinte estrutura deduzida dos seus espectros:

Os átomos de Fe formam uma rede de faces com centro, e dentro de cada cubo elementar em que esta rede se pode decompor fica um átomo de S, o qual não ocupa o centro desses cubos como acontece a F que ocupa todos os centros dos cubos elementares da rede cúbica de Ca na *Fluorite*.

Na *Pirite* cada átomo de S deslocou-se ao longo da diagonal aproximando-se do vértice onde não há Fe; isto em cada cubo elementar, mas de forma que no cubo da rede de Fe nenhuma destas 8 diagonais se cortam.

Cada vértice do cubo elementar fica sendo um centro de simetria. As faces do cubo maior são planos de reflexão e translação, quanto à disposição dos átomos e são plano de simetria no cristal, onde não consideramos translações. Na fig. 25 está representado um destes cubos projectado sobre uma face. Os pontos em branco representam átomos de Fe e os pontos negros átomos de S. Os números indicam a ordem crescente das altu-

ras a que eles se encontram supondo os átomos de Fe mais baixos à altura zero.

As normais às faces do cubo são, no cristal, eixos binários.

Podemos obter a posição dos átomos de S dando determinadas translações a redes cúbicas de vértices coincidentes com alguns dos da rede de Fe, variando a direcção destas translações.

Determinação do raio da esfera de acção nos átomos

No quadro seguinte de BRAGG (*Phil. Mag.* Vol. 40, 1920) que resume as dimensões das redes de sais isomorfos, expressas em Angstromes ($A = 10^8$ cm), se vê que a substituição de F por Cl, de Cl por Br, de Br por I aumenta as dimensões da rede cristalina.

Na F ... 2,39		K F ... 2,73		Rb Cl .. 3,28		Cs Cl .. 3,26
Na Cl .. 2,80		K Cl ... 3,13		Rb Br .. 3,44		Cs Br .. 3,40
Na Br .. 2,97		K Br ... 3,28		Rb I.... 3,66		Cs I ... 3,61
Na I ... 3,22		K I..... 3,52				

Do mesmo modo a substituição de Na por K, de K por Rb, de Rb por Cs aumenta as dimensões da rede, o que em geral acontece com os volumes moléculares das mesmas substâncias. Este aumento de volume quer em linhas, quer em colunas do quadro, é sensivelmente constante, e tem a seguinte explicação:

A cada átomo corresponde uma certa esfera de acção e o aumento que sofre a rede quando se passa de Na F para Na Cl deve ser o mesmo que quando se passa de K F para K Cl, porque êsse aumento provém do aumento da esfera de acção de Cl comparada com a esfera de acção de F; isto é, Cl tem uma esfera com 0,4 A a mais, em raio, que F.

Estes resultados, independentemente de BRAGG, foram também apresentados por NIGLI (*Z. f. K.* 1921).

Atribue-se assim a cada átomo uma esfera de acção, de forma que a distância que separa os átomos numa

rede cristalina é, em geral, igual à soma dos raios das duas esferas, uma de cada átomo.

Supõem-se os cristais formados de esferas em contacto, entendendo-se que estas esferas não terão as dimensões do átomo. Podem ser muito maiores do que ele e variáveis com a temperatura, pressão, etc.

São talvez as esferas ocupadas pelos electrões que nas modernas teorias atômicas constituem os satélites do núcleo do átomo.

HULL achou que no ferro metálico os átomos formam uma rede cúbica com centro sendo a distância dos átomos vizinhos 2,47 A.

Tomando este valor para raio do átomo de Fe vejamos como se pode calcular na Pirite qual a distância que separa O de S.

Neste composto os espectros dão o átomo de S como fora do centro do cubo elementar de Fe e deslocado ao longo duma diagonal do cubo (para se manter a simetria cúbica) na direcção do vértice que não tem Fe. Nesta concepção dos átomos como esferas o átomo de S podia ficar no centro do cubo cercado por 4 átomos de Fe ou mover-se ao longo da diagonal ficando portanto equidistante de 3 átomos de Fe até se tocar com o outro átomo do S que no cubo vizinho fica na mesma diagonal.

A distância de S ao vértice do cubo é 0,22 da diagonal do cubo, o que dá para a distância S—S o valor 2,05 A, diâmetro do átomo de S.

Passando à Blenda calcula-se o diâmetro de Zn = 2,65.

Com um corpo exiginado calcula-se O = 1,30 A.

Continuação do método analítico para a estrutura dos cristais hexagonais ou trigonais

Se num cristal cúbico um dos eixos trenários se tornar diferente dos outros 3, obtemos um cristal hexagonal ou trigonal.

Sirva de exemplo a *Calcite* cuja estrutura foi também determinada por BRAGG.

Imaginemos uma rede cúbica de faces com centro construída por átomos de Ca. Imagine-se outra igual de átomos de C ocupando estes os meios das arestas do cubo de Ca, isto é, uma rede como a de Na Cl. Dando a uma rede destas uma compressão no sentido dum eixo ternário e obtem-se a rede da estrutura de CO_3 Ca. Os átomos de O ficam dispostos 3 a 3 á volta de cada átomo de C e cada um deles em cada linha que une dois C, contando estas linhas só nos planos perpendiculares ao eixo principal.

O romboedro da *Calcite* fica formado por camadas de Ca, camadas de CO_3 alternadamente, conforme se vê na fig. 26 que representa os diferentes planos, perpendiculares ao eixo ternário.

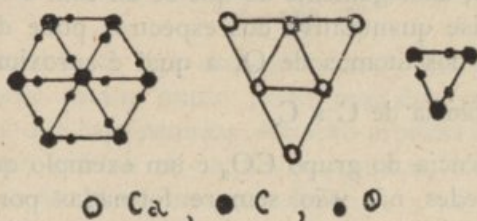


Fig. 26

No hexágono estão representados os átomos do plano que passa no centro do romboedro.

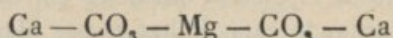
No triângulo maior estão representados os 2 planos vizinhos e paralelos, um de cada lado; no triângulo menor os átomos C e O nos planos exteriores e paralelos a estes. Os vértices do romboedro são átomos de Ca.

Cortando este romboedro por um plano perpendicular a uma das suas faces e que passe pelo eixo principal e dando a uma das metades uma translação ao longo desse mesmo eixo, igual á distância que separa duas camadas de átomos a disposição dos átomos torna-se

simetrica em relação a êste plano secante. Como na simetria do cristal não consideramos translações resulta que esta estrutura tem 3 planos de simetria que passam pelo eixo principal, e 3 eixos binários perpendiculares ao principal, isto é, a simetria da classe N.º 21.

No *Dolomite* desaparecem os planos de simetria com o romboedro de 3.ª especie. Classe N.º 17.

Na estrutura deste composto os planos perpendiculares ao eixo principal estão dispostos no ordem seguinte



metade dos átomos de Ca foi substituida por átomos de Mg.

Nestes 2 cristais a posição dos átomos de O pode variar entre os 2 átomos de C que a simetria da classe não muda, análogamente ao que se dá com o Pirite. Só uma análise quantitativa dos espectros pode determinar a posição dos átomos de O, a qual é aproximadamente $\frac{1}{3}$ da distância de C a C.

A existência do grupo CO_3 é um exemplo que mostra que as redes não são sempre formadas por átomos; podem também ser formados de grupos de átomos, embora não constituindo molécula.

Determinação do raio da esfera de acção dos átomos (cont.)

No Diamante a distância minima entre os C é 1,54 A, e é êste valor o que toma BRAGG para diâmetro de C. Sendo o diâmetro de O = 1,30 A, resulta para a distancia C - O o valor

$$\frac{1}{2}(1,30 + 1,54) = 1,42 \text{ A}$$

concordante com o valor 1,47 A dado pelas medidas de intensidade do espectro.

Estes exemplos mostram que se pode atribuir a cada átomo um raio de acção com o qual se explicam vários factos.

Os raios dos elementos mais comuns são :

C.	0,77	S.	1,02
N.	0,65	Cl.	1,05
O.	0,65	K.	2,07
Na	1,77	Ca	1,70
Mg	1,42	Fe	1,40
Al	1,35	Cu	1,37
Si.	1,17	Zn	1,32
Ag	1,77	Sn	1,40
Pb	1,90		

Podemos assim construir modelos de estrutura cristalina juntando esferas de raios proporcionais a estes números.

Contrariamente ao que sucede com os pesos atômicos estes numeros estam muito perto uns dos outros, e supõe-se até que esta pequena variação provêm da penetração dumas esferas de acção nas outras, admitindo para todos os átomos o mesmo volume.

Esta questão da estrutura dos átomos está ainda em princípios de estudo, e, depois de considerarmos insufficiente a hipótese que os reduz a pontos, de novo voltaremos a ela, expondo-a conforme LEWIS e LANGMUIR.

