

Excelentísimo Sr. Director,

Excelentísimos Sres. Académicos,

Señoras y Señores:

No recuerdo haberme encontrado nunca ante tan distintas y tan hondas emociones, como las que siento al llegar a este estrado -con más tardanza de lo que correspondía a mis propósitos, y de la que convenía a la magnitud del honor que recibí, cuando decidisteis mi incorporación a esta Real Academia.

Destaca en este conjunto de emociones, muy en primer lugar, mi gratitud a vuestra benevolencia. A esta gratitud se unen recuerdos entrañables, vinculados a esta casa y a personas que estuvieron y están en ella.

En momentos muy difíciles para España, en circunstancias que llevaban a las personas por rumbos imprevistos, cuando apenas había iniciado mis estudios de Ciencias Químicas en Valencia, sin saber bien cómo, me encontré en el Instituto de Toxicología -en la última planta de este mismo edificio-.

Fue mi primer contacto con la Farmacia; un contacto que ha perdurado y tuvo momentos importantes, y hasta decisivos, para: mi vida científica. Conocí entonces a Santos Ruiz y a Sellés; y no es ajeno a este episodio, que después cursara la licenciatura de Farmacia, y que hiciera la tesis doctoral en Ciencias, en los laboratorios de Albareda; tampoco fue independiente de la circunstancia aquélla, que tuviera ocasión de trabajar en la industria farmacéutica.

Mi relación con la Farmacia persistió siempre. Cuando llegué a Granada a la Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, investigaciones que partían de planos muy diferentes, pero relacionados por objetivos comunes, fueron causa de que nos encontráramos, trabajando juntos, en la entonces recién creada Estación Experimental del Zaidín, catedráticos de las Facultades de Ciencias y de Farmacia: Capitán García, Hoyos, Recalde, Callao, Varela. Ese Centro de investigación se creó precisamente por la expansión que esos trabajos exigían.

Parte central de mi alta estima por la Farmacia -en todas sus vertientes- y de mis relaciones (posteriores a las que cité antes) con personas vinculadas a ella, fue José María Albareda.

Vine desde Granada, en diferentes ocasiones, a dar cursillos a alumnos, de la Facultad de Farmacia de Madrid, que Albareda orientaba hacia la investigación científica; participé en numerosas excursiones -proyectadas por Albareda- con alumnos de Farmacia y profesores de diferentes Facultades y disciplinas científicas -entre los que solía encontrarse Ribas Goday-. En esas excursiones y en otros viajes, en los que tuve ocasión de acompañar a Albareda, era frecuente parar en la Farmacia de algún pueblo o ciudad apartados, para saludar al farmacéutico amigo.

No es mi propósito relatar recuerdos personales, pero en esta solemnidad, y en esta casa, no podía dejar de rendir un recuerdo emocionado a Albareda, mi maestro; y he pensado que la mejor forma de hacerlo era traer aquí este breve recuerdo de la estima suya, entrañable, permanente, por la Farmacia.

En aquellas excursiones con alumnos de Farmacia que organizaba Albareda, conocí - antes de que fuéramos compañeros de Facultad, en Madrid- a Francisco Hernández-Pacheco de la Cuesta, a quien sucedo en esta Academia.

Los trabajos geográficos que realizó junto a su padre por la Península Ibérica y el norte de África, y los que continuó él, después, con tan brillantes resultados, siguen siendo imprescindibles a los estudiosos de Geografía Física en amplias áreas de nuestra patria.

Sería imposible, por causas que se hace innecesario enumerar, que yo hiciera ahora referencia a sus publicaciones, a la repercusión de éstas en el mundo, a sus actividades en la Facultad de Ciencias de Madrid, en el Museo Nacional de Ciencias Naturales, en el Instituto «Lucas Mallada», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas; en el antiguo Instituto de Estudios Africanos y en el Instituto Geológico y Minero - donde participó en la elaboración -de Mapas Geológicos de la Península-; su actividad se extendió además a la Real Sociedad Española de Historia Natural -de tan larga y brillante tradición- y al ámbito internacional, en los numerosos Congresos científicos en que participó.

Pero a través del alto número y calidad de sus publicaciones y el testimonio vivo de sus discípulos, destacaban en él valores humanos admirables, que creo oportuno destacar aquí. Su respeto a los demás, su generosidad, y esa delicada afabilidad, tan característica,

eran rasgos personales que han dejado huella en los que le tratamos; Probablemente, la obra científica de Hernández-Pacheco, no es ajena a esos valores personales que son hábitos forjados en la entrega a los demás y el sacrificio.

Por eso, son estos valores los que he deseado destacar en su memoria, cuando paso a ocupar su lugar en esta Real Academia.

* * *

Hace ahora treinta y cinco años, con ocasión de requisitos reglamentarios para el acceso al profesorado universitario, hube de exponer mi punto de vista o concepto de la Química Inorgánica (1). Entonces hice referencia a cambios ocurridos, durante las primeras décadas de este siglo, en las ideas que eran soportes de la Química del XIX. Esos cambios fueron, en gran parte, consecuencia de la investigación directa, por métodos físicos, de la multitud de especies inorgánicas que sólo tienen existencia en estado sólido: óxidos metálicos, silicatos, sulfuros, compuestos intermetálicos, carburos, siliciuros, etc. En el origen de estas investigaciones estaban los trabajos memorables de W. H. y W. L. Bragg (2) sobre difracción de rayos X por cristales.

Ahora, también por una ocasión académica, para mí muy honrosa y entrañable -aunque de índole muy distinta- vaya a comentar la nueva transformación que en la segunda mitad de este siglo, está experimentando la Química Inorgánica: la rama de la Química que ha constituido -precisamente a lo largo de este período- el centro de mi actividad docente e investigadora.

Sin embargo, no podría entrar en este comentario, sin una breve referencia a cambios actuales de la Química, en su conjunto. Se trata de aspectos que afectan a los fundamentos de esta ciencia: sus objetivos, sus métodos y sus fronteras. Toda la Química se ofrece, en el momento actual, como una ciencia en transformación.

1. NUEVAS DISCIPLINAS DE LA QUÍMICA y NUEVAS CIENCIAS RELACIONADAS CON ELLA

En su aspecto más inmediato, la transformación se manifiesta en que las ramas tradicionales de la Química: Orgánica, Inorgánica,

Química Física, están perdiendo en ciertas zonas su identidad, su carácter distintivo. En uno de los informes de la reunión internacional organizada por la UNESCO, en Polonia, en 1973, para la enseñanza de la Química, ya se hacía referencia expresa a este hecho: «El desarrollo de los nuevos campos -decía ese informe- ha conducido a la ampliación de sus objetivos, lo que ocasionó, paso a paso, la lenta destrucción de la estructura tradicional de la Química, basada en las investigaciones del siglo XIX: Inorgánica, Orgánica, Fisicoquímica» (3).

Para los químicos actuales constituye una experiencia -en su actividad investigadora, docente o técnica- ese hecho, de desaparición, al menos parcial, de límites entre las ramas clásicas de la Química.

Los compuestos Organometálicos o la Bioinorgánica -solidaria de la Bioorgánica- son ejemplos de penetración del químico inorgánico en campos que eran específicos del químico orgánico. Por otra parte -aunque con antecedentes en la primera mitad del siglo actual-, el desarrollo reciente de la Química procede, en gran parte, de la incorporación progresiva, a sus problemas, de teorías y de métodos experimentales procedentes de la Física y la Matemática -lo que tradicionalmente era campo propio de la Química Física-. El químico orgánico y el inorgánico utilizan ahora, lenguaje, conceptos y métodos experimentales que, según el criterio tradicional, eran propios del químico físico. A su vez esos conceptos y métodos físicos tienen formas de aplicación semejantes en -Química Orgánica y en Inorgánica. De todo ello, ha resultado un rápido desarrollo de disciplinas que representan zonas de integración de esas ramas tradicionales.

Este es el caso de la Espectroquímica, como fuente de datos sobre el enlace químico y propiedades moleculares: la Cristalografía, en lo relativo al conocimiento de la estructura de los cristales y de los factores -atómicos y moleculares- determinantes de las estructuras observadas; la Cinética, con puntos de vista y métodos nuevos para el conocimiento del mecanismo de las reacciones químicas. A éstos habría que añadir otros ya clásicos, que han recibido nuevo desarrollo o se han convertido en disciplinas independientes: como la Electroquímica y la Termoquímica,

Se ha señalado frecuentemente, que la nota más destacada de la investigación científica actual es su carácter interdisciplinar. Sin embargo, no se trata sólo, en este caso, del trabajo colectivo de inves-

tigadores de diferentes ramas científicas que buscan el mismo objetivo por caminos complementarios. Las disciplinas científicas antes citadas han surgido de la interpenetración de ciencias distintas, con formación de nuevos conjuntos.

Además de las disciplinas indicadas, la actual incorporación de métodos físicos y matemáticos a la Química, de una parte; y la de la Química y la Física, a la Biología, de otra; han sido causas fundamentales de la aparición o consolidación de nuevas ciencias directamente relacionadas con la Química.

Entre éstas, es necesario citar, en primer lugar, la *Bioquímica*; cuyos resultados han producido, hacia la mitad del siglo actual, una expectación colectiva sólo comparable a la que produjo la Física Teórica en el primer cuarto de siglo. Muy relacionada con la Química Inorgánica, hasta el punto de haberse convertido en un aspecto de ella, es la *Química de Sólidos*; además de haber contribuido a la revisión de conceptos fundamentales de la Química, ha desempeñado un papel destacado en la obtención de nuevos materiales para la moderna tecnología: semiconductores, materiales magnéticos, fotoconductores, lázers, etc. Vinculada a esta última, está la *Química de Superficie de Sólidos*, cuyo enorme desarrollo actual se debe, en gran -parte, a su interés en *Catálisis heterogénea*. También tiene relaciones con la Química de sólidos la llamada *Ciencia de Materiales*, cuyo nombre ya expresa -en su indeterminación conceptual- además de una clara orientación tecnológica, la tendencia indicada a la intepenetración de diferentes ciencias, por exigencias de objetivos nuevos. Otra ciencia que ha alcanzado muy rápido desarrollo y mucha importancia, en la segunda mitad de este siglo, es la Química de Macromoléculas.

