

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS SECCIÓN DE QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Intensidad y forma de las bandas infrarrojas en disolución

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Julia de la Cruz Arriaga

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472227

T1
521
190

INTENSIDAD Y FORMA DE LAS BANDAS
INFRARROJAS EN DISOLUCION

TESIS

para aspirar al grado de Doctor en Ciencias

presentada por

MARIA JULIA DE LA CRUZ ARRIAGA

b 24104735

c 36517152

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ...3.3.2.8.7.....

Instituto de Química Física "Rocasolano"

Madrid, Julio de 1965

A MI MARIDO Y A MIS HIJAS

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Espectroscopía Molecular del Instituto de Química Física "Rocasolano", bajo la dirección del Prof. Dr. D. Jesús Morcillo, y del Dr. D. Ernesto Gallego, a quienes me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento, así como al Dr. Herranz por sus valiosas orientaciones y sugerencias.

Asimismo me es grato expresar mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Antonio Riús, Director de dicho Instituto, por las facilidades que me han sido dispensadas en el mismo.

Finalmente deseo hacer constar mi gratitud al Patronato Alfonso X el Sabio, y a la Comisaría de Protección Escolar, por la ayuda económica prestada durante la realización de este trabajo

Madrid, Julio de 1965

M^a Julia de la Cruz

INDICE

	pag.
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>I. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	6
A-FORMA DE LAS BANDAS INFRARROJAS	7
a) Factores que determinan la forma de las bandas.	12
b) Factores instrumentales que modifican la forma de las bandas	17
B-DETERMINACION DE LA INTENSIDAD Y FORMA DE LAS BAN- DAS	28
a) Métodos teóricos	28
b) Métodos mixtos	30
c) Métodos experimentales	36
C-TECNICA EMPLEADA	41
a) Elección de las variables de operación del es- pectrógrafo	41
b) Células de absorción	44
c) Medida de la concentración	46
d) Medida de la absorbancia	47
e) Realización de una medida	55
f) Método de áreas de absorción	74
D-RESULTADOS OBTENIDOS	88

	pag.
a) Purificación de sustancias	88
b) Acetofenona	90
c) Propiofenona	97
d) Benceno	97
e) Naftaldehido	108
f) Método de áreas de absorción	108
<u>II. DISCUSION DE RESULTADOS</u>	131
A) ANCHURAS MEDIAS	132
B) COEFICIENTES DE EXTINCION	164
C) INTENSIDADES	180
D) AREAS DE ABSORCION	206
<u>R E S U M E N Y C O N C L U S I O N E S</u>	213
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	221

El estudio de la intensidad y forma de las bandas de absorción, del espectro infrarrojo de compuestos líquidos o en disolución, ha adquirido recientemente una gran importancia, por sus interesantes posibilidades de aplicación práctica a la determinación de estructuras moleculares de sustancias complejas.

Hasta hace pocos años, la mayoría de los trabajos, en el campo de la Espectroscopía Infrarroja, centraban su atención en la medida de las frecuencias de los máximos de absorción de las bandas del espectro. La determinación exacta de estas frecuencias no presenta, hoy en día, ninguna dificultad. Sus aplicaciones prácticas para la identificación de sustancias, análisis cuantitativo de mezclas y diagnosis estructural de moléculas complejas están firmemente fundamentadas y su importancia actual, tanto en la investigación como en la industria, es de sobra conocida.

La intensidad de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo es una magnitud de importancia comparable a la de su frecuencia. Su conocimiento no solo es necesario para las aplicaciones al análisis cuantitativo, de gran interés técnico actual, sino que, además, puede proporcionar una interesante información estructural acerca de las agrupaciones atómicas presentes en la molécula y sobre las características polares de enlaces individuales, cuestión, esta última, que no puede conocerse a partir de

la medida de las frecuencias. No obstante, debido principalmente a la dificultad del método experimental de medida son muy escasos los trabajos publicados en este campo, que sólo en la actualidad ha empezado a tener la consideración que merece.

Además de la intensidad, la forma de las bandas, determinada en principio mediante dos parámetros (coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción y anchura media), puede ser de gran utilidad en la diagnosis estructural y es muy posible que su empleo sobrepase, en el futuro, al de las intensidades, debido, principalmente a la mayor facilidad de su determinación experimental.

En la actualidad, como es sabido, se dispone de un conjunto bastante completo de Tablas de correlación de frecuencias características de grupos funcionales, así como de un buen conocimiento de su relación con determinados factores estructurales. Ello permite una valiosa y extensa aplicación de los espectros infrarrojos al estudio de la estructura molecular de sustancias desconocidas, que constituye una de las más poderosas herramientas de trabajo en los laboratorios químicos de todo el mundo. Esta importante aplicación de los espectros infrarrojos tiene ciertas limitaciones, debido a la superposición entre los intervalos de frecuencia de las bandas correspondientes a distintos grupos funcionales, por lo que, a veces es muy difícil o

imposible el poder distinguir entre diversas estructuras posibles. Este problema puede resolverse, en la mayoría de los casos, si se tiene en cuenta, no solo la frecuencia, sino también la intensidad y forma de las bandas características. El principal inconveniente de esta solución; como ya hemos dicho, radica en la dificultad de medida de la intensidad y forma de las bandas, por lo que sólo se dispone, hasta ahora, de escasos datos, en gran parte inseguros.

En el caso de las frecuencias, existen, en la actualidad, métodos precisos y normalizados para la calibración de los espectrómetros, por lo que es posible, con bastante seguridad, el uso de datos obtenidos en cualquier laboratorio. Por el contrario, en el caso de la intensidad y forma de las bandas, no existe todavía un método de medida normalizado, que haga posible, con cierta garantía, la transferencia de datos entre distintos laboratorios. Esto retrasa enormemente el avance en este nuevo campo de aplicación de la Espectroscopía Infrarroja, pues, para la utilización de la forma e intensidad de las bandas, es necesario, en primer lugar, realizar un inmenso plan de trabajo previo, para establecer las correspondientes tablas de correlación con determinados factores estructurales, lo que solo podrá llevarse a cabo con la colaboración entre todos los laboratorios de Espectroscopía Infrarroja.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, en nuestra Sección de Espectroscopía Molecular, se ha ini-

ciado un amplio programa de trabajo, para estudiar la intensidad y forma de la banda de tensión del enlace $C = O$ en una extensa serie de compuestos carbonílicos (1). El carácter localizado de la variación de tensión del enlace $C = O$, junto con su elevada intensidad y poco solapamiento con otras bandas, hace que sea una de las más adecuadas para iniciar el estudio acerca de la relación entre la intensidad y forma de las bandas infrarrojas con diversos factores estructurales. Ahora bien, para que este trabajo pueda ser de utilidad general, es necesario, en primer lugar, establecer las condiciones adecuadas de la técnica experimental de medida, para lo que se requiere un conocimiento previo acerca de la influencia de los factores instrumentales, principalmente de la anchura espectral de rendija, sobre la intensidad y forma de las bandas infrarrojas. Por lo que llevamos dicho, se comprende fácilmente la gran importancia de estas cuestiones, cuyo estudio experimental, iniciado por Russell y Thompson (2) ha sido aconsejado recientemente por el Comité de Espectroscopía Molecular de la I.U.P.A.C. Por todo ello, nos ha parecido muy interesante, como complemento previo al programa de trabajo sobre la intensidad y forma de la banda de tensión del enlace $C = O$ en diversos compuestos carbonílicos, realizar un estudio detallado, que es el contenido de la presente Memoria, acerca de la influencia de la anchura de rendija sobre dicha banda en unos cuantos compuestos típicos, contribuyendo así a fijar las bases para establecer la técnica de medida más adecuada.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A - FORMA DE LAS BANDAS INFRARROJAS

Como es bien sabido, la absorción o emisión de radiación electromagnética por un sistema atómico o molecular no ocurre a una frecuencia única sino que siempre se extiende a un intervalo de frecuencias. Las líneas o bandas de absorción en el espectro infrarrojo tienen, por lo tanto, una anchura finita y una forma parecida a la representada en la figura 1.

La ley fundamental que gobierna la absorción de radiación monocromática de frecuencia ν , para cualquier punto de una banda de una sustancia absorbente, disuelta en un disolvente transparente, es la conocida ley de Lambert-Beer:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\alpha_\nu b \cdot c) \quad [1]$$

siendo

$$\alpha_\nu = \frac{1}{bc} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad [2]$$

el llamado coeficiente de absorción. $I(\nu)$ es la intensidad de la radiación monocromática, de frecuencia ν , transmitida por una célula de longitud b (en cm), que contiene una disolución de concentración c (en moles/litro) e $I_0(\nu)$ es la intensidad de la radiación incidente, de la misma frecuencia.

En general, en lugar de utilizar logaritmos neperianos, es más frecuente el uso de logaritmos decimales, por lo

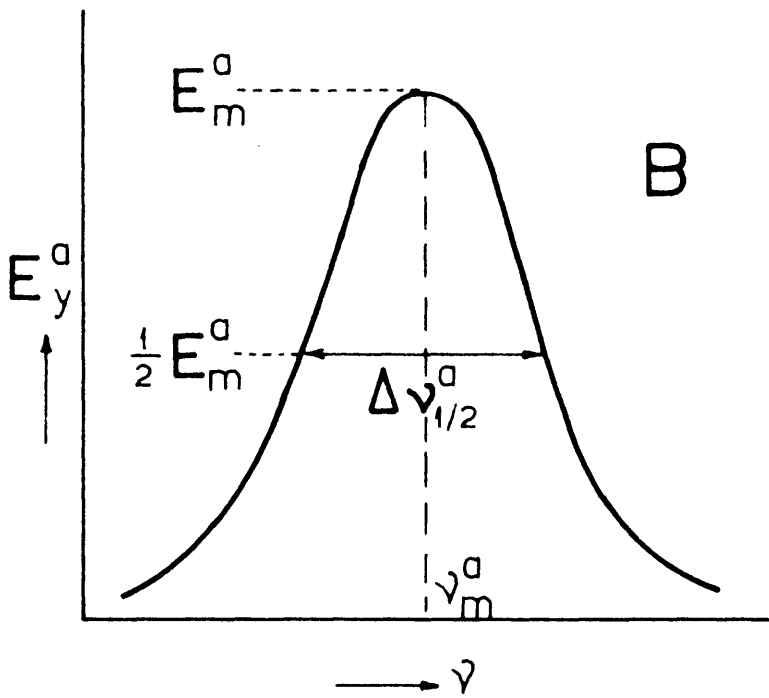
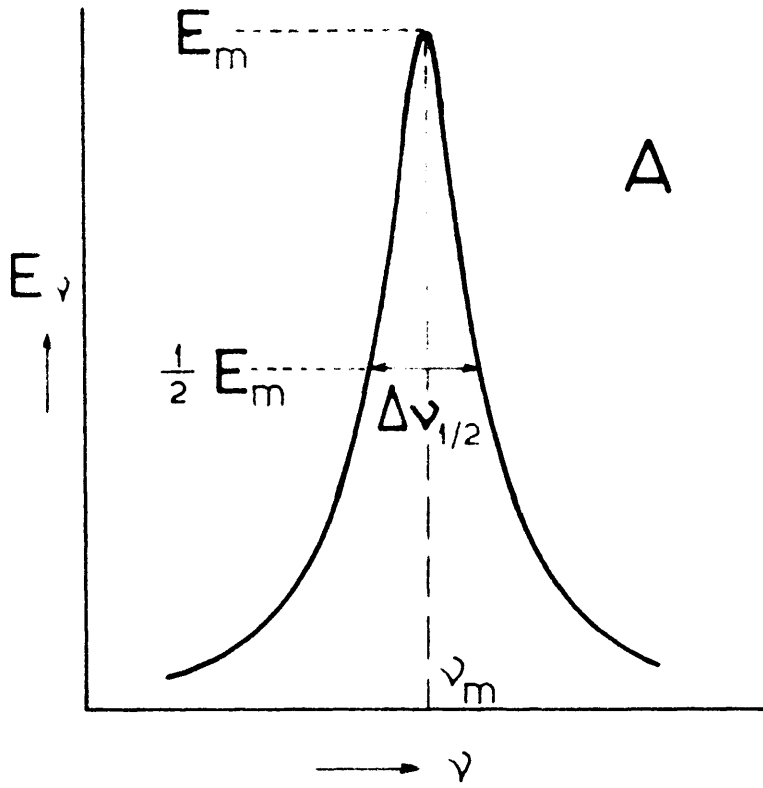


Fig. 1

que la ley de Lambert-Beer suele ponerse en la forma:

$$I(\nu) = I_0(\nu) 10^{-E_\nu b c} \quad [1]$$

siendo

$$E_\nu = \frac{1}{b \cdot c} \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad [2]$$

el llamado coeficiente de extinción molar.

Una banda de absorción en el espectro infrarrojo puede quedar definida de una manera precisa mediante la representación de E_ν frente a la frecuencia (figura 1); el coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción, E_m es una magnitud muy útil para caracterizar la intensidad de absorción de la banda. Es también muy conveniente tener una indicación de la amplitud de las bandas de absorción, lo que suele hacerse midiendo la anchura para un determinado valor del coeficiente de extinción, normalmente para la mitad de E_m ; este valor (en cm^{-1}) es lo que se llama anchura media de la banda, $\Delta\nu_{1/2}$.

Otra magnitud de gran interés teórico y práctico es la llamada intensidad integrada de la banda, A , que es el área cubierta por la curva de absorción (en la representación de E_ν frente a ν). La intensidad integrada de las bandas, llamada también intensidad absoluta, ha sido muy estudiada en moléculas sencillas en fase gaseosa, para obtener conclusiones acerca de las propiedades polares de los correspondientes enlaces (3). En el caso de disoluciones, la in-

tensidad integrada suele definirse mediante la ecuación:

$$A = \frac{1}{b \cdot c} \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu = 2,303 \int E_\nu d\nu \quad [3]$$

expresandose en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ln). En lugar de la verdadera frecuencia, en seg^{-1} , se utiliza el número de ondas, en cm^{-1} . Algunos autores expresan la intensidad en otras unidades, debido, principalmente, al empleo de la concentración en moléculas/ cm^3 y de la frecuencia en seg^{-1} . La Comisión de Estructura Molecular y Espectroscopía de la I.U.P.A.C. (4), ha recomendado provisionalmente, para el caso de disoluciones, la siguiente definición:

$$A = \frac{1}{b \cdot c} \int \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu = \int E_\nu d\nu \quad [3']$$

expresandose A en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1}$ (log), llamada unidad práctica, que difiere de la correspondiente a la ec. [3] en la omisión del factor 2,303. No obstante, aún sigue usándose, en general, la intensidad definida por [3] con logaritmos neperianos.

La determinación experimental de los parámetros característicos de las bandas de absorción, que acabamos de definir, requiere la medida de la absorbancia o densidad óptica, $D \equiv \log [I_0(\nu)/I(\nu)]$, en el espectro de una disolución de concentración conocida, registrado con una célula de espesor también conocido. Aparte de los errores que pueden

cometerse en la determinación del espesor de las células y de la concentración, la medida de la absorbancia está afectada por diversos errores, dependientes del espectrómetro utilizado para registrar el espectro. Las principales causas de estos errores instrumentales son la no-linearidad del sistema amplificador-registrador, la presencia de luz falsa (radiación dispersa de frecuencia distinta a la medida y que incide sobre el detector) y sobre todo el poder de resolución finito de los espectrómetros, que hace que la radiación registrada no sea monocromática, como se ha supuesto en las páginas anteriores. En la práctica, como después veremos, es imposible medir la absorbancia para radiación monocromática de frecuencia ν , ya que los espectrómetros no registran $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$, o su relación, para una frecuencia única, sino integrales de estas intensidades, dentro de un pequeño intervalo de frecuencias, llamadas intensidades aparentes $T_0(\nu)$ y $T(\nu)$.

Por lo tanto, experimentalmente no pueden determinarse en forma directa los valores verdaderos de los parámetros característicos de las bandas, definidos por las ecuaciones [2] y [3], sino unos valores aparentes, que pueden definirse mediante las expresiones:

$$E_{\nu}^a = \frac{1}{b \cdot c} \log \frac{T_0(\nu)}{T(\nu)} \quad [2a]$$

$$B = \frac{1}{b \cdot c} \ln \int \frac{T_0(\nu)}{T(\nu)} d\nu = 2,303 \int E_{\nu}^a d\nu \quad [3a]$$

siendo E_{ν}^a el llamado coeficiente de extinción molar aparen-

te y B la intensidad integrada aparente. Así mismo, el coeficiente de extinción molar aparente en el máximo de absorción se designa por E_m^a y la anchura de la banda, para $E_{\nu}^a = \frac{1}{2} E_m^a$ es la anchura media aparente, $\Delta \nu^a_{1/2}$.

Los valores de estas magnitudes aparentes dependen de las condiciones experimentales y principalmente de las características del tipo de espectrómetro, utilizado para su determinación. Por ello es muy importante conocer las condiciones necesarias para que se puedan emplear con cierta garantía o mejor estudiar la manera de obtener las magnitudes verdaderas a partir de las aparentes. Para esto último es necesario, en primer lugar, tener un cierto conocimiento sobre la verdadera forma o forma natural de las bandas infrarrojas y estudiar cómo se modifica dicha forma por los diversos factores instrumentales.

a) Forma verdadera de las bandas.

Las bandas de absorción en el espectro infrarrojo de moléculas sencillas, estudiadas en fase gaseosa, muestran una forma muy compleja, debida a la presencia de numerosas líneas de rotación. Esta estructura fina de rotación de las bandas de vibración, sólo puede resolverse para moléculas ligeras y a presiones pequeñas. Cuando la masa molecular aumenta y con ella los momentos de inercia, las líneas de rotación están tan próximas que no pueden resolverse y sólo se observa un contorno de rotación. Lo mismo ocurre cuando se registran espectros de moléculas ligeras a presiones eleva-

das, que ensanchan las líneas de rotación hasta hacerlas desaparecer, quedando sólo un contorno de rotación. Estos contornos de rotación, característicos de las moléculas y de la especie de simetría de las correspondientes vibraciones son de gran utilidad para la asignación de frecuencias a las diversas vibraciones normales en moléculas sencillas.

En los espectros infrarrojos de sustancias líquidas o en disolución podría pensarse que las bandas tuviesen también un contorno de rotación característico. Este no es el caso; una comparación de los espectros infrarrojos de una misma sustancia, registrados en fase gaseosa y en fase líquida, muestra que la forma de las bandas es completamente diferente, siendo, por el contrario, muy parecidas entre sí las formas de las bandas de distintas sustancias líquidas o de disoluciones. De esto se deduce que en las bandas infrarrojas de compuestos líquidos o en disolución está completamente ausente la estructura de rotación, siendo su forma debida únicamente a un ensanchamiento de las líneas originadas en transiciones de vibración. Los tres factores principales que contribuyen a este ensanchamiento son: 1) amortiguación de la vibración o anchura natural de las líneas, 2) efecto Doppler y 3) ensanchamiento por choques. En fase líquida, bien de compuestos puros o en disolución, el último efecto es mucho mayor que los otros dos, que pueden, por lo tanto, desprejarse, como ahora veremos.

Según la Mecánica Clásica un dipolo que vibra emite energía, con lo que se disminuye la amplitud de la vi-

bración, resultando así una vibración amortiguada. La radiación que se emite de esta forma no puede ser monocromática, sino compuesta de una serie continua de frecuencias en un pequeño intervalo alrededor de la frecuencia central. El comportamiento de un oscilador, que absorbe energía de un haz de radiación, es formalmente análogo al proceso de emisión y ha sido ampliamente discutido por Margenau y Watson (4).

En el tratamiento mecano-cuántico, el ensanchamiento de las líneas por amortiguación de la radiación se reemplaza por la llamada anchura natural, que es una consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg. Según dicho principio, los niveles de energía, E_i , entre los que tiene lugar una transición, tienen una anchura finita ΔE_i , que depende del tiempo de vida media Δt_i que una molécula puede permanecer en ellos, debiéndose cumplir:

$$\Delta E_i \cdot \Delta t_i \geq h/2\pi$$

siendo h la constante de Planck. Si los dos niveles, entre los que tiene lugar la transición por absorción de energía, tienen una anchura finita, es evidente que la absorción no se puede producir a una frecuencia única sino para un pequeño intervalo de frecuencias. Haciendo el tratamiento detallado [4], resulta que, para una banda infrarroja situada a unos 1000 cm^{-1} , la anchura natural es menor de 10^{-6} cm^{-1} . Esta anchura es completamente despreciable, comparada con la anchura media verdadera de las bandas

infrarrojas que suele ser mayor de 10 cm^{-1} .

El segundo factor que afecta a la anchura de las bandas es el efecto Doppler, a causa del movimiento térmico de las moléculas. Si todas las moléculas estuvieran quietas, la absorción de radiación por una de ellas sería monocromática (prescindiendo de la anchura natural). Debido al efecto Doppler, las moléculas que se acercan o se alejan de la observada, con una velocidad , absorben energía de frecuencia variable, dada por $\nu = \nu_0(1 \pm v/c)$, siendo ν_0 la frecuencia absorbida por la molécula observada (supuesta fija) y c la velocidad de la luz. Teniendo en cuenta la distribución de velocidades de Maxwell para las moléculas, se puede calcular el ensanchamiento de las líneas debido a esta causa [4]. Resulta así, para una banda infrarroja situada a 1000 cm^{-1} una anchura media de unos 10^{-3} cm^{-1} . Se ve así, que el ensanchamiento de las bandas, producido por efecto Doppler, es todavía demasiado pequeño para tomarlo en consideración.

El ensanchamiento por choques es el factor que más influye en la anchura y forma de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo. Dicho ensanchamiento se debe a la perturbación de los niveles de energía de las moléculas absorbentes, causados por los choques con otras moléculas. Este efecto fué estudiado por Lorentz (5) y posteriormente por Van Vleck y Weisskopf (6), para transiciones electrónicas en átomos, si bien sus conclusiones pueden aplicarse

también a las líneas de rotación de los espectros de vibración de gases sencillos (4,7). Este tratamiento se ha supuesto así mismo válido para el estudio de la forma de las bandas infrarrojas de líquidos o disoluciones, sin que exista para ello una justificación bien fundamentada.

Los tratamientos teóricos de los factores que constituyen el ensanchamiento de las bandas conducen, para el caso de amortiguación de la radiación y ensanchamiento por choques, a perfiles de las bandas del mismo tipo, cuya expresión matemática es una función de Cauchy, conocida más generalmente en espectroscopía como curva o forma de Lorentz:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} = \frac{a}{(\nu - \nu_m)^2 + b^2} \quad [4]$$

siendo $a/b^2 = \ln(I_0/I)_{\text{máx.}}$ y $2b = \Delta \nu_{1/2}^t$

Para el ensanchamiento por el efecto Doppler resulta una forma de Gauss:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} = a' \exp. \left[- \frac{(\nu - \nu_m)^2}{b'^2} \right] \quad [5]$$

siendo $a' = \ln(I_0/I)_{\text{máx.}}$ y $2b' \sqrt{\ln 2} = \Delta \nu_{1/2}^t$

En estos tratamientos se ha supuesto que las moléculas absorbentes son todas idénticas, lo que no se cumple en la realidad, especialmente en las disoluciones. Si las

frecuencias de vibración de los distintos tipos de moléculas difieren bastante pueden resolverse las bandas de cada uno, pero si las diferencias de frecuencias son pequeñas, se obtiene una sola banda ancha asimétrica, cuyo contorno tiende, para numerosas clases de moléculas, a la forma de Gauss. Esto ocurre, por ejemplo, en moléculas con varias especies isotópicas en proporciones apreciables (compuestos con cloro, bromo, etc.), y también en moléculas complejas con varias conformaciones posibles. Las interacciones soluto-disolvente, de un amplio rango de variación, hacen que la forma de la banda tienda al tipo de la curva de Gauss.

De estas breves consideraciones resulta claro que para las bandas de absorción en el espectro infrarrojo de compuestos líquidos o en disolución pueden intervenir factores que dan lugar a la forma de Lorentz o de Gauss por lo que el perfil resultante puede ser intermedio entre estos dos casos ideales o extremos. El análisis de los perfiles de las bandas infrarrojas puede, por lo tanto, proporcionar cierta información acerca de la estructura y de las interacciones presentes en fase líquida, pero para ello es necesario eliminar los factores instrumentales que modifican la forma verdadera de las bandas.

b) Factores instrumentales que modifican la forma de las bandas.

La forma de las bandas de un espectro infrarrojo, tal como las registran automáticamente los espectrógrafos modernos, difieren, en general, bastante de la forma o per

fil verdadero de las bandas. Como ya hemos indicado, los espectrógrafos no registran la intensidad verdadera $I(\nu)$ de la radiación monocromática para una frecuencia única ν , sino la integral de esta intensidad, dentro de un pequeño intervalo de frecuencias, dada por la expresión:

$$T(\nu_1) = \int I(\nu) K(\nu, \nu_1) d\nu \quad [6]$$

siendo $T(\nu_1)$ la llamada intensidad aparente de la radiación, que es la que registra el espectrógrafo cuando su lectura es ν_1 (que representa aproximadamente la frecuencia central de la radiación emergente por la rendija de salida) y $K(\nu, \nu_1)$ es una función, característica del espectrógrafo, llamada a veces función de rendija o de forma más general función instrumental, que representa la fracción de la intensidad de radiación de frecuencia ν , que registra el espectrógrafo cuando su lectura es ν_1 . La integral de la ecuación [6] se extiende a todos los valores de la frecuencia ν , para los que la función $K(\nu, \nu_1)$ es distinta de cero, que son con muy buena aproximación, los comprendidos entre $\nu_1 \pm s$, siendo s la llamada anchura espectral de rendija, característica del espectrógrafo y que depende, principalmente, de la anchura mecánica de rendija utilizada para registrar el espectro.

La integral [6] da la intensidad aparente de la radiación registrada por el espectrógrafo para una lectura fija ν_1 , aplicándola a todos los valores de ν cubiertos por

una banda es evidente que nos dará el perfil o forma de dicha banda, $f(\nu_1)$, que vendrá dado por la función:

$$f(\nu_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) K(\nu, \nu_1) d\nu \quad [7]$$

siendo $g(\nu)$ la función que representa el perfil o forma verdadera de la banda de absorción. Las funciones del tipo [7] se conocen con el nombre de covoluciones y aparecen también en otras ramas de la Física Teórica.

La función instrumental, además de la frecuencia ν y de la lectura del espectrógrafo ν_1 , depende de las demás variables instrumentales por lo que es muy difícil su determinación experimental, si bien se han desarrollado varios tratamientos matemáticos (8), siendo uno de los más completos el realizado por Rantian (9). Los diversos factores distorsivos implicados en una medida, que deben estar incluidos en la función instrumental, son de dos tipos principales: ópticos y electro-mecánicos, de los que a continuación damos unas breves indicaciones. Un tratamiento más completo puede verse en el reciente trabajo de Jones y Seshadri (10).

Distorsión óptica.- Cuando el tambor de frecuencias de un espectrógrafo se coloca a una lectura ν' en el detector no incide solamente radiación de esta frecuencia ν' , sino de otras distintas dentro de un pequeño intervalo, cuyas intensidades forman una figura o perfil característico, aunque, naturalmente, toda la radiación la registra el espectró

grafo como si fuera de frecuencia ν' . La distribución de intensidades de la radiación que emerge por la rendija de salida del espectrógrafo depende de varios factores, siendo los más importantes: la difracción en las rendijas, la anchura finita de las rendijas de entrada y salida, las aberraciones de los espejos y lentes y la desalineación de las partes ópticas y rendijas. Se han realizado diversos tratamientos detallados de cada uno de estos factores, pero el caso real y complejo de la actuación simultánea de to dos estos efectos es muy difícil de conocer.

En los textos ordinarios de Espectroscopía (11) puede verse el estudio de la difracción, cuando la anchura de rendija es muy pequeña en comparación con la longitud de on da. El efecto de utilizar rendijas reales de anchura finita, comparable a la longitud de onda ha sido investigado por van Cittert (12). Debido a la pequeña intensidad de las fuen tes de infrarrojo y a la poca eficacia de los detectores de infrarrojo, es prácticamente imposible operar con un espec trógrafo en condiciones tales que la función de rendijas es té determinada solamente por los efectos de la difracción. Cuando las rendijas se abren para permitir el paso de una energía apreciable, la importancia relativa de la difracción disminuye. Primero la difracción y después los efectos de aberración o desalineación dejan de ser significativos y pa ra las anchuras de rendija, normalmente utilizadas en infra rojo, la función de rendija está determinada principalmente por la propiedades geométricas de la imagen de la rendija.

Si se prescinde de los efectos de la difracción, aberración y desalineación de las partes ópticas, puede demostrarse (10, 13), que si la rendija de entrada se ilumina con radiación continua uniformemente dispersada, la función de rendija, que describe la distribución respecto a la frecuencia de la energía de la radiación transmitida por el espectrógrafo para una lectura fija, tiene aproximadamente una forma triangular o trapezoidal, según que las dos rendijas (de entrada y salida) sean iguales o diferentes.

Los efectos debidos al desajuste de la curvatura de las rendijas, aberración esférica de los espejos y superficies no - ideales de los prismas, han sido discutidos por Brodersen (14). El efecto total de todos estos desajustes ópticos puede suponerse equivalente a un pequeño incremento aparente de la anchura mecánica de rendija. La mayoría de estos efectos, son en primera aproximación, independientes de la frecuencia, por lo que disminuyen el máximo poder de resolución en una cantidad constante (cuando se mide en función de la longitud de onda), por lo que se hacen relativamente más importantes a pequeñas longitudes de onda (infrarrojo próximo, visible y ultravioleta).

El desajuste de las rendijas es, naturalmente, el error más importante que afecta a la función de rendija. Para rendijas iguales, este efecto tiende a redondear la base y el vértice de la función de rendija triangular, que de es-

ta manera tiende a adquirir una forma del tipo de Gauss.

En la realidad, ninguno de estos tres tipos de efectos: difracción, anchura finita de rendija y desajustes ópticos, es lo suficientemente grande para poder despreciar los otros dos, por lo que hay que tener en cuenta una combinación apropiada de los tres. Esto es muy difícil cuando se quiere calcular teóricamente la función de rendija, por lo que se ha pensado determinar ésta experimentalmente. En principio esto sería posible registrando la radiación debida a una única línea espectral suficientemente fina en comparación con la línea media de la función de rendija. El contorno o perfil observado para tal fuente quasi-monocromática sería éproximadamente la función de rendija. En la espectroscopía ultravioleta y Raman, ésta técnica puede utilizarse, ya que existen líneas de emisión atómica suficientemente finas a lo largo de la región visible y ultravioleta del espectro. En el infrarrojo, ha sido muy poco estudiada (15) la posibilidad de utilizar líneas de emisión atómicas o líneas de rotación, de gases para este propósito o bien la radiación quasi-monocromática de un maser infrarrojo para este propósito. Estos estudios serían muy interesantes para poder resolver el problema fundamental de normalización de la medida de intensidades y forma de bandas.

En vista de las dificultades teóricas o experimentales para determinar la función de rendija, se han desarrollado diversos métodos para calcular la anchura media de dicha función, corrientemente utilizada con el nombre de anchura

espectral de rendija o rendija espectral y que se acepta como una medida del poder de resolución de un espectrógrafo. Si dos espectrógrafos pueden ajustarse de forma que sean iguales sus rendijas espectrales, es razonable suponer que el efecto de algunas diferencias en la forma de la función de rendija no afectará mucho al perfil observado de las bandas, con lo que podrán transferirse los datos obtenidos con ambos espectrógrafos.

La rendija espectral s , (medida normalmente en cm^{-1}) puede considerarse como una combinación de tres componentes principales, debidos a la anchura finita de rendijas (S_s), a la difracción (S_D) y a la aberración o desajustes ópticos (S_A):

$$s = f(S_s, S_D, S_A) \quad [8]$$

En general, se supone que una simple adición aritmética de estos tres términos, que contribuyen a la rendija espectral, conduce a valores de s demasiado grandes, por lo que se han propuesto varias ecuaciones empíricas para calcular s , que se llama entonces rendija espectral nominal (10). Así mismo, se han propuesto algunos métodos experimentales para determinar s (16). Como los resultados obtenidos para s dependen ligeramente del procedimiento utilizado para su cálculo o determinación, éste debe indicarse siempre que se den valores de la rendija espectral.

Otra causa de error, en la medida de intensidades y

forma de las bandas, especialmente en los espectrógrafos antiguos, es la llamada luz falsa (radiación de frecuencias bastante diferentes de la de lectura del espectrógrafo y que por diversas causas incide sobre el detector). La luz falsa aumenta rápidamente con la longitud de onda (ya que la energía relativa emitida por la fuente disminuye mucho al aumentar λ), si bien los espectrógrafos modernos van provistos de dispositivos que hacen que este error sea menor del 1% en condiciones normales de operación. Esta causa de error puede detectarse y corregirse midiendo la transmisión aparente de bandas adecuadas, que a la frecuencia considerada deben tener absorción total (10).

Distorsión electromecánica.- La energía de la radiación electromagnética, que incide sobre el detector de un espectrógrafo, se suele transformar en una corriente eléctrica, que convenientemente amplificada se pasa a un registro gráfico. En estas operaciones se producen inevitablemente distorsiones de tipo electrónico y mecánico, que hacen que la señal registrada no tenga exactamente la misma forma que la incidente sobre el detector.

En primer lugar, la señal que produce un termopar, u otro detector termo-eléctrico, no es completamente estacionaria, sino que lleva siempre superimpuesto un cierto nivel de ruido de naturaleza errática, cuyo último límite radica en el movimiento térmico de los electrones. La magnitud del nivel de ruido depende del paso de banda de los fil-

tros electrónicos del amplificador. Estos filtros eliminan efectivamente las señales de ruido que caen fuera del intervalo de frecuencias del paso de banda, pero al mismo tiempo distorsionan la señal producida por el termopar, puesto que ésta contiene componentes alternas de varias frecuencias y los circuitos de filtro alternan unas más que otras. La función que describe esta distorsión es la contribución del sistema de filtro a la función instrumental del espectrógrafo. Un tratamiento de este problema puede verse en los textos especializados de electrónica (17), así como en el trabajo de Brodersen (18), que ha estudiado cuantitativamente el efecto de la constante de tiempo o tiempo de respuesta del amplificador (tiempo que tarda en restablecer el estado estacionario cuando se varía el voltaje de entrada), sobre el perfil de una línea de emisión con forma de Gauss. La conclusión más importante de este trabajo es que la distorsión electrónica, debida principalmente al tiempo de respuesta finito del amplificador, es asimétrica, al contrario de la distorsión óptica, que normalmente es simétrica. Manteniendo fijo el tiempo de respuesta, un aumento de la velocidad de registro hace disminuir la altura relativa del pico del voltaje de salida, al mismo tiempo que se ensancha la banda y se desplaza el máximo en la dirección de registro. Cuando la verdadera banda de absorción es simétrica, este tipo de distorsión es fácil de reconocer, pero si la banda es de por sí asimétrica la distorsión electrónica es difícil de detectar. No obstante, hay métodos para corregir esta

distorsión (10) registrando el espectro en ambas direcciones y manteniendo fijas las restantes variables experimentales.

La inercia de las partes móviles de un espectrógrafo, así como algunas imperfecciones del sistema mecánico, pueden también introducir cierta distorsión en la forma de las bandas, si bien ésta suele ser despreciable en un aparato bien ajustado. Esta distorsión suele ser menor en los espectrógrafos de rayo simple que en los de doble rayo, debido a la mayor complejidad mecánica de estos últimos. La distorsión mecánica, debida principalmente a la inercia del carro portador de la pluma, sistema potenciométrico compensador y servo-sistema de atenuación, suele tratarse conjuntamente, dada su gran analogía, con la distorsión electrónica, si bien ha sido discutida aisladamente por Gribov (19). Análogamente a la distorsión electrónica, la distorsión mecánica produce un desplazamiento del pico de la banda en la dirección de registro y una distorsión asimétrica del perfil de la banda. La magnitud de esta distorsión depende principalmente de la relación entre la velocidad de registro y la anchura media de la banda, siendo independiente del tiempo de respuesta del amplificador, por lo que puede detectarse registrando el espectro con diferentes velocidades de registro, manteniendo constante el producto de dicha velocidad por el tiempo de respuesta.

El perfil de las bandas puede ser también distorsio-

nado por la falta de linealidad del sistema de registro. En los espectrógrafos de rayo simple esto se debe a la no linealidad del potenciómetro de registro, que suele ser despreciable a no ser que el registro esté desajustado, y puede comprobarse mediante calibración con señales externas adecuadas, producidas por un generador independiente, que suelen llevar incorporados los modernos espectrógrafos. En los espectrofotómetros de doble rayo del tipo de compensación, este error, debido a la no-linearidad del sistema mecánico de atenuación, es más difícil de detectar, ya que no puede hacerse mediante medidas internas, sino que sería necesario realizar una calibración absoluta de intensidades frente a un patrón externo.

B.- DETERMINACION DE LA INTENSIDAD Y FORMA DE LAS BANDAS

El objetivo final de la espectrofotometría de infrarrojo es obtener la verdadera forma e intensidad de las bandas de una sustancia, mediante las correcciones necesarias de las bandas observadas en el espectro, teniendo en cuenta las distorsiones introducidas por el espectrógrafo. Como acabamos de ver en el capítulo anterior, nuestro conocimiento sobre estas distorsiones es todavía bastante imperfecto y solo de tipo semi-cuantitativo. Hasta que no se obtengan expresiones matemáticas más exactas para las varias componentes de la función instrumental, la deducción de la forma verdadera de las bandas a partir de la experimental no podrá llevarse a cabo de forma analítica rigurosa. No obstante, existen diversos procedimientos, unos de tipo principalmente teórico y otros de mayor carácter experimental, con los que se intenta obtener un cierto conocimiento de la intensidad y forma verdadera de las bandas infrarrojas.

a) Métodos teóricos

El problema fundamental para obtener teóricamente la forma de una banda es resolver la ecuación integral

$$f(\nu_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) K(\nu, \nu_1) d\nu \quad [7]$$

para $g(\nu)$. Para ello es necesario, naturalmente, conocer las expresiones analíticas para el perfil observado $f(\nu_1)$ y función instrumental $K(\nu, \nu_1)$, con lo que puede resolverse la ecuación [7] utilizando las funciones transformadas de Fourier (9). La dificultad de este procedimiento teórico ideal estriba, como hemos visto, en determinar las funciones $f(\nu_1)$ y sobre todo $K(\nu, \nu_1)$. Si ambas fuesen del tipo sencillo de Lorentz o de Gauss, con anchuras medias conocidas, la forma verdadera resulta, respectivamente, una función de Lorentz o de Gauss con anchuras medias dadas por:

$$\text{forma de Lorentz } \Delta \nu_{1/2}^g = \Delta \nu_{1/2}^f - \Delta \nu_{1/2}^k \quad [8]$$

$$\text{forma de Gauss } \Delta \nu_{1/2}^g = \sqrt{(\Delta \nu_{1/2}^f)^2 - (\Delta \nu_{1/2}^k)^2}$$

Desgraciadamente, esta situación tan sencilla no se presenta casi nunca en la práctica. No obstante, en ausencia de factores que conduzcan a una asimetría, la verdadera forma de las bandas suele ajustarse a un perfil de características intermedias entre las de Lorentz y las de Gauss. Por otro lado, la función de rendija y la distorsión electrónica conducen a una función instrumental del tipo de Gauss, por lo que, en una aproximación razonable, pueden tratarse las funciones $f(\nu_1)$, $g(\nu)$ y $k(\nu, \nu_1)$ como mezclas de funciones de Lorentz y de Gauss, con la componente de Lorentz predominando probablemente en $g(\nu)$ y la de Gauss en $k(\nu, \nu_1)$. Estas circunstancias han sido reconocidas, desde hace mucho tiempo, en relación a las líneas de emisión

atómicas, estudiadas mediante funciones de Voigt (20), que resultan de la covolución de una curva mezcla de Lorentz y Gauss. Para una intensidad integrada fija, la función de Voigt queda completamente definida por dicha intensidad, A, y otros dos parámetros, cuya razón indica la relación entre las características de Lorentz y de Gauss en el perfil de la banda. Existen tablas para calcular la forma de las bandas en función de estos dos parámetros y de la anchura media (21).

b) Métodos mixtos

El principal inconveniente de los métodos teóricos, que acabamos de indicar, es el desconocimiento de la función instrumental $k(\nu, \nu_1)$ para la cual hay que suponer funciones simplificadas, que se ajustan más o menos a la realidad. Por ello, para establecer ciertas relaciones entre $f(\nu_1)$ y $g(\nu)$, se han desarrollado métodos teórico-experimentales aproximados, basados en integraciones numéricas, que sirven para determinar los verdaderos parámetros de las bandas: intensidad integrada, coeficiente de extinción en el máximo y anchuras medias, a partir de datos experimentales.

Teniendo en cuenta la ecuación [6], se obtiene directamente para la transmisión aparente $(T/T_0)_{\nu_1}$ registrada por un espectrógrafo cuando su lectura es ν_1 :

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_1} = \frac{\int I(\nu) K(\nu, \nu_1) d\nu}{\int I_0(\nu) K(\nu, \nu_1) d\nu} \quad [9]$$

Si se supone, como es razonable, que la intensidad de la radiación incidente, $I_0(\nu)$, es constante en el intervalo $\nu_1 \pm s$, este término puede pasarse al numerador. Por otra parte, como la función instrumental es cero fuera de un intervalo del orden de $\nu_1 \pm s$, no hay inconveniente en extender los límites de las integrales hasta $\pm \infty$ con lo que la expresión [9] queda de la forma:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (I/I_0)_{\nu} k(\nu, \nu_1) d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu, \nu_1) d\nu} \quad [10]$$

Ramsay (22) ha calculado esta ecuación, mediante integración numérica, suponiendo una forma triangular para la función instrumental y una función de Lorentz para la forma verdadera de la banda. De esta manera ha obtenido dos tablas que dan las relaciones $1_n(I_0/I)_m / \ln(T_0/T)$ y $\Delta \nu_{1/2}^a / \Delta \nu_{1/2}^t$ en función de $\ln(T_0/T)_m$ y de $s/\Delta \nu_{1/2}^t$.

Para la intensidad integrada, obtiene la expresión

$$A = \frac{1.57}{b \cdot c} \Delta \nu_{1/2}^t \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_m \quad [11]$$

en la que puede calcularse, A, mediante las dos tablas anteriores, a partir de una sola medida. La intensidad puede expresarse también en la forma:

$$A = \frac{K}{b \cdot c} \Delta \nu_{1/2}^a \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_m \quad [12]$$

en la que

$$K = 1,57 \frac{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^t}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a} \frac{\ln(I_0/I)_m}{\ln(T_0/T)_m} \quad [13]$$

Ramsay ha tabulado los valores de K, en función de $s/\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$ y de $\ln(T_0/T)_m$ con lo que puede determinarse A, mediante la ecuación [12], a partir de una sola medida.

Se han hecho diversas comparaciones (2,23) entre las intensidades integradas determinadas experimentalmente por extrapolación, (como veremos en la sección siguiente), y las calculadas por el método de Ramsay, resultando siempre estas últimas demasiado elevadas. Parte de esta discrepancia puede atribuirse a la incertidumbre de la medida de las alas de las bandas, así como a la desviación de la función de rendija de la forma triangular, supuesta por Ramsay, pero probablemente la causa principal de error se deba a suponer una forma de Lorentz para el verdadero contorno de la banda. Si en lugar de esto, se supone una forma de Gauss, se obtiene para la intensidad integrada

$$A = \frac{1,064}{b \cdot c} \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^t \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_m \quad [14]$$

en donde el factor 1,064 ha reemplazado a 1,57 de la ec. [11], de Ramsay. Como las bandas reales son intermedias entre estos dos casos extremos se obtendrán valores comprendidos entre 1,064 y 1,57, a partir de las cuales puede estimarse la rela-

ción de las componentes de Lorentz y de Gauss al verdadero perfil de la banda (21). Kostkowski y Bass (24) han realizado una integración numérica análoga a la de Ramsay, pero suponiendo para la forma verdadera de la banda un perfil de Lorentz y también un perfil de Gauss y empleando una función de rendija del tipo de Gauss. Estos autores hacen, además, unas cuantas integraciones suponiendo para la función de rendija una función de Cauchy. (La función de Cauchy es la expresión matemática general para las funciones del tipo $y = a/(x^2 + b^2)$, siendo la función de Lorentz una función de este tipo). Los resultados de Kostkowski y Bass serían de una gran utilidad si estuviesen tabulados, (como los de Ramsay), pero desgraciadamente solo dan gráficas de tamaño muy reducido, para $s/\Delta\nu_{1/2}$ de 0 a 2 y en los que es muy difícil leer con precisión los resultados en el intervalo de 0 a 0,5 $s/\Delta\nu_{1/2}$ que es el más interesante en la práctica. Probablemente por esto, no se han hecho comparaciones de los resultados teóricos de Kostkowski y Bass con los obtenidos experimentalmente.

Para conseguir una mejor concordancia con los valores experimentales, Cabana y Sandorfy (25) han perfeccionado el método de Ramsay suprimiendo como este una curva de Lorentz y función de rendija triangular, pero utilizando, además de la anchura media, $\Delta\nu_{1/2}$, los valores adicionales: $\Delta\nu_{3/4}$, $\Delta\nu_{1/4}$, y $\Delta\nu_{1/8}$, que representan, respectivamente, las anchuras de banda a 3/4, 1/4 y 1/8 de la absorbancia máxima. Cabana y Sandorfy han calculado tablas, completamente análogas a las de Ramsay, para todas estas anchuras de banda, comprobando que no puede obtenerse un ajuste perfecto con la curva expe-

rimental, mediante el uso de una sola anchura. Utilizando cuatro anchuras se observa un ajuste muy bueno en las proximidades de cada una de ellas, por lo que suponiendo la banda dividida en cuatro secciones horizontales y utilizando la correspondiente anchura se consigue un ajuste total bastante aceptable. Según Cabana y Sandorfy, las secciones más adecuadas son:

$\Delta v_{3/4}$	para	100	a	60%	de	D_{max}	
$\Delta v_{1/2}$	"	60	"	25	"	"	[15]
$\Delta v_{1/4}$	"	35	"	20	"	"	
$\Delta v_{1/8}$	"	20	"	0	"	"	

Con ellas, resulta para la intensidad integrada total de una banda cualquiera (puede ser simétrica):

$$\begin{aligned}
 A = \frac{1}{b \cdot c} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_m & \left[0,5498 (\delta v'^a_{K'} + \delta v''^a_{K''})_{1/8} + \right. \\
 & + 0,1569 (\delta v'^a_{K'} + \delta v''^a_{K''})_{1/4} + \\
 & + 0,1693 (\delta v'^a_{K'} + \delta v''^a_{K''})_{1/2} + \\
 & \left. + 0,1240 (\delta v'^a_{K'} + \delta v''^a_{K''})_{3/4} \right]
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

La banda se supone suma de dos unidades verticales, a cada lado de v_m con anchuras, para cada mitad, $\delta v'$ y $\delta v''$, (de forma que $\Delta v_r = \delta v'_r + \delta v''_r$) y naturalmente dos valores de K, K' y

K'' respectivamente. Si la banda es simétrica, como es lógico, $K' = K''$, con lo que la expresión [16] se reduce a:

$$A_{\text{sim.}} = \frac{1}{b \cdot c} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_m \left[0,5498 \Delta v_{1/8}^{a K_{1/8}} + 0,1569 \Delta v_{1/4}^{a K_{1/4}} + 0,1693 \Delta v_{1/2}^{a K_{1/2}} + 0,1240 \Delta v_{3/4}^{a K_{3/4}} \right] \quad [17]$$

Es evidente que este método de Cabana y Sandorfy es capaz de un refinamiento sin más que introducir nuevas anchuras adicionales. En esencia lo que se hace es tratar la curva experimental no como una única curva de Lorentz, sino como una serie de secciones horizontales, cuyo perfil, en cada una, se ajusta por una curva distinta de Lorentz con diferentes parámetros. Como método práctico para obtener la intensidad integrada, puede tener bastante interés, puesto que no es mucho más complicado que el método de Ramsay y, según sus autores, produce valores de A alrededor del 10% menores que aquél y por lo tanto, muy aproximados a los experimentales.

Un método, distinto de los anteriores y de especial interés para distinguir entre la forma de Gauss o de Lorentz para el perfil de las bandas es el llamado de los momentos truncados, aplicado recientemente al estudio de la forma de las bandas infrarrojas por Jones et al (26). Este método, es también de gran utilidad para el estudio de la asimetría de las bandas.

c) Métodos experimentales.

En principio, los parámetros verdaderos de las bandas infrarrojas pueden obtenerse midiendo los parámetros aparentes para rendijas espectrales cada vez menores y extrapolando los resultados para rendija espectral cero. Este método, aparte de ser muy laborioso, como veremos después, tiene el inconveniente de que para rendijas muy pequeñas, aumentan los errores accidentales, debido a la disminución en la relación de señal a ruido. Estudios de este tipo han sido publicados por Russell y Thompson (2), Morcillo et al. (23), Peisakhson (27) y Schepkin (28). Para valores de $s \geq \Delta v_{1/2}^t$ la anchura media aparente es aproximadamente proporcional a la rendija espectral, con un factor de proporcionalidad próximo a la unidad. El valor de $\Delta v_{1/2}^a$ sólo se aproxima a $\Delta v_{1/2}^t$ para valores de $s / \Delta v_{1/2}^a \leq 0,2$, por lo que, para bandas estrechas, aun utilizando espectrógrafo de red de gran resolución, es necesario hacer una extrapolación para obtener valores aceptables de la anchura media.

La variación del coeficiente de extinción molar con la anchura espectral de rendija es parecida al caso anterior (naturalmente de orden inverso), si bien en este caso es algo mayor la influencia de la anchura de rendija.

La intensidad integrada de las bandas es menos sensible que $\Delta v_{1/2}^a$ o que E_m^a a las variaciones de la anchura espectral de rendija, por lo que pueden obtenerse valores aceptables de dicha intensidad, A, a partir de los valores aparen-

tes, B, mediante métodos de extrapolación.

Wilson y Wells (29) han demostrado que, si la intensidad incidente, I_0 , no varía rápidamente en el intervalo de rendija y si, o bien el coeficiente de absorción es constante en dicho intervalo, o el poder de resolución es constante en toda la banda, se cumple que:

$$\lim_{bc \rightarrow 0} B = A \quad [18]$$

Las hipótesis fundamentales de la demostración de Wilson y Wells no se cumplen satisfactoriamente en muchos casos. Por una parte, el coeficiente de absorción no puede considerarse constante en el intervalo de rendija normalmente utilizado. Por otra parte, la hipótesis alternativa de que el poder de resolución sea constante en toda la banda está lejos de la realidad, especialmente en bandas anchas. Morcillo et al (30) han examinado esta cuestión en términos más generales, encontrando que la condición suficiente para que se cumpla la ecuación [18] es que el área de absorción, C_{bc} , sea independiente del poder de resolución, es decir, que:

$$C_{bc} = \int \frac{T_0(\nu') - T(\nu')}{T_0(\nu')} d\nu' = \int \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \quad [19]$$

Esta invariancia del área de absorción con el poder de resolución es bien conocida por los espectroscopistas y ha sido discutida por diversos autores (31), pero suponiendo siempre, lo mismo que Wilson y Wells, una función de rendija simétrica y poder de resolución constante en toda la banda. Morcillo et al. (30) han demostrado la ecuación [19] admitien

do unas hipótesis mucho menos exigentes, que se satisfacen normalmente en las condiciones experimentales utilizadas en la medida de intensidades.

Una vez demostrada la ecuación [19], es fácil ver que el límite de la intensidad aparente, B, cuando $bc \rightarrow 0$, es igual a la intensidad absoluta, A. En efecto:

$$\lim_{bc \rightarrow 0} B \equiv \lim_{bc \rightarrow 0} \frac{1}{bc} \int \ln \frac{T_0(\nu')}{T(\nu)} d\nu' = \lim_{bc \rightarrow 0} \frac{1}{bc} \int \left(1 - \frac{T(\nu')}{T_0(\nu')} \right) d\nu' = \lim_{bc \rightarrow 0} \frac{1}{bc} \int (1 - e^{-\alpha_\nu bc}) d\nu = \int \alpha_\nu d\nu \equiv A \quad [20]$$

en donde hemos utilizado la equivalencia de los infinitésimos

$$\ln (T_0/T) \simeq 1 - \frac{T}{T_0}$$

En [20], teniendo en cuenta la definición de C [19], está implícita también la igualdad:

$$\lim_{bc \rightarrow 0} C = A \quad [21]$$

que fué utilizada por Bourgin (32) y recientemente por otros autores (33) para la determinación de intensidades integradas mediante medidas de áreas de absorción.

De la ecuación [20], teniendo en cuenta la conocida desigualdad: $-\ln x \geq 1 - x$, se deduce fácilmente que B es siempre mayor que C. Por otra parte, la intensidad aparen-

te, B, es una función monótona decreciente de bc [30], es decir, la función B (bc) tiene siempre pendiente negativa. Por lo tanto, para valores finitos de bc , la intensidad aparente es siempre menor que la intensidad verdadera, esto es:

$$A \gg B \gg C \quad [22]$$

Por consiguiente, B tenderá más rápidamente que C al límite A, es decir, para obtener la intensidad verdadera es más conveniente, desde el punto de vista teórico, medir intensidades aparentes que áreas de absorción.

Es difícil discutir teóricamente el comportamiento de la intensidad aparente y del área de absorción cuando se aproximan al límite A al tender bc hacia 0, lo que sería muy importante para conocer la precisión teórica de estos métodos de medida de intensidades. La forma de la extrapolación depende de la verdadera forma de la banda, así como del perfil de la función de rendija, pero, en general, es mucho más lineal para la intensidad aparente que para el área de absorción. Como veremos luego, las representaciones de B frente a bc , para bandas infrarrojas de compuestos líquidos o en disolución, son prácticamente líneas rectas, mientras que las representaciones de C frente a bc son apreciablemente curvas, lo que hace insegura la extrapolación. Sin embargo, si se representa $1/C$ frente a bc se obtiene una línea recta, cuya ordenada en el origen, $1/A$, es el inverso de la intensidad absoluta. Este método presenta la ventaja desde el punto de vista práctico, de que las áreas de absorción pueden medirse

directamente en los espectros registrados con espectrofotómetros (de doble rayo) de escala lineal de frecuencias, con lo que se evita la medida laboriosa de densidades ópticas a lo largo de toda la banda, así como la nueva representación de $\ln (T_0/T)$ frente a ν .

C.- TECNICA EMPLEADA

a) Elección de las variables de operación del espectrógrafo.

Antes de describir la técnica de medida propiamente dicha, vamos a referirnos, brevemente, al modelo de espectrógrafo utilizado, así como a la elección de las variables de operación del mismo.

