

Identificación de compuestos inorgánicos por espectroscopia infrarroja (I)

Eusebio Toledano Lamarea

Doctor en Ciencias Químicas
Centro Nacional de Medios de Protección. Sevilla. I.N.S.H.T.

Introducción

EXISTEN muchas enfermedades profesionales pulmonares, como silicosis, siderosis, enfermedad de Shaver, etc., que se han asociado bien directa o indirectamente a la inhalación de compuestos inorgánicos, por trabajadores expuestos a dichos productos. Para conocer la toxicidad de un ambiente pulvirigero es necesario determinar la composición del polvo respirable. La espectroscopia infrarroja es una técnica instrumental muy versátil para el análisis cualitativo, que cobra especial relevancia en la identificación de compuestos inorgánicos.

Una condición indispensable para la identificación de un compuesto por espectroscopia infrarroja, es conocer el espectro IR del compuesto puro, a fin de poder realizar una comparación entre ambos, bien manualmente o a través de una Estación de Datos. Por ello es necesario poseer un manual donde estén registrados los espectros IR de un gran número de compuestos puros.

En la bibliografía son escasos los espectros infrarrojos del compuesto inor-

gánico y la mayoría de ellos están registrados en nujol y en espectrofotómetros de prisma, por lo que poseen poca resolución.

Todo esto nos ha llevado a la idea de realizar un estudio sobre este tema y materializado en un Catálogo de Gráficas de Espec-

tros IR de compuestos inorgánicos puros, agrupados por aniones.

En este primer capítulo se estudian los espectros IR en bromuro potásico de los carbonatos de: litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, manganeso, cobalto, níquel, cobre, plata, cinc, cadmio, plomo y amonio. Primeramente se agrupan las gráficas, de los espectros infrarrojos de estas sales, por orden creciente de pesos atómicos; a continuación se tabulan las absorciones fundamentales de dichos espectros y por último se relacionan las conclusiones que se deducen de dicho estudio.



Reactivos

A excepción del bromuro potásico, de calidad Suprapur, todos los productos utilizados fueron de calidad para análisis.

- Bromuro potásico (BrK).
- Carbonato de litio ($\text{CO}_3 \text{Li}_2$).
- Carbonato de sodio ($\text{CO}_3 \text{Na}_2$).
- Carbonato de potasio ($\text{CO}_3 \text{K}_2$).
- Carbonato de rubidio ($\text{CO}_3 \text{Rb}_2$).

- Carbonato de cesio ($\text{CO}_3 \text{Cs}_2$).
- Carbonato básico de magnesio ($3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$).
- Carbonato de calcio ($\text{CO}_3 \text{Cs}_2$).
- Carbonato de estroncio ($\text{CO}_3 \text{Sr}$).
- Carbonato de cobalto ($\text{CO}_3 \text{Co}$).
- Carbonato básico de níquel ($\text{CO}_3 \text{Ni} \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
- Carbonato básico de cobre ($\text{CO}_3 \text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).
- Carbonato de plata ($\text{CO}_3 \text{Ag}_2$).
- Carbonato de cinc ($\text{CO}_3 \text{Zn}$).
- Carbonato de cadmio ($\text{CO}_3 \text{Cd}$).
- Carbonato de plomo ($\text{CO}_3 \text{Pb}$).
- Carbonato de amonio ($\text{NH}_2 \text{COONH}_4$).

Aparatos y material

- Mortero y maja de ágata.
- Matriz para comprimidos de 13 mm. de diámetro.
- Pinzas de acero inoxidable.
- Prensa hidráulica de 10 t.
- Equipo de vacío.
- Lámpara de infrarrojo de 250 W.
- Horno mufla capaz de conseguir 500°C .
- Material de laboratorio diverso: vidrios de reloj, cápsulas de porcelana.
- Desecadores de vacío con cloruro cálcico o sílica gel como desecante.
- Espectrofotómetro IR con capacidad de registro de 4000 a 400cm^{-1} .
- Soporte para comprimidos de 13 mm. y adaptable al rayo de muestra del espectrofotómetro IR.

Preparación de las muestras

El bromuro potásico se mantuvo en el horno durante 24 horas a 400°C , almacenándose posteriormente en un desecador a vacío sobre sílica gel. Siempre que se utilizó fuera del desecador se mantuvo bajo una lámpara de infrarrojos y en una atmósfera seca.

Todos los carbonatos se mantuvieron en desecadores a vacío sobre cloruro cálcico, durante veinticuatro horas antes de su manipulación.

