

ESTRUCTURA DE LAS ESMERALDAS DE MUZO

A. M. BARRIGA VILLALBA

Director de la Casa de Moneda

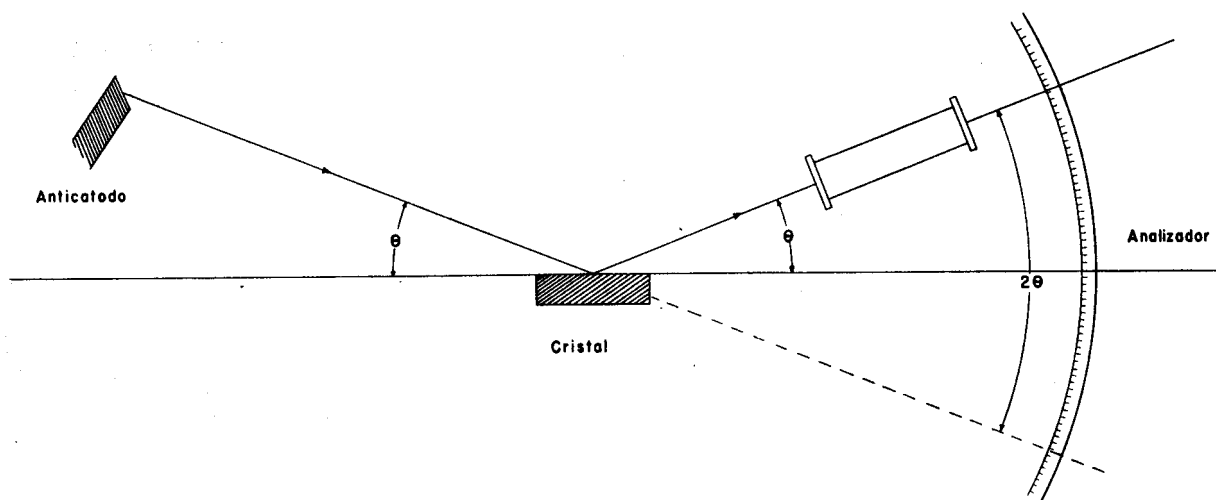
El estudio de la estructura fina de la materia por medio de los rayos X, ha permitido establecer de manera definitiva que los cuerpos simples y compuestos están formados por átomos y no por moléculas, como lo habían establecido los químicos, átomos que ocupan posiciones determinadas, dentro de un retículo tridimensional, característico de cada sustancia. Al lado de las propiedades físicas y químicas de los cuerpos, es necesario hacer figurar el valor de las distancias interplanares por ser la más precisa definición de toda sustancia, cristalina o amorfa.

El ensayo que hoy nos permitimos presentar a los Honorables Académicos, tiene por objeto la medida del paralelepípedo elemental de la esmeralda de Muzo, y mostrar la forma de la red espacial que forman los átomos en este cristal, modelo de la más alta simetría.

Empleamos en las medidas del retículo el instrumento construido por *North American Philips Company*.

Consta el espectógrafo de difracción de rayos X.

- I. Un generador de rayos X.
- II. Goniómetro analizador.
- III. Un dispositivo electrónico, muy sensible, el cual por medio de un contador Geiger-Muller, permite medir el Quantum de la radiación difractada por el espécimen.
- IV. Un potenciómetro automático que inscribe la curva e intensidad correspondiente a las líneas del espectro entre 0° y 45° .