Para el registro de los espectros correspondientes al presente trabajo, se ha empleado un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 112, de rayo simple, cuya descripción se omite, ya que puede verse con todo detalle en el catálogo de la casa constructora. Con el fin de justificar los valores de las variables de operación que hemos utilizado, vamos a señalar, únicamente, las características principales que determinan el registro idóneo de un espectro: Resolución, relación de señal a ruido y velocidad de registro.

Resolución, define el grado con que pueden separar se en el espectro dos bandas finas de absorción muy próximas. El poder de resolución viene determinado por el intervalo espectral que incide en el detector, y por lo tanto depende del sistema óptico y de la apertura de rendija del espectrógrafo, así como de la velocidad de respuesta del sistema detector-amplificador y de la velocidad de registro del espectro.

Relación de señal a ruido, es la relación entre la

señal producida por el detector-amplificador, debida a la energía incidente y el ruido (variaciones erráticas de la pluma de registro), que produce una incertidumbre en la medida de dicha señal.

Velocidad de registro, indica la velocidad de giro del espejo de Littrow (expresada en cm^{-1} por minuto) y de ella depende, naturalmente, el tiempo requerido para registrar un espectro.

Como es sabido, estas tres características de un espectrógrafo no son independientes, sino que, con un determinado modelo, la mejora de una de ellas solo puede hacerse a costa de la consiguiente pérdida en una o en las dos restantes. Para las medidas cuantitativas de intensidades, del tipo de las realizadas en este trabajo, interesa sobre todo la estabilidad y reproducibilidad del espectro, lo que se consigue con una lenta velocidad de respuesta del sistema detector-amplificador, aunque esto vaya en detrimento de la resolución. Al reducir la velocidad de respuesta del amplificador, es necesario emplear una velocidad de registro más lenta para que aquél pueda seguir las señales del detector y no se pierda resolución. Al describir la realización de cada una de las medidas indicaremos los valores que hemos utilizado de cada una de estas tres variables de operación.

Una particularidad importante de los espectros infrarrojos es la amplia zona espectral que abarcan. Ello hace necesario el empleo de varios prismas de diferentes sustancias,

con el fin de conseguir la mayor resolución posible, según la zona espectral que se desee estudiar.

Las bandas de absorción que hemos estudiado se encuentran dentro de las zonas en las que es recomendable el empleo de prismas de ClNa o F_2Ca . En las primeras experiencias utilizamos el prisma de ClNa por ser el único de que entonces disponíamos y en las últimas, para las cuales ya pudimos disponer del de F_2Ca , empleamos éste, ya que con él se logra una mayor resolución.

De acuerdo con el fundamento teórico del método de intensidades aparentes, expuesto en el capítulo anterior, para la determinación de la intensidad absoluta, A , de una banda de absorción en infrarrojo es necesario medir las intensidades aparentes de dicha banda para diversos valores del producto $b.c.$ y extrapolar los resultados obtenidos para $b.c \rightarrow 0$.

La determinación de la intensidad aparente B de la banda de absorción requiere, según la expresión (3a), la medida de las siguientes magnitudes:

Espesor b de la célula utilizada en el registro de los espectros.

Concentración, c , en moles/litro de las disoluciones empleadas.

Intensidades aparentes T y T_0 de la radiación registrada por el espectrógrafo cuando la célula contiene o no, respectivamente, sustancia problema.

A continuación vamos a indicar brevemente como se determinan dichas magnitudes, describiendo después la realización de una medida completa de la intensidad de una banda.

b) Células de absorción.

Para registrar los espectros de las disoluciones hemos construido varias células ordinarias para líquidos, de espesor fijo, con ventanas de ClNa y separadores de estaño, pegados a las ventanas. Para lograr un cierre hermético se hace la amalgama correspondiente en las dos caras del separador, se ponen sobre ellas los cristales de cloruro sódico y el conjunto se coloca en un soporte para células, en el que mediante los tornillos adecuados se mantiene el conjunto firmemente apretado, durante unas 24 horas, con lo que ambas ven tan as quedan fijadas al separador. Para facilitar el llenado y el lavado de las células, el interior de éstas se comunica con el exterior por medio de dos orificios de un milímetro de diámetro, practicados en el borde superior de una de las ventanas de ClNa . Dichos orificios pueden cerrarse herméticamente mediante sendos tapones de polietileno, para evitar la eva poración de las disoluciones mientras se registran los corres pondientes espectros.

El espesor de los separadores utilizados para la construcción de las células se calculó previamente para que con ellas y varias disoluciones puedan obtenerse siete u ocho bandas, cuyas densidades ópticas en el máximo de absorción,

formen una serie de valores regularmente distribuidos entre 0,2 y 0,8, que es el intervalo de medida más adecuado.

Una vez pegadas las células y montadas en sus correspondientes soportes metálicos, se comprobó su cierre hermético y posteriormente, se determinaron sus espesores definitivos por el método de interferencias en infrarrojo.

El fundamento de este método se basa en el hecho de que cuando se coloca una célula vacía delante de la rendija del espectrógrafo, debido a la reflexión parcial de la radiación en sus caras internas, se obtiene una curva de fondo rizada, debido a fenómenos de interferencias, que muestra claramente los máximos y mínimos de interferencia. La diferencia entre el camino óptico del rayo que atraviesa la célula y el del rayo reflejado en las dos caras internas de la misma es $2b$, siendo b el espesor de la célula. Cuando esta diferencia $2b$ sea un número par de semilongitudes de onda, se producirá un refuerzo en la intensidad de los rayos emergentes y, por lo tanto, el espectrógrafo registrará una transmisión máxima. Cuando esta diferencia de caminos ópticos sea un número impar de semilongitudes de onda, el rayo que sufre reflexión en las caras internas de la célula se opondrá al transmitido directamente y aparecerá un mínimo en la energía registrada por el espectrógrafo. Por consiguiente la longitud de onda λ , o el número de ondas, ν , de los máximos de transmisión vendrán dados por la relación

$$2b = n \lambda = \frac{n}{\nu}$$

siendo n un número entero. Representando n en función de v se obtendrá una línea recta

$$n = 2bv$$

de cuya pendiente se deduce el valor de b , que nos interesa para nuestras medidas.

c) Medida de la concentración.

La determinación de las concentraciones se realiza en la forma clásica por pesada de una determinada cantidad de sustancia pura y posterior disolución en un matraz aforado. Las pesadas se realizaron en una balanza analítica Mettler, cuya sensibilidad es de 10^{-4} gramos. Los matraces empleados, uno de 50 cm^3 y dos de 10 cm^3 , fueron aforados previamente, obteniéndose como volúmenes verdaderos $50,000 \text{ cm}^3$; $10,022 \text{ cm}^3$ y $10,073 \text{ cm}^3$.

Para cada medida se prepararon distintas disoluciones de concentración perfectamente conocida, unas primarias por pesada directa de la sustancia a estudiar y posterior disolución en el disolvente elegido, en un matraz aforado. Por dilución de estas disoluciones primarias se obtienen otras de menor concentración. De este modo se dispone de cuatro disoluciones, dos de ellas primarias que designaremos por C_1 y C_3 y dos por dilución de éstas, C_2 y C_4 , siendo el orden de las concentraciones $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$. El error relativo de la concen-

tración en las disoluciones primarias es del orden del 1 por mil. En las dos disoluciones obtenidas por dilución, el error de la concentración es algo mayor, del orden del 5 por mil.

Se han utilizado como disolventes el cloroformo y el tetracloruro de carbono. Como es sabido el cloroformo es un disolvente general, que se emplea con gran profusión en la preparación de disoluciones para estudios en infrarrojo. Su empleo tiene interés, en nuestro caso, porque permite comparar nuestros resultados con los obtenidos en compuestos análogos; presenta, por otra parte, el inconveniente de que en su interacción con los compuestos carbonílicos se forman enlaces de hidrógeno $>C = O \dots H - CCl_3$, que afectan a la banda de tensión carbonílica, disminuyendo la frecuencia, ensanchando la banda y aumentando el valor de la intensidad integrada. Para poder estimar el grado de estas modificaciones se han realizado diversas medidas de acetofenona y propiofenona utilizando como disolvente tetracloruro de carbono.

d) Medida de la absorbancia.

La determinación experimental de los parámetros característicos de las bandas de absorción requiere, como se indicó anteriormente, al tratar de la forma de las bandas infrarrojas, la medida de la absorbancia o densidad óptica $D \equiv \log \cdot I_0(\nu) / I(\nu)$, en los espectros de las disoluciones estudiadas. Como los espectrómetros no registran $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$, o su relación, para una frecuencia única, sino integrales de

estas intensidades, T_0 y T , dentro de un intervalo de frecuencias, el valor de la absorbancia que se determina experimentalmente, puede definirse mediante la expresión:

$$D = \log \frac{T_0(\nu)}{T(\nu)} \quad [23]$$

Por ser el espectrómetro utilizado de rayo simple, los valores de T_0 y T tienen que deducirse de dos espectros registrados independientemente. Para ello, se registra en primer lugar un espectro con la célula llena de la disolución problema; La distancia de la línea de cero a la del espectro, a cada frecuencia ν , representa la medida de $T(\nu)$. A continuación, se registra otro espectro con la célula llena de disolvente puro, sin variar las condiciones de operación utilizadas en el registro del espectro anterior. Se obtiene así la línea de fondo correspondiente a la disolución; la distancia de la línea de cero a la de esta línea de fondo, a cada frecuencia ν , representa la medida de $T_0(\nu)$. Sustituyendo en [23] los valores de T y T_0 , determinados de este modo, se obtiene el valor de la absorbancia de la disolución problema a la frecuencia ν .

Como T y T_0 no se miden simultáneamente, tiene especial importancia conseguir la mayor estabilidad en las condiciones de trabajo. Para ello se ha instalado un regulador electrónico de voltaje, con el que se consigue que la tensión de entrada tenga mínimas fluctuaciones y un watímetro, en el circuito de la fuente, que permite mantener siempre constante su potencia de alimentación.

En la obtención de los espectros de la acetofenona y propiofenona, hemos utilizado la mínima velocidad de registro de que dispone el espectrómetro utilizado, es decir, la de un cuarto de vuelta del tambor de frecuencias por minuto. Con objeto de estimar la influencia de una velocidad aún menor, los espectros correspondientes a la rendija de $10,4 \text{ cm}^{-1}$, de la acetofenona, se registraron con una velocidad de $1/16$. De la comparación de los resultados obtenidos se dedujo que podía considerarse satisfactorio el empleo de una velocidad intermedia, de $1/8$ de vuelta del tambor de frecuencias por minuto, que es la que se utilizó en las medidas del α -naftaldehído y del benceno. Estas reducciones de velocidad se logran intercalando ruedas dentadas, del diámetro adecuado para cada caso, en el sistema de engranajes que hace girar el tambor de frecuencias. El empleo de estas lentas velocidades de registro permitió utilizar velocidades de respuesta de la pluma suficientemente lentas para reducir al mínimo el nivel de ruido.

El valor de la velocidad de respuesta, 3, para el registro de los espectros de acetofenona y α -naftaldehído y 4 para el benceno, corresponde al mejor compromiso encontrado entre ruido y velocidad suficiente para que la señal amplificada siga con fidelidad la generada por el detector. Esta es proporcional al cuadrado de la apertura de rendija y junto con el valor del ruido, determina el valor absoluto mínimo de la absorbancia, $\log(T_0/T)$.

Como es sabido, la absorbancia es proporcional a la concentración de las disoluciones, por lo que la relación señal/ruido limita, en último término, las concentraciones más pequeñas a las que pueden realizarse medidas aceptables. Debido, a diversas causas (inestabilidad de la fuente luminosa y de la amplificación, etc.), la relación T_0/T se puede determinar con un error relativo del orden del uno por ciento. De acuerdo con ello, se han utilizado rendijas que proporcionan una relación ruido/señal igual o menor al 1%, de forma que no sea ésta la causa que limite la precisión de las medidas a las concentraciones menores. Al utilizar rendijas anchas, la imprecisión debida al ruido, que es constante (para una misma velocidad de respuesta), deja de tener importancia, por ser superada por otros errores que son aproximadamente proporcionales a la energía transmitida. Por ello el empleo de rendijas más anchas de las utilizadas en el presente trabajo, no representa ninguna ventaja a este respecto.

De acuerdo con las ideas expuestas, el valor mínimo de la rendija espectral utilizada ha sido de $1,2 \text{ cm}^{-1}$ en el registro de los espectros del α -naftaldehído y el valor máximo de $14,7 \text{ cm}^{-1}$ en los de la propiofenona.

Una vez fijadas, para cada banda, las anteriores variables de operación: velocidad de registro, respuesta y rendija espectral, los espectros se han registrado con la máxima amplificación que permite el registro gráfico del espectrómetro.

Inmediatamente después de obtener el espectro de la

banda correspondiente a una disolución, se vacía la célula, se lava repetidas veces con el disolvente utilizado y se llena finalmente con este disolvente. Sin variar las condiciones de operación del espectrógrafo se registra la misma zona del espectro del disolvente puro. Este espectro se calca sobre el obtenido con la célula llena de la disolución, haciendo coincidir las líneas de cero, obteniendo así la llamada línea de fondo del espectro de la disolución problema.

Siguiendo esta última técnica, se registran los seis o siete espectros, previstos para una rendija determinada, a diferentes valores del producto b.c, con sus fondos correspondientes.

Una vez registrada la serie de espectros de la banda y sus fondos individuales correspondientes, conviene efectuar una corrección de fondos, teniendo en cuenta el conjunto de los espectros registrados. En el caso de disoluciones es importante realizar esta corrección, pues debido al solapamiento de otras bandas en las alas de la banda a medir, la línea de fondo no suele coincidir con los extremos de dichas alas, por lo que el único criterio para trazar las líneas de fondo es la coincidencia de las líneas de cero. Debido a las ligeras variaciones en las condiciones de registro, en particular fluctuaciones en la fuente de radiación, se cometen pequeños errores en el trazado de las líneas de fondo, que pueden subsanarse relativamente en la serie de espectros, haciendo las correcciones que describimos a continuación.

Para realizar la corrección de fondos, se eligen dos puntos fijos en las alas de cada banda, de forma que la separación entre el espectro de la banda y el fondo, $d = T_0 - T$, sea muy pequeña comparada con T_0 , con lo cual, estas distancias serán aproximadamente proporcionales al producto b.c, ya que si $T_0/T \approx 1$ será $\log (T_0/T) \approx T_0 - T$.

Con los fondos individuales, trazados en cada espectro, como hemos indicado, se determinan en cada uno de ellos las distancias d en el ala derecha e izquierda de la banda; como estas distancias han de ser proporcionales a los productos b.c, se puede determinar el valor medio. Para ello basta con dividir la suma de las separaciones por la suma de los productos b.c. Con el valor medio de las distancias así determinadas, multiplicando por el producto b.c, se obtienen las distancias calculadas, que guardan entre sí una relación correcta, de acuerdo con los valores de b.c, cosa que no ocurre en general con las distancias experimentales, obtenidas para cada espectro aisladamente. Estas distancias calculadas se toman ahora para corregir las líneas de fondo y trazar por ellas los fondos definitivos, en los que, naturalmente, se compensan los errores existentes en el trazado de fondos individuales primitivos.

Una vez corregidos los fondos hay que medir, en cada espectro de la serie, la relación T_0/T , en función de la frecuencia, para poder calcular las densidades ópticas correspondientes y hacer, para cada banda la representación de

$\log(T_0/T)$ frente a ν . En los espectros registrados con prisma de ClNa , las medidas de T y T_0 se realizan a intervalos de 3 cm^{-1} , en una zona de unos 100 cm^{-1} a cada lado del máximo de absorción. En los alrededores del máximo se realizan dichas medidas a intervalos de 1 cm^{-1} , barriendo una pequeña zona de unos 6 cm^{-1} , mientras que en las alas de las bandas, los intervalos de medida son de 6 cm^{-1} . Estas medidas de T y T_0 se han llevado a cabo utilizando una plantilla transparente formada por una serie de rectas paralelas, cuya separación mutua equivale a 3 cm^{-1} , cuando la velocidad de registro es de $1/8$ de vuelta por minuto. Las paralelas de la plantilla se han numerado del 0 al 100, correspondiendo la 0 a la frecuencia 1600 cm^{-1} y la 100 a 1900 cm^{-1} . La distancia, en milímetros, que separa a dos paralelas consecutivas (equivalente a 3 cm^{-1}) varía regularmente a lo largo de la plantilla; se ha calculado para cada línea, teniendo en cuenta que las señales, M , del tambor de frecuencias, se relacionan con el número de ondas, ν , mediante la ecuación:

$$M = M_0 + \frac{(\nu - \nu_0) 0,01}{\Delta\nu} \quad [24]$$

donde ν_0 y M_0 son, respectivamente el número de ondas y la señal del tambor correspondientes a la línea inmediata inferior, e $\Delta\nu$ es el incremento de dicho número de ondas para $\Delta M = 0,01$, que se toma de la tabla de calibración. La separación en milí-

metros, entre dos líneas consecutivas se obtiene multiplicando la diferencia de marcas $M-M_0$ por 0,510 que es el valor medio de la distancia, en milímetros, que corresponde a $M-M_0=1,00$ para la velocidad $1/8$. La plantilla lleva además una paralela adicional, situada a $1735,6 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al máximo de absorción de una banda del vapor de agua atmosférico, que se toma como banda de calibración.

Para realizar las medidas de T_0 y T en los espectros del α -naftaldehído, registrados con prisma de F_2Ca , hemos construido una segunda plantilla, formada por una serie de rectas paralelas, cuya separación mutua equivale a 1 cm^{-1} , cuando la velocidad de registro es de $1/8$ de vuelta por minuto. Las paralelas de esta plantilla se han numerado del 0 al 120, correspondiendo la número cero a la frecuencia 1650 cm^{-1} y la número 120 a 1770 cm^{-1} . La distancia en mm que separa a dos paralelas consecutivas se ha calculado para cada línea mediante la misma fórmula [24] empleada anteriormente, si bien, el factor por el que hay que multiplicar la diferencia de marcas $M-M_0$ fué en este caso 0,507, valor medio de la distancia que corresponde a $M-M_0 = 1,00$ para la velocidad $1/8$.

La plantilla se fija con cuidado sobre el espectro a medir de manera que el conjunto de rectas paralelas que la forman quede perpendicular a la línea de cero, haciendo coincidir, además, la paralela de calibración con la recta, marcada en el espectro, que pasa por el máximo de la correspondiente banda del agua. Con una regla transparente, graduada en milí-

metros, y con auxilio de una lupa se miden, sobre cada una de las rectas de la plantilla, las distancias T_0 , desde las líneas de cero a la de fondo, y T , desde la línea de cero a la del espectro, en una zona de unos 50 cm^{-1} a cada lado del máximo de absorción, es decir, ligeramente superior al intervalo de integración. De esta forma se obtienen los valores de T_0 y T en función de ν , para cada uno de los espectros obtenidos. A partir de ellos, aplicando la ecuación [23] se calculan las absorbancias correspondientes.

e) Realización de una medida en disolución.

La realización de una medida en disolución para obtener los tres parámetros característicos de una banda, anchura media, coeficiente de extinción en el máximo de absorción e intensidad integrada de la banda, se ha llevado a cabo según la técnica elaborada en la Sección de Espectroscopía Molecular, basada en el método de Wilson y Wells, que puede verse descrita detalladamente en la Tesis Doctoral de R. Trabazo (1). Nos limitaremos por ello a exponer concisamente, a título de ejemplo, las medidas correspondientes a la banda de tensión carbónica del α -naftaldehído, para la rendija espectral de $2,45 \text{ cm}^{-1}$.

El registro de los espectros se ha realizado con un espectrómetro Perkin - Elmer, modelo 112, con prisma de fluoruro cálcico y rendija constante de $0,200 \text{ mm}$, equivalente a una rendija espectral aproximada de $2,45 \text{ cm}^{-1}$. Para eliminar, en

la medida de lo posible, el vapor de agua y de anhídrido carbónico atmosférico hemos adaptado a la ventana de salida de la fuente del espectrógrafo un tubo telescópico cuya longitud se regula de tal modo que prácticamente no quede espacio libre entre la célula y la ventana de éste. Dicho tubo se ajusta el día anterior al de la utilización del espectrógrafo para que el aire contenido en su interior sea desecado y privado del CO_2 que contiene al estar sometido a los desecantes de pentóxido de fósforo e hidróxido potásico. Se utilizó una velocidad de registro de $1/8$ de vuelta por minuto y respuesta 3, con lo que el nivel de ruido es muy reducido. La potencia de alimentación de la fuente de radiación infrarroja se mantuvo constante, mediante los mandos oportunos, a 210 waticos.

Se registraron 6 espectros de la banda carbonílica, entre 1640 y 1740 cm^{-1} aproximadamente, es decir cincuenta números de onda a cada lado del máximo de la banda, ya que éste se encuentra situado a 1690 cm^{-1} . Dichos espectros corresponden a diferentes valores del producto $b \cdot c$. Para ello se prepararon dos disoluciones primarias de concentraciones $2,548$ y $2.433 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y tres, por dilución de éstas, de concentraciones 1.681 ; 1.028 y $0,493 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, empleando cloroformo como disolvente. Se utilizaron cuatro células de espesores $0,0634$; $0,0627$; $0,0540$ y $0,0468 \text{ cm}$ (medidos por interferencias). Se han combinado los valores de b y c de tal manera que sus productos forman una serie gradual de valores regularmente distribuidos en el intervalo $0,2 - 0,8$ de absorbancia en el máximo, y se han

intercalado entre sí los puntos correspondientes a distinta célula o disolución, como puede verse en la Tabla I, con lo que se facilita la apreciación de posibles errores cometidos en la determinación de las concentraciones o de los espesores de las células.

Una vez registrados los espectros de las disoluciones y los de las líneas de fondo se calcularon, las absorban-
cias de cm^{-1} en cm^{-1} en una zona de 50 cm^{-1} a cada lado del
máximo de absorción, según el procedimiento descrito anterior-
mente al tratar de la medida de la absorbancia.

TABLA I

ESPECTRO Nº	b cm	$C \cdot 10^2$ mol/litro	$b \cdot c \cdot 10^3$	$\log(T/T)_{\text{max}}$
1	0,0540. . .	.2,548	1.3760	0,812
2	0,0627. . .	.1,681	1,0540	0,636
3	0,0468. . .	.1,681	0,7870	0,490
4	0,0634. . .	.1,028	0,6514	0,398
5	0,0468. . .	.1,028	0,4813	0,309
6	0,0540. . .	.0,493	0,2665	0,173

Para dar idea del orden de las densidades ópticas medidas, damos en la Tabla II, las correspondientes al espec-

tro número 2, que son aproximadamente intermedias entre las máximas del espectro nº 1 y las mínimas del espectro nº 8.

Las densidades ópticas, para cada uno de los espectros, se representan, en papel milimetrado, frente al número de ondas correspondiente, obteniéndose así la representación gráfica de las bandas de absorción. Las escalas utilizadas son: en ordenadas, 50 cm equivalen a 1 unidad de densidad óptica y en abscisas 0,5 cm equivalen a un cm^{-1} . La escala de ordenadas se desplaza ligeramente para cada banda, con el fin de que no se superpongan y confundan las alas.

Una vez obtenidas las representaciones gráficas de las bandas de absorción se procede a determinar, a partir de ellas, los parámetros aparentes característicos de dichas bandas.

Los valores de la anchura media aparente, $\Delta v_{1/2}^a$, para cada una de las bandas, se determinan fácilmente por medida directa en las representaciones anteriores. Para ello, en cada banda, se traza una paralela al eje de las abscisas, a una altura correspondiente a $1/2 \log (T_o/T)_m$. La distancia entre los puntos en que dicha paralela corta a la banda correspondiente, nos da la anchura media de la misma en cm; multiplicando este valor por el factor de conversión de la escala de abscisas ($2\text{cm}^{-1}/\text{cm}$, en nuestro caso) se obtiene el valor de $\Delta v_{1/2}^a$ en cm^{-1} . Los resultados obtenidos se indican en la columna (4ª) de la Tabla III. La variación de $\Delta v_{1/2}^a$ en función

TABLA II

α - Naftaldehido en disolución de cloroformo

Espectro nº 2; b.c = $1,0540 \cdot 10^{-3}$ cm.moles/litro; s = $2,45 \text{ cm}^{-1}$

Paralela nº	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$T_o(\text{cm})$	$T(\text{cm})$	$\log.(T_o/T)$
82	1732	20,54	20,05	0,0108
78	1728	21,00	20,26	0,0155
76	1726	20,80	20,05	0,0163
74	1724	20,60	19,72	0,0190
72	1722	20,60	19,55	0,0228
70	1720	20,40	19,37	0,0224
68	1718	18,68	17,41	0,0307
67	1717	18,82	17,55	0,0305
66	1716	19,15	17,82	0,0312
65	1715	19,50	18,10	0,0323
64	1714	19,69	18,27	0,0326
63	1713	19,80	18,40	0,0319
62	1712	19,82	18,32	0,0341
61	1711	19,76	18,10	0,0381
60	1710	19,65	17,92	0,0400
59	1709	19,40	17,42	0,0468
58	1708	19,40	17,00	0,0574
57	1707	19,00	16,40	0,0640
56	1706	18,80	15,75	0,0769
55	1705	18,72	15,08	0,0940
54	1704	18,59	14,63	0,1040

TABLA II (Continuación)

Paralela nº	ν (cm ⁻¹)	T _o (cm)	T (cm)	log. (T _o /T)
53	1703	18,32	14,00	0,1166
52	1702	17,24	12,60	0,1361
51	1701	16,29	11,15	0,1647
50	1700	16,54	10,14	0,2106
49	1699	17,50	9,55	0,2630
48	1698	17,45	8,70	0,3022
47	1697	16,84	7,47	0,3531
46	1696	16,77	6,30	0,5252
45	1695	17,70	5,52	0,5061
44	1694	18,39	5,09	0,5574
43	1693	18,67	4,80	0,5899
42	1692	18,40	4,49	0,6126
		18,28	4,38	0,6205
41	1691	18,21	4,27	0,6297
		18,20	4,22	0,6348
40	1690	18,15	4,22	0,6336
		18,10	4,26	0,6283
39	1689	18,10	4,26	0,6283
38	1688	18,13	4,71	0,5854
37	1687	17,59	4,99	0,5471
36	1686	16,40	5,19	0,4996
35	1685	16,02	5,76	0,4491
34	1684	16,70	6,70	0,3966
33	1683	17,49	8,17	0,3305

TABLA II (Continuación)

Paralela nº	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$T_0(\text{cm})$	$T(\text{cm})$	$\log.(T_0/T)$
32	1682	17,77	9,35	0,2789
31	1681	17,63	10,27	0,2347
30	1680	17,71	11,36	0,1928
29	1679	17,75	12,35	0,1576
28	1678	17,65	12,98	0,1333
27	1677	17,09	13,28	0,1094
26	1676	16,74	13,49	0,0938
25	1675	17,02	14,15	0,0802
24	1674	17,28	14,74	0,0690
23	1673	17,25	15,11	0,0574
22	1672	17,09	15,19	0,0511
21	1671	16,78	14,88	0,0522
20	1670	16,49	14,68	0,0504
18	1668	17,09	15,55	0,0409
16	1666	17,05	15,97	0,0282
14	1664	16,55	15,55	0,0271
12	1662	16,47	15,53	0,0255
10	1660	16,70	15,85	0,0226
8	1658	16,37	15,69	0,0184
6	1656	15,90	15,10	0,0224
4	1654	13,70	13,00	0,0228
2	1652	14,48	13,90	0,0178
0	1650	15,71	13,02	0,0817
- 2	1648	15,07	14,52	0,0161
- 4	1646	14,70	14,21	0,0147
- 6	1642	15,50	14,90	0,0171

de $\log(T_0/T)_m$ se ha representado en la parte superior de la figura 2, obteniendo, como debe ocurrir, una recta con pendiente negativa muy pequeña.

Los valores aparentes del coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción, E_m^a , se calculan directamente, para cada banda mediante la ecuación:

$$E_m^a = \frac{1}{b \cdot c} \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_m$$

Los resultados obtenidos, en nuestro caso, se indican en la columna 5ª de la Tabla III; su representación frente a $\log(T_0/T)_m$, como puede verse en la parte inferior de la figura 2 conduce también a una recta con ligera pendiente negativa.

Tabla III

α - Naftaldehido en disolución de cloroformo
 $s = 2,45 \text{ cm}^{-1}$

Espectro Nº	$b \cdot c \cdot 10^3$	$\log(T_0/T)_{\max}$	$\Delta \nu_{1/2}^a$	E_m^a
1	1,3760	0,812	15,36	590
2	1,0540	0,636	14,90	603
3	0,7870	0,490	15,14	623
4	0,6514	0,398	15,40	611
5	0,4813	0,309	14,80	642
6	0,2665	0,173	15,20	649

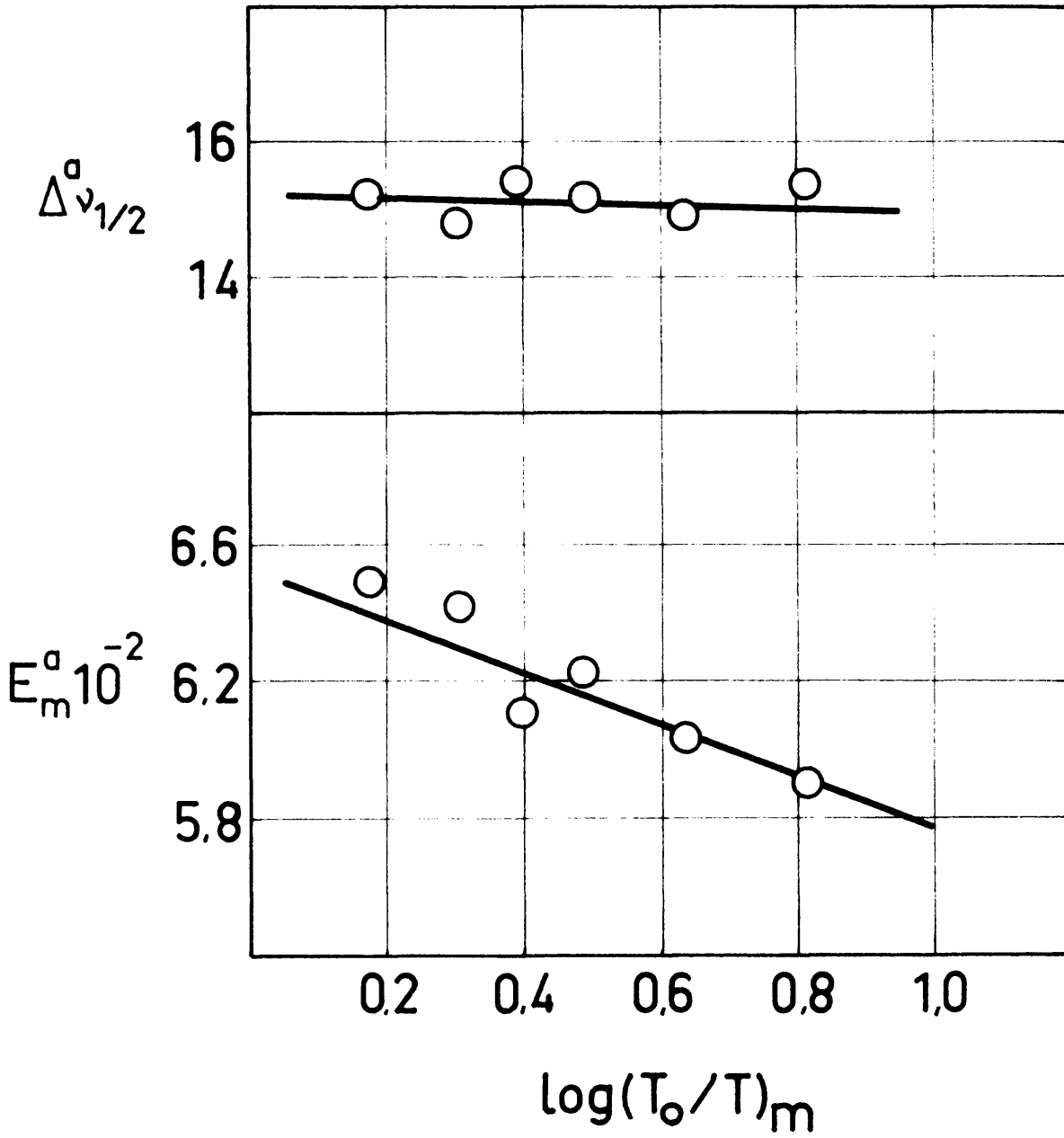


Fig. 2

Tanto $\Delta v_{1/2}^a$ como E_m^a dependen ligeramente de la densidad óptica en el máximo de la banda. $\log(T_o/T)_m$.

Para valores no demasiado elevados de $\log(T_o/T)_m$ esta variación es aproximadamente lineal como puede verse en la fig. 2.

Así mismo, de las figs. 5, 8, 11, 12, 14 y 15 en las que se hace una representación conjunta de $\Delta v_{1/2}^a$ y E_m^a frente a $\log(T_o/T)_m$, para diversos valores de s , se deduce que cuanto mayor es la anchura de rendija utilizada mayor es la pendiente de la recta correspondiente. Para obtener los valores verdaderos de la anchura media $\Delta v_{1/2}^t$, y del coeficiente de extinción molar en el máximo E_m^t , hay que reconocer la variación de los valores aparentes con la rendija espectral s , y extrapolar para $s \rightarrow 0$; pero teniendo en cuenta la citada variación de $\Delta v_{1/2}^a$ respecto a $\log(T_o/T)_m$, para obtener un valor medio conviene representar $\Delta v_{1/2}^a$ frente a s tomando los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ correspondientes a tres valores de $\log(T_o/T)_m$; 0,2; 0,5 y 0,8. Para ello en las figs. 5, 8, 11 y 14 dadas en el capítulo de resultados obtenidos se determinan por interpolación los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ a las densidades ópticas 0,2; 0,5 y 0,8 en las rectas correspondientes a cada rendija. Con los valores así obtenidos se representa $\Delta v_{1/2}^a$ en función de s , obteniéndose las tres rectas de ajuste de la fig. 3]b cuyas ordenadas en el origen, representan las anchuras medias verdaderas. Los valores obtenidos: 14,98; 14,90 y 14,90 cm^{-1} para $\log(T_o/T) = 0,2; 0,5$ y $0,8$ respectivamente, difieren en un or-

den que es prácticamente igual al error experimental. El valor medio 14,93 se considera como la anchura media verdadera.

De un modo análogo representando E_m^a frente a s , tomando para cada rendija los tres valores de E_m^a que correspondan a las absorbancias de 0,2; 0,5 y 0,8, deducidos de las figs. 5, 8, 12 y 15, en las que se representan E_m^a frente a $\log(T_o/T)_m$, se obtienen las tres curvas de ajuste de la fig. 40b, de cuya intersección con el eje de ordenadas se deduce el valor de Em^t . Los valores obtenidos: 640, 624 y 606 mol⁻¹. litro. cm⁻¹ para $\log(T_o/T) = 0,2; 0,5$ y $0,8$ difieren apreciablemente entre sí como era de esperar, ya que la determinación de los coeficientes de extinción en infrarrojo es bastante imprecisa.

El valor de la rendija espectral se calcula mediante la relación:

$$s = \Delta \nu_p + \Delta \nu_{0,1} \frac{r}{0,1}$$

en la que r es la rendija mecánica en mm (en nuestro caso 0,200 mm) $\Delta \nu_p$ es la resolución del prisma utilizado para rendija infinitamente estrecha e $\Delta \nu_{0,1}$ es la pérdida de resolución para rendija de 0,1 mm a la frecuencia correspondiente al máximo de la banda en ambos casos. Estos datos los hemos calculado por interpolación en las curvas que representan la anchura en cm⁻¹ de la banda resuelta, frente a la frecuencia en cm⁻¹, de la fig. 8B vol 1 del manual de instrucciones Perkin - Elmer (1952).

Damos a continuación en la Tabla IV, los valores $\Delta\nu_p$ e $\Delta\nu_{0,1}$ interpolados por nosotros, para los prismas de F_2Ca y $ClNa$, para calcular los valores de s .

TABLA IV

Prisma de F_2ca			Prisma de $ClNa$		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_{p-1}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{0,1}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_{p-1}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{0,1}$ (cm^{-1})
1600	0,345	0,880	1640	1,43	4,04
1620	0,355	0,915	1660	1,47	4,20
1640	0,365	0,950	1680	1,50	4,36
1660	0,375	0,985	1700	1,53	4,53
1680	0,386	1,020	1720	1,57	4,70
1700	0,397	1,055			
1720	0,408	1,090			
1740	0,419	1,130			
1760	0,430	1,170			
1780	0,442	1,210			
1800	0,455	1,255			

Para determinar la intensidad absoluta de la banda, A, es necesario determinar primero las intensidades aparentes, B, y extrapolar para $b.c \rightarrow 0$. En primer lugar, en las representaciones gráficas de las bandas se miden las áreas mediante

un planímetro. Dichas áreas, expresadas en cm^{-1} nos dan los valores de $B' = \int \log(T_0/T) d\nu$, de los que se pasa a los correspondientes valores de B multiplicandolos por 2,3026/b.c.

El intervalo de integración lo hemos limitado a seis anchuras medias, esto es, tres veces el valor de $\Delta\nu_{1/2}^t$ a cada lado del máximo. En nuestro caso, como $\Delta\nu_{1/2}^t = 14,93 \text{ cm}^{-1}$, el intervalo total de integración es de $89,55 \text{ cm}^{-1}$, que se fija, dibujando en la representación gráfica de las bandas, dos paralelas al eje de ordenadas a $44,8 \text{ cm}^{-1}$ a ambos lados del máximo de absorción.

Antes de realizar la medida de las áreas, conviene efectuar una corrección de alas, análoga a la corrección de fondos, que explicamos anteriormente, y que sirve como comprobación o complemento de ésta última. Esta corrección de alas, se realiza en ambas alas a una distancia de $2\Delta\nu_{1/2}^t$ y $3\Delta\nu_{1/2}^t$ del máximo de absorción. Como ejemplo en la Tabla V se indica la forma de realizar dicha corrección, basada en la constancia del coeficiente de extinción para una frecuencia determinada. Las densidades ópticas experimentales (columna 3ª de la Tabla) se leen directamente en las representaciones gráficas de las bandas. A partir de ellas se calculan los correspondientes coeficientes de extinción (columna 4ª), que no son iguales debido a los grandes errores que lleva consigo la medida de densidades ópticas tan pequeñas. Por ello, se calcula el coeficiente de extinción estadístico medio, tomando como peso estadístico la densidad óptica correspondiente, ya que los errores suelen ser

inversamente proporcionales al valor de dichas densidades ópticas, para valores pequeños de éstas. Este coeficiente de extinción medio vendría dado por lo tanto, por la relación $\bar{K} = \frac{\sum E \cdot D_{\text{exp}}}{\sum D_{\text{exp}}}$, igual en nuestro caso a $2,4600/0,0978 = 25,15$. Con este valor medio del coeficiente de extinción, multiplicándolo por cada uno de los productos b.c, se calcula, para cada banda, la densidad óptica correspondiente, resultando los valores indicados en la columna 6ª de la Tabla V. A continuación se dibujan las alas haciéndolas pasar por los puntos correspondientes a las densidades ópticas calculadas.

Una vez realizada la corrección de las alas y, fijados los límites de integración, se determinan, mediante un planímetro, las áreas, S, de las bandas en la representación de $\log(T_0/T)$ frente a ν (cm^{-1}). Los valores así obtenidos, (indicados en la columna 4ª de la Tabla VI), se pasan a cm^{-1} teniendo en cuenta las escalas empleadas en la representación gráfica. En nuestro caso 1 unidad de densidad óptica $\times 1 \text{ cm}^{-1} = 50 \text{ cm} \times 1/2 \text{ cm} = 50/2 \text{ cm}^2$, con lo que $1 \text{ cm}^2 = 0,04 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de B' (en cm^{-1} y log. decimales) se obtienen por lo tanto, multiplicando los de S por 0,04.

Si representamos estos valores de B' frente a $\log(T_0/T)_m$ debe obtenerse una línea recta que pase por el origen, como puede verse en la parte superior de la figura 3.

TABLA V

α - Naftaldehido en disolución de cloroformo.
Corrección del ala derecha a $2 \Delta v^{\dagger}_{1/2}$ del máximo de absorción.

Espectro nº	b.c.10 ³	D exp	E exp	E.Dexp	D calc
1	1,3760	0,0258	18,75	0,4838	0,0346
2	1,0540	0,0180	17,08	0,3054	0,0265
3	0,7870	0,0135	17,15	0,2315	0,0198
4	0,6514	0,0165	25,33	0,4179	0,0164
5	0,4813	0,0120	40,10	0,4812	0,0121
6	0,2665	0,0120	45,02	0,5402	0,0067
Sumas		0,0978	$\bar{E}=25,15$	2,4600	

TABLA VI

α - Naftaldehido en disolución de cloroformo.
Áreas de las bandas e intensidades aparentes.

Espectro nº	b.c.10 ³	$\log(T_{\sigma}/T)_{\text{m}}$	S(cm ²)	B'(cm ⁻¹)	B.10 ⁻³
1	1,3760	0,812	388,5	15,54	26,00
2	1,0540	0,636	299,7	11,99	26,19
3	0,7870	0,490	227,2	9,09	26,59
4	0,6514	0,398	192,3	7,69	27,19
5	0,4813	0,309	146,4	5,86	28,01
6	0,2665	0,173	80,1	3,20	28,30

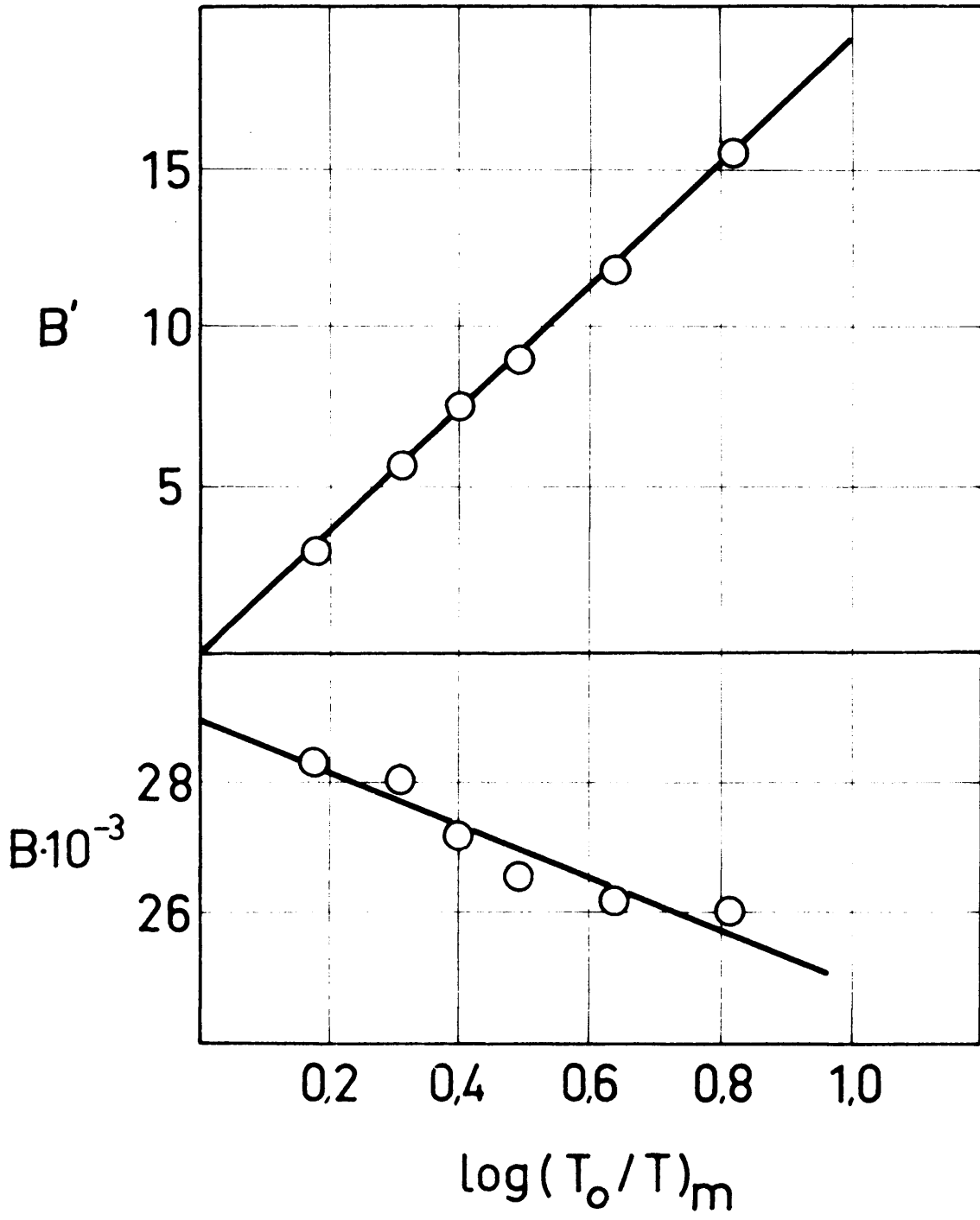


Fig. 3

Esta representación sirve para juzgar la bondad de los valores de B' y es muy interesante porque es independiente de los errores cometidos, tanto en la medida de los espesores de las células utilizadas como en los de las concentraciones de las disoluciones. La desviación de alguno de los puntos de la línea recta nos revela, por tanto, un error cometido en la determinación de $\log(T_o/T)_m$ o más probablemente en la medida de las áreas correspondientes.

Los valores de las intensidades aparentes, B, se obtienen fácilmente a partir de las B', multiplicándolas por 2,3026/b.o, con lo que resultan los valores indicados en la columna 6ª de la Tabla VI, expresados en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2} (\ln)$. La representación de B frente a $\log(T_o/T)_m$ debe conducir a una línea recta con ligera pendiente negativa, como puede observarse, para nuestro caso, en la parte inferior de la figura 3. El valor de la intensidad absoluta, A, se obtiene por extrapolación lineal para $\log(T_o/T)_m \rightarrow 0$, lo que se realiza mediante ajuste por mínimos cuadrados de una recta, según la ecuación:

$$B = A + z \log(T_o/T)_m \quad [25]$$

Como es sabido, los parámetros A y Z de esta ecuación lineal vienen dados por:

$$A = \frac{\sum B - z \sum \log(T_o/T)_m}{n} \quad [26]$$

$$z = \frac{n \sum B \log(T_o/T)_m - \sum B \sum \log(T_o/T)_m}{n \sum (\log(T_o/T)_m)^2 - (\sum \log(T_o/T)_m)^2} \quad [27]$$

siendo n el número total de puntos experimentales.

En la Tabla VII se indica la disposición de los valores necesarios para el cálculo de A y de z en nuestro ejemplo concreto.

TABLA VII

Espectro nº	$\log(T_o/T)_m$	$[\log(T_o/T)_m]^2$	B	B. $\log(T_o/T)$
1	0,812	0,6593	26,00	21,11
2	0,636	0,4045	26,19	16,65
3	0,490	0,2401	26,59	13,03
4	0,398	0,1584	27,19	10,82
5	0,309	0,0955	28,01	8,66
6	0,173	0,0299	28,30	4,89
Sumas	2,818	1,5877	162,28	75,16

Sustituyendo los correspondientes valores en las ecuaciones [26] y [27] resulta $A = 28,93 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $z = -4,003 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$. Con estos valores de los parámetros se ha trazado la recta [25] en la figura, 3.

Es interesante para conocer la bondad de los valores obtenidos para las intensidades absolutas, calcular los errores de A y z que nos indican la precisión de las medidas realizadas. Las desviaciones standard, σ_A y σ_z , de

estos parámetros se determinan mediante las ecuaciones:

$$A = \frac{\log(T_o/T)_m^2}{D} \quad 28 \qquad z = \frac{n}{D} \quad 29$$

siendo

$$= \frac{d_1^2}{(n-2)} \quad \text{y} \quad D = n \log(T_o/T)_m^2 - \log(T_o/T)_m$$

donde d_1 son las desviaciones entre los valores experimentales de B y los calculados con la ecuación 25, insertando los anteriores valores de A y z, indicados, para nuestro caso en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Espectro nº	$\log(T_o/T)_m$	B_{exp}	B_{calc}	$d_1 \cdot 10^{-3}$	$d_1 \cdot 10^{-6}$
1	0,812	26,00	25,68	0,32	0,1024
2	0,636	26,19	26,38	0,19	0,0361
3	0,490	26,59	26,97	0,38	0,1444
4	0,398	27,19	27,34	0,15	0,0225
5	0,309	28,01	27,69	-0,32	0,1024
6	0,173	28,30	28,24	-0,06	0,0036
				Suma	0,4114

Con los valores indicados en las Tablas VII y VIII, se obtiene $\sigma = 320,7$ y $D = 1,5851$, resultando finalmente para las desviaciones standard de A y z los valores $\sigma_A = 0,32.1 \text{ mol}^{-1}.\text{litro.cm}^{-2}$ y $\sigma_z = 0,62.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{litro.cm}^{-2}$.

Obteniéndose por tanto para la intensidad integrada el valor:

$$A = (28,9 \pm 0,3). 10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{litro.cm}^{-2}$$

Estas desviaciones representan exclusivamente los errores accidentales con que se encuentran afectadas las medidas realizadas para la determinación de la intensidad absoluta según el método expuesto, es decir, dan una idea de la precisión de tales medidas, pero no de su posible exactitud, ya que en esta última influyen, además los errores sistemáticos, que no están incluidos en el tratamiento estadístico anterior, basado en las leyes de probabilidades. En conjunto, los errores sistemáticos, incluso tomando las máximas precauciones, es muy probable que superen a los accidentales, por lo que el valor obtenido para la intensidad absoluta puede estar afectado de un error mayor que el indicado anteriormente.

f) Determinación de la intensidad absoluta por el método de áreas de absorción.

El método de las intensidades aparentes, considerado como el más idóneo para la determinación de la intensidad absoluta, A, presenta desde el punto de vista

práctico, la desventaja de que sus cálculos resultan muy laboriosos y exige por tanto el empleo de una gran cantidad de tiempo.

Como indicamos al tratar de los métodos experimentales, la intensidad absoluta de las bandas de compuestos en disolución puede obtenerse también a partir de la medida de las áreas de absorción c.b.C. siendo

$$C = \frac{1}{b.c} \int \frac{T_0 - T}{T_0} d \quad [30]$$

La intensidad absoluta, A, se obtiene por extrapolación, para $b.c \rightarrow 0$, de los valores de C medidos a diferentes valores del producto b.c. Este método tiene la gran ventaja de que las áreas de absorción pueden medirse directamente en los espectros registrados con espectrómetro de doble rayo con escala lineal de frecuencias, con lo que se evita no solo la medida laboriosa de densidades ópticas a lo largo de toda la banda sino también el hacer las representaciones gráficas de las bandas de absorción, que son necesarias para la determinación de los valores de las intensidades aparentes según el método expuesto anteriormente.

Teniendo presente estas ventajas y el hecho de que en la actualidad ya se dispone de espectrógrafos cuyo registro es de escala lineal de frecuencias, hemos considerado interesante estudiar la determinación de las intensidades absolutas por el método de áreas de absorción. Ahora

bien, debido a que durante el tiempo en que se ha desarrollado el trabajo correspondiente a esta Memoria no disponíamos de ningún modelo de espectrógrafo dotado de este nuevo tipo de registro, nos hemos visto obligados a determinar las áreas de absorción no por medida directa sobre los espectros obtenidos, sino por integración de dichas áreas en las gráficas de las bandas de absorción, obtenidas representando $(T_0 - T)/T_0$ frente a la frecuencia, según el método que exponemos más adelante.

Este estudio comprende dos series distintas de medidas. En la primera incluimos seis compuestos carbonílicos: isopropil-fenil-cetona, benzofenona, ciclohexanona, benzaldehído, α -naftaldehído y 9-10 antraquinona. Para nuestros cálculos hemos utilizado los valores experimentales de T_0 y T obtenidos por Morcillo y colaboradores (1), para la determinación de las intensidades absolutas de dichos compuestos por el método de las intensidades aparentes. La elección de estos compuestos obedece al criterio de examinar compuestos carbonílicos de series homologas muy diversas para poder apreciar si existe alguna diferencia importante al aplicar el método a bandas cuyas formas son tan diversas entre sí como, por ejemplo, la de la banda de tensión $C = O$ de la de 9-10 antraquinona de $\Delta\nu_{1/2}^t = 11,4$ y $Em^t = 1068$ y la de la isopropil-fenil-cetona de $\Delta\nu_{1/2}^t = 18,6$ y $Em^t = 399$. A la vista de los resultados, favorables en principio, obtenidos en esta primera serie de compuestos, llevamos a cabo la aplicación del método de áreas de absorción a la determinación de las intensidades absolutas del α -naftaldehído.

do para cada una de las cinco rendijas espectrales utilizadas en el estudio de este compuesto, empleando naturalmente, los valores experimentales que obtuvimos para el cálculo de las intensidades absolutas por el método de las intensidades aparentes.

El estudio comparativo de los valores obtenidos por ambos métodos nos permitirá enjuiciar la bondad del método de áreas de absorción.

Exponemos a continuación la realización de una medida por el método de áreas de absorción, refiriendonos, a título de ejemplo, a la de la banda de tensión carbonílica del α - naftaldehído, para la rendija espectral de $2,45 \text{ cm}^{-1}$, que es la misma que tomamos como ejemplo al describir el método anterior.

Con los valores de T_0 y T dados en la Tabla II calculamos las diferencias $T_0 - T$ y los cocientes $(T_0 - T)/T_0$, que reseñamos en las columnas 2ª y 3ª de la Tabla IX, a la derecha de la columna en la que indicamos las frecuencias correspondientes a dichos valores.

Los valores de $(T_0 - T)/T_0$ para cada uno de los espectros, se representan, en papel milimetrado, frente al número de ondas correspondiente.

Las escalas utilizadas en la representación gráfica son: en ordenadas 50 cm equivalen a una unidad de $(T_0 - T)/T_0$ y en abscisas $0,5 \text{ cm}$ equivalen a 1 cm^{-1} . La escala de ordenadas se desplaza ligeramente para cada banda, con el fin de que no se superpongan y confundan las alas.

