

Caracterización de nitratos alcalinos y alcalinotérreos por espectroscopía vibracional

Characterization of alkali-metal and alkaline-earth nitrates by vibrational spectroscopy

S. MARTÍNEZ, ICET/CSIC
F. ACCIÓN, Facultad de Químicas,
Universidad Complutense
F. PUERTAS, ICET/CSIC
MADRID/ESPAÑA

Fecha de recepción: 27-VIII-92.

RESUMEN

Se ha realizado la asignación de los espectros infrarrojo (IR) de los nitratos alcalinos, sódico y potásico, y de los alcalinotérreos, magnésico y cálcico, en estado sólido. Se ha visto la influencia del medio dispersante (haluro alcalino), utilizado en la preparación de la muestra sólida. El estudio cuantitativo de la absorbancia de la banda a 1.387 cm^{-1} (presente en los espectros IR de los cuatro nitratos en medio KBr) permite determinar las pendientes de la Ley de Lambert-Beer. Se comprueba que dichas pendientes son diferentes lo que conduce a poder afirmar que no se produce disolución sólida entre el KBr y el nitrato alcalino o alcalinotérreo. La determinación de la ley de Lambert-Beer permite la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo por espectroscopía IR de estos nitratos cuando están presentes en bajas concentraciones en muestras sólidas.

SUMMARY

Infrared spectra of sodium and potassium alkaline-metal nitrates and magnesium and calcium alkali-earth nitrates in solid phase had been recorded in order to assign the fundamental bands. The influence of the dispersal medium (alkaline halide), employed in the solid sample preparation have been discussed. The quantitative measurements of the band intensities at 1.387 cm^{-1} (present in the I.R. spectra of the four nitrates in KBr medium) allowed us to determine the Lambert-Beer law slopes for each compound. These values are different (bearing in mind experimental random errors), so we have could to affirm the non-existence of solid solution between the nitrate and the alkaline halide medium. The L-B law obtained by us can be used for the identification differentiation and quantitative analysis of these nitrates in solid phase, even if they are present in a very low concentration.

INTRODUCCIÓN

La identificación y cuantificación de estas sales es fundamental a la hora del diagnóstico y la posterior reparación o restauración monumental. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones esta identificación y cuantificación entraña una gran dificultad, debido fundamentalmente a las bajas concentraciones en las que estas sales se encuentran. Entre las sales solubles presentes en este tipo de materiales cabe destacar (1): sulfatos, cloruros, carbonatos, nitratos y raramente nitritos. En cuanto a los cationes, son en general, calcio, sodio, magnesio y potasio.

Concretamente la presencia de nitratos en los materiales de construcción puede tener varios orígenes (1): cercanía de los desagües de las casas, oxidación por medio de microorganismos, del ión amonio procedente de los sulfatos amónico presentes en el aire contaminado, etc.

INTRODUCTION

The identification and quantification of these salts have a basic interest at the time of diagnosing and subsequently repairing or restoring the monuments. However, in most cases, this identification and quantification involves great difficulty, mainly due to the low concentrations of these salts. Among the soluble salts present in this kind of materials, the following may be mentioned (1): sulfates, chlorides, carbonates, nitrates, and rarely, nitrites. As regards cations, the following are generally found: calcium, sodium, magnesium and potassium.

Specifically speaking, the presence of nitrates in building materials can originate from several sources (1): vicinity of domestic sewerages, oxidation by microorganisms the ammonium ions from the ammonium sulfate present in polluted air, etc.

La identificación y análisis de sólidos inorgánicos se realiza generalmente por técnicas de Difracción de Rayos X, pero, cuando existen problemas de sensibilidad o baja cristalinidad, la espectroscopía vibracional se presenta como una técnica alternativa muy válida por su alta selectividad y mayor sensibilidad. La espectroscopía IR se utiliza ampliamente para la caracterización de compuestos orgánicos; sin embargo, su aplicación a compuestos inorgánicos sólidos presenta un mayor número de complicaciones. Mientras los espectros IR de compuestos orgánicos presentan bandas agudas y bien definidas los sólidos inorgánicos las dan anchas y generalmente solapadas, lo que dificulta su asignación e identificación (1-4).

Los estudios existentes en torno a la caracterización de los nitratos alcalinos y alcalinotérreos a través de espectroscopía IR son variados (4-9). Existe prácticamente unanimidad entre los autores en considerar al ión nitrato del NaNO_3 y KNO_3 perteneciente al grupo puntual de simetría D_{3h} , es decir, que implicaría una estructura plano simétrica en fase sólida. Sin embargo, en el caso de los nitratos alcalinotérreos no existe coincidencia entre los autores, debido fundamentalmente a que su estructura es más complicada, por tratarse de sólidos menos iónicos que los alcalinos, así como por tener moléculas de agua en su red cristalina. Ferraro (10) considera que el ión nitrato en el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en un estado de transición entre D_{3h} y C_{2v} , estructura poco esperable a priori, aunque Hester y Krishman (11) indican que la presencia de calcio junto al ión nitrato produce una disminución en la simetría de este, pasando de D_{3h} a C_{2v} . Por otra parte, Gadsden (3) y Ferraro (10) discrepan abiertamente a la hora de definir la estructura del ión nitrato en el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El primero considera que pertenece al grupo C_{2v} , mientras que el segundo lo asigna al D_{3h} .

Para realizar la identificación y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de los nitratos alcalinos y alcalinotérreos en fase sólida, deben obtenerse los espectros en condiciones óptimas de forma que sea posible la caracterización de los compuestos, la asignación de las bandas en base a su estructura y el establecimiento de relaciones cuantitativas con los parámetros que se miden (frecuencia e intensidad). Para muestras sólidas de los espectros se obtienen generalmente por la técnica de transmisión obteniendo pastillas, mediante la dispersión del nitrato en un haluro alcalino. Esta técnica de preparación de muestras es cómoda, pero los espectros pueden presentar absorciones de fondo grandes debido a la dispersión de la luz por la pastilla. Además, para lograr unas medidas cuantitativas en intensidad hay que fijar muy bien las condiciones de realización de las pastillas y elegir el medio dispersante más adecuado.