Realización de los comprimidos en bromuro potásico

Alrededor de 1 mg. de la muestra se trituró en un mortero de ágata y bajo el

calor de una lámpara de infrarrojo. A continuación se añadieron unos 160 mg. de bromuro potásico y la muestra se homogeneizó con la maja en el mortero. La solución sólida resultante se introdujo en la matriz y se sometió a una presión de 10 t y a vacío durante tres minutos con lo que la muestra sinterizó. Restituida la presión y el vacío normal, quedó formada la pastilla de BrK.

En el caso del carbonato de rubidio, higroscópico, se actuó de la misma manera, pero manipulando la matriz y demás elementos a una temperatura de 40°C .

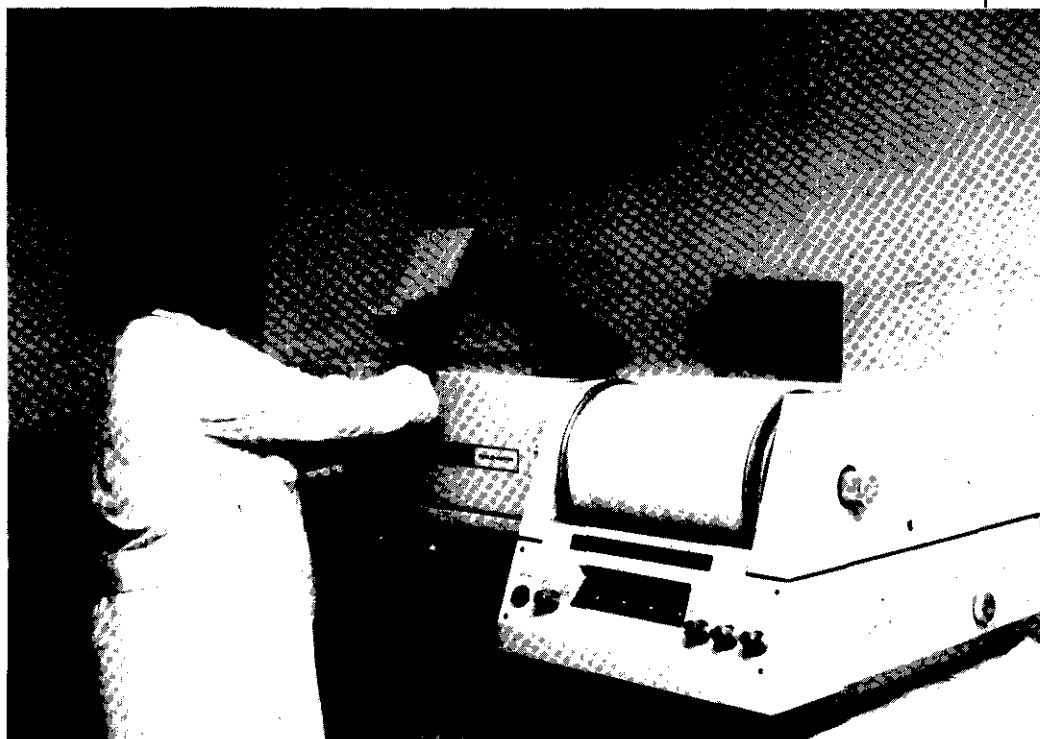
En aquellos casos en que la pastilla resultó muy concentrado se repitió el procedimiento añadiendo menor cantidad del carbonato en cuestión.

Una vez preparadas las pastillas pueden guardarse indefinidamente en un desecador sobre sílica gel. Nuestra experiencia demuestra que después de

trece años de realizada la pastilla, su espectro de absorción en el IR es idéntico al original.

Espectros de absorción IR

Se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330. Los espectros de absorción se registraron en la región de 4000 a 400cm^{-1} , no se han asignado en ningún caso las bandas entre 600 y 400cm^{-1} por encontrarse en la zona límite de transparencia del bromuro potásico. Una vez obtenidos los registros óptimos de mayor absorción, sin llegar nunca al 0% de transmisión, las gráficas de dos en dos se fotografiaron y redujeron a un tamaño DIN A 4. Para el estudio de las frecuencias de absorción se utilizaron los espectros originales. Las gráficas se incluyen en el Anexo I.



Absorciones fundamentales (cm.⁻¹) en el infrarrojo

Las absorciones fundamentales en cm.⁻¹ deducidas del estudio de los espectros IR, se detallan en el Anexo II.

Conclusiones

- Es posible realizar, según la técnica habitual, pastillas de bromuro potásico de todos los carbonatos estudiados.
- Dichas pastillas, si se almacenan en ausencia de humedad, permanecen inalterables; por lo

que permiten obtener en cualquier momento un espectro de absorción en el IR, sin alteración ni en la transmisión ni en la forma característica de sus bandas.

