

## Tesis de Posgrado

# Métodos de control analítico industrial por cromatografía gaseosa : Aplicación a la obtención y valoración de compuestos organometálicos

Bonard, Rustam Tirso

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Bonard, Rustam Tirso. (1963). Métodos de control analítico industrial por cromatografía gaseosa : Aplicación a la obtención y valoración de compuestos organometálicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1164\\_Bonard.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1164_Bonard.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Bonard, Rustam Tirso. "Métodos de control analítico industrial por cromatografía gaseosa : Aplicación a la obtención y valoración de compuestos organometálicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1164\\_Bonard.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1164_Bonard.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Doctorado en Ciencias Químicas**

**Orientación Analítica**

**MÉTODOS DE CONTROL ANALÍTICO INDUSTRIAL POR  
CROMATOGRAFIA GASEOSA: APLICACION A LA OBTENCIÓN  
Y VALORACION DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS**

**Eusebio Tasso Bonard**

**Resumen de la Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química**

**AÑO 1961**

Junto con el empleo creciente de compuestos organometálicos en escala industrial, ha ido aumentando la necesidad de disponer de métodos de control de los mismos, que sean completos, rápidos y precisos.

Como contribución a la solución de dicho problema, se propone en este trabajo un método integral fundamentado en la técnica denominada cromatografía gaseosa, para el control de los reactivos (cuya pureza es importante para la obtención de buenos rendimientos), de la marcha progresiva de la operación de formación del derivado organometálico, y del balance final de la misma, todo ello con el mismo equipo cromatográfico y en las mismas condiciones de operación.

Este método está basado en un trabajo de G.J. Videla et al. (Anales Asoc. Quim. Arg. hº 22) (1960) que data del año 1960.

Para el análisis de compuestos organometálicos (tales como derivados magnesianos de Grignard, organolitios, etc.), se incorpora al circuito gaseoso del cromatógrafo un microreactor con un agente protolítico adecuado (en los casos que estudiosos demostró ser eficiente el ácido fosfórico concentrado), que descompone rápida y completa-

mente el derivado organometálico sin introducir productos volátiles que puedan interferir, y se analiza cromatográficamente a la salida del sistema los productos de pirólisis (hidrocarburos) y eventualmente cualquier otro producto de descomposición volátil que pueda provenir de reacciones laterales.

La incorporación del microreactor simplifica el manejo de las muestras y elimina errores.

El método propuesto extiende los alcances del método gaseométrico, que está limitado a productos de descomposición gaseosos en las condiciones ambientales de presión y temperatura.

La posibilidad de valorar la cantidad de organometal activo sin las interferencias que suelen encontrarse en los métodos habituales, señala otra ventaja del método desarrollado por nosotros.

Establecidos los fundamentos del método, nuestra tarea principal se encaminó hacia la parte cromatográfica del mismo, y en la introducción se dieron los lineamientos generales de esta técnica.

En la parte experimental se utilizó en casi todos los casos un equipo construido en su casi totalidad por el autor, que puede servir de prototipo para una solución económica del problema.

Se describió dicho equipo y sus partes anexas, columnas, microreactores, etc. Se dieron detalles de toma de muestras y de la inyección de las mismas, y se prestó particular atención a la determinación de parámetros cromatográficos de hidrocarburos y derivados halogenados de los mismos, que sirven para su identificación, tales como volúmenes de retención específicos, y para su evaluación cuantitativa, tales como los factores de conversión de áreas de picos cromatográficos a cantidad de sustancia, que pueden ser de interés para su aplicación y adaptación a casos particulares.

Se describió la preparación y purificación de las sustancias correspondientes, y los resultados obtenidos en el análisis de seis compuestos organometálicos, a saber: bromuro de etil-magnesio, bromuro de propil-magnesio, litio-difenilo, litio-estilbano, bromuro de fenil-magnesio y bromuro de bencil-magnesio.

Esquemáticamente, el método consiste en tomar una parte alícuota del orden de 50  $\mu$ l de la solución del compuesto organometálico a ensayar, en condiciones adecuadas para prevenir su descomposición, inyectarlo en la columna seleccionada a través del microreactor que contiene el ácido férrico, y en analizar el registro cromatográfico de los pro-

duetos obtenidos, lo cual permite conocer la cantidad de derivado halogenado que ha reaccionado, y la cantidad y naturaleza de los hidrocarburos resultantes de la descomposición. Todo ello permite hacer un balance rápido y completo de la reacción considerada.

Se construyeron gráficos y tablas de valores obtenidos en el análisis de los organometales ensayados, así como la comparación de los mismos con los valores obtenidos por el método acidimétrico.

Los resultados obtenidos, así como los que se hallan en marcha en laboratorios de la Comisión Nacional de Energía Atómica, permiten razonablemente suponer que, elegidas convenientemente las variables cronotográficas, este método ofrece algunas ventajas en cuanto a certeza, precisión y rapidez sobre algunos otros métodos habitualmente utilizados en la valoración de derivados organometálicos.

*Rustan E. Howard*  
Rustan E. Howard

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Doctorado en Ciencias Químicas**

**Orientación Analítica**

**MÉTODOS DE CONTROL ANALÍTICO INDUSTRIAL POR  
CROMATOGRAFIA GASEOSA: APLICACION A LA OBTENCION  
Y VALORACION DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS**