Identification and analysis of inorganic solids is generally carried out by means of X-Ray diffraction, but when sensitivity and low-cristallinity problems exist vibrational spectroscopy is present as a very valid alternate technique, because of its great selectivity and greater sensitivity. The IR spectroscopy is widely used for characterization of organic compounds, however application to solid inorganic compounds presents greater number of complications. Organic compounds I.R. spectra present sharp and well-defined bands, whereas inorganic solids show wide bands which generally overlap, making identification and assignment more difficult (1-4).

Studies regarding characterization of alkali-metal and alkaline-earth nitrates using IR spectroscopy are at variance (4-9). The most of the authors agree in that the nitrate ion of NaNO_3 and KNO_3 belongs to the D_{3h} symmetry point group, and show symmetrical plane structure in solid phase. On the other hand, alkaline-earth nitrates show a more complicated structure, because of they are less-ionic compounds than the alkali-ones and because of they have water molecules in the cristaline network, so disagreements could be found in literature. Ferraro (10) feels that the nitrate ion in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is found in a transition state of C_{2v} symetry (very near to D_{3h} symetry). Hester and Krishman (11) indicate that the presence of calcium close to the nitrate ion produce a decrease in its symmetry, being reduced from D_{3h} to C_{2v} . Gadsden (3) and Ferraro (10) disagree openly defining nitrate ion structure of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The first feels that it belongs to the C_{2v} symmetry group against the second assigns it to the D_{3h} group.

In order to identify and analyze these nitrates in solid phase, both from qualitative and quantitative point of view, spectra must be obtained under optimum condition, doing possible the characterization and assignment of the bands (basing on their structure) as well as the establishment of quantitative relationships with the measured parameters (concentrations, frequencies and intensities). Spectra of solid samples are generally obtained by the transmission technique, through pellets formation dispersing the nitrate in an alkali halide. This sample preparation technique is very usefull, but spectra may present important background absorption due to the dispersed light by the pellet. So in order to obtain and reproduce quantitative intensity measurements, pellets make conditions must be specifically established, and the most suitable alkali-halide selected. In addition, some authors (3, 10, 12) have indicated the possible

Algunos autores (3, 10, 12) han señalado la posibilidad de que se produzca algún tipo de reacción de intercambio iónico entre el haluro inorgánico (medio dispersante) y el sólido inorgánico (nitrato en nuestro caso), durante el proceso de formación de la pastilla.

En el presente trabajo se ha planteado como objetivo la caracterización de los compuestos sólidos: K_4NO_3 , $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$, por espectroscopía IR, la elección del medio dispersante más adecuado para la obtención de espectros óptimos con fines cualitativos y cuantitativos, de acuerdo con los espectros obtenidos en diferentes medios dispersantes. Se han determinado los límites de detección y la sensibilidad para cada compuesto (intervalo de aplicación de la ley de Lambert-Beer). Así como la existencia o no de disolución sólida entre los nitratos alcalinos y alcalinotérreos y el haluro dispersante.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos de alta pureza utilizados fueron de la marca Merck. Los medios dispersantes fueron: KBr, de calidad espectroscópica de Merck (UVASOL); CsBr y CsI de Merck (SUPRAPURO). Los nitratos fueron secados previamente en estufa, manteniéndose el sódico y potásico a $100^\circ C$ durante 24 horas, y el magnésico a $40^\circ C$ durante el mismo período de tiempo. El cálcico debido a su bajo punto de fusión, no fue sometido a ningún tratamiento previo. Los productos secos se mantuvieron en un desecador con gel de sílice.

El espectrofotómetro utilizado fue un Perkin-Elmer 783 de doble haz, de doble red de difracción, con posibilidad de registro entre 4.000 y 200 cm^{-1} . Las condiciones de registro implican una precisión de 1 cm^{-1} , y para las ordenadas (% transmitancia) una precisión de 0.1% T. En la preparación de las pastillas para análisis cualitativo se añadieron entre $0,1$ - $0,5$ mg del nitrato correspondiente en 300 - 350 - 400 mg de KBr, CsBr y CsI, respectivamente, según el medio dispersante utilizado. La mezcla homogeneizada se añadía a un molde para producir una pastilla de 13 mm de diámetro. Se hacía vacío durante 3 minutos y se sometía a una presión de 9 toneladas libres durante 5 minutos más (el tiempo total de vacío es de 8 minutos).

Para establecer la ley de Lambert-Beer en sólido, aparece como principal problema la determinación del espesor. Para poder considerarlo constante, se fijó pesar una misma cantidad de muestra, a la que se le aplicó siempre la misma presión, en el mismo tiempo y utilizando la misma matriz. Las concentraciones de nitrato que permiten trabajar en las condiciones óptimas de registro son bajas, por lo que para evitar errores de pesada se

occurrence of ionic exchange reactions, between halide and sample in the pellet manufacture process.

Present work covers the objective of characterize the solid compounds: $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, basing on its infrared spectra. The best medium for nitrate identification, in agreement with selectivity and ease of sample treatment, is established. In accordance with band assignment, conclusions regarding the structure of these substances can be obtained. The conditions for carrying out infrared quantitative analysis in solid phase are established for each compound, determining the detection and sensitivity limits (application interval of Lambert-Beer). Moreover, the existence or not of solid solution amongst these nitrates and the halide used in the pellet make is clarified.

EXPERIMENTAL

Studied compounds were purchased as high-purity materials from Merck. Materials employed for pellets preparation were KBr, CsBr and CsI from Merck Uvasol grade. Nitrates were previously dried in a kiln, maintaining the sodium and potassium nitrate at $100^\circ C$ during 24 hours, and the magnesium nitrate at $40^\circ C$ during the same period of time. The calcium nitrate, due to its low melting point, was not previously treated. The dried products were kept in a dessicator with silica gel.

Spectra were recorder in the 4.000 - 200 cm^{-1} region, using a Perkin-Elmer 783 IR spectrophotometer. The scanning conditions implied $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ of standard error in the wavenumber values, and a precision of 0.1 in the % of Transmittance values. The pellets for qualitative analysis were prepared adding 0.1 - 0.5 mg of nitrate to 300 , 350 and 400 mg of KBr, CsBr and CsI respectively; the homogeneized mixture was placed in a 13 mm of diameter die, the pellet was subjected to a pressure of 9 free tons during 5 minutes, and a vacuum was maintained during 8 minutes (3 minutes before to compress).