Previsão de estruturas cristalinas

Embora pouco, já alguma coisa se pode dizer das estruturas prováveis que tomarão alguns minerais :

Imagine-se uma rede cristalina como a do NaCl. Cada particula é um centro da rede quere seja de Na ou de Cl.

Se substituirmos os átomos de Cl por um grupo de átomos sem centro como por exemplo ClO_3 , em que Cl é cercado por 3 O, resultará uma rede sem centro e a substância $\text{Na}(\text{ClO}_3)$ cristalizará numa classe sem centro, como é a classe tetartoédrica (N.º 28). Esta estrutura foi confirmada (*Nigli*, Z. f. K. 56. 184. 1921).

Se um destes átomos é substituído por um grupo com centro teremos ainda a estrutura duma classe com centro. Assim: substituindo Na por Fe e substituindo Cl por um par de átomos de S cujo centro de gravidade coincida com o centro de Cl, obtem-se a estrutura da Pirite, com centro.

Conhecem-se minerais que se podem obter da Pirite substituindo um átomo do S por As, Sb; Ex.º (Sb S Fe).

Por ser o pêso atômico de Sb 120, e de S 32, o centro de gravidade dêste sistema não fica no meio da linha que os une, e como é êle que vai ocupar o lugar de Cl, por exemplo, fica uma estrutura sem centro, como acontece na *Ulmanite* (Ni Sb S) que cristaliza na classe N.º 28.

Fica assim explicado como é que êste mineral isomorfo com a Pirite tem no entanto menor simetria.

Entendemos aqui por substâncias cristalinas isomorfas aquelas que apresentam estrutura cristalina análoga (definição de HLAUWSCH).

Passando aos cristais hexagonais apresentamos os seguintes exemplos:

Calcite (Ca CO_3), *Nitratina* (Na NO_3) e *Proustite* ($\text{Ag}_3 \text{As S}_3$) apresentam grande analogia cristalográfica e estrutural e cristalizam respectivamente nas classes N.º 21, N.º 21, N.º 20.

Os elementos construtivos da estrutura são Ca, Na, Ag_3 e CO_3 , NO_3 , As S_3 . Os átomos de Ca, Na podem construir uma rede em que haja centro de simetria. O mesmo já não acontece com o grupo Ag_3 , o que leva a Proustite a cristalizar numa classe acêntrica como é a N.º 20.

Vemos assim que já alguma coisa se pode prever da estrutura que virão a tomar diversos átomos ou grupos de átomos, que são os elementos construtores do edificio cristalino. Isto mostra que a *isomorfia é mais uma consequência geométrica que química.*

Continuação do método analítico para outros sistemas

Passando ao *sistema tetragonal*, vê-se que a estrutura das suas classes se obtem da do sistema cúbico dando a algumas das redes que se penetram ou a alguns dos seus lados uma deslocação paralela a um dos eixos quaternários do cubo.

Esta disposição perde todos os planos de simetria oblíquos a êsse eixo e fica com os planos que por êle passam e com os normais ao mesmo eixo.

Segundo VEGARD (Z. f. K. 56.325) no *Rútilo* a disposição dos átomos de titânio é a de 4 redes penetradas, de faces com centros, duas das quais correspondem à disposição dos átomos de C no diamante.

A introdução dos átomos de O em camadas horizontais tem como consequência o alargamento das redes nas direcções perpendiculares ao eixo principal, conforme se vê na relação axial $\frac{c}{a} = \frac{2}{3}$ apróximadamente.

Dando a uma rede cúbica translações diferentes na direcção de dois eixos quaternários obtemos a simetria do *sistema ortorrômbico*.

Esta mesma simetria se pode obter conservando numa rede cúbica o plano de simetria paralelo a uma face do dodecaedro rômbo e mais duas faces que lhe sejam perpendiculares — : outra do dodecaedro e uma do cubo.

Cristais com esta disposição são por exemplo o *Enxofre* e os do grupo da *Aragonite*.

**Insuficiência da hipótese
que reduz os átomos a simples pontos**

a) Já dissémos que a lei dos índices inteiros e pequenos de MILLER se explica com BRAVAIS, supondo que as faces são tanto mais freqüentes quanto mais densa é a acumulação de pontos nos diferentes planos que por eles passam.

Conhecida actualmente a estrutura cristalina de bastantes corpos vejamos se esta hipótese se confirma.

Na rede cúbica simples as faces devem aparecer pela ordem seguinte :

(100) (110) (111) (210) (211) (221) (310) (311)

na rede cúbica com centro, pela ordem

(110) (100) (211) (310) (111) (321) (411) (210)

na rede cúbica de faces com centro, pela ordem

(111) (100) (110) (311) (331) (210) (211) (310)

FEDOROW (*Z. f. K.*) diz que a série mais freqüente nos cristais é a segunda, o que corresponde a uma disposição de átomos não de forma a ocuparem o menor volume possível, mas sim de forma a darem ao cristal a menor superfície (ver pág. 43) semelhantemente ao que acontece com as pequenas gotas líquidas.

As estruturas modernamente estudadas pelos raios X mostram porém que as redes mais freqüentes são as de faces com centro, cúbicas ou romboédricas as quais correspondem a uma disposição dos átomos de forma a ocuparem o menor volume.

b) Nas estruturas estudadas nem sempre há concordância entre a classe a que pertence o cristal e aquela a que pertence a sua estrutura.

Já vimos que a *Blenda*, a *Pirite de ferro*, o *Cloreto de sódio* etc., apresentam uma estrutura cuja simetria é concordante com a simetria dos seus cristais, que se sejam da classe holoédrica ou não.

Outros minerais há, porém, cuja estrutura não está de acordo com a simetria do cristal: a *Silvina* apresenta às vezes facetas (931) que a elevam à classe N.º 29 enquanto que a sua estrutura é da classe N.º 32; a *Cuprite* (Cu_2O) apresenta uma estrutura com a simetria da classe N.º 32, formada de uma rede cúbica de faces com centro, de Cu, e de uma rede cúbica com centro de O, penetrando-se mutuamente. Há porém certas formas deste mineral que apresentam a simetria da classe N.º 29.

O *Diamante* cuja estrutura se pode obter a partir da *Blenda de Zinco* substituindo Zn e S por C fica com uma estrutura que o leva à classe holoédrica, tendo nós sido obrigados a supor átomos de duas naturezas diferentes para o levar à classe N.º 31 em que se coloca geralmente.

Pode-se supor que a causa da análise pelos raios X não revelar uma estrutura concordante com a simetria do cristal, mas uma estrutura de simetria superior, está no facto da assimetria da disposição dos átomos ser muito fraca escapando assim à acção daqueles raios.

Outra explicação deste facto pode ser a que vai abaixo indicada.

c) A *Blenda* e o *Diamante* apresentam a mesma estrutura e no entanto a *Blenda* tem uma clivagem paralela às faces do dodecaedro rômbo e o diamante paralela às faces do octaedro, o que não está de acordo com a hipótese que supõe a disposição dos átomos (considerados pontos) como a única causa da clivagem.

Já vimos na pág. 75 como se dispõem os átomos no *Diamante*, *Silício* e *Estanho*:

Cada átomo é cercado, nestes elementos, por 4 outros equidistantes e dispostos segundo os 4 vertices dum tetraedro. Ora todos estes elementos são tetravalentes o

que leva a supor que é a valência que lhes dá aquela disposição. Faz excepção o Chumbo, tetravalente.

Nos outros elementos de menor valência, como são Ouro, Prata, Cobre, Alumínio, etc., os átomos dispõem-se segundo redes cúbicas de faces com centro, onde cada átomo é cercado pelo máximo (12) número de átomos equidistantes, enquanto que na rede cúbica simples cada um é cercado por 6 e na rede cúbica com centro é cercado por 8.

Os elementos electropositivos cristalizam em geral em formas de simetria elevada, como a cúbica e hexagonal holoédricas, ao passo que os electronegativos cristalizam em formas de menor simetria.

Parece por isto que os dois principios que presidem à disposição dos átomos nos cristais são a sua *valência* e a *disposição mais compacta* de átomos.

— Estes factos a) b) c) d) mostram que na formação dos cristais não devemos considerar os átomos como reduzidos a simples pontos geométricos.

Há certas forças próprias do átomo, que estão orientadas em determinadas direcções. Essas forças, que dão ao átomo orientação, escapam à acção dos raios de RONTGEN, que parece terem principalmente acção sobre o núcleo do átomo.

Só o conhecimento completo da estrutura do átomo poderá um dia vir a resolver estes problemas.

A hipótese de LEWIS-LANGMUIR parece explicar grande parte destes factos, incluindo o facto atrás estudado, do raio de acção dos átomos.