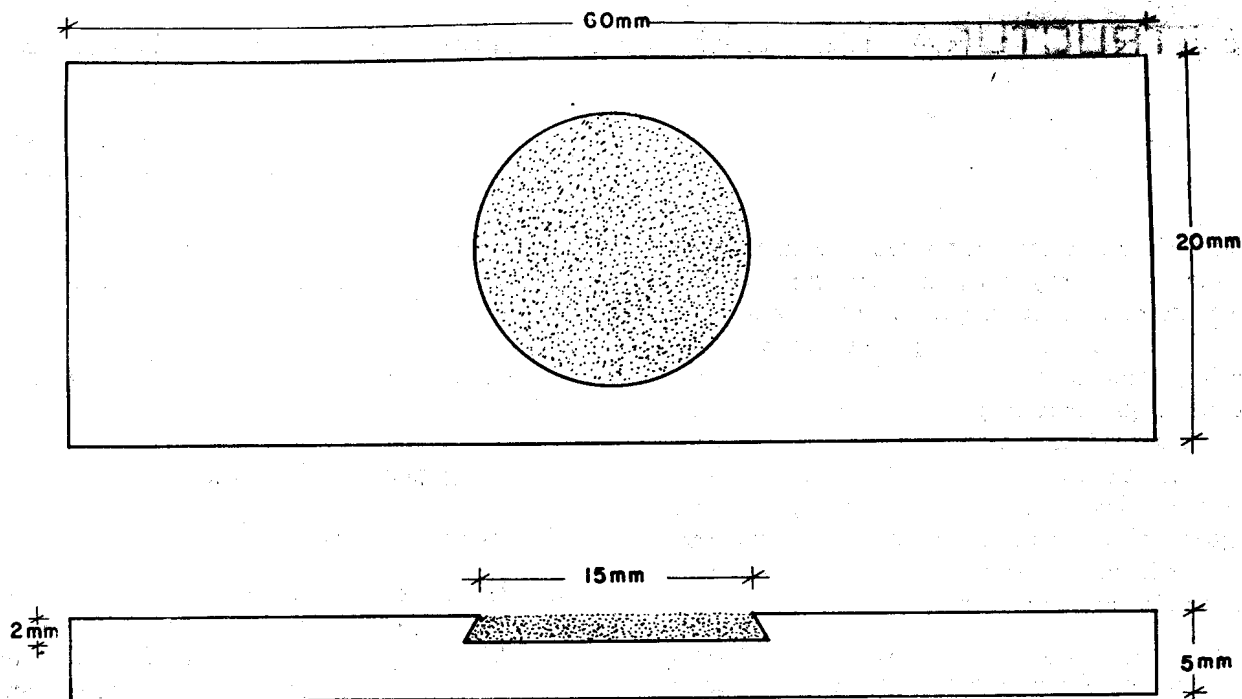
Esquema del espectógrafo

Las medidas pueden hacerse sobre el polvo de la sustancia o sobre cristales de la misma. En el primer caso, un gran número de cristallitos se encontrarán convenientemente orientados para difractar los rayos X. En el segundo, la cara de cristal, formada por mallas de átomos, producirá el fenómeno, exactamente como un rayo luminoso al incidir sobre una red, con la diferencia de que siendo tan pequeña la longitud de onda de los rayos X no puede ocurrir el fenómeno sino en una escala del orden del diámetro atómico, y se produce porque la radiación incidente origina el salto de un electrón de una órbita a otra, con la producción de energía radiante de la misma longitud de onda.

El fenómeno se sucede efectivamente como si fuera una simple difracción, aunque es de un orden muchísimo más complejo que el de la luz.

El diagrama de difracción del polvo de esmeralda está caracterizado por treinta y cinco líneas repartidas entre los 10° , 74 y 87° . 43 La intensidad es máxima a los 30° y decrece, no de una manera regular, hasta los 90° (Ángulo de Bragg).

El polvo se preparó de esmeralda pura. Se pasó por tamiz de 200 mallas por pulgada, y se fijó simplemente por presión, sin aglutinante, sobre una lámina tallada en la forma usual para microscopia.



Portaobjeto para polvo de esmeralda.

TABLA I
DIAGRAMA DEL POLVO DE ESMERALDA.
POSICION E INTENSIDAD DE LAS LINEAS

Número	Angulo de Bragg	Intensidad
1	10° 74	43
2	18° 05	30
3	21° 06	25
4	26° 06	58
5	29° 17	52
6	30° 70	66
7	33° 10	6
8	35° 11	22
9	38° 57	5
10	40° 17	4
11	41° 38	8
12	43° 38	3
13	44° 99	14
14	48° 09	2
15	50° 19	9
16	52° 00	13
17	53° 00	7
18	55° 20	9
19	57° 09	13
20	58° 09	5
21	59° 69	4
22	60° 61	21
23	63° 41	9
24	64° 42	8
25	68° 01	4
26	70° 05	2
27	78° 43	9
28	74° 43	8
29	78° 03	2
30	78° 33	7
31	80° 63	2
32	83° 23	3
33	84° 00	2
34	86° 23	4
35	87° 43	1

Las distancias interplanares correspondientes a cada una de las líneas del diagrama, se pudieron valorar por medio de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2\delta \text{ Sen } \theta \quad (1)$$

(1) δ = distancia interplanar.
 n = orden de difracción.

λ = longitud de onda correspondiente a la radiación del metal del anticátodo. (En este caso cobre).

Se empleó un tubo con anticátodo de cobre. La radiación se filtró con una lámina de níquel, de espesor conveniente.

TABLA II
DISTANCIAS INTERPLANARES

Orden (1)	en A° (2)	Orden	en A°	Orden	en A°
1	8,233	13	2,014	25	1,445
2	4,681	14	1,859	26	1,377
3	4,045	15	1,816	27	1,335
4	3,305	16	1,757	28	1,288
5	3,060	17	1,727	29	1,271
6	2,911	18	1,663	30	1,213
7	2,705	19	1,612	31	1,191
8	2,554	20	1,587	32	1,160
9	2,333	21	1,548	33	1,151
10	2,243	22	1,528	34	1,127
11	2,181	23	1,466	35	1,115
12	2,058	24	1,445		

Cálculo de los parámetros a . y c .

Como más adelante lo demostraremos, con los monocristales de Muzo, las líneas primera y segunda del diagrama del polvo de esmeralda corresponden, respectivamente, a los planos 100 y 001 del prisma elemental.

La magnitud a . se puede deducir así:

$$a = \frac{\delta_{100}}{\text{Sen } 60^\circ} = 9,5077 \text{ A}^\circ$$

y el valor del eje c . según la tabla I, es:

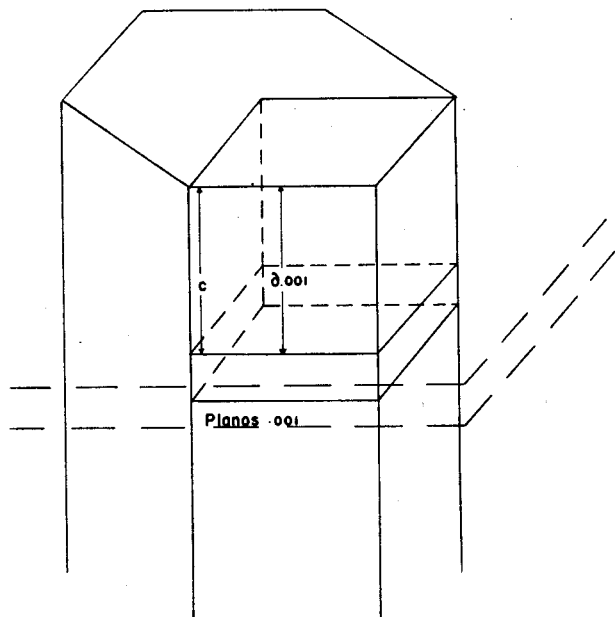
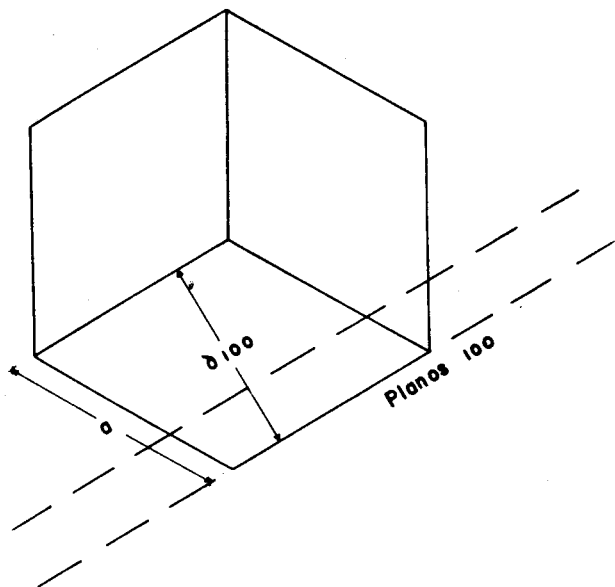
$$2\theta = 18^\circ,85 = 18^\circ,57' 0''$$

(1) Ordenes de las líneas principales.

(2) 1. A° = 10⁻⁸ cms.

y según la ley de Bragg ya citada, se tiene:

$$c = \delta_{001} = \frac{A^{\circ}}{2 \text{Sen } 9^{\circ}28', 30''} = \frac{1,5412}{4,681} = 4,681$$



La Tabla IV, muestra la correspondencia entre los valores de $\text{Sen}^2\theta$ calculados y experimentales, según los índices deducidos, exactos para las líneas principales que dan el valor del retículo y muy aceptables para las demás.

Cálculos de los índices.

Por sustitución de valores sucesivos para los índices *h. k. l.* (Índices de Miller) en la ecuación,

$$\text{Sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \frac{4}{3} \left[\left(\frac{h^2 + k^2 + lk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

con los valores encontrados para *a.* y *c.* se pueden deducir los índices correspondientes a cada una de las líneas del diagrama de difracción del polvo y con ellos se comprueban si corresponden los valores encontrados con los calculados.

Pueden deducirse los índices por medio de las cartas de Hull-Davey calculadas para los distintos sistemas cristalinos, conocidas las distancias interplanares, o en nuestro caso por el valor de la relación de los ejes cristalinos tomándolo en la ordenada correspondiente, lo cual nos dará las distintas curvas cuyas características son las del plano reticular.

TABLA IV

Línea	2θ	θ	$\text{Sen}^2 \theta$ Calculado	$\text{Sen}^2 \theta$ Experimental	h k l
1	10°74	5° 22' 12"	0,008752	0,008758	100
2	18°95	9° 28' 30"	0,02710	0,02709	001
3	21°96	10° 58' 48"	0,03502	0,03627	200
4	26°96	13° 28' 48"	0,05336	0,05435	111
5	29°17	14° 35' 6"	0,06129	0,06341	120
6	30°70	15° 21' 0"	0,07880	0,07007	300
7	33°10	16° 33' 0"	0,07856	0,08113	301
8	35°11	17° 33' 18"	0,08839	0,09076	121
9	38°57	19° 17' 6"	0,10507	0,10976	220
10	40°17	20° 5' 6"	0,11715	0,11793	102
11	41°38	20° 41' 24"	0,12258	0,12482	131
12	43°38	21° 41' 24"	0,13466	0,13659	112
13	44°99	22° 29' 42"	0,14342	0,14638	202
14	48°99	24° 29' 52"	0,17190	0,16969	212
15	50°19	25° 5' 42"	0,18387	0,17987	140
16	52°00	26° 0' 0"	0,19346	0,19216	231
17	53°00	26° 30' 0"	0,19909		
18		27° 36' 0"	0,21347	0,21464	222
19	57°09	28° 32' 42"	0,22223	0,22834	132
20	58°09	29° 2' 42"	0,23641	0,23570	330
21	59°69	29° 50' 42"	0,24391	0,24766	003
22	60°61	30° 18' 18"	0,25266	0,25402	103
23	63°41	31° 42' 18"	0,27893	0,27619	203
24	54°42	32° 12' 36"	0,28270	0,28411	151
25	68°01	34° 0' 18"	0,31522	0,31277	600
26	70°05	35° 15' 0"	0,33290	0,32730	502
27	73°43	36° 42' 54"	0,35774	0,35740	313
28	74°43	37° 12' 54"	0,36859	0,36579	521
29	78°03	39° 0' 54"	0,39624		
30	78°83	39° 24' 54"	0,41020	0,40314	323
31	80°63	40° 18' 54"	0,41858	0,42030	440
32	83°23	41° 36' 54"	0,44237	0,44105	104
33	84°00	42° 0' 0"	0,44769	0,44739	441
34	86°23	43° 6' 54"	0,46870	0,46712	204
35	87°43	43° 42' 54"	0,47759		