To establish the Lambert-Beer law in IR spectroscopy of solids, the main problem was determined the thickness of the pellets. In order to consider it as a constant, the same sample quantity was always weighed, and the same pressure was always applied during the same period of time, and the same die was used. The nitrate concentrations to work under optimum recording conditions are low, therefore in order to

preparó una mezcla inicial más concentrada (20 mg del nitrato correspondiente/2.980 mg KBr) de la que se tomaron las alícuotas correspondientes para obtener la concentración deseada. Los intervalos de concentraciones seleccionados para cada muestra de nitrato fueron aquellos para los que la banda elegida para la determinación de la ley presentaba una transmitancia entre 20-70 %. Esta zona es aquella en la que la función de error de la absorbancia es menor.

El proceso de homogeneización de la mezcla de partida, se realizó para el KNO_3 , NaNO_3 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio etanol al 99 %, formándose una pasta que aseguraba la completa homogeneización de la pastilla. Esta mezcla impregnada en etanol era secada posteriormente en una lámpara de infrarrojos, para asegurar la eliminación total del etanol. El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es fuertemente deliquescente, y además funde a 39-40°C, por lo que en lugar de homogeneizar en medio etanol se hizo en medio CCl_4 y se secó a vacío durante 30 minutos. En todas las mezclas se hicieron pruebas que aseguraron la eliminación total del diluyente (etanol o CCl_4), y por tanto la ausencia de modificaciones en los registros de los nitratos estudiados. A diferentes porciones de la mezcla anterior se les añadió el KBr necesario para tener la misma cantidad total de pastilla, y se homogeneizó y se preparó la pastilla tal y como se ha descrito anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros IR de los cuatro nitratos en diferentes medios dispersantes, se muestran en la Figura 1. Existen pequeñas modificaciones en las frecuencias de las bandas de absorción en los diferentes medios dispersantes, lo cual está relacionado con su diferente polaridad. Todos los análisis se realizarán en medio KBr, ya que es en este medio en el que se obtienen espectros IR con bandas mejor definidas. En la Tabla I aparecen las frecuencias y la asignación de las bandas de dichos espectros en medio KBr.

Para realizar la asignación de las bandas de los sólidos en infrarrojo medio se adoptan modelos moleculares para el ión, considerando que describen las vibraciones internas en forma aceptable. En los nitratos alcalinos anhidros, el ión nitrato es totalmente iónico, por lo que presenta simetría D_{3h} (3, 10, 13), presentando únicamente tres bandas asignables a las fundamentales de los modos ν_1 , ν_3 y ν_4 (Figura 2). La banda más intensa del espectro aparece para los cuatro nitratos a igual frecuencia, 1.387 cm^{-1} , y se asigna a la tensión asimétrica ν_3 . La banda situada en la región de 800 cm^{-1} , se asigna a la deformación fuera del plano (ν_2) y la muy débil, que aparece sólo en medio KBr a 670 cm^{-1} es la deformación en el

avoid weighing errors, a more concentrated initial mixture was prepared (20 mg of nitrate/2980 mg of KBr), from which aliquots were taken to obtain the desired concentration diluting with KBr. So, the concentration interval of each nitrate causes the selected band shows the maximum in the 20-70 % T range (where the absorption error function has the lowest values).

The original mixture process was carried out putting the nitrate and the KBr in a 99 % ethanol medium, and making a dough to secure the complete homogeneization of the pellet. To remove completely the ethanol the mixture was dried under an infrared lamp. The $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is highly deliquescent and it melts at 39-40°C; therefore, instead of ethanol, CCl_4 was used and the mixture was dried under vacuum during 30 minutes. Tests were carried out on all mixtures to secure total elimination of the solvent (ethanol or CCl_4), so no modifications appeared in the spectra of the studied nitrates. The necessary amount of KBr was added and mixed (in similar way) with different portions of the above mentioned mixture to obtain the same size pellets (which are prepared as it is above described).

RESULTS AND DISCUSSION

The IR spectra obtained for the four nitrates in the different media are showed in the Figure 1. The slight variations in the band frequencies for the different media are in agree with the polarity modifications. Both qualitative and quantitative analysis were carried out in KBr medium, because in this medium the spectra show better sharpened bands. Table I indicates the frequencies and bands assignment of the spectra in this medium.

In order to the bands assignment ion molecular models were adopted, considering that they describe the internal vibrations in acceptable manner. In the anhydrous alkali metal nitrates the nitrate ion is totally ionic, therefore it has D_{3h} symmetry (3, 10, 13), and the IR spectra show only three bands assigned to the fundamentals of the ν_2 , ν_3 y ν_4 modes (see Figure 2). The most intense band of the spectra appears at the same frequency in the four nitrates (1.387 cm^{-1}), and it is assigned to the asymmetric stretching ν_3 . The band located in the 800 cm^{-1} region is assigned to the out of plane deformation ν_2 , and the very weak one at 670 cm^{-1} (which only appears in the KBr medium) is assigned to the in plane deformation ν_4 . These absorption frequency

plano v_4 . Los valores de las frecuencias de estas absorciones coinciden con los valores calculados por Nakawaga y Walter (14) para dichas bandas.

Los espectros IR de los nitratos alcalinotérreos hidratados presentan un mayor número de bandas que los anteriores, debido por una parte a la presencia de moléculas de agua y por otra parte y muy especialmente en el caso del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la disminución en la simetría del anión. Esta disminución de simetría está motivada por el efecto que la covalencia del catión tiene sobre los enlaces N-O alterando la equivalencia que estos tenían en la estructura iónica. La presencia de moléculas de agua coordinadas al catión Ca^{2+} impiden, en parte el efecto que tiene el catión sobre la simetría del anión, justificando la presencia de bandas, que responden a ambas simetrías del anión (D_{3h} y C_{2v}).

values are in good agreement with the values calculated by Nakawaga and Walter (14).