- Se han estudiado y registrado los espectros IR de los siguientes carbonatos no encontrados en la bibliografía: de rubidio, cesio, estroncio, manganeso, níquel, cobre, plata, cinc, cadmio.
- Los carbonatos dan bandas de absorción IR en tres zonas del espectro:
 - a) 1500-1400 cm.⁻¹ de intensidad muy fuerte.
 - b) 890-830 cm.⁻¹ de intensidad fuerte o media.
 - c) 730-680 cm.⁻¹ de intensidad media o débil.
 En algunos casos como

el CO₃ K₂, CO₃ Li₂, CO₃ Rb₂, CO₃ Cs₂, 3 MgCO₃ Mg(OH)₂, CO₃ Ba, CO₃ Co, CO₃ Ag₂, CO₃ Zn, CO₃ Pb aparece una banda de in-

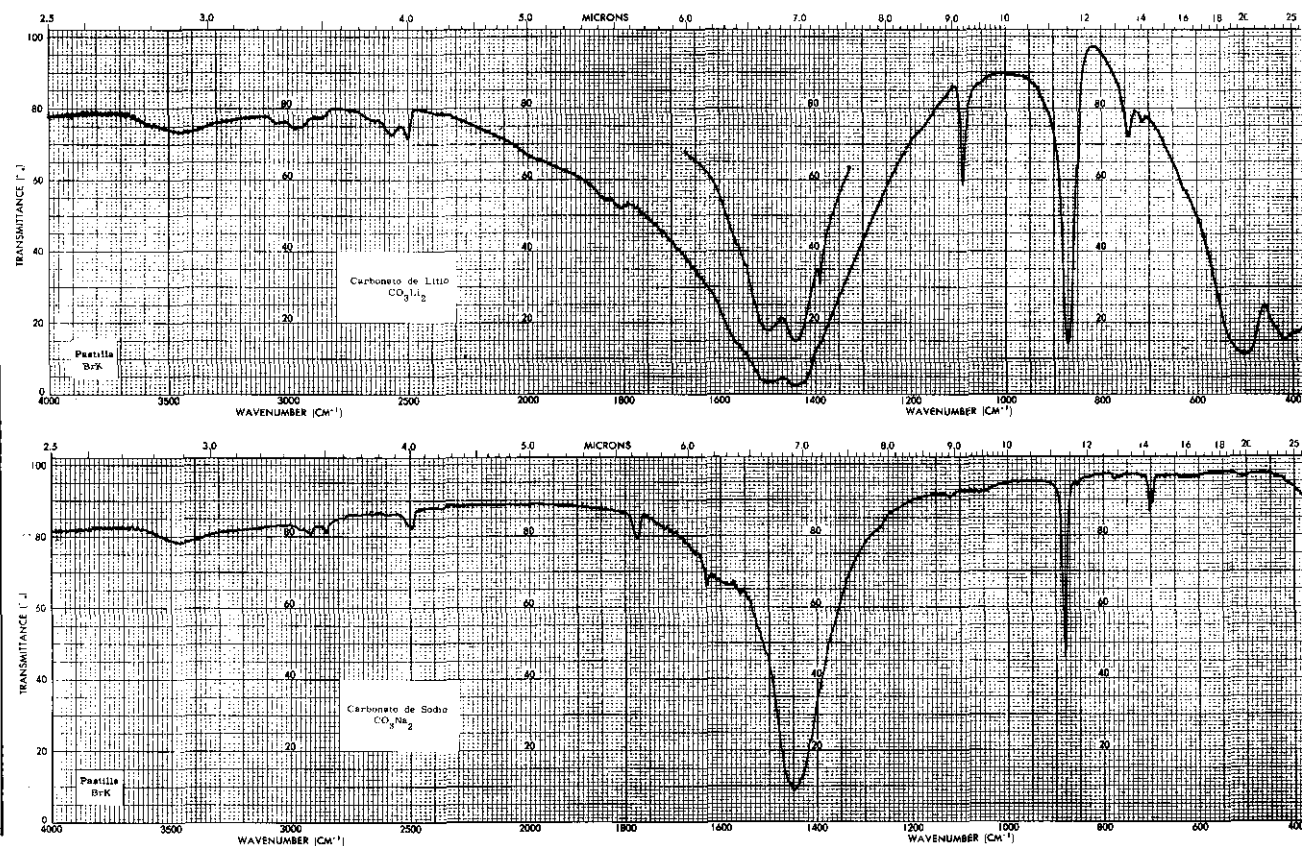
tensidad muy fuerte a muy pocos cm.⁻¹ de la banda fundamental, y otra de intensidad media o débil a 1100-1050 cm.⁻¹.