TABLA III
INDICES DEDUCIDOS CON EL VALOR C/A

1. 100	10. 230	19. 150
2. 110	11. 131	20. 250
3. 001	12. 112	21. 350
4. 101	13. 140	22. 160
5. 111	14. 231	23. 450
6. 201	15. 122	24. 232
7. 121	16. 140	25. 103
8. 130	17. 120	26. 203
9. 301	18. 340	

Para el sistema exagonal, la distancia interplanar tiene por expresión:

$$\delta = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) \frac{l^2 a^2}{c^2}}}$$

que sirve para el cálculo de *a* en las reflexiones *h. k. l.* Según los datos de la Tabla IV, podemos poner:

TABLA V

Ordenes	Indices	$\delta \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}$	Valor de a
1	100	2,233 x 1,1546	9,505
3	200	4,045 x 2,30	9,303
5	120	3,060 x 3,05	9,330
6	300	2,911 x 3,46	10,072
9	220	2,333 x 4,00	9,332
15	140	1,816 x 5,29	9,606
25	600	1,377 x 6,92	9,588
Promedio			8,525

Volumen del paralelepípedo elemental.

El volumen de la malla unidad, teniendo presentes los valores encontrados para los ejes a . y c . será:

$$V = a^2 c. \text{ Sen } 60^\circ$$

$$V = \frac{A^\circ}{366,456} \text{ (1)}$$

A° cúbicos. Puede también expresarse en centímetros cúbicos.

Número de moléculas en la célula unidad.

Designamos por:

- N = número de moléculas
- M = Peso molecular
- d = Densidad media
- V = Volumen en A°³

Tendremos:

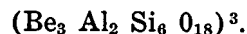
$$N = \frac{V. d. 6,06 \times 10^{23}}{M} = \frac{V. d.}{M \times 1,65}$$

$$N = \frac{366,456 \times 2,66}{537,36 \times 1,65}$$

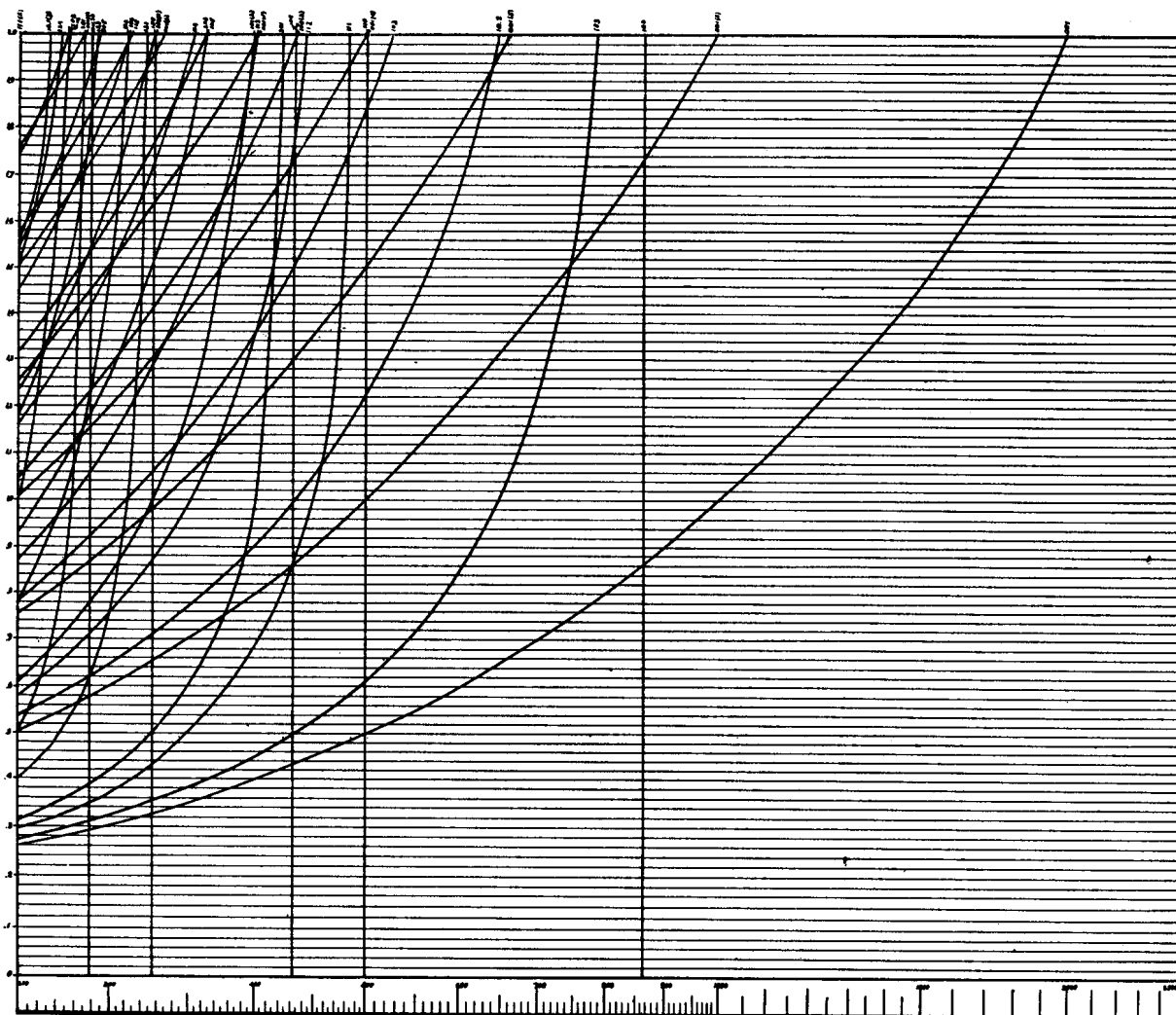
$$N = 1,098$$

Lo cual indica que en el prisma elemental hay solamente los átomos correspondientes a una sola molécula de esmeralda (Be₃ Al₂ Si₆ O₁₈).