En otros casos, ramas científicas, o ciencias tradicionales, han cambiado de contenido al incorporar recursos de otras; así ocurre en la Química Analítica, por el uso de las posibilidades que ofrecen las propiedades físicas y la moderna tecnología instrumental, para la identificación de elementos químicos y de compuestos; la *Metalurgia*, que ha llegado a adquirir nuevo aspecto por el empleo de métodos y conceptos de la Química y de la Física; la *Química técnica*, constituida, durante las últimas décadas, en una importante rama, con perfil propio, de la moderna tecnología; la *Cosmoquímica*, que con datos de exploraciones espaciales, ofrece una visión más amplia, y complementaria, de la Geoquímica tradicional; la *Química Nuclear*, que desde mediados de siglo ha completado -con

elementos artificiales- el conjunto de los elementos químicos, además de proporcionar conocimientos de los efectos químicos de las radiaciones y métodos para investigaciones analíticas y de reacciones químicas.

Aun cuando algunas de estas nuevas ciencias y algunas de las disciplinas científicas citadas antes, puedan referirse, al menos en aspectos parciales a las ramas tradicionales de la Química, poseen caracteres distintivos que imponen modalidades nuevas a la actividad investigadora. Figuran en el contenido y título de Revistas de investigación (4), en el de Simposios y Reuniones Científicas Internacionales, y están reflejadas en la actual ordenación de las enseñanzas universitarias de Química en el mundo.

Un hecho, en cierto modo semejante al que contemplamos ahora en la Química ocurrió antes, en este mismo siglo, en la Física (5). Las ramas clásicas de éstas: Mecánica, Electricidad, Magnetismo, Óptica, Acústica, sin perder su identidad, están relacionadas, en parte, dentro de nuevas disciplinas científicas definidas por objetivos específicos. Tal es el caso de la Electrónica, Astrofísica, Física Teórica, Física del Estado Sólido, Física Nuclear, Física del Plasma, etc. Cada una de ellas se ha ido diferenciando, cada vez más, entre sí, y de las ramas tradicionales, hasta constituirse en las grandes ramas actuales de la Física.

Ha surgido en las últimas décadas un complejo panorama de interrelaciones de ramas de la Física, la Química y las Tecnologías, que explica las reiteraciones, y hasta la confusión, existentes en conocidos intentos internacionales recientes de nomenclatura para: los campos de la ciencia y la tecnología (6).

2. EL CARÁCTER FÍSICO DE LOS PROBLEMAS QUÍMICOS

Simultáneamente a la aparición de las nuevas disciplinas de la Química, indicadas -que representan debilitación de límites entre las ramas tradicionales y ampliación de éstas- la Química ha experimentado cambios profundos en los conceptos que constituyan sus bases conceptuales. El origen de estos cambios está en el descubrimiento del carácter físico de sus problemas y, en consecuencia, en la incorporación a ella de métodos físicos y matemáticos.

Esta es la característica fundamental del desarrollo de la Química en el siglo XX.

En el siglo pasado la Física fue un auxiliar importante para la Química. Pero lo que siguió fue mucho más importante. Significó la posibilidad de formular, en términos físicos, los problemas propios de la Química. Esta posibilidad residía en las teorías cuánticas del átomo y de los enlaces químicos. Desde esta perspectiva, todas las cuestiones y aspectos sobre la materia, que la Química considera, quedaban reducidos, en último término, a un problema relativo a los sistemas mecánicos constituidos por núcleos atómicos y electrones -los constituyentes de toda sustancia química-; por tanto, a un problema físico. Esto es lo que determinó la incorporación a la Química, de los métodos experimentales y de los conceptos matemáticos que la Física utiliza.

El desarrollo de la Química durante este siglo es una progresiva aproximación a ese objetivo de formular en términos físicos los problemas químicos.

3. DOS ETAPAS EN LA QUÍMICA DEL SIGLO XX

La más importante vía para esa aproximación ha sido el enlace químico; por ello -como se indica más adelante- éste ha llegado a constituir la base conceptual de la Química. Esto explica que, las dos grandes etapas que pueden distinguirse en el desarrollo de la Química de este siglo, hayan estado presididas o fundadas, en dos diferentes puntos de vista sobre el enlace químico.

La primera, que corresponde a las últimas décadas de la primera mitad del siglo, tuvo como base la teoría de *enlace de valencia* -con el complemento de las teorías de *resonancia* y de *orbitales híbridos*-. De la aplicación de esas teorías al conjunto de la Química entonces, es expresión el libro de L. Pauling, «The Nature of the Chemical Bond» (7), aparecido en 1938. La enorme difusión de este libro entre los químicos -probablemente no igualada por ningún otro de la época, y las frecuentes referencias que de él se hacían -en publicaciones químicas -incluidos artículos de revistas de investigación- son la mejor expresión de la influencia que esas ideas ejercieron en el desarrollo de la Química en esa primera etapa.

Las grandes posibilidades que la teoría de enlace de valencia ofrecía para interpretar y relacionar propiedades de las sustancias químicas, despertaron el interés del químico por métodos físicos -relacionados con ellas- a los que antes había concedido poca atención; lo

que se reflejó en el aspecto instrumental de la Química. Por lo que se refiere a la Química Inorgánica, la interpretación del número de coordinación, estructura y propiedades, especialmente magnéticas, de los compuestos de coordinación, figuran entre los resultados que más contribuyeron a la incorporación de las nuevas ideas. Por otra parte, con esas teorías la Química empezó a utilizar los conceptos matemáticos de la mecánica cuántica. Esta etapa representó, por tanto, el comienzo de la transformación de la Química, indicada antes.

Paralelamente a esos avances sobre el enlace covalente de los átomos en las moléculas, se establecieron las primeras generalizaciones sobre los factores determinantes de las estructuras de los sólidos. La clasificación inicial de éstos en iónicos, covalentes y metálicos -como situaciones límites, ideales- representó una primera aproximación importante en el objetivo de relacionar la naturaleza del enlace y las propiedades de las sustancias químicas.

La segunda etapa se inicia a mediados de siglo y continúa en el momento actual. Se caracteriza por el predominio de la aplicación de la teoría de Orbitales moleculares. Después de un lento desarrollo (la formulación de la teoría se inició en 1928) (8) su aplicación a los fenómenos químicos se produjo -desde mediados de siglo- con una rapidez muy grande (1).

La consideración de la molécula como unidad, con los electrones ocupando orbitales que se extienden a todos los núcleos -y no como simple yuxtaposición o encadenamiento de átomos-, confería especial importancia al conocimiento de la estructura electrónica de la

¹ Creo interesante recordar en esta ocasión, que en 1944, cuando la teoría de orbitales moleculares estaba lejos de alcanzar la aplicación y uso general entre los químicos que ahora tiene, el Prof. Octavio Foz Gazulla, en un curso de conferencias sobre enlace químico, en Madrid, anunció su previsible importancia futura. De la reseña que hice de aquellas conferencias (9) son estos párrafos: «Estudió después -el Prof. Foz- la teoría de orbitales moleculares en sus aspectos empírico-espectroscópicos y mecanocuánticos. Puso de relieve que las claves de la misma son: el concepto de simetría molecular (cuyo estudio riguroso requiere el empleo de un instrumento matemático adecuado: la *Teoría de grupos* y el concepto de *electrones no localizados*. Fue especialmente atractiva la parte del curso destinada a cotejar las teorías de orbitales moleculares y la de pares de electrones, cuya equivalencia matemática fue demostrada por Van Vleck con auxilio de la teoría de grupos ». Estas palabras, familiares ahora, no figuraban en el lenguaje habitual de los químicos; no eran utilizadas, con carácter general, en las publicaciones químicas de entonces.

molécula; ésta es la razón del interés actual por la espectroscopía electrónica molecular (un caso, en cierto modo, paralelo al de los comienzos de las teorías cuánticas, cuando los espectros atómicos resultaron ser fuente del conocimiento de la estructura electrónica de los átomos).

La aplicación a los sólidos de la teoría de orbitales moleculares constituyó el llamado *modelo de bandas*, que proporciona una idea unificada del estado sólido -compatible con las teorías parciales del enlace químico indicadas antes-. Aunque el problema se ofrecía en los sólidos mucho más complicado que en las moléculas discretas, la aplicación general de los criterios fundamentales de la teoría de orbitales moleculares ha puesto de manifiesto equivalencias, o al menos, cierta correspondencia en aspectos básicos del enlace químico, en moléculas y en sólidos: a los *diagramas de energía* de los orbitales de moléculas discretas corresponden sistemas de bandas, en los sólidos.

Estos sistemas de bandas -incluidas los niveles correspondientes a los electrones localizados en los átomos- proporcionan la descripción de los posibles estados electrónicos y, en consecuencia, las propiedades del sólido relacionadas con ellos. Por otra parte, el conjunto de bandas de las especies que figuran en los diagramas de fases, ofrecen, al menos en principio, la justificación de la estabilidad termodinámica, relativa, de éstas fases. A los cambios de estructura corresponde cambio en los *sistemas de bandas*, lo que representa cambios del enlace entre los átomos de la sustancia.