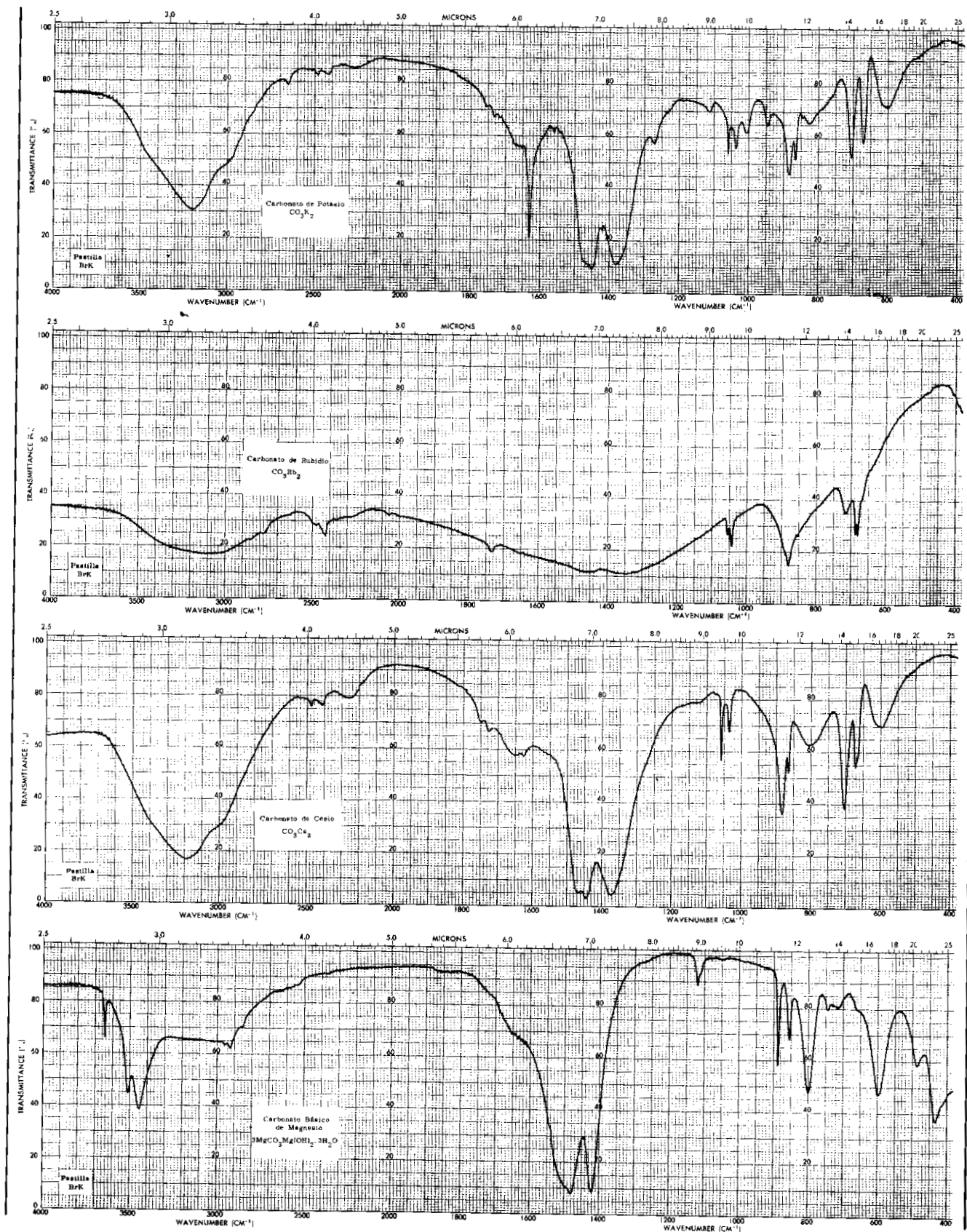
Bibliografía

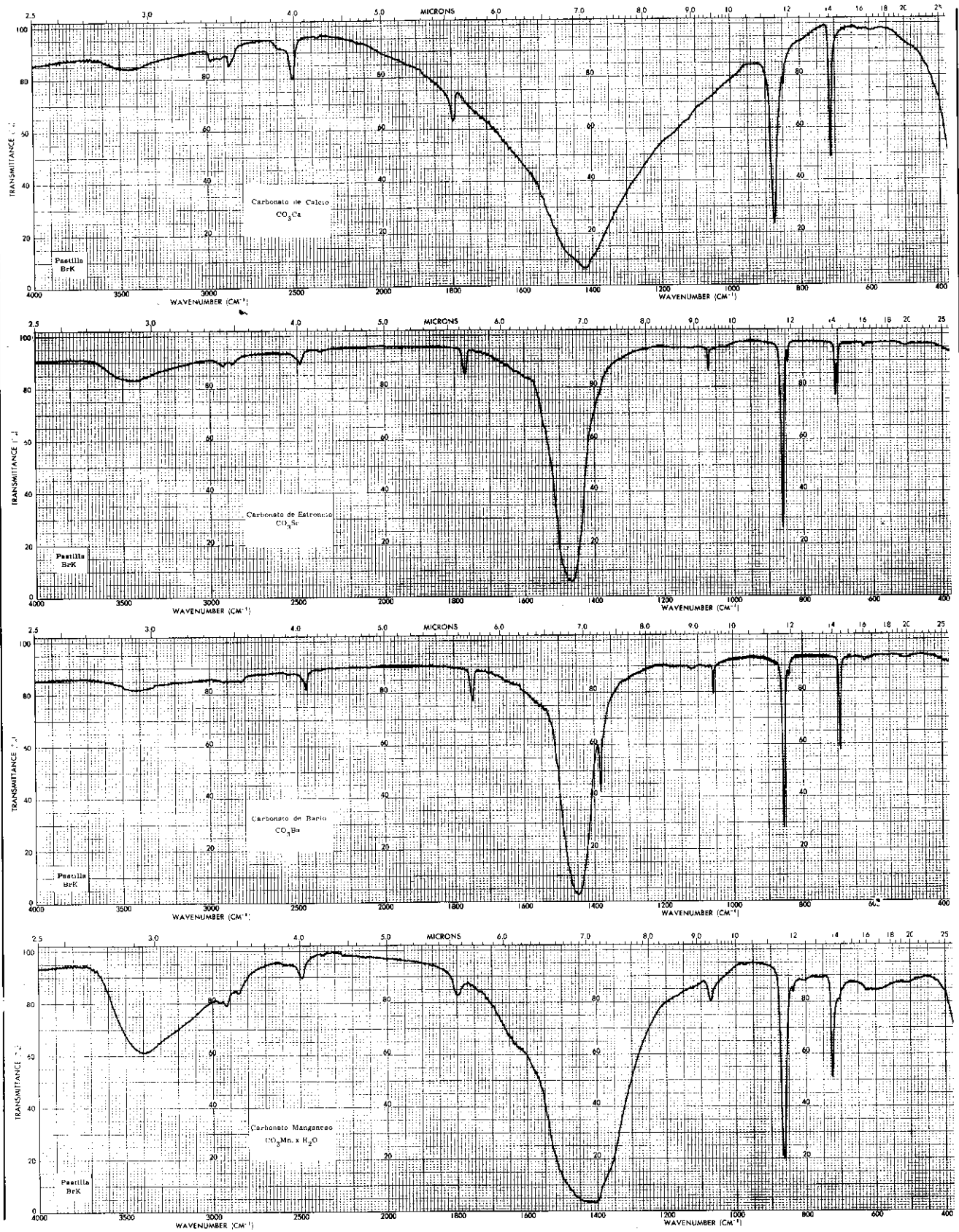
- *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis.* Foil A. Miller and Charles H. Wilkins. *Anal. Chem.* 24, 1253-1294 (1952).
- *Infrared Spectra for Mineral Identification.* David G. Taylor, Charles M. Nenadic and John V. Crable. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 31, 100-108 (1970).
- *Infrared Study of the Carbonate Minerals.* C.K. Huang and Paul F. Kerr. *Amer. Mineralogist*, 45, 311-24 (1960).
- *Infrared Absorption Spectra of Minerals and Other Inorganic Compounds.* John M. Hunt and Mary P. Wisherd and Lawrence C. Bonham. *Anal. Chem.* 22, 1478-1497 (1950).
- *Determination of Mineral Constituents of Rocks by Infrared Spectroscopy.* John M. Hunt and Daniel S. Turner. *Anal. Chem.* 25, 1169-1174 (1953).