Segundo esta hipótese cada átomo é formado de um núcleo de carga positiva cercado de electrões de carga negativa e em número igual ao número de ordem do elemento na Lei periódica.

A carga do núcleo é igual em valor absoluto à soma das cargas dos electrões. Assim o átomo de Potássio tem um núcleo de carga + 19, o qual é cercado por 19 núcleos, cada um com a carga — 1.

Há certos arranjos de electrões que são mais estáveis que outros, e são êles os arranjos dos electrões dos gases inertes, os quais devem a sua inércia precisamente a êsse facto.

No quadro seguinte vão dispostos por ordem os gases inertes, com o número dos seus electrões distribuido pelas várias zonas concentricas que se supõe envolverem sucessivamente o núcleo.

Tipo	Nome	Número de electrões	Distribuição concentrica	Comparação dos tipos
I	Helio	2	2	—
II	Neon	10	2 + 8	I + 8
III	Argo	18	2 + 8 + 8	II + 8
IV	Kripton	36	2 + 8 + 8 + 18	III + 6 + 12
V	Xenon	54	2 + 8 + 8 + 18 + 18	IV + 6 + 12
VI	Niton	86	2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 32	V + 24 + 12

É notável a relação entre êstes números e as formas do sistema cúbico, e por meio dela se pôde estabelecer a hipótese da distribuição dos electrões à volta do núcleo:

Assim: II deve ter a mais que I, 8 electrões dispostos na direcção dos vertices do cubo: IV deve resultar de III envolvendo-o por 6 electrões dispostos na direcção das normais às faces do cubo e por 12 dispostos na direcção das normais às faces do dodecaedro rômboico.

Igualmente 24 corresponde à disposição segundo as faces dum icositetraedro.

Segundo a mesma hipótese atômica as propriedades químicas dos elementos dependem da tendencia que tem o átomo a cercar-se dum arranjo estável de electrões.

Assim: K tem 19 electrões e tende à forma estável de 18, podendo facilmente ceder um electrão; Cl tem 17 electrões e tende a apoderar-se de um electrão para adquirir a forma estável 18.

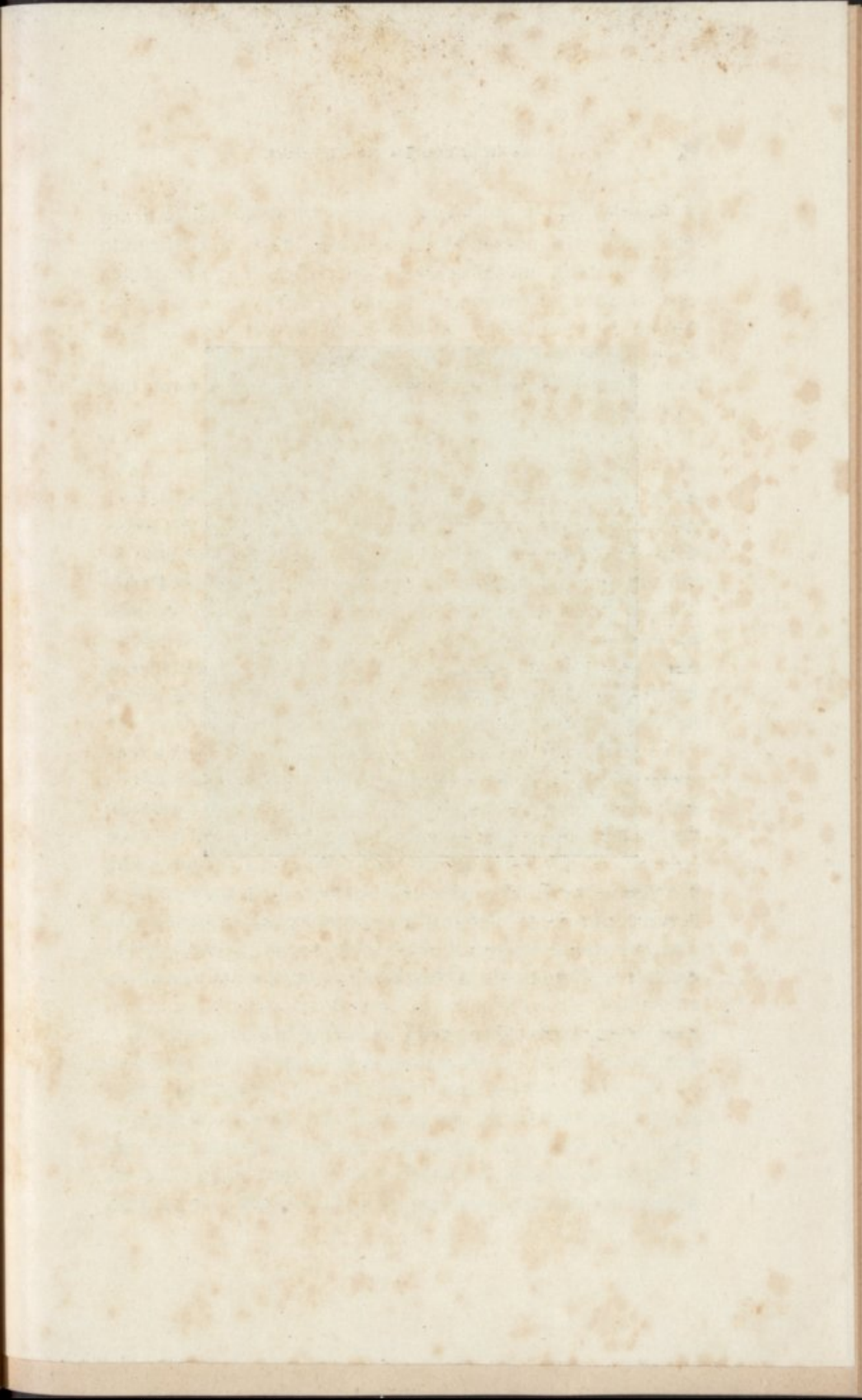
Resulta daqui que êstes elementos em presença ficam em equilíbrio passando um electrão de K a Cl ficando portanto cada um dêles com 18 electrões. Com as cargas dos núcleos são respectivamente 19 e 17, resulta para o átomo K uma carga positiva e para o átomo Cl uma carga negativa.

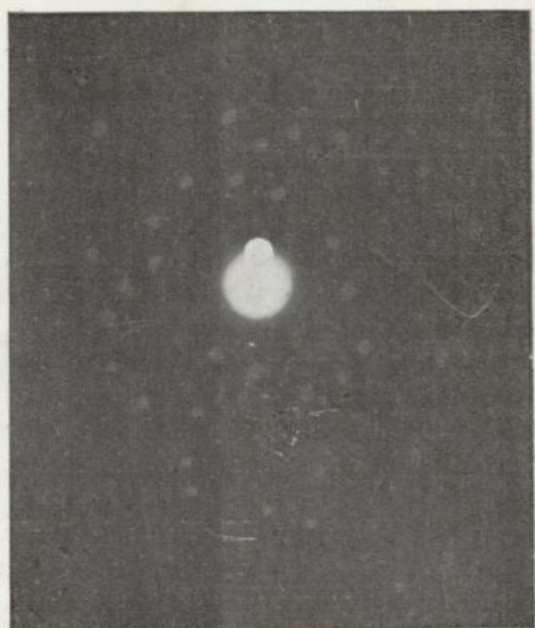
E a atracção destas cargas que constitue a força que mantem a ligação dos átomos.

No caso do sulfureto de calcio, S perde 2 e Ca ganha 2 electrões, donde resulta uma maior acção electrostática, e portanto uma diminuição da distância que separa os núcleos, o que está de harmonia com os factos atrás estudados sôbre o raio de acção dos átomos — onde se verifica que, na disposição dos elementos pela Lei Periódica, os raios de acção diminuem a partir dos gases inertes, até um mínimo que precede o gas inerte seguinte, onde êste raio de acção sobe bruscamente para os metais Li, Na, K, Rb, Cs, para continuar de novo a descer, e assim periodicamente.

Segundo as mesmas hipóteses, nas combinações tais como SO_2 , CO_2 de 2 elementos electronegativos, ambos os átomos tem menos electrões que a sua fórmula estável, donde resulta que êstes se associam ficando um anel ou zona de electrões comum aos 2 elementos. Há assim uma penetração da esfera de acção dos átomos, donde resulta para êstes elementos um menor raio de acção.

Compreende-se assim que os metais cristalizem em geral em fórmulas de simetria elevada, ao passo que os elementos electronegativos, havendo penetração dos átomos, tomam uma disposição de menor simetria.