El prisma exagonal de la piedra preciosa contiene tres veces el número de átomos de la expresión anterior, de manera que la fórmula química y mineralógica de la gema será:



Como se puede observar, el diagrama de difracción del polvo de esmeralda sirve para me-



Carta de Hull-Davey.

dir exactamente los dos ejes cristalográficos *a.* y *c.* del prisma romboidal elemental de la singonia exagonal, en el caso de la esmeralda, conocida la posición de las dos primeras líneas del diagrama.

Diagramas con monocristales de esmeralda.

Los diagramas se obtuvieron con esmeraldas de más de 20 quilates, bien formadas, haciendo

incidir la radiación sobre la cara 001 del cristal, sin ningún pulimento, en rotaciones sucesivas de 30° en 30° alrededor del punto medio. Lo mismo se practicó para las caras laterales. Ha sido sorprendente el resultado tan constante obtenido en todas las posiciones, a pesar de las irregularidades y defectos de las caras. Las tablas VI y VII muestran los valores comunes tabulados según el ángulo de Bragg.

TABLA VI
VALORES DE 2θ EN LA BASE DEL CRISTAL

Rotación	19°02	26°26	27°87	28°67	34°98	38°58	39°12	49°19	53°78	59°61	60°35	74°03	83°21	84°04
0°	19°05	26°16			34°90	38°58	39°08		53°54	59°55	60°21	73°97	83°24	83°92
30°	19°23				34°98	38°58	39°06		53°65	59°54	60°21	73°96	83°24	83°92
60°	19°40				34°88	38°58	39°06		53°53	59°44	60°21	73°97	83°17	83°84
90°	19°45				34°84	38°58	38°98		53°53	59°54	60°21	73°96	83°31	83°97
120°	19°09				34°88	38°58	38°71		53°50	59°61	60°21	73°93	83°25	83°52
150°	19°25				34°88	38°58	38°71		53°48	59°61	60°09	73°93	83°25	83°44
180°														
	19°22				34°90	38°58	38°96		53°57	59°55	60°21	73°96	83°23	83°80

TABLA VII
VALORES DE 2θ EN LAS CARAS LATERALES

Planos	10°56	10°98	21°89		33°37	44°99	56°90	57°57	70°52	84.24
100	10°54	10°94	21°84		33°17	44°79	56°70	57°44	70°33	84.24
100	10°68		20°96	32°97	33°51	44°59	56°90	57°31	70°12	84.24
010	10°54	11°02	21°76	33°11	33°51	44°67	56°76	57°36	70°39	84°14
010	10°54	10°94	21°66	32°97	33°37	44°59	56°80	57°41	70°12	84°14
100	10°54	10°94	21°66	33°11		44°99	57°01	57°41	70°09	84°24
100										
	10°50	10°96	21°64	33°04	33°38	44°77	56°84	57°41	70°26	84°20

Utilizando los datos de estas dos Tablas correspondientes a las caras del cristal, construimos la

Tabla VIII que prueba la concordancia de las medidas.

TABLA VIII

Caras	Indices	d.en A°	2θ	θ	θ°	Sen ² Experimental	Sen ² Calculado
1C.	100	8,248	10°73	5°365	5°21'54"	0,008736	0,008752
1B.	001	4,614	19°22	9°610	9°38'36"	0,027382	0,027104
2C.	200	4,104	21°64	10°820	10°49'12"	0,035253	0,034993
3C.	300	2,744	33°21	16°605	16°18'13"	0,078826	0,078809
2B.	220	2,332	38°58	19°290	19°17'24"	0,109111	0,105070
4C.	202	2,023	44°77	22°385	22°23' 6"	0,145030	0,140100
5C.	132	1,611	57°12	28°560	28°33'36"	0,228560	0,222230
3B.	103	1,536	60°21	30°105	30° 6'18"	0,251592	0,250482
6C.	502	1,339	70°26	35°130	35° 7'48"	0,331131	0,327300
4B.	104	1,160	83°23	41°615	41°36'54"	0,441002	0,440193
7C.	441	1,149	84°20	42°100	42° 6' 0"	0,449436	0,447397

C = caras laterales. B = base de cristal.