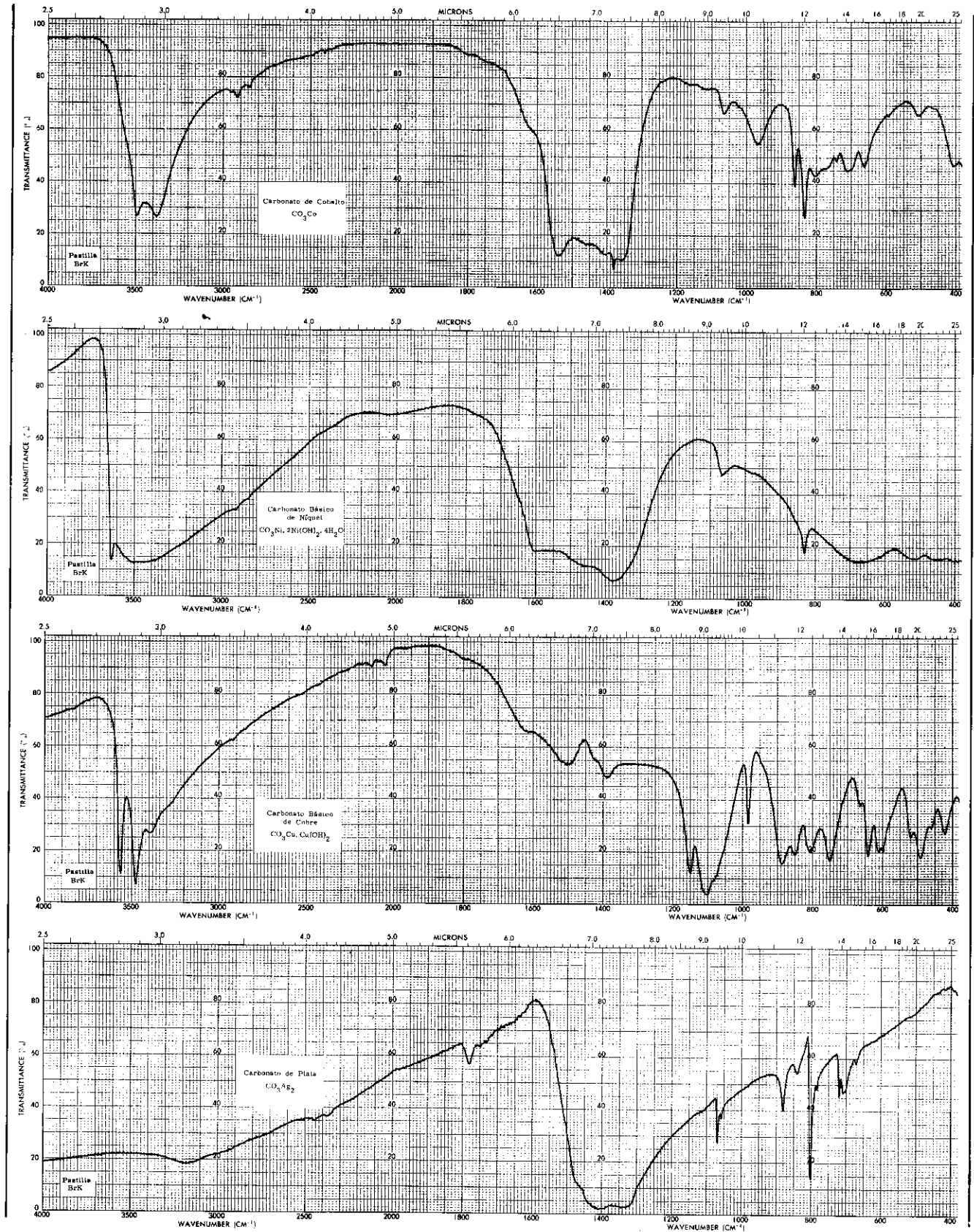
ANEXO 1

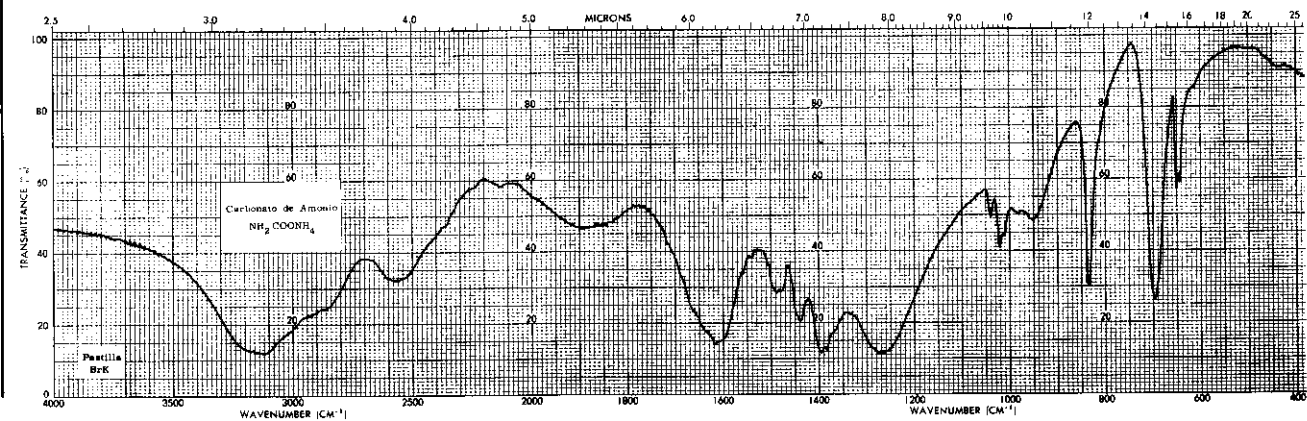
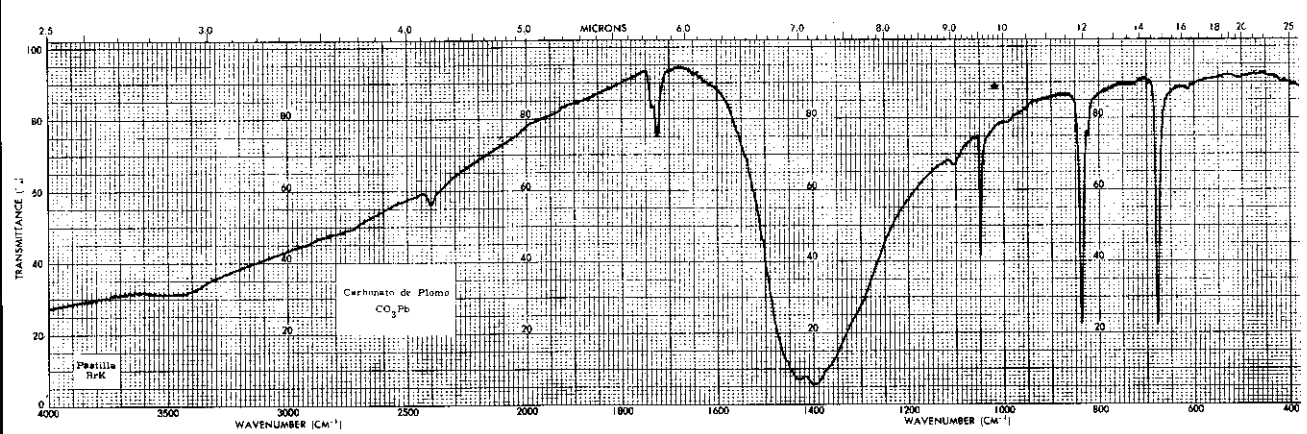