TABLA IX

α -Naftaldehido en disolución de cloroformo

Espectro nº 2; b.c = $1,0540 \cdot 10^{-3}$ cm·moles/litro; s = $2,45 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$T_0 - T$	$\frac{T_0 - T}{T_0}$
1732	0,49	0,024
1728	0,74	0,035
1726	0,75	0,036
1724	0,88	0,043
1722	1,05	0,051
1720	1,03	0,050
1718	1,27	0,068
1717	1,27	0,067
1716	1,33	0,069
1715	1,40	0,072
1714	1,42	0,072
1713	1,40	0,071
1712	1,50	0,076
1711	1,66	0,084
1710	1,73	0,088
1709	1,98	0,121
1708	2,40	0,124
1707	2,60	0,137
1706	3,05	0,163
1705	3,64	0,194
1704	3,96	0,213
1703	4,11	0,224
1702	4,64	0,269
1701	5,14	0,316
1700	6,40	0,387
1699	7,95	0,454
1698	8,75	0,502
1697	9,37	0,556
1696	10,47	0,624
1695	11,18	0,631
1694	13,30	0,723
1693	13,87	0,743
1692	13,91	0,756

TABLA IX (Continuación)

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$T_0 - T$	$\frac{T_0 - T}{T_0}$
	13,90	0,760
1691	13,94	0,766
	13,98	0,768
1690	13,93	0,767
	13,84	0,765
1689	13,84	0,765
1688	13,42	0,740
1687	12,60	0,716
1686	11,21	0,684
1685	10,26	0,640
1684	10,00	0,599
1683	9,32	0,533
1682	8,42	0,475
1681	7,36	0,417
1680	6,35	0,359
1679	5,40	0,304
1678	4,67	0,265
1677	3,81	0,223
1676	3,25	0,194
1675	2,87	0,169
1674	2,54	0,147
1673	2,14	0,124
1672	1,90	0,111
1671	1,90	0,113
1670	1,81	0,110
1668	1,54	0,090
1666	1,08	0,063
1664	1,00	0,060
1662	0,94	0,057
1660	0,85	0,051
1658	0,68	0,042
1656	0,80	0,050
1654	0,70	0,051
1652	0,58	0,040
1650	0,69	0,044
1648	0,55	0,037
1646	0,49	0,033
1642	0,60	0,039

Tomando como valor de la anchura media, el mismo que utilizamos en el método de las intensidades aparentes, es decir $\Delta \nu_{1/2}^t = 14,93 \text{ cm}^{-1}$ se trazan, en las gráficas obtenidas, a ambos lados del máximo de absorción, sendas perpendiculares al eje de abscisas, a una distancia de dos y tres anchuras medias verdaderas, y se efectúa una corrección de alas, según el método que indicamos a continuación.

Teniendo en cuenta que la relación $(T_0 - T)/T_0$ representa una absorción (el tanto por uno de absorción), dicha relación deberá ser proporcional al producto $b \cdot c$, y por lo tanto podemos definir un coeficiente de absorción a tal que $T_0 - T/T_0 = a \cdot b \cdot c$, el cual deberá permanecer constante para una frecuencia determinada.

En la tabla X se indica la forma de realizar la corrección de alas. Los valores de $(T_0 - T)/T_0$ (columna 3ª de la tabla X) se leen directamente a la frecuencia correspondiente a $2\Delta \nu_{1/2}^t$ y $3\Delta \nu_{1/2}^t$ del máximo de absorción, en las representaciones gráficas de $(T_0 - T)/T_0$ frente a ν .

Dividiendo cada uno de estos valores por los correspondientes productos $b \cdot c$ (columna 2ª) se obtienen los coeficientes de absorción a (columna 4ª), que generalmente no son iguales debido a los errores que lleva consigo la medida de absorciones tan pequeñas.

Por ello se calcula el coeficiente de extinción estadístico medio, tomando como peso estadístico el de la absorción $T_0 - T/T_0$ correspondiente. Este coeficiente de ab-

absorción medio \bar{a} vendrá dado por tanto por la relación

$$\bar{a} = \frac{\sum a \left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{exp.}}}{\sum \left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{exp.}}}$$

Por ello es necesario calcular los valores $a \cdot \left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{exp.}}$ (columna 5ª). Con este valor medio \bar{a} del coeficiente de absorción, multiplicándolo por cada uno de los productos b.c se calcula, para cada banda, el valor $\left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{cal}}$ correspondiente, resultando los valores indicados en la columna 6ª.

Si los valores de la columna 6ª, $\left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{cal}}$ no coinciden con los de la columna 3ª $\left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{exp.}}$, se dibujan de nuevo las alas haciéndolas pasar por los puntos correspondientes a los valores $T_0 - T/T_0$ calculados.

TABLA X

α -Naftaldehido en disolución de cloroformo

$$s = 2,45 \text{ cm}^{-1}$$

Espectro N°	$b \cdot c \cdot 10^3$	$\left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{exp.}}$	$a_{\text{exp.}}$	$a_{\text{exp.}} \frac{T_0 - T}{T_0}$	$\left[\frac{T_0 - T}{T_0} \right]_{\text{calc.}}$
1	1,3760	0,0730	53,05	3,872	0,0785
2	1,0540	0,0530	50,28	2,665	0,0601
3	0,7870	0,0360	45,74	1,647	0,0449
4	0,6514	0,0420	64,47	2,708	0,0372
5	0,4813	0,0360	74,79	2,692	0,0274
6	0,2665	0,0170	63,78	1,084	0,0152
SUMAS		0,2570		14,668	

$$\bar{a} = 57,07$$

Una vez efectuada la corrección de alas se procede a la medición de las áreas, mediante un planímetro, en un intervalo de integración de $6\Delta v_{1/2}^t$. El área obtenida, en cm^{-1} para cada banda, multiplicada por el factor de conversión de escalas (que es en nuestro caso 0,04) nos da el área C' en cm^{-1} . En la tercera columna de la tabla XI reseñamos los diversos valores de C' obtenidos. Representando C' frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\text{max}}$ se obtiene una curva lisa a la que deben ajustarse con precisión los puntos experimentales. Esta representación, análogamente a la de los valores de B' , sirve para juzgar la bondad de los valores de C' .

Como C' representa el valor de $\int \frac{T_0 - T}{T_0} d\nu$, teniendo en cuenta [30] será $C = \frac{C'}{b \cdot c}$. Por tanto, dividiendo las áreas C' por los correspondientes productos $b \cdot c$ se obtienen los valores de C (cuarta columna de la tabla XI), que representados frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\text{max}}$ dan lugar a una curva lisa, (fig. 4 parte inferior) cuya inserción con el eje de ordenadas representa el valor de A , ya que como indicamos anteriormente, la intensidad absoluta A se obtiene por extrapolación, para $b \cdot c \rightarrow 0$, de los valores de C medidos a diferentes valores del producto $b \cdot c$.

Ahora bien, como puede verse en la parte inferior de la fig. 4 la representación de C frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\text{max}}$ es una línea apreciablemente curva, lo que hace insegura la extrapolación. Sin embargo, como ya dijimos al tratar de los métodos experimentales, admitiendo una ecuación de Lorentz

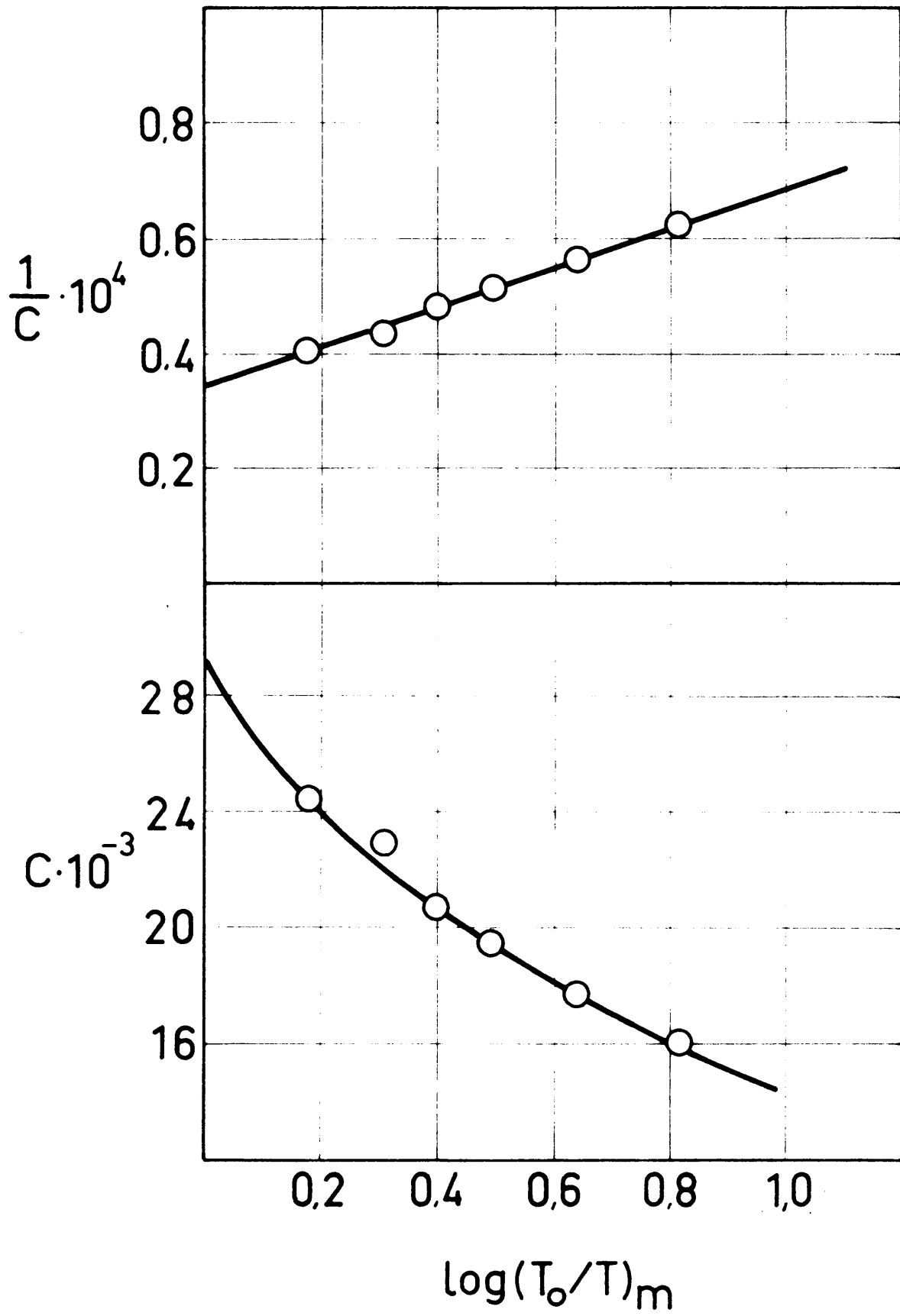


Fig. 4

TABLA XI

α -Naftaldehido en disolución de cloroformo

$$s = 2,45 \text{ cm}^{-1}$$

Espectros N ^o	$\log \frac{T_0}{T} \text{ max}$	θ'	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \times 10^4$
1	0,812	22,05	16,02	0,6242
2	0,636	18,69	17,73	0,5640
3	0,490	15,33	19,47	0,5136
4	0,398	13,54	20,78	0,4812
5	0,309	11,03	22,91	0,4364
6	0,173	6,50	24,42	0,4095

para la forma de las bandas, ha demostrado Ramsay que, si se representa $1/C$ frente a $\log(\frac{T_0}{T})_{\text{max}}$, se obtiene una línea recta, cuya ordenada en el origen, es el inverso de la intensidad absoluta.

Por tanto, a partir de los valores de C , se calculan los de $1/C$, que damos en la quinta columna de la Tabla XI. Representando gráficamente $1/C$ frente a $\log \frac{T_0}{T}$ se obtiene un conjunto de puntos experimentales a los que corresponde una recta de ecuación:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + m \cdot \log \left[\frac{T_0}{T} \right]_m \quad [31]$$

que se ajusta por mínimos cuadrados.

Como es sabido, los parámetros $1/A$, inverso de la intensidad absoluta y m , pendiente de la recta, vienen dados por:

$$\frac{1}{A} = \frac{\sum \frac{1}{C} - m \sum \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m}{n}; \quad m = \frac{n \sum \frac{1}{C} \cdot \log\left(\frac{T_0}{T}\right) - \sum \frac{1}{C} \sum \log\frac{T_0}{T}}{n \sum \left[\log\frac{T_0}{T} \right]^2 - \left[\sum \log\frac{T_0}{T} \right]^2}$$

Siendo n el número total de puntos experimentales.

Los valores necesarios para el cálculo de $1/A$ y m se disponen de acuerdo con la Tabla siguiente:

TABLA XII

α -Naftaldehido en disolución de cloroformo

$$s = 2,45 \text{ cm}^{-1}$$

Espectro Nº	$\left[\log \frac{T_0}{T} \right]^2$	$\log \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\max}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$\frac{1}{C} \cdot \log \frac{T_0}{T} \quad m$
1	0,6593	0,812	0,6242	0,5068
2	0,4045	0,636	0,5640	0,3587
3	0,2401	0,490	0,5136	0,2516
4	0,1584	0,398	0,4812	0,1915
5	0,0955	0,309	0,4364	0,1348
6	0,0299	0,173	0,4095	0,0708
	1,5877	2,818	3,0289	1,5142

Sustituyendo los correspondientes valores en las ecuaciones anteriores se obtienen:

$$\frac{1}{A} = 0,3417 \cdot 10^{-4} ; \quad m = 0,3472 \cdot 10^{-4} ; \quad A = 29.265$$

Utilizando los valores de estos parámetros se ha trazado la recta de la gráfica superior de la figura 4.

Es interesante, para conocer la bondad de los valores obtenidos calcular las desviaciones standard de $1/A$ y m . Para ello, mediante la ecuación [31] se calculan los valores de $1/C$ que corresponden a las absorbancias de los puntos experimentales obtenidos, y a partir de ellos las desviaciones

$$d_i = \left(\frac{1}{C} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{1}{C} \right)_{\text{calc.}}$$

Haciendo $1/A = a$ y $m = z$ la ecuación [31] puede escribirse:

$$\frac{1}{C} = a + z \cdot \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$$

Aplicando las mismas ecuaciones que se utilizaron en el método de las intensidades aparentes se calculan σ , D , σ_a , σ_m , resultando:

$$\sigma = 0,7536 \cdot 10^{-6}; \quad D = 1,5851; \quad \sigma_a = 0,0075 \cdot 10^{-4};$$

$$\sigma_m = 0,0146 \cdot 10^{-4}$$

finalmente aplicando la fórmula $\sigma_A = A^2 \cdot \sigma_{1/A}$, se obtiene para la desviación standard de la intensidad absoluta, el valor:

$$\sigma_A = 0,645 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1}, \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Siendo por tanto:

$$\underline{A = (29,3 \pm 0,6 \cdot 10^3) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

Teniendo en cuenta que el valor de A, calculado anteriormente, por el método de las intensidades aparentes, es:

$$A = (28,9 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$$

se deduce que los valores de la intensidad integrada obtenidos por ambos métodos difieren en una cuantía que se encuentra dentro de los límites de error experimentales.

D.- RESULTADOS OBTENIDOS

a) Purificación de sustancias.

Todos los compuestos carbonílicos utilizados en este trabajo han sido descritos previamente en la bibliografía.

Las muestras empleadas de metil-fenil-cetona y etil-fenil-cetona nos fueron cedidas amablemente por el Dr. Colomina, Jefe de la Sección de Calorimetría de este Instituto. Todas ellas eran de extraordinaria pureza, conseguida mediante destilaciones previas y fusiones fraccionadas (34), y comprobada cualitativamente por el método de Okau. Las constantes físicas de estas cetonas son: metil-fenil-cetona. P.F. 19,0°C., $n_D^{25} = 1.5314$; etil-fenil-cetona, P.F. 18,6°C., $n_D^{25} = 1.5249$.

El benceno, químicamente puro, Panreac, fué purificado por destilación fraccionada, en una columna de 12 mm. de diámetro interno y 2 m. de altura, rellena con unos 20.000 anillos Fenske de vidrio de 4 mm. de diámetro, convenientemente aislada y provista de 3 resistencias de calefacción independientes que permiten un amplio margen de variación de temperatura en cada una de las tres secciones de la columna. En una primera destilación aislamos una fracción bastante pura, que redestilada de nuevo nos permitió obtener un producto puro conforme con el espectro infrarrojo nº 307 del catálogo de espectros Infrarrojos del American Petroleum Institute.

El α -naftaldehido, de la firma Fluka, fué asi-
mismo purificado mediante repetidas rectificaciones, obteniendo
dose finalmente un producto cuyas constantes físicas resulta-
ron ser: P.E. $88^{\circ}/0,5$ mm. $n_D^{20} = 1.6548$.

Los tres disolventes empleados, cloroformo, tetra-
cloruro de carbono y sulfuro de carbono, fueron de procedencia
comercial, de la Unión Chimique Belge y Analar. No se sometiero
ron a ninguna purificación ya que sus espectros infrarrojos res
ultaron ser idénticos a los de los compuestos puros correspond
dientes a los espectros nº 2224 de Sadtler Standard Spetra y
939 y 698 respectivamente del catálogo del American Petroleum
Institute.

Como ya hemos indicado anteriormente, para llevar
a cabo el estudio sistemático de la intensidad y forma de alguna
nas bandas de vibración características, así como de la influencia
de la anchura de rendija sobre ellas, hemos elegido dos cete
tonas aromáticas típicas, acetofenona y propiofenona, y un al-
dehido aromático el α -naftaldehido. La elección de estos com-
puestos está motivada no sólo por el interés general que tienen
los compuestos carbonílicos, sino también porque este estudio
detallado de la banda de tensión C=O, nos ha de proporcionar
una información muy útil para el desarrollo de otros trabajos
de investigación que se han iniciado en la Sección de Espectros-
copía Molecular, sobre diversas series de compuestos carboníli-
cos en relación con la influencia que algunos factores estruc-

turales ejercen sobre la intensidad y forma de las bandas de tensión carbonílicas. Con objeto de comparar los resultados obtenidos en estos tres compuestos con los de un compuesto aromático más sencillo, hemos elegido, el benceno, y en él estudiamos la banda a 1034 cm^{-1} ; que se encuentra libre de solapamiento en ambas alas.

En el capítulo anterior hemos expuesto con detalle la realización de una medida en disolución, así como las correcciones y cálculos necesarios para obtener los principales parámetros de la banda: frecuencia del máximo de absorción, ν_m , anchura media de la banda, $\Delta\nu_{1/2}$, coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción, E_m^t , e intensidad integrada A. Por razones de brevedad prescindiremos aquí de todas las medidas y cálculos intermedios, cuya inclusión alargaría demasiado esta memoria. Solo indicaremos mediante las oportunas figuras y las correspondientes tablas de valores, los resultados obtenidos para las magnitudes aparentes $\Delta\nu_{1/2}^a$, E_m^a y B, en función de $\log (T_0/T)_m$, así como los valores calculados para las magnitudes verdaderas.

Para mayor claridad en la exposición de los resultados experimentales, nos referiremos a cada uno de los compuestos estudiados por separado, siguiendo el orden cronológico en que fueron realizadas las correspondientes medidas.

b) Acetofenona

Variables de operación del espectrógrafo.

Prisma: cloruro sódico

Rendija espectral (en cm^{-1}): 5,0; 5,9; 8,0; 10,4; 14,6

Respuesta: 3

Velocidad de registro: 4 (1/4 de vuelta del tambor de frecuencias por minuto) para las rendijas de 5,0; 5,9; 8,0 y 14,6 cm^{-1} y 16 (1/16 de vuelta del tambor de frecuencias por minuto) para la rendija de 10,4 cm^{-1} .

Espesores de las células: 0,0700 y 0,0472 cm.

Disolvente: cloroformo

Concentraciones: $3,220 \cdot 10^{-2}$; $1,609 \cdot 10^{-2}$; $0,8024 \cdot 10^{-2}$ M

Frecuencia en el máximo de la banda: 1681 cm^{-1} .

En la tabla XIII, damos los resultados obtenidos para las magnitudes aparentes de los parámetros característicos de las bandas correspondientes a cada rendija espectral, así como los productos c.b. utilizados.

En la figura 5 se representan los valores experimentales de E_m^2 y $\Delta v_{1/2}^2$ frente a la densidad óptica en el máximo de la banda, obtenidos para cada una de las rendijas espectrales utilizadas. Las rectas de ajuste a, b, c, d, e corresponden a las rendijas de 14,6; 10,4; 8,0; 5,9; y 5,0 cm^{-1} respectivamente.

En las figuras 6 y 7 se representan los valores de B frente a la densidad óptica en el máximo de la banda. Las

TABLA XIII

Acetofenona en cloroformo

Banda de tensión C=O a 1.681 cm⁻¹

s cm ⁻¹)	c.b.10 ³ (mol.litro ⁻¹ .cm)	log($\frac{T_0}{T}$) _m	E _m ^a (mol ⁻¹ .litro.cm ⁻¹)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm ⁻¹)	B.10 ⁻³ (mol ⁻¹ .litro.cm
5,0	2,254	0,924	410	17,9	22,2
	1,126	0,492	437	18,0	23,4
	0,562	0,255	454	18,3	23,1
	0,379	0,180	475	18,3	25,0
5,9	2,254	0,937	416	18,3	22,4
	1,520	0,633	416	18,8	23,0
	1,126	0,500	444	18,3	23,7
	0,759	0,332	437	18,7	23,6
	0,562	0,259	461	18,1	24,5
	0,379	0,177	467	18,6	24,1
8,0	2,254	0,858	381	18,6	20,9
	2,254	0,835	371	19,0	20,9
	1,126	0,468	416	19,3	23,2
	0,562	0,246	438	18,8	24,5
	0,379	0,161	425	19,8	23,5
0,4	2,702	0,936	346	19,2	19,0
	1,822	0,672	369	19,8	20,6
	1,757	0,651	370	20,0	20,7
	1,184	0,454	383	20,4	21,8
	0,808	0,328	406	21,0	23,5
	0,575	0,241	419	21,2	24,0
4,6	2,254	0,682	302	22,8	20,6
	2,254	0,681	302	22,6	19,6
	1,126	0,378	336	23,5	21,6
	0,562	0,197	351	23,7	23,0
	0,379	0,133	351	23,7	22,8

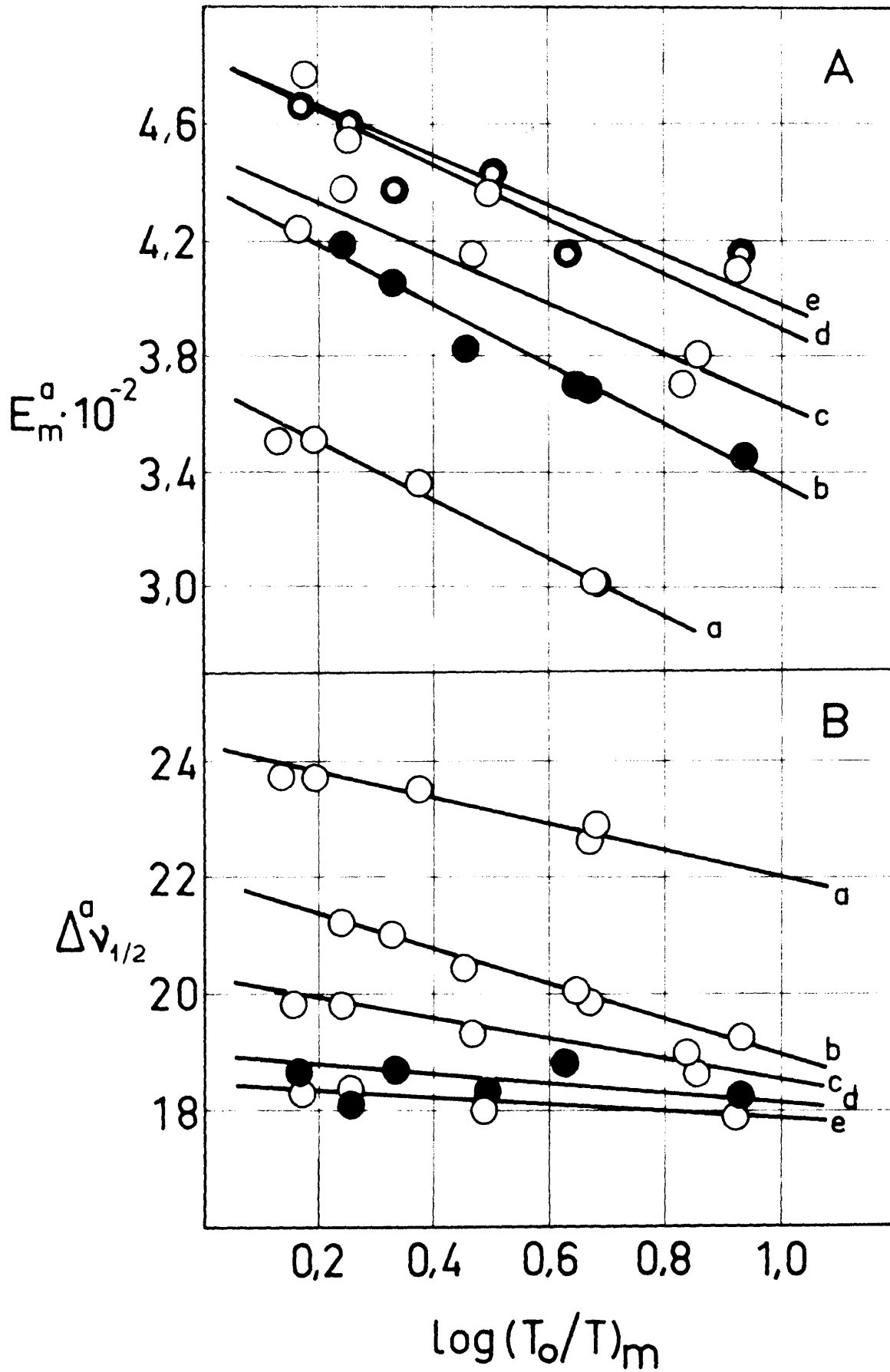


Fig. 5

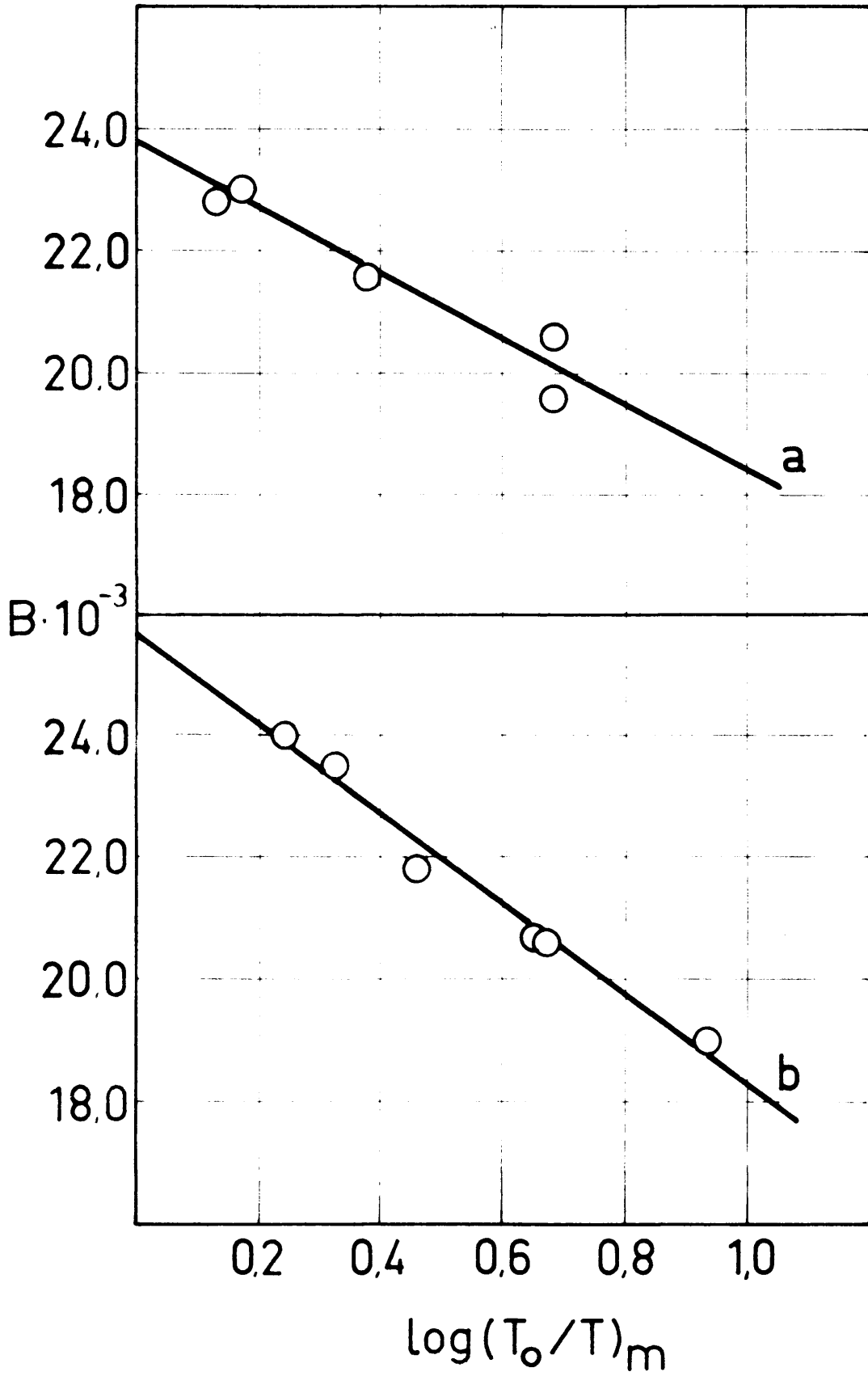


Fig. 6

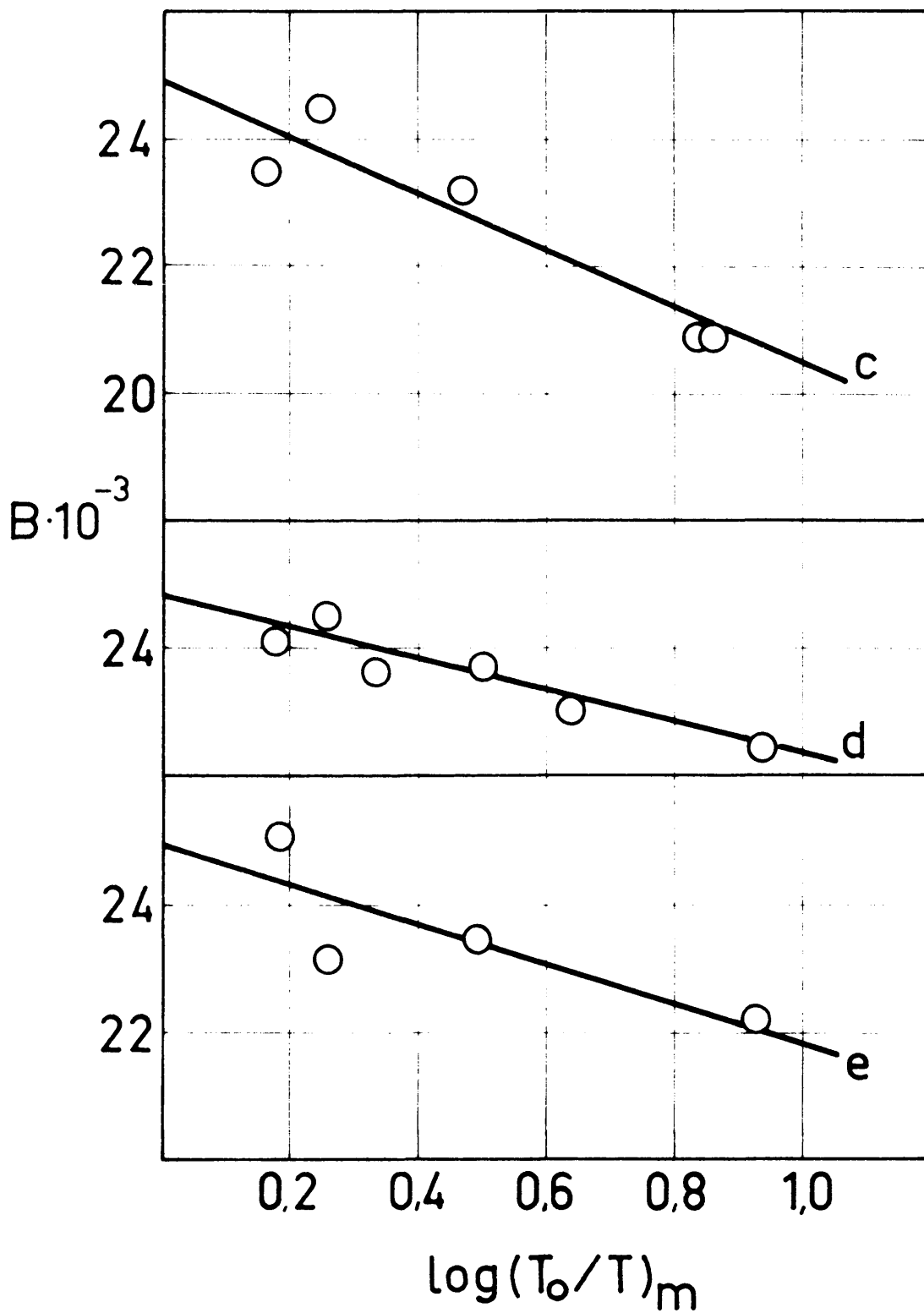


Fig. 7

letras minúsculas con que designamos las rectas de ajuste, calculadas por mínimos cuadrados, tienen el mismo significado que las de la figura anterior.

Los valores de la intensidad integrada A, obtenidos por extrapolación lineal de B para $\log (T_0/T)_m = 0$, mediante ajuste por mínimos cuadrados, y de la pendiente z, así como las desviaciones standard σ_A y σ_z de estas magnitudes se dan en la Tabla XIV, indicándose así mismo al pie de ella los valores verdaderos de la anchura media y coeficiente de extinción calculados, como se indica en la discusión de resultados, por extrapolación cuando $S \rightarrow 0$

TABLA XIV

Acetofenona en cloroformo
Banda de tensión $C = 0$ a 1681 cm^{-1} .

S (cm^{-1})	$A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$z \cdot 10^{-3}$	σ_A	σ_z
5,0	24,9	- 3,1	0,2	0,5
5,9	24,8	- 2,4	0,3	0,5
8,0	24,9	- 4,4	0,6	1,0
10,4	25,6	- 7,3	0,3	0,6
14,6	23,8	- 5,3	0,4	0,9

$$\Delta \nu_{1/2}^t = 17,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_m^t = 490 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (D = 0,2)$$

$$460 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (D = 0,5)$$

$$436 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (D = 0,8)$$

c) Propiofenona

VARIABLES DE OPERACIÓN DEL ESPECTRÓGRAFO:

Prisma: cloruro sódico

Rendija espectral (en cm^{-1}): 3,7;5,1;5,9;8,1;14,7

Respuesta: 3

Velocidad de registro: 4

Espesores de las células: 0,0700 y 0,0472 cm.

Disolvente: cloroformo

Concentraciones: $3,019 \cdot 10^{-2}$; $1,509 \cdot 10^{-2}$; $0,871 \cdot 10^{-2}$;
 $0,754 \cdot 10^{-2}$ M.

Frecuencia del máximo de la banda: 1.686 cm^{-1}

En la fig. 8 se representan los valores de E_m^a y $\Delta_{\nu}^a_{1/2}$ frente a la densidad óptica en el máximo de la banda y en las figuras 9 y 10 los valores de B frente a $\log (T_0/T)$. Las rectas de ajuste a, b, c, d, e corresponden a las rendijas de 14,7 ; 8,1 ; 5,9 ; 5,1 y 3,7 cm^{-1} respectivamente.

Los valores correspondientes se dan en las tablas

XV y XVI

d) Benceno

VARIABLES DE OPERACIÓN DEL ESPECTRÓGRAFO:

Prisma: cloruro sódico

Rendija espectral (en cm^{-1}): 1,78;2,62;3,67;4,72;
5,77 y 6,80.

Respuesta: 4

Velocidad de registro: 8

Espesores de las células: 0,1059;0,0696;0,0469 cm.

Disolvente: sulfuro de carbono

Concentraciones: 2,2435; 1,8315; $0,6832 \cdot 10^{-1}$ M.

Frecuencia del máximo de la banda: 1034 cm^{-1} .

TABLA XV

Propiofenona en cloroformo
Banda de tensión C = 0 a 1686 cm⁻¹

S cm ⁻¹)	c.b.10 (mol.litro ⁻¹ .cm)	log($\frac{T_0}{T}$) _m	E _m ^a mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²	Δ _{1/2} (cm ⁻¹)	B.10 ³ mol ⁻¹ .litro.cm ²
3.7	2.113	0.747	353	20.3	21,4
	1.056	0.411	389	20.6	22,9
	0.610	0.243	399	20.5	23,6
	0.528	0.206	390	20.4	22,9
	0.411	0.168	409	20.8	23,7
5.1	2.113	0.735	348	20.9	21,6
	1.056	0.382	362	20.8	22,1
	0.610	0.238	390	20.5	23,8
	0.411	0.160	389	20.4	23,5
5.9	2.113	0.723	342	20.8	21,2
	1.425	0.505	354	21.4	22,0
	0.712	0.265	372	21.1	22,8
		0.188	355	21.0	22,2
	0.356	0.133	371	21.2	22,7
8.1	2.113	0.696	329	21.6	21,0
	1.056	0.358	339	21.5	21,0
	0.610	0.222	364	21.7	22,7
	0.356	0.132	371	21.9	22,7
4.7	2.113	0.576	273	24.9	19,9
	1.056	0.310	293	25.3	21,1
	0.528	0.158	299	25.5	21,4
	0.356	0.118	331	26.3	23,4

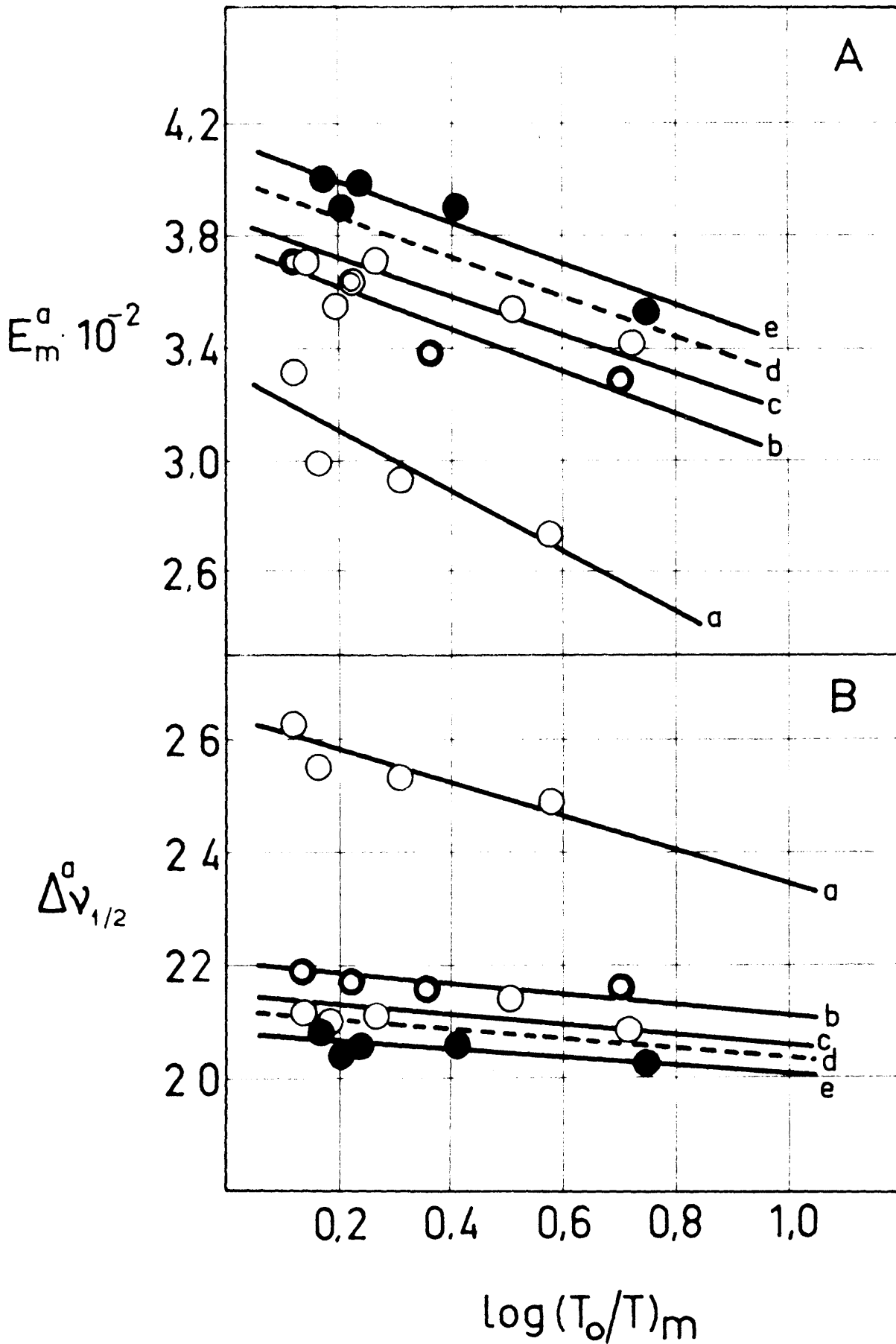


Fig. 8

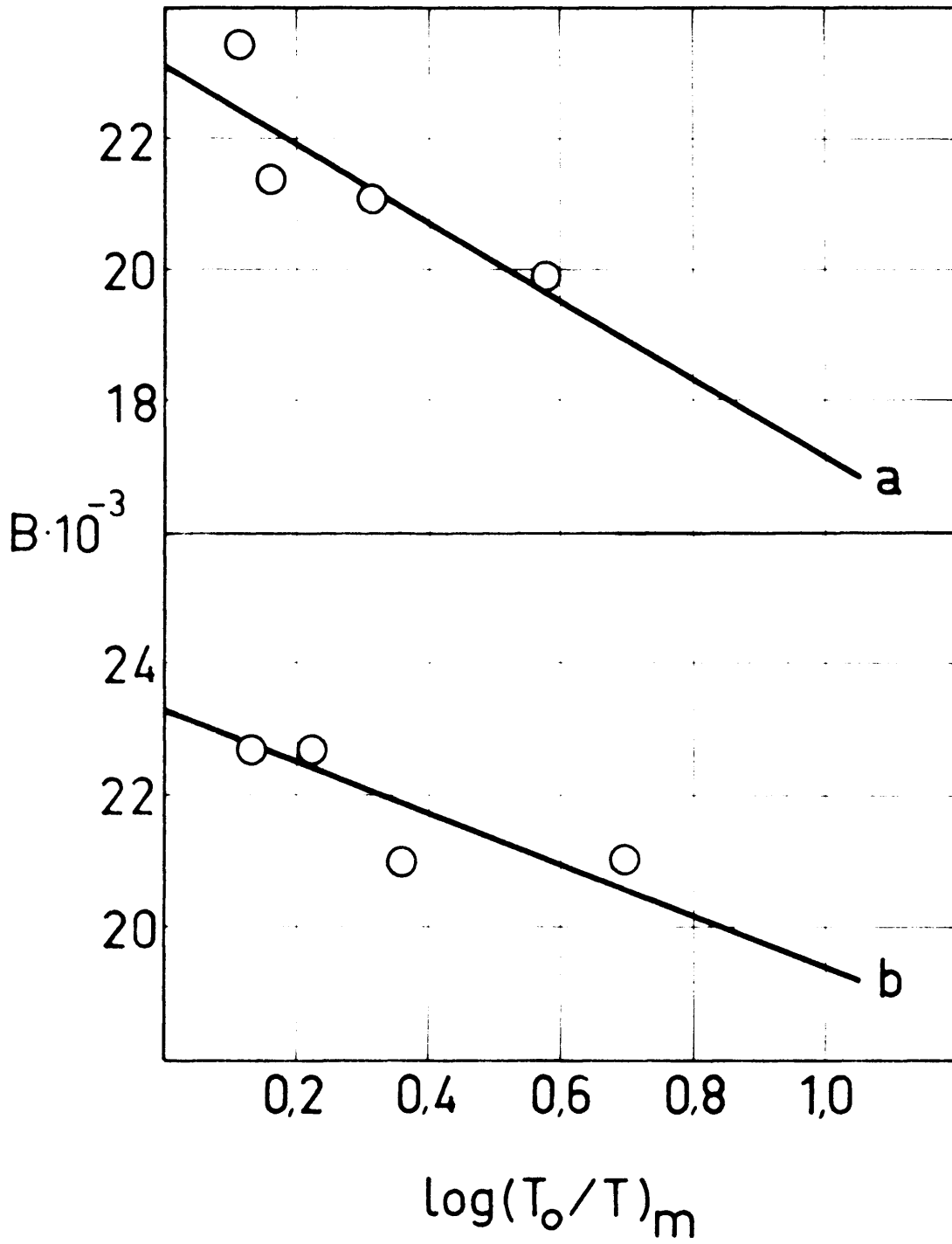


Fig. 9

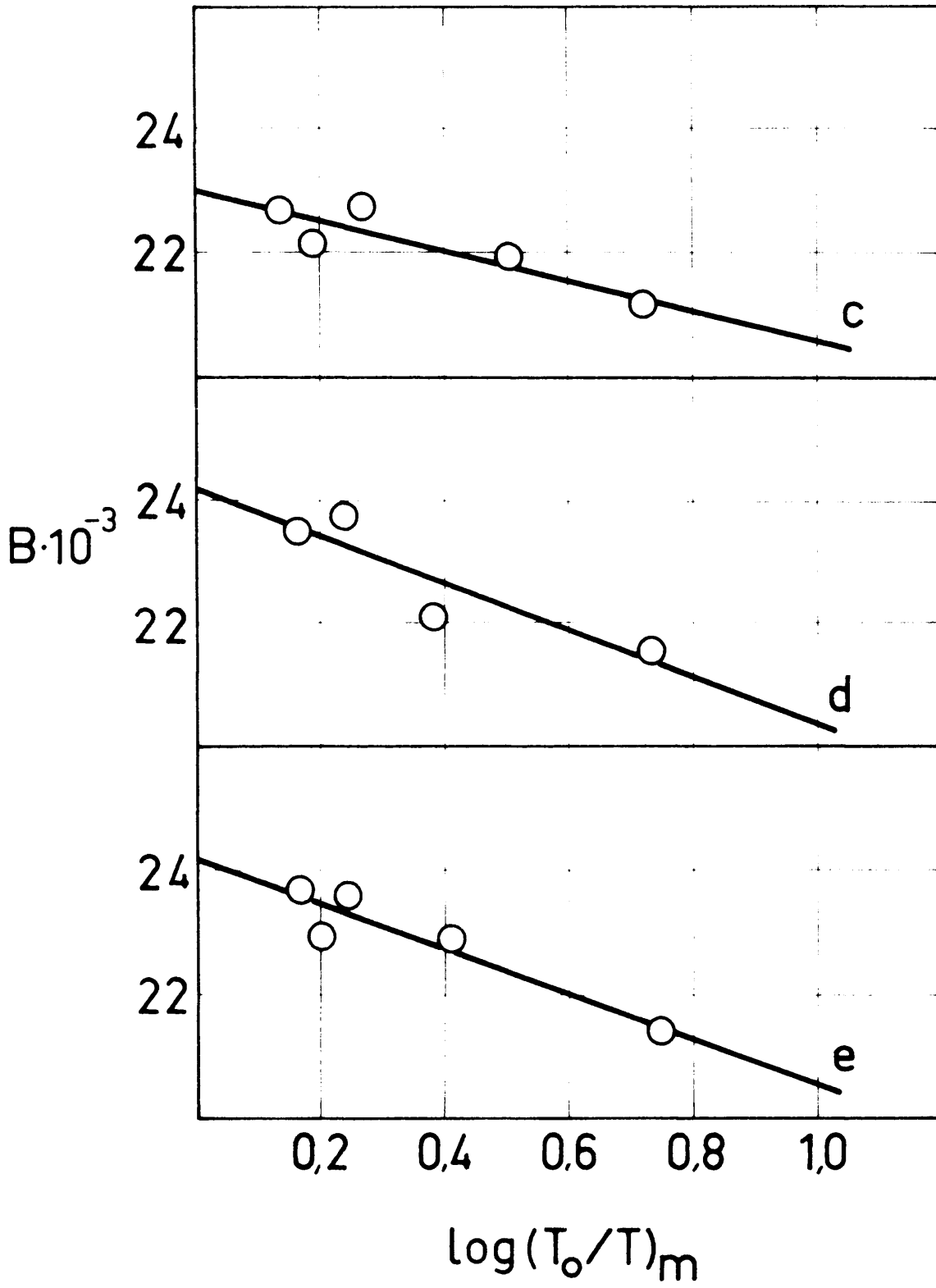


Fig. 10

TABLA XVI

Propiofenona en cloroformo

Banda de tensión C = 0 a 1.681 cm⁻¹

s cm ⁻¹)	A.10 ⁻³ (mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²)	z.10 ⁻³	σ _A	σ _Z
3,7	24,2	-3,7	0,3	0,8
5,1	24,2	-3,8	0,6	1,3
5,9	23,0	-2,3	0,2	0,3
8,1	23,3	-3,9	0,7	1,6
14,7	23,1	-5,9	0,9	2,5

$$\Delta \nu_{1/2}^t = 20,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_m^t = 400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} (D=0,2); 373 (D=0,5) \\ 356 (D=0,8)$$

TABLA XVIIBenceno en sulfuro de carbono. Banda a 1034 cm⁻¹

s cm ⁻¹)	c.b.10 ³ mol.litro ⁻¹ .cm	log($\frac{T_0}{T}$) _m	E _m ^a mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²	Δν _{1/2} ^a (cm ⁻¹)	B.10 ⁻³ mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²
1.8	0,0320	0,136	426	11,1	
	0,0475	0,196	413	10,8	
	0,0737	0,310	419	10,9	
	0,0827	0,338	408	10,7	
	0,1052	0,450	428	10,4	
	0,1052	0,443	421	10,6	
	0,2264	0,498	406	10,6	
	0,1560	0,620	397	10,6	
	0,2421	0,958	396	10,5	
2.6	0,0475	0,197	414	11,4	16,08
	0,0737	0,296	401	11,3	14,88
	0,0826	0,334	404	10,8	15,43
	0,1052	0,423	402	10,9	14,46
	0,1052	0,419	398	10,8	14,09
	0,1264	0,486	397	11,2	14,94
	0,1560	0,616	394	10,9	14,63
	0,1902	0,749	393	11,0	14,57
	0,2421	0,934	386	11,0	14,57

TABLA XVII (Continuación)

Benceno en sulfuro de carbono. Banda a 1034 cm^{-1} .

ν -1)	$c.b.10^3$ mol.litro ⁻¹ .cm	$\log(\frac{T_0}{T})_m$	E_m^a mol ⁻¹ .litro.cm ⁻¹	$1/2$ (cm^{-1})	$B.10^{-3}$ mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²
.7	0,0320	0,129	403	11,4	15,65
	0,0475	0,187	393	11,4	15,36
	0,0737	0,291	395	11,2	15,18
	0,0826	0,320	388	11,3	14,82
	0,1052	0,410	390	11,4	15,16
	0,1226	0,465	379	11,4	14,88
	0,1560	0,599	384	11,2	15,07
.7	0,0320	0,122	387	12,1	15,08
	0,0737	0,279	379	12,2	15,12
	0,0826	0,317	383	11,9	15,23
	0,1052	0,389	370	11,9	14,27
	0,1226	0,452	369	12,0	14,74
	0,1561	0,578	370	12,1	14,62
	0,1902	0,698	367	12,0	14,44
0,2421	0,851	352	12,0	14,29	
.8	0,0320	0,118	370	12,8	15,17
	0,0737	0,265	360	13,1	15,06
	0,1052	0,381	362	12,8	15,09
	0,1226	0,444	362	12,6	14,76
	0,1560	0,549	359	12,5	14,61
	0,1902	0,659	347	12,9	14,82
	0,2421	0,819	338	12,6	14,72
.8	0,0320	0,113	351	13,8	15,35
	0,0475	0,166	350	13,8	15,58
	0,0737	0,253	344	13,7	14,80
	0,0826	0,286	346	13,4	14,92
	0,1052	0,358	341	13,3	14,24
	0,1052	0,352	335	13,6	14,33
	0,1226	0,413	337	13,3	14,29
	0,1560	0,513	329	13,4	14,38
	0,1902	0,628	328	13,0	13,75
	0,2421	0,773	319	13,5	14,12

Hemos omitido reseñar los valores de B correspondientes a la rendija espectral de $1,8 \text{ cm}^{-1}$, porque las medidas realizadas en este caso, en el que se utilizó prisma de cloruro sódico, no resultaron

ser reproducibles y por tanto el valor calculado para la intensidad integrada no ofrece un grado suficiente de confianza para ser tenido en cuenta en la discusión general de resultados.

En las figuras 11, 12 y 13 se representan los valores de $\Delta\nu_{1/2}^a$, E_m^a y B, respectivamente, frente a la densidad óptica en el máximo de la banda.

Las rectas de ajuste a, b, c, d, e, f corresponden a las rendijas de 6,80; 5,77; 4,72; 3,67; 2,62 y 1,78 cm^{-1} , respectivamente.