The IR spectra of the hydrated alkaline-earth nitrates show a greater number of bands than the foregoing ones, on one hand due to the presence of water molecules, and on the other hand, especially in the case of calcium nitrate, to a decrease in the anion symmetry. The cause of the symmetry reduction is the effect of the cation covalence on the N-O links, altering the equivalence among them in the ion structure. The presence of water molecules coordinated to the Ca^{2+} cation prevent partially the cation effect on the anion symmetry, justifying the presence of bands that respond to both anion symmetry (D_{3h} and C_{2v}).

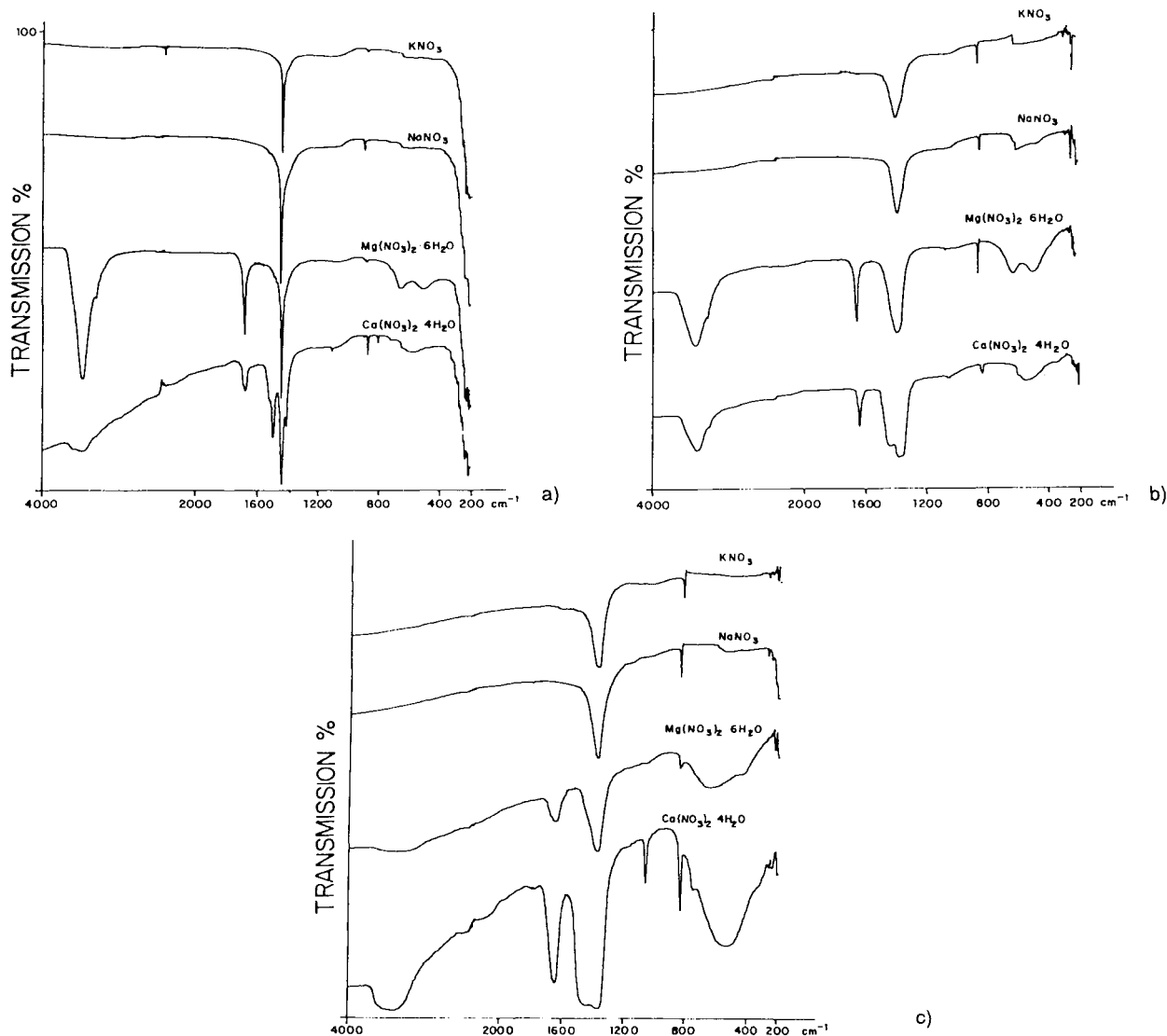


Figura 1.—Espectro infrarrojo de los nitratos alcalinos y alcalinotérreos en diferentes medios: a) KBr, b) CsBr, d) CsI.

Figure 1.—Infrared spectra of alkali-metal and alkali-earth nitrates in different media: a) KBr, b) CsBr, d) CsI.

SYMMETRIC PLANAR STRUCTURE

POINT GROUP: D_{3h}

| | | | | |
|-------------|-----------------|------------------------|-------------------------|---------------|
| | | | | |
| SYMMETRY | A_1' | E' | E' | A_2'' |
| DESCRIPTION | $\nu_1 (\nu_s)$ | $\nu_3, \nu_5 (\nu_g)$ | $\nu_4, \nu_6 (\delta)$ | $\nu_2 (\pi)$ |
| ACTIVITY | — RAMAN | IR RAMAN | IR RAMAN | IR |

ASYMMETRIC PLANAR STRUCTURE

POINT GROUP: C_{2v}

| | | | | |
|-------------|-----------------|--------------------|------------------|---------------|
| | | | | |
| SYMMETRY | A_1 | A_1 | A_1 | B_2 |
| DESCRIPTION | $\nu_1 (\nu_s)$ | $\nu_3 (\nu_s, a)$ | $\nu_4 (\delta)$ | $\nu_2 (\pi)$ |
| ACTIVITY | IR RAMAN | IR RAMAN | IR RAMAN | IR RAMAN |
| | | | | |
| SYMMETRY | | B_1 | B_1 | |
| DESCRIPTION | | $\nu_5 (\nu a)$ | $\nu_6 (\delta)$ | |
| ACTIVITY | | IR RAMAN | IR RAMAN | |

Figura 2.—Modos normales de vibración de las moléculas tipo nitrato XO_3 (simetrías D_{3h} y C_{2v}).

Figure 2.—Normal modes of vibration of nitrate-type XO_3 molecules (D_{3h} and C_{2v} symmetries).