La importancia que las dos teorías del enlace covalente (la de enlace de valencia y de orbitales moleculares) han tenido en el desarrollo de la Química, está reconocida en el hecho de que a dos investigadores muy destacados en la elaboración y aplicación de cada una de ellas, les fuera concedido el premio Nobel de Química: a L. Pauling en 1954, «por su investigación en la naturaleza del enlace químico y su aplicación en el esclarecimiento de las sustancias complejas» (10); Y a R. S. Milliken, en 1966, «por su fundamental trabajo relativo al enlace químico y la estructura electrónica de las moléculas por el método de orbitales moleculares» (10).

El cambio de orientación que representó el paso de una a otra teoría se reflejó (a pesar de su parcial equivalencia matemática) en el cambio de formulación de los problemas químicos y, en general, de la fisonomía de la Química. La teoría de enlace de valencia daba a los problemas un carácter más intuitivo, la de orbitales

moleculares, más abstracto; en la primera había un predominio de la imaginación en su aplicación -frecuentemente semicuantitativa- a casos concretos, en la segunda, sus formulaciones y desarrollo exigen recursos muy tecnificados, en los cálculos y en la metodología experimental. A esto se hace referencia cuando se afirma que el trabajo del químico se está haciendo cada vez *menos imaginativo y más técnico*.

En realidad, la investigación científica está orientada siempre por unas ideas en cuya génesis la imaginación tiene una contribución destacada, pero el desarrollo de esas ideas requiere ahora una tecnología experimental muy complicada, y personas con alta especialización (es significativo, a este respecto, que sea cada vez mayor el número de personas que figuran como coautores de los artículos de las revistas de investigación química).

Paralelamente, se ha acentuado lo que se ha llamado la «matematización» de la Química. El carácter físico cada vez más acentuado de la investigación química, ha supuesto mayores exigencias matemáticas. Estas proceden, de una parte, de las teorías físicas que el químico utiliza; y, de otra, de necesidades de cálculo. Ejemplo de la primera es el uso generalizado entre los químicos actuales, de la teoría matemática de grupos, para la aplicación de la simetría a los cálculos de la teoría de orbitales moleculares (²) y a la interpretación de propiedades de la molécula (11). Ejemplo de la segunda, es la necesidad muy extendida, de trabajos de programación y uso «de ordenadores».

Por una parte, cada vez son más complicados, en su manejo e interpretación de resultados, los aparatos y teorías que constituyen los métodos físicos de uso habitual entre los químicos; por otra, son cada vez mayores los recursos matemáticos requeridos para la solución de problemas químicos.

Es importante insistir en el hecho de que las ideas que orientan la investigación química actual, exigen para su desarrollo y fundamentación, complicados aparatos de vida corta -por la constante innovación de la tecnología instrumental científica- y costosas instalaciones -con personas especializadas en su manejo e interpretación de datos-. La investigación química se apoya en una «infraestructura» cada vez más tecnificada.

²Las propiedades de simetría de los orbitales moleculares son un medio de simplificación de estos cálculos al poner de manifiesto que numerosas integrales tienen valor nulo.

Estas cuestiones teóricas e instrumentales de carácter físico, se han desarrollado de forma solidaria, interdependientes, de cuestiones fenomenológicas de carácter químico que constituyen las bases de las nuevas áreas de investigación en Química Inorgánica durante los últimos treinta años.

No podría hacer referencia a las nuevas bases conceptuales que están dando a la Química, especialmente a la Química Inorgánica, su nuevo aspecto actual -lo que es el objeto fundamental de este comentario- sin alguna referencia a estas áreas de investigación (y, en primer término - más por su significación histórica que por su incidencia doctrinal actual- al hecho de haber alcanzado su fin, en este período el viejo problema de los elementos químicos).

4. FIN DEL VIEJO PROBLEMA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

La cuestión que se ofreció a la Química, desde sus comienzos, como soporte, o previa, a sus objetivos específicos, fue el conocimiento de los *elementos químicos*.

Esta cuestión fundamental llegó a su término durante la última guerra, y los años siguientes, de modo tal, que se volvió a revivir viejas aspiraciones alquimistas:

«Cuando se construyeron en los Estados Unidos los ciclotrones gigantes -decía Otto Hahn, en 1947- se obtuvieron artificialmente, por primera vez, durante la última guerra, cantidades ponderables de átomos, aunque sólo en proporciones de milésimas de miligramo, cuando más, hasta un miligramo.

Con el aprovechamiento de los neutrones adicionales resultantes de la desintegración del uranio, en una reacción dirigida en cadena, hoy ya es posible producir representantes de casi todos los elementos químicos por gramos y aún por kilogramos en condiciones propicias. Se han colmado las lagunas del Sistema Periódico y los elementos superiores al uranio prosiguen las series. Atrás queda el largo camino que va desde el sueño de los alquimistas hasta la conseguida transmutación de muchos elementos químicos en cantidades ponderables. Y estamos mucho más cerca en el camino de la producción de elementos artificiales, en cantidades cualesquiera» (12).

Aunque actualmente, parece muy lejana aún la posibilidad de obtención industrial de elementos químicos útiles, escasos en la naturaleza, mediante transmutación de elementos muy abundantes, es

evidente que con el descubrimiento de la fisión nuclear y los importantes recursos técnicos de la *pila de uranio* y del *ciclotrón gigante*, se ha cerrado un importante capítulo de la Química: el que se inició en los comienzos de esta ciencia (cuyo trabajo investigador se polarizaba, en gran parte, al descubrimiento de elementos químicos) siguió después, con el hallazgo por Mendeléev y Meyer, del Sistema Periódico (una de las más importantes generalizaciones empíricas de la Química) y más tarde, con la interpretación experimental y teórica de éste, por Bohr, Meseley, Sommerfeld y Pauli. El capítulo se cierra, en sus aspectos fundamentales, con los trabajos de G. J. Seaborg, quien -con E. M. McMillan- recibió el premio Nobel de Química en 1951, «por sus descubrimientos en la química de los elementos transuránidos» (10). La búsqueda de elementos químicos llegaría, poco después, a su fin y el Sistema Periódico quedaría completo en todos los aspectos de interés químico. Así se cerraba uno de los más largos e importantes capítulos de la Química (3).

Los poderosos recursos de la tecnología nuclear, han hecho posible la obtención industrial de isótopos artificiales y, a su vez, han exigido el establecimiento de métodos de separación o enriquecimiento de isótopos naturales a gran escala. De este modo, desde mediados de siglo se han desarrollado importantes nuevas industrias de isótopos.

Junto a esto, la *Química Nuclear* consolidó -con los nuevos recursos- su perfil propio, independiente.

Por otra parte, también en la segunda mitad de este siglo se han desarrollado aspectos nuevos; estrictamente químicos, relativos a los elementos químicos. Como ejemplos destacados pueden citarse el descubrimiento desde 1962 de compuestos de los gases inertes (13); la investigación de nuevas formas alotrópicas de elementos químicos (14); la preparación de elementos ultrapuros (5); el desarrollo de aplicaciones industriales del fluor (15), etc. Sin embargo, estos aspectos químicos están incluidos en las nuevas áreas de investigación en Química Inorgánica que se indican a continuación.

³ La cuestión actual relativa a la estabilidad nuclear de los elementos «superpesados», tiene más interés físico que químico.

5. ÁREAS DE INVESTIGACIÓN ACTUAL EN QUÍMICA INORGÁNICA

Las diferencias en la naturaleza química de las sustancias que son objeto de estudio de la Química Inorgánica -entendida en su contenido tradicional- impone diferentes modalidades en la aplicación de los métodos teóricos y experimentales: lo que ha llevado, de hecho, a la diferenciación de la investigación de las últimas décadas en tres grandes áreas: a) *sustancias moleculares*; b) *polímeros inorgánicos*; c) *sustancias sólidas*.

a) *Sustancias moleculares*

Este grupo incluye la diversidad de sustancias químicas inorgánicas constituidas por moléculas discretas o por agrupaciones de átomos con carga eléctrica -como numerosos compuestos de coordinación, organometálicos y combinaciones de no metales entre sí-. La mayoría de las reacciones químicas de estas sustancias -además de realizarse eventualmente en fase gaseosa o líquida- transcurren, en general, en disolución con intensa o con débil participación del disolvente.

Entre las investigaciones desarrolladas en la segunda mitad de este siglo, sobre esta clase de sustancias, destacan las relativas a hidruros de boro y derivados, a compuestos organometálicos y a compuestos de coordinación. Estas investigaciones han estado vinculadas, en gran parte, al desarrollo de las aplicaciones de la teoría de orbitales moleculares (algunos de los compuestos indicados ofrecían aspectos del enlace químico que estaban fuera de las posibilidades de la teoría de enlace de valencia).

En los hidruros de boro, el enlace es consecuencia de una intensa deslocalización de electrones en moléculas poliédricas de caras triangulares, o que pueden referirse a elementos geométricos de poliedros incompletos. En compuestos organometálicos, la mayor novedad consistió en la formación de enlaces entre elementos de transición y núcleos aromáticos, alquenos y alquinos.

Estos problemas imprevistos del enlace químico, que representaron un giro nuevo en las concepciones de éste, contribuyeron al desarrollo de la teoría de orbitales moleculares -con el complemento de las propiedades de *simetría* y las aplicaciones químicas de la teoría matemática *de grupos*- y, simultáneamente, al desarrollo y aplica-

ción de la nueva metodología experimental mencionada antes. Por otra parte, esos recursos nuevos, teóricos y experimentales, promovieron un nuevo resurgimiento, en los últimos treinta años, de la investigación de compuestos de coordinación.

Un antecedente importante de las investigaciones sobre hidruros de boro fue el conjunto de trabajos realizados por A. Stock y col., durante unos veinte años, a partir de 1912 (16); estos se referían sin embargo, a operaciones de síntesis y de análisis en muy limitado número de especies. La nueva etapa, comienza unos veinticinco años después. Representa, por su volumen y originalidad, un panorama nuevo, sorprendente, de la Química Inorgánica (17).