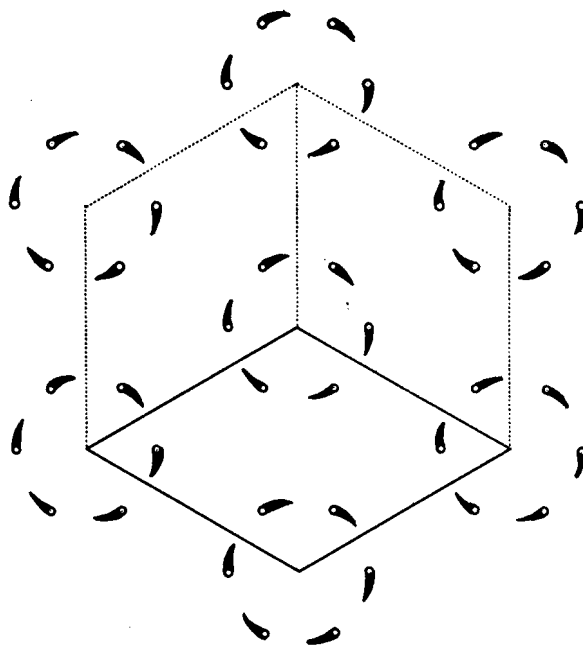
A pesar de los errores cometidos y de las irregularidades que siempre presentan en su superficie los cristales naturales es plenamente satisfactoria la concordancia en las cifras experimentales y calculadas para Sen² θ . De las 17 líneas del diagrama de la base y del 23 de las caras laterales, hemos seleccionado aquellas comunes y más homogéneas que figuran en todos los diagramas y que forman los triplete y dobletes característicos.

Comparando los diagramas de difracción del polvo de esmeralda y los de los cristales se observa una correspondencia aceptable, como puede verse en la Tabla IX.

TABLA IX

Diagrama del polvo 2θ	Diagrama de las caras laterales 2θ	Diagrama de la base 2θ
10° 75	10° 50	19° 22
18° 95	29° 84	38° 57
29° 17		
38° 58	40° 28	
40° 17	44° 77	
44° 99		53° 57
53° 00		
57° 09	57° 41	
59° 69		59° 55
60° 61		60° 21
70° 05	70° 26	
73° 43		73° 96
83° 23		83° 23
84° 00	84° 20	
87° 43	87° 68	

$C_6^1 =$ Grupo espacial



Sistema Exagonal holoédrico

3 ejes iguales coplanares a 60°

el 4º \perp a los otros tres

$$a = a' = a'' \neq c$$

forma de alta simetría

Paralelepípedo elemental y célula unidad

$$a = 9,5 \text{ \AA}$$

$$c = 4,6 \text{ \AA}$$

$$\text{volumen del paralelepípedo} = 366,456 \text{ \AA}^3$$

Esmeralda de Muzo

Estructura de la célula unidad.

Conocidas las dimensiones y el número de moléculas, es necesario fijar la posición de los átomos dentro del paralelepípedo elemental. No existen reglas para esto, pero se puede por medio de una serie de tanteos teniendo en cuenta las propiedades químicas y físicas, la capacidad de saturación de los átomos, el radio de estos, la simetría, y consultando las tablas de los espacio-grupos posibles de la forma cristalina seleccionada, llegar a establecer el edificio atómico con exactitud.

Para el Berilo, Bragg había seleccionado el espacio-grupo D_6^h o C_{6h}^2 /mcc pero para la esmeralda, teniendo en cuenta la relación de los ejes cristalográficos medidos por los rayos X, y conocido el contenido de la célula unidad, el espacio-grupo de la esmeralda de Muzo no puede ser sino D_6^h o C_6^1 /mmm. por existir las reflexiones de los planos 001 y 100 tanto en el diagrama del polvo como en los de las caras de los monocristales.

La comprobación de la estructura por la comparación de las intensidades calculada y observada, no es posible en la esmeralda, debido al gran

número de átomos dentro de la célula unidad (29 átomos). Las dos primeras líneas del diagrama del polvo dan resultados aceptables, pero las demás no son concordantes, y es especialmente notoria la diferencia de intensidades que muestran las mismas líneas de difracción en el polvo y en los cristales, lo cual, muy posiblemente se deba a las interferencias que necesariamente deben presentarse entre los múltiples cristalitas del polvo.

Prueba la posición de los átomos de Silicio en el plano de la base de la célula elemental, la magnitud deducida para el eje c , pues la reflexión debe originarse en ella. Los átomos de aluminio situados sobre los ejes ternarios de rotación a la mitad de distancia del plano de la base, lo mismo que los de berilium, situados a la misma altura en los ejes binarios, producen las interferencias por ocupar posiciones centradas en el retículo correspondiente. Los átomos de oxígeno forman un núcleo alrededor de cada átomo de silicio y cambian valencias con los metales aluminio y berilium, pues el grupo $\frac{2}{6} = 0$ situado en cada uno de los vértices de un exágono regular deja las valencias libres para saturar los metales.

