

Gabriel Martín Cardoso (1896-1954): el nacimiento en España de la determinación de estructuras cristalinas de minerales mediante difracción de rayos X

Gabriel Matín Cardoso (1890-1954): the birth in Spain of crystal structure determinations of minerals using X ray diffraction

S. Ordóñez (*) y A. La Iglesia(**)

(*) Depto Ciencias de la Tierra y el Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Ap. 99. 03080 Alicante.

(**) Insto de Geología Económica.C.S.I.C. Facultad de Geología. Ciudad Universitaria. 25040 Madrid.

ABSTRACT

The discovery of XRay Diffraction by Laue in the 1912 have an important repercusion in Spain. But in the 1924, Martin Cardoso, a spanish young postgraduate, that work in the Mineralogical Institute of Leipzig (Germany), determinate the structure of Epsomite. When Martin Cardoso returned to Spain in the 1929 gone a Course about " The application of XRay Diffraction to the Mineralogical Studies ". Some original works about epitaxial growth of Kyanite (100), over Staurolite (010), the crystal structure of Glauberite,.. are described in this paper.

Key words: *Martín Cardoso, history of Mineralogy, X Ray Diffraction, Spain.*

*Geogaceta, 20 (6) (1996), 1426-1428
ISSN:0213683X*

Introducción

A comienzos del siglo XX tiene lugar un cambio fundamental en la interpretación nanoscópica de la estructura de la materia cristalina. Este cambio tan importante se debe al descubrimiento por Max von Laue de la difracción de los rayos por los cristales. Max von Laue, fué nombrado profesor de la Universidad de Munich en 1909. En aquella Universidad se reunía un claustro excepcional; Roentgen, era el profesor de Física Experimental, Sommerfeld, el de Física Teórica; el profesor de Cristalografía, Paul Groth. Paul Ewald, uno de los ayudantes de Sommerfeld en aquel tiempo, puede considerarse, de acuerdo con Denae- yer (1955), el precursor del descubrimiento de la difracción de rayos X, ya que fué Ewald el que expuso a Laue su opinión de que las redes cristalinas podían estar formadas por planos definidos por átomos; esta idea hizo concebir a Laue la hipótesis de que la pequeña distancia entre estos planos atómicos podría ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, desconocida hasta entonces; y por lo tanto un cristal podría provocar interferencias en los rayos X, y dar lugar a un espectro de difracción. La comprobación experimental fué llevada a cabo por otro ayudante de Sommerfeld, W. Friedrich, y por un joven doctor, P. Knipping; Sommerfeld personalmente presentó el día 12 de

Julio de 1912 en la Academia Bávara de Ciencias, el descubrimiento de Laue, así como la comprobación experimental de Friedrich y Knipping.

La noticia de este descubrimiento, memorable para el estudio de la materia, llega pronto a España. El propio Ewald (1962), al que nos hemos referido anteriormente escribía: "*Whitin a year after Laue's discovery F. Pardillo gave a report on it and on the first work of the Braggs to the Royal Society of Natural History (Bol.1913, 13, 336, and two years later (1915) Blas Cabrera wrote a similar report in the Anales Soc. Esp. Fis. y Quim, 13, 7*". Un análisis de la situación de la Cristalografía Española en este tiempo puede verse en Solans (1989)

Según el biógrafo de Martín Cardoso, Candel Vila (1954), "En España no existían entonces (se refiere a 1922) laboratorio alguno dedicado a estas investigaciones, no iniciándose hasta el curso 1924-25 las conferencias de información sobre los espectros de los rayos Roentgen, la constitución de los átomos y la estructura de la materia de los cristales a cargo del Profesor Julio Palacios,..". Palacios instaló en 1929, en los locales del Laboratorio de Investigaciones Físicas los primeros montajes para iniciar sus estudios sobre estructuras cristalinas, López Piñero y otros, 1983).

En este trabajo pretendemos rendir un homenaje en el Centenario de su nacimiento

a Gabriel Martín Cardoso, que se puede considerar en justicia el primer autor español que determinó la estructura de un mineral: la epsomita. El estudio de la estructura de la epsomita, si bien constituyó el tema de su Memoria de Tesis Doctoral, leída en el año 1930, los resultados experimentales fueron obtenidos en el año 1924 y publicados en el año 1926, en la prestigiosa revista "Zeitschrift für Kristallographie". (Martín Cardoso, 1962 a).