Frente a la tendencia de los hidruros de carbono a formar cadenas o planos de átomos, en los hidruros de boro y derivados los átomos tienden a concentrarse formando figuras tridimensionales poliédricas. El hecho de que el boro posea menor número de electrones que de orbitales con características adecuadas para formar enlaces covalentes entre parejas de átomos (lo que generalmente se denomina «deficiencia de electrones») está relacionado con la intensa deslocalización de los electrones de enlace (que de modo simplificado puede referirse al enlace de tres centros entre dos boros y un hidrógeno puente, y entre los tres boros que forman cada una de las caras de las moléculas poliédricas).

En muy poco tiempo se produjo el descubrimiento de multitud de especies nuevas: *boranos*, *carboranos* y *metaboranos*, relacionadas con diferentes zonas de la Química y de la tecnología como: compuestos organometálicos, Química de elementos de transición, Química Orgánica (en métodos de síntesis por hidroborcación), Química Médica. Algunos hidruros de boro han sido ensayados y obtenidos en gran escala, como combustibles de alta potencia para el lanzamiento de vehículos espaciales.

En lugar destacado de este amplio panorama nuevo de la Química Inorgánica de la segunda mitad del siglo, están los trabajos estructurales y sobre el enlace químico de W. N. Lipscomb. Así fue reconocido por la Real Academia de Suecia, al otorgarle el Premio Nobel de Química en 1976: «por sus estudios sobre la estructura de los boranos, iluminando problemas del enlace químico» (10).

La otra línea de investigación actual en compuestos moleculares inorgánicos -los compuestos organometálicos-, constituye como indiqué antes, uno de los claros ejemplos de debilitación de fronteras entre ramas tradicionales de la Química.

Estos compuestos son catalizadores de muy importantes reacciones orgánicas de interés técnico y participan en procesos biológicos, fundamentales como la fijación del nitrógeno por las plantas. Por otra parte, en el aspecto teórico, el interés inicial de estos compuestos fue el ya mencionado enlace químico de núcleos aromáticos o de olefinas con elementos metálicos. Ofrecían además, vías de solución a importantes problemas teóricos de Química Orgánica.

Esa diversidad de direcciones científicas explica la amplia investigación realizada sobre compuestos organometálicos desde el descubrimiento del ferroceno, en 1951.

La importancia de las aplicaciones de compuestos organometálicos para la obtención de altos polímeros motivó, en gran parte, la concesión del Premio Nobel de Química de 1963, a los Profs. K. Ziegler, de Mülheim/Ruhr, y G. Natta, de Milán «por sus descubrimientos en el campo de la química y tecnología de algunos polímeros» (10). Más tarde -en 1973- recibieron también el Premio Nobel de Química, los Profs. E. O. Fischer de Munich, y G. Wilkinson, de Londres «por sus precursores trabajos, realizados independientemente, sobre la química de los organometálicos llamados compuestos sandwich» (10).

El desarrollo de la química de compuestos organometálicos y el de la teoría de orbitales moleculares han sido, en muchos aspectos, interdependientes. Aquella ha contribuido, con nuevos problemas, a los importantes progresos logrados en los últimos años, en el conocimiento de la estructura electrónica de las moléculas por los métodos de la teoría de orbitales moleculares y al conocimiento de los mecanismos de reacciones químicas.

Por otra parte, de los compuestos organometálicos han resultado importantes aplicaciones industriales como las reacciones de polimerización indicadas antes y las de hidrogenación, oxidación o hidroformilación de olefinas y las de fotocatalisis, entre otras muchas. Esta es la razón por la que el enorme volumen de investigaciones realizadas en los últimos treinta años, sobre compuestos organometálicos, procede, no solo de Universidades e Instituciones de investigación básica o académica, sino también de Laboratorios industriales, como los de la «Continental Oil Company», de la «Etyl Corporation» o de la «Imperial Chemical Industries» -por citar sólo algunos de los más destacados.

Las investigaciones sobre compuestos organometálicos siguen publicándose en las revistas generales de Química y de Química Inor-

ganica y Orgánica. Pero además, han aparecido en los últimos años revistas específicas -como el *Journal of Organometallic Chemistry*-. Actualmente pasan de 100 las revistas que publican investigaciones relativas a compuestos organometálicos, incluidas patentes industriales. Esta enorme dispersión bibliográfica ha hecho preciso la publicación frecuente de revisiones. Este es uno de los campos de la investigación en Química Inorgánica que cuenta con mayor número de Monografías y de Series de revisiones periódicas.

La otra línea actual de investigación de compuestos moleculares inorgánicos, muy relacionada con la de compuestos organometálicos, es la de *compuestos de coordinación* o *compuestos complejos*. Constituye, en realidad, una tercera etapa en el desarrollo de uno de los más importantes capítulos de la Química Inorgánica tradicional.

La primera etapa, iniciada en 1905 por A. Werner (18), en Zurich, tuvo amplia repercusión y propagación muy rápida en el mundo científico. En 1913, la Real Academia de Suecia concedió a Werner el Premio Nobel de Química «por su trabajo sobre el enlace de los átomos de las moléculas, por el cual arrojó nueva luz sobre anteriores investigaciones y abrió nuevos campos de investigación especialmente en Química Inorgánica» (10). Es este, probablemente, el más claro exponente, dentro de la Química Inorgánica, de la época de predominio de la imaginación en el proceso investigador del químico, -en los trabajos de Werner hay una abundancia asombrosa, de grandes ideas, desarrolladas y 'fundadas con un mínimo de recursos técnicos-. Además, el trabajo de Werner es un elocuente ejemplo -con antecedentes en la Química Orgánica- de la fecundidad de los datos estructurales en el desarrollo de la Química.

La segunda etapa tiene su origen en la aplicación, por L. Pauling, de la teoría de *enlace de valencia* a los compuestos de coordinación de Werner. Los resultados más destacados fueron la interpretación del número de coordinación de los átomos metálicos, de la estructura de los ligandos en torno al átomo central, y de numerosas propiedades químicas y físicas -entre éstas, especialmente, las magnéticas-. La química de la coordinación volvió a renacer impulsada por nuevos recursos teóricos y experimentales. A esto hizo referencia la Real Academia de Suecia al otorgar a L. Pauling el Premio Nobel de Química en 1954 -según quedó indicado antes.

La tercera etapa, entrada la segunda mitad de este siglo, transcurre paralela al desarrollo de las aplicaciones químicas de la teoría de orbitales moleculares. Esta ofrecía, con la *teoría de grupos* -para

el estudio de la simetría de los orbitales y de los iones o moléculas complejas- nuevas posibilidades en la interpretación de propiedades- como las dependientes de transiciones electrónicas, de vibraciones interatómicas, etc.- que antes no habían podido ser adecuadamente interpretadas en moléculas complejas.

Por otra parte, este nuevo renacimiento de la Química de la Coordinación tiene una relación muy directa con el descubrimiento del importante papel de cationes metálicos en numerosos y fundamentales procesos biológicos. El conocimiento de la estructura electrónica de los complejos ha sido decisivo para la investigación de algunos de esos procesos. Un ejemplo bien conocido es la investigación del entorno atómico de los cationes metálicos en macromoléculas biológicas, utilizando el catión y la técnica adecuada: espectroscopía (Co^{2+}), resonancia de espín electrónico (Cu^{2+} y Co^{2+}), efecto Móssbauer (Fe^{2+}), etc. Una parte importante de la moderna Bioinorgánica hace uso de los nuevos métodos y aspectos de la química de la coordinación.

b) *Polímeros inorgánicos*

Su constitución y propiedades son en cierto modo intermedias entre las de los sólidos cristalinos y los líquidos moleculares. Los polímeros se generan por la unión de unidades estructurales iguales: formando macromoléculas o cadenas que, a su vez, pueden estar unidas transversalmente formando estructuras tridimensionales. Son semicristalinos o amorfos. En estado fluido mantienen gran parte de las uniones entre las unidades básicas, a diferencia de los sólidos cristalinos.

Aunque relacionados en sus caracteres fundamentales, con los polímeros orgánicos, su desarrollo fue tan importante que -como indicaba F. G. A. Stone en su conocido libro *Inorganic Polymers* (19)- en poco tiempo la Química Inorgánica de Polímeros empezó a considerarse como una nueva disciplina.

Lo que estimuló el interés por los polímeros inorgánicos fue la posibilidad de superar ciertas limitaciones en las aplicaciones técnicas de los polímeros orgánicos: la obtención de materiales de mayor resistencia térmica y más inertes al ataque químico y a la acción de las radiaciones, que los polímeros orgánicos.

Sin embargo, el término polímero había sido utilizado anterior-

mente en Química Inorgánica en un sentido más amplio; se aplicaba a sustancias cristalinas como la sílice y los silicatos, por ejemplo (considerados como productos de polimerización del bióxido de silicio) las cuales no poseen, en estado cristalino, las características de los polímeros propiamente dichos. Se hacía necesario limitar el contenido de la nueva disciplina; es decir, precisar el concepto de polímeros inorgánicos. En realidad, se trataba de generalizar a compuestos inorgánicos el concepto de polímero ya establecido en Química Orgánica.

En los polímeros inorgánicos la unión, entre sí, de las unidades estructurales básicas se realiza por enlaces químicos diferentes del enlace carbono-carbono. Se forman macromoléculas o cadenas indefinidas que, a su vez, según he indicado, pueden estar unidas entre sí, transversalmente, formando estructuras tridimensionales.

Por difracción de rayos X se obtienen, en general, diagramas con anillos de difracción nítidos, sobre manchas difusas. Se manifiestan -corno conjuntos con estructuras ordenadas (como los sólidos cristalinos) sumergidos en conjuntos amorfos (como líquidos o vidrios). Los diagramas de difracción permiten averiguar la proporción de orden cristalino existente en un polímero. Los amorfos representan el extremo en que la proporción de orden cristalino es nula.