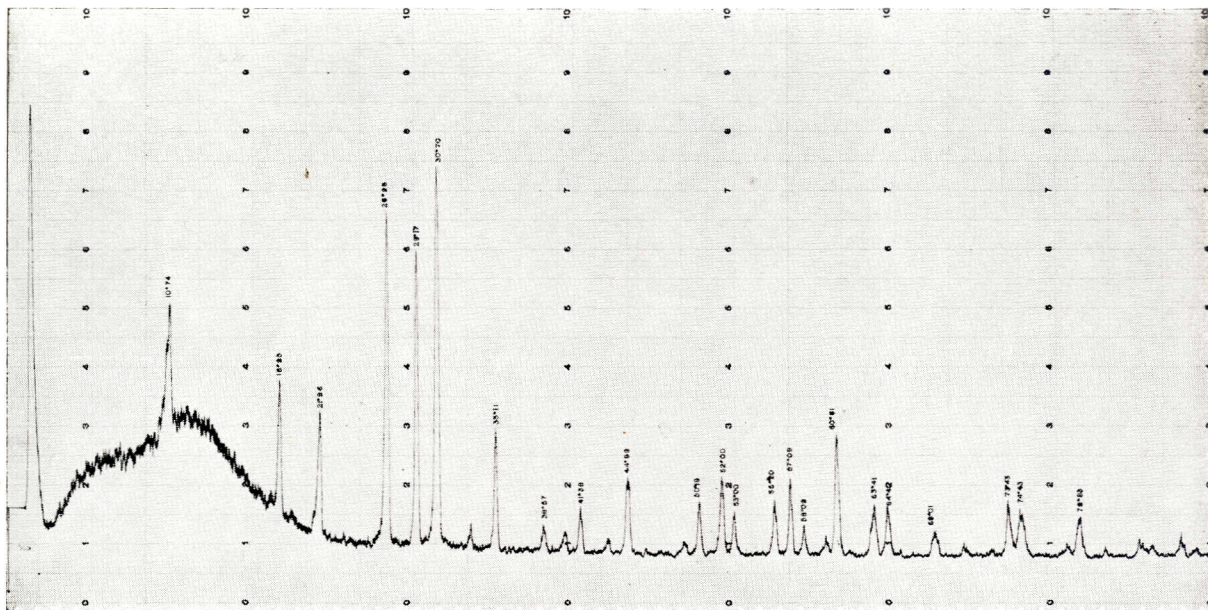


Diagrama del polvo de esmeralda.

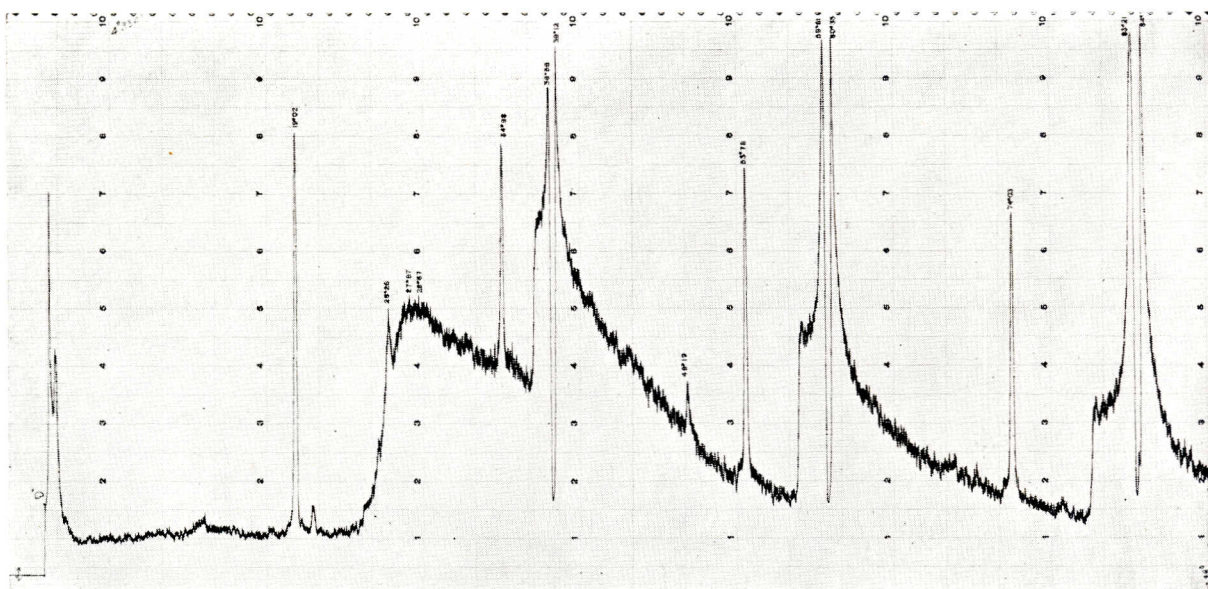


Diagrama de las caras de la base.