TABLA I TABLE I
 Frecuencia y asignación de los modos normales de vibración de los nitratos de metales alcalinos y
 alcalinotérreos en medio KBr.
 (Frequency and assignment of normal modes of vibration in alkali-metal and alkali-earth nitrate
 in KBr medium)

| KNO ₃ | NaNO ₃ | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Assign. |
|------------------|-------------------|--|--|--|
| 1.387 vs (sp) | 1.387 vs (sp) | 3.430 s (b) | 3.430 s (b) | v _a (OH) |
| | | 1.637 w | 1.637 w | δ(OH) |
| | | (sh) ? | 1.446 s | v ₅ (C _{2v}) |
| | | 1.387 vs (b) | 1.387 vs (b) | v ₃ (D _{3h}) |
| | | (sh) ? | 1.360 vw | v ₃ (C _{2v}) |
| 826 w | 838 w | 840 w | 840 w | v ₁ (C _{2v}) |
| | | 830 w | 820 w | v ₂ (C _{2v}) |
| | | | 750 vw | v ₂ (D _{3h}) |
| 670 w | 670 w | 670 vw | 670 vw | v ₄ , v ₆ (D _{3h}) |
| | | 600 ? | 600 vw | v ₄ , v ₆ (C _{2v}) |
| | | 460 (b) | 600-400 vw | H ₂ O |
| | | | | |

s = fuerte (*strong*), vs = muy fuerte (*very strong*), w = débil (*weak*), vw = muy débil (*very weak*), sh = hombro (*shoulder*), b = ancho (*broad*), sp = agudo (*sharp*).

TABLA II TABLE II
 Rango de linealidad de la ley de Lambert-Beer
 para los nitratos estudiados
 (Linearity range of the Lambert-Beer law for the
 studied nitrates)

| Muestra (Sample) | Rango Concentración (moles NO ₃ ⁻ en 0.3 g pastilla) [Concentration range (NO ₃ ⁻ moles in 0.3 g of pellet)] |
|--|---|
| KNO ₃ | (3.30 — 0.99) × 10 ⁻⁵ |
| NaNO ₃ | (1.60 — 0.39) × 10 ⁻⁶ |
| Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | (1.30 — 0.29) × 10 ⁻⁶ |
| Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | (1.30 — 0.16) × 10 ⁻⁶ |

Cuando la simetría del ión nitrato disminuye y pasa a ser C_{2v} (Figura 2), la tensión asimétrica v_3 pierde la degeneración y aparecen dos modos v_5 y v_3 , a mayor y menor frecuencia que el v_3 correspondiente a la simetría D_{3h} . La tensión simétrica v_1 que era inactiva en IR, ahora se hace activa, apareciendo a 1.054 cm^{-1} una banda en el espectro del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Juntamente con todas estas bandas aparecen las correspondientes a las vibraciones internas propias de las moléculas de agua: vibraciones de tensiones a $3.600\text{-}3.400\text{ cm}^{-1}$ y deformación a $1.650\text{-}1.620\text{ cm}^{-1}$. La coordinación de la molécula de agua con el catión origina la aparición de las bandas de libración del agua. En estos espectros estas bandas se sitúan en la zona de $840\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ (rocking del H_2O); y $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (wagging del H_2O). Esta última zona aparece en el espectro como una banda ancha que incluye también la correspondiente tensión metal-oxígeno.

La asignación del $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha hecho considerando que la estructura del anión es del tipo D_{3h} , según se recoge en la Tabla I. La presencia de absorciones de muy pequeña intensidad, sobre 1.000 , 870 y 600 cm^{-1} , así como un ligero ensanchamiento a ambos lados de la banda de 1.387 cm^{-1} , puede indicar la presencia de algunos aniones con simetría C_{2v} . Las vibraciones y libraciones de las moléculas de agua en este compuesto aparecen a iguales frecuencias a las ya descritas en el espectro del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12).

La banda más característica en los espectros de estos nitratos (de frecuencia mejor definida y más intensa) corresponde a la tensión asimétrica, v_3 , del ión nitrato. Esta banda aparece a igual frecuencia para los cuatro nitratos en el medio dispersante de KBr, lo que podría ser indicativo de que se ha producido un intercambio iónico entre el nitrato y este haluro. Por ello se procedió a la determinación de los coeficientes de absorción molar (Σ) de esta banda para cada uno de los nitratos en este medio dispersante (KBr). Éste a la frecuencia del máximo de la banda debe ser característico de cada compuesto, por lo que si se obtienen valores diferentes querrá decir que los compuestos que absorben radiación son también diferentes lo que implicaría la no existencia de disolución sólida.

Para la determinación de estos coeficientes se aplica la ley de Lambert-Beer en la forma conocida, relacionando la absorbancia con la concentración [1].

$$A = b \cdot \Sigma \cdot c \quad [1]$$

donde A = a la absorbancia, b = espesor en cm, c = concentración en moles/litro y Σ = Coeficiente de Absorción molar

When nitrate ion symmetry decrease and it becomes C_{2v} (Figure 2), the asymmetric stretching mode loses its degeneration and two modes v_3 y v_5 appear at a lower and a higher frequency than the v_3 mode in the D_{3h} symmetry. The v_1 symmetric stretching vibration that was inactive becomes and IR active mode, and a band appears at 1.054 cm^{-1} in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ spectrum. These bands appear together with those corresponding to the internal vibrations of the water molecules: stretching vibrations at $3.600\text{-}3.400\text{ cm}^{-1}$ and the deformation vibration at $1.650\text{-}1.620\text{ cm}^{-1}$. The coordination of water molecules with the cation originates the presence of the water libration bands. In the spectra, this bands are located in the $840\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ region (H_2O rocking), and in the $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ region (H_2O wagging). In the last region a wide band appears in the spectrum including the corresponding metal-oxigen stretching vibrations.

The assignment of the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spectrum was done bearing in mind a D_{3h} anion structure, as it is indicated in the Table I. The presence of very low intensive absorptions at about 1.000 , 870 and 600 cm^{-1} , as well as a slight widening at both sides of the 1.387 cm^{-1} band, could indicate the presence of some anions with C_{2v} symmetry. The vibrations and librations of the water molecules in this compound appear at the same frequencies that in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ spectrum (12).