La formación de Martín Cardoso en Alemania.

Martín Cardoso fue alumno y Ayudante de Lucas Fernández Navarro. Fue Catedrático del Instituto de Castellón de la Plana desde el año 1920 al 1924, del de Teruel en 1924, y luego de modo efímero de los de Oviedo y Madrid (Infanta Beatriz). Catedrático de Cristalografía de la Universidad Central desde 1932. Con una beca de la J. A.E. permanece el curso 1922-23 en el Instituto Mineralógico de Munich, trabajando sobre cristalografía morfología y óptica de los minerales de las pegmatitas, bajo la dirección de Paul von Groth. Este mineralogísta alemán había colaborado con Salvador Calderón y mantenía correspondencia con Lucas Fernández Navarro.

La estancia de Martín Cardoso en Alemania le permite visitar el Instituto Mineralógico de la Universidad de Leipzig, y co-

nocer la importancia de los estudios de estructuras cristalinas por medio de los rayos X. El Instituto Mineralógico de Leipzig, estaba dirigido por el Profesor Friedrich Rinne (1863-1933). Según el propio Martín Cardoso (1933): "Uno de los méritos mayores del eminente profesor ha sido fomentar los estudios cristalográficos modernos. Reconoció en seguida la importancia de los métodos roentgenográficos en Cristalografía y procuró por todos los medios impulsar las investigaciones. Dotó al Instituto de los elementos necesarios y comenzó un período de brillante labor, durante el cual se publicaron numerosos trabajos sobre la estructura de los cristales que dieron fama mundial al Instituto Mineralógico de Leipzig". Los métodos de análisis que se usaban en el Instituto de Leipzig son fundamentalmente (Martín Cardoso, 1926b): lauediagramas; diagramas de Bragg o espectrogramas por giroo de cristal giratorio, modificados posteriormente por Schiebold; y los diagramas de Debye Scherrer o diagramas de polvo.

En el año 1924 Martín Cardoso, vuelve de nuevo a Alemania, esta vez para, después de un periodo de aprendizaje de las técnicas de interpretación de difractogramas, comenzar los trabajos experimentales de lo que sería su memoria de Tesis Doctoral en el Instituto Mineralógico de Leipzig. A este centro vuelve en 1927, esta vez con una Beca del "Kalisyndicat"; en esta época trabaja sobre estructuras de silicatos, distena y estauroilita.

Regreso a España: el éxito docente del curso "Aplicación de los rayos X a los estudios Mineralógicos".

En el año 1929 Martín Cardoso regresa a Madrid para hacerse cargo de la docencia de Mineralogía en el Museo de Historia Natural, debido a que su maestro y Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Central Lucas Fernández Navarro se encontraba gravemente enfermo. La dirección del Museo programa un curso sobre "Aplicación de los rayos X a los estudios mineralógicos". Como trabajo práctico se realiza la determinación de la estructura de la glauberita, y la teruelita. Estos trabajos fueron realizados en colaboración con Garrido y García de la Cueva.

Un fruto del Curso dado por Martín Cardoso fué la iniciación de Julio Garrido Mareca (1911-1982), en el cálculo de estructuras. Garrido comienza su actividad científica en el campo de las estructuras cristalinas, con un trabajo sobre la determinación gráfica de la distancia reticular de los planos reflectantes de un espectrograma de Schiebold," (Garrido 1930). Este trabajo lo firma como alumno del "Curso de aplicación de los rayos X al estudio de la estructura de los minerales". Esta primera contribu-

ción es una aplicación de trigonometría plana el cálculo de distancias reticulares en el método de Schiebold del cristal oscilante. Al final del trabajo escribe Garrido: "Me es grato dar las gracias a mi querido maestro, el Prof. Gabriel Martín Cardoso, sin el cual no hubiese podido llevar a cabo este trabajo."

Garrido Mareca, según escribe Ríos (1983), "antes de acabar la licenciatura, criticó, acertadamente, un trabajo firmado por Palacios en materia de estructura cristalina interpretada por rayos X, técnica novísima entonces, y de allí nació una gran amistad entrañable.... Le llevó Palacios como colaborador a la Cátedra Cajal de la Institución Rockefeller". Este episodio de la vida de Garrido, en el que discute a Palacios, y parece que muy fundadamente, la interpretación de la modificación estructural de la serie polimórfica argentita-acantita, puede verse recogido en los Anales de Física y Química del año 1931-32.