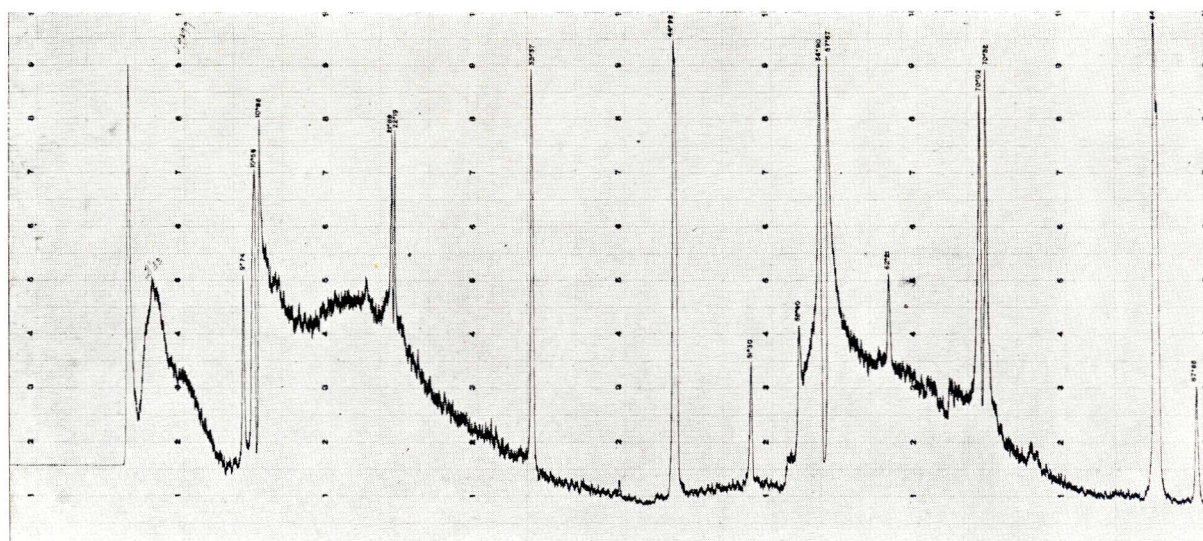
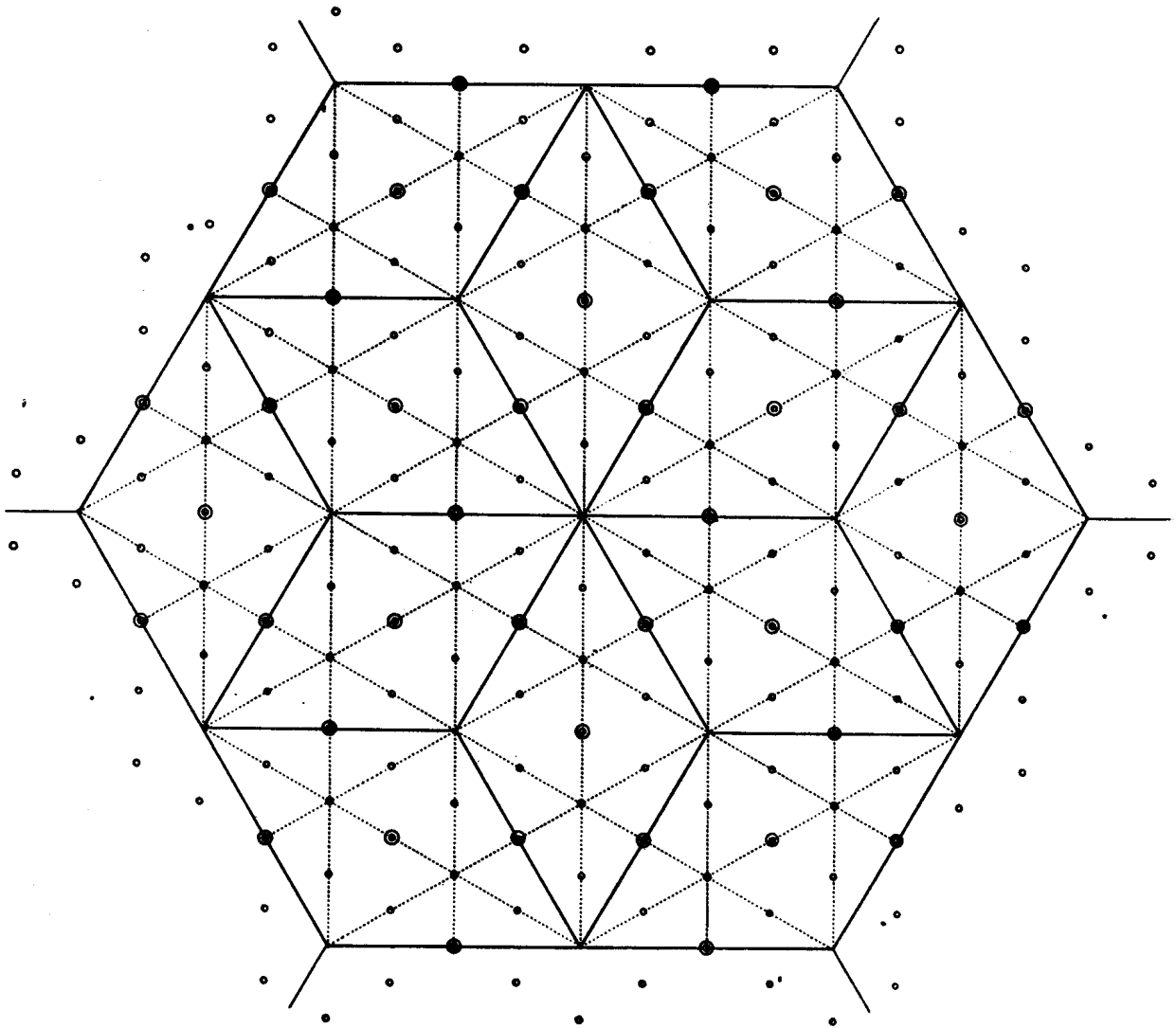


Diagrama de las caras laterales.



Posición de los átomos en la esmeralda.

Las distancias entre los átomos cuadran con las magnitudes del retículo y los radios atómicos. En cualquier sentido que se tomen dentro de la célula se observa que ninguna de las órbitas atómicas se cruzan entre sí, y eléctricamente el prisma exagonal elemental, formado por los tres prismas romboidales resulta teóricamente neutro.

Por todo lo anteriormente expuesto, el espacio-grupo definitivo debe ser el de la figura anterior, con lo cual no solamente queda definida la gema, sino explicadas las dos formas comunes en la esmeralda de Muzo: la *dextrorsum* y la *sinextrorsum*, puesto que el eje de rotación puede existir en uno u otro sentido.