The most characteristic band (the most intense and well-defined frequency) in the spectra of these nitrates corresponds to the asymmetric stretching v_3 of the nitrate ion. This band appears at the same frequency value for the four nitrates in the KBr medium. This fact could be indicative of that an ionic interchange may have been produced between the nitrate and the halide. Therefore, the determination of the molar absorption coefficient (Σ) at the maximum of this band was carried out for the four nitrates in solid phase dispersed in this medium. The Σ value should be characteristic of each compound, so, if different values are obtained means that different compounds absorb radiation, and this fact would imply the non-existence of solid solution.

In order to determine these coefficients, the Lambert-Beer law is applied in the normal manner, relating the absorbance with the concentration [1].

$$A = b \cdot \Sigma \cdot c \quad [1]$$

Where A = absorbance, b = absorption thickness in cm, C = concentration in moles/litre and Σ = molar absorption coefficient.

La concentración (c) se expresa en moles/litro, pero cuando se trabaja con muestras sólidas, es difícil expresarla en estas unidades por problemas de cálculo de las dimensiones de la pastilla. Evidentemente se considera que la pastilla es representativa, ya que se ha conseguido una homogeneización completa entre la muestra y el dispersante (Ver Parte Experimental). Por ello en el presente trabajo, la concentración se ha expresado en (ci) moles NO₃⁻ para una cantidad fija (en gramos) de pastilla (siempre 0.3 g). Esto supone que ahora, la ley de Lambert-Beer toma la forma [2]

$$A = (C_i/V) \cdot b \cdot \Sigma = [2]$$

$$= (C_i/W) \cdot d \cdot b \cdot \Sigma = (C_i/S) \cdot \Sigma$$

donde: C = C_i/V; d = W/V = W/(S · b); d · b = W/S; A = absorbancia, b= espesor en centímetros; C_i = moles de ión NO₃⁻ en la pastilla; C = concentración en moles/litro; Σ = coeficiente de absorción molar; V = volumen de la pastilla, d = densidad de la pastilla, W = cantidad fija de pastilla en gramos (0.3 g en nuestro caso); S = superficie de la pastilla.

Si se representa A (absorbancia) frente a C_i (moles de NO₃⁻ para pastillas de 0.3 g) se obtendrá una pendiente constante y característica de cada sustancia, siempre que se trabaje con una cantidad fija de pastilla y el producto (d · b) no varíe. Aunque estas magnitudes puedan variar por separado con las condiciones de formación de la pastilla, el producto de ambas compensará estas variaciones, ya que la densidad (d) es inversamente proporcional al espesor [2]. Además, en el proceso de obtención de todas las pastillas, se ha mantenido constante la presión a la que se ha sometido para comprimirlas, con lo cual las pequeñas variaciones en espesor y densidad de la pastilla, a parte de ser compensadas, se pueden suponer despreciables.

Estas consideraciones, nos llevan a que la pendiente de la curva (A frente a C_i) en estas condiciones de trabajo a cantidad constante de pastilla sigue siendo una constante característica de la sustancia absorbente. Los valores de las absorbancias se obtienen por el método de la línea base, que permite determinar directamente la absorbancia debida a la muestra. Con el objeto de determinar los rangos de concentración en los que es aplicable la ley de Lambert-Beer, con el mínimo error, se estudió la linealidad de la absorbancia en un rango amplio de concentraciones. Para la determinación de la pendiente en cada nitrato, se han realizado del orden de 20 pastillas de concentración diferentes, según el método descrito en la Parte Experimental para minimizar el error de pesada. Para una misma concentración se han realizado del orden de tres pastillas con el objeto de comprobar la reproducibilidad del método.

The concentration (C) is expressed in moles/litre, but it is difficult to use these units working with solid samples, due to problems in the calculations of the pellet dimensions. Of course we must consider that a complete homogeneization between the sample and the medium has been achieved (see Experimental Work). Therefore in the present work the concentration is expressed in moles of NO₃⁻ for a fixed amount of pellet (always 0.3 grams in our case). This means that now the Lambert-Beer law takes the form [2].

$$A = (C_i/V) \cdot b \cdot \Sigma = [2]$$

$$= (C_i/W) \cdot d \cdot b \cdot \Sigma = (C_i/S) \cdot \Sigma$$

Where C = C_i/V; d = W/V = W/(S · b); d · b = W/S; A = absorbance, b= absorption thickness in cm, C_i = moles of NO₃⁻ in the pellet, C = concentration in moles/litre, Σ = molar absorption coefficient, V = pellet volume, d = pellet density, W = fixed pellet weight in grams (0.3 in our case) and S = pellet surface.

If A (absorbance) is plotted versus C_i (moles of NO₃⁻ for pellet of 0.3 g), a constant and characteristic curve of each substance will be obtained, as a fixed pellet weight and a fixed pellet size (die diameter) is used, and so the product (d · b) does not vary. Although these magnitudes may vary separately with the pellet make conditions, the product of both magnitudes compensates these variations, because the density (d) is inversely proportional to the thickness [2]. Moreover, in all pellet make processes the pressure achieved was the same, therefore the small variations in the pellet thickness and density will not have any effect on the same, being compensated.

This considerations indicate that the slope of the curve (A v.s. C_i) is a characteristic constant of the absorbing substance (under these working conditions). The absorbance values are obtained by the base line method, which permits the direct determination of the absorbance attributed to the sample. To determine the concentration ranges to apply Lambert-Beer law with the minimum error, the linearity of the absorbance in a wide range of concentrations was studied. In order to determine the slopes of the curve for each nitrate about 20 pellets, with different concentration were prepared to minimize any weighing error, according to the method described in the Experimental Work section. About three pellets of the same concentration were prepared in order to check the reproducibility of the method.