El paso al estado fluido se realiza en un intervalo relativamente amplio de temperatura. No se produce, como en la fusión de los sólidos cristalinos, la completa destrucción de la estructura, los polímeros conservan, en gran parte, en estado fluido, las uniones entre las unidades básicas.

En los polímeros semicristalinos existe una temperatura, por encima de la cual, desaparece cualquier proporción de orden cristalino: y en los polímeros amorfos hay una temperatura, por debajo de la cual, desaparece el estado vítreo; las cadenas o segmentos de cadenas moleculares en lugar de vibrar en torno a posiciones fijas, se difunden de unas posiciones a otras.

El carácter intermedio entre sólidos cristalinos y líquidos moleculares se manifiesta, en los polímeros, en que en algunas de sus propiedades más características se comportan como ambos: sólidos y líquidos. Así, una propiedad característica de un sólido ideal es el módulo de elasticidad y de un líquido, la viscosidad. Los polímeros poseen ambas propiedades; pero ni su elasticidad se ajusta a la ley de elasticidad de los sólidos (ley de Hooke), ni su viscosidad a la ley de viscosidad de los líquidos (ley de Newton). Existen en ellos, pro-

propiedades que deben considerarse, más bien, como combinación de elasticidad y viscosidad.

La existencia o no de enlaces carbono-carbono para distinguir a los polímeros orgánicos de los inorgánicos, en realidad no proporciona, en algunos casos, un criterio estricto. Hay polímeros formados por cadenas orgánicas con uniones transversales inorgánicas (el caso *del caucho vulcanizado*) y otros, formados por cadenas inorgánicas, con uniones transversales orgánicas (como algunas siliconas). Por otra parte, son numerosos los polímeros inorgánicos, entre ellos las *siliconas*, en cuya composición figuran radicales orgánicos en proporciones comprendidas entre intervalos muy amplios (los límites de esos intervalos: la sílice, de una parte, y un tetraorganosilano, de otra, no son siliconas). Como consecuencia, por lo que se refiere a las propiedades, la alta polaridad del enlace silicio-oxígeno da a las siliconas características de compuestos inorgánicos, y los radicales orgánicos unidos al silicio, características de compuestos orgánicos.

El interés industrial de los polímeros inorgánicos se inició y tuvo su mayor amplitud con las siliconas. Las primeras plantas industriales se establecieron alrededor del término de la segunda guerra mundial: en 1943, por la Dow Corning Corporation; en 1947, por la General Electric Company; y ocho años después, 1955, por la Carbide and Carbon Company. A partir de entonces su rápida expansión industrial ha sido causa, en gran parte, del enorme volumen de investigación realizada sobre estos, y otros polímeros inorgánicos.

c) *Especies sólidas*

En 1943, en uno de los artículos de revisión que W. Klem publicaba periódicamente sobre resultados y avances en Química Inorgánica (20) indicaba como característica más destacada, desde la segunda década de este siglo, la atención a los sólidos: «Por una parte, esta rama de la investigación química -decía refiriéndose a la Química Inorgánica- muy abandonada a fines del siglo pasado, ha vuelto a despertar, desde hace algunas décadas, a una vida intensa; por otra parte, se ha desplazado el centro de gravedad dentro de la Química Inorgánica. La investigación de la molécula aislada, tal como se presenta en los gases y en disoluciones, ha cedido el puesto a la investigación en estado sólido, en el cual, muchas veces el concepto de molécula carece de sentido. Nuevamente se plantea el problema

que anteriormente se creía resuelto, es decir, conocer las leyes que determinan el comportamiento químico de los elementos entre sí».

El concepto de fase cristalina y el de especie química aparecían en los sólidos estrechamente relacionados.

A la pregunta: ¿qué especies moleculares se pueden formar al combinarse determinados elementos químicos? -cuya respuesta presuponía las leyes empíricas de la combinación química- había que añadir esta otra, relativa a los compuestos sólidos: ¿qué fases cristalinas -caracterizadas por su estructura y composición- pueden formarse al reaccionar dos o más elementos entre sí? Parecía evidente que un paso importante para la respuesta a esta última pregunta sería el conocimiento de las fases formadas por la combinación química de los elementos correspondientes.

Una parte considerable -aunque quizá poco resaltada- de la investigación en Química Inorgánica, durante la primera mitad del siglo actual, estuvo dedicada a la elaboración de diagramas de fases sólidas formadas por combinación de elementos metálicos entre sí, y de metales con no metales (óxidos metálicos, sulfuros, carburos, etc.). Estas investigaciones (intentadas muchos años atrás empíricamente en materiales metálicos, en su mayor parte) resultaban facilitadas, después de los trabajos de Bragg, por la posibilidad de identificar, por la estructura cristalina, las fases formadas.

Cada una de las fases existentes en los diagramas quedarían caracterizadas por la composición química -o el intervalo de composición- la estructura cristalina y las condiciones de estabilidad termodinámica.

Entre los resultados de mayor significación química en esta nueva dirección investigadora destacaron el descubrimiento de defectos puntuales en los cristales, y la falta de constancia en la composición química como propiedad de ciertos sólidos metálicos y no metálicos.

Frente a la primitiva concepción del cristal como una perfecta distribución periódica de los átomos en el espacio, quedó de manifiesto, en las primeras décadas de este siglo, la existencia de defectos puntuales (Frenkel (1926) y Schottky (1930)). A cualquier temperatura por encima 0 K, todo cristal tiene una entropía positiva que supone desorden estadístico, inherente al cristal, con perturbación de la periodicidad de la estructura (componente configuracional de la entropía). Esta propiedad termodinámica, general, supone estados de equilibrio -descritos por los métodos de la mecánica estadística-

que permitieron interpretar importantes propiedades de los sólidos.

La falta de constancia en la composición química -interpretada por Goldschmidt (21) en silicatos y otros minerales- con el concepto de sustituciones isomórficas; y por Hume-Rothery (22), en compuestos intermetálicos; observadas en los llamados compuestos intersticiales y en otros (considerados antes estequiométricos) como algunos óxidos y sulfuros, fue uno de los descubrimientos iniciales de mayor importancia química en la investigación de los sólidos.

Posteriores investigaciones -en la segunda mitad de este siglo- por nuevos métodos estructurales y datos más precisos termodinámicos, pusieron de manifiesto la existencia en algunos sólidos de defectos *extensos* y de *no estequiometría* como propiedad termodinámica. En algunas especies sólidas la existencia de defectos en el cristal y la no estequiometría son hechos relacionados.

El aumento de entropía configuracional que representa la formación de defectos extensos no es, sin embargo, suficientemente grande, en general, para la estabilidad del sólido, incluso a altas temperaturas, a menos que la entalpía de formación de defectos sea baja. En condiciones de equilibrio termodinámico el enfriamiento conduce, en estos casos, a la desaparición de defectos y a la formación de fases estequiométricas.

Por tanto, la no estequiometría se manifiesta como propiedad de algunos sólidos a alta temperatura. En condiciones de equilibrio termodinámico el enfriamiento conduce a la desaparición de defectos y la formación de fases estequiométricas. Los diagramas ponen de manifiesto, en unos casos, que la fase no estequiométrica, estable a alta temperatura, se transforma en una fase estequiométrica de la misma sustancia y, en otros casos, en varias fases estequiométricas de diferentes sustancias (ejemplo, bien conocido, de este último caso es el óxido ferroso, no estequiométrico, $Fe_{1-x}O$: por debajo de $570^{\circ}C$ se transforma en Fe_a y en el óxido estequiométrico Fe_3O_4). Por consiguiente, la fase no estequiométrica óxido ferroso, estable a alta temperatura, es metaestable a la temperatura ordinaria y, como fase estequiométrica, es termodinámica imposible, en forma estable).

Sin embargo, uno de los descubrimientos más importantes de las últimas décadas, en la Química de Sólidos, es que la observada variación de composición de numerosos óxidos y otros compuestos inorgánicos no representan siempre falta de estequiometría ni existencia de defectos (aunque pueden existir estos). Se trata en muchos

casos, de series homólogas cuyos términos son fases estequiométricas.

Estas nuevas fases descubiertas por Magnéli (23) en 1948, fueron, denominadas por Wadsley (24) en 1955 -ellas mismas y sus elementos característicos-, con el término inglés *shear* (*fases shear, estructuras shear, planos cristalográficos shear*). Desde entonces se utiliza esta denominación en la literatura científica de otras lenguas.

Los planos cristalográficos *shear* (*c. s.*) alteran la proporción de aniones a cationes en el cristal sin alterar la coordinación del catión ni introducir vacantes; sino por aumento del número de vértices compartidos por los poliedros de coordinación -respecto a la estructura original básica-. El fenómeno se produce en ciertos planos que coinciden con planos cristalográficos (*hkl*), a espaciados regulares. Resultan así series homólogas de óxidos estequiométricos que pueden referirse a una estructura originaria. (Un ejemplo muy conocido son las series de óxidos de molibdeno y de wolframio derivadas de la estructura de trióxido de renio. En los *c s* los octaedros de oxígeno pasan, de compartir vértices solamente, como en la estructura original, a compartir aristas. Los óxidos de molibdeno de la fórmula, M_nO_{3n-1} tal como Mo_6O_{23} y Mo_9O_{26} poseen *c s* en los planos (130), pero difieren en la distancia entre estos; el óxido $W_{20}O_{58}$ corresponde a la serie MnO_{3n-2} , con *c s* en los planos (130). Son también muy conocidas las series Ti_nO_{2n-1} basadas en la estructura rutilo; en los *c s* en lugar de aristas se comparten caras de los octaedros de la estructura original. En las series $n = 4 - 10$ hay *c s* en los planos (121), y en la $n = 16 - 36$, en el (132). En el intervalo entre ambas series hay variación continua de la composición.)