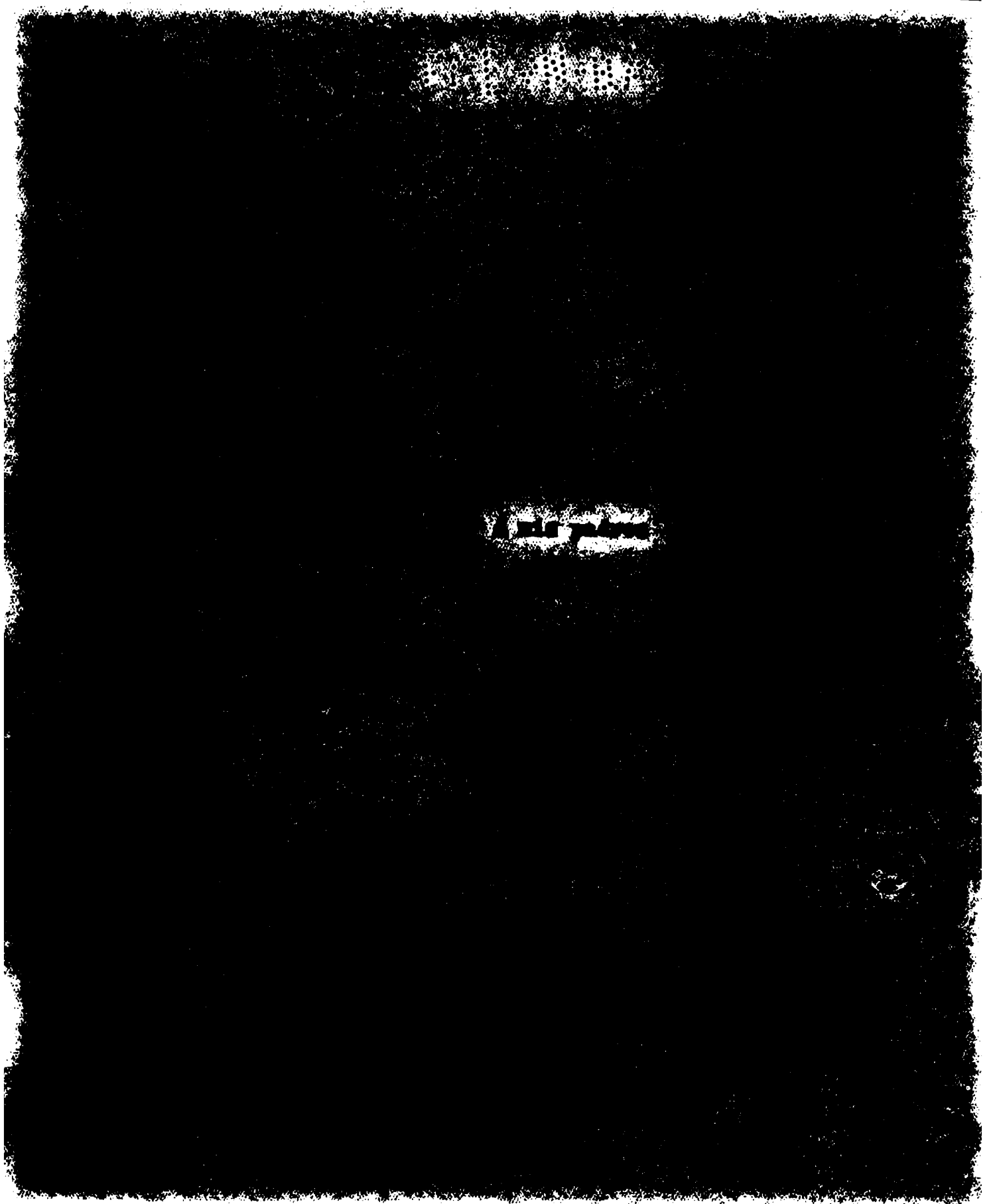
**Rustan Tirso Benard**

**Tesis presentada para optar al**

**Título de Doctor en Química**

**AÑO 1963**

*TESIS 1104*





**AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes, padrino de esta Tesis, su apoyo e interés demostrado constantemente por la marcha de la misma.

Expreso mi reconocimiento a los integrantes del Laboratorio de Luminiscencia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Dr. Marcelo Molinari, Lic. Ricardo Rojo y Sr. Osvaldo Lires, por los compuestos facilitados para la ejecución de este trabajo.

A las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyos laboratorios fué efectuado este trabajo, y del Laboratorio INVAR, que cedió el uso del equipo Beckman, hacemos presente nuestro agradecimiento, como asimismo a los Dres. Jorge Casal, del INTA, y Jorge G. Gómez Artero, del INTI, por el préstamo de microjeringas.

Especialmente deseo manifestar mi gratitud al Dr. Gerardo J. Videla, bajo cuya supervisión directa fué realizada nuestra tarea, quien continuamente me brindó su caudal de experiencia y saber científico, y me

ha alentado constantemente, y cuyas discusiones críticas sobre temas teóricos y prácticos me han resultado de inapreciable valor.

Gracias a todos aquellos que de una u otra manera han posibilitado o facilitado la realización de esta labor.

Buenos Aires, Julio de 1963.

*Rustan T. Bonard*

Rustan T. Bonard

# INDICE

## PARTE 1a. Introducción.

- A) Consideraciones generales sobre los métodos para valorar organometales..... pág. 1
- B) Técnica propuesta..... " 4
- C) Técnica cromatográfica gaseosa..... " 6

## PARTE 2a. Parte experimental.

- A) Descripción y características de operación de los equipos cromatográficos usados pág. 15
  - a) Equipo cromatográfico CG-1 ..... " 15
  - b) " " Beckman GC-2. " 17
  - c) Selección y preparación de las columnas cromatográficas..... " 17
  - d) Microreactores para la descomposición de muestras..... " 19
  - e) Toma e inyección de muestras..... " 21
- B) Sustancias, preparaciones y pureza. " 22
  - a) Hidrocarburos patrones utilizados.. " 22
  - b) Eter dietílico..... " 23
  - c) Derivados halogenados..... " 24
  - d) Otros reactivos..... " 25
  - e) Derivados organometálicos..... " 26
- C) Identificación de componentes eluidos" 27
- D) Cálculos analíticos cuantitativos.. " 30
- E) Medición de áreas..... " 34
- F) Determinación de factores de conversión..... " 35
- G) Valoración de los organometales-Resultados..... " 37

INDICE (cont.)

PORTE 3a. Discusión y conclusiones..... pág. 41

PORTE 4a. Bibliografía..... 45

**MÉTODOS DE CONTROL ANALÍTICO INDUSTRIAL POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA: APLICACIÓN A LA OBTENCIÓN Y VALORACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS.**

**1) INTRODUCCIÓN.**

**1A) Consideraciones generales sobre los métodos para valorar organometales.**

El uso creciente de compuestos organometálicos en la industria, le ha creado a la misma la necesidad de perfeccionar los métodos de control analítico, aumentando su rapidez y exactitud. Dichos compuestos organometálicos intervienen en la preparación de siliconas, fluorocarbonos y otros polímeros orgánicos e inorgánicos (1) (utilizados como lubricantes líquidos y sólidos, cubiertas protectoras, elastómeros sintéticos, etc.), productos farmacéuticos, colorantes, sustancias marcadas con radioisótopos, etc. De la rapidez y exactitud de los métodos de análisis, tanto de los materiales utilizados para su preparación, como de los derivados organometálicos mismos, depende fundamentalmente el éxito técnico y económico de este tipo de industrias.

De los primitivos derivados organomagnesianos del tipo Grignard, se ha pasado al uso extensivo de otros derivados metálicos, tales como los de litio, cuyo uso ha crecido extraordinariamente en los últimos tiempos, de estaño, germanio, etc. (2)

Los métodos desarrollados fueron en principio aplicados al

control de compuestos de Grignard, siendo algunos de ellos aplicables, aunque con ciertas dificultades, a otros tipos de compuestos organometálicos. Tales métodos podrían dividirse en dos grupos, destinados solamente al control de los organometales preparados por diferentes caminos:

- a) Métodos de análisis basados en la parte metálica del compuesto.
- b) Métodos de análisis de la parte orgánica del mismo.