TABLA XVIII

Benceno en sulfuro de carbono

Banda a 1034 cm^{-1}

s (cm^{-1})	$A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$z \cdot 10^{-3}$	$\sigma_A \cdot 10^{-3}$	$\sigma_Z \cdot 10^{-3}$
2,6	15,53	-1,37	0,52	0,79
3,7	15,56	-1,17	0,25	0,66
4,7	15,28	-1,21	0,22	0,44
5,8	15,22	-0,72	0,17	0,34
6,8	15,48	-2,35	0,23	0,53

$$\Delta\nu_{1/2}^t = 10,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_m^t = 426 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (D = 0,2)$$

$$414 (D = 0,5); 410 (D = 0,8)$$

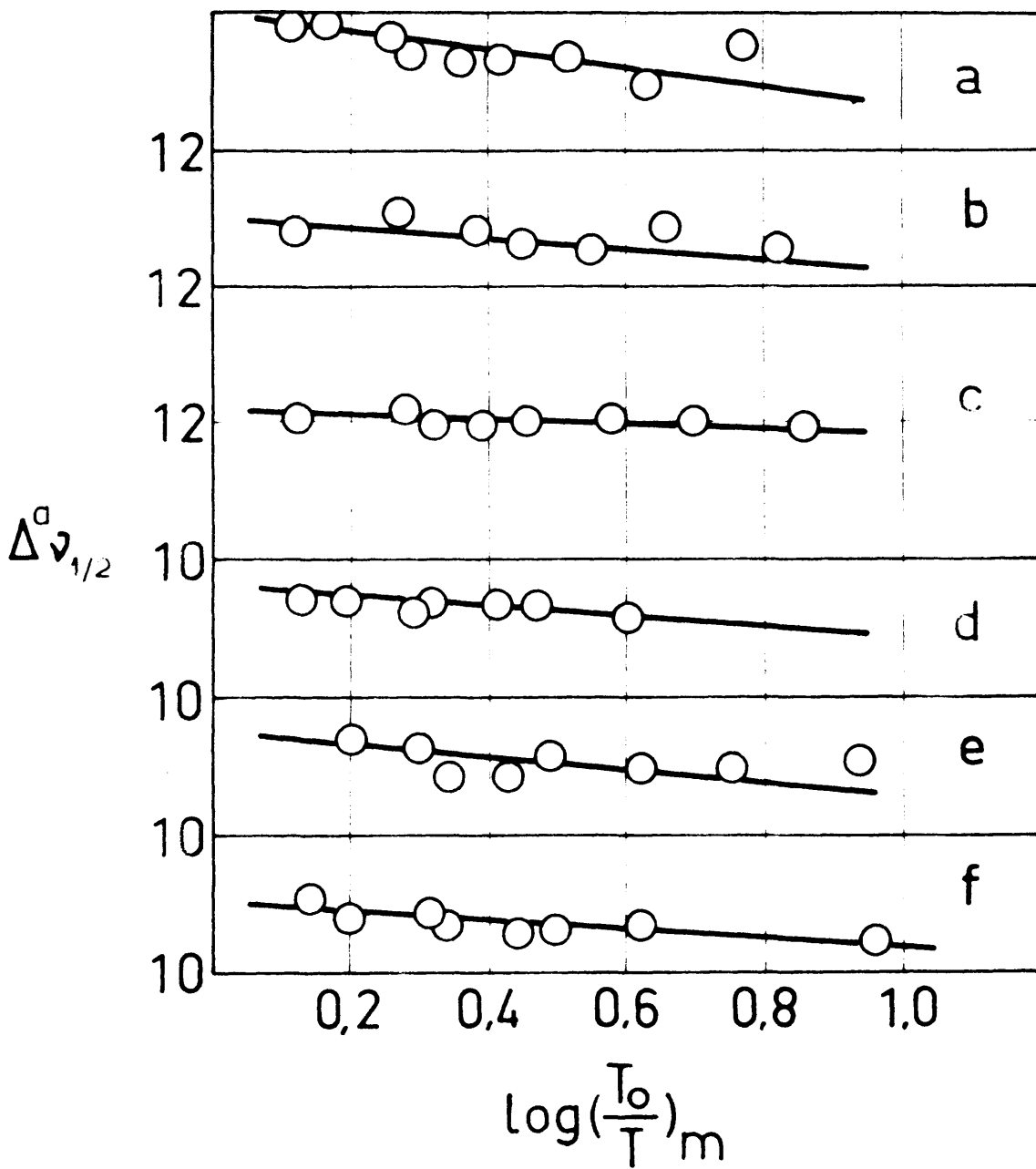


Fig 11

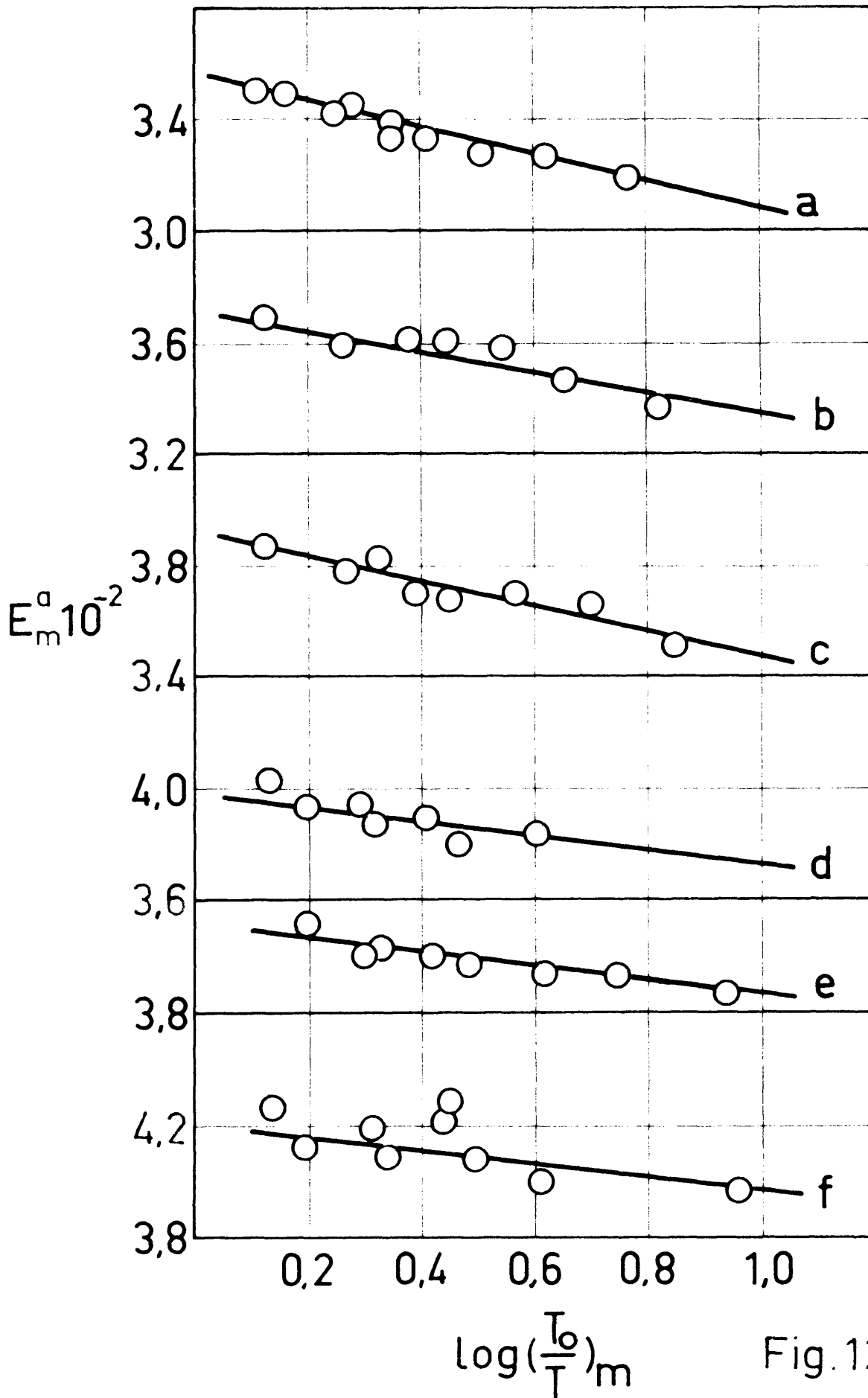


Fig. 12

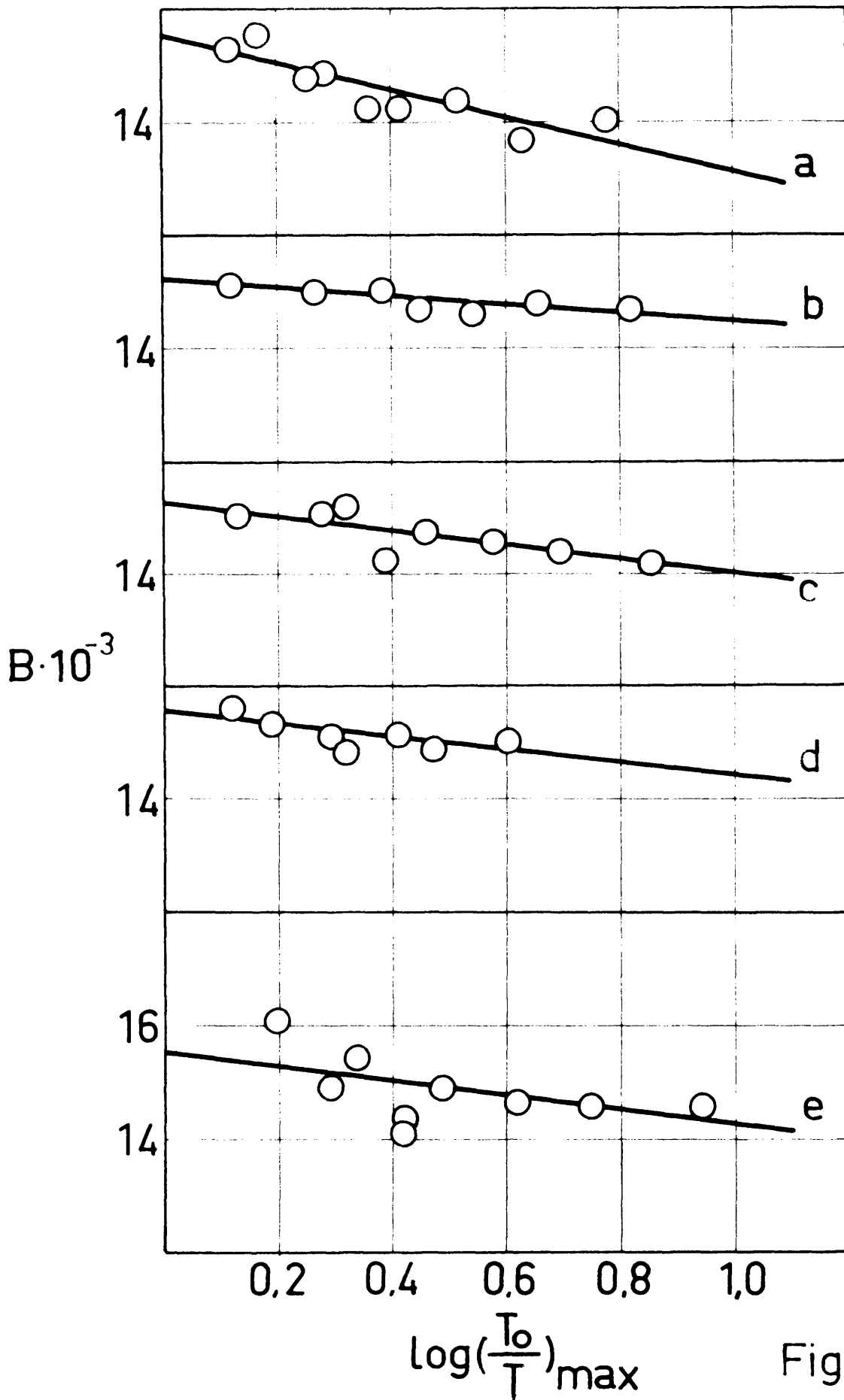


Fig.13

e) α - Naftaldehido

Variables de operación del espectrógrafo:

Prisma: Floruro cálcico

Rendija espectral (en cm^{-1}): 1,2;1,8;2,5;3,5;6,6

Respuesta: 4

Velocidad de registro: 8

Espesores de las células: 0,0634;0,0627;0,0540;
0,0468 cm.

Disolvente: cloroformo

Concentraciones: 2,548; 1,681; 1,028; 0,493. 10^{-2} M.

Frecuencia del máximo de la banda: 1.690 cm^{-1}

En las figuras 14, 15 y 16 se representan los valores de $\Delta v_{1/2}^a$, E_m^a , y B respectivamente*, frente a la densidad óptica en el máximo de la banda.

Las rectas de ajuste a, b, c, d y e, corresponden a las rendijas de 6,6 ; 3,5 ; 2,5 ; 1,8 y 1,2 cm^{-1} respectivamente.

f) Método de áreas de absorción.

Como ya indicamos en el capítulo anterior, hemos aplicado el método de áreas de absorción a la determinación de las intensidades absolutas del α - naftaldehido, empleando para ello las medidas realizadas en el estudio de este compuesto por el método de intensidades aparentes.

* dados en las tablas XIX y XX.

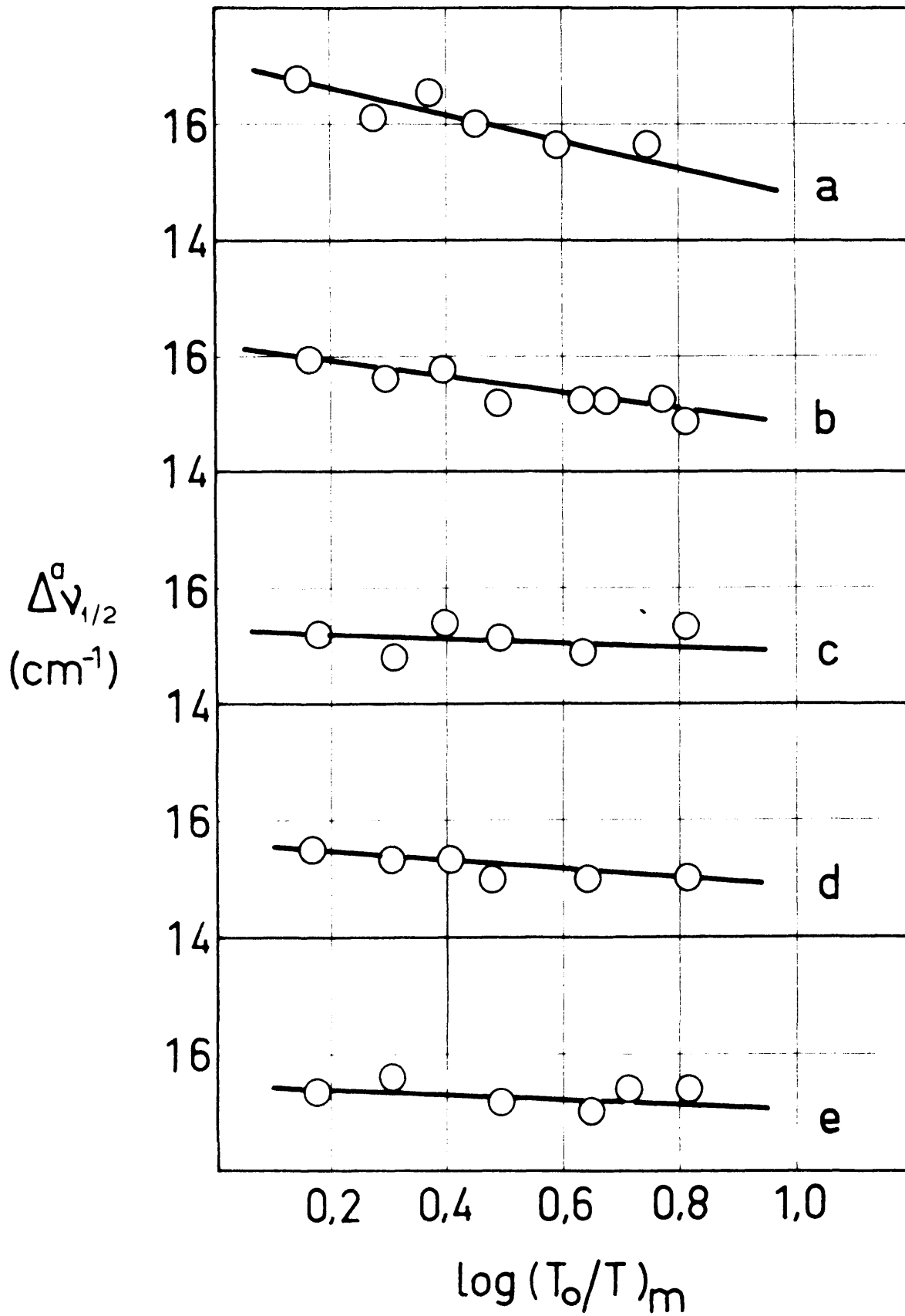


Fig. 14

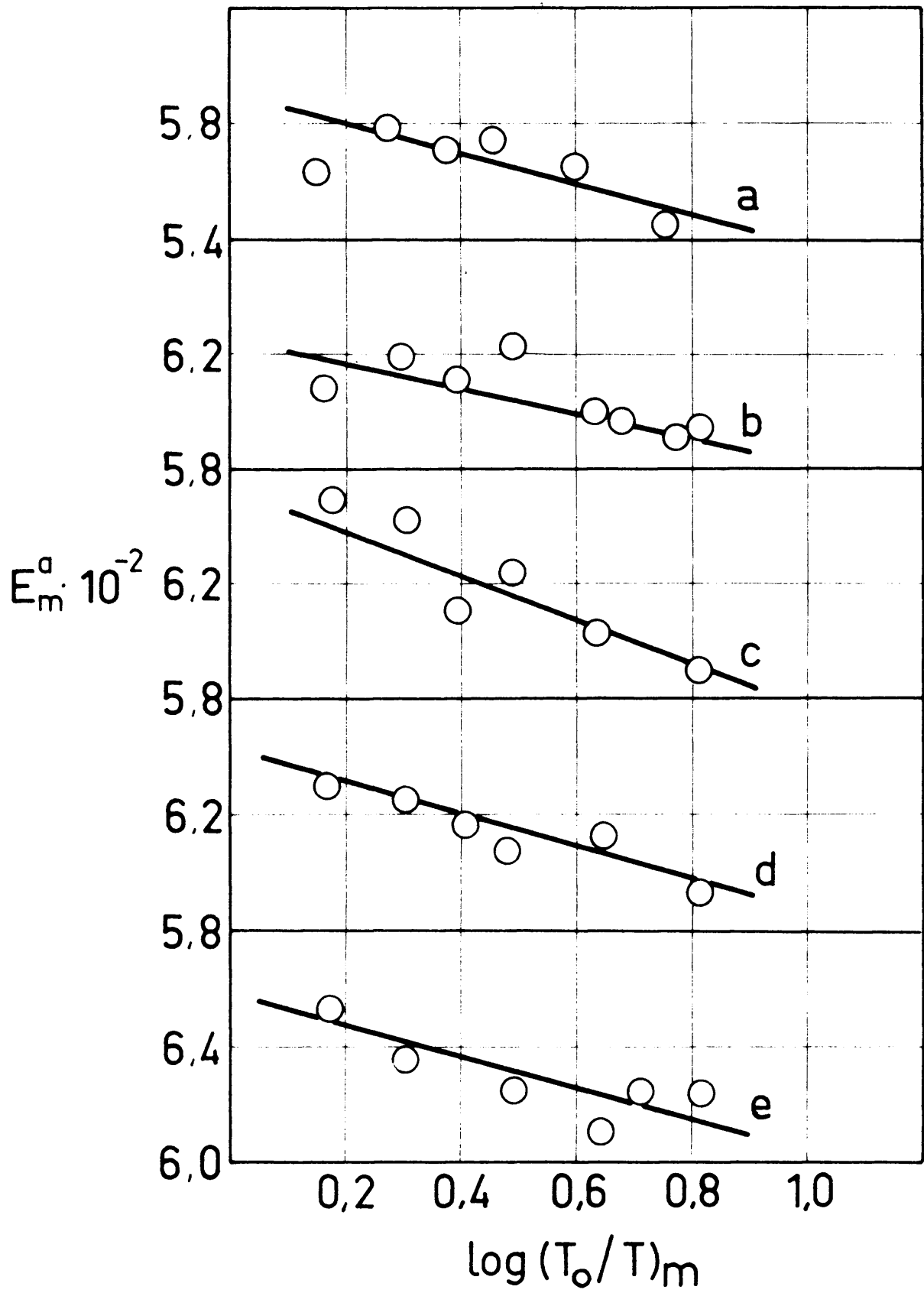


Fig. 15

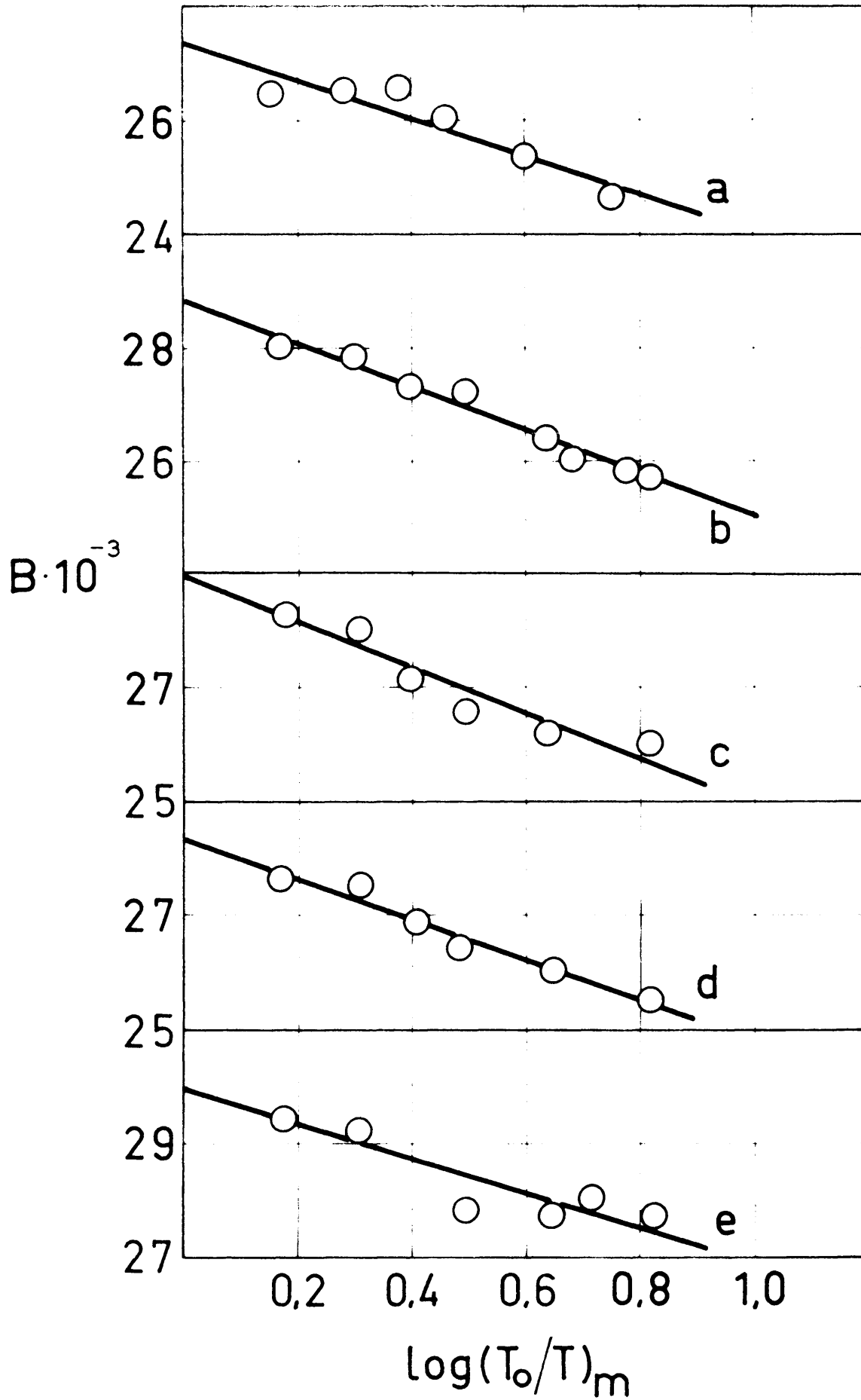


Fig. 16

TABLA XIX

α - Naftaldehido en cloroformo
Banda de tensión C=O a 1690 cm⁻¹

	c.b.10 ³ (mol.litro ⁻¹ .cm)	log($\frac{T_0}{T}$)	E _m ^a mol ⁻¹ .litro.cm ⁻¹	Δv _{1/2} ^a	B.10 ⁻³ mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²
1)					
2	1,3138	0,820	624	15,4	27,77
	1,1391	0,712	625	15,4	28,07
	1,0540	0,646	613	15,0	27,76
	0,7870	0,492	625	15,2	27,87
	0,4813	0,306	636	15,6	29,28
	0,2665	0,174	653	15,4	29,44
8	1,3760	0,816	593	15,0	25,54
	1,0540	0,646	613	15,0	26,09
	0,7870	0,480	608	15,0	26,43
	0,6514	0,402	617	15,4	26,90
	0,4813	0,301	625	15,4	27,51
	0,2665	0,168	630	15,5	27,63
5	1,3760	0,812	590	15,3	26,00
	1,0540	0,636	603	14,9	26,19
	0,7870	0,490	623	15,1	26,59
	0,6514	0,398	611	15,4	27,19
	0,4813	0,309	642	14,8	28,01
	0,2665	0,173	649	15,2	28,30
5	1,3760	0,818	594	14,8	25,75
	1,3138	0,776	591	15,2	25,90
	1,1391	0,680	597	15,2	26,12
	1,0540	0,632	600	15,2	26,43
	0,7870	0,490	623	15,2	27,29
	0,6514	0,398	611	15,8	27,34
	0,4813	0,298	619	15,6	27,88
	0,2665	0,162	608	16,0	28,03
6	1,3760	0,750	545	15,6	24,64
	1,0540	0,596	565	15,6	25,39
	0,7870	0,452	574	16,0	26,07
	0,6514	0,372	571	16,5	26,58
	0,4813	0,278	578	16,1	26,56
	0,2665	0,150	563	16,8	26,44

TABLA XX

Naftaldehido de cloroformo
Banda de tensión C = 0 a 1690 cm⁻¹

s (cm ⁻¹)	A.10 ⁻³ mol ⁻¹ .litro.cm ⁻²	z.10 ⁻³	σ _A .10 ⁻³	σ _Z .10 ⁻³
1,2	29,98	-3,08	0,42	0,73
1,8	28,32	-3,50	0,16	0,32
2,5	28,93	-4,00	0,32	0,62
3,5	28,87	-3,81	0,16	0,28
6,6	27,37	-3,29	0,34	0,72

$$\Delta v_{1/2}^t = 14,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_m^t = 640(\log \frac{T_0}{T} = 0,2); 624(\log \frac{T_0}{T} = 0,5); 606(\log \frac{T_0}{T} = 0,8) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1}$$

En la Tabla XXI se reseñan los valores de las áreas de absorción C, así como los inversos $\frac{1}{C}$, que son los utilizados para las representaciones gráficas de $\frac{1}{C} \cdot 10^4$ frente a $\log (T_0/T)_m$, de la figura 17.

Las rectas de ajuste a, b, c, d y e, corresponden a las rendijas de 6,6 ; 3,5; 2,5 ; 1,8 y 1,2 cm⁻¹ respectivamente.

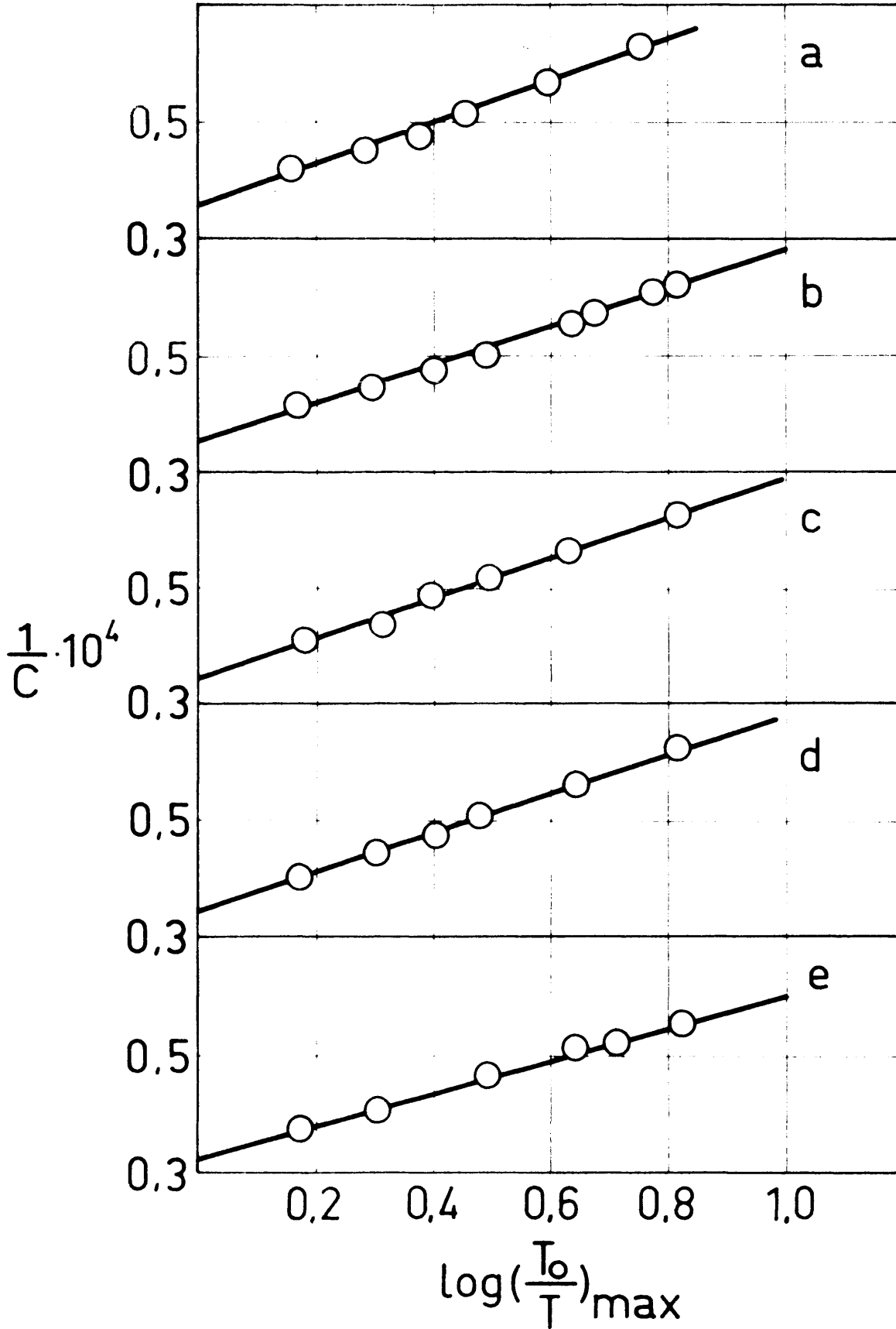


Fig. 17

TABLA XXI

α - Naftaldehido en cloroformo banda a 1690 cm^{-1}

Método de áreas de absorción

s (cm^{-1})	$b.o. \cdot 10^3$	$\log \left(\frac{T_0}{T} \right)_m$	c'	$c \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{c} \times 10^4$
1.2	1,3138	0,820	23,72	18,05	0,5540
	1,1391	0,712	21,77	19,11	0,5232
	1,0540	0,646	20,44	19,39	0,5157
	0,7870	0,492	16,77	21,30	0,4694
	0,4813	0,306	11,76	24,43	0,4093
	0,2665	0,174	7,07	26,52	0,3770
1.8	1,3760	0,816	22,00	15,96	0,6265
	1,0540	0,646	18,66	17,70	0,5649
	0,7870	0,480	15,47	19,60	0,5102
	0,6514	0,402	13,64	20,93	0,4777
	0,4813	0,301	10,81	22,46	0,4452
	0,2665	0,168	6,63	24,87	0,4020
2.5	1,3760	0,812	22,05	16,02	0,6242
	1,0540	0,636	18,69	17,73	0,5640
	0,7870	0,490	15,53	19,47	0,5136
	0,6514	0,398	13,54	20,78	0,4812
	0,4813	0,309	11,03	22,91	0,4364
	0,2665	0,173	6,50	24,42	0,4095
3.5	1,3760	0,818	21,96	15,96	0,6266
	1,3138	0,776	21,53	16,39	0,6101
	1,1391	0,680	19,78	17,36	0,5760
	1,0540	0,632	18,94	17,97	0,5554
	0,7870	0,490	15,73	19,99	0,5002
	0,6514	0,398	13,76	21,12	0,4734
	0,4813	0,298	10,75	22,34	0,4476
	0,2665	0,162	6,41	24,05	0,4158
6.6	1,3760	0,750	21,64	15,72	0,6361
	1,0540	0,596	18,43	17,43	0,5718
	0,7870	0,452	15,28	19,41	0,5151
	0,6514	0,372	13,60	20,87	0,4791
	0,4813	0,278	10,68	22,18	0,4508
	0,2665	0,150	630	23,63	0,4231

En la Tabla XXII damos los valores de las intensidades absolutas deducidas de la ecuación [31], correspondientes a cada rendija espectral.

TABLA XXII

α - Naftaldehido en cloroformo
 Banda de tensión C=O a 1690 cm^{-1}
 Método de áreas de absorción.

s (cm^{-1})	$A \cdot 10^{-3}$	$\sigma_A \cdot 10^{-3}$
1,2	30,44	0,49
1,8	29,27	0,67
2,5	29,26	0,65
3,5	28,55	0,62
6,6	28,19	0,80

Para dar una idea de lo imprecisa que resulta la extrapolación de C cuando b.c. $\rightarrow 0$, representamos en la fig. 18, los valores de C frente a $\log \left(\frac{T_0}{T}\right)_m$ y las curvas de ajuste correspondientes, cuyas intersecciones con el eje de ordenadas representan los valores de A calculados a partir de la ecuación [31]. Con el fin de no hacer confusa esta representación gráfica, hemos omitido las curvas correspondientes a las rendijas espectrales de 1,8 y $2,5 \text{ cm}^{-1}$ que se sitúan, naturalmente, entre las de 1,2 y $3,5 \text{ cm}^{-1}$.

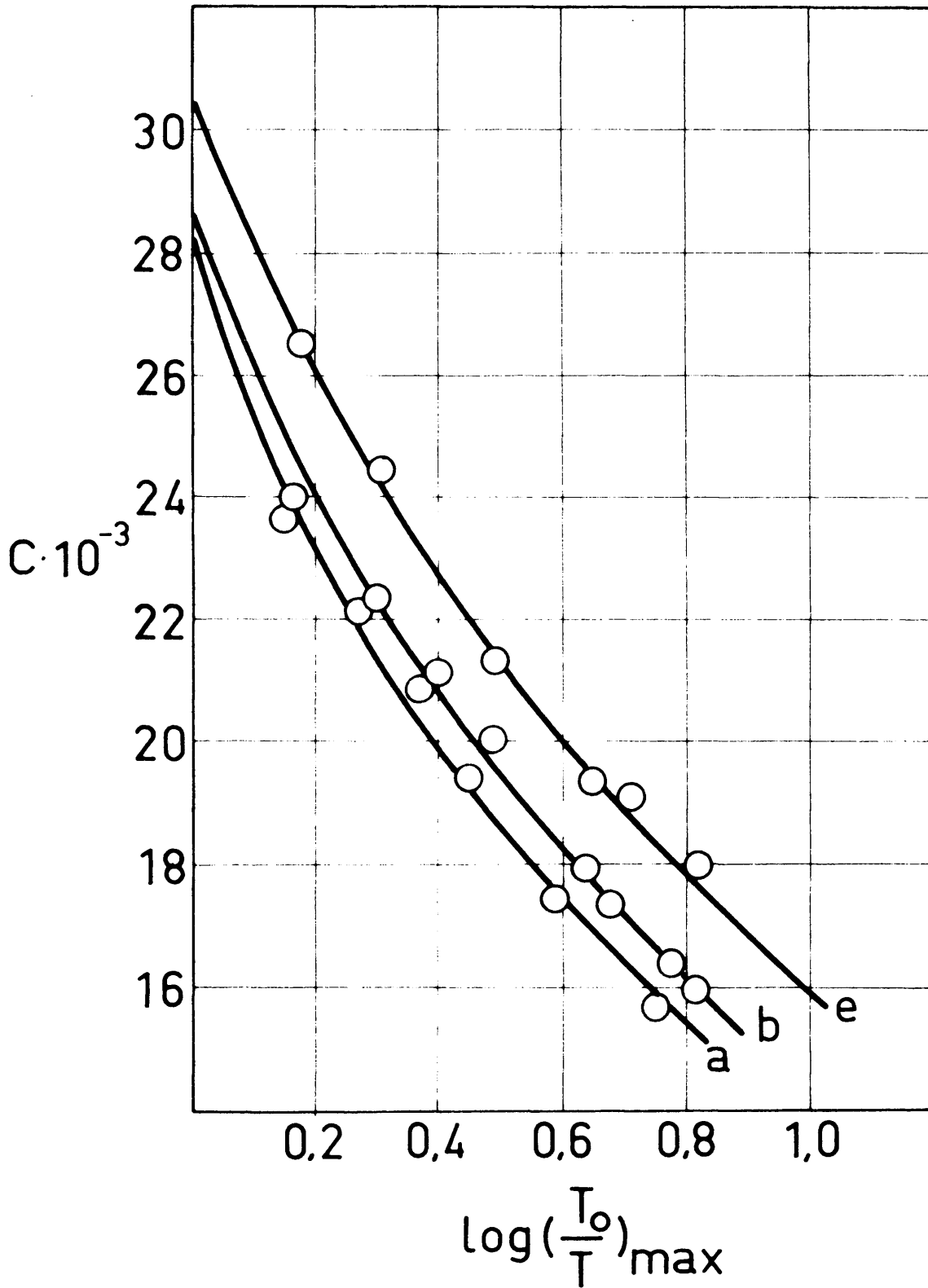


Fig. 18

Finalmente en las Tablas XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII y XXVIII, damos los valores de las medidas de las áreas de absorción correspondientes a la isopropil-fenil-cetona, benzofenona, ciclohexanona, benzaldehido, α -naftaldehido y 9-10-antraquinona respectivamente.

TABLA XXIII

Isopropil-fenil-cetona en cloroformo

Banda de tensión C=O a 1683 cm^{-1} ; $s=5,9 \text{ cm}^{-1}$

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^{-3}$
0,8026	11,91	0,8399	19,07
0,7241	12,82	0,7802	19,41
0,6128	13,20	0,7574	19,06
0,4917	14,78	0,6764	20,22
0,3689	15,90	0,6288	20,36
0,2978	16,93	0,5905	20,33
0,2205	18,14	0,5512	21,00

Métodos de áreas de absorción: $A=22,1 \pm 0,5$

Método de intensidades aparentes: $A=21,5 \pm 0,3$

TABLA XXIV

Benzofenona en cloroformo

Banda de tensión $C = 0$ a 1659 cm^{-1} ; $s=5,6 \text{ cm}^{-1}$

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^{-3}$
0,8518	13,40	0,7463	22,25
0,5844	15,95	0,6271	23,50
0,4608	17,71	0,5645	23,86
0,3032	19,79	0,5053	22,82
0,2410	20,28	0,4930	23,51
0,1605	20,98	0,4767	23,00

Método de áreas de absorción: $A=25,2 \pm 0,6$

Método de intensidades aparentes: $A=24,0 \pm 0,4$

TABLA XXV

Ciclohexanona en cloroformo

Banda de tensión $C=0$ a 1.707 cm^{-1} ; $s=6,1 \text{ cm}^{-1}$

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^{-3}$
0,9871	13,04	0,7666	23,49
0,8109	15,14	0,6607	23,77
0,6836	15,81	0,6324	23,32
0,5679	17,20	0,5814	24,33
0,3823	19,72	0,5071	24,82
0,2597	20,77	0,4813	24,78

Método de áreas de absorción: $A=27,2 \pm 1,3$

Método de intensidades aparentes: $A=25,4 \pm 0,4$

TABLA XXVI

Benzaldehido en cloroformo
Banda de tensión C=O a 1705 cm^{-1} ; $s=6,1 \text{ cm}^{-1}$

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^{-3}$
0,7413	15,25	0,6556	22,98
0,6026	16,59	0,6026	23,56
0,5251	17,97	0,5565	24,48
0,4280	19,40	0,5155	24,99
0,3183	20,49	0,4880	25,15
0,2250	22,66	0,4413	26,29

Método de áreas de absorción. $A=28,7 \pm 0,8$

Método de intensidades aparentes: $A=27,5 \pm 0,3$

TABLA XXVII

α - Naftaldehido en cloroformo
Banda de tensión C=O a 1688 cm^{-1} ; $s=5,9 \text{ cm}^{-1}$

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$C \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^{-3}$
1,183	13,15	0,7602	25,19
0,830	15,99	0,6253	25,94
0,582	18,87	0,5299	26,97
0,518	19,48	0,5134	28,09
0,354	21,62	0,4624	27,51
0,246	24,11	0,4147	29,71

Método de áreas de absorción: $A=30,7 \pm 0,6$

Método de intensidades aparentes: $A=29,9 \pm 0,4$

TABLA XXVIII

9-10 Antraquinona en cloroformo
Banda de tensión C=O a 1676 cm⁻¹; s=5,8 cm⁻¹

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	C.10 ⁻³	$\frac{1}{C} \cdot 10^4$	B.10 ⁻³
0,8470	17,81	0,5613	28,74
0,7545	19,76	0,5061	29,94
0,6436	20,22	0,4945	29,78
0,5381	22,76	0,4394	32,06
0,4121	25,02	0,3996	32,85
0,2795	28,93	0,3456	35,19
0,2083	29,70	0,3366	34,33

Método de áreas de absorción: A=40,1 ± 1,7

Método de intensidades aparentes: A = 37,0 ± 0,6

En las Figs. 19 y 20 hemos representado los valores de $\frac{1}{C} \cdot 10^4$ frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$ y las rectas de ajuste correspondientes de la 9-10 antroquinona (a), isopropil-fenil-cetona (b), benzofenona (c), ciclohexanona (d), benzaldehido (f) y α-naftaldehido (g).

Con objeto de dar una idea gráfica del tipo de curvas que se obtiene al representar C frente a la densidad óptica en el máximo de la banda, y su extrapolación para el valor cero de ésta, hemos realizado las siguientes representaciones gráficas:

Fig. 21. Isopropil-fenil-cetona

Fig. 22. Benzofenona

Fig. 23. Ciclohexanona

Fig. 24. Benzaldehido

Fig. 25. α - Naftaldehido

Fig. 26. 9-10 Antraquinona

Incluimos en cada una de ellas, así mismo las recetas de ajuste correspondientes a los puntos experimentales obtenidos según el método de las intensidades aparentes, cuyos valores de B figuran en la cuarta columna de las seis últimas tablas de cada uno de los compuestos citados.