En estas series de óxidos la estructura original forma láminas separadas por los planos *c s* (los cuales están formados por poliedros ricos en metal). El espesor de estas láminas depende del valor de *n*, es decir, del espaciado entre los planos *c s*. Se conocen también óxidos con dos series de planos *c s*; en este caso, la estructura originaria en lugar de formar láminas forma columnas de longitud indefinida y un espesor que está definido por los espaciados de las dos series de planos *c s*.

Estos compuestos tienen frecuentemente fórmulas muy complejas con celdilla unidad grandes; aunque las desviaciones a la fórmula de la especie de referencia sean pequeñas. La generación de tales series -que alteran la composición de la especie originaria- sin recurrir a modelos con defectos puntuales, representa probablemente

el más importante cambio en la Química de sólidos tradicional. En los últimos años está alcanzando especial interés la investigación de fases con planos *c s* desordenados.

Los nuevos métodos, muy perfeccionados, de difracción de rayos X, la difracción de neutrones y la microscopía electrónica de alta resolución, están proporcionando datos estructurales que representan un concepto nuevo de cristal; cuyo conocimiento es indispensable para la interpretación de las propiedades químicas de las especies sólidas. En los últimos años se han realizado grandes avances en el conocimiento de las reacciones químicas en estado sólido: transformaciones de fases, formación de planos *c s*, emigración de éstos en el cristal, etc.

Las más importantes propiedades químicas de numerosos compuestos sólidos están relacionadas con estas cuestiones estructurales. Incluso la composición química tiene, en muchos casos, poca significación si no se refiere a aspectos estructurales cada vez más complejos. Este hecho queda bien de manifiesto en el estudio de los productos de ciertas reacciones químicas en sólidos, como la reducción parcial de óxidos metálicos.

Por otra parte estos aspectos nuevos de los cristales tienen relación directa con las propiedades de superficie de los sólidos, y sus aplicaciones químicas como catalizadores.

Esta complejidad estructural y de composición química representa heterogeneidad de las fases que constituyen las especies químicas sólidas (frente a la primitiva idea de porciones homogéneas de materia separadas, entre sí, por superficies límites).

Entre las especies sólidas figuran importantes y muy numerosos; compuestos químicos como óxidos, hidróxidos, sulfuros metálicos, silicatos, boruros, siliciuros, nitruros y numerosos materiales metálicos; están incluidos, además, la mayoría de los elementos químicos: aparte de los metales, las formas alotrópicas del carbono, silicio, germanio, boro, etc.

Dentro de la Química de los Sólidos está incluida también la de los vidrios. Gran parte del desarrollo actual de la investigación sobre vidrios procede de su interés técnico. Los vidrios poseen homogeneidad, pueden adquirir la forma y la extensión deseadas y en ellos la composición química -y por tanto, sus propiedades relacionadas- pueden variarse con mayor facilidad que en los cristales. Recientemente se han obtenido una gran variedad de nuevos vidrios

para aplicaciones ópticas, electrónicas, acústicas; y se han producido interesantes materiales fibrosos vítreos. La química de sólidos vítreos tiene, además, especial interés en cerámica en relación con los fenómenos de nucleación y de crecimiento de los núcleos cristalinos en la masa vítrea.

6. LA EVOLUCIÓN DE CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA QUÍMICA

La idea central de la Química del siglo XIX, la que confirió a ésta carácter de ciencia independiente -aunque directamente relacionada con la Física- fue la idea de molécula -establecida en la llamada hipótesis atómica molecular-. Este fue (junto al de las relaciones entre los elementos químicos reflejadas en el sistema Periódico) el gran descubrimiento de la Química del siglo pasado. Con la idea de molécula el concepto de especie química -que constituía el objeto propio de esta ciencia- adquirió definición rigurosa; y sus problemas específicos pudieron ser formulados con precisión. A partir de entonces, la Química adquirió desarrollo autónomo.

Al ser considerada la especie química como toda sustancia constituida por moléculas iguales, cada especie química quedaría caracterizada por la molécula constitutiva; y ésta, descrita por la clase, número y ordenación o disposición relativa en el espacio de los átomos que la forman y la naturaleza de las uniones entre ellos. Las reacciones químicas podían considerarse como desaparición o ruptura de enlaces en las moléculas de las sustancias reaccionantes y la formación de otros nuevos -los correspondientes a las moléculas de las sustancias que se forman en la reacción.

Entre las consecuencias más directas de la existencia de molécula, figuraban la constancia en la composición atómica de las sustancias químicas (precisamente la observación de este hecho había contribuido a formular la hipótesis atómico-molecular) y una masa molecular definida.

Desde la idea de molécula, la Química abrió un extenso panorama al conocimiento de la materia. El panorama transcendía los límites - de esta ciencia; planteaba problemas básicos -si bien, en gran parte, de forma implícita, a la Física: el de los constituyentes y estructura de los átomos- que los químicos postularon como parte integrante de la molécula; la naturaleza de las uniones de éstos entre sí - lo que después se llamó *enlace químico*-; la interpretación molecular

de las propiedades físicas -energéticas, ópticas, magnéticas, eléctricas. etc., de las sustancias- y de los aspectos termodinámico y cinético de las reacciones químicas.

Pero mucho antes de que esos importantes problemas pudieran ser directamente abordados por métodos físicos, los químicos ya habían establecido supuestos empíricos sobre la forma geométrica o estructura de las moléculas (basados en datos de composición de las sustancias, propiedades y reacciones químicas). Estos supuestos tuvieron la virtualidad de provocar asombrosos desarrollos en campos diversos, muy amplios. de la Química. Tal fue el caso de las ideas de van't Hoff y de Keblé, en Química Orgánica o las de Werner -referentes a la estructura de los compuestos de coordinación- en Química Inorgánica.

A comienzos de siglo estaba ya muy consolidada la idea de que la base de la Química residía en el conocimiento de las moléculas constituyentes de las especies químicas (extensiva a iones simples y a los formados por agregados definidos de átomos, como los oxoaniones o los cationes y aniones complejos de Werner). La idea aparecía con carácter general, y sobre ella fundó la Química sus leyes y conceptos generales.

Sin embargo, la mayor parte de las investigaciones realizadas por métodos químicos, en las que se basó la idea de molécula, se referían a gases, líquidos y disoluciones. Y fue en especies en estos estados, en las que los métodos físicos habían confirmado, en general, la existencia de moléculas. El desarrollo actual de los compuestos moleculares inorgánicos indicados antes: hidruros de silicio y derivados, compuestos organometálicos y de coordinación, representa avances dentro de la trayectoria fundamental originaria de la Química. (Asimismo, el enorme desarrollo de la Química Orgánica, constituida -en su contenido estricto- sólo por compuestos moleculares tiene también la misma vinculación a ese planteamiento originario de la Química.)

Pero el estado sólido había sido un campo inasequible a los métodos de la Química del XIX. La constitución que la Química atribuía a los sólidos procedía de extrapolaciones de los resultados obtenidos en la investigación de líquidos y disoluciones. Sin embargo, la disolución o la fusión de los sólidos produce la destrucción de los enlaces entre los átomos constitutivos de la sustancia, por tanto, la destrucción de ésta. Tales fenómenos son, en realidad, reacciones químicas;

no simples cambios de estados de agregación, como en los compuestos moleculares en los que (salvo en los casos de baja estabilidad térmica o de reacción con el disolvente) la molécula -y por tanto, los caracteres fundamentales de la sustancia correspondiente- conserva su identidad.

En consecuencia, las informaciones que los métodos químicos usuales podían proporcionar sobre las especies sólidas se referían, en realidad, a los productos de las transformaciones químicas que la fusión o la disolución producen. Quedaba fuera de su alcance no sólo el conocimiento de la estructura atómica de los sólidos sino también lo relativo a las reacciones de transformación directa entre especies sólidas, puestas de manifiesto en los diagramas de fases -es decir, las reacciones químicas en estado sólido-.

Las investigaciones de W. H. y W. L. Bragg sobre difracción de rayos X por cristales -iniciadas en el diamante y en el cloruro sódico- habían puesto de manifiesto que en gran número de sólidos inorgánicos -elementos y compuestos- la molécula no existe. Por tanto, aquellas características de las sustancias químicas que son consecuencia de su constitución molecular -entre ellas la constancia de composición atómica- no tienen la generalidad que se les había atribuido. En 1939, R. C. Evans hacía notar en su libro: «An Introduction to Crystal Chemistry» que la constancia en la composición y las proporciones simples no podían ser, en adelante, consideradas como expresión de leyes de la naturaleza. En estado sólido la existencia de la molécula y, por consiguiente, los atributos que se desprenden de su existencia y que servían para caracterizar a la *especie química*, son una excepción en vez de una regla. Una observación semejante figuraba ya en un tratado general de Química Inorgánica, el de Emeleus y Anderson, «Modern Aspects of Inorganic Chemistry» publicado el año anterior.

Era un panorama nuevo, el que la investigación de los sólidos descubría en las especies químicas. Muy distinto y más amplio que el primitivo, limitado por la supuesta existencia general de la molécula. La Química había llegado a la situación de tener que revisar sus bases conceptuales; y, en primer término, el concepto de *especie química*.

Mi opinión, a este respecto, expuesta en la ocasión ya citada (1), se basaba en que lo que constituye el núcleo mismo de la Química y, por ello, es soporte de todos los aspectos que ésta, en cuanto

ciencia de la materia considera, es el enlace entre los átomos que constituyen las sustancias: el llamado *enlace químico*. Este determina - en sus aspectos fundamentales- las propiedades de las sustancias y las características de las reacciones químicas. En consecuencia, la *especie química* --decía entonces-- «puede definirse como todo sistema de átomos unidos entre sí, por las fuerzas de enlace químico» (1).