El método propuesto en el presente trabajo pertenece al segundo tipo, con la ventaja sobre otros métodos, desde un punto de vista muy general, aparte de algunas otras ventajas más específicas que analizaremos más adelante, de permitir un control previo de los reactivos utilizados, e inclusive purificarlos para su empleo en la síntesis del organometal (3) con el fin de obtener rendimientos elevados.

Entre los principales métodos que figuran en la bibliografía aparecen entre los del grupo a) los siguientes:

- 1) Método indirecto de Gilman et al. (4), por pérdida de peso del magnesio que corresponde a lo consumido en la formación del compuesto de Grignard y por reacciones laterales, y evaluación del haluro orgánico consumido por titulación del ion halogenuro formado, por el método de Volhard. Este método, que usa filtración, no es práctico, puesto que requiere una técnica muy elaborada para que sea rápida y exacta, a fin de evitar errores provocados por el oxígeno y la humedad ambiente, que descomponen los compuestos de Grignard. Los errores son aún mayores con derivados de metales más livianos como el li-

tiol que presenta gran reactividad.

2) Método iodométrico, utilizado por Leroide (5), estudiado por Pourdroux (6), adoptado por Jolibois (7) e investigado por Dat y Mitter (8), consiste en la titulación de una alícuota del reactivo de Grignard con una solución patrón de iodo hasta persistencia del color iodo, lo cual se acepta sin más como punto final de la titulación, considerándose que ya no queda reactivo.

Ha sido muy discutido lo que realmente sucede en la titulación y Gnan et al (9) descartaron este método. Job y Reich (10) lo modificaron agregando iodo en exceso y titulando por retroceso con exceso de iodo con tiosulfato. Gilman y Meyers (11) volvieron a encontrar discrepancia con otros métodos (resulta desistematizados con error por defecto). El método iodométrico ha sido empleado ultimamente para la determinación cuantitativa de orgánicos alcalis. (12)

3) Método acidimétrico. Es el de uso más extendido. Se basa en el hecho de que la hidrólisis de los derivados activos de los compuestos de Grignard produce sustancias magnésicas básicas. Se añade ácido valerado en exceso y se titula por retroceso con álcali. Si bien los haluros de magnesio no se hidrolizan, aparecen varias fuentes de error, como el ataque del metal por el agua, con producción de "magnesio básico" y el ataque del oxígeno atmosférico con producción de alcoholoximagnésicos.

Los errores aumentan al aplicar el método a derivados orgánicos de metales más activos.

El grupo b) tiene como método representativo entre los utilizados hasta la fecha el método gasométrico. Es una adaptación del método de Tsugaëff-Zerewitinoff para determinar hidrógeno "activo" (13) y consiste en hidrolizar el reactivo de Grignard y medir el volumen de gas desprendido. Es el método considerado patrón, pero está naturalmente limitado a aquellos derivados que por hidrólisis dan hidrocarburos gaseosos en condiciones ambientes de presión y temperatura. Por otra parte debe aplicarse a soluciones que contengan un solo derivado de Grignard. Gilman y Meyers (14) lo compararon con los métodos iodométrico y oxidimétrico pero Job et al (15) lo objetaron.

**1B) TÉCNICA PROPUESTA:** La técnica que se propone pertenece al segundo grupo de métodos, ya que consiste en un análisis de la parte orgánica mediante la cromatografía gaseosa, previa descomposición del compuesto organometálico. La incorporación de la misma permite ampliar su aplicación a compuestos que den por descomposición hidrocarburos no sólo gaseosos sino también líquidos y sólidos, como asimismo a soluciones que contengan mezcla de varios derivados, y cualquiera que sea el metal utilizado.

Esta técnica fue introducida por G.J. Videla et al. en 1960 (16) y este trabajo es el punto de partida de la presente tesis, en la cual se propone la extensión del método a otros derivados que dan productos de descomposición gaseosos o líquidos, y eventualmente sólidos.



Posteriormente aparecieron otros métodos (17) que utilizan la técnica cromatográfica gaseosa en el análisis de los productos de descomposición de compuestos organometálicos, pero que difieren de la técnica que aquí se propone en el tratamiento previo de la muestra. Los dos aspectos fundamentales del método propuesto que pasaremos más adelante a detallar, consisten en: a) tratamiento previo del compuesto organometálico y b) técnica cromatográfica de análisis de los productos de descomposición.

a) Tratamiento previo del compuesto organometálico: Las condiciones del método requieren la recuperación del hidrocarburo correspondiente al radical orgánico del compuesto organometálico en forma cuantitativa y de ser posible sin intervención de reacciones secundarias, y mediante un agente de descomposición que no incida en el proceso cromatográfico. Dicho ataque podría efectuarse fuera del sistema cromatográfico como en el trabajo de Guild et al (17) con la consiguiente complicación en el manipuleo de la muestra, o en el interior del equipo cromatográfico, simplificando el manejo de la muestra y disminuyendo la posibilidad de errores. Para esto se requiere la utilización de un agente de descomposición de acción rápida y cuantitativa, y suficientemente estable como para no incorporar productos extraños al proceso. Normalmente la descomposición se realiza mediante agentes hidrolíticos (agua, metanol, etc.) o mediante la acción protolítica de diversos ácidos. Para su utilización en el método propuesto ensayamos agentes pertenecientes al segundo tipo, descartando desde el comienzo la intervención de agentes hidrolíticos, ya que los mismos al participar en el proceso cromatográfico lo complican o requieren una eli-

minación previa. Ensayamos una serie de compuestos con el objeto de verificar en primer lugar su eficiencia como agentes precolíticos y en segundo lugar su estabilidad dentro de las condiciones cromatográficas operativas. Entre otros compuestos probamos los ácidos <sup>u</sup>fosfórico, sulfúrico, crómico, tungstico y fósforico. De acuerdo con los resultados obtenidos, utilizamos de como patrón un Grignard controlado de brometano, obtenido por el ácido fosfórico. Mediante el mismo se obtiene una descomposición rápida y cuantitativa siendo suficientemente fijo y estable como para no incorporar productos extraños al análisis cromatográfico. Por otra parte se ensayó también la probable acción del mismo sobre los compuestos puros utilizados en la preparación del Grignard, así como sobre sus productos de descomposición, sin encontrar efectos apreciables. Como se podrá ver más adelante, la aparición de fenómenos de adsorción, principalmente por efecto de la alta polaridad del agente precolítico, se pudo evitar reduciendo al mínimo indispensable la cantidad utilizada del mismo.

Resuelto este primer aspecto del problema, la segunda parte del método se refiere a la introducción de la cromatografía gaseosa al análisis de los productos utilizados en la obtención del compuesto organometálico, al compuesto organometálico terminado e inclusive al control progresivo de su proceso de formación. Conviene por lo tanto dedicar alguna atención a esta técnica.