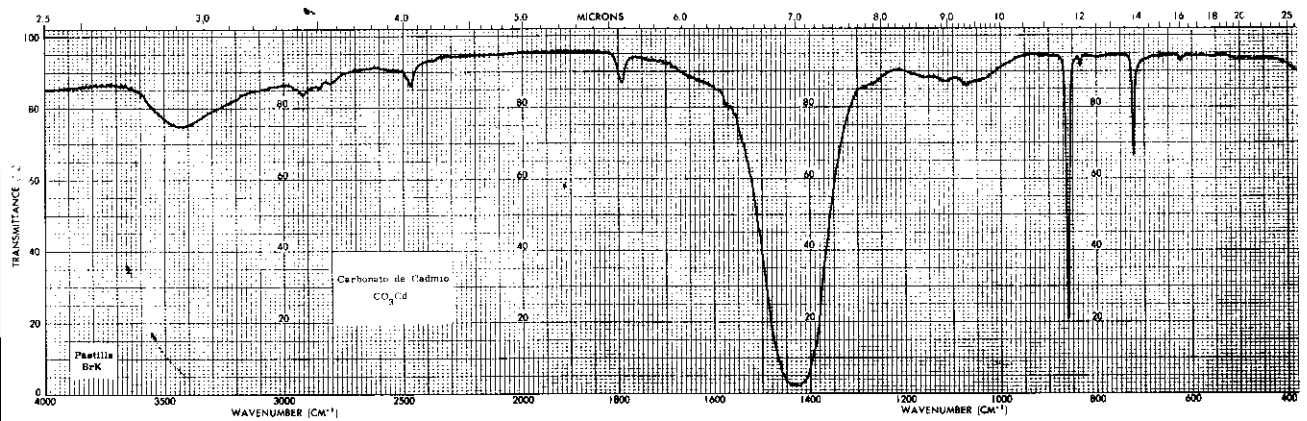
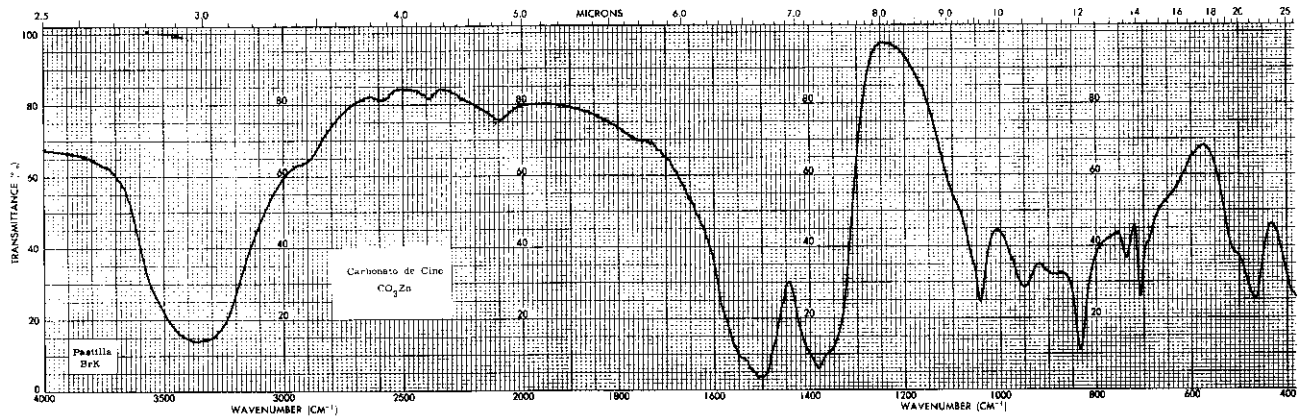
GRAFICAS DE ABSORCION IR DE LOS CARBONATOS OBJETO DE ESTE ESTUDIO