CAP. V

Aplicação do método de Laué

Tentando fazer a análise de alguns cristais pelos raios X, pelo método de LAUÉ, tivemos que nos limitar às ligeiras indicações que encontramos no *Zeitschrift für Kristallographie*, sôbre a técnica das experiências, por não ser fácil obter mais detalhadas informações.

Motivo êste que nos levou a fazer várias tentativas até podermos conseguir alguma coisa aproveitável; acrescia ainda o facto de não haver nos Gabinetes da Faculdade de Ciências meio de obter os raios X nas condições precisas.

Foi necessário recorrer ao Gabinete de Radiologia do Hospital da Universidade, onde há meio de obter um foco bastante intenso de raios de RONTGEN, onde a corrente electrica é gerada por um motor.

O serviço médico deste Gabinete é bastante, o que não nos permitiu podermos-nos utilizar dêle tanto tempo como desejaríamos, apesar da grande boa vontade do seu pessoal, em prestar-nos todo o auxilio nas nossas experiências.

Preparação dos cristais. Preparámos lâminas de cristais, normais a eixos de simetria, de espessura inferior a meio milimetro e com meio centimetro quadrado de superficie. Como não podiam ser montadas em lâminas de vidro montámo-las em rectângulos de cartão de 3 a 4^{cm} de lado, com orificios que deixam o centro do cristal a descoberto. Embora o cartão seja transparente aos raios X

usámos esta disposição para o melhor ajustamento do cristal na direcção do foco. Também não é necessário que as lâminas sejam polidas.

Preparámos lâminas de FLUORITE (face do cubo e face do octaedro) calcite, quartzo, topázio, sal gêma, etc., sendo as de FLUORITE as únicas que nos deram resultados aproveitáveis.

Montagem do aparelho. Numa tábua de secção em T (M da fig. 27) estabelecemos 2 cursores C C' distantes 3 a 4^{cm}, ficando em C a chapa fotográfica embrulhada em papel preto e com a camada sensível voltada para C'. Êste último anteparo é uma lâmina de chumbo de um milimetro de espessura, que absorve todos os raios X produzidos na empola E, excepto o feixe central que atravessa o anteparo num orifício de 3^{mm} de diâmetro. É junto dêste orifício e do lado de C que fica colocada a lâmina do cristal, a qual é assim atravessada por um feixe circular de raios, com incidência normal.

Produção dos raios X. Começámos por experimentar uma empola ordinária de grande potência, com anticátodo de platina, elevando sucessivamente os tempos de exposição até 5 minutos, não consecutivos, de fôrma a evitar o aquecimento.

Como apesar disso a empola aquecia e os tempos de exposição eram ainda curtos, passámos a empregar a empola de COOLIDGE com anticátodo de tungsténio, aquecida pela corrente electrica dum acumulador A.

Na mesma figura se vê a disposição da experiência: A corrente do gerador a perto de 20 V é transformada em T a alta tensão e conduzida em 2 fios paralelos de lado a lado da sala, por cima dos operadores, indo dos transformadores aos acumuladores. Em R há uma resistência que regula a corrente de aquecimento do anticátodo.

A simetria da disposição das manchas da radiografia, mesmo que seja perfeita, não nos permite em geral determinar a classe de simetria do cristal, pois classes diferentes produzem a mesma simetria no plano.

A razão está em que uma face, ou duas opostas e paralelas, produzem a mesma mancha de difração e portanto as classes que não tem centro de simetria confundem-se com as que o tem, reduzindo-se assim as 32 classes a 11 grupos diferentes.

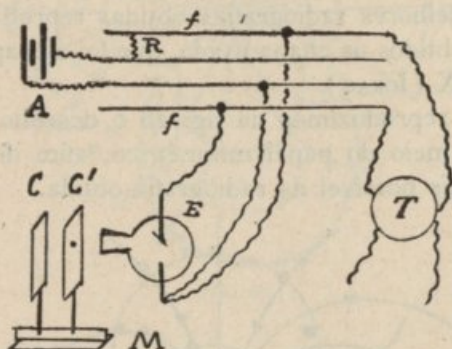


Fig. 27

A simetria de cada grupo destes fica a mesma da classe de simetria mais elevada que entra no grupo: assim as classes n.ºs 32, 31, 29 formam um grupo, e as suas radiografias apresentam a simetria da classe n.º 32.

É o seguinte o agrupamento das classes :

Classes 32, 31, 29	formam o grupo	A
» 30, 28	» » »	B
» 27, 26, 24, 22	» » »	C.
» 25, 23, 19	» » »	D
» 21, 20, 18	» » »	E
» 17, 16	» » »	F
» 15, 14, 12, 11	» » »	G
» 13, 10, 9	» » »	H
» 8, 7, 6	» » »	I
» 5, 3, 4	» » »	J
» 2, 1	» » »	K

Uma lâmina dum cristal paralela a uma face do cubo e duma classe do grupo A apresenta uma simetria teórica, como se vê na fig. 19.

Praticamente porém esta imagem aparece muito incompleta, como se vê na fotografatura da pág. 89 e nas fig. 28 e 29, que se deve a impureza da massa cristalina, que se deve às más condições da experiência.

Nem as manchas de igual intensidade se encontram simetricamente dispostas, nem a fotografatura que reproduz uma das melhores radiografias obtidas reproduziu todos os pontos obtidos na chapa usada, que foi a chapa própria para raios X (IDRAG).

Por isso reproduzimos na fig. 28 o desenho tirado da chapa por meio do papel milimétrico, afim de se aproximar o mais possível da radiografia obtida.

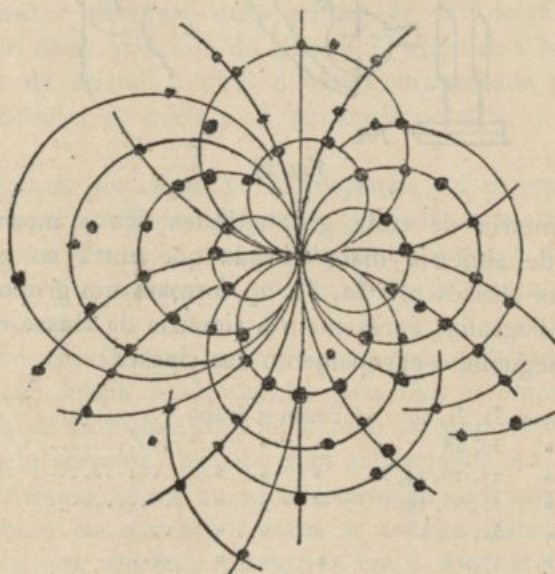


Fig. 28

Para a comparação da fig. 28 com a fotografatura é preciso dar a uma delas uma rotação de 45° .

Na fig. 29 reproduzimos outra radiografia do mesmo cristal mas duma lâmina dum outro exemplar.

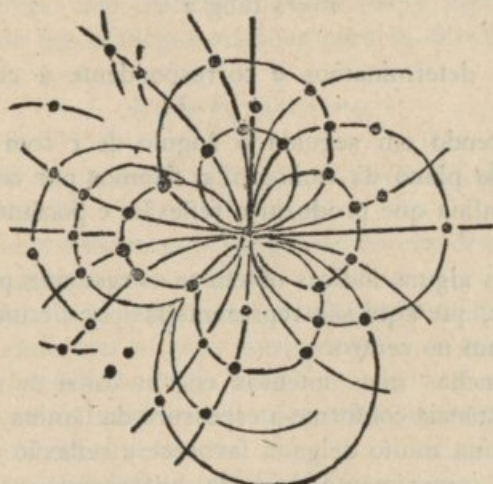


Fig. 29

Não marcamos os índices das faces que produzem as diferentes manchas porque as condições da experiência não nos permitiam medir com segurança a distância do cristal à chapa, envolvida em papel preto.

Nota-se nestas figs. a grande regularidade de disposição que apresentam os pontos, sendo fácil de fazer passar por êles os arcos de circunferência.

Nota-se mais a falta de algumas manchas, comparando estas figs. com a fig. 19, a qual é unicamente um esquema teórico.

Sem estas dificuldades seria fácil calcular os índices das faces que produziram por reflexão as diferentes manchas:

Designando por r a distância duma mancha ao centro da radiografia, e por s a distância dêsse centro à lâmina do cristal, uma face que faça com a luz incidente (incidência normal à lâmina) o ângulo α reflete a luz numa

direção que faz com a mesma normal o ângulo 2α e teremos portanto

$$r = s \operatorname{tang} 2\alpha$$

por onde determinamos α correspondente a cada valor de r .

Conhecendo em seguida o ângulo de r com os eixos cúbicos do plano da radiografia, fixamos por completo a face cristalina que produziu a reflexão, e portanto os seus índices.

Obtidos alguns índices obtêm-se os restantes pela regra das zonas, que aqui são representadas por circunferências que passam no centro.