### 1.6) Técnica cromatográfica gaseosa.

Para el problema considerado, las técnicas convencionales resultaban como hemos visto anteriormente, limitativas e incompletas. Por ejemplo, el método gasométrico estaba limitado a los hidrocarburos gaseosos y a productos simples de descomposición. La cromatografía simplifica el problema y amplía los límites de control. Esta técnica, de considerable difusión en la actualidad, se basa en un principio introducido en 1512 por Brunschwig (18), si bien de manera muy rudimentaria. Los trabajos de numerosos autores, referentes a la cromatografía denominada de adsorción o cromatografía gas-sólido están citados en el libro de Bayer (19), pero es evidente que el enorme progreso de la cromatografía gaseosa se debe a Martín y colaboradores (20,21), que desarrollaron la cromatografía de partición o cromatografía gas-líquido.

Como lo han señalado varios autores (22), resulta difícil dar una definición simple de la cromatografía que incluya todos los procesos cromatográficos y excluya otros procesos separativos.

En general todos los procesos cromatográficos involucran una distribución del material a separar entre dos fases que se mueven una con respecto a otra. Una de estas fases es fija y la otra móvil. La fase <sup>fija</sup> puede ser sólida o líquida. La fase móvil puede ser un líquido o un gas; supongamos ahora fase móvil gaseosa. La naturaleza de la fase fija provee dos subdivisiones: Si la fase fija es un sólido el método se llama cromatografía gas-sólido o cromatografía gaseo-

sa de adsorción. Si la fase fija es un líquido, se trata de cromatografía gas-líquido, o cromatografía gaseosa de partición.

La separación y el análisis por cromatografía gaseosa se efectúan predominantemente por la técnica de elución. Se emplean también el análisis frontal y el de desplazamiento, pero ambas técnicas no son de aplicación corriente.

La técnica de elución significa el pasaje continuo de un gas transportador a través del sistema cromatográfico, al cual se incorpora la muestra volátil que debe ser arrastrada sobre la columna. La separación cromatográfica se hace comúnmente en columnas cuyo diámetro interno puede variar entre 2 y 30 mm. y un largo entre 1 y 30 mts, las cuales están empacadas con la fase estacionaria.

En el caso de la cromatografía gas-sólido, el empacamiento se efectúa con adsorbentes sólidos, tales como carbón sílica-gel, tamices moleculares, etc. Cuando se emplea la cromatografía gas-líquido, la fase líquida se aplica en una película fina sobre un soporte inerte (o un "carrier" inerte). El soporte no debe ejercer ningún efecto de adsorción sobre los materiales a separar. Estos materiales se separan o fraccionan en las columnas por el proceso de elución. Las sustancias líquidas, sólidas o gaseosas se introducen a la columna por medio de sistemas adecuados de desifugación y son arrastrados sobre la columna por el gas transportador, el cual no se disuelve o se adsorbe en la fase estacionaria.

Una vez separados los componentes de la mezcla a través de su paso por la columna, emergen separadamente al cabe de la misma con el gas transportador. A la salida de la columna pueden detectarse o caracterizarse por intermedio de alguna propiedad física o química. Registrando en forma continua la salida del componente, se obtienen gráficos en función del tiempo. Los valores medidos resultan así en una relación simple con la concentración de la sustancia, dependiendo dicho valor del tipo de instrumento de medida empleado. Existe una gran variedad de detectores y sistemas de registro, siendo los de uso más extendido los catarómetros formados por celdas de termoconductibilidad y los detectores de ionización, acoplados a registradores del tipo potenciométrico o galvanométrico.

Dejando establecidas las características técnicas de un equipo de cromatografía en lo que se refiere a su sensibilidad, (dependiente del tipo de detector usado) del sistema de introducción de muestras, termostatación, etc., la eficacia de cada análisis depende exclusivamente del tipo de columnas utilizado. La preparación de dichas columnas ofrece al operador un amplio margen de opción según las características del problema considerado. Así, dispone de numerosas variables para aumentar la eficacia de la separación: a) longitud de las columnas; b) cantidad de fase fija; c) naturaleza química de la misma.

Las dos primeras condiciones intervienen desde un punto de vista puramente físico, aumentando la cantidad de pla-

tes teóricos de la columna independientemente de la naturaleza de los compuestos a separar.

La tercera condición en cambio interviene fundamentalmente en los procesos de separación, ya sea desde el punto de vista físico o químico, desde que puede variarse la interacción polar o la formación de complejos entre la fase líquida y los vapores de las sustancias a separar. Diversos ejemplos sobre este aspecto del proceso cromatográfico pueden consultarse en la numerosa bibliografía existente. (23)

En el caso particular de nuestro problema conviene considerar los diversos tipos de sustancias que intervienen en la preparación de los compuestos organometálicos e que aparecen entre sus productos de descomposición para seleccionar de acuerdo a ello el tipo de columna a usar.

Desde un punto de vista general tres materiales principales que intervienen son:

a) Solvente utilizado en la preparación del derivado organometálico; b) compuesto halogenado alquílico o arílico empleado en la formación del mismo; c) hidrocarburo resultante de la descomposición.

Con respecto a a), el solvente generalmente usado es éter etílico, el cual al ser enviado a la columna interfiere solamente en el caso en que los productos de descomposición c) sean hidrocarburos livianos, y entonces conviene eliminarlo por adsorción en una columna auxiliar; en el caso en que los productos de descomposición sean hidrocarburos pesados, sus tiempos

de retención son suficientemente largos como para que el éter etílico no interfiera en la determinación.

Con respecto a b) la introducción del halógeno en el hidrocarburo no le confiere a la molécula un carácter extremadamente polar, (expresado en N° de Martín, por ejemplo (24)), en general, por lo que la variación del tiempo de retención con respecto al hidrocarburo solo corresponde principalmente al cambio del peso molecular.

Con respecto a c) la separación cromatográfica de hidrocarburos corresponde a uno de los temas mejor desarrollados en cromatografía gaseosa por lo que no resulta difícil la elección de la columna adecuada para cada caso particular.

Aparte de los materiales fundamentales mencionados pueden aparecer en mucho menor escala diversos productos de reacciones secundarias o de descomposición, los cuales, aceptado que provienen de factores accidentales, deberán ser considerados en particular ante la presencia de algún pico cromatográfico imprevisto. Como un ejemplo particular de este caso podemos señalar la aparición del R-R derivado cuya presencia indicaría una pirólisis del organometálico antes o después de la inyección. En este caso el tiempo de retención del R-R derivado diferiría considerablemente del tiempo de retención del hidrocarburo original y no habría dificultades en su identificación y valoración. Otro ejemplo consistiría en la formación del alcohol correspondiente al hidrocarburo original, el cual aparecería claramente diferenciado en una columna seleccionada

para hidrocarburos.