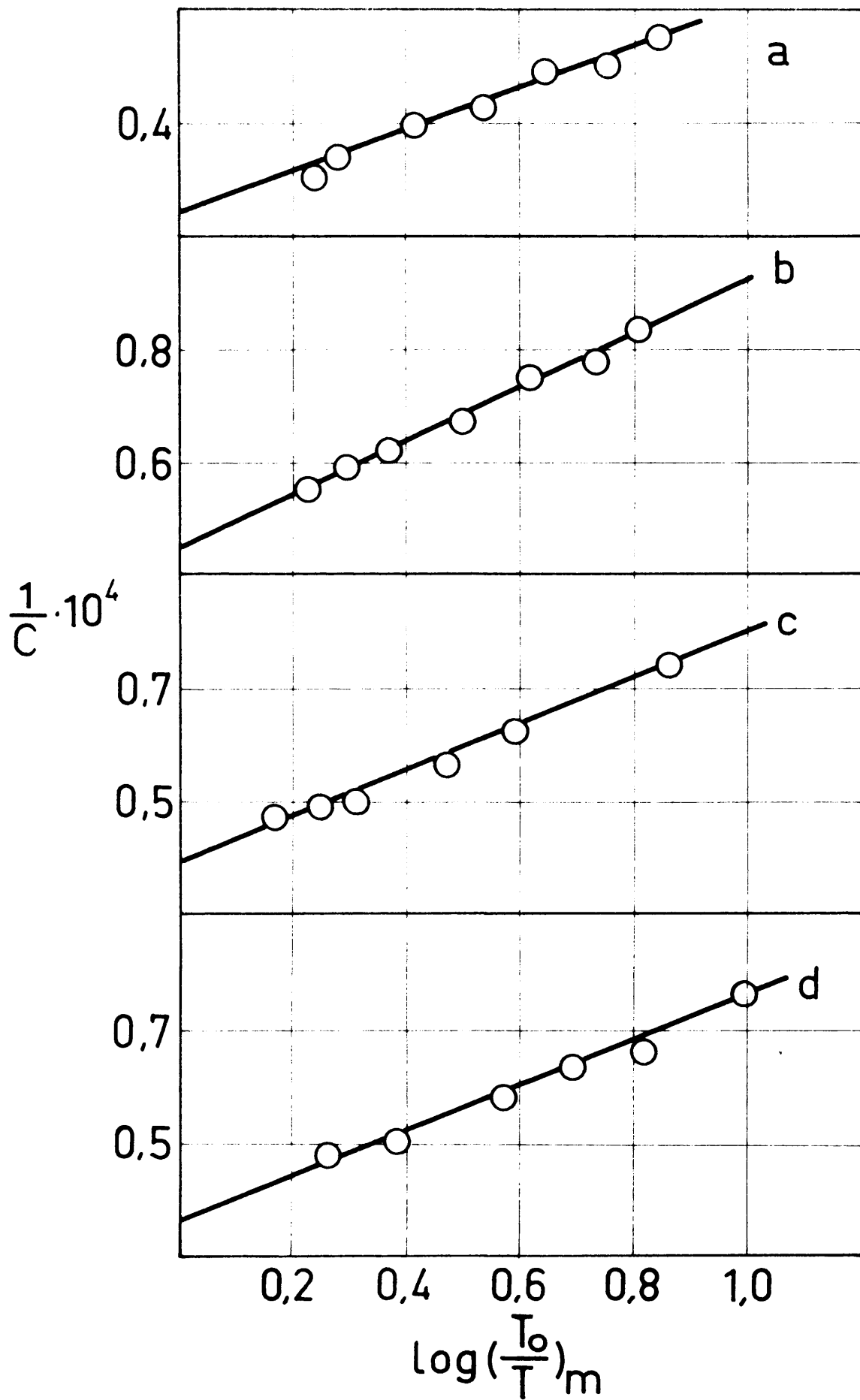


Fig. 19

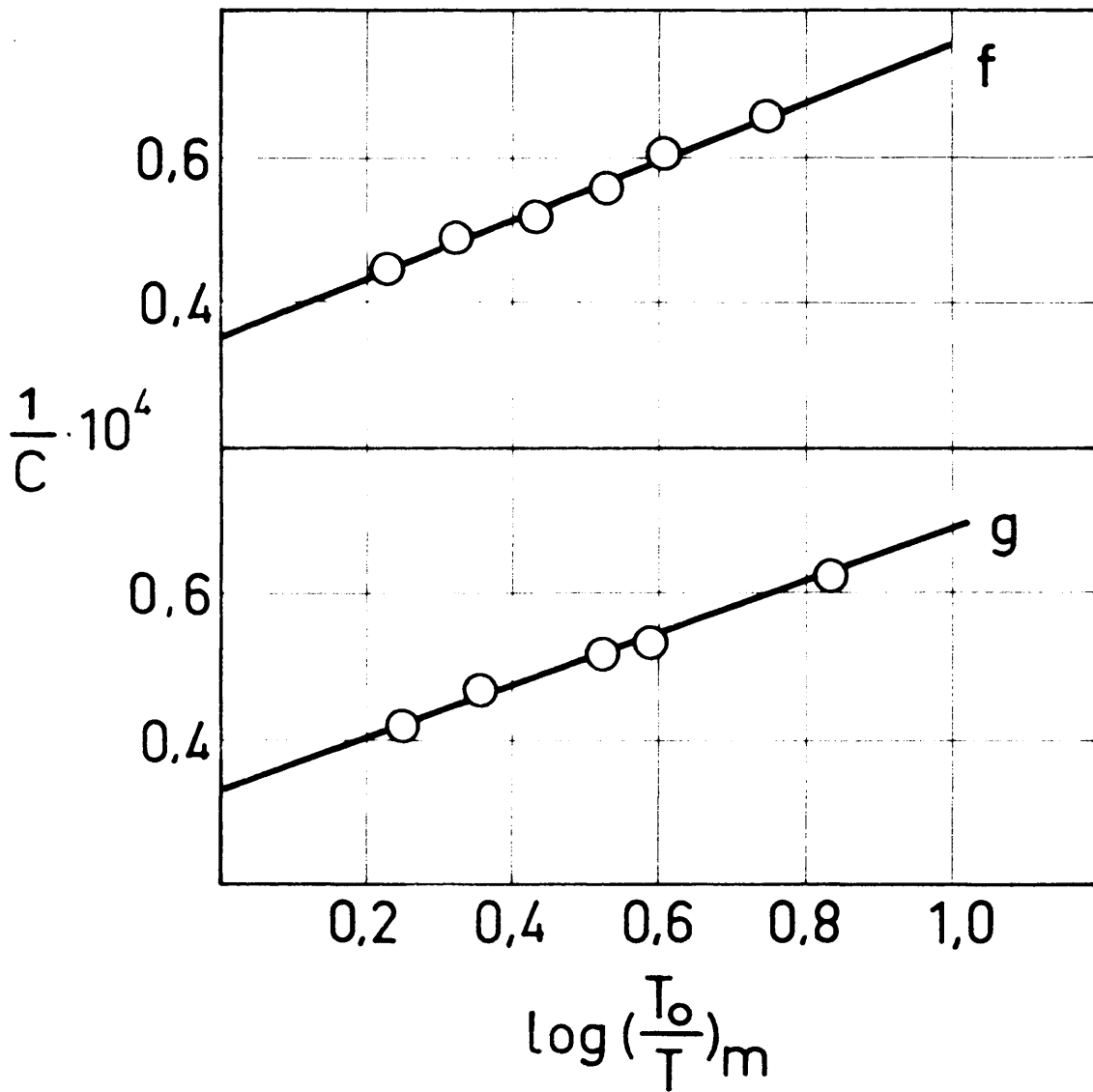


Fig. 20

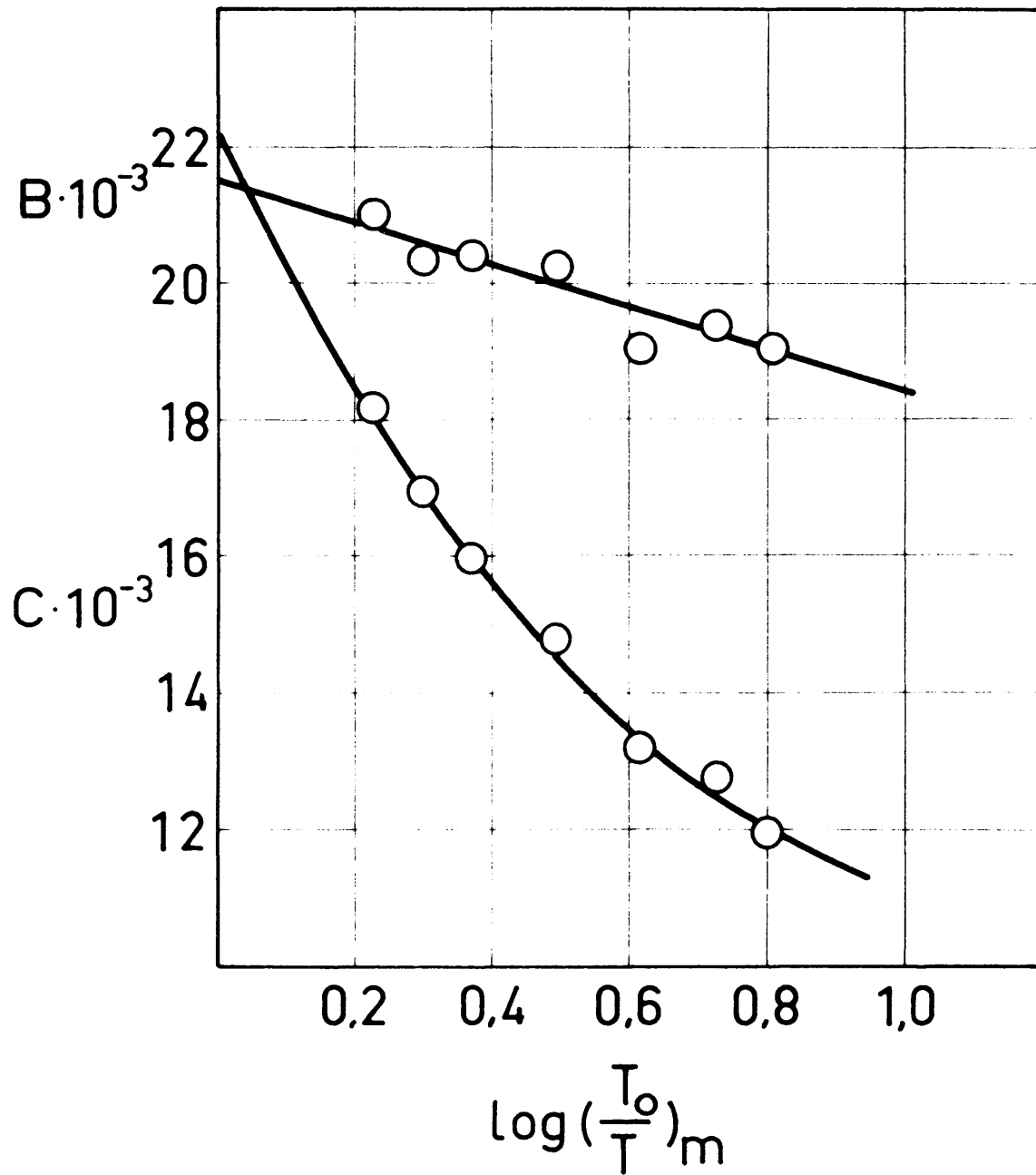


Fig. 21

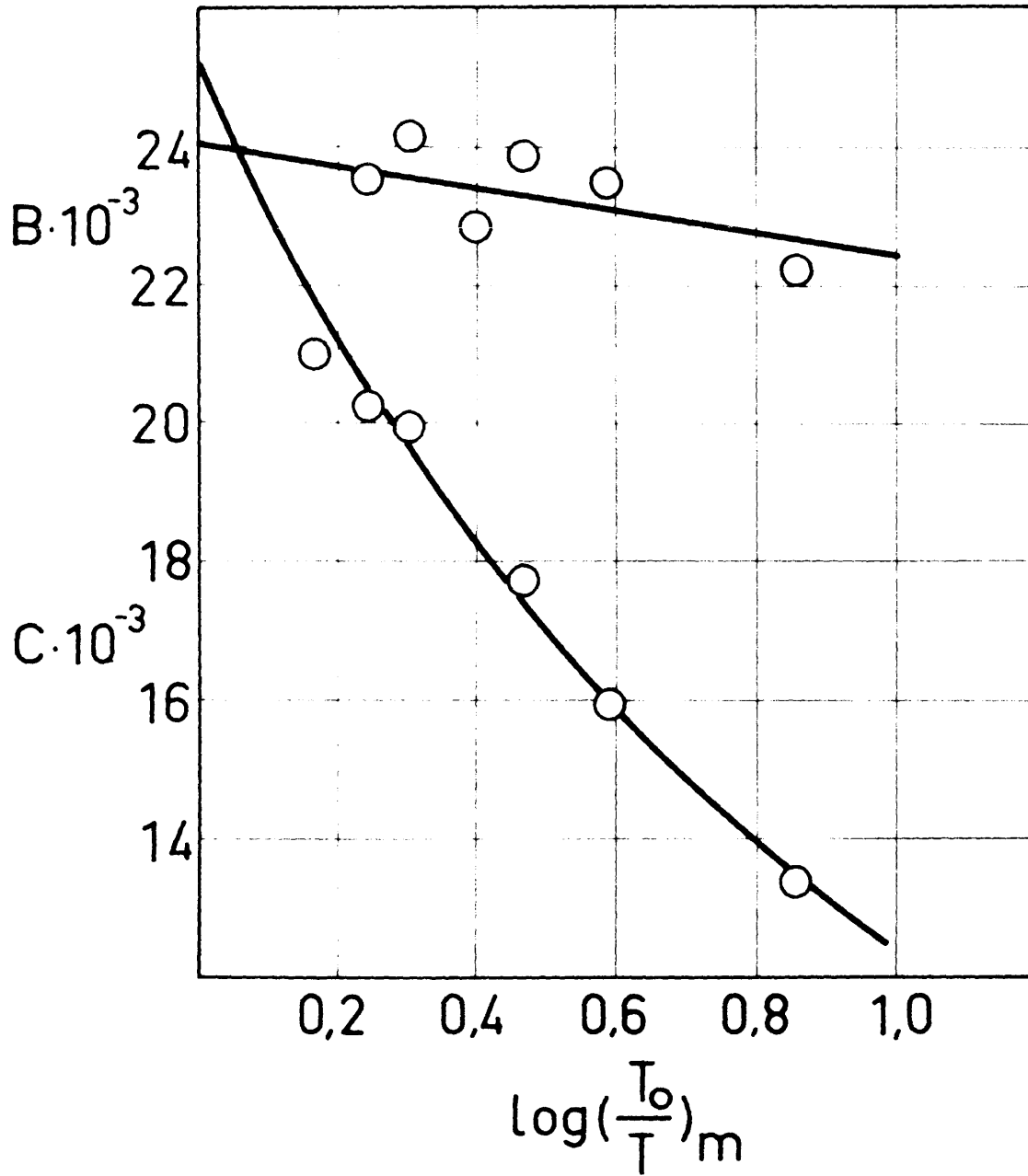


Fig. 22

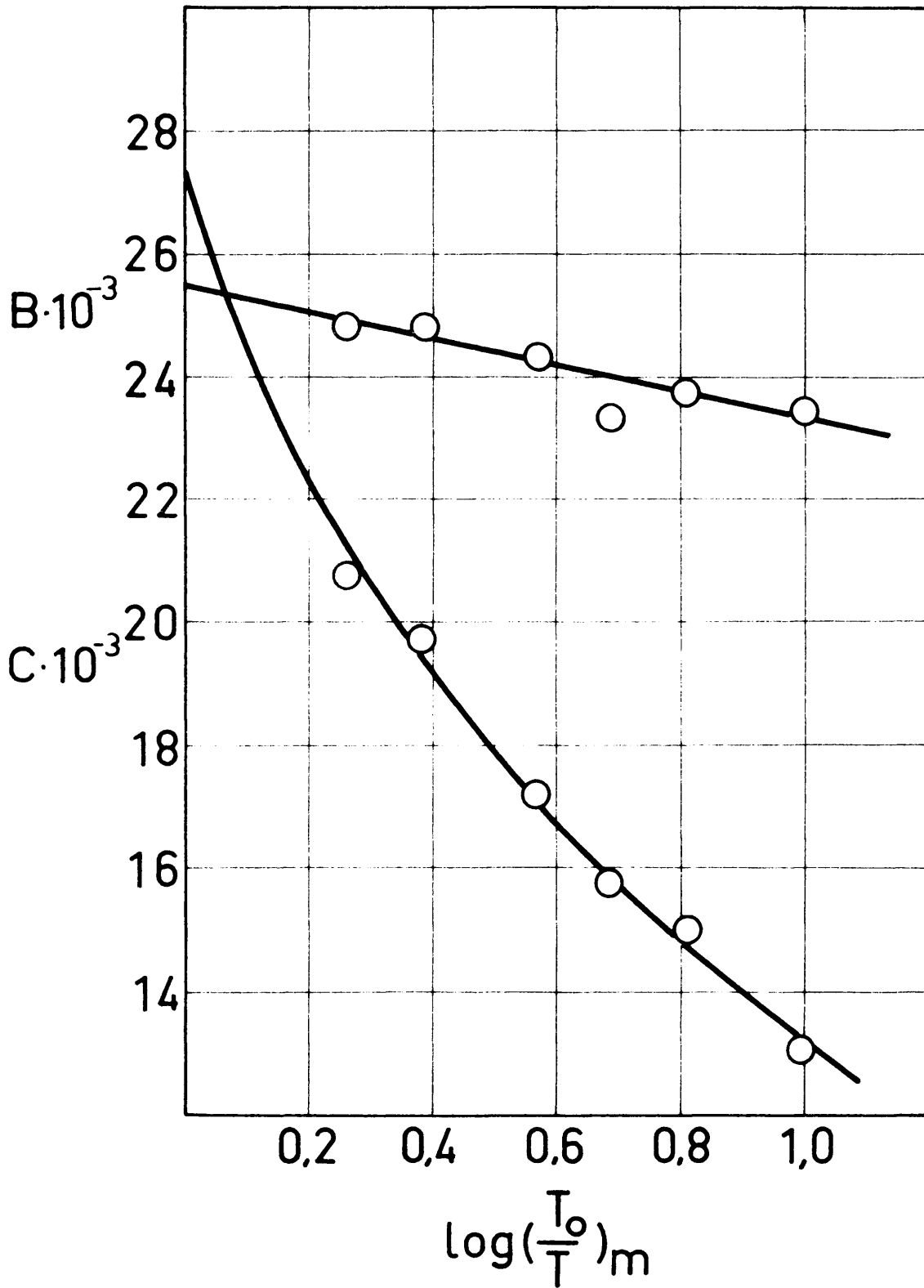


Fig. 23

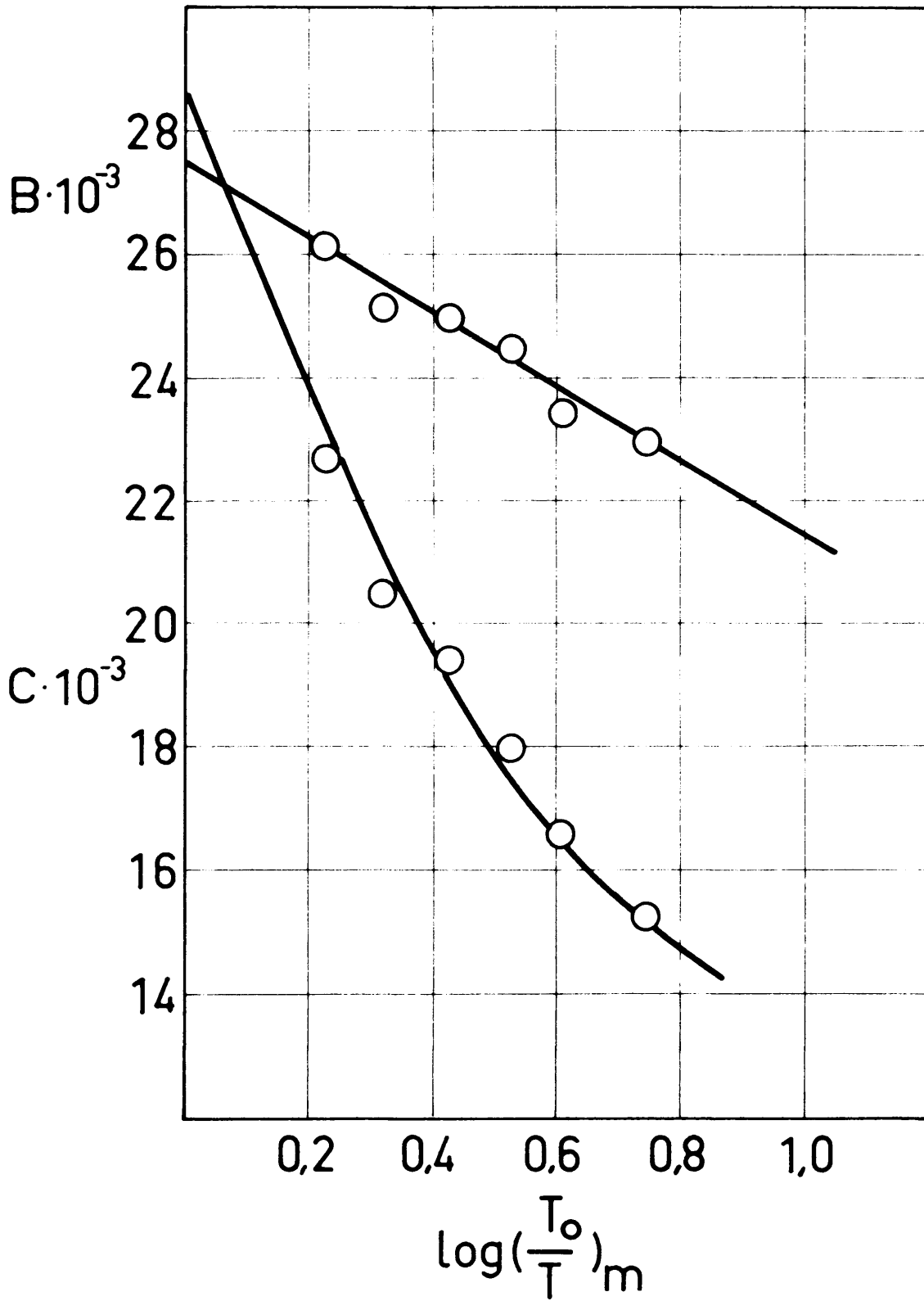


Fig. 24

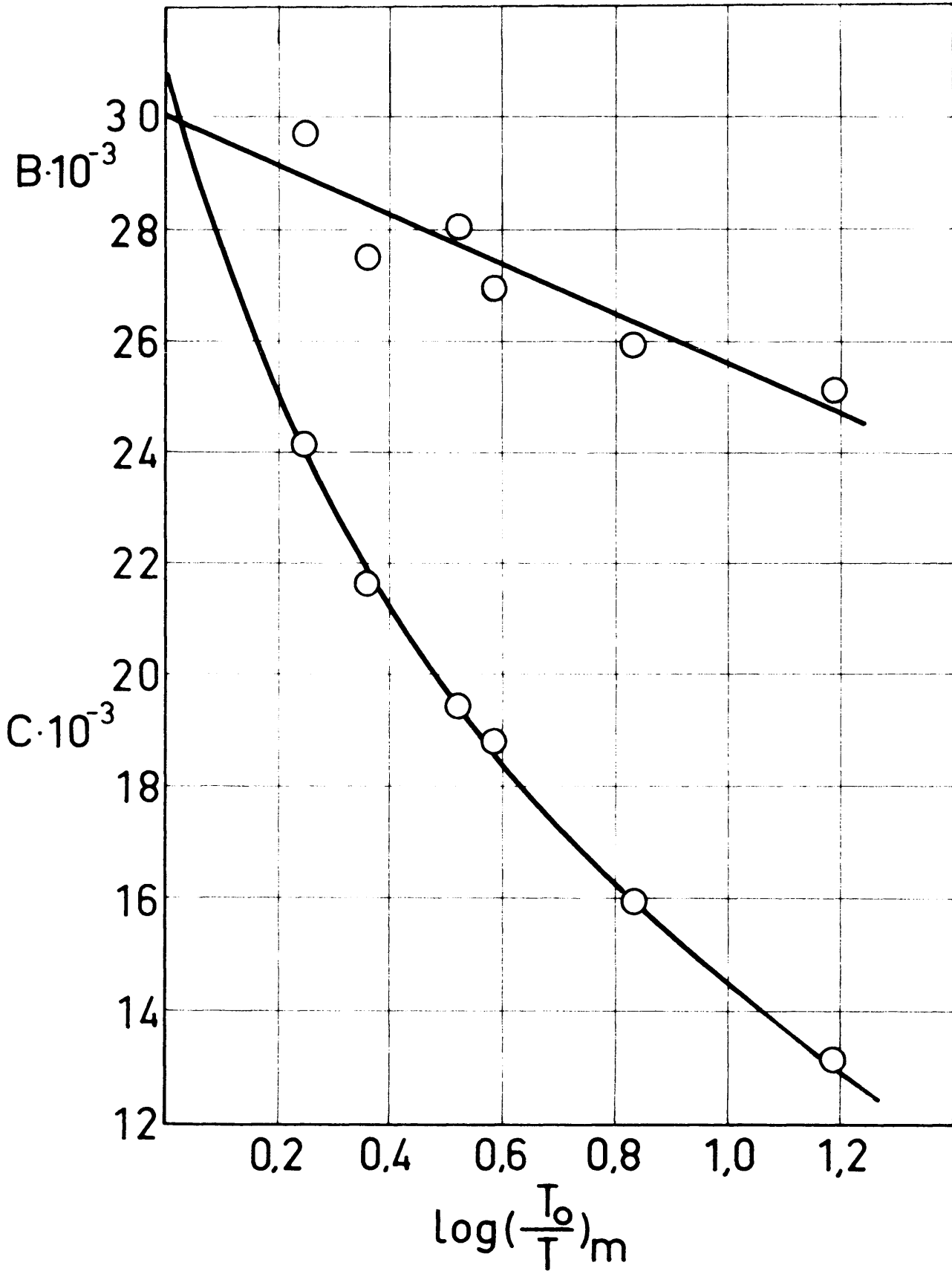


Fig. 25

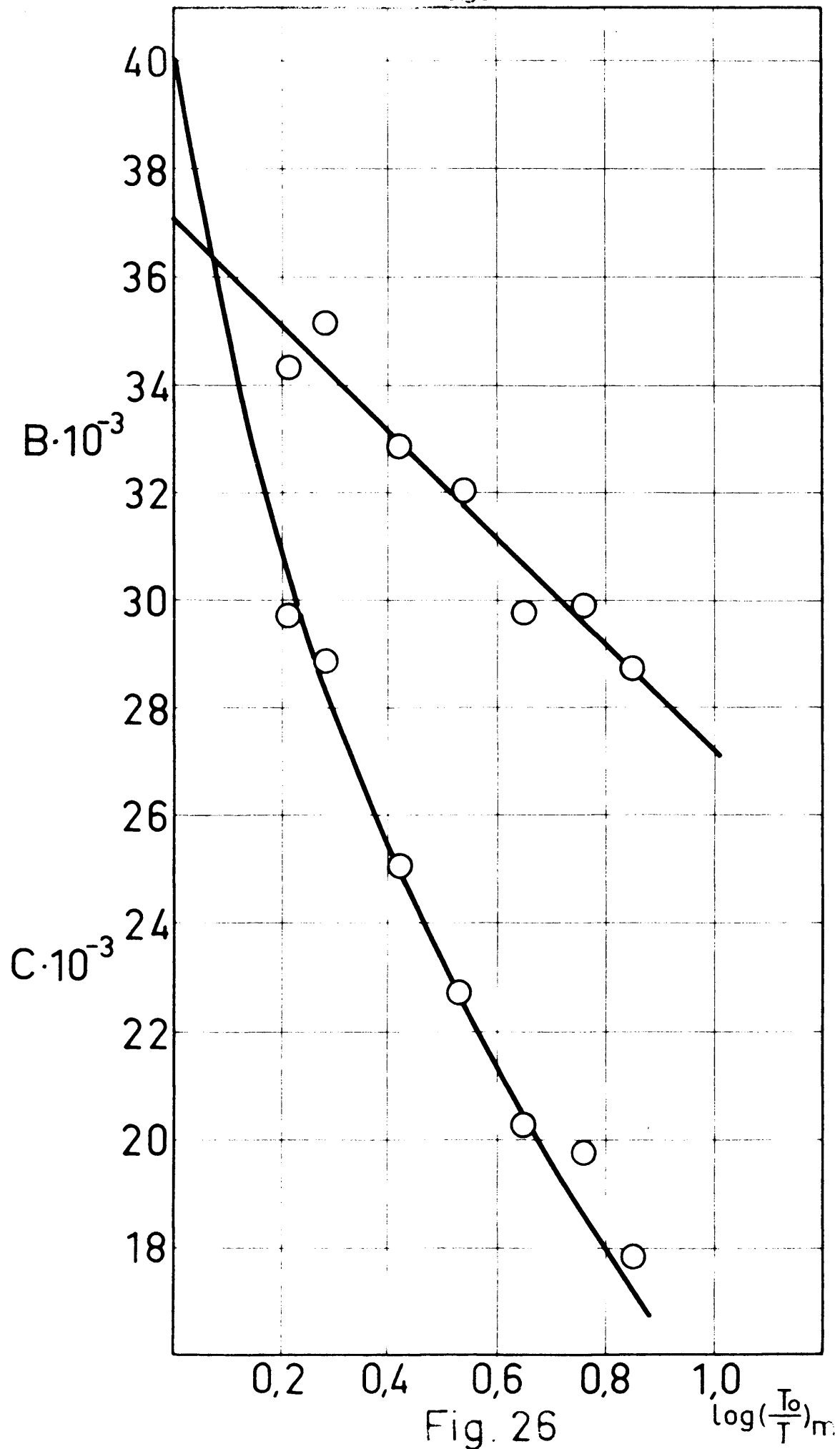


Fig. 26

DISCUSION DE RESULTADOS

A) ANCHURA MEDIA DE LAS BANDAS

Basándonos en los resultados experimentales obtenidos, exponemos a continuación una discusión crítica de las siguientes cuestiones, relacionadas con la anchura de rendija:

1^º Correlaciones entre la anchura media aparente y: (a) la densidad óptica en el máximo de la banda, (b) la rendija espectral utilizada.

2^º Determinación de la anchura media verdadera.

3^º Posibilidad de obtener curvas generalizadas que permitan calcular el valor de la anchura media verdadera de una banda, $\Delta v_{1/2}^t$, conociendo previamente un valor de su anchura media aparente, $\Delta v_{1/2}^a$, para una rendija espectral, s , determinada.

1^º.a) Correlación entre la anchura media aparente y la densidad óptica en el máximo de la banda.

En las figuras 5B, 8B, 11 y 14, dadas en el capítulo anterior hemos representado los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ frente a $\log\left(\frac{O}{T}\right)_m$, correspondientes a las diferentes rendijas espectrales utilizadas en cada uno de los compuestos estudiados: acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehído, respectivamente. La simple observación de estas figuras permite deducir que la anchura media aparente depende en cierta cuantía, de la densidad óptica en el máximo de la banda, T , siendo aproximadamente lineal la variación de $\Delta v_{1/2}^a$ con $\log\left(\frac{O}{T}\right)_m$. Dicha

variación es tanto más pronunciada cuanto mayor es la rendija espectral utilizada, de tal modo que para rendijas bastante reducidas, $\Delta v_{1/2}^a$ es prácticamente independiente de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$.

1^o, b) Correlación entre la anchura media aparente y la rendija espectral.

Como ya indicamos al tratar de los métodos experimentales para la determinación de la intensidad y forma de las bandas, la anchura media aparente de una banda de absorción en infrarrojo es muy sensible a las variaciones de la anchura de rendija espectral utilizada. Para dar una idea del orden de esta variación, hemos deducido de las citadas gráficas, los valores de $\Delta v_{1/2}^a$, que reseñamos en la tercera columna de la Tabla XXIX, correspondientes a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5$, para las rendijas espectrales mínima y máxima utilizadas en cada caso. Así mismo en las columnas cuarta y quinta, indicamos el incremento que experimenta $\Delta v_{1/2}^a$, en cada uno de dichos intervalos de rendija, en cm^{-1} y en tanto por ciento respectivamente. Dicho incremento, máximo en la acetofenona (27%) y mínimo en el α -naftaldehído (6%), resulta en todos los casos de un orden bastante elevado.

La simple observación de las figuras 5B y 8B da ya una idea clara de la notable variación que experimenta $\Delta v_{1/2}^a$ con la rendija espectral. Para facilitar una observación análoga en el benceno y en el α -naftaldehído, representamos en las figuras 27B y 28B, las gráficas conjuntas de $\Delta v_{1/2}^a$ frente

TABLA XXIX

COMPUESTO	S (cm^{-1})	$\Delta v_{\frac{1}{2}}^a$ (cm^{-1})	Incremento de $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1})	Incremento de $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ (%)	E_m^a (mol^{-1} litro cm^{-1})	Incremento de E_m (mol^{-1} litro cm^{-1})	Incremento de E_m (mol^{-1} litro cm^{-1})
ACETOFENONA	5,0	18,1	5,0	27,6	432	122	39,3
	14,6	23,1			310		
PROPIOFENONA	3,7	20,5	4,4	17,6	370	102	38,0
	14,7	24,9			268		
BENCENO	1,8	10,7	2,6	24,3	406	80	24,5
	6,8	13,3			326		
α -NAFTALDAHIDO	1,2	15,1	0,9	6,0	632	64	11,2
	6,6	16,0			568		

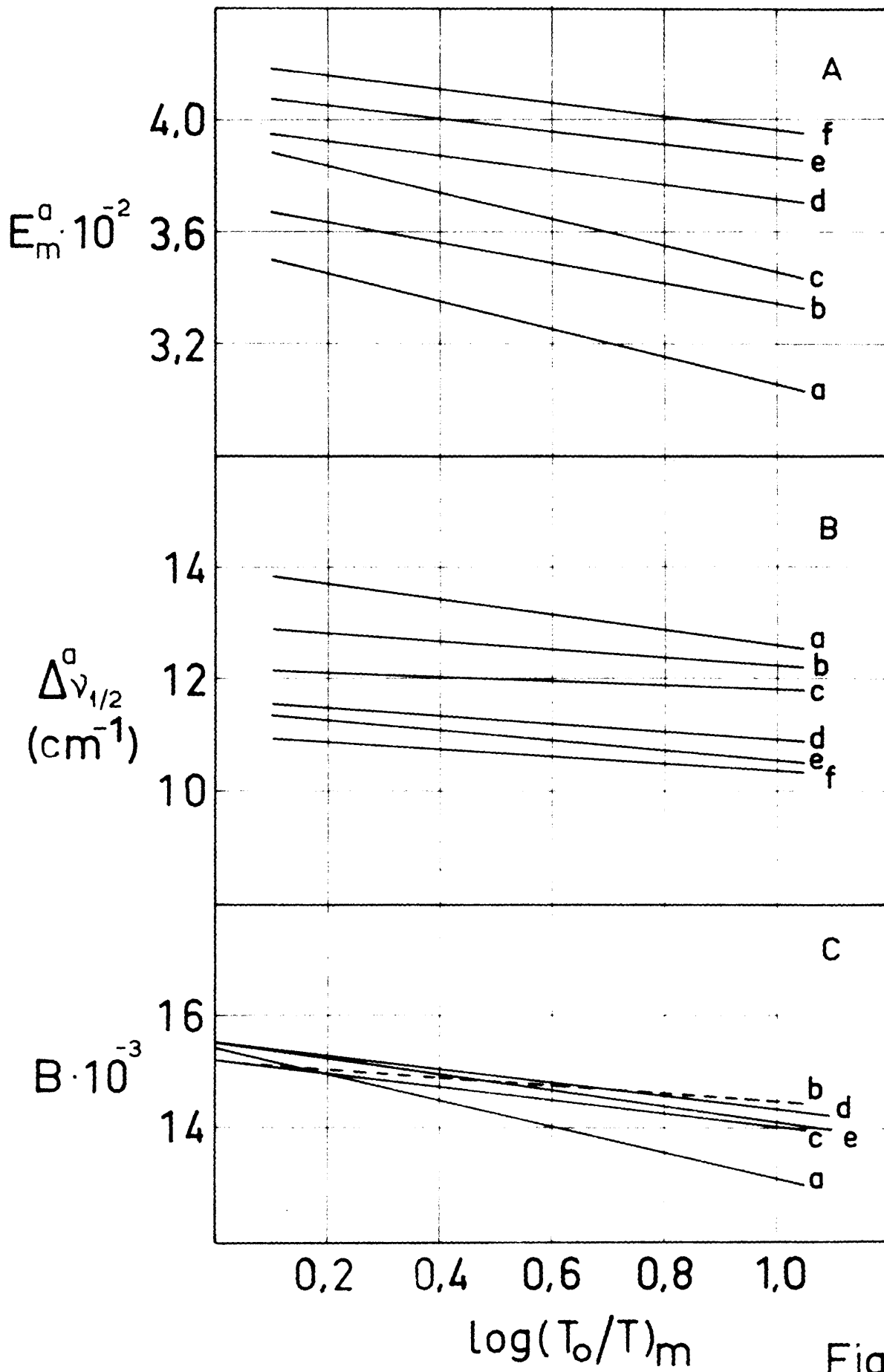


Fig. 27

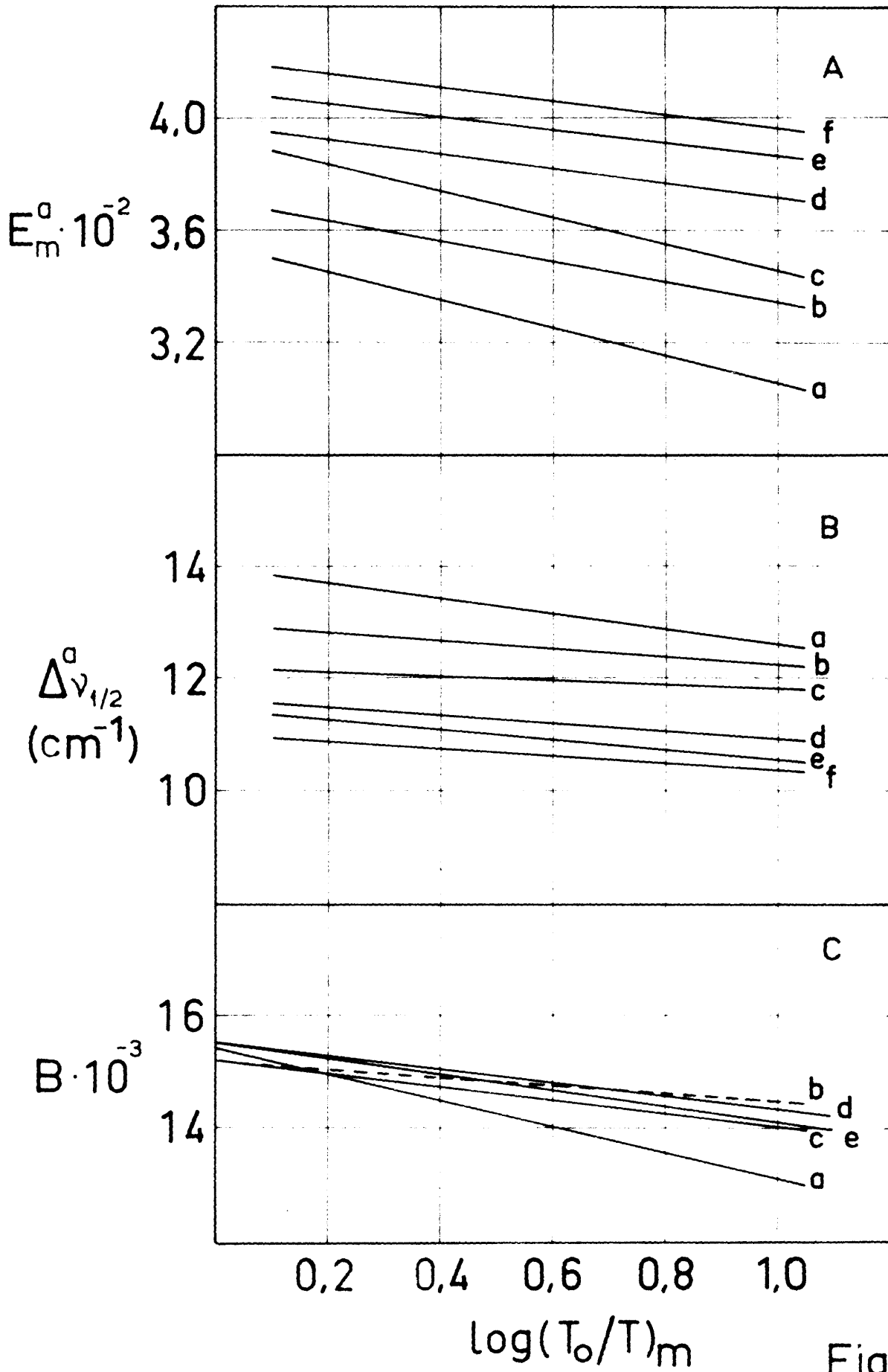


Fig. 27

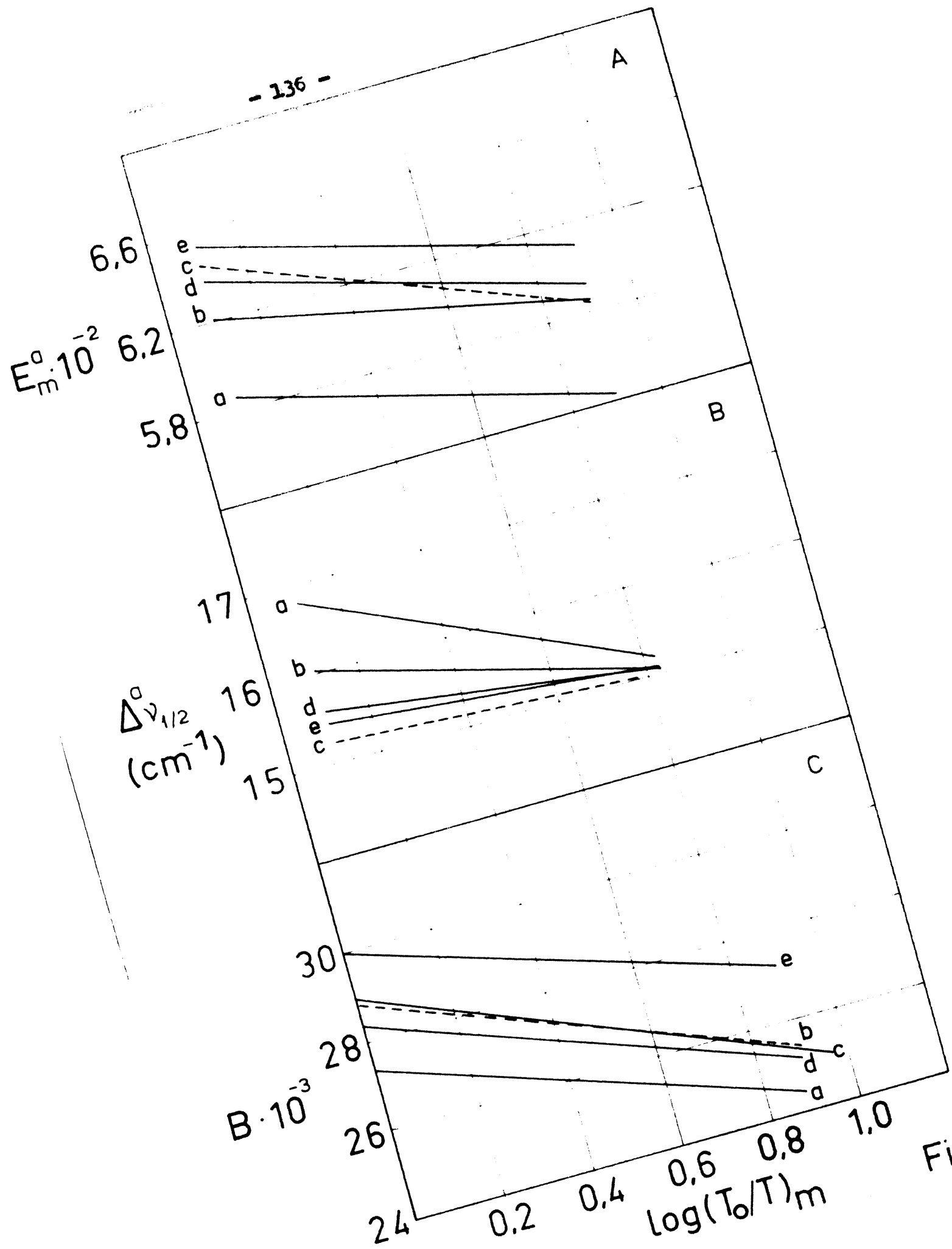


Fig. 28

a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, que habíamos dado aisladamente en las figuras 11 y 14.

En la acetofenona, Fig. 5B, la pendiente de las rectas aumenta de un modo gradual con la anchura de rendija, si bien la pendiente para $s = 10,4 \text{ cm}^{-1}$ es ligeramente superior a la de $s = 14,6 \text{ cm}^{-1}$. En la propiofenona, Fig. 8B, las rectas de las cuatro rendijas más pequeñas tienen aproximadamente la misma pendiente, siendo esta muy reducida, pero la de la rendija mayor, $s = 14,6 \text{ cm}^{-1}$, resulta por el contrario, bastante elevada. En el benceno, Fig. 27B, las anchuras de rendija aparentes aumentan con la rendija espectral de un modo regular y gradual.

Finalmente, en el α -naftaldehído, Fig. 28B, se presenta una anomalía ya que los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ para la rendija espectral de $2,5 \text{ cm}^{-1}$, cuya recta de ajuste representamos por trazos, son menores que los de $s = 1,2$ y $1,8 \text{ cm}^{-1}$. Para las rendijas espectrales de $1,2$; $1,8$; $3,5$ y $6,6 \text{ cm}^{-1}$ los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ aumentan regularmente y la pendiente de las rectas de ajuste se incrementa de un modo gradual.

Dentro de las 21 rectas representadas, la anomalía que acabamos de señalar, para la que no hemos encontrado ninguna justificación teórica o experimental satisfactoria, no desvirtua la deducción antes apuntada de que, en general, al aumentar la rendija espectral aumenta el valor de la anchura media aparente.

Los resultados expuestos están de acuerdo con las medidas experimentales de Russell y Thompson (2) y con los cálculos de Ramsay (22).

2ª.) Determinación de la anchura media verdadera.

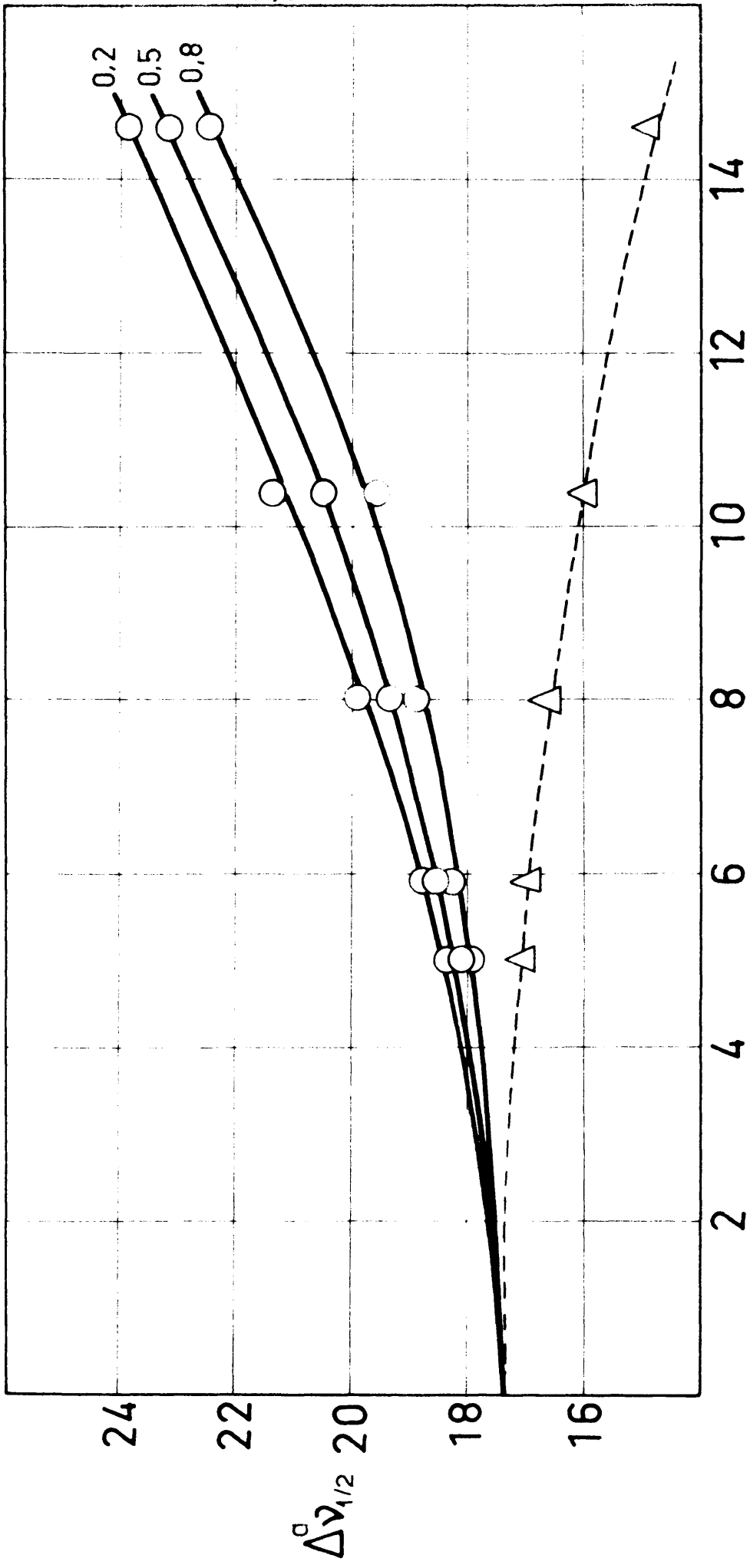
Como ya hemos indicado, la forma de las bandas de un espectro infrarrojo tal como las registran los espectrógrafos corrientes difieren, en general, bastante de la forma verdadera de las bandas. Los valores de las magnitudes aparentes de los parámetros característicos de una banda dependen de las condiciones experimentales y principalmente de las características del tipo de espectrómetro utilizado para su determinación.

No vamos a tratar en esta memoria de aplicar los métodos teóricos o mixtos para determinar la forma verdadera de las bandas ya que, justamente, el objeto del presente trabajo es la realización de un estudio experimental de la forma e intensidad de estas.

En principio, los parámetros verdaderos de las bandas infrarrojas pueden obtenerse midiendo los parámetros aparentes para rendijas espectrales cada vez menores y extrapolando los resultados para rendija espectral nula. Para poder realizar esta extrapolación hemos representado gráficamente los valores de la anchura media aparente, $\Delta v_{1/2}^a$ - interpolados de las Figs. 5B, 8B, 11 y 14 - frente a las rendijas espectrales s , utilizadas en cada caso, para tres valores dis-

tintos de la densidad óptica en el máximo: 0,2; 0,5 y 0,8. En las Figs. 29, 30 y 31 damos las gráficas que corresponden a la acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehido, respectivamente. Como puede observarse, en los tres primeros casos se obtienen curvas lisas, cóncavas, que se adaptan de un modo bastante riguroso a los puntos experimentales y que coinciden en su intersección con el eje de coordenadas, es decir, para $s = 0$. Esta ordenada en el origen es el valor que se toma como anchura media verdadera, $\Delta v_{1/2}^t$. En todos los casos, los valores de la $\Delta v_{1/2}^a$ que más se aproximan a la $\Delta v_{1/2}^t$ son los que corresponden a la densidad óptica 0,8 y los que más se separan son los de las series de densidad óptica 0,2. En el α -naftaldehido, Fig. 31b, las líneas de ajuste correspondientes a los puntos experimentales son rectas, que también coinciden para el valor $s = 0$, y en las que el orden de variación respecto a la densidad óptica, en el máximo de la banda, es igual que en los casos anteriores. Es pues evidente que el valor más adecuado de la densidad óptica para obtener $\Delta v_{1/2}^t$ por extrapolación es el de 0,8, utilizando, por supuesto, una rendija que sea lo más estrecha posible.

Es conveniente examinar la posible concordancia entre la anchura media verdadera, determinada por extrapolación a $s = 0$, con la que se obtendría a partir de los valores de $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ tabulados por Ramsay (22) para diversos coeficientes $s/\Delta v_{1/2}^a$, a determinadas densidades ópticas. A partir



S (cm^{-1})
Fig. 29

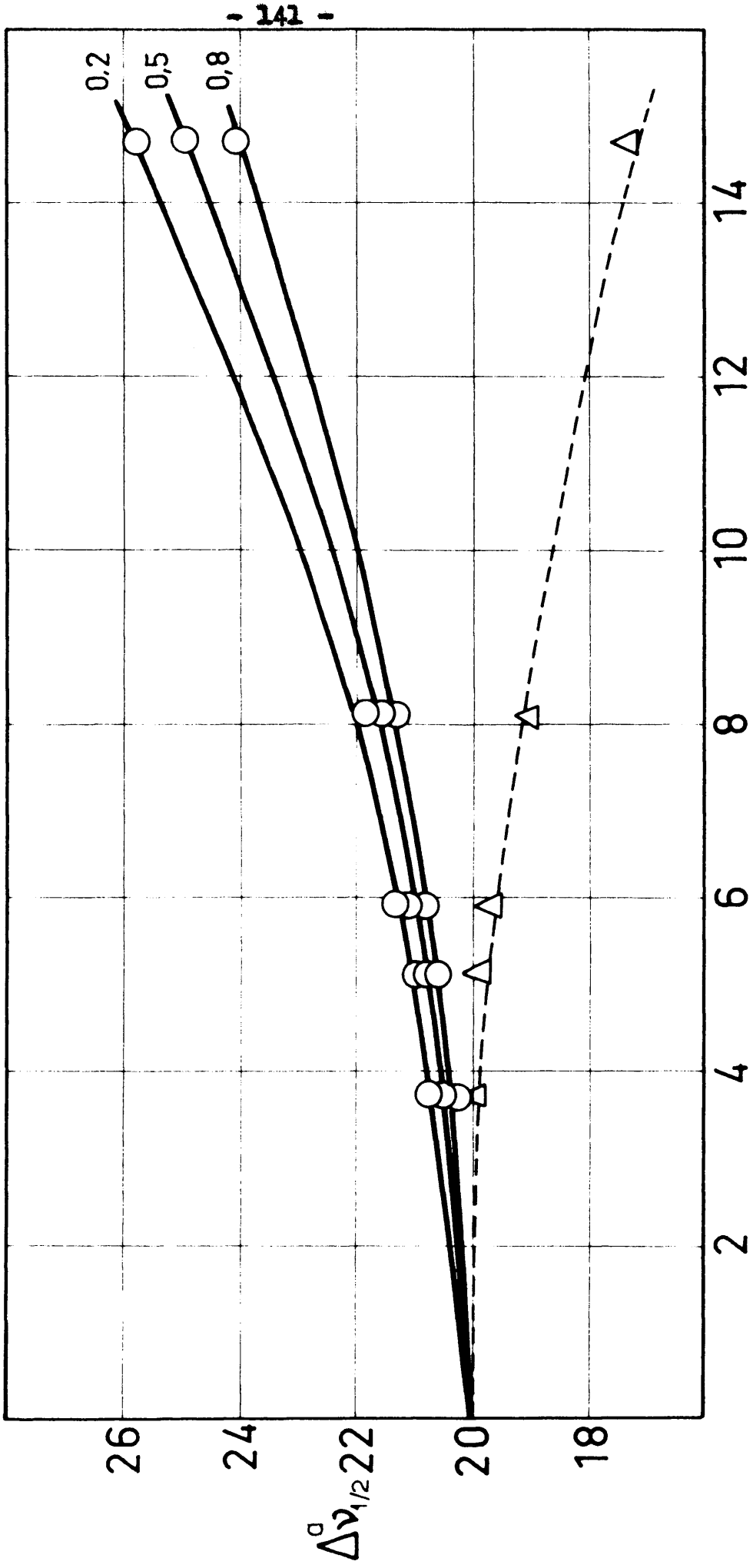


Fig. 30

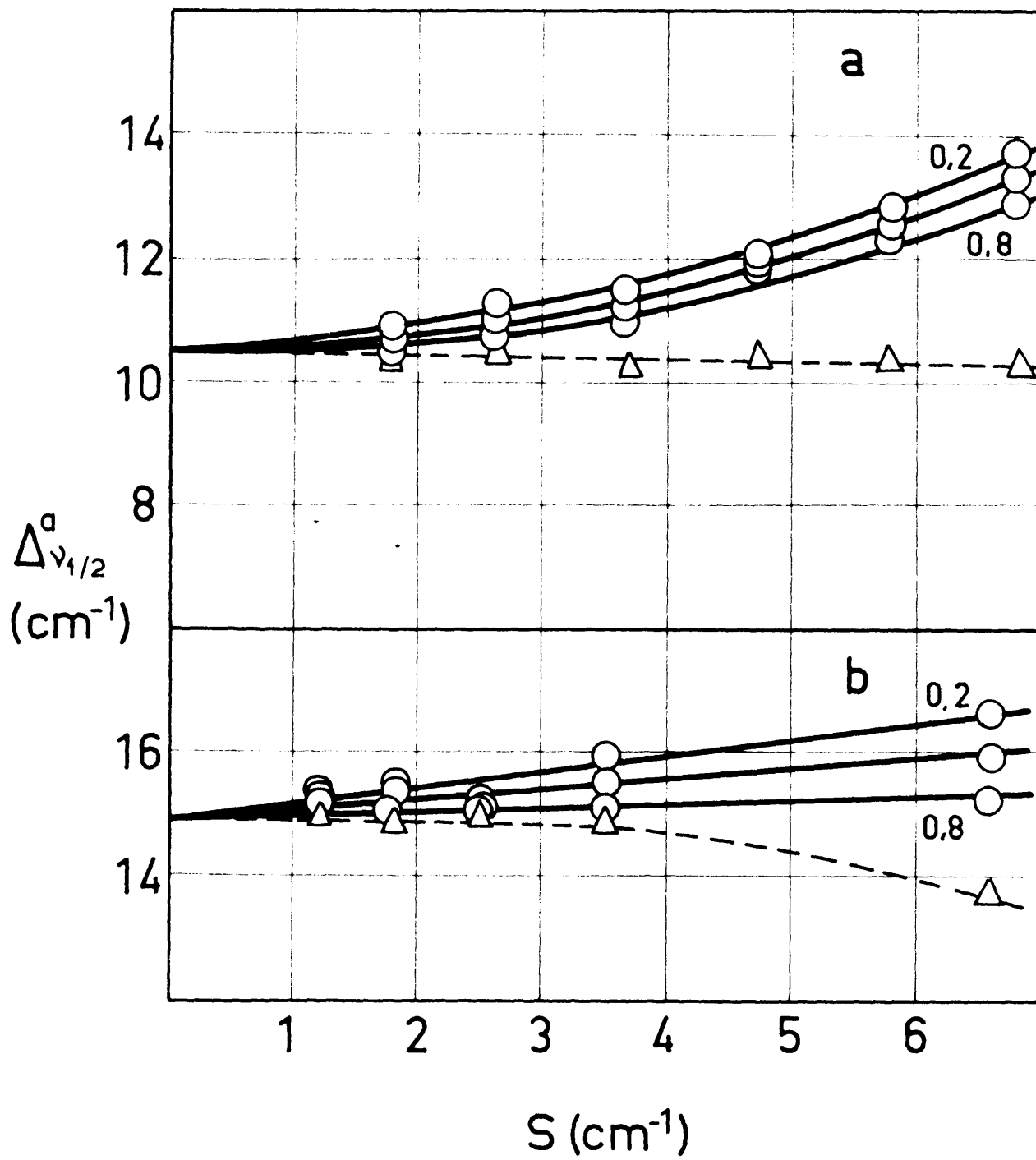


Fig. 31

TABLA XXV

Acetofenona en cloroformo

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	s (exp.)	$\Delta v_{\frac{1}{2}}^a$ (exp.)	$s/\Delta v_{\frac{1}{2}}^a$ (exp.)	$\Delta v_{\frac{1}{2}}^a/\Delta v_{\frac{1}{2}}^t$ (exp.)	$\Delta v_{\frac{1}{2}}^a/\Delta v_{\frac{1}{2}}^t$ (RAMSAY)	$\Delta v_{\frac{1}{2}}^t$ (exp.)	E_m^a (exp.)	E_m^t/E_m^a (RAMSAY)	E_m^t	A*	K (exper.)	
0,2	5,0	18,3	0,273	1,052	1,074	17,0	467	1,049	1,049	490	30,1	1,265
0,2	5,9	18,8	0,314	1,080	1,101	17,1	464	1,056	1,068	493	30,5	1,234
0,2	8,0	19,9	0,401	1,145	1,178	16,9	434	1,129	1,131	501	30,6	1,251
0,2	10,4	21,4	0,486	1,229	1,295	16,5	419	1,169	1,215	503	30,0	1,240
0,2	14,6	23,8	0,612	1,369	1,603	14,8	351	1,396	1,433	503	26,9	1,237
0,5	5,0	18,2	0,275	1,043	1,065	17,0	441	1,043	1,050	463	28,5	1,350
0,5	5,9	18,5	0,318	1,064	1,092	17,0	436	1,055	1,071	463	28,5	1,335
0,5	8,0	19,4	0,412	1,114	1,165	16,7	407	1,130	1,140	472	28,5	1,369
0,5	10,4	20,5	0,507	1,178	1,284	16,0	388	1,186	1,250	479	27,7	1,397
0,5	14,6	23,2	0,630	1,330	1,547	15,0	320	1,437	1,502	478	25,9	1,392
0,8	5,0	18,0	0,277	1,034	1,059	17,0	416	1,048	1,051	437	26,9	1,444
0,8	5,9	18,3	0,322	1,051	1,081	16,9	408	1,069	1,073	438	26,8	1,442
0,8	8,0	18,9	0,423	1,086	1,156	16,3	381	1,144	1,148	445	26,2	1,501
0,8	10,4	19,6	0,531	1,126	1,265	15,5	358	1,218	1,276	457	25,6	1,584
0,8	14,6	22,5	0,649	1,291	1,523	14,8	290	1,503	1,598	463	24,8	1,584

$$\Delta v_{\frac{1}{2}}^t = 17,4 \text{ cm}^{-1} \quad E_m^t = 490 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2); 460 \left(\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5\right); 436 \left(\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8\right)$$

$$* \text{ Valor calculado con la ecuación } A = 2,303 \frac{E_m^t}{\Delta v_{\frac{1}{2}}^t}$$

TABLA XXXI

Propiedades en cloroformo

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_n$	S (exp.)	t (exp.)	t (exp.)	t/t (exp.)	t/t (RAMSAY)	t	E_n^A (exp.)	E_n^t/E_n^A (exp.)	E_n^t/E_n^A (RAMSAY)	E_n^t	A	K (exp.)
0,2	3,7	20,7	0,179	1.035	1.032	20,1	399	1.002	1.026	401	29,2	1.272
0,2	5,1	21,0	0,243	1.030	1.057	19,9	386	1.036	1.039	401	28,9	1.296
0,2	5,9	21,3	0,277	1.065	1.076	19,8	368	1.087	1.041	396	28,4	1.274
0,2	8,1	21,9	0,370	1.093	1.149	19,1	362	1.105	1.106	400	27,6	1.276
0,2	14,7	25,8	0,570	1.290	1.479	17,4	310	1.290	1.331	413	26,0	1.254
0,5	3,7	20,5	0,181	1.024	1.026	20,00	377	0,989	1.026	377	27,3	1.360
0,5	5,1	20,8	0,245	1.039	1.048	19,8	364	1.025	1.039	376	26,9	1.387
0,5	5,9	21,1	0,280	1.053	1.068	19,7	353	1.057	1.052	377	26,9	1.341
0,5	8,1	21,6	0,375	1.080	1.133	19,1	339	1.100	1.110	381	26,3	1.382
0,5	14,7	24,9	0,590	1.246	1.437	17,3	276	1.351	1.398	391	24,5	1.459
0,8	3,7	20,3	0,182	1.014	1.026	19,8	356	1.000	1.026	359	25,7	1.454
0,8	5,1	20,5	0,249	1.044	1.048	19,6	344	1.035	1.040	357	25,3	1.490
0,8	5,9	20,8	0,284	1.040	1.064	19,5	338	1.053	1.054	356	25,1	1.420
0,8	8,1	21,3	0,380	1.066	1.122	19,0	317	1.123	1.114	354	24,3	1.498
0,8	14,7	24,1	0,611	1.203	1.409	17,1	245	1.453	1.475	364	22,5	1.699

= 20,0 cm⁻¹ E_n^t = 400 mol⁻¹ litro cm⁻¹ ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_n$ = 0,2); 373 ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_n$ = 0,5); 356 ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_n$ = 0,8)

Valor calculado con la ecuación A = 2,303 $\frac{1}{2}$ E_n^t t

TABLA XXXII

Benceno en sulfuro de carbono

$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	δ (exp.)	$\frac{1}{T}$ (exp.)	$\frac{1}{T}$ (exp.)	$\frac{1}{T}$ (exp.)	$\frac{1}{T}$ (RAMSAY)	$\frac{1}{T}$ (RAMSAY)	E_m^a (exp.)	$\frac{E_m^t}{E_m^a}$ (exp.)	$\frac{E_m^t}{E_m^a}$ (RAMSAY)	E_m^t (RAMSAY)	λ	K (exp.)
0,2	1,8	10,9	0,163	1,030	1,025	10,6	416	1,019	1,022	423	16,3	
0,2	2,6	11,3	0,231	1,076	1,052	10,7	406	1,044	1,036	421	16,3	1,470
0,2	3,7	11,5	0,319	1,095	1,105	10,4	393	1,079	1,071	423	15,9	1,495
0,2	4,7	12,1	0,389	1,154	1,167	10,4	384	1,104	1,121	430	16,2	1,426
0,2	5,8	12,9	0,449	1,224	1,236	10,4	364	1,165	1,170	428	16,1	1,407
0,2	6,8	13,7	0,497	1,307	1,312	10,4	346	1,225	1,233	427	16,0	1,416
0,5	1,8	10,7	0,166	1,019	1,023	10,5	408	1,015	1,023	425	15,8	
0,5	2,6	11,0	0,237	1,050	1,045	10,5	399	1,037	1,037	424	15,7	1,536
0,5	3,7	11,3	0,325	1,074	1,096	10,3	386	1,072	1,075	428	15,5	1,549
0,5	4,7	12,0	0,393	1,143	1,147	10,5	370	1,119	1,124	426	15,8	1,495
0,5	5,8	12,6	0,457	1,200	1,213	10,4	353	1,173	1,180	426	15,6	1,485
0,5	6,8	13,3	0,512	1,268	1,293	10,3	332	1,247	1,257	427	15,5	1,521
0,8	1,8	10,5	0,169	1,000	1,024	10,3	402	1,020	1,026	428	15,2	
0,8	2,6	10,8	0,243	1,025	1,045	10,3	392	1,046	1,039	407	15,2	1,594
0,8	3,7	11,1	0,332	1,052	1,087	10,2	378	1,085	1,079	408	15,0	1,610
0,8	4,7	11,9	0,397	1,133	1,136	10,5	356	1,152	1,128	408	15,4	1,566
0,8	5,8	12,4	0,465	1,181	1,193	10,4	342	1,199	1,198	410	15,4	1,558
0,8	6,8	12,9	0,529	1,229	1,263	10,2	318	1,289	1,286	409	15,1	1,638

$= 10,5 \text{ cm}^{-1}$ $E_m^t = 424 \text{ mol}^{-1} \text{ litro cm}^{-1}$ ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2$); 414 ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5$); 410 ($\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$)

Valor calculado con la ecuación $\lambda = 2,303 \frac{E_m^t}{\delta}$

TABLA XXIII

-Naftaleno en cloroformo

$\log\left(\frac{p_0}{p}\right)_m$	δ (exp.)	\dagger (exp.)	\dagger (exp.)	\dagger (exp.)	\dagger (RAMSAY)	\dagger (RAMSAY)	\dagger (RAMSAY)	R_m^A (exp.)	R_m^t/R_m^A (exp.)	R_m^t/R_m^A (RAMSAY)	R_m^t (RAMSAY)	A	K (exp.)
0,2	1,2	15,3	0,078	1,020	1,006	15,1	648	1,003	1,010	644	35,2	1,313	
0,2	1,8	15,4	0,114	1,028	1,013	15,2	632	1,006	1,013	644	35,4	1,263	
0,2	2,5	15,6	0,197	1,041	1,023	15,2	638	1,013	1,022	645	35,5	1,262	
0,2	3,5	15,8	0,221	1,056	1,048	15,0	616	1,026	1,034	645	35,0	1,287	
0,2	6,6	16,6	0,398	1,108	1,173	13,7	580	1,096	1,128	659	32,6	1,234	
0,5	1,2	15,1	0,079	1,015	1,006	15,0	632	1,004	1,010	627	34,0	1,364	
0,5	1,8	15,2	0,115	1,021	1,013	15,0	615	1,009	1,013	626	34,0	1,319	
0,5	2,5	15,3	0,160	1,029	1,022	14,9	615	1,014	1,022	628	33,9	1,335	
0,5	3,5	15,5	0,226	1,040	1,040	14,9	603	1,029	1,035	627	33,6	1,341	
0,5	6,6	16,0	0,412	1,074	1,165	13,7	564	1,098	1,140	647	32,1	1,317	
0,8	1,2	15,0	0,080	1,007	1,006	14,9	616	1,007	1,010	608	32,8	1,408	
0,8	1,8	15,0	0,116	1,010	1,013	14,8	598	1,010	1,013	608	32,6	1,370	
0,8	2,5	15,1	0,162	1,013	1,022	14,8	592	1,015	1,022	610	32,7	1,405	
0,8	3,5	15,2	0,230	1,019	1,041	14,6	590	1,027	1,036	611	32,5	1,397	
0,8	6,6	15,4	0,429	1,033	1,161	13,2	548	1,097	1,140	629	30,0	1,408	

$\delta = 14,9 \text{ cm}^{-1}$ $R_m^t = 640 \text{ mol}^{-1} \text{ litro cm}^{-1}$ ($\log\left(\frac{p_0}{p}\right)_m = 0,2$); 624 ($\log\left(\frac{p_0}{p}\right)_m = 0,5$); 606 ($\log\left(\frac{p_0}{p}\right)_m = 0,8$)

Valor calculado con la ecuación $A = 2,303 \frac{R_m^t}{\delta}$

de los valores experimentales de $s/\Delta v_{1/2}^a$ hemos interpolado los de $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ para el valor 0,5 de la densidad óptica, mediante la Tabla II del citado trabajo, y de estos cocientes hemos deducido los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ que corresponden a las rendijas espectrales utilizadas. En las Tablas XXX, XXXI, XXXII y XXXIII, damos los valores de $(s/\Delta v_{1/2}^a)_{\text{exp}}$, $(\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t)_{\text{Ramsay}}$ y $\Delta v_{1/2}^t$ en las columnas 4ª, 6ª y 7ª respectivamente. En el α -naftaldehído los valores de E_m^a utilizados para el cálculo de E_m^t que damos en la 3ª columna de la Tabla XXXIII, no son los experimentales sino los interpolados en la Fig. 31b.