ANEXO 2

ABSORCIONES FUNDAMENTALES EN cm^{-1} DE LOS CARBONATOS OBJETO DE ESTUDIOTabla 1. Absorciones fundamentales IR (cm^{-1}) de carbonatos

$\text{CO}_3 \text{Li}_2$	1500 F 1440 F	1090 d	870 F	745 D
$\text{CO}_3 \text{Na}_2$	1450 F		885 m-f	700 doblete D
$\text{CO}_3 \text{K}_2$	1450 F 1380 F		885 m-f	705 m-f 670 m
$\text{CO}_3 \text{Rb}_2$	1450 aF 1350 aF		880 f	680 doblete m
$\text{CO}_3 \text{Cs}_2$	1470 F 1445 F	1110 m 1035 m	880 f	705 m-f 670 m
$3 \text{Mg CO}_3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1480 F 1420 F	1120 d	890 m-f 860 m 800 m-f	750 d-m 720 d-m
$\text{CO}_3 \text{Ca}$	1420 F		880 f	720 m-f
$\text{CO}_3 \text{Sr}$	1470 F		860 f	710 m
$\text{CO}_3 \text{Ba}$	1445 F 1380 m	1060 d	855 f	690 m
$\text{CO}_3 \text{Mn}$	1420 F-a	1070 d	860 f	675 m
$\text{CO}_3 \text{Co}$	1540 F 1380 Fa	1065 d-m	830 f 860 m	705 m 660 m
$\text{CO}_3 \text{Ni} \cdot 2 \text{N(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1380 Fa	1070 m	830 f	670 f-a
$\text{CO}_3 \text{Cu Cu(OH)}_2$	1500 m 1390 m		890 f 850 f 805 f	660 m
$\text{CO}_3 \text{Ag}_2$	1420 Fa 1330 Fa	1070 f	880 m-f 840 m	720 m-f 720 m-f
$\text{CO}_3 \text{Zn}$	1540 h 1500 F 1380 F	1040 f	830 f	730 m-f 710 f
$\text{CO}_3 \text{Cd}$	1450 F		860 f	720 d-m
$\text{CO}_3 \text{Pb}$	1430 Fa 1400 Fa	1050 m	840 f	680 f
$\text{NH}_2 \text{COONH}_4$	Las características especiales del ión amonio, desfiguran tanto el espectro respecto al de sus homólogos, que es aconsejable no tabular su espectro IR.			

Abreviaturas: d = débil; D = muy débil; m = media; f = fuerte; F = muy fuerte; a = ancha; h = hombro