Conviene señalar como aspecto sobresaliente del método la posibilidad de determinar la existencia de uno o varios hidrocarburos en los productos de descomposición, cosa que no permiten los restantes métodos conocidos. Si agregamos que en la misma columna se procede previamente a la identificación y valoración de los reactivos utilizados en la preparación del organometal, se ve claramente que una sola determinación provee una información directa del rendimiento de la reacción, permite un balance completo de la misma, determina la exacta naturaleza del organometal formado y señala además los productos secundarios formados en reacciones anormales.

El método cromatográfico también permite determinar hidrólisis previa del organometal ( a diferencia <sup>de</sup> otros métodos de dosaje, por ejemplo el acidimétrico, que da la cantidad total de organometal formado, y no la presente realmente en el momento de la determinación.) (25)

Para ello en nuestro caso, basta hacer dos inyecciones: la primera, a través del microreactor, y la segunda, directamente en la columna cromatográfica. La diferencia de áreas de los picos respectivos del hidrocarburo permite calcular la cantidad de organometal actualmente presente. Y el área del pico del hidrocarburo correspondiente a la inyección directa, sin microreactor, la cantidad de organometal previamente hidrolizado.



Para la realización de este trabajo creímos conveniente separar el problema en dos partes: a) compuestos organometálicos de hidrocarburos livianos y b) compuestos organometálicos de hidrocarburos pesados. Ello se impide un desarrollo posterior de un sistema universal que permita la resolución de cualquier problema y que podría tener su fundamento en este trabajo.

Para la primera parte, en la que incluimos todos los hidrocarburos de punto de ebullición menor de 30°C, adoptamos un sistema con columnas de adsorción y un dispositivo de retención del solvente con silicagel activada y un microreactor a temperatura ambiente para la introducción de muestras como puede verse en la ilustración.

Para la segunda parte, en la que incluimos todos los hidrocarburos con punto de ebullición mayor de 30°C, optamos por columnas de partición sin retención previa del éter, y un sistema de inyección de muestras provisto de un microreactor calentado a la temperatura adecuada, según se describe más adelante.

El examen de cada problema particular, especialmente en lo que se refiere a la elección de la columna cromatográfica, como figura más adelante en el presente trabajo, puede servir de guía en otros casos similares.

Cumplidas en forma correcta las dos etapas involucradas en el método, a sea el ataque del compuesto organometálico y la elección adecuada de las variables cromatográficas, el método puede aplicarse con evidentes ven-

tajas tanto al control de reactivos, como a la marcha de la formación de compuestos organometálicos.

\*\*\*\*\*

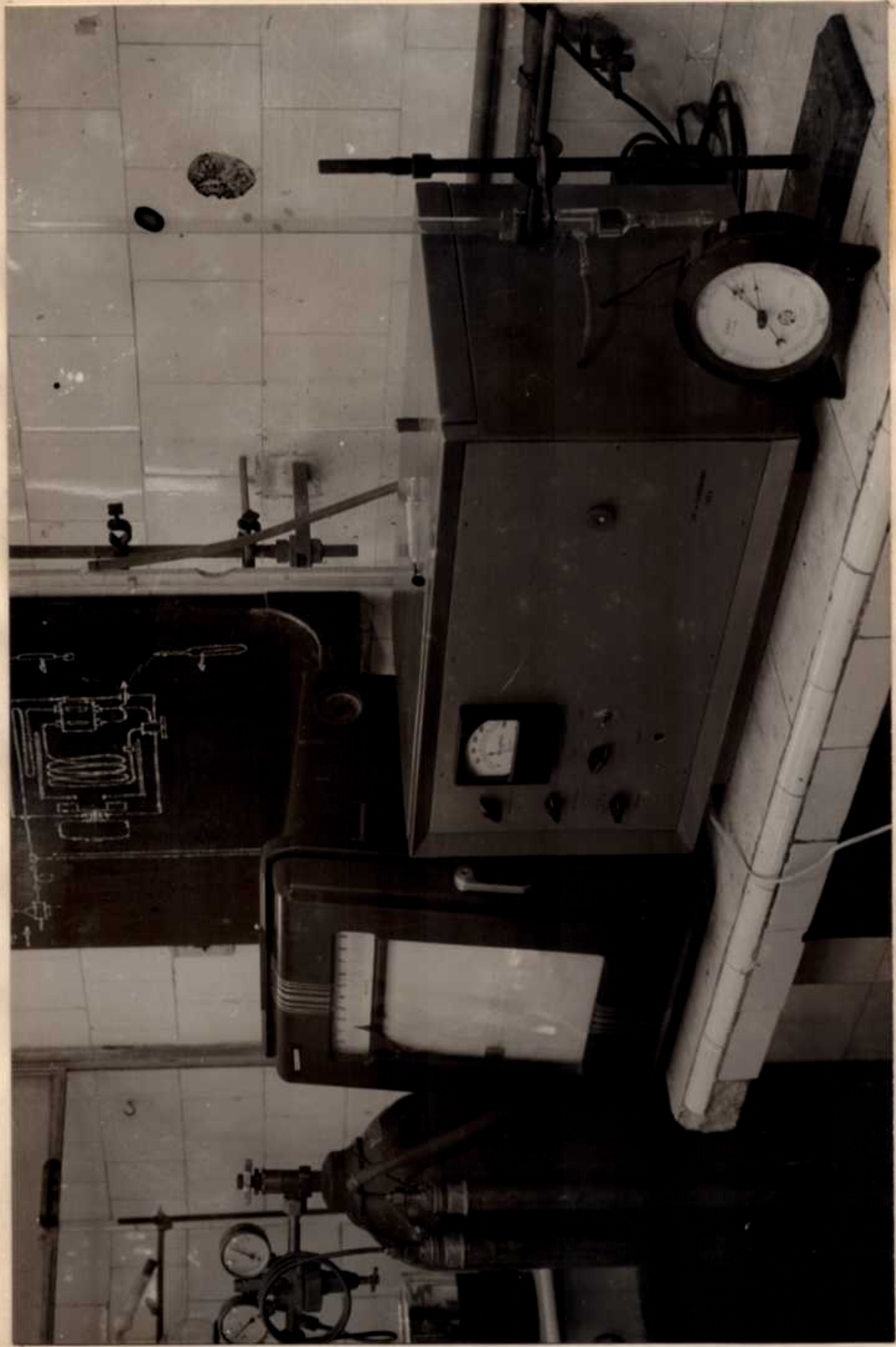
2) PARTE EXPERIMENTAL.

2A) Descripción y características de operación de los equipos cromatográficos usados.