En las Figs. 29, 30 y 31 representamos los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ deducidos de las tabulaciones de Ramsay que, como puede observarse, se ajustan en todos los casos a una curva lisa, convexa, representada por trazos, cuya intersección con el eje de ordenadas coincide con el punto de concurrencia de las curvas obtenidas a partir de los datos experimentales.

Los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ así calculados, para cada rendija espectral, no son constantes sino que decrecen a medida que aumenta la anchura de rendija. La deducción inmediata de este orden de variación en las Tablas de Ramsay se sobre-estima el efecto de la rendija y por tanto si se aplican estos valores tabulados para calcular $\Delta v_{1/2}^t$, a partir de una medida única de $\Delta v_{1/2}^a$, con una determinada anchura de rendija, se obtendrán valores de $\Delta v_{1/2}^t$ más bajos que los verdaderos, especialmente para rendijas espectrales anchas. En el benceno,

como puede verse en la Fig. 31a (y en la Tabla XXXII) los valores de $\Delta v_{1/2}^t$, calculados a partir de las tabulaciones de Ramsay, son practicamente constantes, como era de esperar dado que estas han sido hechas tomando este compuesto, entre otros, como referencia para dichos cálculos. La concordancia entre el valor de $\Delta v_{1/2}^t$ calculado a partir de las tablas de Ramsay y el extrapolado a partir de los datos experimentales demuestra que dichas tablas son perfectamente válidas para extrapolar con gran precisión los valores de $\Delta v_{1/2}^a$ cuando $s \rightarrow 0$.

Para no restar claridad a las gráficas hemos omitido las representaciones de los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ correspondientes a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2$ y $0,8$, que se situarían por encima y por debajo respectivamente de la línea de trazos obtenida para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5$, si bien como puede verse en las Tablas de valores de E_m^t , la dispersión de las tres curvas es tan reducida que prácticamente pueden representarse por una única curva.

De todo lo expuesto se deduce que para obtener por extrapolación valores satisfactorios de $\Delta v_{1/2}^t$ es necesario realizar medidas con rendijas espectrales lo más estrechas posibles en bandas cuya densidad óptica sea del orden de $0,8$. Unos autores estiman que la rendija espectral debe ser menor de $1/3 \Delta v_{1/2}^a$ y otros la reducen a $1/5 \Delta v_{1/2}^a$.

Para dar una idea gráfica de las conclusiones que, en este sentido, pueden deducirse de nuestras medidas, representamos en la Fig. 32 el incremento que experimenta la an-

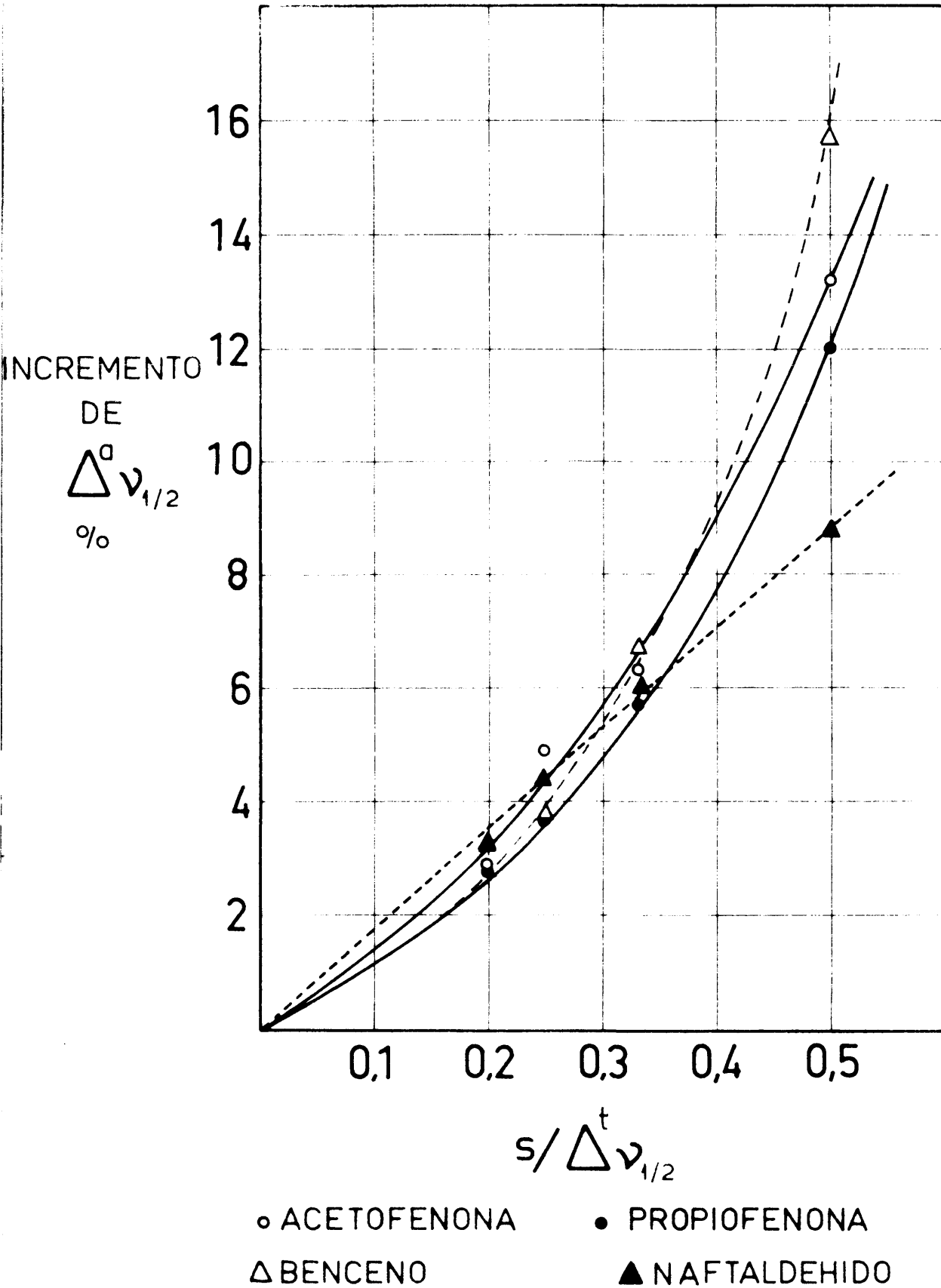


Fig. 32

chura media de la banda, respecto al valor de $\Delta \nu_{1/2}^t$, para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5$, frente al cociente $s/\Delta \nu_{1/2}^t$. De ella se deduce que cuando $s = 1/4 \Delta \nu_{1/2}^t$ ($s/\Delta \nu_{1/2}^t = 0,25$), el incremento de la anchura media está comprendido entre el 4 y el 5%, para $s = \frac{1}{3} \Delta \nu_{1/2}^t$ este incremento asciende al 6%, elevándose ya del 12 al 16% cuando $s = \frac{1}{2} \Delta \nu_{1/2}^t$. Es obvio que para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ estos incrementos serán proporcionalmente menores. Para rendijas espectrales anchas, la anchura media de la banda del α -naftaldehído es notablemente menos sensible a las variaciones de s que la de los otros tres compuestos.

A la vista de estos resultados puede afirmarse que con una rendija espectral igual o menor que $\frac{1}{4} \Delta \nu_{1/2}^t$, se obtienen bandas cuya anchura media aparente es bastante próxima a la verdadera, ya que difiere de esta en menos de un 5%.

3^a.) Curvas generalizadas.

Si todas las bandas de vibración en infrarrojo tuviesen una forma única, o mejor dicho si pudiesen ser representadas por una misma función, sería posible construir tablas, basadas en cálculos teóricos o experimentales que relacionasen los parámetros característicos con la rendija espectral, de la que depende fundamentalmente dicha forma. Es innecesario subrayar la importancia práctica que tendrían dichas tabulaciones, ya que mediante ellas se podrían calcular los parámetros característicos a partir de una sola medida de los parámetros aparentes de una banda, lo cual supondría el

logro del objetivo final de este campo de la espectroscopía infrarroja, que es el de obtener la verdadera forma e intensidad de las bandas de un determinado compuesto a partir de las observadas en el espectro.

Como ya hemos indicado en el capítulo relativo a los métodos teóricos y mixtos, se han realizado diversos intentos de encontrar funciones que den cuenta lo más exactamente posible de la forma e intensidad de las bandas. Así mismo, señalamos entonces que en una aproximación razonable, las funciones $f(\nu_1)$, $g(\nu)$ y $k(\nu, \nu_1)$ podrían tratarse mediante una combinación adecuada de funciones de Lorentz y Gauss.

Por haber sido ampliamente aceptado el método de Ramsay, basado en la suposición de que la forma de las bandas responde a una función del tipo de la de Lorentz, vamos a referir a dicho método los resultados de nuestro trabajo experimental.

Según Ramsay, muchas bandas de absorción infrarroja en líquidos podrían ser representadas aproximadamente por una ecuación del tipo de Lorentz

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad [4]$$

donde ν_0 es la frecuencia en el centro de la banda y a y b son constantes. Ahora bien, si una banda de absorción, "verdadera", dada por la ecuación [4] se registra con un espectrómetro de poder de resolución finito la banda de absorción

"aparente" obtenida debe responder a la ecuación:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_v = \frac{\int \rho(v, v') \exp \frac{-a}{(v - v_0)^2 + b^2} dv}{\int \rho(v, v') dv} \quad [32]$$

suponiendo que la intensidad de la radiación incidente es constante sobre la rendija de salida, que la dispersión es también constante sobre la rendija de salida y que son iguales las anchuras de las rendijas de entrada y salida, entonces, para un espectrómetro de óptica perfecta, la función de rendija $\rho(v, v')$ se puede representar por una función triangular. Ramsay (22) ha evaluado por integración numérica la ecuación [32], utilizando una función de rendija triangular, para diversos valores de a , b y s y ha construido tres tablas para calcular $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^b$, E_m^b / E_m^a y el factor k (que se utiliza para el cálculo de la intensidad integrada A) a partir de los valores de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$ y de $s / \Delta v_{1/2}^a$.

Vamos a examinar a continuación la dependencia de la anchura media aparente con la anchura espectral de rendija y la densidad óptica en el máximo de la banda. En lugar de expresar esta dependencia en forma de una tabla numérica del tipo de la de Ramsay, creemos que es conveniente acudir a una representación gráfica adecuada para obtener curvas generalizadas, que representen la forma general de una banda cualquiera y que permitirían, por tanto, el cálculo de la anchura me-

día verdadera por interpolación.

En realidad, de las gráficas 29, 30 y 31, en las que se ha representado $\Delta v_{1/2}^a$ frente a s , se han deducido ya importantes conclusiones respecto a la dependencia entre ambos parámetros. No obstante teniendo en cuenta que, como hemos demostrado, el valor de $\Delta v_{1/2}^a$ debe considerarse como función de $s/\Delta v_{1/2}^a$ y no exclusivamente de s , es conveniente hacer el trazado de unas curvas tomando $s/\Delta v_{1/2}^a$ como variable y el cociente $\Delta v_{1/2}^a/\Delta v_{1/2}^t$, como función, en lugar de $\Delta v_{1/2}^a$ como se hizo anteriormente. La relación entre ambas variables $\Delta v_{1/2}^a/\Delta v_{1/2}^t$ y $s/\Delta v_{1/2}^a$ tiene así un carácter de magnitudes reducidas, lo que permite calificar de curvas generalizadas a las que se obtengan con ellas.

Para este fin, hemos representado los valores experimentales de $\Delta v_{1/2}^a/\Delta v_{1/2}^t$ frente a $s/\Delta v_{1/2}^a$ para cada uno de los compuestos estudiados, a tres valores de la densidad óptica en el máximo de la banda: 0,2; 0,5 y 0,8. En las figuras 33, 34, 35 y 36 damos las representaciones gráficas correspondientes a la acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehído respectivamente, cuyos valores resumimos en las tablas XXX, XXXI, XXXII y XXXIII.

De acuerdo con lo que era de esperar a la vista de las correlaciones obtenidas entre $\Delta v_{1/2}^a$ y s , vemos que los puntos experimentales que relacionan $\Delta v_{1/2}^a/\Delta v_{1/2}^t$ con $s/\Delta v_{1/2}^a$ se ajustan sensiblemente a curvas lisas, distintas

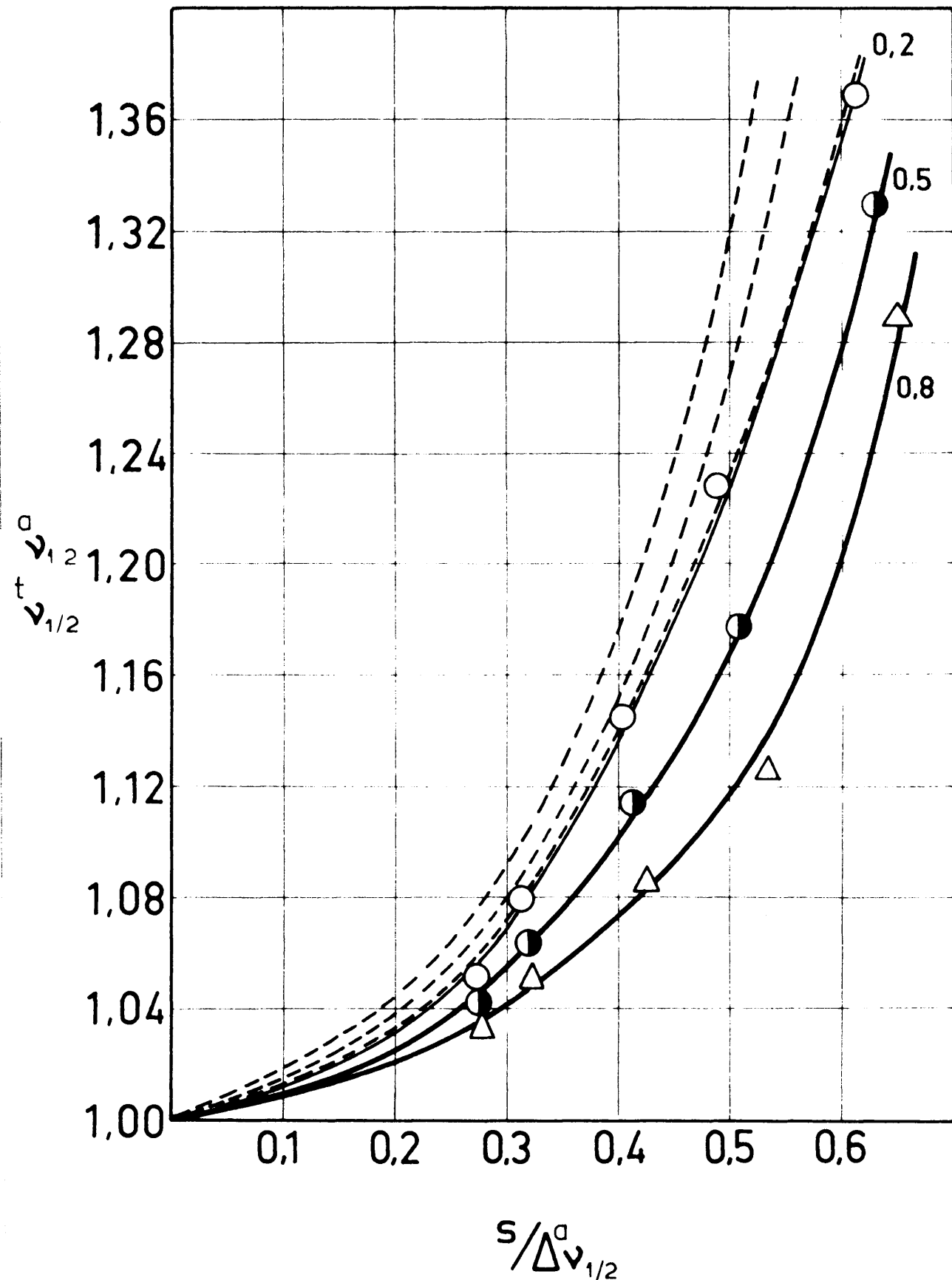


Fig. 33

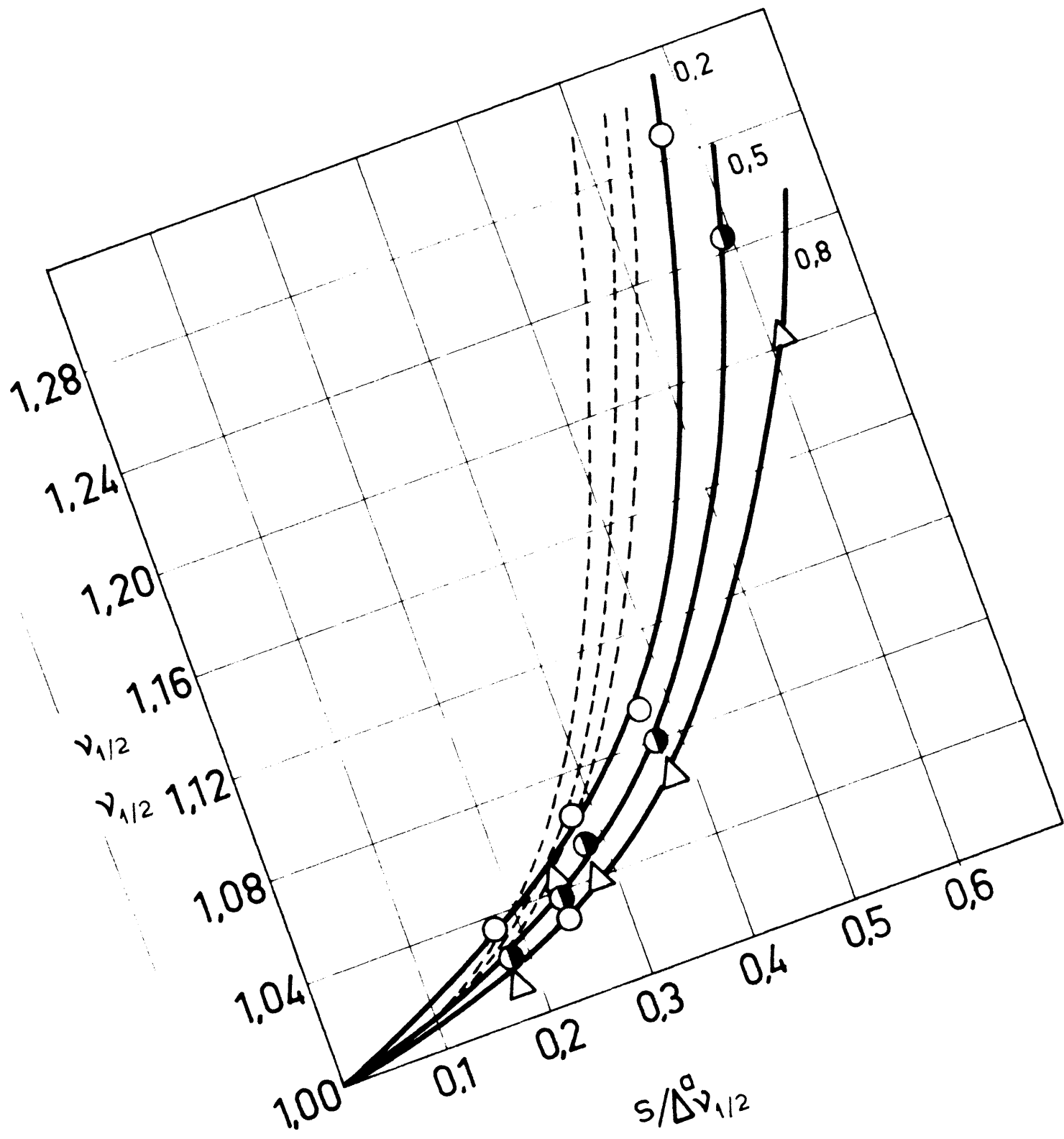


Fig. 34

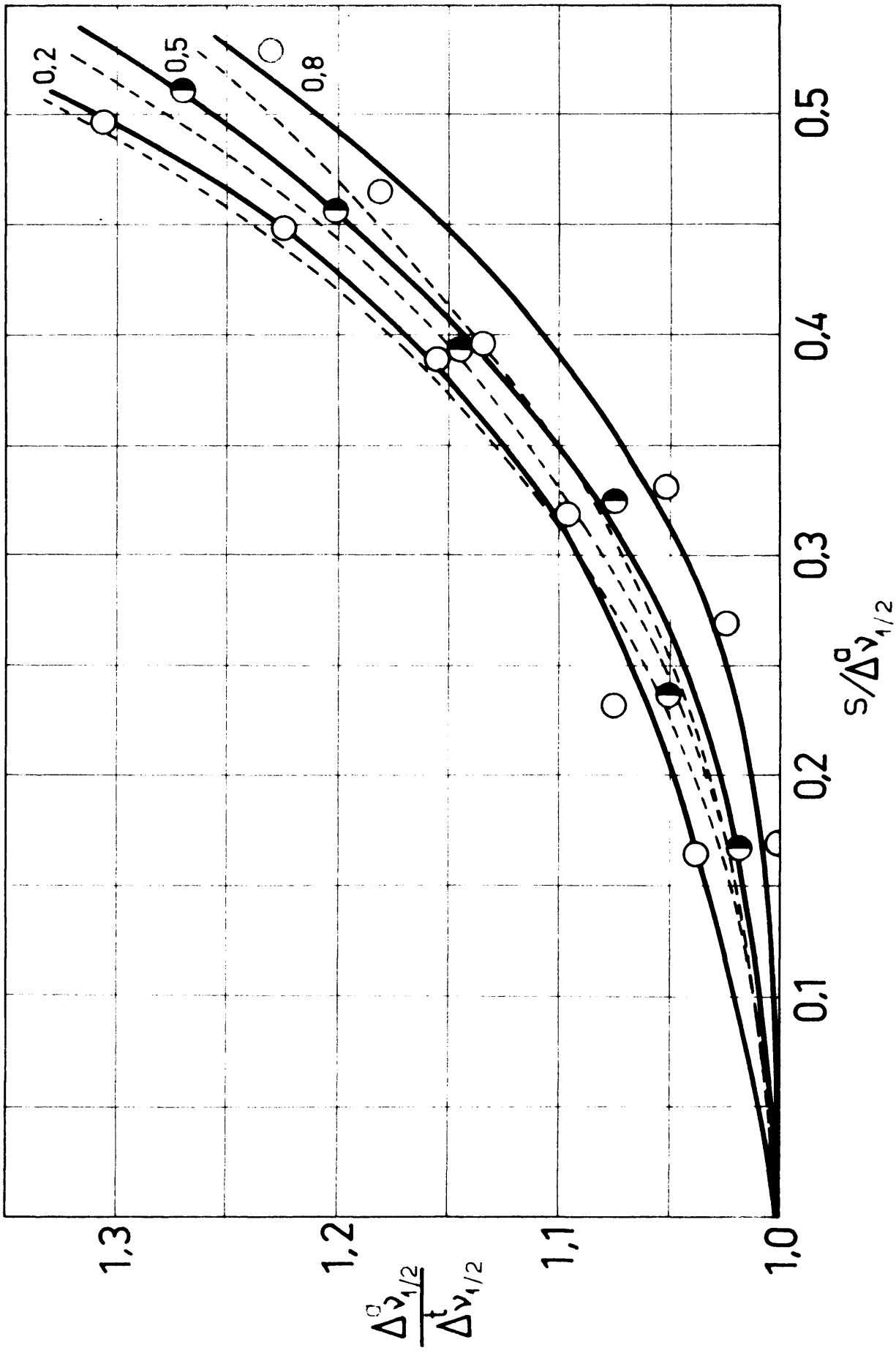
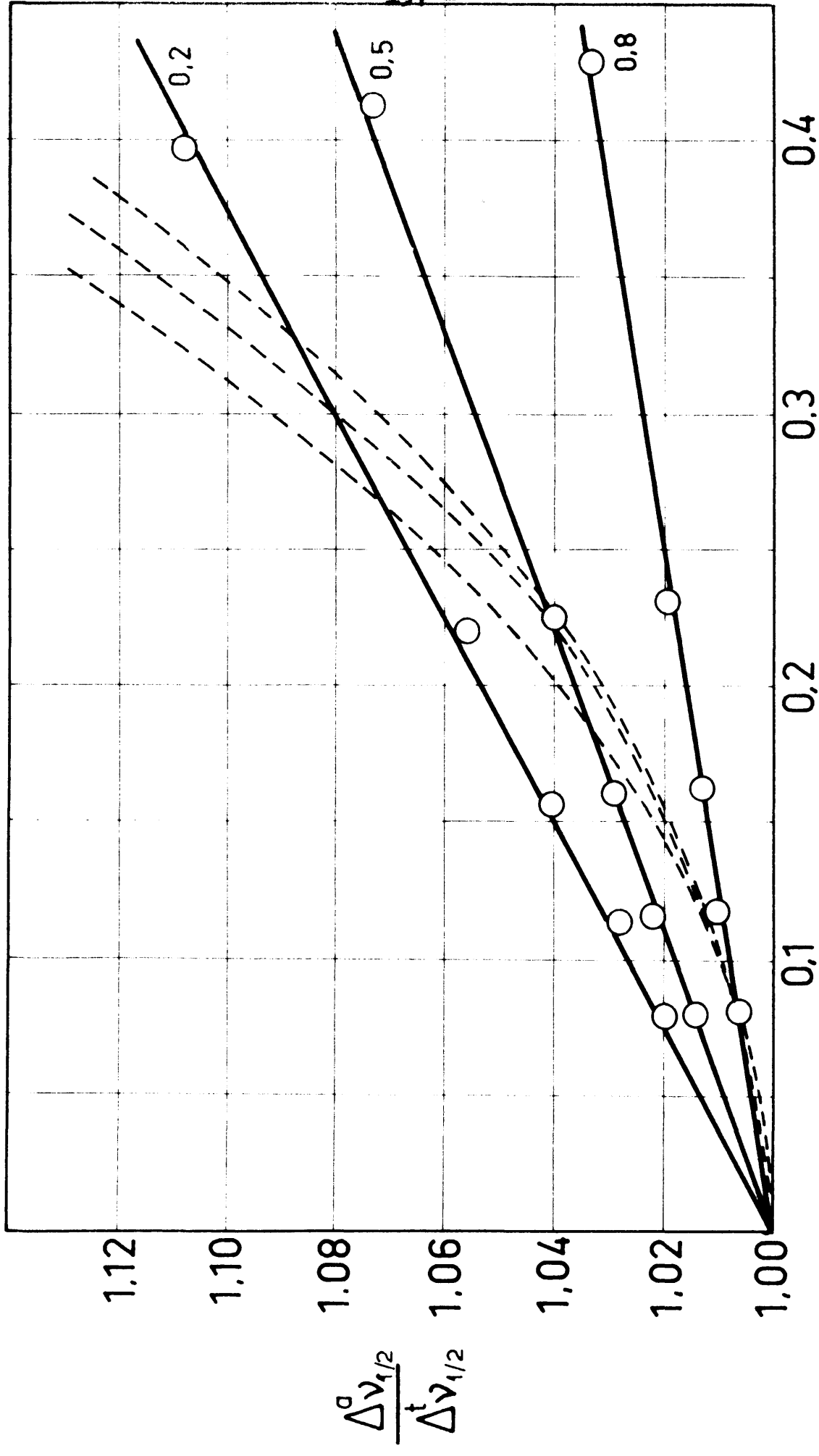


Fig. 35



$s/\Delta^s v_{1/2}$
Fig. 36

para cada una de las densidades ópticas utilizadas, siendo máximo el valor de $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ para $\log(\frac{T_0}{T}) = 0,2$ y mínimo para $\log(\frac{T_0}{T})_m = 0,8$. La separación entre las tres curvas es aproximadamente igual para la acetofenona, la propiofenona y el benceno.

En el caso del α -naftaldehido se observa un comportamiento distinto. Las líneas de ajuste son rectas en lugar de curvas y la separación entre ellas es superior a la de los otros compuestos.

Para poder comparar los resultados que revelan estas gráficas con las que se obtendrían a partir de los valores tabulados por Ramsay hemos calculado, por interpolación de estas, los valores de $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ correspondientes a los experimentales de $s / \Delta v_{1/2}^a$. En las figuras 33, 34, 35 y 36 hemos representado con líneas de trazos las curvas de ajuste a los valores calculados de este modo que damos en la columna 6ª de las cuatro últimas tablas. De acuerdo con las deducciones antes expuestas al relacionar $\Delta v_{1/2}^a$ con s , las curvas de los valores de Ramsay se sitúan por encima de las experimentales si bien ahora se presentan algunas particularidades que requieren un breve comentario.

En la acetofenona y propiofenona, figuras 33 y 34 las curvas obtenidas de las tabulaciones de Ramsay, dan valores más elevados de la relación $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ que los experimentales y es algo más reducido el intervalo de variación de las curvas representativas de las tres densidades ópticas

utilizadas. La aproximación a las curvas experimentales es mayor en la acetofenona, en ella la curva de Ramsay correspondiente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ coincide prácticamente con la experimental de densidad óptica 0,2.

En el benceno, figura 35, es menor la diferencia entre las curvas de Ramsay y las experimentales. Para los valores de $s/\Delta v_{1/2}^a$ inferiores a 0,3 las curvas de Ramsay quedan comprendidas entre las experimentales de densidad óptica 0,2 y 0,5. Para valores de $s/\Delta v_{1/2}^a$ superiores a 0,3 cada una de las tres curvas de Ramsay se sitúan ligeramente por encima de las correspondientes curvas experimentales.

Finalmente, en el α -naftaldehído, figura 36, los valores de Ramsay se distribuyen sobre curvas, análogas a los de los anteriores compuestos y difieren notablemente de las rectas de ajuste a los puntos experimentales.

De todo lo expuesto pueden, pues, deducirse las siguientes conclusiones:

A) La forma de la banda a 1034 cm^{-1} del benceno es la que se adapta mejor a los valores tabulados por Ramsay y por tanto respondería con bastante precisión a la función de Lorentz utilizada por este autor. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por el mismo Ramsay, que utilizó precisamente esta banda del benceno (en solución de CCl_4) para comprobar la validez de su método en la determinación de la forma de las bandas infrarrojas.

B) La forma de las bandas de tensión $C = 0$ de la acetofenona y propiofenona se separan apreciablemente de la forma supuesta por Ramsay.

C) La forma de la banda de tensión $C = 0$ del α -naftaldehído no parece tener relación alguna, en lo que respecta a su anchura media, con la supuesta por Ramsay.

D) En todos los casos para valores de $s/\Delta v_{1/2}^a$ inferiores a 0,3 (que como hemos dicho anteriormente debe considerarse como la relación límite de rendija espectral a anchura media de la banda que permite un registro aceptable de las bandas infrarrojas) hay una cierta concordancia entre las curvas de Ramsay y las experimentales. Es decir, las diferencias entre ambas no son tan acusadas como parece indicar un examen superficial de las curvas generalizadas que se han extendido a valores de $s/\Delta v_{1/2}^a$ muy superiores a los que deben ser utilizados en la práctica.

Llama la atención el hecho de que la mayor disparidad de resultados se obtenga en los compuestos carbonílicos, acetofenona y propiofenona por un lado y α -naftaldehído por otro. Es conveniente hacer notar a este respecto que, teniendo en cuenta los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ y E_m^t , resumidos en la tabla XXXIV para cada uno de los compuestos, la banda del α -naftaldehído es mucho "más estrecha y más alta" que la de los otros compuestos carbonílicos.

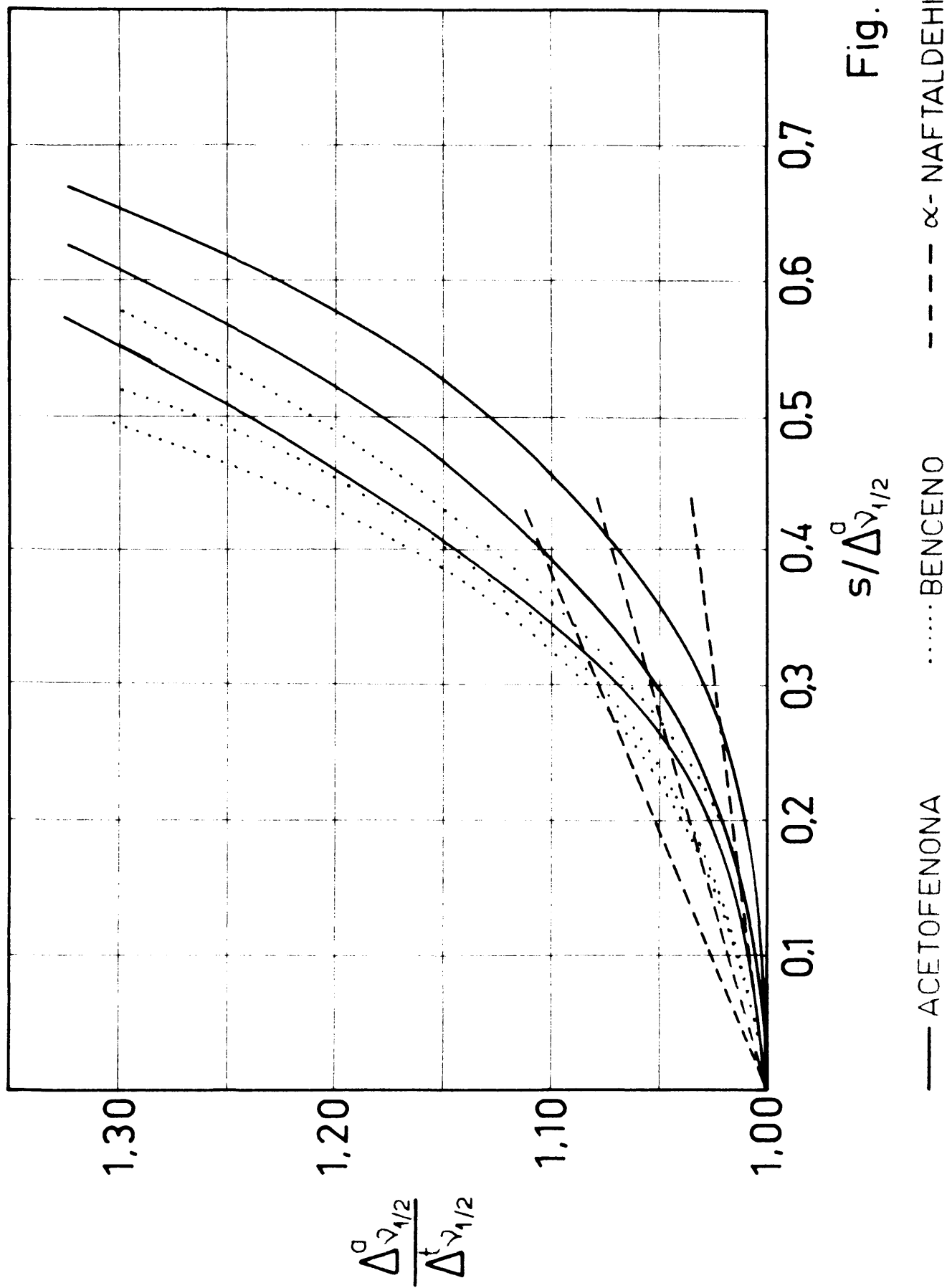


Fig. 37

TABLA XXXIV

Compuesto	$\Delta \nu_{1/2}^{\ddagger}$	$E_m^{\ddagger} \left(\log\left(\frac{T_0}{T}\right) = 0,5 \right)$
Acetofenona	17,4	460
Propiofenona	20,0	373
α -Naftaldehido	14,9	624
Benceno	10,5	414

En el caso del benceno no resulta comparable, tan directamente, ya que este ha sido estudiado en disolución de S_2C y los otros tres en cloroformo y, como es sabido, la influencia del disolvente puede llegar a ser muy importante respecto al valor de los parámetros que estamos considerando.

Finalmente para dar una idea gráfica conjunta de estas curvas generalizadas, representamos en la figura 37, todas ellas en las mismas escalas. Para hacer más clara la figura y por ser muy similares las curvas de acetofenona y propiofenona, se han trazado únicamente las curvas de la acetofenona (trazo lleno). Las del benceno se han representado por puntos y las del α -naftaldehido por líneas de trazos.

Las diferencias entre ellas son suficientemente importantes para poder considerarlas como demostrativas de la desigualdad de la forma de las bandas de los compuestos que representan.

Los resultados obtenidos por Russell y Thompson (2) de las medidas del indol están de acuerdo con los nuestros puesto que en las curvas generalizadas de $\Delta \nu_{1/2}^a / \Delta \nu_{1/2}^t$ frente a $s / \Delta \nu_{1/2}^a$ sus puntos están en la misma región que los de la acetofenona y propiofenona aunque no se ajustan exactamente a estas curvas. Las medidas de Russell y Thompson de la difenilamina dan lugar a curvas generalizadas de menor curvatura, muy parecidas a las del α -naftaldehído, que indican una dependencia de $\Delta \nu_{1/2}^a$ respecto a \underline{s} considerablemente menor que la deducida de las tabulaciones de Ramsay.

B.- COEFICIENTES DE EXTINCION

Para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos en la medida de los coeficientes de extinción molecular, vamos a seguir las mismas líneas generales adoptadas para la discusión de la anchura media de las bandas.

1º a) Correlación entre el coeficiente de extinción molecular y la densidad óptica en el máximo de la banda. En las Figs. 5A, 8A, 12 y 15 representamos los valores de E_m^a frente a $\log (T_o/T)_m$, correspondientes a las diferentes rendijas espectrales utilizadas, de acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehido respectivamente. Como puede observarse E_m^a es una función lineal de $\log (T_o/T)_m$, con una pendiente negativa que decrece ligeramente a medida que s disminuye. La diferencia fundamental respecto a la correlación de la anchura media con s , es que el coeficiente de extinción es bastante más sensible a las variaciones de la densidad óptica en el máximo de la banda y que aún para rendijas espectrales estrechas E_m^a depende notablemente de $\log (T_o/T)_m$.

b) Correlación entre el coeficiente de extinción y la rendija espectral . En las Figs. 5A y 8A, en las que se dan conjuntamente las rectas de ajuste de E_m^a frente a $\log (T_o/T)_m$, de la acetofenona y propiofenona, se aprecia claramente la importante variación que experimenta E_m^a con la rendija espectral. En las Figs. 27A y 28A hemos hecho asimismo una representación conjunta de las rectas dadas aisladamente

en las Figs. 12 y 15, para facilitar la observación de cómo varía E_m^a con la rendija espectral, en el benceno y α -naftaldehído.

En la acetofenona y propiofenona, Figs. 5A y 8A, la pendiente de las rectas no varía prácticamente con la anchura de rendija si bien los valores de E_m^a aumentan de un modo gradual al disminuir ésta.

En el benceno, Fig. 27A, las rectas correspondientes a $s = 1,78 ; 2,62 ; 3,67$ y $5,77 \text{ cm}^{-1}$ tienen la misma pendiente, siendo ésta algo más elevada para $s = 4,72$ y $6,82 \text{ cm}^{-1}$.

En el α -naftaldehído, Fig. 28A, todas las rectas tienen prácticamente la misma pendiente, excepto la de $s = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ (representada por trazos), que es más elevada y presenta por ello una posición anormal, ya que en lugar de situarse entre los de $s = 3,5$ y $1,8 \text{ cm}^{-1}$, corta a ambas.

En resumen, puede afirmarse que el coeficiente de extinción aumenta notablemente al disminuir la rendija espectral.

Para dar una idea de la cuantía de esta variación, damos en la columna 6ª de la Tabla XXIX los valores de E_m^a , correspondientes a $\log (T_o/T)_m = 0,5$, deducidos de las citadas gráficas, para las rendijas espectrales máxima y mínima utilizadas en cada caso. El incremento de E_m^a , para dichos intervalos de rendija, dados en las dos últimas columnas de la tabla XXIX son, como puede verse, de un orden aún más elevado que el de las anchuras medias.

2º Determinación del coeficiente de extinción verdadero. Para calcular el valor verdadero del coeficiente de extinción, es necesario, como ya hemos dicho anteriormente, hacer una serie de medidas con diversas rendijas espectrales y extrapolar los resultados a rendija espectral nula. Para realizar esta extrapolación hemos representado los valores del coeficiente de extinción aparente E_m^a (interpolados de las Figs. 5A, 8A, 12 y 15) frente a las rendijas espectrales s , para los valores 0,2 ; 0,5 y 0,8 de densidad óptica en el máximo de la banda. En las Figs. 38, 39 y 40 damos las gráficas que corresponden a la acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehido, respectivamente. En todos los casos los puntos experimentales de cada serie se ajustan a curvas lisas, que no coinciden en su intersección con el eje de ordenadas obteniéndose, por tanto, para cada serie de puntos correspondientes a una determinada densidad óptica, un coeficiente de extinción verdadero, E_m^t distinto al de las otras dos. En la Tabla XXXV damos los valores de E_m^t obtenidos por extrapolación de los de E_m^a , experimentales, cuando $s \rightarrow 0$.

TABLA XXXV

Coeficientes de extinción molecular verdaderos, E_m^t en mol^{-1} .
litro. cm^{-1} .

COMPUESTO	$\log (T_0/T)_m$	0,2	0,5	0,8
ACETOFENONA		490	460	436
PROPIOFENONA.		400	373	356
BENCENO		424	414	410
-NAFTALDEHIDO		640	624	606

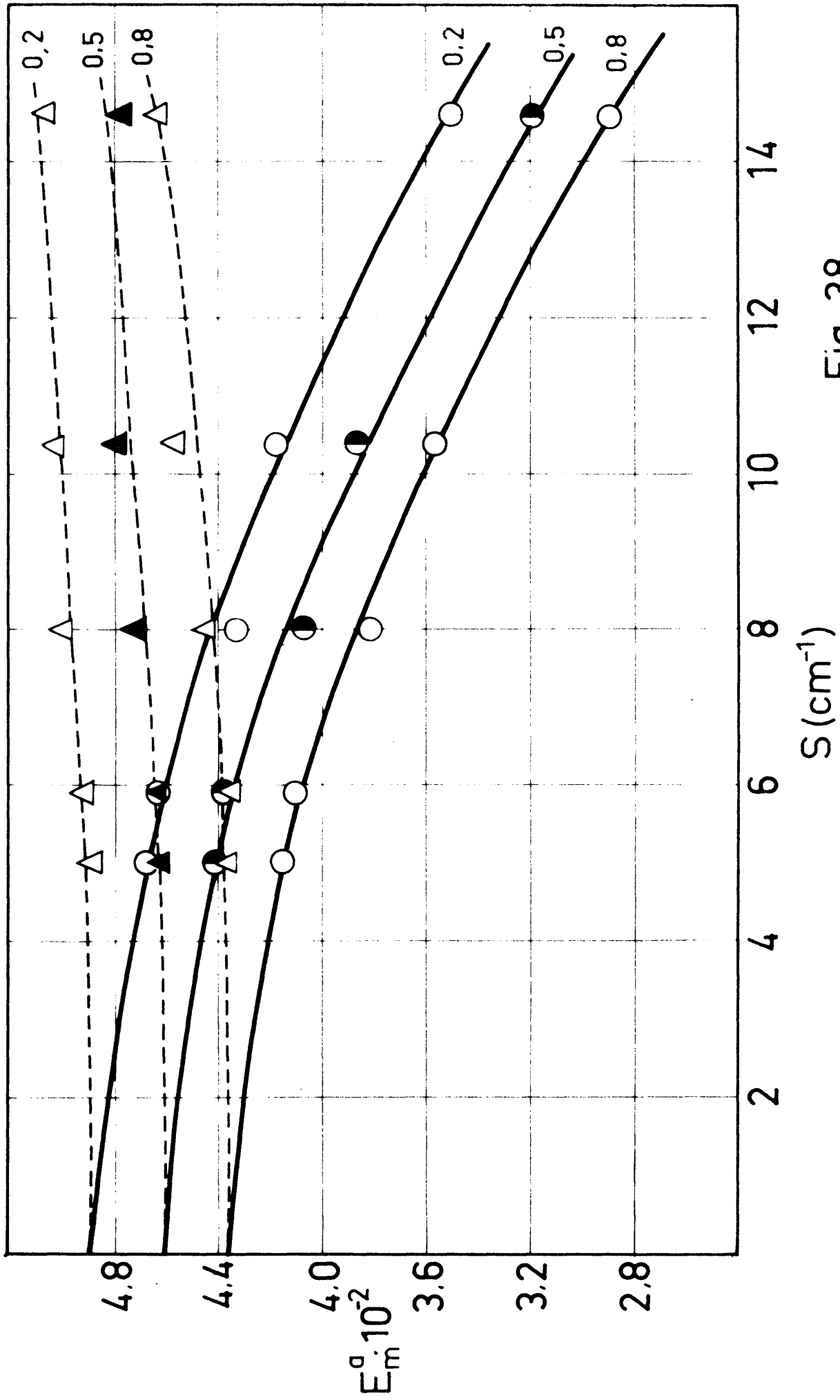


Fig. 38

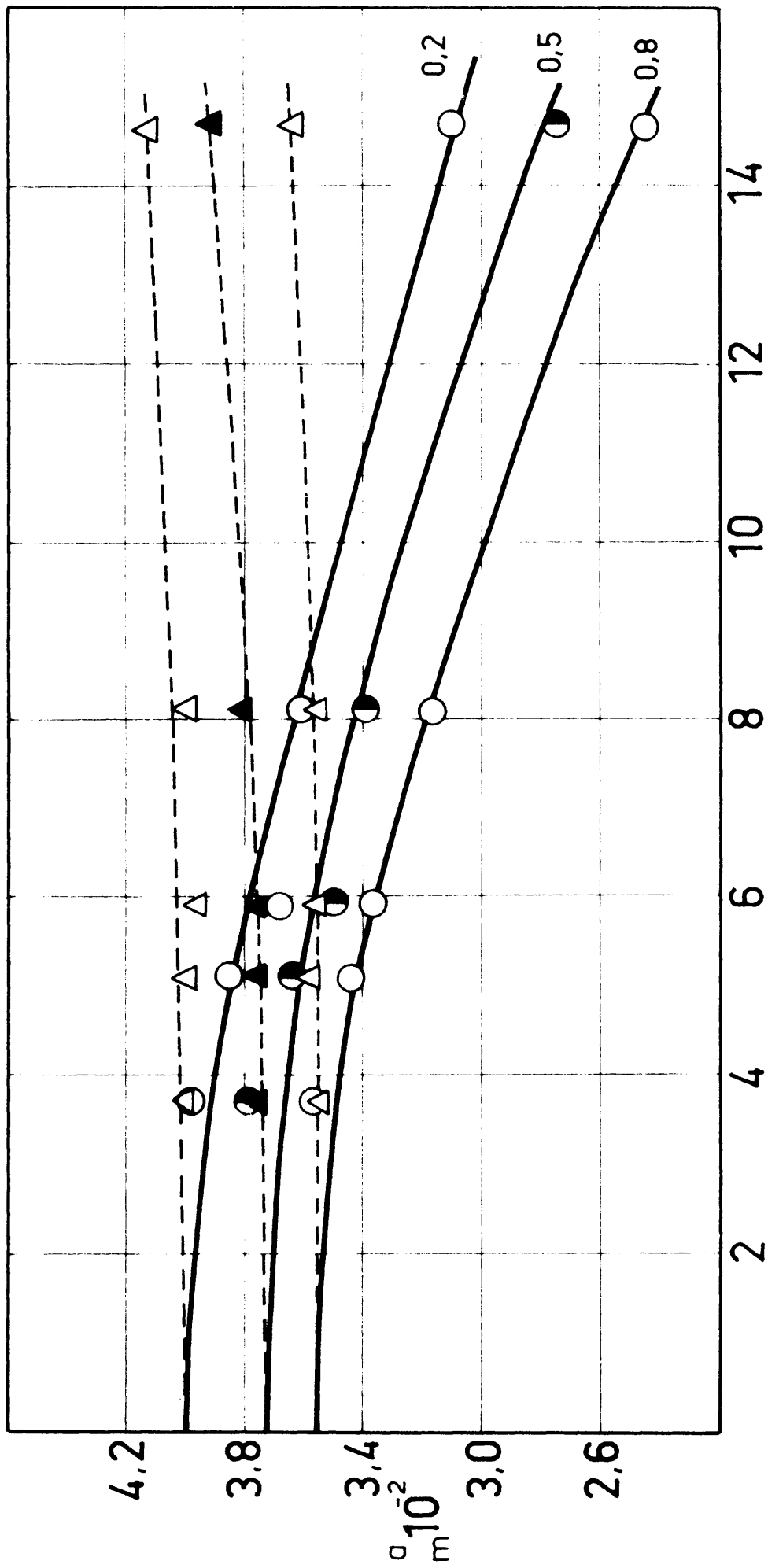


Fig. 39

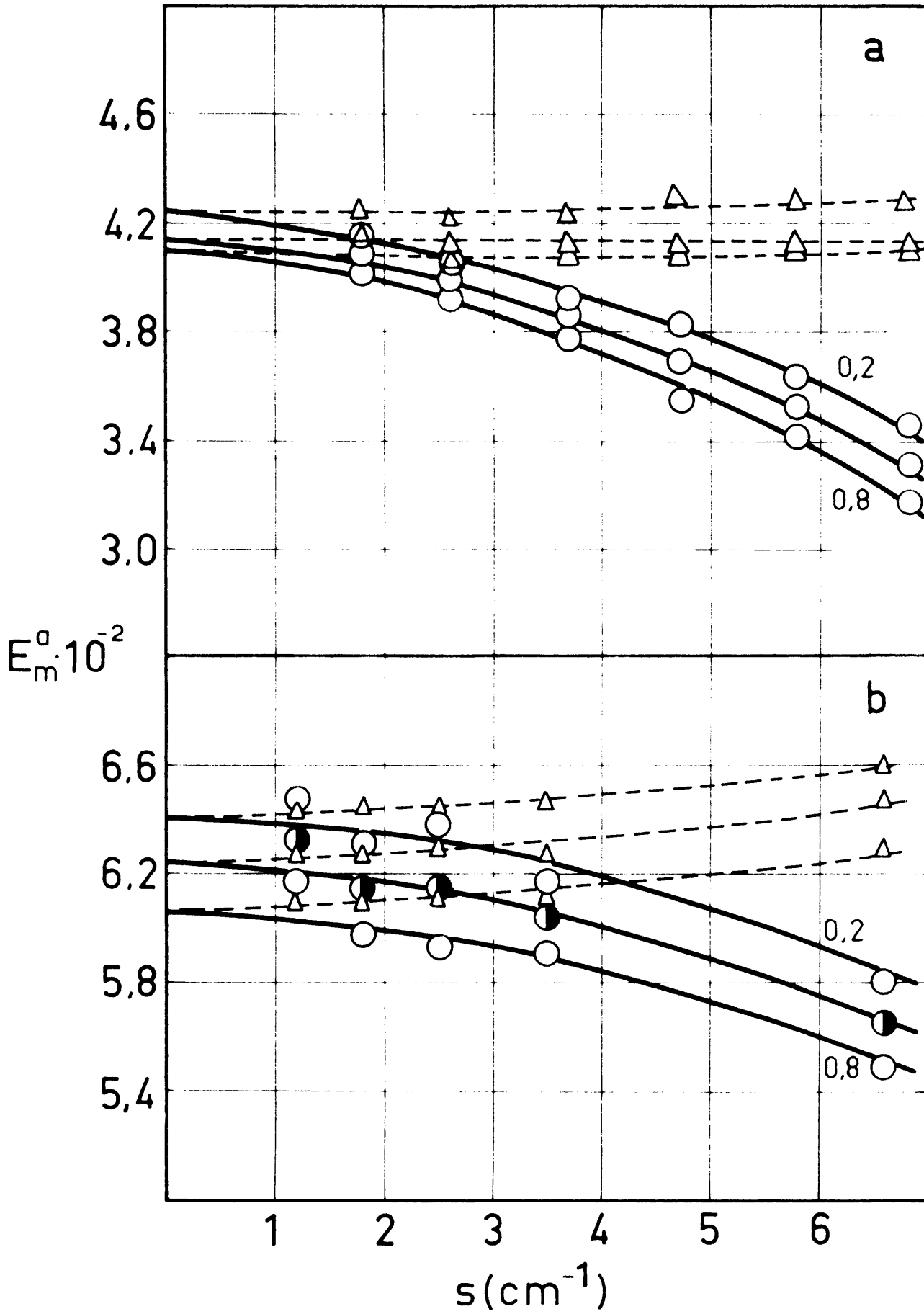
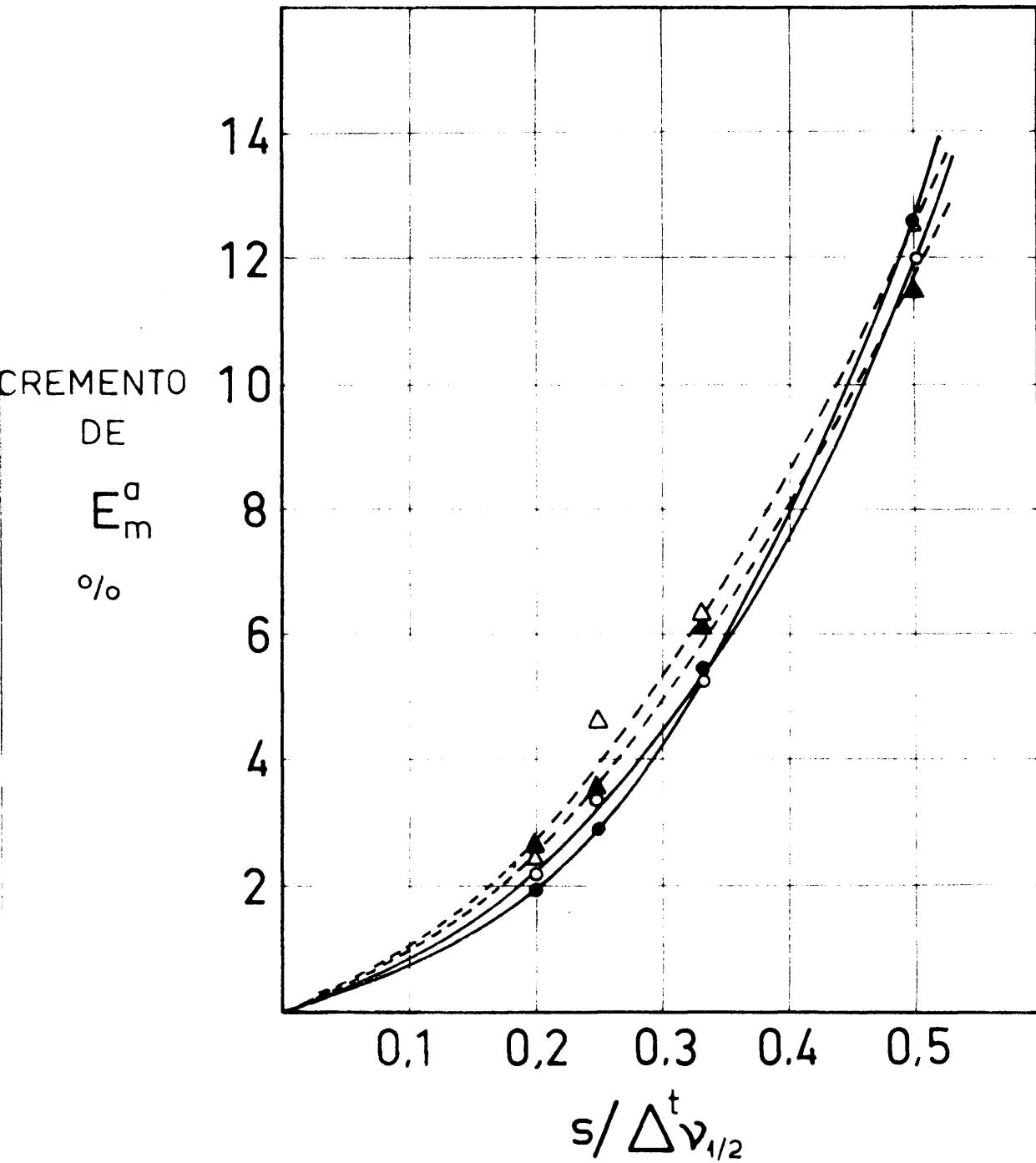


Fig. 40



- ACETOFENONA
- PROPIOFENONA
- △ BENCENO
- ▲ NAFTALDEHIDO

Fig. 41

ya que difiere de él en un 5% aproximadamente.