La obra de Garrido continúa en el Instituto Nacional de Física y Química. A modo de ejemplo del nivel científico de este alumno de Martín Cardoso, se puede señalar una publicación (Garrido y West, 1933), sobre aplicaciones de series de Fourier a la representación de la estructura cristalina. West, aparece en Ewald (1962), como uno de los colaboradores de Bragg en la investigación de la estructura de los silicatos: "Bragg and coworkers, mainly Warren, West and Taylor, Zachariansen and Pauling established the principles of silicate structures,..". En el periodo anterior a la Guerra Civil española, Garrido, junto con L. Brú, O. Foz, L. Rivoir, R. Salvin, dirigidos por Palacios, iniciaron una prometedora línea de aplicación de la difracción de electrones a la determina-

ción de estructuras de cristales orgánicos e inorgánicos, Ewald (1962).

En el año 1932 Martín Cardoso sucede a Fernández Navarro en la Cátedra. Sigue conectado con el mundo de la Difracción de Rayos X, e incluso visita, en 1937, la Universidad de Manchester, donde es recibido por W.H. Bragg. Sin embargo el estudio de las pegmatitas que había centrado su interés en los años veinte le atrae de nuevo, y en colaboración con Isidro Parga Pondal, comienza una aproximación a la Geoquímica. Después de la Guerra Civil española, y tras un periodo de muchas dificultades personales, como consecuencia de su separación de la docencia, escribe su último trabajo de difracción de rayos X sobre minerales de alteración de la cordierita, (Martín Cardoso y Asensio Amor, 1954).

Antes, en el año, 1950, tiene lugar el primer Congreso de la Asociación Española de Cristalografía, y en este Congreso, según Amorós y Lonsdale (1950), Martín Cardoso, presenta un trabajo sobre intercrecimientos de diáspora en andalucita En este mismo año. Martín Cardoso figura como Tesorero de la Asociación Española de Cristalografía, en el remitido publicado en "Nature", con motivo de la integración de esta asociación a la International Union of Crystallography, Amorós y Lonsdale(1950). Poco antes de su muerte se adquiriría en el Museo Nacional de Ciencias Naturales un aparato de rayos X, según consta en el acta de la Sesión de 3 de Marzo de 1954 de la Real Sociedad Española de Historia Natural.

Su contribución científica.

Es difícil establecer de modo sistemático las aportaciones de un "francotirador" de la ciencia, como es el caso de Martín Cardoso. Debería haber sido el iniciador de una escuela, pero ni él mismo siguió dentro de ella. Las causas posiblemente fueron múltiples y complejas: dificultades derivadas de su propia formación, el desarrollo espectacular de las técnicas de difracción en el Instituto Nacional de Física y Química,... Sin embargo, los temas abordados estaban a la altura del conocimiento científico del momento, y todos sus trabajos realizados en Alemania, fueron publicados en revistas internacionales. Sorprende la madurez conceptual de sus trabajos de divulgación. Así, a modo de ejemplo, escribe acerca del uso de los rayos X en el estudio de sustancias amorfas: "parecen apreciarse las curvas características del método de Debye, aunque con menos claridad: son curvas anchas de bordes difusos, lo que nos hace suponer que aún las sustancias amorfas poseen un principio de ordenación molecular." (Martín Cardoso, 1926b)

En el año 1928 presenta en colaboración con Schiebold un trabajo en el Congre-

	(1)	(2)
a	11.869	11.91
b	11.944	12.02
c	6.847	6.87
Z	4	4
VC	973.90	983.6
G.S.E.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Tabla 1. Comparación entre los parámetros cristalográficos de la red ortorrómbica de la epsomita, (1) ficha 36-419 JCPDS-ICDD, 1989, y (2) los obtenidos por Martín Cardoso (1930). VC, volumen de celdilla; G.S.E., grupo de simetría espacial

Table 1. Comparison between crystallografical parameters of orthorhombic cell of epsomite, (1) card 36-419 JCPDS-ICDD, 1989, and data obtained by Martín Cardoso (1930). VC, cell volumen; G.S.E., space group of symmetry.