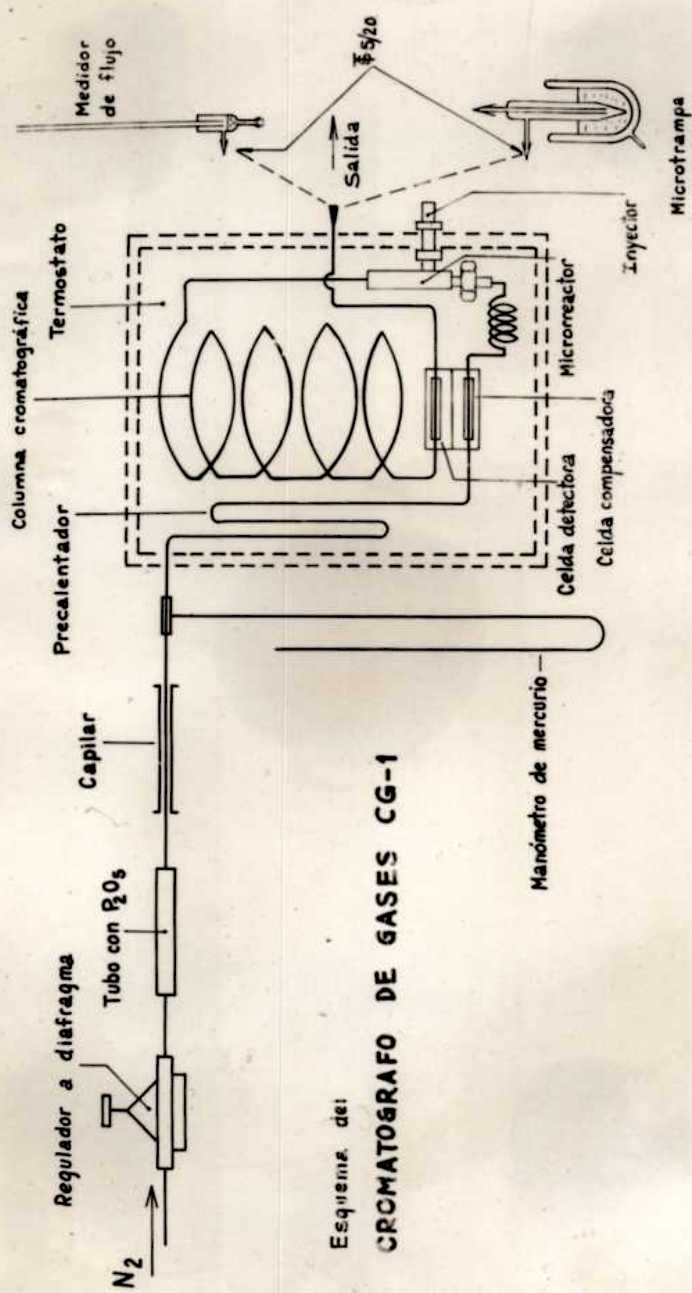
a) EQUIPO CROMATOGRÁFICO GASEOSO CG-I-

El cromatógrafo de fase móvil gaseosa que se ha usado en la mayor parte de las determinaciones se denomina CG-1- y ha sido totalmente construido (26) y posteriormente modificado por el autor, en la Comisión Nacional de Energía Atómica. En la ilustración N°1 se muestra su fotografía, y en la N°2 su esquema conjuntamente con anexos que componen el resto del equipo. El precalentador del gas transportador, bloque de celdas detectoras, inyector de muestras y la columna cromatográfica se encuentran instalados en un termotodo de aire provisto de una resistencia calefactora de 1 Kw de potencia, y un ventilador para lograr la circulación forzada de aire con el fin de homogeneizar la temperatura en todo el recinto termostaticado.

La temperatura de funcionamiento puede variar entre la ambiente y 200 °C, se mide con termómetro de mercurio y se controla  $\frac{1}{4}$  °C con un regulador marca Simmerstat. A la salida del gas portador se encuentra un medidor de caudal a burbuja, el cual es reemplazado por una microtrampa enfriada si se desea recolectar alguna sustancia eluida con fines de determinación analítica. Las columnas que contienen el relleno cromatográfico son helicoidales, de tubo de cobre recocido de 6,25 mm de diámetro exterior.



ILUSTRACION N°1 : CROMATOGRARO CG-1 Y ANEXOS



Esquema del  
**CROMATOGRÁFO DE GASES CG-1**

**ILUSTRACION Nº 2 : ESQUEMA DEL CROMATOGRÁFO CG-1**

Se ha usado nitrógeno como gas portador, desecado por pasaje a través de un tubo relleno con pentóxido de fósforo y lana de vidrio. El caudal se ha regulado con una válvula a diafragma y una reducción capilar.

La detección es por catarómetros (celdas de conductividad térmica). Los elementos sensibles son dos filamentos de platino de 35 micrones de diámetro cada uno, de 13 Ohm de resistencia eléctrica a 20°C, enrollados en espiral, y se encuentran montados en sendas cámaras o celdas de 1 ml. de volumen aproximadamente, excavadas en un bloque de latón. El caudal gaseoso pasa en serie, sucesivamente, por el precalentador, la celda de compensación o de referencia, el inyector de muestras elegido (han sido especialmente diseñados), a los cuales nos referiremos más adelante en detalle), la columna cromatográfica helicoidal, la celda detectora o elemento sensible, y el medidor de caudal a burbujas, o bien el recolector de muestras si se desea la recolección de las sustancias cromatografiadas.

Ambos filamentos constituyen las resistencias eléctricas de sendos brazos de un puente de Wheatstone, con alimentación de 12 Volt. proveniente de acumuladores de plomo. La señal de salida se puede atenuar manualmente y se envía a un registrador potenciométrico marca Speedomax G de 10 mV de recorrido a plena escala, y 2 segundos de

tiempo de respuesta.

El "cero" de señal se puede desplazar a voluntad a las posiciones 0, 1, 5, 9, y 10 mV, según convenga de acuerdo a las características de los cromatogramas, y respalda con algunas ventajas al inversor de señales que poseen los equipos convencionales. La señal puede ser atenuada por factores de 2, 5, 10, 20, 50, 100, y 200.

La intensidad de corriente del puente, y por lo tanto la temperatura de los filamentos de las celdas detectoras, puede controlarse mediante una resistencia variable y un miliamperímetro conectados en serie. La ilustración No.3 muestra el circuito eléctrico.