As manchas mais intensas encontram-se a maior ou menor distância conforme a espessura da lâmina (BRAGG). Uma lâmina muito delgada favorece a reflexão dos raios de maior comprimento de onda, aparecendo as manchas correspondentes, mais intensas, com grande valor de θ como se vê na fórmula (1) da pág. 65.

Já vimos (fig. 22) que a reflexão se torna mais intensa para certos valores de θ que correspondem às interferências de 1.^a 2.^a ordens...

Não são porém em geral os mesmos comprimentos de onda que produzem estas interferências aqueles que vão produzir as manchas da fotografia.

A aplicação da fórmula citada e o conhecimento do valor de λ próprio do anticátodo usado, permitem-nos verificar que as radiações de menor λ que produzem interferência ficam além das de maior λ que produzem as manchas da radiografia.

Comparação das redes cúbicas.

Se o cristal tem uma *rede cúbica simples*, como acontece no KCl, e considerarmos uma série de faces tais como (521), (421), (321), (221), ... todas as suas propriedades geométricas, físicas e cristalográficas vão variando

com regularidade e as manchas da radiografia apresentar-se hão também regularmente como acontece na fig. 19 onde aparece uma mancha máxima (321), diminuindo a intensidade das manchas vizinhas para os dois lados.

Seja

$$h x + k y + l z = 0$$

a equação do plano (face hkl) que passa na origem das coordenadas.

Êste plano contem aqueles pontos de coordenadas x e y que satisfazem a esta equação.

Na rede cúbica simples tomamos como unidade o lado do cubo elementar e serão portanto todas as coordenadas números inteiros.

Para vermos qual a rede que existe neste plano procedemos do seguinte modo:

Seja por exemplo a face (531).

Para $z = 0$ obtemos os pontos da rede plana situados no plano dos x e y , os quais tem as coordenadas

$$[0, 0, 0] [3, \bar{5}, 0] [6, \bar{10}, 0] [9, \bar{15}, 0] \dots$$

e ficam numa linha recta. Todos os outros pontos desta recta se obtem por somas e subtracções.

Fazendo $y = 0$ obtem-se os pontos

$$[1, 0, \bar{5}] [2, 0, \bar{10}] \dots$$

Fazendo $x = 0$

$$[0, \bar{1}, 3] [0, \bar{2}, 6] \dots$$

Todos êstes pontos do plano (531) são nós duma rede de paralelogramos, a qual póde ser construída, como vimos, de maneiras diferentes; os lados da malha da rede podem ter direcções e comprimentos diferentes mas a sua área é constante.

Entre estas redes há uma cujos lados da malha são mínimos, correspondentes às direcções de maior densidade de pontos em cada linha.

Como a distância dum ponto à origem é

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

os valores mínimos desta expressão correspondem a êsses lados do paralelogramo, os quais são chamados, juntamente com a sua diagonal, *vectores fundamentais da translacção da rede*.

No nosso exemplo êsses vectores vão da origem aos pontos

$$[1, \bar{2}, 1] [\bar{1}, 1, 2] [0, \bar{1}, 3]$$

Se numa rede cúbica simples introduzimos um ponto no centro de cada cubo elementar obtemos uma rede *cúbica de centro* (β , pág. 43).

As coordenadas dos vértices da rede α são números inteiros p, q, r , e as coordenadas dos centros dos cubos são

$$p + \frac{1}{2}, \quad q + \frac{1}{2}, \quad r + \frac{1}{2}$$

Estes novos pontos estão situados numa rede plana (hkl) da rede α , se fôr inteiro o 2.º membro da equação

$$hx + ky + lz = c + \frac{h+k+l}{2}$$

em que c é um número inteiro.

Sempre que $h+k+l$ fôr um número par êsse plano contém pontos que são centros dos cubos elementares; os vectores que contêm esses pontos devem ter as coordenadas do seu extremo só expressas por números impares, pois de contrário as coordenadas dos meios desses vectores não são as coordenadas dos centros dos cubos.

Vê-se que os vectores dessa rede plana não serão todos, nem somente dois, de índices só impares, pois que se o fossem, obtinhamos por soma ou subtração o terceiro vector de índices todos pares, e então êle não seria mínimo, porque tinha a meio um ponto da rede α .

Sendo pois $h + k + l$ par, haverá um vector de índices só impares e dois com índices pares e impares.

Ex.: No plano (521) da rede α há os vectores

$$[0, \bar{1} \ 2] [\bar{1} \ 1 \ 3] [\bar{1} \ 2 \ 1]$$

e no meio do vector do meio há um ponto da nova rede β , de coordenadas

$$\left[\frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right]$$

No centro de cada paralelogramo introduz-se assim um novo ponto, donde resulta que estes planos ficam com o dobro do número de pontos.

Se $h + k + l$ é impar, estes planos não pertencem à rede β e ficam situados a meia distância entre os planos de α , formando outra rede congruente com a primeira.

Logo: os planos tais como 521 teem agora, na rede β o dobro do número de pontos que tinham em α , e como o poder de reflexão é proporcional ao número de pontos, resulta que êstes planos refletem o dobro da luz que refletem os planos como (531), em que há metade do número de pontos. As manchas destes aparecerão porisso mais fracas.

Se introduzimos na rede α um ponto no centro de cada face do cubo obtemos a *rede de faces com centro* (γ da pág. 43).

Considerando primeiramente as faces de índices impares vê-se que devem os vectores ser: dois de índices

impares e um de indice par, pois só nesta hipótese é satisfeita a equação

$$hx + ky + lz = 0$$

e como os meios destes vectores teem cordenadas da forma

$$p + \frac{1}{2}, q + \frac{1}{2}, r$$

...

...

vê-se que no meio deles há novos pontos de γ e portanto a malha da rede fica dividida em 4 iguais.

Se os índices de plano são 2 pares e 1 impar, ou 2 impares e 1 par, unicamente um dos vectores é dividido ao meio pelos novos pontos, ficando a malha plana dividida ao meio, e aparecem entre estes planos outros planos contendo os outros pontos.

No plano (311) os vectores fundamentais são

$$[0 \bar{1} 1] [1 \bar{1} 2] [\bar{1} 2 1]$$

e no meio de todos êles há novos pontos da rede γ .

No plano (521) só aparece um destes pontos no meio do vector $[\bar{1} 2 1]$.

No plano (421) cujos vectores fundamentais são

$$[0 \bar{1} 2] [\bar{1} 1 2] [\bar{1} 2 0]$$

só aparece um destes pontos no meio do vector $[\bar{1} 1 2]$.

É por raciocínios desta ordem que se póde chegar a determinar qual a rede de estrutura do cristal que produz uma dada figura de difracção.

A questão vai-se complicando à medida que estas redes simples se vão entrelaçando, como acontece na maior parte dos cristais, acrescentando ainda a dificuldade de as diferentes redes serem constituídas por átomos de corpos diferentes, e portanto com diferente poder de reflexão.

Os resultados obtidos pelos 3 métodos vão-se completando, de forma que é já hoje grande o número de corpos estudados.

Na nossa fotografura da pág. 89 em que reproduzimos uma radiografia de Espato-fluor vê-se que as manchas apresentam com pouca nitidez a simetria quaternária. Tendo desenhado todas as manchas obtidas em duas chapas reproduzimo-las nas figs. 28 e 29. Nota-se aí a falta de algumas manchas. Foi porém possível construir as curvas que passam nos pontos obtidos, sendo notável a regularidade com que eles ficam nos mesmos arcos.

Como algumas das manchas reproduzidas eram dificilmente visíveis na chapa, possível é que outras nos tenham escapado. Se o tempo de exposição fosse superior apareceriam ainda outras manchas que mais completavam as figuras.

Não é porisso fácil dizer pelas manchas presentes qual deve ser a estrutura do cristal, mesmo na hipótese de ela ser simples — o que não é, segundo BRAGG — pois ignora-se se a falta duma certa mancha é devida às más condições da experiência ou à estrutura do cristal.

*

— No princípio do século XIX RENÉ JUST HAUY fundou a cristalografia. Um século decorreu durante o qual trabalhos de várias ordens: matemáticos, físicos e químicos foram apresentados no sentido de se procurar saber qual a constituição da matéria cristalina, qual a explicação das leis gerais da cristalografia. Exgotou-se o assunto

debaixo do ponto de vista matemático, o estudo das séries isomorfas quasi denuncia essa constituição. Decorrido um século — em 1912 LAUÉ encontra o meio de desvendar esse mistério, e imediatamente uma multidão de investigadores se lança no novo caminho aberto.

*

— Com êste trabalho não tentámos introduzir novidades neste capitulo da Cristalografia. Quizémos simplesmente verificar, tanto quanto nos permitiam os meios ao nosso alcance, os resultados que hoje são obtidos em muitos laboratórios, e que enchem já uma grande parte das revistas de cristalografia.