Este concepto de *especie química* es menos concreto que el tradicional, pero incluye a éste -basado en la existencia de moléculas-; ya que éstas son resultantes -como caso particular- de las fuerzas -de enlace entre los átomos.

Pero las investigaciones recientes de los sólidos, mencionadas antes y las de los polímeros, no sólo obligan a revisar otros conceptos fundamentales de la Química (como el de fase sólida) sino incluso, a precisar el campo propio de ésta.

Aun cuando no se puedan establecer en ninguna de las ramas de la Química actual fronteras definidas con la Física -por el contrario, esas fronteras se han ido debilitando por la ya comentada incorporación progresiva a la Química de métodos físicos-, las investigaciones de los últimos treinta años han vuelto a actualizar el problema de precisar cuál pueda ser la cualidad o el punto de vista que imprime carácter o interés químico a los fenómenos; de tal modo, que pueda decirse de un conocimiento que pertenece o compete a la Química porque esté dotado de dicha característica. La cuestión se refiere a la identidad del conocimiento químico. En realidad se planteó desde que la Química se constituyó como ciencia, pero ha adquirido ahora aspectos nuevos.

El campo propio de la Química está definido por dos objetivos fundamentales: uno es la caracterización de las especies -el relativo al concepto de especie química, comentado antes-; el otro, se refiere a las transformaciones de unas especies en otras; es decir, a las reacciones químicas. Los dos objetivos tienen en el enlace químico su base conceptual.

Antes he indicado las razones para considerar especie química a todo *sistema de átomos unidos, entre sí, por las fuerzas de enlace químico*; y, asimismo, reacción química al fenómeno consistente en *la desaparición de unos enlaces* -los de las sustancias reaccionantes- y *la formación de otros distintos* -los de las sustancias que se forman en la reacción-. De modo que el enlace químico pasa a ser pilar básico del conocimiento químico.

Según esto, a la cuestión formulada antes sobre lo que caracteriza o es objeto de la Química, podría responderse que todo *fenómeno relativo al enlace químico*.

Cualquier propiedad física es de interés para el químico en la medida que se considere como consecuencia o en relación con el enlace químico, Propiedades físicas como las espectroscópicas dependientes de la vibración relativa de los átomos de las sustancias o de transiciones electrónicas son, tanto en la molécula como en el cristal, de interés para el químico, porque están directamente relacionadas con el enlace químico. El frecuente uso que el químico actual hace de métodos espectroscópicos -incluso de modo empírico, con fines de identificación de uniones atómicas, como es el caso de la espectroscopía infrarroja y Raman- tiene su base en la razón apuntada;

7. EL ÁMBITO DE LA QUÍMICA INORGÁNICA ACTUAL Y RELACIONES DE ÉSTA, CON OTRAS RAMAS DE LA QUÍMICA

La definición tradicional de la Química Inorgánica establecía como ámbito propio de esta rama de la Química el estudio de los elementos químicos y de sus compuestos, con excepción de la mayoría de los del carbono. Algunas especies: óxidos binarios del carbono, carbonatos, cianuros, etc., se han considerado siempre, a pesar de ser compuestos del carbono, incluidos en la Química Inorgánica.

Parecía evidente que existiera alguna diferencia fundamental entre ese corto número de compuestos de carbono, que se habían incluido empíricamente, en la Química Inorgánica, y el enorme número de los que constituyen el ámbito de la Química Orgánica.

En realidad, la diferencia radica en el enlace químico: la Química Orgánica estudia aquellos compuestos que reciben sus caracteres fundamentales de la existencia de enlaces carbono-carbono -y en la medida en que son las propiedades de estos enlaces el objetivo primario; de modo que otra clase de enlaces existentes en moléculas orgánicas (carbono-nitrógeno, carbono-hidrógeno, carbono-azufre, etcétera), se consideran, de hecho, en su dependencia a enlaces carbono-carbono que configuran la molécula orgánica y confieren a ésta su carácter esencial ⁽⁴⁾. (Esa nota distintiva de la Química Orgánica-

⁴ Algún compuesto, como el metano, sin enlaces entre átomos de carbono se considera incluido en la Química Orgánica en cuanto es primer término de una serie de compuestos con dichos enlaces.

se refiere a los compuestos, no a las formas del carbono elemental; éstas exigen -al igual que otros elementos químicos- por su naturaleza no molecular, la metodología de los sólidos inorgánicos.)

Sin embargo, los compuestos de coordinación -en los que frecuentemente existen ligandos orgánicos- y, de modo especial, los compuestos organometálicos, representaron la inclusión en Química Inorgánica de compuestos con enlaces carbono-carbono.

En los compuestos de coordinación, propiamente dichos, los caracteres fundamentales, que dan peculiaridad a las especies, proceden, del átomo o los átomos metálicos que son la parte esencial del compuesto; de modo que los compuestos orgánicos, que actúan como ligandos, se consideran solo desde el punto de vista de su unión al átomo metálico. Las reacciones químicas de los compuestos de coordinación se refieren, principalmente, a las que afectan a los enlaces metal-ligando. Por esto, desde la época inicial de Werner, los compuestos de coordinación con ligandos orgánicos fueron considerados compuestos inorgánicos.

El panorama es diferente en lo relativo a compuestos organometálicos. Lo que define a estos compuestos y les confiere características inorgánicas es el enlace metal-carbono. Sin embargo, entre sus propiedades más destacadas figuran las de catalizadores de reacciones orgánicas -lo que les sitúa en el ámbito de la Química Orgánica-. Es, más bien, el aspecto que se considere lo que determina el carácter orgánico o inorgánico de estos compuestos. De esto procede el que, como indiqué al principio, los compuestos organometálicos representen una zona de superposición de campos, entre la Química Orgánica y la Inorgánica.

También en *los Polímeros Inorgánicos* existen zonas en las que ramas tradicionales de la Química se superponen. Las propiedades físicas más características de los polímeros -en las que se fundan, en gran parte, sus aplicaciones técnicas-: plasticidad, viscosidad, elasticidad; y las químicas: inercia y estabilidad, están relacionadas: con su composición estructura y enlace químico. Esta relación orienta los trabajos preparativos de nuevos materiales con empleo de catalizadores específicos. Es decir, aspectos físicos y tecnológicos constituyen parte importante de los polímeros inorgánicos en los que hay que considerar, además, aspectos orgánicos.

En realidad, aunque la Química Inorgánica considera aspectos básicos de especies que son polímeros y estudia la polimerización

como propiedad química de tales especies; el estudio de los Polímeros Inorgánicos, en toda su variedad de aspectos, traspasa los límites de la Química Inorgánica; está incluido en la denominada Química Macromolecular (6) -que desde las últimas décadas- ha quedado constituida en una rama de la Química, muy relacionada, pero no incluida en las ramas tradicionales.

Un caso análogo ocurre con la Bioinorgánica. Aunque aspectos como el contorno atómico de cationes metálicos en moléculas biológicas, mencionado antes, y su papel en algunas reacciones bioquímicas son problemas específicos, de interés en Química Inorgánica, la Bioinorgánica, como tal -considerada en su integridad y en el conjunto de los fenómenos biológicos a que se aplica - está incluida en la *Bioquímica* -una ciencia, de reciente desarrollo, muy rápido, con perfil propio; la cual es considerada, a la vez, como rama de la Química y de la Biología (6).

Donde existe actualmente mayor variedad de aspectos en los problemas de identidad de la Química Inorgánica es en lo relativo a la Química de Sólidos. El desarrollo de la investigación de los sólidos, especialmente durante la segunda mitad de este siglo, ha llevado, desde la cuestión de delimitar el objeto propio de la Química de Sólidos, hasta la de su posición dentro de la Química Inorgánica.

Es interesante destacar, a este respecto, el hecho de que la más reciente etapa de la investigación de especies sólidas se iniciara con participación, incluso con iniciativa de físicos y por motivaciones en muchos casos, tecnológicas. Si bien, pronto quedaría de manifiesto que esas propiedades de los sólidos, que polarizaban el interés de los físicos, dependían de cuestiones estrictamente químicas, como composición atómica, y existencia de impurezas, que se relacionaban con defectos reticulares del cristal real. En el informe de Auger, de 1961, sobre «Tendencias actuales de la Investigación Científica» (5), están reflejados los comienzos de estos estudios, con referencia a sólidos no estequiométricos: «A este respecto, debe advertirse, de manera general, que en el mundo entero se están haciendo un gran número de investigaciones sobre las combinaciones no estequiométricas para dilucidar la causa profunda de las variaciones de su composición; el interés de estas investigaciones no es sólo de carácter fundamental, sino también de orden técnico, ya que las variaciones de composición suponen variaciones de diversas propiedades físicas; estas investigaciones están, además, directamente relacionadas con los estudios en

caminados a precisar la naturaleza de las interacciones entre las impurezas químicas y los defectos cristalinos. Se trata de un aspecto capital del problema de los semiconductores, transistores, fotopilas para cuya resolución los físicos son tributarios, en gran parte, de los químicos».

Sin embargo, en el Proyecto de la UNESCO sobre «Nomenclatura Internacional para los Campos de la Ciencia y la Tecnología» de 1974, figuraba la *Química de Sólidos*, incluida en la *Química Física* y ésta como disciplina de la Física. Eran, por tanto, los aspectos físicos de la *Química de Sólidos*, los que de modo preferente se consideraron en esa clasificación.

La indicada vinculación con la Física de la investigación de los sólidos contribuyó, sin duda, a que -aunque de un modo más bien implícito- estos fueran considerados durante algún tiempo como sistemas cuyos aspectos químicos no tenían un área bien definida. Todavía en el prólogo de la reciente obra: «Treatise on Solid State Chemistry» (1976) (25) se señala, como propósito de la publicación, «ayudar a definir el campo».