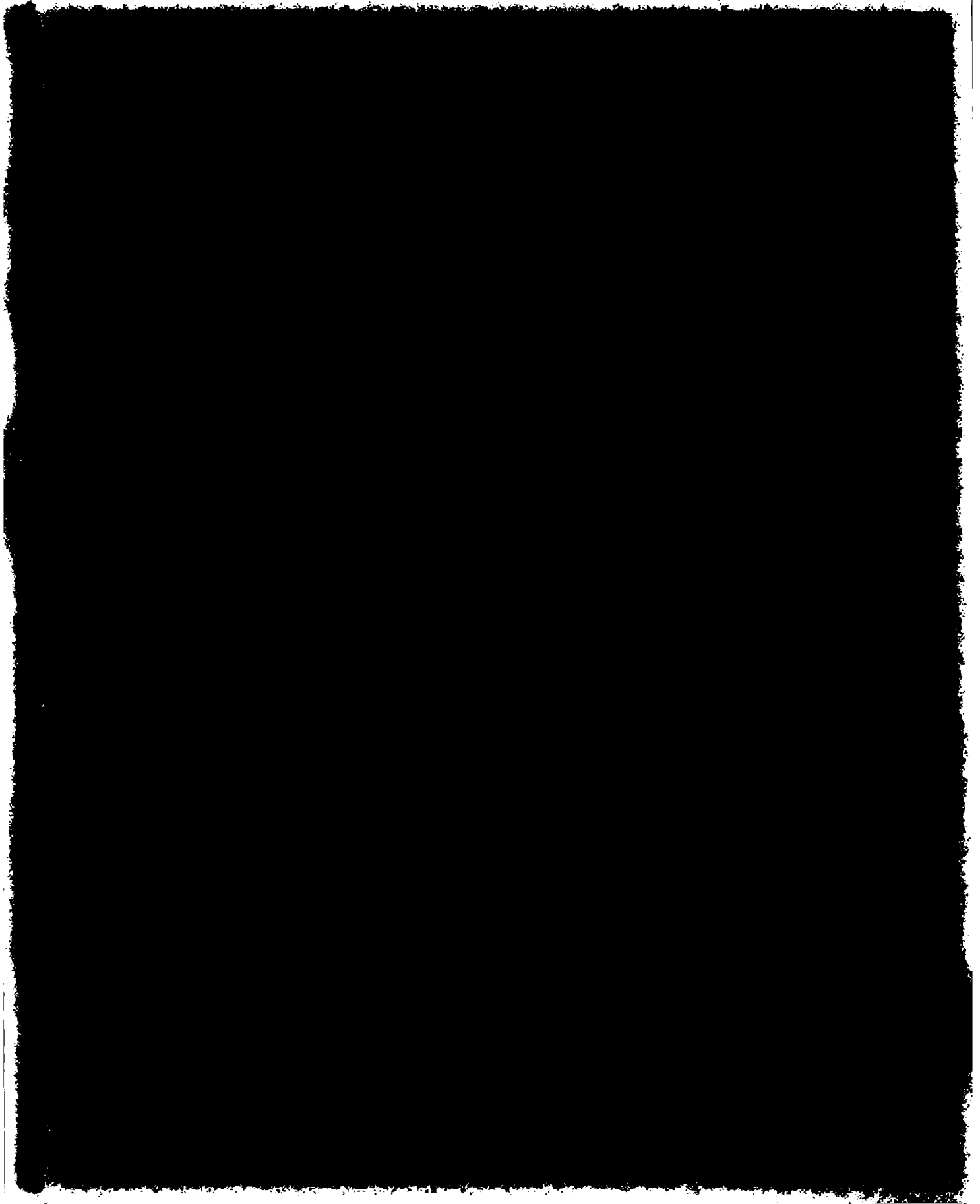
El miliamperímetro y los controles de intensidad de las celdas, ajustes del "cero", atenuación, posición del "cero" se ubicaron en un panel separado de la caja cromatográfica como muestra la ilustración No.4, montado en un "rack" conjuntamente con el registrador potenciométrico.

#### b) EQUIPO CROMATOGRAFICO GASEOSO BECKMAN GC-2

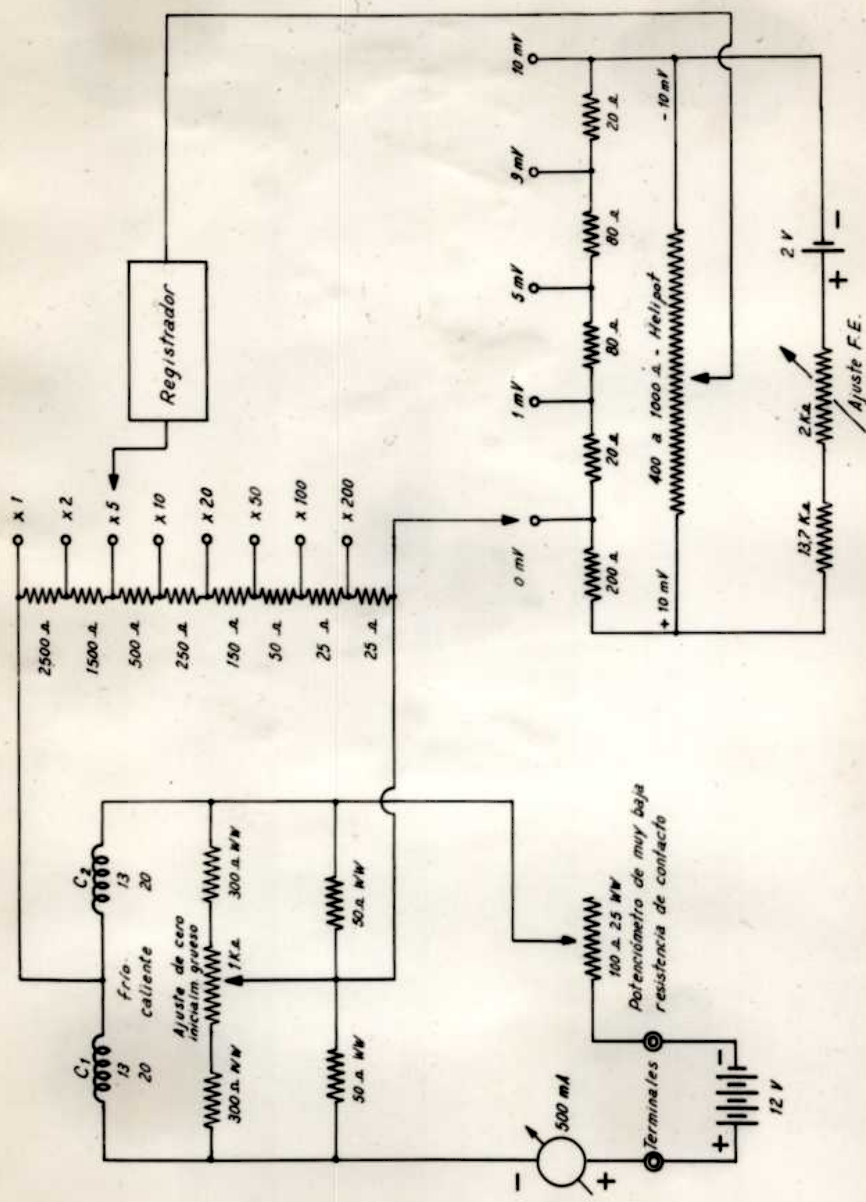
Para efectuar los cromatogramas de sustancias relativamente poco volátiles tales como el estilbeno, se utilizó un cromatógrafo marca Beckman tipo GC-2 (27) para poder llegar a temperatura mayor de 200 °C.