Em Portugal, que nos conste, ainda se não fizeram até hoje experiências dêste género.

Suponho serem estas as primeiras realizadas, as quais muito devem à boa vontade do Snr. Dr. José Rodrigues de Oliveira que no Hospital da Universidade está encarregado do Gabinete de Radiologia, assim como também ao operador Snr. Augusto da Costa Reis que tanto auxilio nos prestou no presente trabalho.

Aqui ficam registados os nossos agradecimentos.

Coimbra, Dezembro 1922.

Bibliografia

Nêste estudo tivemos à nossa disposição toda a Biblioteca do Museu de Minerologia e Geologia da Universidade de Coimbra, tendo-nos utilizado das seguintes obras:

- GONÇALVES GUIMARÃES — *Introdução à Cristalografia*
Zeitschrift für Kristallographie (Z. f. K.)
Proceedings of the Royal Society (P. R. S.)
Philosophical Magazine (Phil. Mag.)
Mineralogical Magazine (M. Mag.)
BRAVAIS — *Etudes Cristalographiques*
CESARO — *Cristallographie et Mineralogie*, 1902
GROTH — *Physikalische Grystallographie*, 1895
HILTON — *Matemathical Crystallography*, 1903
TUTTON — *Crystallography and practical mesurement*, 1911
TCHERMAK — *Lehrbuch der Mineralogie*, 1915
LINK — *Grundriß der Kristallographie* — 1913
BECKENKAMP — *Leitfaden der Kristallographie*, 1919
BRAGG — *Rayons X et structure cristaline*, 1921

Bibliographie

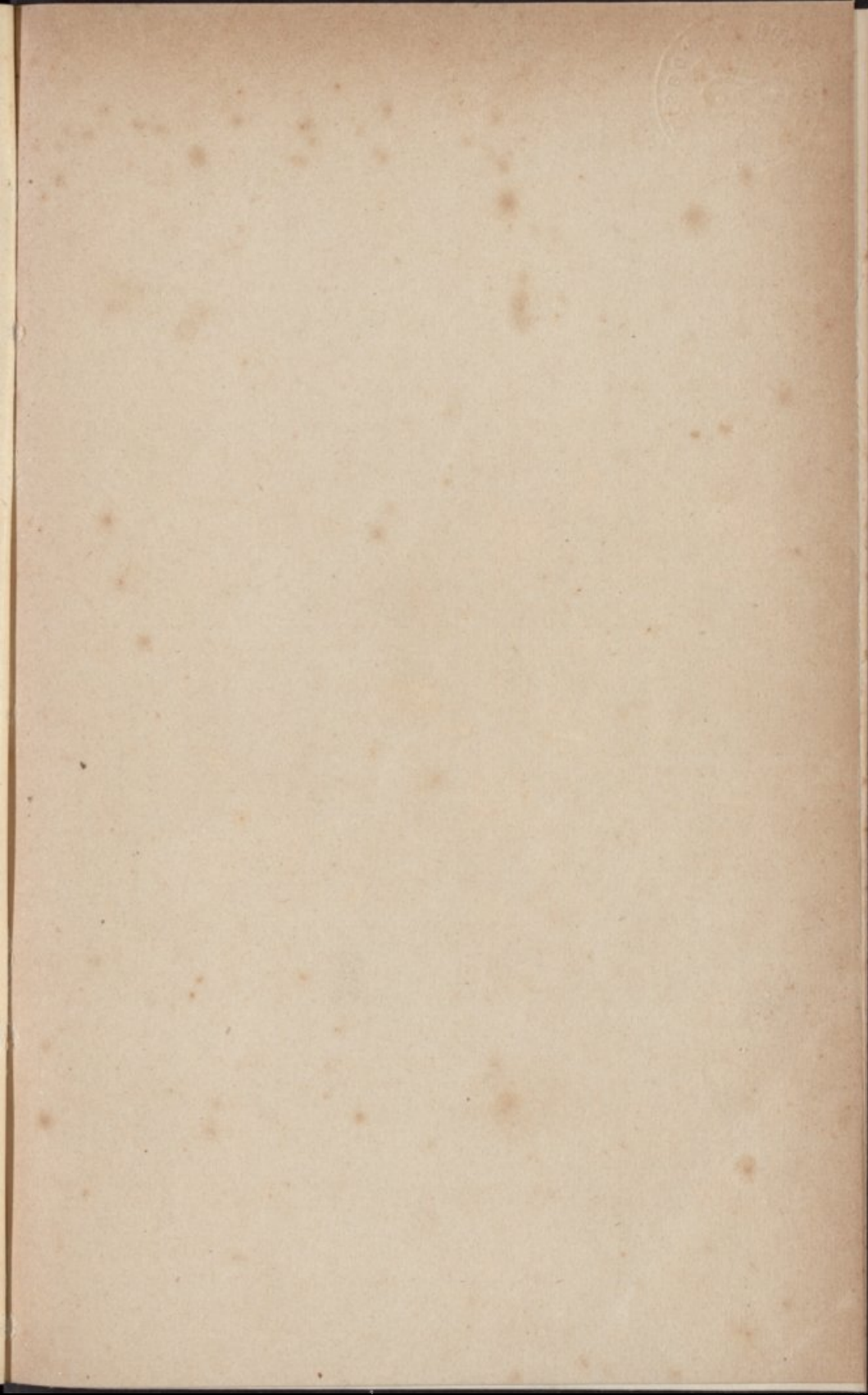
Bibliographie

Indice

	Pág.
PREFÁCIO.	1
CAP. I — Preliminares Geométricos	5
CAP. II — Leis fundamentais da cristalografia. Lei da cons- tância dos ângulos	9
Lei da racionalidade. Seu carácter hipotético	10
Conseqüências da lei da racionalidade.	15
CAP. III — Classificação de cristais	19
Classes de simetria — Método sintético	21
Eixos cristalográficos.	42
Sistemas cristalográficos.	46
CAP. IV — Estrutura cristalina e método analítico.	55
Resumo da história destas teorias	55
A estrutura cristalina estudada pelos raios X	62
Método de LAUÉ	62
Método de BRAGG	66
Método de DEBYE SCHERRER.	66
Continuação do método de BRAGG.	67
Determinação do raio da esfera de acção nos átomos.	77
Continuação do método analítico para a estrutura de cris- tais hexagonais ou trigonais	78
Continuação da determinação do raio da esfera de acção dos átomos.	80
Previsão de estruturas cristalinas	81
Continuação do método analítico para outros sistemas	83
Insuficiência da hipótese que reduz os átomos a simples pontos	84
CAP. V — Aplicação do Método de LAUÉ	89
BIBLIOGRAFIA.	101