Junto a esto, se daba el hecho de que muchas de las investigaciones básicas sobre sólidos -las de mayor relación con la Química- se realizaron orientadas por la tecnología de materiales. En la «MTP Review of Chemistry», en la introducción al artículo sobre mecanismo de reacciones en estado sólido (26), figura la observación de que tradicionalmente los químicos han prestado poca atención a estas reacciones y que la mayor parte de los resultados sobre la materia figuran en revistas «que normalmente no son leídas por químicos». En la abundante bibliografía de dicho artículo (aunque hay revistas de Química Inorgánica y de Química de Sólidos) figuran, en efecto, revistas de *Metalurgia*, *Cerámica*, *Ciencia de Materiales*, etc.; es decir, relativas a campos de la ciencia y la tecnología relacionados con la Química, pero muy diferenciados de las ramas tradicionales de ésta, por sus métodos y objetivos. Hay aspectos básicos de la Química de Sólidos -los relativos, por ejemplo, a compuestos químicos de metales con no metales y de reacciones químicas en estado sólido- que son datos fundamentales en dichos campos de la ciencia y la tecnología.

Por consiguiente, gran parte del conocimiento actual de la Química de Sólidos procede, de una parte, de investigaciones relacionadas con la Física de Sólidos y, de otra, de investigaciones orientada al conocimiento y aplicaciones de materiales.

Sin embargo, la abundante bibliografía actual sobre Química de Sólidos en sus aspectos generales (25, 27, 28, 29, 30) y la expresamente referida a Química Inorgánica -en Monografías (31, 32, 33, 34) y en artículos de series de revisiones periódicas sobre todos sus campos (35, 36, 37)- pone de manifiesto ⁽⁵⁾ no sólo el enorme volumen e interés actual por los aspectos generales de la Química de Sólidos, sino además, que el estudio de las especies inorgánicas sólidas -elementos y compuestos- no se puede considerar, por su contenido, desvinculado del conjunto de la Química Inorgánica.

No obstante, las investigaciones originales sobre aspectos estrictamente inorgánicos de especies sólidas se siguen publicando de preferencia -junto con las de carácter quimicofísico- en revistas de Química de Sólidos (y en las de los campos de la ciencia y de la tecnología que indiqué antes); y, en consecuencia, las revistas que, por su título pueden suponerse más leídas por químicos inorgánicos ofrecen preferente información sobre compuestos moleculares.

La aparente poca «popularidad» de la Química de Sólidos entre químicos inorgánicos, en sentido tradicional, no puede atribuirse, sin embargo, sólo al acentuado carácter físico de los métodos experimentales y teóricos que le son propios. En realidad la incorporación de recursos físicos y matemáticos es -como ya he comentado- característica de la Química actual en todas sus ramas - y es bien patente en muchas de las actuales investigaciones sobre compuestos moleculares.

Desde vertientes diferentes, ambas -la Química de Compuestos moleculares y la Química de Sólidos- han alcanzado un carácter físico muy acentuado; en las dos, los problemas químicos específicos se consideran desde una perspectiva o formulación física. El supuesto desinterés de los químicos inorgánicos por las especies sólidas o la aparente dificultad de la incorporación de éstas al conjunto de la Química Inorgánica al mismo nivel e importancia con que se tratan, en general, las especies moleculares ⁽⁶⁾ hay que atribuirlo a otras causas.

Como ya indiqué antes, la Química de Compuestos Moleculares

(*) Las anteriores son sólo algunas referencias a título indicativo.

⁵ Las anteriores son sólo algunas referencias a título indicativo.

⁶ En importantes tratados generales actuales de Química Inorgánica, mientras la exposición de compuestos moleculares figura relacionada con métodos físicos, teóricos y experimentales, las breves referencias dedicadas a especies sólidas tienen, en gran parte, carácter empírico, descriptivo.

-con sus asombrosos avances recientes- no es, sin embargo, sino desarrollo de la trayectoria originaria de la Química desde que ésta consideró la molécula como base del conocimiento químico. Por el contrario, la Química de Sólidos introducía conceptos que significaron cambio de mentalidad en el plano del conocimiento químico. Es -una transformación más profunda que la que experimentó la Química a mediados de siglo por la incorporación de métodos físicos, porque afecta a las bases mismas del conocimiento Químico. Siempre ha existido resistencia a la incorporación o adaptación a nuevas ideas que representan cambio en las concepciones tradicionales.

Desde la perspectiva del enlace químico, los caracteres distintivos de la Química han alcanzado mayor generalidad y más nitidez; a ello ha contribuido, en gran parte, el desarrollo de la Química de Sólidos. Pero este desarrollo ha debilitado la unidad tradicional de la Química Inorgánica. Durante la segunda mitad de este siglo se han diferenciado en ella, de hecho (aunque no se puedan considerar desvinculados entre sí) dos grandes sectores o campos que difieren en la existencia o no, de moléculas: la Química de Compuestos Moleculares Inorgánicos (7) y la Química de Sólidos. Cada uno de ellos utiliza sistemas de ideas y metodología diferentes.

Lo que está planteado ahora es un problema de identidad de la Química Inorgánica, considerada en su contenido unitario tradicional.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Publicado en ARBOR, 8 (1945), con el título *Nuevo aspecto de lo Química Inorgánica*, Enrique Gutiérrez Ríos.
- (2) *Atomic Structure of Minerals*, W. L. Bragg. Cornell Univ. Press, 1937.
- (3) *Nuevas tendencias en la enseñanza de la Química*. Edit. UNESCO, París.
- (4) *Significant journals of science*. E. Garfield, «Nature», 264 (1976).
- (5) *Tendencias actuales de la investigación científica*. P. Anger, ed. UNESCO, 1961. N
- (6) *Nomenclatura Internacional para los Campos de la Ciencia y Tecnología* (Según Proyecto de la UNESCO), 1974.
- (7) *Nature of the Chemical Bond*, L. Pauling. Cornell Univ. Press (Primera edición en 1938).
- (8) Véase F. HUND, «Z. Physik», 51, 759 (1928).

⁷ Los polímeros -en los aspectos que la Química Inorgánica los considera- quedan incluidos en los compuestos moleculares, ya que la polimerización puede referirse a la unión de agrupaciones discretas de átomos y, por tanto considerarse como propiedades de ciertas moléculas.

- (9) *Química Física y Constitución Molecular*, Enrique Gutiérrez Ríos ARBOR, 6, 364 (1944) (Reseña de un curso de conferencias de O. R. Foz Gazulla). (
- (10) *List of the Nobel Prize Winners*. «Swedish Royal Academy of Sciences», The Nobel Committees, Uppsala, 1978.
- (11) *Chemical Applications of Group Theory*, F. A. Cotton. 2nd ed, «Wiley-Interscience», 1971.
- (12) *Desintegración atómica*, O. Hahn, trad. española, I. Rodrigo. Ed. Marín. Barcelona, 1948.
- (13) *Noble Gas Compounds*, Hawkins, D. T. et al., A Bibliography, «Plenum Press», 1978.
- (14) *The Structures of the Elements*, Donohue, J. A. «Wiley-Interscience Publ.», 1974
- (15) *The Chemistry of Fluorine*, O'Donnell, T. A. «Pergamon Press», 1975.
- (16) *The Hybrids of Boron and Silicon*, A. Stock, Cornell University Press, 1933.
- (17) *Boron Hydride Chemistry*, E. L. Muetterties, «Academic Press», N. Y. S. Francisco, London, 1975.
- (18) *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, A. Werner, La ed. 1905, 5.ª ed. revisada por P. Pfeiffer, Braunschweig, 1926.
- (19) *Inorganic Polymers*, F. G. A. Stone, W. A. G. Graham. «Acad. Press» N. Y., London, 1962.
- (20) *Über einige neue Ergebnisse der anorganischen Chemie*, W. Klemm. «Die Chemie», 9, 1943.
- (21) GOLDSCHMIDT, V. M., «Trans. Faraday Soc.», 25, 253 (1929).
- (22) HUME-ROTHERY, W., «J. Inst. Metals», 35, 295 (1926).
- (23) MAGNÉLI, A., «Acta Chem. Scand. » , 2, 501 (1948).
- (24) *Non-Stoichiometric Compounds*, Wadsley, A. D., N. Y., Academic Press, 1964.
- (25) *Treatise on Solid State Chemistry*, Ed. N. Bruce Hannay. 6 vol. «Plenum Press», N. Y., London, 1976.
- (26) *Inorganic Chemistry*, Series One, Vol. 10, «Solid State Chemistry», 1, Reaction Mechanisms, 1972.
- (27) *Progress in Solid-State Chemistry Series* (Serie de volúmenes). Edit. H. Reiss, Pergamon Press.
- (28) *Crystal Chemistry and Semic conduction in Transition Metal Binary Compounds*, J. P. Suchet, «Academic Press.», 1971.
- (29) *Solid-State Chemistry*, N. B. Hannay, «Prentice-Hall» , 1967.
- (30) *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*, M. F. C. Ladd, Horwood -Wiley, 1979.
- (31) *The Structures and Properties of Inorganic Solids*, F. S. Calasso, Pergamon Press, 1970.
- (32) *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*, H. Krebs, McGraw-Hill, 1968.
- (33) *Structural Inorganic Chemistry*, A. Wells, Clarendon Press, 1975.
- (34) *Inorganic Solid*. D. M. Adams, John Wiley and Sons, 1974.
- (35) *Advances inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Edt. H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Academic Press.
- (36) *Progress in Inorganic Chemistry*, Edit. F. A. Cotton, Interscience Publishers.
- (37) *MTP International Review of Science*, Inorganic Chemistry Series One, 10 vol., Series Two, 10 vol., Butterworths, University Park Press.