TABLA III TABLE III

Regresión lineal de la absorbancia frente a la concentración, para los nitratos estudiados ($A = a_0 + a_1 C_1$)
 [Absorbance versus concentration linear regression of the studied nitrates ($A = a_0 + a_1 C_1$)]

| | KNO ₃ | NaNO ₃ | Ca(NO ₃) ₂ | Mg(NO ₃) ₂ |
|---------------------------------------|--|--|--|--|
| $[a_0 \pm s(a_0)] \times 10^2$ | 1.7 ± 1.9 | — 5.3 ± 4.1 | 8 ± 2 | — 9 ± 3 |
| $[a_1 \pm s(a_1)] \times 10^{-4}$ | 48.2 ± 2.6 | 171.9 ± 12.5 | 199.8 ± 6.4 | 154.5 ± 10.9 |
| $s(y) \times 10^2$ | 2.4 | 6.25 | 3.12 | 4.05 |
| r | 0.97776 | 0.95321 | 0.99234 | 0.96709 |
| F; (v ₁ , v ₂) | 348; (1,16) | 189; (1,19) | 968; (1,15) | 202; (1,14) |
| c(X) | $\frac{(x - 7.04 \times 10^{-7})^2}{86 \times 10^{-14}}$ | $\frac{(x - 3.10 \times 10^{-7})^2}{25 \times 10^{-14}}$ | $\frac{(x - 2.20 \times 10^{-7})^2}{22 \times 10^{-14}}$ | $\frac{(x - 2.45 \times 10^{-7})^2}{14 \times 10^{-14}}$ |

— C₁ en moles de nitrato por 0.3 g (de pastilla). [C₁ in moles of nitrate per 0.3 g (of pellet)].

— S (a_i) son los errores standard de los parámetros estimados y s (y) es el error standard de la regresión. [S (a_i) are the standard errors of estimated parameters, and s (y) is the standard error of regression].

— F = (Regresión cuadrática media)/(residuo cuadrático medio), es la prueba estadística que permite la distribución F (v₁, v₂). En nuestro caso los grados de libertad son: v₁ = 1 y v₂ = n — 2, donde n = número de puntos de cada regresión. [F = (regression mean square)/(residual mean square), is the test statistic that follows the F (v₁, v₂) distribution. In our case the degrees of freedom are: v₁ = 1 and v₂ = n — 2, where n = number of points of each regression].

— El porcentaje del intervalo de confianza 100 (1 — α) y el intervalo predicho, en una observación X, se calculan a partir de C (X) como: $t_{(\alpha/2), (n-2)} \cdot s(y) \cdot [1/n + C(X)]^{1/2}$ y $t_{(\alpha/2), (n-2)} \cdot s(y) \cdot [1/n + C(X)]^{1/2}$. [The 100 (1 — α) percent confidence interval and prediction interval, on a observation at X, are computed from C (X) as: $t_{(\alpha/2), (n-2)} \cdot s(y) \cdot [1/n + C(X)]^{1/2}$ and $t_{(\alpha/2), (n-2)} \cdot s(y) \cdot [1/n + C(X)]^{1/2}$].

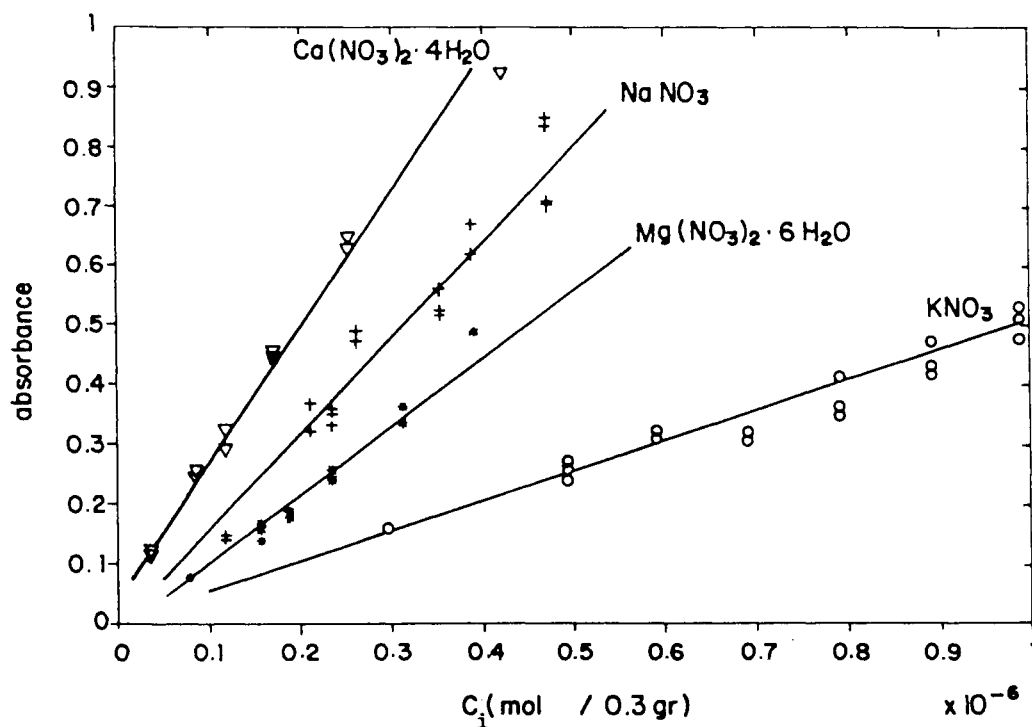


Figura 3.—Representación de la absorbancia frente a la concentración para los nitratos estudiados.

Figure 3.—Plot of Absorbance versus concentration for the studied nitrates.

Según este estudio el rango de linealidad de la ley de Lambert-Beer para cada nitrato es el recogido en la Tabla II. En la Figura 3 aparecen representados para los cuatro nitratos estudiados las absorbancias obtenidas frente a los valores de concentración y las rectas ajustadas. En la Tabla III aparecen recogidos los valores de los parámetros de las regresiones lineales correspondientes. El análisis de estos valores mediante la realización de los correspondientes Test estadísticos de diferencias de medias, llevan a afirmar con un nivel de significación del 1 %, que el valor de la pendiente de la Ley de Lambert-Beer para cada nitrato es diferente. Este hecho es claramente indicativo de que aunque las bandas tienen igual frecuencia, corresponden a sistemas diferentes, por lo tanto se puede afirmar que no se produce un proceso de disolución sólida entre los nitratos estudiados y el KBr utilizado como dispersante.