De las curvas que representan la variación de E_m^a con la anchura de rendija espectral s , Figs. 38, 39 y 40, se deduce que la dependencia de los coeficientes de extinción con $\log (T_o/T)_m$ es mayor que la de las anchuras medias. Teniendo en cuenta que en las tabulaciones de Ramsay esta dependencia es nula para valores de $s/\Delta \nu_{1/2}^a$ menores de 0,4 y muy reducida incluso para los superiores a éste, lógicamente se obtienen también tres curvas representativas de E_m^t frente a s , para cada una de las densidades ópticas utilizadas, ya que los valores de E_m^a interpolados de las curvas experimentales se multiplican, en cada una de las tres series, prácticamente por el mismo factor. El hecho de obtener tres valores distintos de E_m^t , en cada compuesto, permite afirmar que la dependencia entre el coeficiente de extinción y la densidad óptica ha sido sub-estimado por Ramsay. Ahora bien, las tres curvas generalizadas de E_m^t/E_m^a frente a $s/\Delta \nu_{1/2}^a$, correspondientes a las tres densidades ópticas, deben coincidir en el origen de coordenadas, $E_m^t/E_m^a = 1$, ya que como se demuestra en las figs. 38, 39 y 40, las curvas experimentales y las de Ramsay coinciden cuando $s \rightarrow 0$ y por tanto en todas ellas el cociente E_m^t/E_m^a es igual a la unidad para $s = 0$.

3^o Curvas generalizadas. En las figuras 42, 43 y 44 representamos los valores experimentales de E_m^t/E_m^a frente a $s/\Delta \nu_{1/2}^a$ reseñados en las tablas XXX, XXXI, XXXII y XXXIII,

correspondientes a la acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehido, respectivamente. Los puntos experimentales se ajustan sensiblemente a curvas lisas, distintas para cada una de las intensidades ópticas utilizadas, siendo máximo el valor de E_m^t/E_m^a para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ y mínimo para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2$ si bien, como puede observarse, la separación de dichas curvas es bastante menor que la de las curvas generalizadas de las anchuras medias. Por este motivo y con el fin de no hacer confusas las gráficas hemos omitido las representaciones de las curvas correspondientes a la densidad óptica 0,5 y damos únicamente las de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ y 0,2. En el α -naftaldehido, figura 44 b, se obtiene una curva única para los puntos experimentales de las dos series de densidades ópticas 0,2 y 0,3.

En las mismas figuras hemos representado, con líneas de trazos, las curvas que corresponden a los valores de E_m^t/E_m^a según las tablas de Ramsay.

En la acetofenona, figura 42, las curvas de Ramsay dan valores más elevados de la relación E_m^t/E_m^a que los experimentales.

En la propiofenona, figura 43, las curvas de Ramsay y las experimentales coinciden prácticamente hasta el valor de $s/\Delta v_{1/2}^a = 0,4$ y a partir de él quedan dentro del intervalo comprendido entre las dos experimentales, superponiendose finalmente hacia el valor de $s/\Delta v_{1/2}^a = 0,6$ sobre la curva experimental de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right) = 0,8$.

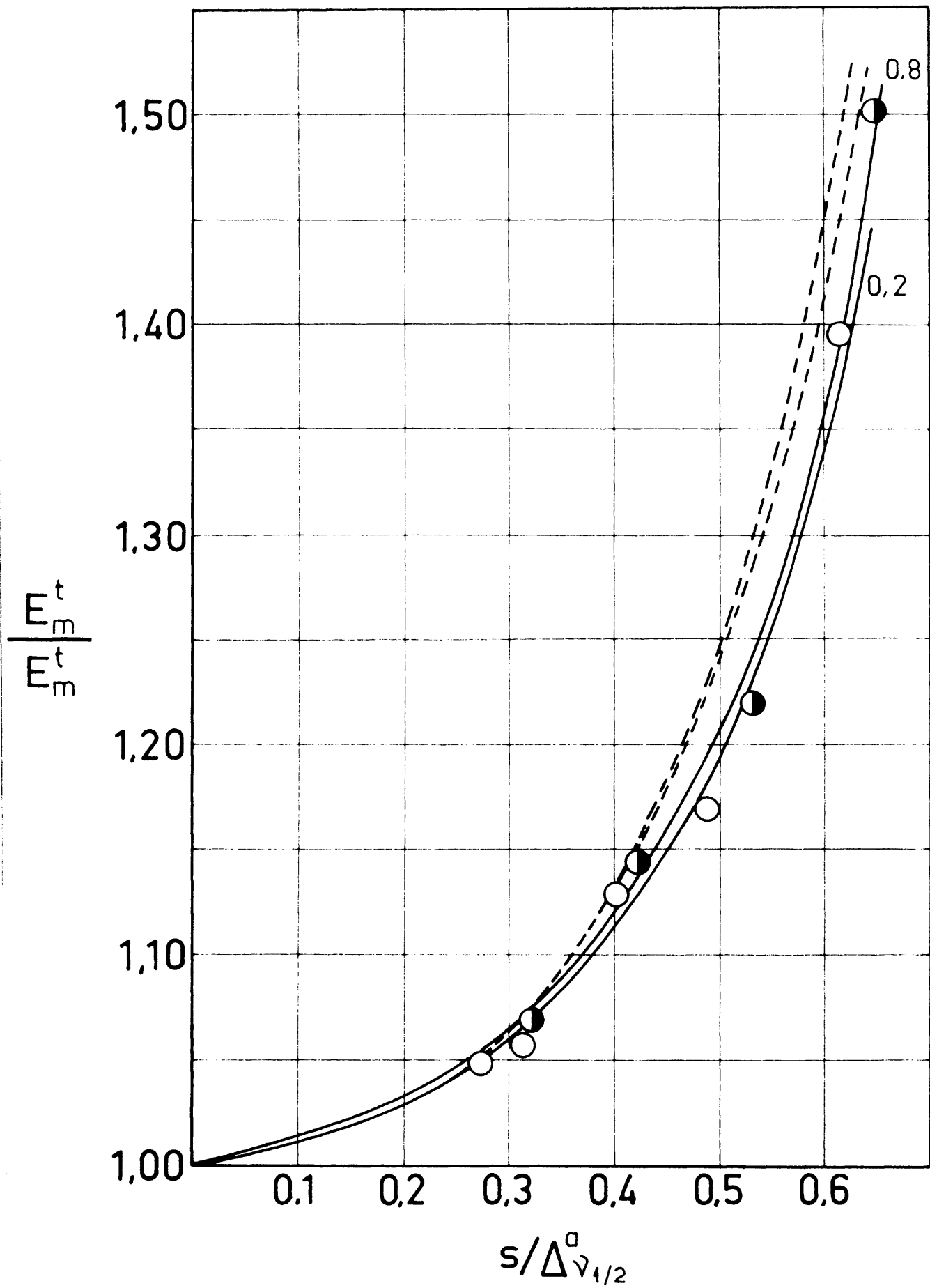


Fig. 42

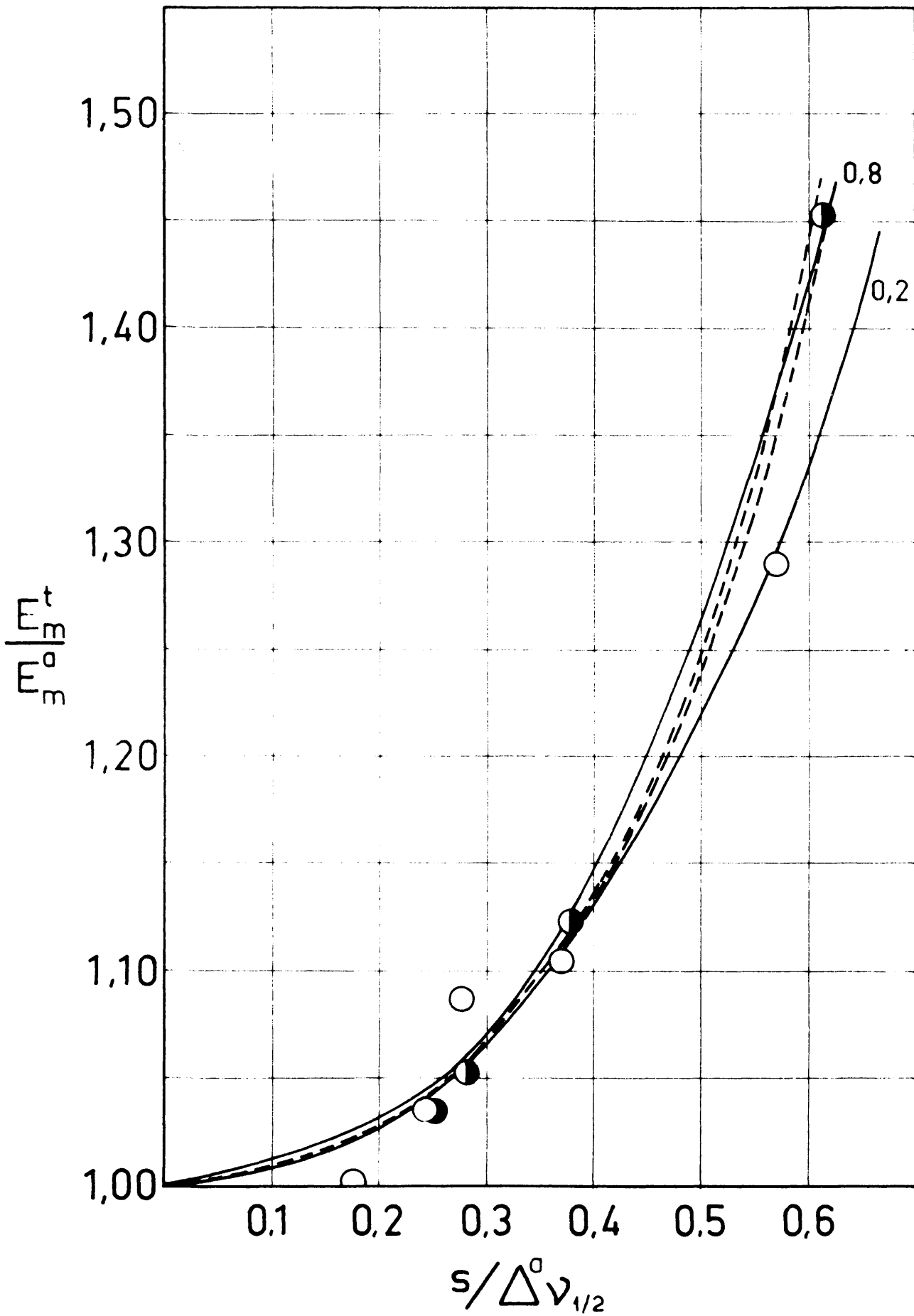
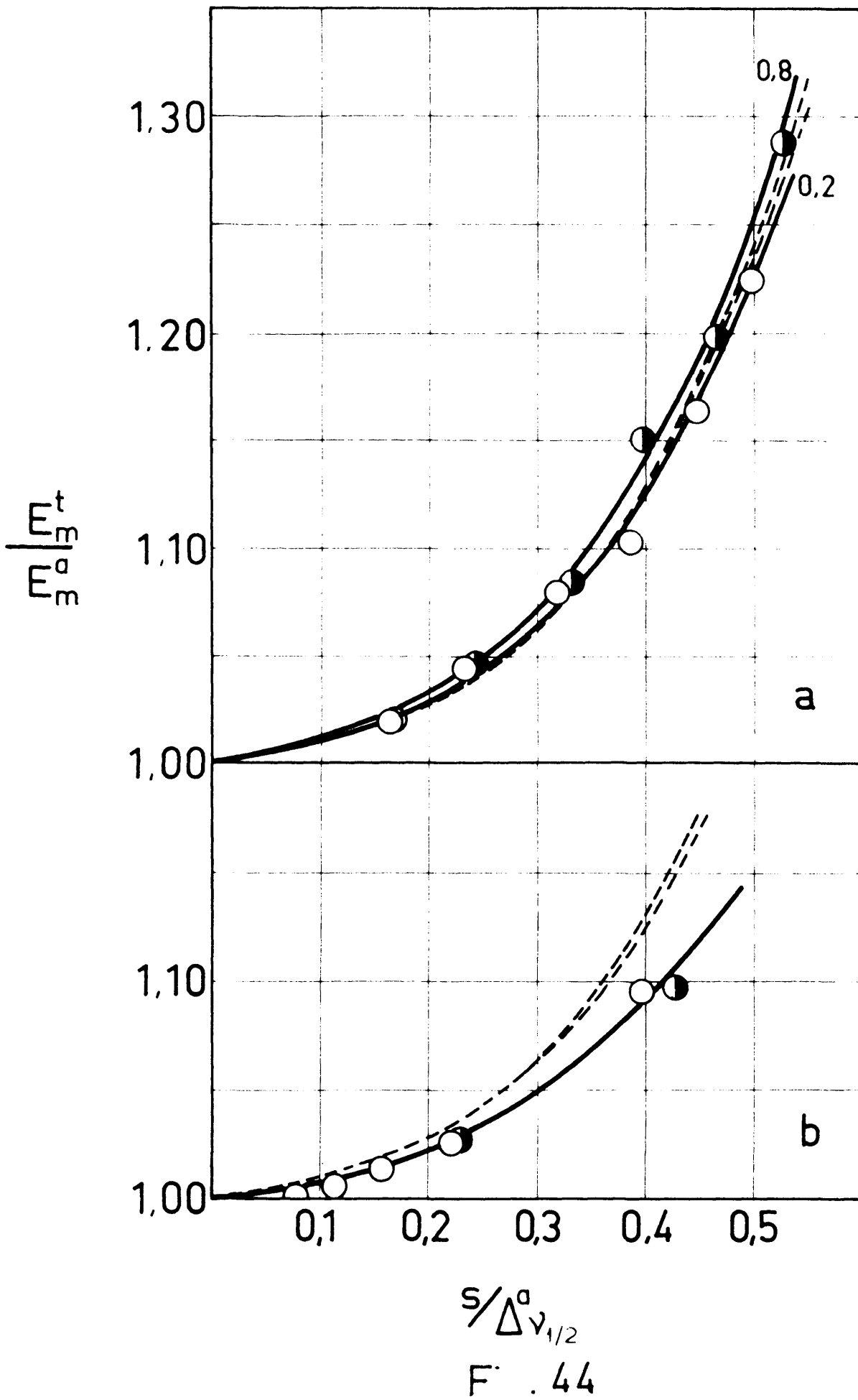


Fig. 43



$S/\Delta v_{1/2}^0$
F . 44

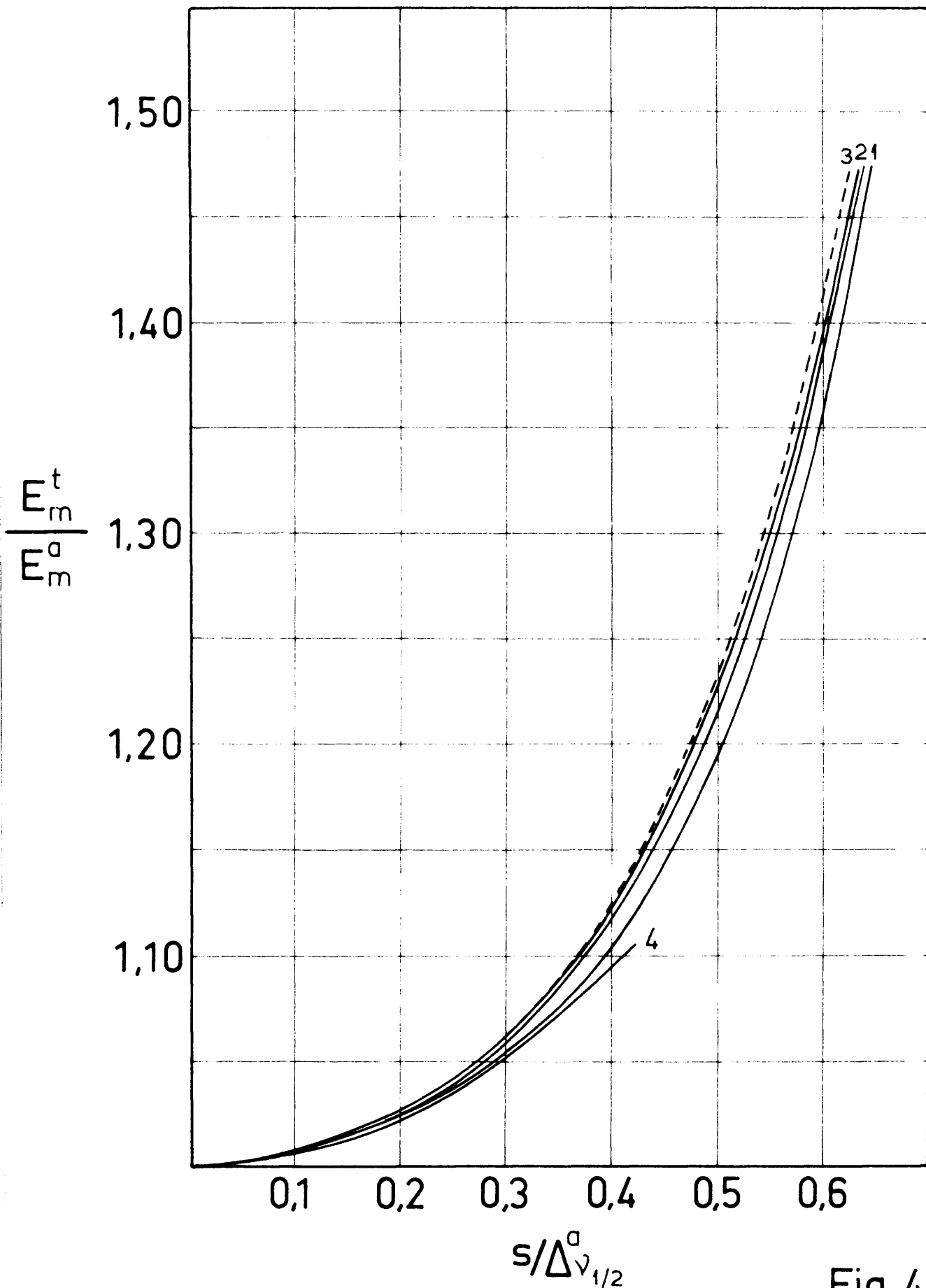
En el benceno, figura 44a, las curvas de Ramsay coinciden con la curva experimental de la serie de densidad óptica 0,2 hasta el valor de $s/\Delta v_{1/2}^A = 0,4$, quedando a partir de este valor situadas entre las dos curvas experimentales.

En el α -naftaldehído, figura 44b, las curvas de Ramsay se sitúan apreciablemente por encima de las experimentales.

Para facilitar la comparación de las curvas generalizadas de los cuatro compuestos, representamos conjuntamente todas ellas en la figura 45. Para cada compuesto se ha trazado una única curva: la correspondiente a la densidad óptica 0,5. En orden creciente de los valores de R_M^t/E_M^A se sitúan el α -naftaldehído (curva 4), la acetofenona (curva 1), la propiofenona (curva 2) y el benceno (curva 3). La curva de Ramsay, en línea de trazos, queda por encima de todas ellas y coincide prácticamente con la del benceno.

De las representaciones gráficas que acabamos de comentar pueden deducirse, por tanto, las siguientes conclusiones:

La máxima concordancia entre las curvas experimentales y las de Ramsay se obtienen en el caso del benceno. Como ya dijimos al tratar de las anchuras medias este resultado es el que debía esperarse ya que el benceno ha sido uno de los compuestos utilizados por Ramsay para construir su tabla de valores.



1.- ACETOFENONA 2.- PROPIOFENONA
3.- BENCENO 4.- α -NAFTALDEHIDO

Fig.45

Los coeficientes de extinción de la acetofenona y de la propiofenona se ajustan también con gran aproximación a los calculados por Ramsay, hasta el valor de $s/\Delta \nu_{1/2}^a = 0,3$.

Las curvas de los coeficientes de extinción del -naftaldehido son las que más se separan de las calculadas por Ramsay, análogamente a lo observado al tratar de las anchuras medias.

En el intervalo de $s/\Delta \nu_{1/2}^a$ comprendido entre 0 y 0,25 que es el que debe utilizarse en la práctica, hay una notable concordancia entre las curvas de Ramsay y las experimentales.

Las curvas generalizadas demuestran que E_m^a tiende más rápidamente al valor límite E_m^t cuando la densidad óptica en el máximo de la banda es igual a 0,2; por tanto, para obtener E_m^t por extrapolación de los valores experimentales de E_m^a hay que realizar medidas de éste con rendijas lo más pequeñas posible en bandas cuya densidad óptica se adel orden de 0,2.

Los valores de E_m^a muestran una mayor dispersión que los de $\Delta \nu_{1/2}^a$ y por ello la determinación de E_m^t por extrapolación de E_m^a cuando $s \rightarrow 0$ es menos precisa que la de la anchura media aparente.

Russell y Thompson (2) basandose en sus resultados experimentales han demostrado que tanto para el indol como para la difenilamina, E_m^a depende notablemente de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, lo cual está de acuerdo con nuestros resultados.

C.- INTENSIDADES

Como ya indicamos, al describir el método de medida, el valor de la intensidad absoluta de las bandas se ha de terminado utilizando el método de Wilson y Wells.

En el capítulo relativo a los resultados obtenidos dimos las representaciones gráficas de las intensidades aparentes B, frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$. Las figuras 6 y 7 corresponden a la acetofenona, las figuras 9 y 10 a la propiofenona, la figura 13 al benceno y la figura 16 al α -naftaldehído. Los valores experimentales utilizados para construir estas gráficas figuran en las tablas XIII, XV, XVII y XIX respectivamente. En cada una de las figuras citadas, hemos trazado las rectas de ajuste correspondientes, determinadas por mínimos cuadrados. Los valores de la intensidad A y de la pendiente z de las rectas de ajuste, así como las desviaciones standard de estos dos parámetros, figuran en las tablas XIV (acetofenona), XVI (propiofenona), XVIII (benceno) y XX (α -naftaldehído).

Para ilustrar mejor, gráficamente, la variación de B con la densidad óptica en el máximo de la banda y con la rendija espectral, conviene representar conjuntamente, para cada compuesto, todas las rectas de ajuste que dimos separadamente en las figuras anteriores. En las figuras 46, 47, 27 e y 28 e damos las gráficas conjuntas de la acetofenona, propiofenona, benceno y α -naftaldehído, respectivamente.

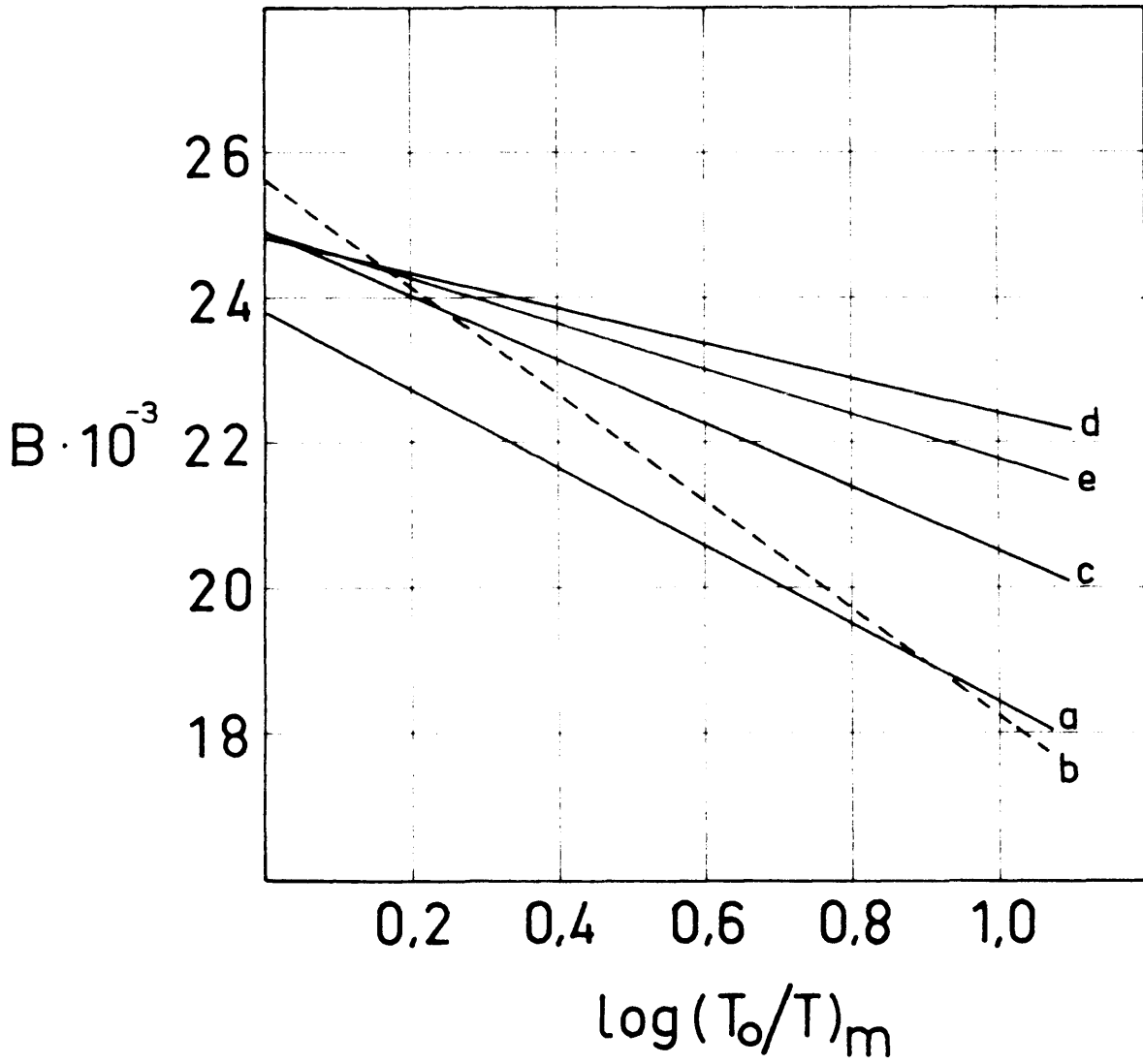


Fig. 46

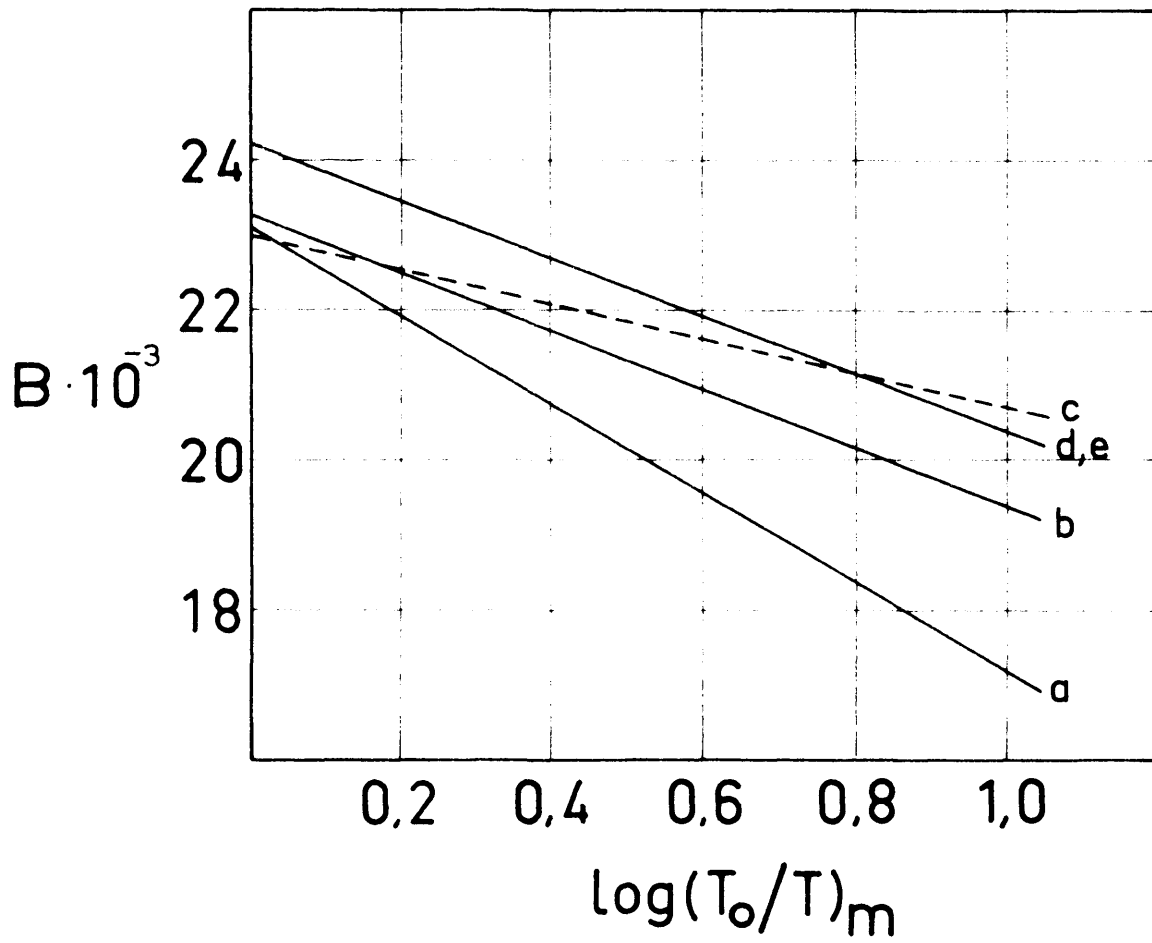


Fig.47

Dentro de la falta de regularidad que aparentemente presenta la variación de las intensidades aparentes respecto a la rendija espectral, s , y a $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_m$, creemos que pueden hacerse algunas deducciones de "carácter general". Las excepciones que respecto a ellas se presentan, y que vamos a puntualizar a continuación en cada caso, no las desvirtúan esencialmente. Según nuestro criterio, tales excepciones revelan la existencia de determinados factores, aún no esclarecidos, que pueden ejercer cierta influencia sobre el valor de la intensidad absoluta.

En la acetofenona (figura 46 y tabla XIV) la pendiente de las rectas a, c y e decrece gradualmente a medida que disminuye la rendija espectral. La recta b ($s = 10,4 \text{ cm}^{-1}$), dibujada con línea de trazos, tiene una pendiente anormalmente elevada y cruza a todas las demás. La recta d ($s = 5,9 \text{ cm}^{-1}$) tiene, por el contrario, una pendiente menor que la recta e. Respecto al valor de la intensidad absoluta A , representada por las ordenadas en el origen de las rectas, puede afirmarse que se incrementa apreciablemente al disminuir la rendija espectral, si bien los valores de A obtenidos para $s = 5,0 ; 5,9$ y $8,0 \text{ cm}^{-1}$ son prácticamente iguales, dentro de los límites de error experimentales. El valor de A correspondiente a $s = 10,4 \text{ cm}^{-1}$ resulta anormalmente elevado.

En la propiofenona (figura 47 y tabla XVI) también decrecen las pendientes de las rectas de ajuste al disminuir la rendija espectral. Se presenta como excepción, la de la

rendija de $5,9 \text{ cm}^{-1}$, dibujada con línea de trazos, que tiene una pendiente inferior a las demás y cruza a todas ellas. El valor de la intensidad A, aumenta apreciablemente al disminuir la rendija espectral. El correspondiente a $s = 5,9 \text{ cm}^{-1}$, es el más bajo si bien resulta prácticamente igual al de $s = 14,7 \text{ cm}^{-1}$.

En el benceno (figura 27C y tabla XVIII) las pendientes de las rectas a, c, d y e decrecen al disminuir s aunque la de esta última es algo mayor que la de la recta e. La recta b, en línea de trazos, correspondiente a $s = 5,8 \text{ cm}^{-1}$, tiene una pendiente anormalmente baja y cruza a todas las demás. Los valores de las intensidades varían dentro de un intervalo más reducido que los de la acetofenona y propiofenona pero su orden de variación es el mismo que el que se observa en estos compuestos.

En el α -naftaldehído (figura 28C y tabla XX) la variación de la pendiente de las rectas es muy reducida. Los valores de las intensidades varían, por el contrario, dentro de un intervalo bastante amplio, confirmandose también en este caso que el valor de la intensidad aumenta al disminuir la anchura de rendija espectral. La única excepción es el valor correspondiente a $s = 1,8 \text{ cm}^{-1}$.

En resumen, puede establecerse como conclusión que, en general, el valor de la intensidad absoluta depende ligeramente de la anchura de rendija, resultando tanto más elevado cuanto más reducida es ésta, si bien, con el total de las veint

te rectas representativas de esta variación no puede afirmarse que esta variación sea gradual, dadas las excepciones que en cada caso se presentan.

Para dar una idea gráfica más precisa del orden de la variación de la intensidad absoluta en función de \underline{s} , representamos en la figura 48 los valores de A que corresponden a cada una de las rendijas espectrales utilizadas en cada compuesto, indicando mediante segmentos el valor de la desviación standard de la intensidad absoluta. Como puede observarse, es posible trazar una recta media de ajuste, en cada uno de los cuatro compuestos estudiados, que expresa gráficamente la "conclusión", señalada anteriormente, de que la intensidad "tiende" a aumentar, al disminuir la anchura de rendija. La variación resulta aproximadamente del mismo orden para el benceno, la acetofenona y la propiofenona y es bastante más elevada en el α -naftaldehído. Ahora bién, la dispersión de los valores de A obtenidos experimentalmente es mínima en el benceno y máxima en la acetofenona. Tienen una dispersión intermedia los de la propiofenona y α -naftaldehído.

Si se tienen en cuenta los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ y E_m^t , que corresponden a cada compuesto, se puede deducir que la variación de A respecto a \underline{s} es independiente de la anchura media pero puede tener alguna relación con el coeficiente de extinción ya que en el α -naftaldehído, cuyo E_m^t es bastante más elevado que el de los otros tres compuestos, resulta también mayor la variación de A respecto a \underline{s} .

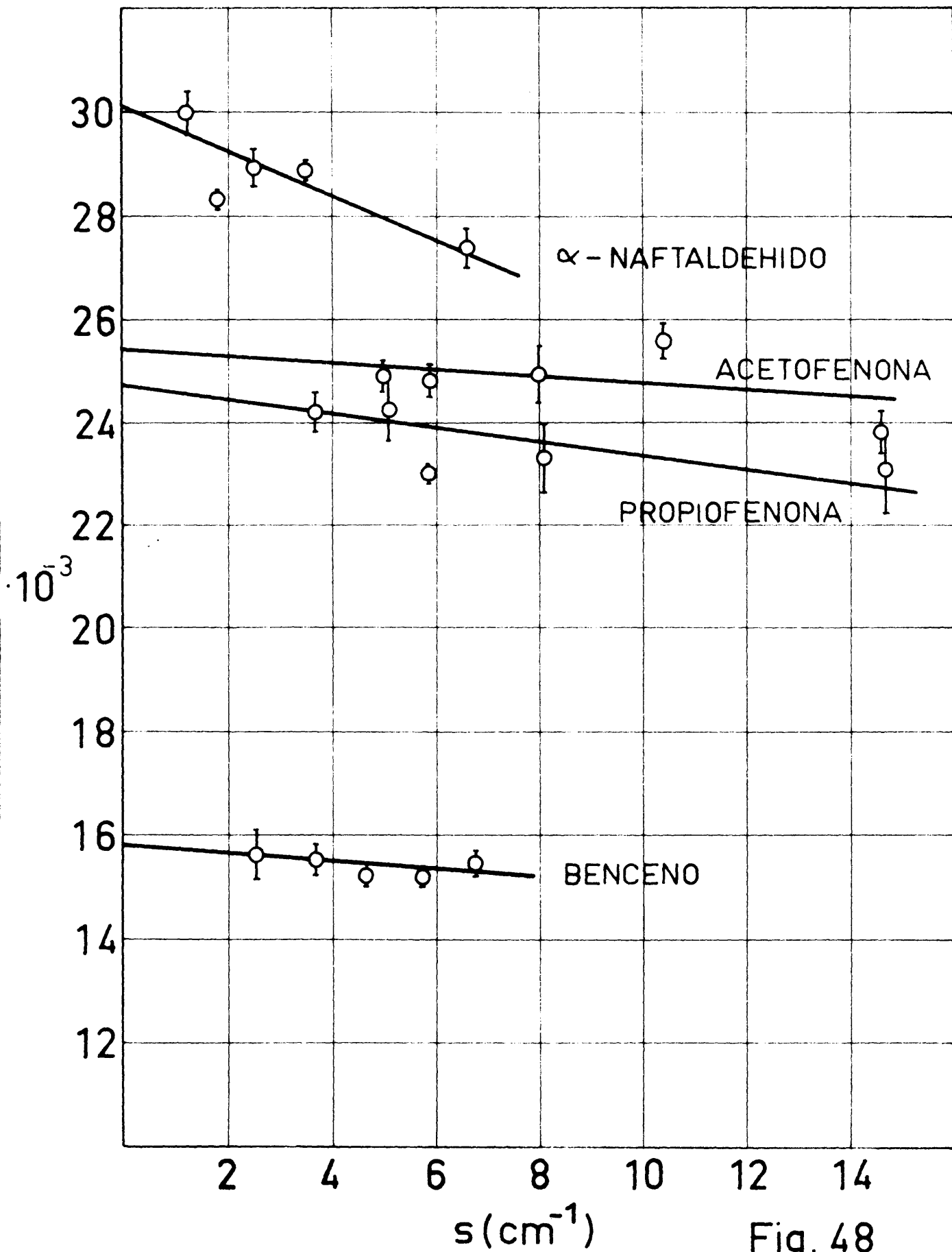


Fig. 48

Es interesante comparar los valores experimentales de A con los calculados a partir de la ecuación:

$$A = 2,303 \frac{\pi}{2} \cdot E_m^t \cdot \Delta v_{1/2}^t \quad [33]$$

propuesta por Ramsay (22), admitiendo una función de Lorentz para la forma de las bandas.

Utilizando los valores experimentales de $\Delta v_{1/2}^t$ y E_m^t dados en las columnas 7ª y 11ª de las tablas XXX, XXXI, XXXII y XXXIII y la ecuación [33] hemos calculado los valores de A que figuran en la columna 12 de dichas tablas. En la figura 49 damos las representaciones gráficas correspondientes.

Teniendo en cuenta que para cada una de las densidades ópticas estudiadas: 0,2; 0,5 y 0,8 resultan distintos valores de E_m^t se obtienen para cada compuesto tres series de puntos experimentales a los que se ajustan sendas curvas lisas. En las columnas 2ª, 3ª y 4ª de la tabla XXXVI damos los valores de A, extrapolados a rendija nula, deducidos de la intersección de dichas curvas con el eje de ordenadas. Esta multiplicidad de valores de A, que en principio resulta sorprendente, está condicionada por el hecho de haber asignado a cada banda tres coeficientes de extinción distintos obtenidos de las extrapolaciones de E_m^a cuando $s \rightarrow 0$, para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2; 0,5$ y 0,8. Ajustandonos a los resultados experimentales no se puede soslayar esta triple asignación porque a pesar de la dispersión de los valores de E_m^a habría que forzar fuera de los lími-

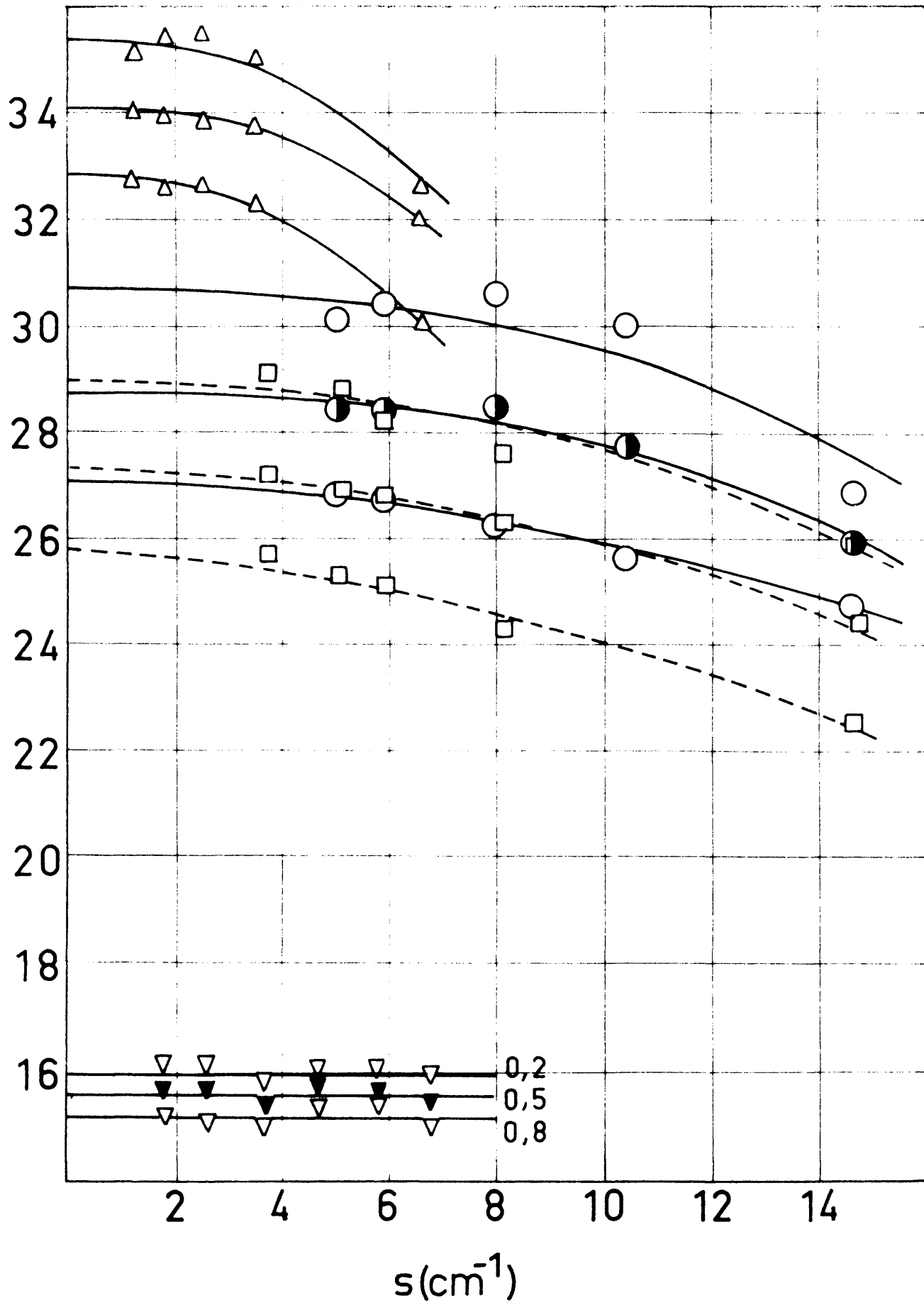


Fig. 49

TABLA XXXVI

COMPUESTO	$A = 2,303 \frac{E_m^t}{2} \frac{t}{1/2}$			A (exp.) s 0	Incremento de A %			Corrección de alas % (Ramsay)
	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$		$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	
ACETOFENONA	30,8	28,8	27,2	25,4	21,2	13,3	7,0	5,8
PROPIOFENONA	29,0	27,3	25,8	24,5	18,3	11,4	5,3	6,8
BENCENO	16,0	15,6	15,2	15,8	1,3	-1,3	-3,8	4
-NAFTALDEHIDO	35,4	34,0	32,9	30,1	17,6	13,0	9,3	11,8

tes razonables, las tres curvas de ajuste, para obtener un único coeficiente de extinción verdadero. En todo caso, hay que tener en cuenta que entre los valores mínimo y máximo de los tres que hemos asignado a cada compuesto, la diferencia es del 12 % en la acetofenona, 3,4 en el benceno y 5,6 en el α -naftaldehído, que no es muy elevada, si se tiene en cuenta la imprecisión con que se determinan en infrarrojo los coeficientes de extinción. Las representaciones gráficas de la figura 49 confirman que el valor de la intensidad absoluta depende, en cierta cuantía, de la rendija espectral, excepto en el benceno en el que la variación es nula. Hay que hacer notar, sin embargo, que para valores de s inferiores a $1/4\Delta v_{1/2}^{\dagger}$ la variación de A es muy reducida y se encuentra dentro de los límites de error experimentales. Por el contrario, la intensidad absoluta depende notablemente de la densidad óptica en el máximo de la banda de tal modo que, respecto a la de 0,5 los valores de A extrapolados a $s = 0$ para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2$ y 0,8 varían en un 6% aproximadamente en la acetofenona y propi_ofenona, un 2,5% en el benceno y un 4% en el α -naftaldehído.

Comparando los valores experimentales de A , extrapolados a rendija nula en la figura 48, y los calculados con la ecuación [33] de Ramsay, se observa que los experimentales resultan inferiores a los calculados. En las columnas 6, 7 y 8 de la tabla XXXVI pueden verse los incrementos que experimenta A , respecto al valor experimental, en cada una de las tres series de densidades ópticas 0,2; 0,5 y 0,8.

Para enjuiciar el valor de estas discrepancias hay que tener en cuenta que en las ecuaciones de Ramsay el valor de la intensidad A se extiende a lo largo de toda la banda, hasta un valor nulo de la densidad óptica en los dos extremos de las alas. En nuestras medidas hemos reducido la integración a un intervalo más limitado y por tanto es lógico que los valores experimentales resulten inferiores a los calculados.

En la última columna de la tabla XXXVI damos el tanto por ciento que corresponde a la corrección de alas según los valores tabulados por Ramsay, para los intervalos de integración que hemos empleado. Como puede verse, en la acetofenona y en el benceno, esta corrección es del mismo orden que el incremento de A cuando $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ (columna 8, tabla XXVI), e intermedia entre los incrementos de A para $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,5$ y $0,8$ en la propiofenona y α -naftaldehido. De acuerdo con estos resultados se puede considerar que la ecuación [33] es aplicable al cálculo de la intensidad A cuando los parámetros E_m^t y $\Delta V_{1/2}^t$ se deduzcan de bandas cuya densidad óptica se encuentre dentro del intervalo $0,5 - 0,8$ ya que entonces la diferencia entre el valor de A obtenido experimentalmente y el calculado con la ecuación [33] resulta del mismo orden que la corrección de alas.

Hemos realizado diversas medidas de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)$ a frecuencias más alejadas del centro de la banda que el inter-

valo de integración considerado, utilizando disoluciones de acetofenona, suficientemente concentradas y hemos obtenido valores del mismo orden, aunque ligeramente menores, que los calculados con la ecuación de Lorentz y una rendija triangular. Esto sugiere que dicha ecuación da cuenta, por lo menos aproximadamente, de la absorción en las alas y que si esta se desprecia en las medidas experimentales, se pueden introducir errores del orden de los tabulados por Ramsay.

Todo lo expuesto conduce a la conclusión de que sino se tiene en cuenta la corrección de alas, el factor $\pi/2$ que figura en la ecuación [33] no es válido, debiendo ser sustituido, por un factor menor, $K' = \frac{\pi}{2} \frac{A(\text{exper.})}{A(\text{calc.})}$, cuyo valor es de 1,40 en la acetofenona, 1,41 en la propiofenona, 1,57 en el benceno y 1,39 en el α -naftaldehido para las series de densidad óptica igual a 0,5. Utilizando estos valores de K' y los de E_m^t y $\Delta v_{1/2}^t$ (para $\log(-\frac{T_0}{T})_m = 0,5$), la ecuación [33] reproduce los valores experimentales de A , extrapolados a $s \rightarrow 0$.

Los valores de K' que acabamos de dar, son intermedios entre los que corresponden a las series de densidades ópticas 0,2 y 0,8; según ellos, la relación $A(\text{exp.}) / A(\text{calculad.})$ es de 0,89 en la acetofenona, 0,90 en la propiofenona, 1,00 en el benceno y 0,89 en el α -naftaldehido, resultado que puede considerarse bastante aceptable teniendo en cuenta los errores experimentales.

Desde un punto de vista práctico es más conveniente escribir la ecuación [33] en la forma:

$$A = 2,303 K \cdot E_m^a \cdot \Delta \nu_{1/2}^a \quad [34]$$

siendo

$$K = \frac{n}{2} \frac{\log_e (I_o/I)_{\nu \max}}{\log_e (T_o/T)_{\nu \max}} \frac{\Delta \nu_{1/2}^t}{\Delta \nu_{1/2}^a}$$

ya que E_m^a y $\Delta \nu_{1/2}^a$ son los parámetros que se determinan directamente.

Vamos a estudiar a continuación, en diferentes bandas, como varía el factor K con la densidad óptica en el máximo de la banda y con la relación $s/\Delta \nu_{1/2}^a$.

En la columna 13 de las tablas XXX, XXXI, XXXII y XXXIII damos los valores de K calculados mediante la ecuación [34]. En las figuras 50, 51, 52 y 53 representamos los valores de K frente a $s/\Delta \nu_{1/2}^a$, de la acetofenona, propiofenona,

benceno y α -naftaldehido, respectivamente. Los puntos experimentales tienen una dispersión bastante grande, como era de esperar, ya que los errores de las medidas de E_m^a , $\Delta v_{1/2}^a$ y A, se suman. A pesar de ello, pueden trazarse, en todos los casos, curvas medias para cada una de las series de densidades ópticas 0,2; 0,5 y 0,8.