Indice

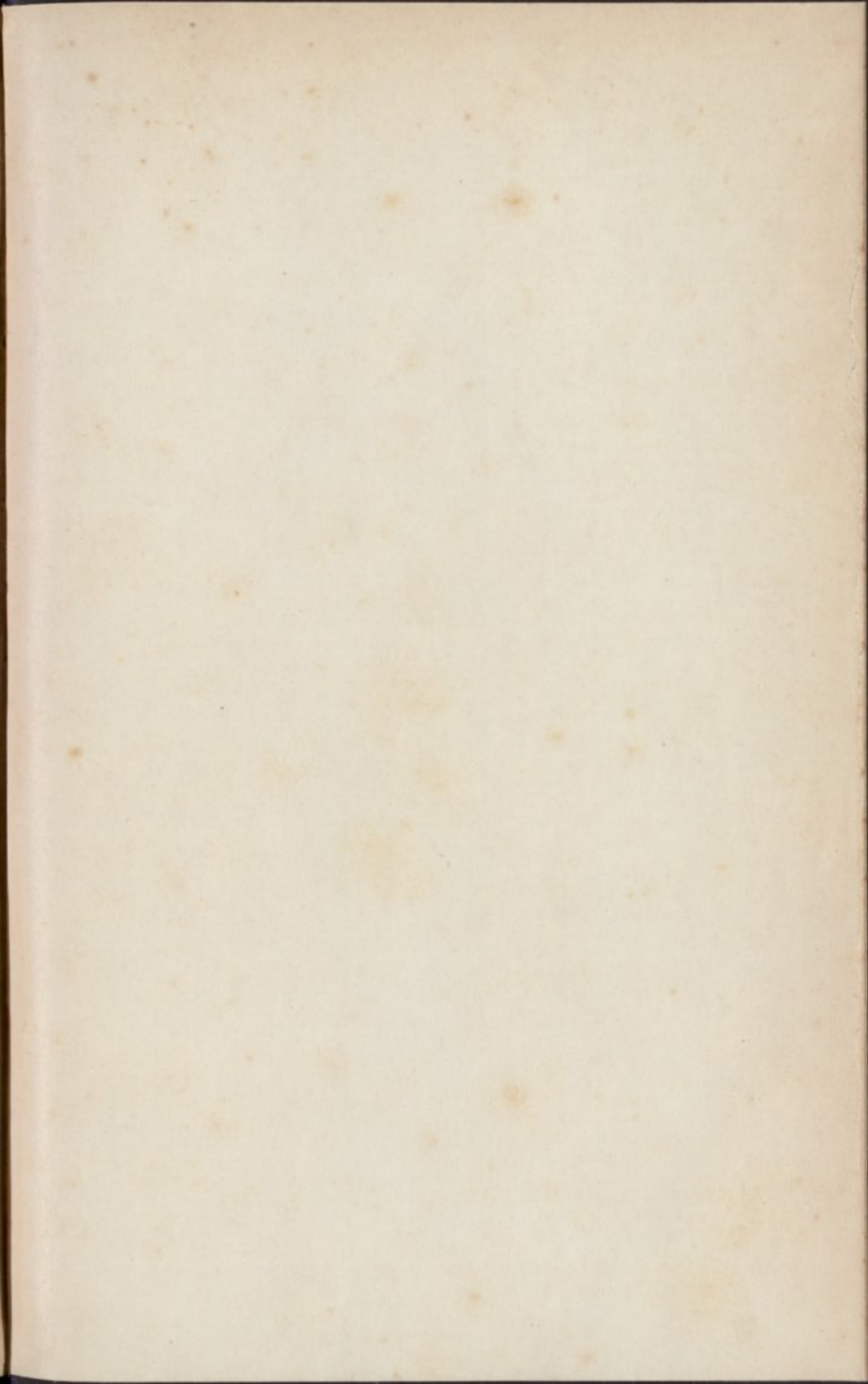
101
99
94
89
84
79
74
69
64
59
54
49
44
39
34
29
24
19
14
9
4
1