Así mismo, los valores de los parámetros, el rango de linealidad y los errores de las regresiones lineales que se obtienen en la determinación de la Ley de Lambert-Beer para cada uno de estos nitratos en dispersión de KBr permiten realizar análisis cualitativos y cuantitativos de estos en muestras sólidas que contienen estas sales. Los análisis cualitativos y cuantitativos por espectroscopía infrarroja en otros medios son menos precisos debido a problemas de dispersión, lo que implica una pérdida de precisión para definir la posición del máximo de la banda, aunque la banda característica ν_3 aparece a diferente frecuencia para cada nitrato en estos medios.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo son:

- a) El medio más adecuado para identificar y diferenciar cada uno de los nitratos estudiados es el KBr, ya que en este medio la dispersión de la radiación es sustancialmente menor que en los otros obteniéndose espectros bien definidos.
- b) La asignación de los espectros es coherente al asumir una estructura del ión nitrato con simetría D_{3h} en el caso de los nitratos potásico y sódico; en el caso de los nitratos cálcico y magnésico es necesario considerar además la presencia de nitratos con estructura C_{2v} , aunque para el segundo en muy poca proporción.
- c) El estudio cuantitativo de la absorbancia a 1.387 cm^{-1} en KBr para los cuatro nitratos permite determinar las pendientes de la ley de Lambert-Beer (A frente a C en moles de NO_3 en 0,3 gr de pastilla). Cuyos valores son:

In accordance with this study, the linearity range of the Lambert-Beer law for each nitrate is indicated in the Table II. Figure 3 shows the obtained absorbances versus the concentration values for the four studied nitrates, as soon as the fitted straight lines. Table III shows the corresponding linear regression parameters. Analysis of these values by means of the corresponding statistical test (difference of means) affirms that the slope value of the Lambert-Beer law is different for each nitrate, with a 1 % significance level. This fact is clearly indicative that, even though the bands have the same frequency, they correspond to different systems and therefore it is possible to affirm that a solid solution process, between the studied nitrates and the KBr medium, does not exist.

So, the parameter values, the linearity range and the linear regression errors obtained in the determination of the Lambert-Beer law, for each one of the nitrates, allow us carry out qualitative and quantitative analysis of solid samples containing these salts. IR qualitative and quantitative analysis in other media are less precise due to dispersion problems, which implies a lack of precision to establish the band maximum position, although the characteristic band ν_3 appears at different frequency for each nitrate in these media.

CONCLUSIONS REMARKS

The principal conclusion obtained in the present work are:

- a) *The most suitable medium for identifying and differentiating each and every one of the nitrates studied herein is KBr, because in this medium the dispersion of radiation is substantially lower than in the others, and thus welldefined spectra are obtained.*
- b) *Spectra assignments is coherent when assuming a nitrate ion structure with D_{3h} symmetry for the sodium and potassium nitrates. In the case of the calcium and magnesium nitrates we must also consider the presence of nitrate ions with a C_{2v} structure, although in the case of the magnesium nitrate the proportion is very small.*
- c) *It is possible the quantitative study of the absorbance of the band at 1.387 cm^{-1} in KBr for the four nitrates, using pellets of constant weight. This method permits the determination of the slopes of the Lambert-Beer law curves*

- $a_1 (\text{NaNO}_3) = (17.2 \pm 1.2) \cdot 10^5$
 $a_1 (\text{KNO}_3) = (4.82 \pm 0.26) \cdot 10^5$
 $a_1 [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = (15.5 \pm 1.1) \cdot 10^5$
 $a_1 [\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (20.00 \pm 0.64) \cdot 10^5$
- d) El hecho de que estas pendientes sean diferentes nos permite afirmar que no se produce disolución sólida entre el bromuro potásico y el nitrato alcalino o alcalinotérreo correspondiente.
- e) La determinación de la ley de Lambert-Beer permitirá la realización de posteriores análisis cualitativos y cuantitativos en muestras reales con este tipo de sales en concentraciones bajas.

(A versus C_i). Slope values being (in moles⁻¹ of NO_3^- in 0.3 g of pellet):

- $a_1 (\text{NaNO}_3) = (17.2 \pm 1.2) \cdot 10^5$
 $a_1 (\text{KNO}_3) = (4.82 \pm 0.26) \cdot 10^5$
 $a_1 [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = (15.5 \pm 1.1) \cdot 10^5$
 $a_1 [\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (20.00 \pm 0.64) \cdot 10^5$
- d) *The fact that these slopes are different, allows us to affirm that the solid solution between the potassium bromide and the corresponding alkali metal or alkaline-earth nitrate does not exist.*
- e) *The establishment of the Lambert-Beer law for these four nitrates in solid phase allow to carry out qualitative and quantitative analysis on actual samples with these kind of salts in low concentrations.*

REFERENCIAS (REFERENCES)

- (1) K. NAKAMOTO: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1986 4th ed.
- (2) R. A. NYQUIST, R. O. KAGEL: Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, Academic Press, New York, London, 1971, 2nd ed.
- (3) J. A. GADSDEN: Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, Butterworth, England, 1975 1st ed.
- (4) F. A. MILLER, C. M. WILKINS: Anal. Chem., 1952, 24, 1.253.
- (5) D. W. JAMES, W. H. LEONG: J. Chem. Phys., 1968, 49, 5.089.
- (6) S. V. KARPOV, A. A. SHULTIN: J. Chem. Phys. Solids, 1968, 29, 475.
- (7) R. P. J. COONEY, C. THAYER: J. Chem. Phys., 1969, 51, 302.
- (8) J. NAKAGAWA, J. L. WALTER: J. Chem. Phys., 1969, 51, 1.389.
- (9) F. BEEHAT, B. WYNCKE: J. Phys. C: Solid State Phys., 1985, 18, 4.247.
- (10) J. R. FERRARO: J. Molec. Spectr., 1960, 4, 99.
- (11) R. E. HESTER, K. KRISHNAN: J. Chem. Phys., 1967, 46, 3.405.
- (12) R. METSELAAR, J. V. D. ELSKEN: Phys Rew., 1967, 165, 359.
- (13) D. SMITH, D. W. JAMES, J. P. DEVLIN: J. Chem. Phys., 1971, 54, 4.437.
- (14) J. NAKAGAWA, J. L. WALTER: J. Chem. Phys., 1969, 51, 1.389.