so de Hamburgo, que fue publicado en "Fortschritte der Mineralogie", sobre el crecimiento de cianita sobre estaurólita, siendo los planos de yuxtaposición el (100) de la cianita y el (010) de la estaurólita. Este trabajo había sido precedido de otro presentado sobre el mismo tema en el Congreso de Breslau. Martín Cardoso (1928), identifica los parámetros de celdilla de la estaurólita y la cianita, con bastante precisión antes incluso que Bragg, del que textualmente dice "... Bragg y sus colaboradores, ... tampoco llevan (se refiere a otros autores) a cabo la identificación completa de la estructura (de la cianita). Nuestro estudio se ha llevado a efecto independientemente del de Bragg". Al final del trabajo se puede leer "De las observaciones anteriores (fundamentalmente las dimensiones de los planos reticulares comunes en el crecimiento orientado) se deduce que la agrupación paralela de los dos minerales se basa esencialmente en una sorprendente coincidencia de los retículos, al menos en el plano de yuxtaposición."

En 1929, hace una revisión sobre el tema de la orientación regular de los cristales, y más concretamente del crecimiento orientado de una especie sobre otra, epitaxia (Martín Cardoso, 1927). En esta época se trata de una novedad, ya que el trabajo básico sobre epitaxias de Royer (1928), acababa de ser publicado. En este trabajo se extiende a una generalización de los acrecimientos epitáxicos definiendo conceptos como el factor de tolerancia: "esta tolerancia se define en la diferencia de parámetros absolutos en los retículos". Asimismo plantea conclusiones acerca del desarrollo de este tipo de crecimientos, y los mecanismos que permiten el mantenimiento de la unión entre los cristales: "En el momento que dos retículos de dos cuerpos diferentes tienen dos dimensiones y el ángulo comprendido análogo y se agrupan paralelamente entre ellas, cabe suponer que dentro de la célula cristalina el plano de superposición será aquel en que los nudos estén ocupados por átomos de la misma clase si los hay en la composición de los cuerpos, y si no son iguales por los que ofrezcan la misma polaridad y semejanza...".

La memoria de Tesis Doctoral de Martín Cardoso (1930), es un magnífico trabajo cuyos resultados son absolutamente válidos. Como se ha dicho anteriormente el trabajo experimental se llevó a cabo en el Instituto Mineralógico de Leipzig. En la memoria, después de una larga introducción sobre la interpretación de los diagramas de difracción, y aplicaciones de las extinciones sistemáticas a la caracterización de los grupos de simetría espacial, describe también el instrumental y la metodología experimental realizada. La epsomita usada es sintética, y en el trabajo explica el método para obtener buenos cristales de este mineral, así como su conservación ya que pierde agua con facilidad. El método de Schiebold usado en la medida de los parámetros de celdilla exige tallar los cristales según determinadas caras, labor lenta cuya descripción e

instrumental se recogen en la memoria. El grupo de simetría puntual se determina con precisión y los parámetros de celdilla calculados los hemos recogidos en la tabla 1., donde pueden ser comparados con los actualmente aceptados: ficha 36419 JCPDS-ICDD, 1989. Las extinciones sistemáticas de las caras pinacoidales (h00), (0k0) y (00l) se producen para todos los planos reticulares cuyos índices h, k, y l tomen valores impares, lo que permite atribuirlo al grupo de simetría espacial $P2_12_12_1$. Resulta de especial interés su discusión sobre la posición del agua dentro de la estructura de la epsomita: "Teniendo en cuenta que el número de moléculas de $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ contenidas en la célula es 4, lo que hace un total de 28 de agua repartidas en grupos de siete alrededor de las correspondientes de SO_4Mg , es difícil de resolver el problema de su distribución... no puede juzgarse la situación de las siete moléculas, aunque deben de jugar un papel importantísimo en la estructura, ya que la pérdida de una tan solo, lleva consigo el cambio de fase y de sistema cristalino... Solo un tanteo de las coordenadas (atómicas) podría orientarnos si, al aplicar el factor de estructura, concordase con el grado de intensidad de las diferentes rayas de los diagramas".