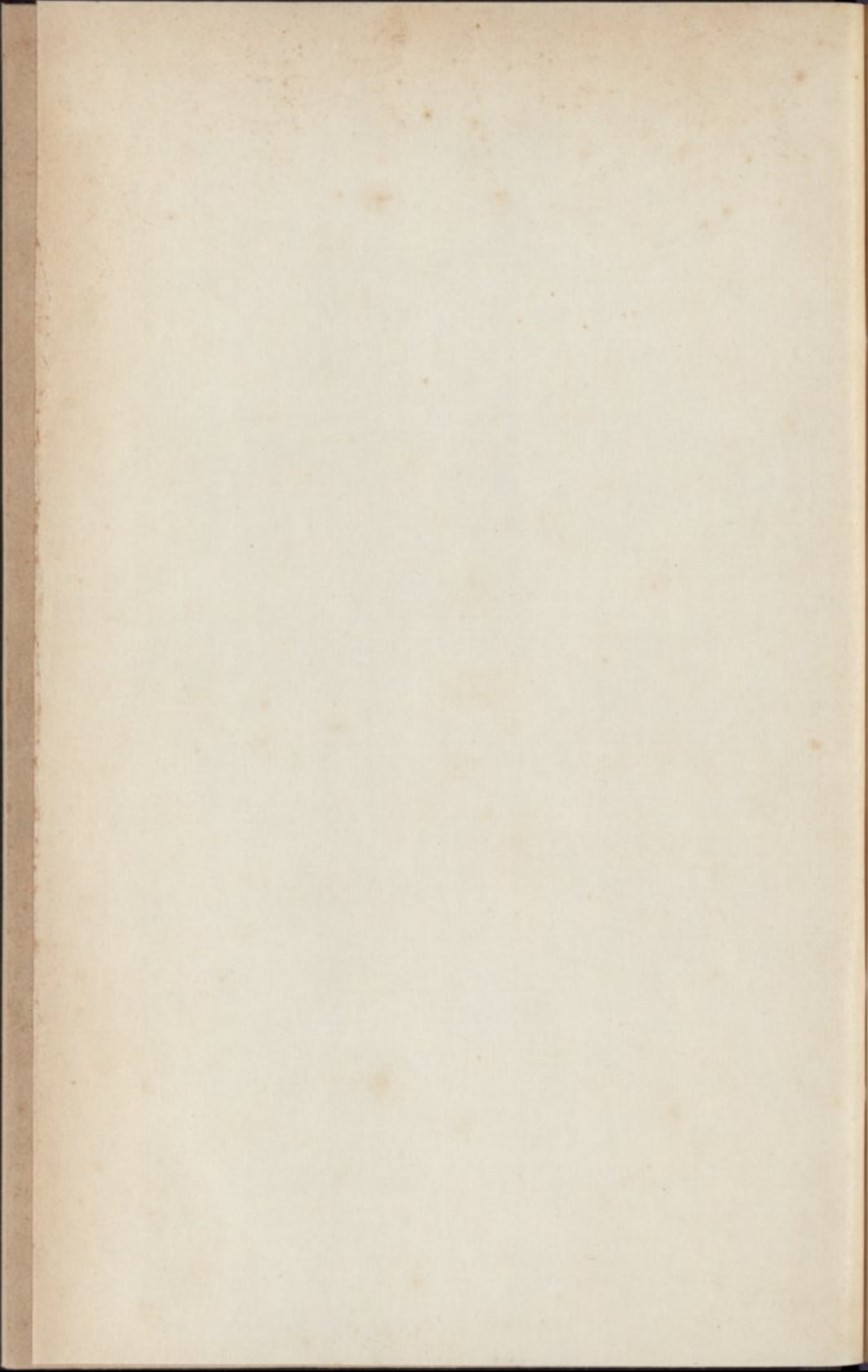


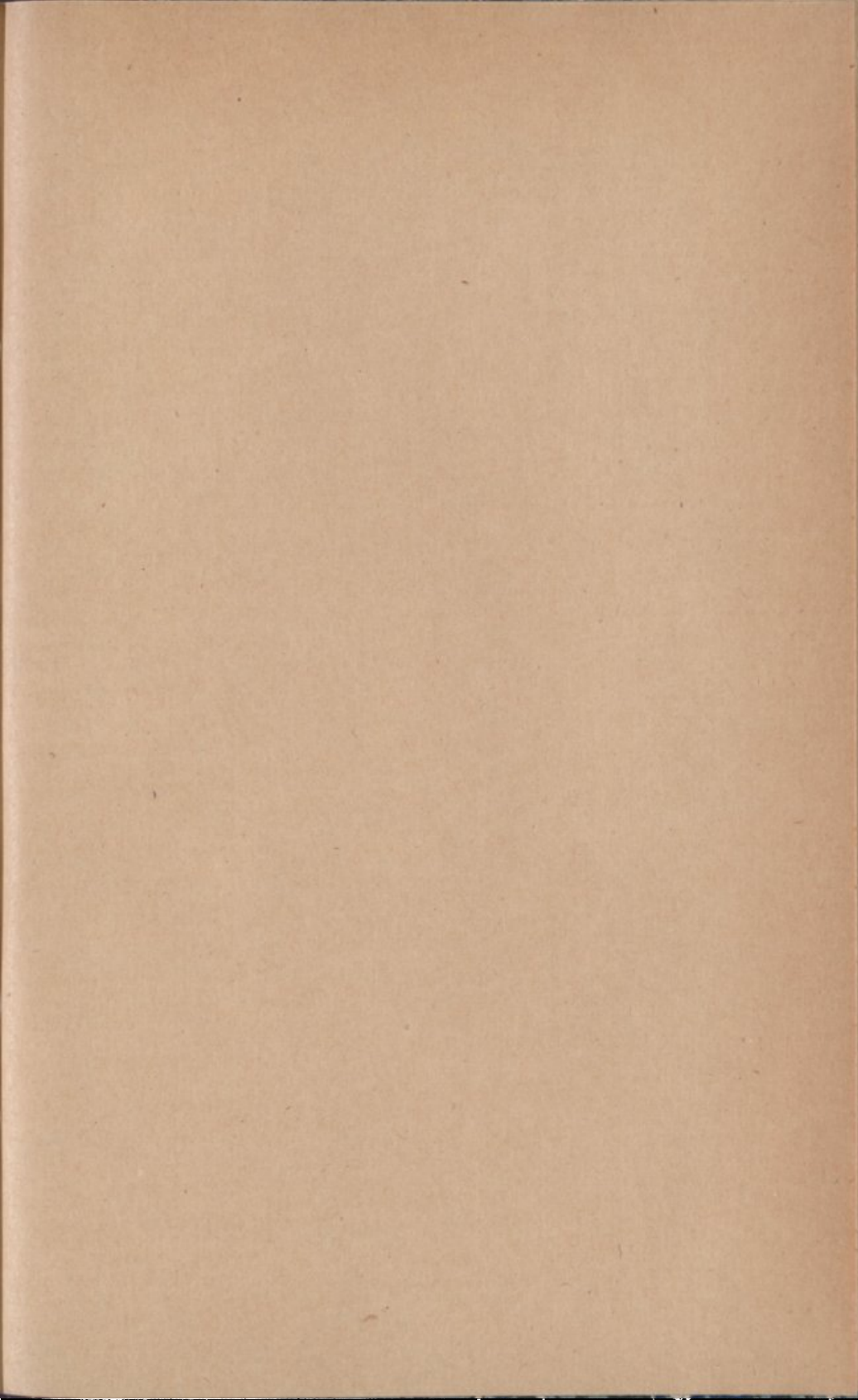


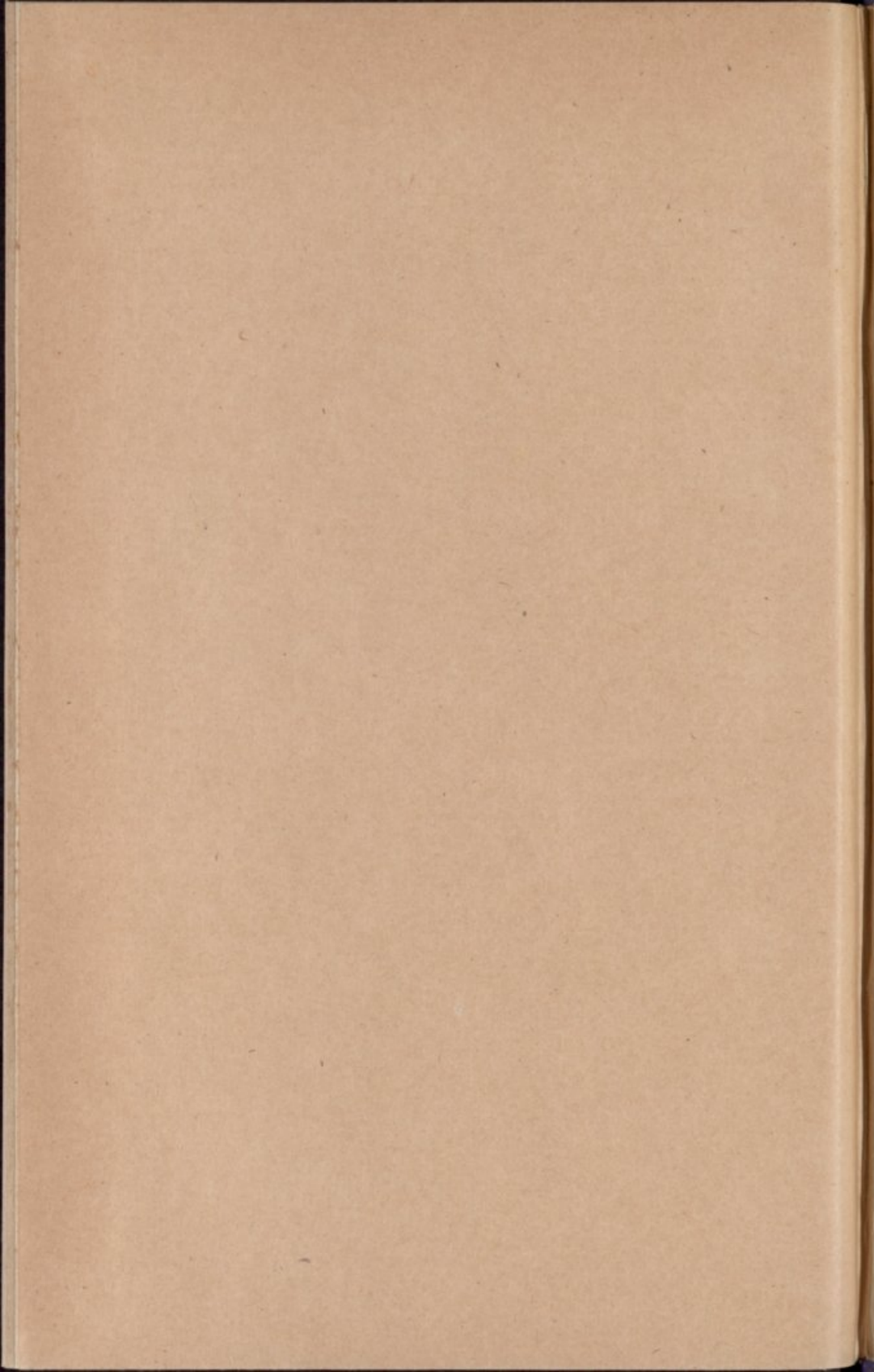
1111

1111

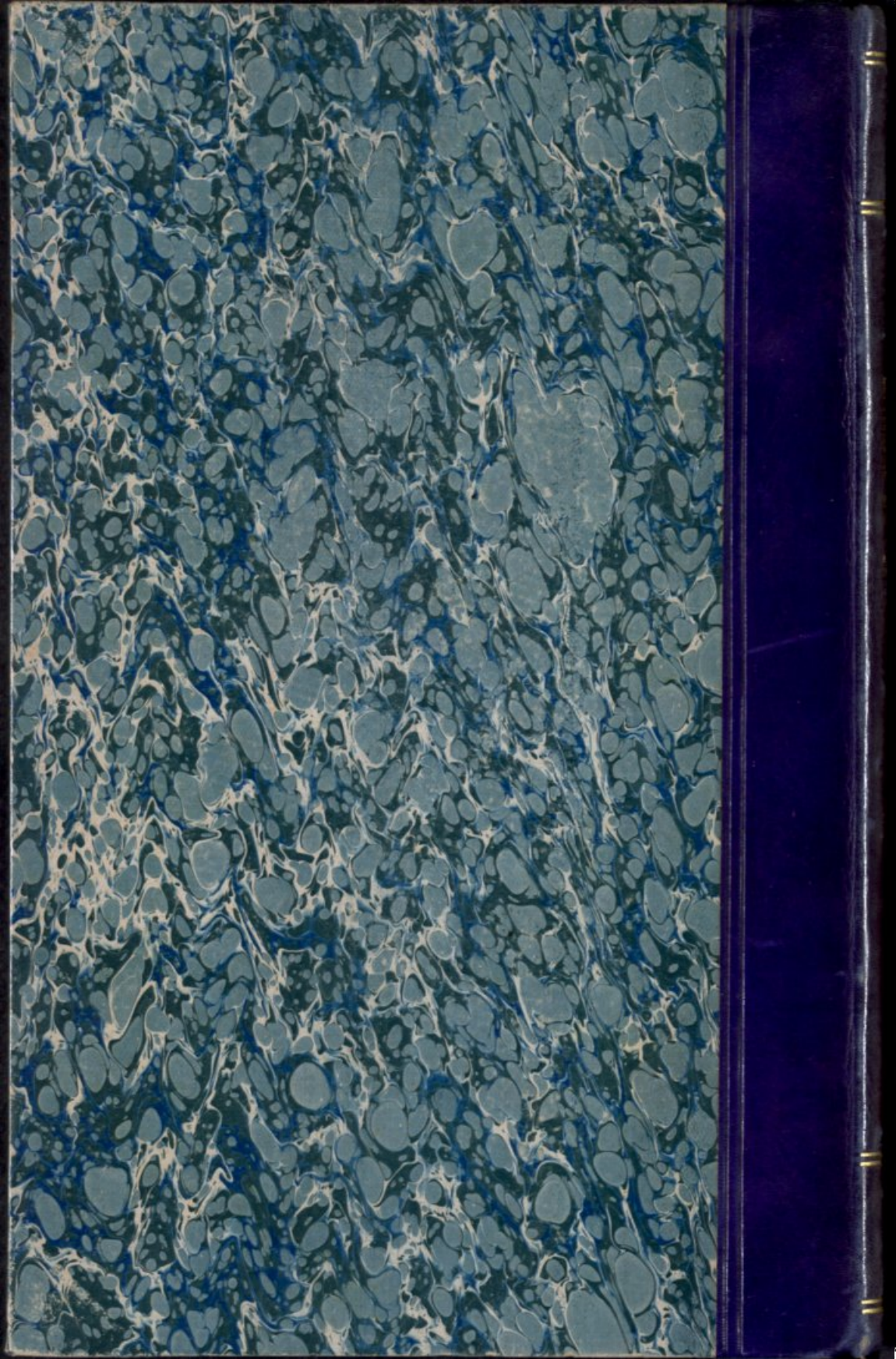












J. CUSTÓDIO DE MORAIS - CLASSE CRISTAIS