Dada la gran dispersión de los puntos de que disponemos, y la falta de medidas en el intervalo comprendido entre el origen de coordenadas y el valor 0,2 de $s/\Delta v_{1/2}^a$, es ilusorio pretender hacer una extrapolación medianamente correcta a $s/\Delta v_{1/2}^a \rightarrow 0$. Aunque en el α -naftaldehido disponemos de tres puntos en el intervalo 0,08 a 0,2 de $s/\Delta v_{1/2}^a$, la gran dispersión que presentan tampoco permite hacer una extrapolación segura. Hemos hecho, no obstante, en cada caso, la que parece más aceptable y como puede verse, las tres curvas coinciden aproximadamente en su intersección con el eje de ordenadas. Si se dispusiese de un mayor número de puntos experimentales, especialmente en la zona de valores de $s/\Delta v_{1/2}^a$ próximos a cero, probablemente se podría precisar el valor de K que corresponde a cada una de las tres series de densidades ópticas que estamos considerando o bien un valor único, común, a todas ellas de cierta garantía. Como consecuencia de las limitaciones a que esta sometida la extrapolación dada en las gráficas, hay que subrayar que el valor de K, común a las tres series de puntos, representa solamente un valor medio aproximado. En este orden de ideas puede asignarse a la acetofenona y

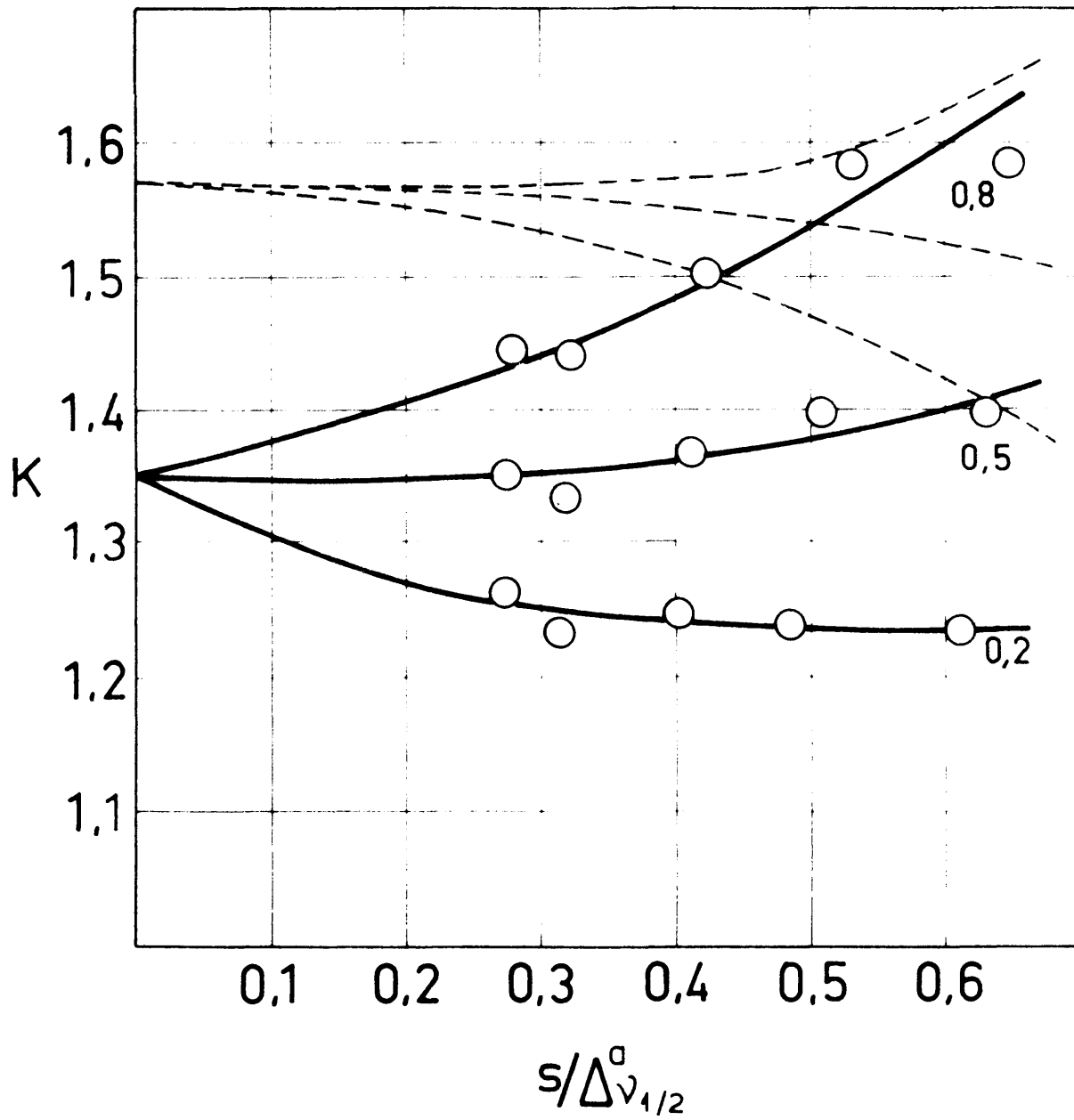


Fig. 50

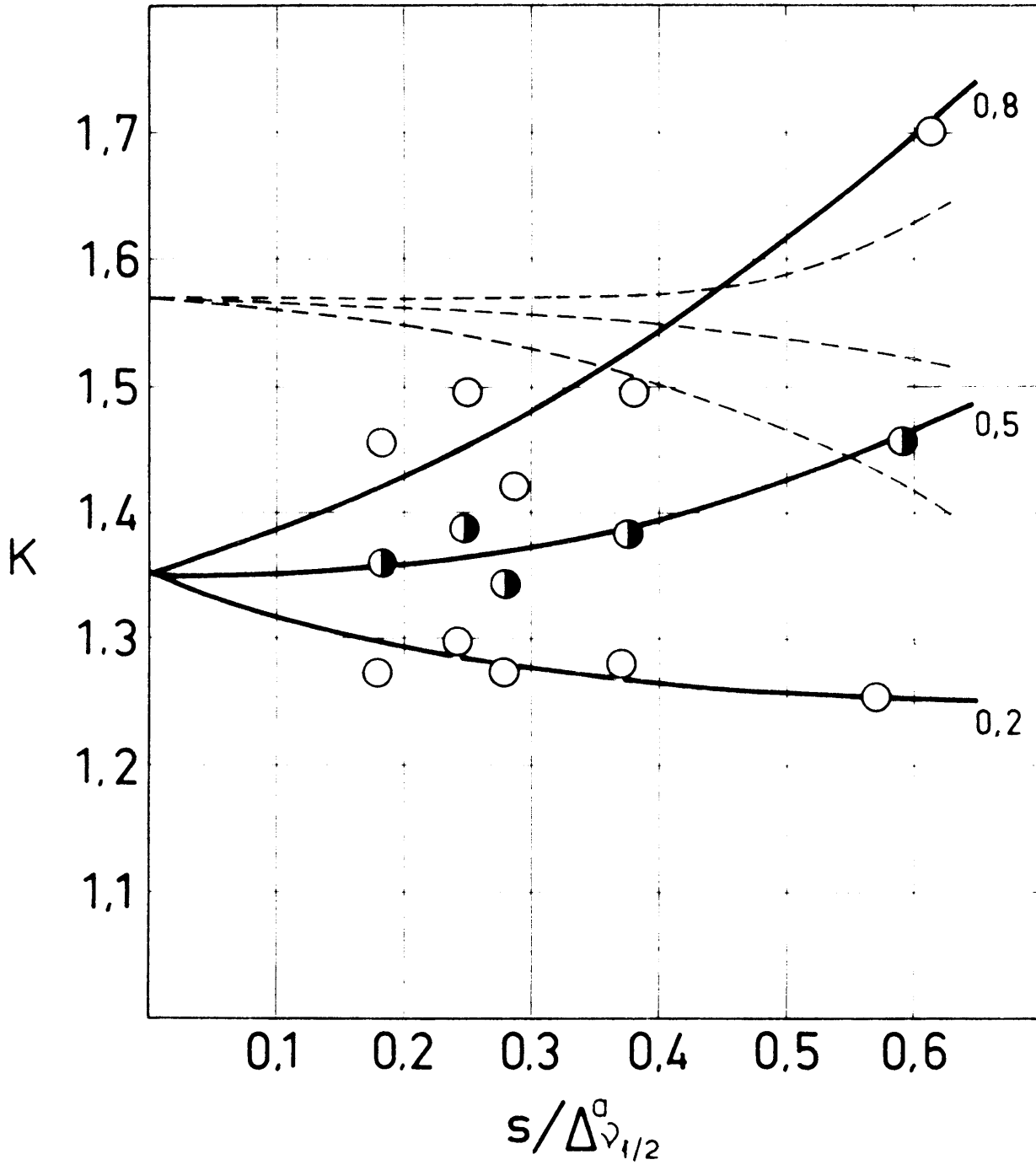


Fig. 51

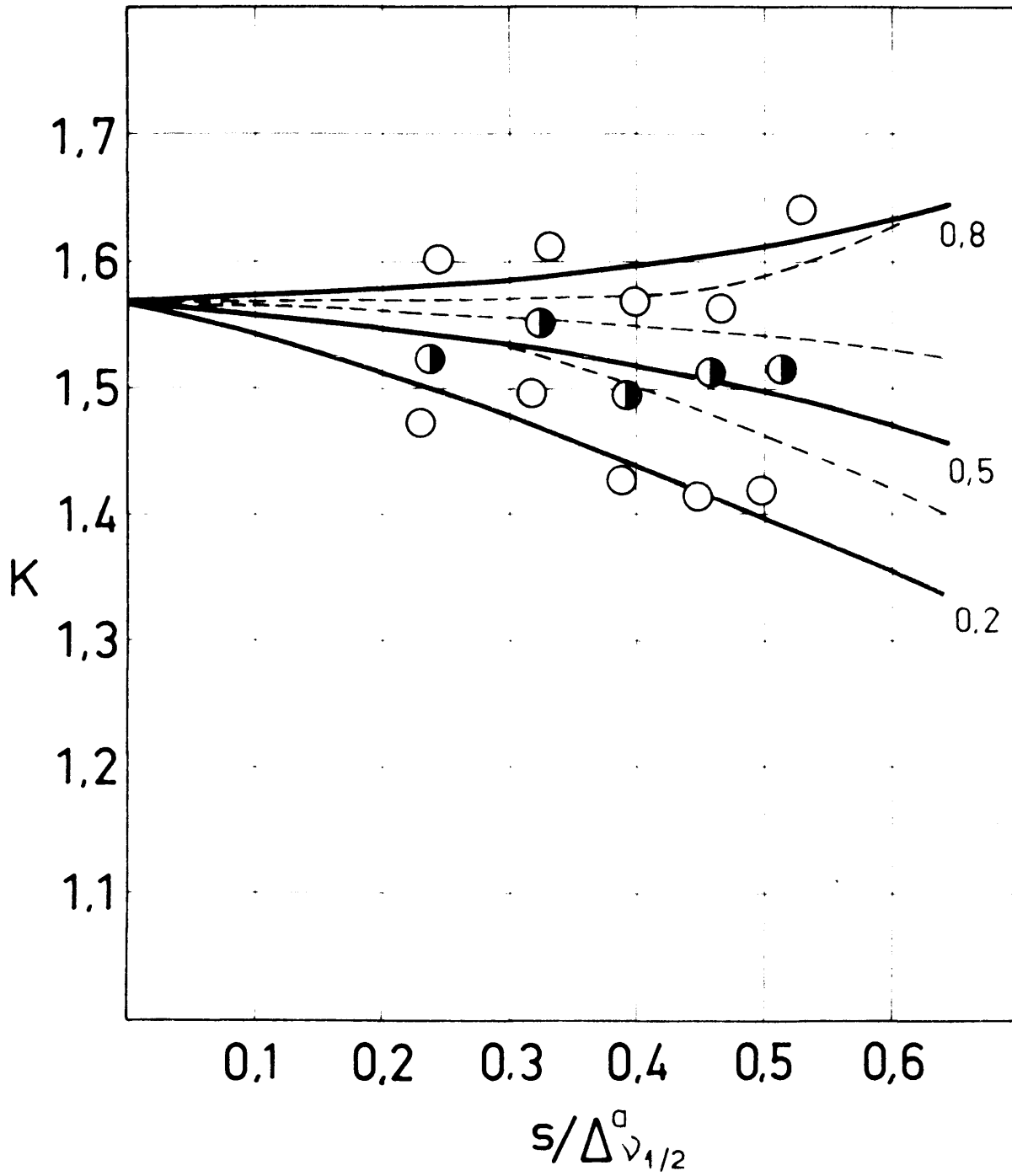


Fig. 52

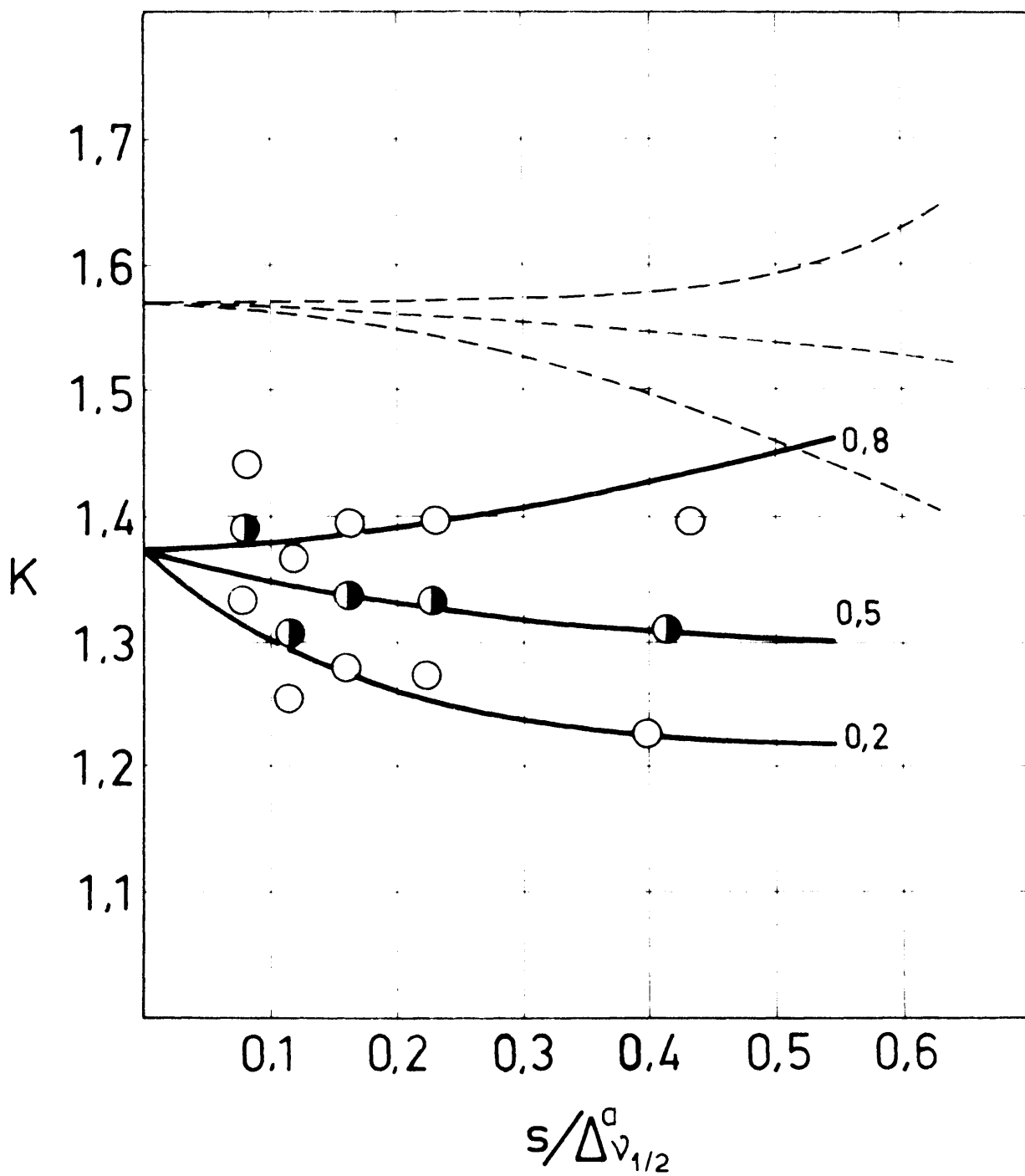


Fig. 53

propiofenona un valor de K igual a $1,35 \pm 0,05$, al -naftal-
dehido $1,37 \pm 0,05$ y al benceno $1,57 \pm 0,3$ aproximadamente.

En todo caso las curvas experimentales difieren
apreciablemente de las previstas por Ramsay (dibujadas con
líneas de trazos). Únicamente en el benceno, por las causas
que hemos señalado repetidas veces, se observa una concordan
cia bastante notable ya que las curvas de Ramsay se encuen-
tran dentro del reducido intervalo que limitan las curvas ex-
perimentales.

Teniendo en cuenta que cuando $s/\Delta v_{1/2}^a \longrightarrow 0$ las
ecuaciones [33] y [34] resultan idénticas, ya que entonces
 $E_m^a \longrightarrow E_m^t$ y $\Delta v_{1/2}^a \longrightarrow \Delta v_{1/2}^t$, el factor K debería ser apro-
ximadamente igual al factor K'. Dentro de la imprecisión de
las extrapolaciones realizadas hay, en efecto, una cierta con
cordancia de estos valores.

Según Ramsay(22), la extrapolación de B frente a
 $\log \left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, para líquidos o disoluciones, es lineal y la pen-
diente se puede calcular a partir del valor de $s/\Delta v_{1/2}^t$.

Si esto fuese cierto, la intensidad verdadera de
una banda se podría obtener a partir de una única medida de
la intensidad aparente B, aplicando la ecuación:

$$A = \frac{B}{1 + \theta \cdot \log_e \left(\frac{T_0}{T}\right)_m} \quad [35]$$

siendo θ la pendiente, negativa, de la representación de B/A frente a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, cuyos valores ha tabulado Ramsay en un intervalo de $s/\Delta \sqrt[1/2]{\frac{t}{m}}$ comprendido entre 0,1 y 1,0.

Para obtener la relación que existe entre la pendiente θ de Ramsay y la pendiente z que resulta del ajuste por mínimos cuadrados, basta escribir la ecuación [35] en la forma:

$$B = A + A \cdot \theta \cdot \log_e\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$$

que comparada con la ecuación

$$B = A + z \cdot \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$$

permite deducir la relación: $z = A \cdot \theta \cdot 2,303$

Es decir:

$$\theta = \frac{z}{2,303A} \quad [36]$$

Mediante esta ecuación [36], utilizando valores de z y A dados en las tablas XIV, XVI, XVIII y XX, hemos calculado los valores de θ que figuran en la tabla XXXVII. En la última columna de la misma damos los calculados por Ramsay.

En la figura 54 representamos θ frente a $s/\Delta \sqrt[1/2]{\frac{t}{m}}$. Aunque la dispersión de los puntos experimentales es bastante grande, es posible trazar curvas medias para cada compuesto, que son las designadas con los números 1 (Acetofenona), 2 (Propiofenona), 3 (Benceno) y 4 (α -Naftaldehído). Se han omitido

TABLXXXVII

COMPUESTO	$s / \Delta v_{1/2}^{\dagger}$	- e (exp.)	- e Ramsay
	0,287	0,054	0,008
	0,339	0,042	0,010
ACETOFENONA	0,460	0,077	0,017
	0,598	0,124	0,028
	0,839	0,097	0,051
	0,185	0,066	0,004
	0,255	0,068	0,006
PROPIOFENONA	0,295	0,043	0,008
	0,405	0,073	0,014
	0,735	0,111	0,040
	0,248	0,038	0,006
	0,352	0,033	0,011
BENCENO	0,448	0,034	0,016
	0,552	0,020	0,024
	0,648	0,066	0,032
	0,080	0,045	0,001
	0,121	0,054	0,002
α -NAFTALDEHIDO	0,168	0,060	0,003
	0,235	0,057	0,004
	0,443	0,052	0,016

los puntos experimentales para no hacer confusa la figura, excepto en el caso de la propiofenona, que se incluyen como ejemplo.

Con línea de trazos representamos la curva correspondiente a los valores de θ tabulados por Ramsay. Como puede observarse los valores de las pendientes θ obtenidos por nosotros son, en todos los casos, apreciablemente mayores que los de Ramsay. Esto mismo sucede para la banda del indol, a $3,490 \text{ cm}^{-1}$, según se deduce de las medidas realizadas por Russell y Thompson (2), sin embargo, los valores de las pendientes de la banda a $3,434 \text{ cm}^{-1}$ de la difenilamina, en disolución de CCl_4 , determinadas por estos mismos autores se aproximan a la curva de Ramsay.

De todo ello se deduce que si bien la ecuación [35] de Ramsay puede ser aplicable en algunos casos, debe ser utilizada con sumo cuidado, ya que la suposición de una forma de Lorentz para las bandas no es rigurosamente cierta y por otra parte la evaluación exacta del cociente $s/\Delta v_{1/2}^t$ es también difícil por las razones que ya hemos señalado repetidamente.

Finalmente para dar una idea de las diferencias de criterio que hay entre los diversos autores acerca del método de medida que resulta más idóneo para la determinación de las intensidades absolutas de las bandas de absorción infrarroja, vamos a citar cuales han sido empleados en diversos trabajos

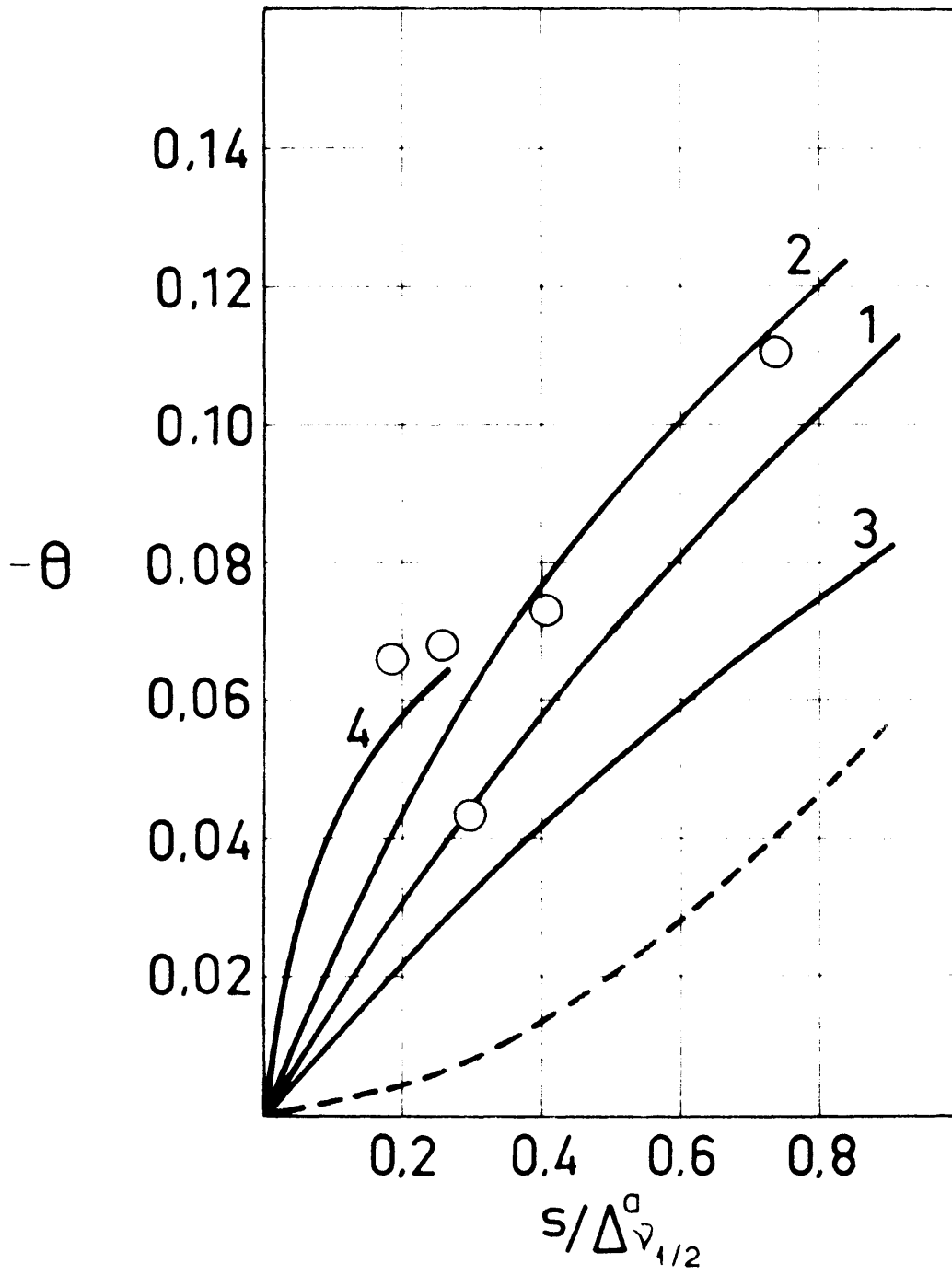


Fig. 54

publicados después de la revisión hecha por Ramsay en 1952.

Ingold y Taylor (35) y Cetina y Mateos (36) utilizan el método de integración directa, calculando A mediante la ecuación [34].

Russell y Thompson (2), Gutjahr (37), Brown (38) y Bellanato (39) emplean el método de Wilson y Wells.

Barrow (40), Bellanato y Barceló (41) y Schmid et al. (42), aplican la modificación de Ramsay al método de Wilson y Wells, si bien en los últimos trabajos estiman sus autores que no es necesario hacer la extrapolación a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right) \rightarrow 0$ por ser muy reducidos los valores de θ y se limitan a hallar el valor medio de los obtenidos para las intensidades aparentes B.

Schmid et al. (42) han determinado las intensidades de la banda a 742 cm^{-1} del o-xileno en disolución de S_2C y las de cloroformo a 1213 cm^{-1} y 3019 cm^{-1} , en disolución de CCl_4 , utilizando siete espectrógrafos diferentes, manejados por siete experimentadores distintos, para estimar la máxima variación experimental que se obtiene en los resultados proporcionados por investigadores independientes, empleando los métodos de integración directa y de intensidades aparentes, sin tener en cuenta la corrección de alas ni, lo que es más importante, la variación de la intensidad con la anchura de rendija utilizada y con la densidad óptica en el máximo. El valor medio de la relación de las intensidades, obtenidas

por el primero y el segundo métodos son 1,13 para el xileno y 0,96 y 0,94 para las bandas del cloroformo. A la vista de estos resultados, deducen sus autores, que como máximo se obtiene una dispersión de $\pm 10\%$ respecto al valor medio de A.

D.- AREAS DE ABSORCION

Como ya hemos dicho en capítulos anteriores, tiene gran interés comparar los valores que se obtienen de la intensidad absoluta de una banda, cuando se emplean los métodos de intensidades aparentes y de áreas de absorción.

Para facilitar este estudio comparativo resumimos en la tabla XXXVIII los valores dados en diversas tablas del capítulo de resultados experimentales. En la figura 55 representamos las intensidades de los seis compuestos carbonílicos de la parte superior de la tabla. Los círculos blancos, corresponden a los valores obtenidos por el método de áreas de absorción y los círculos negros, de menor tamaño, a los del método de intensidades aparentes; los segmentos representan las desviaciones standard.

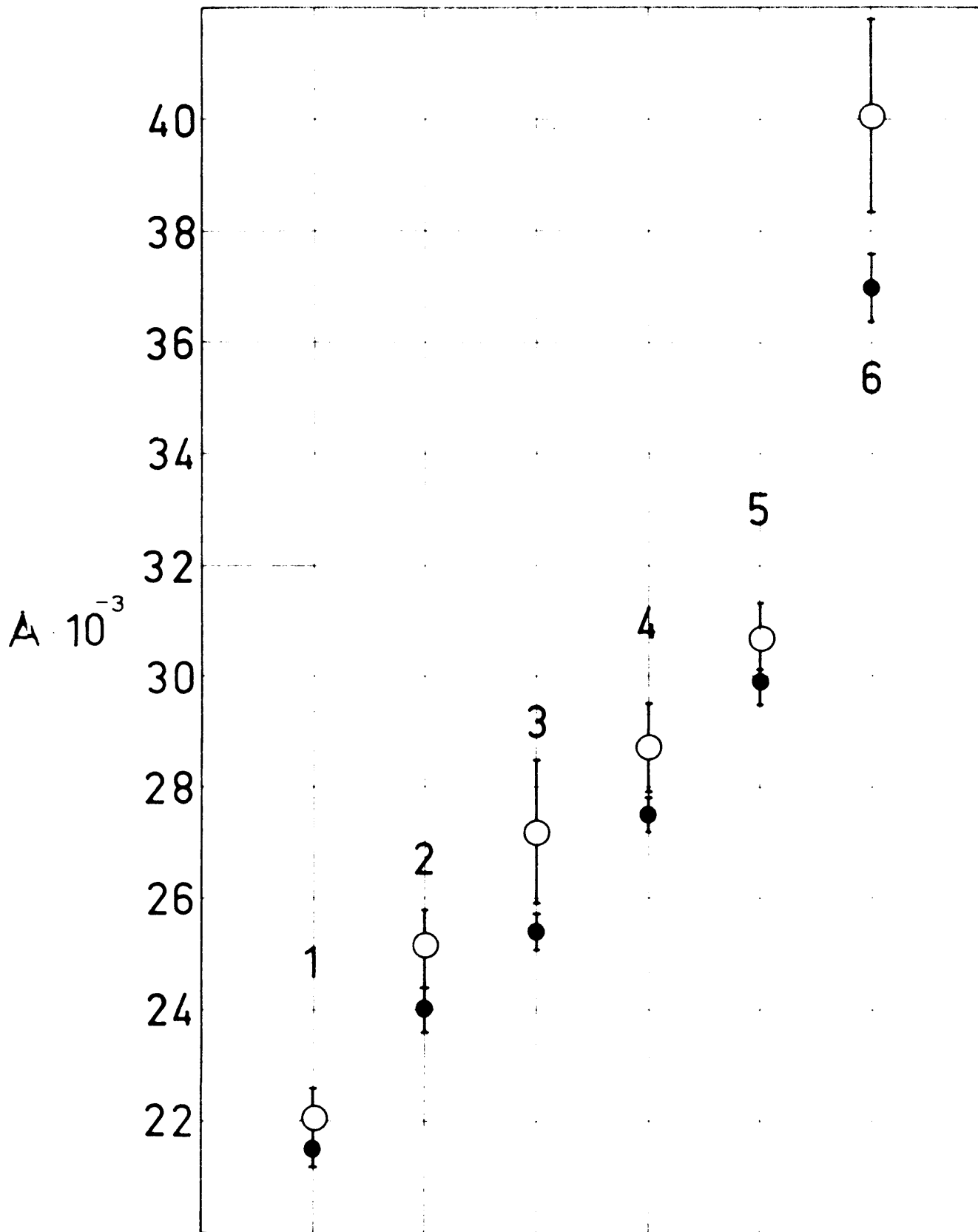
Como puede verse, tanto en la tabla XXXVIII como en la figura 55, los valores obtenidos por el método de áreas de absorción son en todos los casos, superiores a los calculados por el método de las intensidades aparentes, si bien estas diferencias, que figuran en la última columna expresados en tanto por ciento, son en cuatro de ellos inferiores al 5%. La figura 55, demuestra gráficamente que tales diferencias son superiores a las desviaciones standard. Teniendo en cuenta la diversidad de los compuestos estudiados, cetonas aromáticas y cíclicas, aldehidos y quinonas, cuyas bandas de tensión

TABLA XXXVIII

COMPUESTO	A (Intensidades aparentes)	A (Áreas de absorción)	A (%)
1 1-Propil-fenil-cetona	21,5 ± 0,3	22,1 ± 0,5	2,8
2 Benzofenona	24,0 ± 0,4	25,2 ± 0,6	5,0
3 Ciclohexanona	25,4 ± 0,4	27,2 ± 1,3	7,0
4 Benzaldehido	27,5 ± 0,3	28,7 ± 0,8	4,3
5 α-Naftaldehido	29,9 ± 0,4	30,7 ± 0,6	2,6
6 9-10 Antraquinona	37,0 ± 0,6	40,1 ± 1,7	8,4
α-Naftaldehido s=1,2 cm ⁻¹	29,98 ± 0,42	30,44 ± 0,49	1,5
s=1,8 cm ⁻¹	28,32 ± 0,16	29,27 ± 0,67	3,3
s=2,5 cm ⁻¹	28,93 ± 0,32	29,26 ± 0,65	1,1
s=3,5 cm ⁻¹	28,87 ± 0,16	28,55 ± 0,62	-1,1
s=6,6 cm ⁻¹	27,32 ± 0,34	28,19 ± 0,80	3,0

c = 0 tienen formas que difieren bastante entre sí, los resultados obtenidos son realmente satisfactorios en cuanto a la relación practicamente constante que presentan los valores de A obtenidos por uno u otro método.

Respecto a la segunda serie de medidas de áreas de absorción relativas al α-naftaldehido, que se han llevado a cabo en condiciones controladas más rigurosamente que las de



○ AREAS DE ABSORCION

● INTENSIDADES APARENTES

1.- iso-propil-fenil-cetona 2.- benzofenona

3.- ciclohexanona 4.- benzaldehido

5.- naftaldehido 6.- 9-10 antroquinona

Fig. 55

los otros compuestos carbonílicos y que evidentemente resultan más comparables entre sí, se han reducido las diferencias entre los valores de A obtenidos por ambos métodos, de tal modo que se encuentran ya dentro de los intervalos correspondientes a las desviaciones standard, como puede verse en la figura 56, en la que debido precisamente a esto, hemos omitido las de los puntos que representan las intensidades aparentes, con objeto de que resulte más clara la figura.

Las diferencias son tan reducidas que incluso para la rendija $s = 3,5 \text{ cm}^{-1}$ se invierte el orden de valores y resulta algo menor el determinado por el método de áreas de absorción.

La línea de trazos de la figura 56, es la misma línea media de ajuste dibujada en la figura 48, para el método de las intensidades aparentes. La línea llena de la figura 56, representa la recta de ajuste de los valores determinados por el método de áreas de absorción. Es importante hacer resaltar que, en definitiva, el valor medio de las diferencias de valores de A, por ambos métodos, resulta del orden del 2% (ver última columna de la tabla XXXVIII) que es precisamente el que obtuvieron Ramsay et al. (43) en la medida de las intensidades de las bandas de tensión $\nu = 0$ en una serie de diversos esteroides, al aplicar ambos métodos para comprobar su validez.

Al comentar la ecuación [20]:
$$\lim_{bc \rightarrow 0} B = \lim_{bc \rightarrow 0} \frac{1}{bc} \int \left(1 - \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)}\right) d\nu'$$

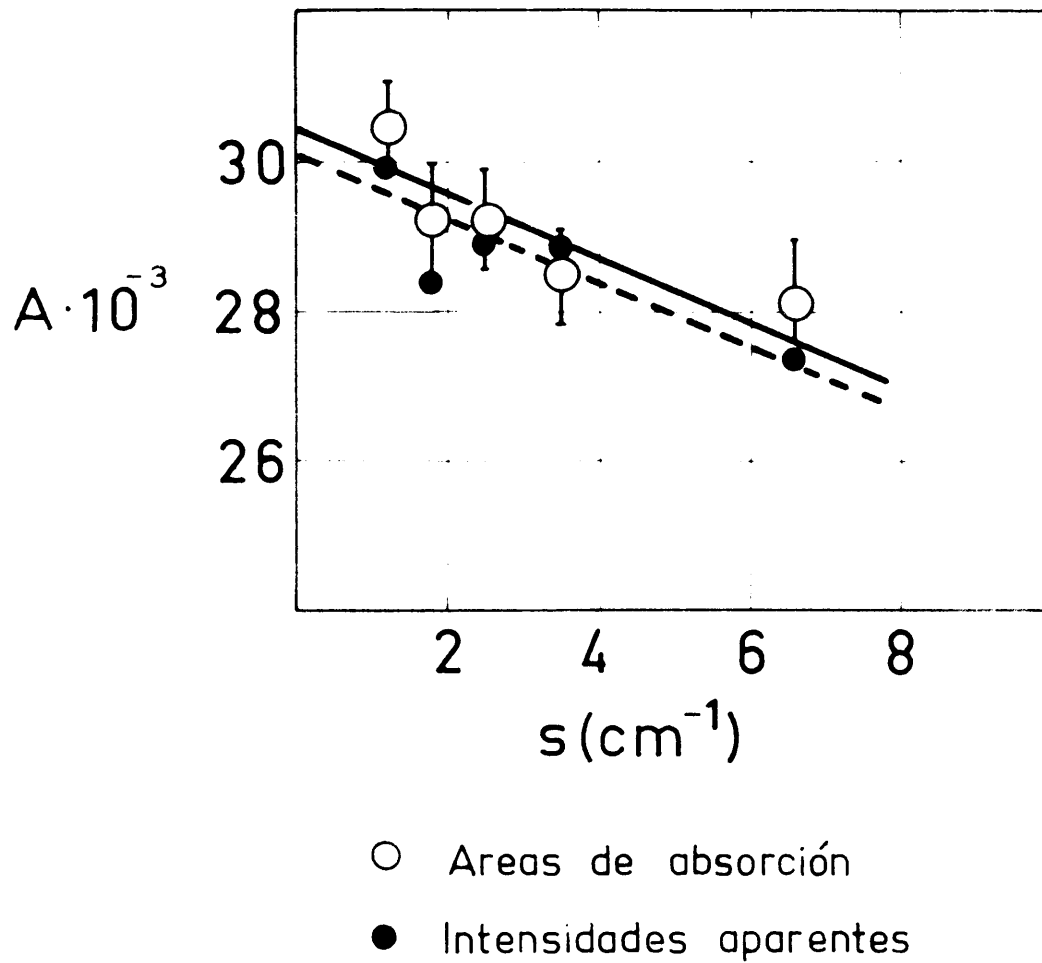


Fig. 56

en el capítulo relativo a la determinación de la intensidad y forma de las bandas, indicamos que para valores finitos del producto $b \cdot c$ debe verificarse: $A > B > C$. Esto puede inducir a error en el sentido de considerar que el valor de la intensidad absoluta determinado por el método de áreas de absorción debe ser menor que el obtenido por el de intensidades aparentes. Pero ya entonces insistimos en que es difícil discutir teóricamente el comportamiento de la intensidad aparente y del área de absorción cuando se aproximan al límite A al tender $b \cdot c$ hacia cero y que por ello es necesario hacer diversas series de medidas por ambos métodos para comprobar las diferencias a que dan lugar. De acuerdo con nuestras experiencias el valor de A determinado por el método de áreas de absorción es ligeramente superior al calculado por el de las intensidades aparentes. Esto no excluye la posibilidad de que utilizando un espectrógrafo de mayor resolución, la cual no influye de igual modo sobre las áreas de absorción y sobre las intensidades aparentes, puede invertirse este orden. De hecho acaba de comprobarse en la Sección de Espectroscopia Molecular en medidas realizadas en otros compuestos carbonílicos, con el espectrográfo modelo 125 Perkin Elmer, que esto es lo que en efecto ocurre, si bien las diferencias entre los valores de la intensidad A determinados por ambos métodos es del mismo orden que la obtenida por nosotros en el α -naftaldehído.

Los resultados obtenidos permiten, por tanto, deducir que el método de áreas de absorción, con las correcciones

que detallamos al describir la técnica empleada, puede aplicarse para la determinación de las intensidades absolutas puesto que proporciona valores de un grado de confianza análogo al de los obtenidos por el método de intensidades aparentes.

Esta conclusión tiene una gran importancia porque las áreas de absorción pueden medirse directamente en los espectros registrados con espectrofotómetros (de doble rayo) de escala lineal de frecuencias, con lo que se evita la medida laboriosa de densidades ópticas a lo largo de toda la banda así como la representación de $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ frente a ν .

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Siguiendo una de las líneas de investigación aconsejadas por el Comité de Espectroscopía Molecular de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, hemos realizado en el presente trabajo un estudio teórico-experimental acerca de la influencia de los factores instrumentales, principalmente de la anchura espectral de la rendija, sobre la intensidad y forma de las bandas infrarrojas en disoluciones. Se han elegido para ello las bandas de tensión carbonílicas de dos cetonas aromáticas típicas, la acetofenona y la propiofenona, y de un aldehído aromático, el α -naftaldehído. Como referencia se ha estudiado asimismo la banda a 1.034 cm^{-1} del benceno, en atención a que ésta ha sido una de las utilizadas por Ramsay para establecer su método de cálculo de los parámetros característicos verdaderos de las bandas de absorción en infrarrojo.

Este trabajo tiene, por lo tanto, un carácter fundamentalmente experimental. A pesar de la indudable importancia que, en el orden práctico, presenta este tipo de investigación, ha sido poco cultivado por los espectroscopistas, debido, en gran parte, a que exige la realización de numerosas medidas, que, además de ser muy laboriosas, tienen que ser llevadas a cabo con una gran precisión, para que puedan deducirse de ellas conclusiones de un grado de confianza aceptable.

Con objeto de tratar el tema desde una base teórica amplia comenzamos por estudiar los factores intrínsecos de

los que depende la FORMA DE LAS BANDAS INFRARROJAS, así como los factores instrumentales que, a su vez, modifican la forma natural de las bandas.

A continuación realizamos una revisión crítica de los métodos, tanto teóricos como experimentales, que se han utilizado hasta ahora para la DETERMINACION DE LA INTENSIDAD Y FORMA DE LAS BANDAS, en la que se indica el fundamento y las limitaciones de cada uno de ellos y se justifica la elección del método de medida de Wilson y Wells empleado por nosotros.

En la tercera parte, bajo el título de TECNICA EMPLEADA se precisan las condiciones de trabajo utilizadas, especialmente el intervalo de integración y los detalles relativos a las correcciones de fondos y de alas, ideadas por nosotros, para normalizar en la medida que es posible, la determinación de las intensidades integradas. Asimismo se describe la aplicación del método de áreas de absorción al cálculo de la intensidad integrada de una banda, para el caso de espectros registrados con un espectrómetro de rayo simple y escala no lineal de frecuencias.

Los RESULTADOS OBTENIDOS para los cuatro compuestos, acetofenona propiofenona, α -naftaldehído y benceno se exponen, en el capítulo correspondiente, en forma de tablas de valores numéricos y de gráficas, que ilustran las relaciones de dependencia de los parámetros característicos de las

bandas de absorción, (anchura media, coeficiente de extinción e intensidad integrada) con la rendija espectral y con la densidad óptica en el máximo de la banda. Para el estudio de cada uno de los compuestos citados se utilizaron cinco rendijas espectrales distintas, excepto para el benceno que se emplearon seis, cuyas anchuras se extienden desde 1,2 a 14,7 cm^{-1} . Con cada rendija espectral se registraron, por término medio, seis espectros correspondientes a distintos valores del producto b.c, habiéndose medido, por lo tanto los parámetros característicos de 130 bandas en total. A partir de los valores aparentes $\Delta v_{1/2}^a$, E_m^a y B, determinados experimentalmente, se han calculado las magnitudes verdaderas de dichos parámetros $\Delta v_{1/2}^t$, E_m^t y A, que se reseñan en las tablas correspondientes a cada uno de los compuestos.

Finalmente se hace una DISCUSION DE RESULTADOS, en la que se estudia el comportamiento de cada uno de los parámetros característicos en función de la anchura de la rendija espectral y de la densidad óptica en el máximo de la banda, y se comparan la correlaciones resultantes con las que se obtendrían utilizando las ecuaciones de Ramsay. Numerosas figuras dan una clara idea gráfica de este estudio comparativo, cuyas conclusiones más importantes resumimos a continuación.

CONCLUSIONES

1ª.- La anchura media aparente, $\Delta v_{1/2}^a$, es una función lineal de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, si bien para rendijas muy estrechas $\Delta v_{1/2}^a$ es

prácticamente independiente de $\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_m$. Para obtener la anchura media verdadera, $\Delta v_{1/2}^t$, por extrapolación de los valores experimentales de $\Delta v_{1/2}^a$ a rendija nula, el valor más conveniente de la absorbancia es del orden de 0,8, debiendo utilizarse, por supuesto, una rendija lo más estrecha posible que, en todo caso, debe ser inferior a $1/4 \Delta v_{1/2}^t$.

2º.- Los valores de $\Delta v_{1/2}^t$ calculados a partir de las tabulaciones de Ramsay, no son constantes sino que decrecen a medida que aumenta la anchura de la rendija, lo cual indica que en dichas tablas se sobreestima el efecto de la rendija.

3º.- De las curvas generalizadas que representan $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$ frente a $s / \Delta v_{1/2}^a$ se deduce: a) Las tabulaciones de Ramsay dan valores algo más elevados de la relación $\Delta v_{1/2}^a / \Delta v_{1/2}^t$, que los experimentales, en el caso de la acetofenona y de la propiofenona, si bien las curvas correspondientes a estos compuestos son del mismo hábito que las calculadas a partir de las tablas de Ramsay. b) En el α -naftaldehído, en el intervalo de $s / \Delta v_{1/2}^a$ estudiado, los puntos experimentales se ajustan a líneas rectas, semejantes a las de la difenilamina estudiadas por Russell y Thompson, que indican, para $\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_m = 0,8$, una dependencia de $\Delta v_{1/2}^a$ respecto a s considerablemente menor que la deducida de las tabulaciones de Ramsay. c) En el benceno las curvas experimentales coinciden prácticamente con las de Ramsay.

4º.- El coeficiente de extinción aparente K_m^a es una función

lineal de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$ pero, a diferencia de lo observado para la anchura media, depende apreciablemente de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$, aún para rendijas estrechas. Para cada serie de puntos correspondientes a las densidades ópticas de 0,2, 0,5 y 0,8 se obtienen sendos coeficientes de extinción verdaderos E_m^t que difieren entre sí, en una cuantía superior a los errores experimentales. La dependencia entre el coeficiente de extinción y la densidad óptica ha sido subestimado por Ramsay.

El valor de E_m^s aumenta notablemente al disminuir la anchura de la rendija.

5ª.- Para obtener E_m^t por extrapolación de los valores experimentales de E_m^s cuando $s \rightarrow 0$ el valor más conveniente de la absorbancia es del orden de 0,2, debiendo utilizarse, lo mismo que para las anchuras medias, rendijas cuya anchura sea lo más reducida posible, inferior en todo caso a $1/4 \Delta v_{1/2}^t$.

6ª.- De las curvas generalizadas que representan $\frac{E_m^t}{E_m^s}$ frente a $s/\Delta v_{1/2}^s$ se deduce que las curvas experimentales obtenidas para el benceno son casi idénticas a las de Ramsay, separándose ligeramente de éstas las de la propiofenona, y algo más aún las de la acetofenona, siendo máxima la separación en el α -naftaldehido.

7ª.- Las seis conclusiones anteriores indican que las tablas de Ramsay son solamente una primera aproximación para el cálculo rápido de la anchura media y del coeficiente de extinción

de las bandas de absorción infrarrojas, válida únicamente para valores de $s/\Delta\nu_{1/2}^a$ inferiores a 0,25. Los valores calculados para las anchuras medias son más inexactos que los de los coeficientes de extinción.

8º.- Los valores obtenidos para la intensidad integrada A a partir de las intensidades aparentes B, justifican la forma lineal de la extrapolación, si bien tienden a aumentar ligeramente a medida que decrece la anchura de la rendija espectral. Esta variación es muy reducida para valores de s inferiores a $1/4 \Delta\nu_{1/2}^t$.

9º.- Aplicando la ecuación establecida por Ramsay

$A = 2,303 \frac{\pi}{2} \cdot E_m^t \cdot \frac{t}{1/2}$, suponiendo una forma de Lorentz para la banda se observa que el valor de la intensidad A depende de la densidad óptica en el máximo de la banda, indremendose hasta un 10% al pasar de $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,8$ a $\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m = 0,2$. El factor $\pi/2$ es válido únicamente en el benceno, debiendo ser sustituido por el 1,35 en la acetofenona y propiofenona y por 1,37 en α -naftaldehido.

10º.- El cálculo de la intensidad A, a partir de una única medida de la intensidad aparente B, aplicando la ecuación de Ramsay:

$$A = \frac{B}{1 + \theta \cdot \log_e\left(\frac{T_0}{T}\right)_m}$$

da lugar a valores inferiores a los experimentales. Las pen-

dientes θ determinadas experimentalmente son apreciablemente mayores que las tabuladas por Ramsay.

11^o.- Las curvas experimentales que representan el factor K, de la ecuación de Ramsay: $A = 2.303.K.E_m^a \Delta v_{1/2}^a$, frente a $s / \Delta v_{1/2}^a$ difieren apreciablemente de las curvas teóricas de Ramsay, excepto en el caso del benceno.

12^o.- Creemos que la discrepancia entre los valores experimentales y los deducidos de las tabulaciones y ecuaciones de Ramsay, es debida a que no todas las bandas infrarrojas tienen una forma única. La forma de Lorentz parece ser una buena aproximación en el caso del benceno, pero deficiente en la acetofenona y propiofenona e inaplicable al α -naftaldehido.

No queda excluida la posibilidad de que existan varios tipos generales de formas de bandas. Un estudio sistemático de medidas, análogas a las realizadas en este trabajo, extendido a diferentes tipos de bandas de compuestos representativos de diversas series homólogas, puede proporcionar la base experimental para obtener curvas generalizadas, para cada serie homóloga, de las que puedan deducirse con cierto grado de exactitud los parámetros verdaderos de las bandas de un compuesto cualquiera, de una determinada serie, a partir de las medidas de una única banda.

13^o.- El método de áreas de absorción, con las correcciones que se detallan en este trabajo, puede aplicarse para la determinación de las intensidades absolutas, puesto que proporciona valores de un grado de confianza análogo al de los obtenidos por el método de intensidades aparentes.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) A.R.Trabazo Calviño: Tesis Doctoral; Universidad de Madrid (1963).
J.Morcillo, E.Gallego, R.Madroñero y A.R.Trabazo: Anales Real Soc. Españ. Fis.Quim., (1964).
J.Welasco López: Trabajo de Licenciatura; Universidad de Madrid (1962).
J.M^a.Sánchez Jiménez: Trabajo de Licenciatura; Universidad de Madrid, (1962).
M^a.L.Ubeda Seisdedos: Trabajo de Licenciatura; Universidad de Madrid, (1963).
- (2) R.A.Russell y H.W.Thompson: Spectrochim. Acta, 9, 133 (1957).
- (3) J.Morcillo, J.Herranz y J.F.Biarge: Spectrochim.Acta, 110 (1959).
J.Morcillo, J.Herranz, J.F.Biarge y R. de la Cierva: Anales real Soc. Españ. Fis.Quim., 55-A, 77 (1959).
J.Morcillo, J.F.Biarge y J.Herranz: Anales Real Soc. Españ. Fis.Quim., 55-A, 267 (1959).
J.F.Biarge, J.Herranz y J.Morcillo: Anales Real Soc. Españ. Fis.Quim., 57-A, 81 (1961).
J.Morcillo, M.Lastra y J.F.Biarge: Anales Real Soc. Españ. Fis.Quim., 57-A, 179 (1961).
L.Jiménez Zamorano: Tesis Doctoral; Universidad de Madrid (1962).
M. Lastra y González de Castilla: Tesis Doctoral; Universidad de Madrid, (1963).
- (4) H.Margenan y W.W.Watson: Revs. Modern Phys., 8, 22 (1936).
- (5) H.A.Lorentz: Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., 8, 591 (1906).
- (6) J.H.Van Vleck y V.F.Weisskopf: Revs. Modern Phys., 17, 227 (1945).

- (7) W.S.Benedict, R.Herman, G.E.Moore y S.Silverman: *Can.J.Phys.*, 34, 850 (1956).
G.Herzberg y J.W.T.Spinks: *Proc.Roy.Soc.(London)*, A-147, 434 (1934).
- (8) J.Morcillo, J.F.Biarge y J.Herranz: *Anales Real Soc. Españ. Fís.Quím.*, 52A, 193 (1956).
- (9) S.G.Rautian: *Soviet Physics Uspekli*, 1, 245 (1958).
- (10) K.S.Seshadri y R.N.Jones: *Spectrochim. Acta*, 19, 1013 (1963).
- (11) R.A.Sawyer: *Experimental Spectroscopy*, Prentice-Hall, New York (1944).
G.R.Harrison, R.C.Lord y J.R.Loofburow: *Practical Spectroscopy*, Prentice-Hall, New York (1948).
- (12) P.H.van Cittert: *Z.Physik*, 65, 547 (1930); 69, 298 (1931).
- (13) J.R.Nielsen, V.Thornton y E.B.Dale: *Revs.Modern Phys.*, 16, 307 (1944).
C.R.de Prima y S.S. Penner: *J.Chem.Phys.*, 23, 757 (1955).
- (14) S.Brodersen: *J.Opt.Soc.Am.*, 43, 877 (1953).
- (15) A.Maki y J.C.Decius: *J.Chem.Phys.*, 28, 1003 (1958).
O.D.Dmitriyevsky y V.A.Nikitin: *Optika i Spektroskopiya*, 8, 117 (1960). Traducción en Inglés: *Opt. and Spec.*, 8, 58 (1960).
- (16) S.Brodersen: *J.Opt. Soc. Am.*, 44, 22 (1954).
V.J.Coates y H.Hausdorff: *J.Opt. Soc. Am.*, 45, 425 (1955).
- (17) C.G.Cannon (editor): *Electronics for Spectroscopists*, Interscience, New York (1960), Caps. 7 y 8.
- (18) S.Brodersen: *J.Opt. Soc. Am.*, 43, 1216 (1953).
- (19) L.A.Gribov: *Optika i Spektroskopiya*, 8, 123 (1960). Traducción en inglés: *Opt. and Spec.*, 8, 61 (1960).

- (20) W.Voigt: Münch. Ber., 603 (1912).
- (21) H.C.van de Hulst y J.J.M.Reesinek: Bull Astronom. Inst. Ned., 11, 121 (1947).
- (22) D.A.Ramsay: J.Am.Chem.Soc., 74, 72 (1952).
- (23) J.Morcillo, J.Herranz y M.J.de la Cruz: Spectrochim. Acta, 15, 497 (1959).
- (24) H.J.Kostkowski y A.M.Bass: J.Opt.Soc.Am., 46, 1060 (1956).
- (25) A.Cabana y C.Sandorfy: Spectrochim. Acta, 16, 335 (1960)
- (26) R.N.Jones, K.S.Seshadri, N.B.W.Jonathan y J.W.Hopkins: Can. J.Chem., 41, 750 (1963).
R.N.Jones, K.S.Seshadri y J.W.Hopkins: Can.J.Chem., 40, 334 (1962).
- (27) I.V.Peisakhson: Opt. and Spec., 8, 57 (1960).
- (28) D.N.Shepkin: Opt. and Spec., 8, 58 (1960).
- (29) E.B.Wilson y A.J.Wells: J.Chem.Phys., 14, 578 (1946).
- (30) J.Morcillo, J.F.Biarge y J.Herranz: Anales Real Soc. Españ. Fís.Quím., 52-A, 193 (1956).
- (31) D.M.Dennison: Phys.Rev., 31, 503 (1928).
J.R.Nielsen, V.Thornton y E.B.Dale: Revs.Modern. Phys., 16 307 (1944).
C.R.de Prima y S.S.Penner: J.Chem.Phys., 23, 757 (1955).
- (32) D.G.Bourgin: Phys.Rev., 29, 794 (1927).
- (33) P.N.Schatz y D.F.Hornig: J.Chem.Phys., 21, 1516 (1953).
- (34) C.Latorre: Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1957).
- (35) K.U.Ingold y D.R.Taylor: Canad J. of Chem., 39, 471 (1961).
- (36) R.Cetina y J.L.Mateos: J. of Organic Chemistry, 25, 704 (1960).

- (37) L.Cutjahr: Spectrochim Acta, 16, 1209 (1960).
- (38) T.L.Brown: Spectrochim Acta, 18, 1615 (1962).
- (39) J.Bellanato: Anales Real Soc. Españ. Fís.Quím., LVIII, 303
(1962)
- (40) G.M.Barrow: J.Chem.Phys., 21, 2008 (1953).
- (41) J.Bellanato y J.R.Barceló: Spectrochim Acta, 16, 1333 (1960).
- (42) E.D.Schmid, F.Langerbucher y H.W.Wilson: Spectrochim. Acta.,
19, 835 (1963).
- (43) R.Norman Jones, D.A.Ramsay , D.S.Keir y K.Dobriner: J.Am.Chem.
Soc., 74, 80 (1952).