En la misma memoria establece experimentalmente que los hábitos fibrosos de la epsomita tienen lugar según el eje c. Atribuye este hábito a que "habíamos observado la tendencia a las formas fibrosas siempre que la precipitación es rápida o en la disolución existen sustancias extrañas suspendidas...". Para verificar el alargamiento según el eje c de los cristales fibrosos de epsomita, coloca los manojos de fibras sobre el eje de una cámara de Debye-Scherrer haciendo que la dirección de alargamiento coincida con el eje de giro de la cámara.

Como se ha indicado anteriormente y, como consecuencia del Curso de "Aplicación de los rayos X a los estudios mineralógicos", Martín Cardoso y Garrido (1931) publican un trabajo sobre la Teruelita. Este mineral que había sido descubierto por Maestre en 1841, y al que Quiroga había clasificado como una variedad de la dolomita, en oposición a la idea sostenida hasta entonces por otros autores, (Fernández Galiano 1954). El estudio por difracción de rayos X, no deja lugar a dudas, se trata del mineral dolomita, si bien como hacen notar los autores "Del estudio de los fotogramas de Debye-Scherrer se deduce que el retículo ha sufrido una ligerísima dilatación, debido sin duda a la existencia de hierro, elemento de mayor volumen iónico que el magnesio".

Merece una mención especial el trabajo sobre "El grupo estereocristalino de la glauberita", publicado en 1931. El mineral usado para el estudio procedía de la mina Consuelo, en las proximidades de San Martín de la Vega (Madrid), y después de obtener los parámetros de celdilla, compara el grupo de simetría

espacial de la glauberita con el del yeso. Este fue su último trabajo publicado sobre estructuras cristalinas. A pesar de que en la introducción a este trabajo escribe: "Es propósito nuestro, que represente (el trabajo) el comienzo de una serie de trabajos sobre la estructura de los minerales salinos esteparios", la Geoquímica de Pegmatitas focalizó su atención a partir de entonces.

Consideración final

Hemos querido ofrecer un modesto homenaje a Gabriel Martín Cardoso (1896-1954), del que Candel Vila (1957), dijo en su necrológica: "Así pues muchos de sus proyectos quedarán sin realizarse, pero la labor bien hecha por él ha sido considerable, y nos servirá a todos de estímulo, lo mismo que constituye un ejemplo su bondadoso carácter y su rectitud de conciencia".

Referencias

- Amorós, J.L. y Lonsdale, K. (1950). *Nature*, 166, 391.
- Candel Vila, R. (1957) *Bol. de la Real Soc. Esp. de Hist. Nat.*, LVII, 5 - 19.
- Denaeyer, M.E. (1955) *Anexe II a l'Annuaire de la Académie Royale de Belgique*. 27 págs.
- Ewald, P.P. (1962) *Fifty years of X Ray Diffraction*. pág. 502 - 503.
- Fernández Galiano, D. (1954) *Teruel*, 12, 1-12.
- Garrido Mareca, J. (1930). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXX, 399-410.
- Garrido J. y West, J. (1933) *An. de la Soc. Esp. de Fis. y Quím.*, 31, 225-235.
- López Piñero, J.M., Glick, T. F., Navarro Brotons, V. y Portela Marco, E. (1983) *Editorial Península. Serie Universitaria*. 2 vols.: Vol. I, 554 pág.; Vol. II, 574 pág.
- Martín Cardoso, G. (1926 a) *Feinbauliche Untersuchungen am Epsomit*. *Zeitschrift für Kristallographie*, LXIII, 19-33.
- Martín Cardoso, G. (1926 b) *Reseñas y Conferencias*, I, 37-54.
- Martín Cardoso, G. (1928) *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXVIII, 125-130.
- Martín Cardoso, G. (1929). *Mem. de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat.*, XV, 465-485.
- Martín Cardoso, G. (1930). *Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales*, 37, Serie Geológica 134 p.
- Martín Cardoso, G. (1933). *Reseñas y Conferencias*, VIII, 131-142.
- Martín Cardoso, G. y Asensio Amor, I. (1954) *Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat.*, XLIV, 445-451.
- Martín Cardoso, G. y Garrido, J. (1931). *Bol. R., Garrido. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXXI, 379-396
- Ríos García, J.M. (1983) *Revista de la Acad. de Ciencias Exactas, Física y Naturales*, 1983, 11-14.
- Royer, M.L. (1928) *Bol. Soc. Fran. de Miner.*, LI,
- Solans Huguet, J. (1989) *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura*, LXV, 517 - 526.