#### c) SELECCION Y PREPARACION DE LAS COLUMNAS CROMATOGRAFICAS

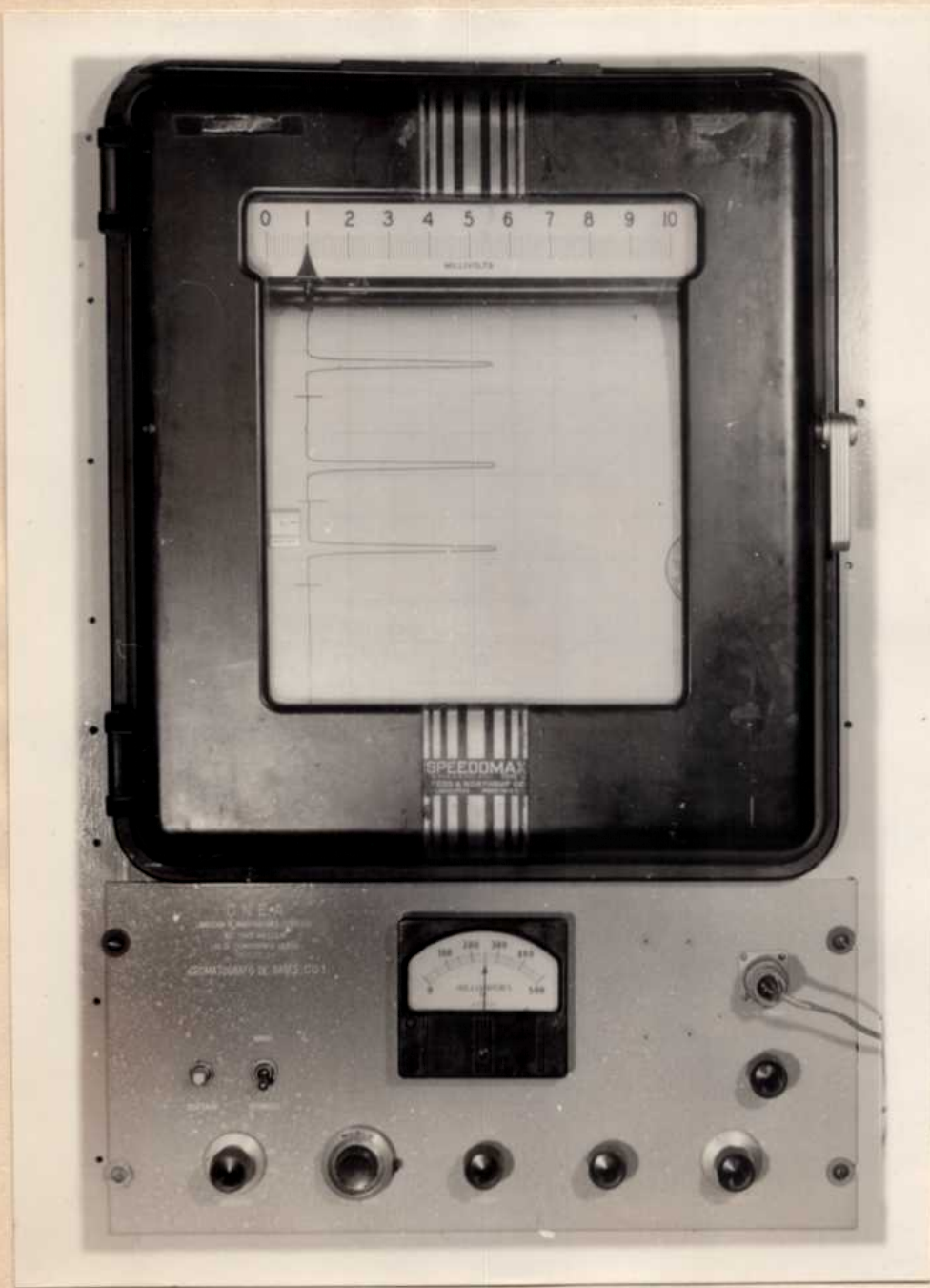
Para el estudio de organometales que dan por descomposición hidrocarburos livianos, se preparó una columna con relleno de silicagel activada de mallas comprendidas entre 50 y 70, en tubo de cobre de 6,25 mm. de diámetro exterior, que fue activada en corriente de nitrógeno a 130 °C durante 10 horas, y







ILUSTRACION Nº 3 : CIRCUITO ELECTRICO DEL CROMATOGRACO CG-1



ILUSTRACION No4 : REGISTRADOR Y PANEL DE CONTROL  
DEL CROMATOGRAFO CG-1

ras, y otra de carbón activado, que fue sometida al mismo proceso de calentamiento. (Ver tabla No.2).

Para el caso de los hidrocarburos más pesados se prepararon las columnas de partición cuyas características están indicadas en la tabla No.1.

Se describirá a continuación, como ejemplo, cómo se preparó una columna de partición gas-líquido, en lo que se ha seguido la técnica <sup>(2)</sup> con ligeras modificaciones dictadas por la experiencia de nuestro laboratorio.

a) PREPARACION DEL MALLING

- 1) Se ha esmerado el vidrio Pyrex <sup>melido</sup> (29), y seleccionando con tácticas la malla deseada. De usarse Chromosorb, se obvia este paso.
- 2) Se cubrió el vidrio con dos veces su volumen de una mezcla de ácidos concentrados clorhídrico y nítrico en partes iguales, y se agitó con varilla durante tres horas a casi ebullición. Si se usa Chromosorb F, basta hervirle media hora en solución acuosa de ácido clorhídrico al 10%. Se lavó varias veces con agua destilada reacción negativa de cloruro de plata.
- 3) Luego se ha hervido una hora con solución de hidróxido de sodio al 5%, se filtró y se lavó a no más alcalinidad. Se suprime este paso para el Chromosorb F.
- 4) Se secó 6 horas a 120°C y 2 horas a 300°C.
- 5) Se ha esmerado nuevamente entre las mallas deseadas.
- 6) Se pasó el polvo molido, desactivado, lavado, secado, y

COLUMNAS DE PARTICION

col No	fase líquida	soporte y malla	longitud en cm.	% fase líquida	masa de fase líquida en g.
1	Apiezón L	vidrio Pyrex 80-100	99	5	1
2	Aceite de Silicona Dow Corning 702	Chromosorb P 30-60	356	21,1	6,85
3	Aceite de Halocarbon Series 11-21	Chromosorb P 30-60	356	39,9	8,84
4	Adipato de propilén glicol con PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	Chromosorb P 30-60	200	25 4	4,75 0,93
5	Écón 650	Chromosorb P 30-60	301	40	14,13
6	Écón 650	Chromosorb P 30-60	301	23,5	4,11
7	Aceite de Halocarbon Series 11-21	vidrio Pyrex 100-150	210	4	1,45
8	Glicol 4.000	vidrio Pyrex 100-150	195	5	1,67
9	Ftalato de dinonilo y ácido pícrico	vidrio Pyrex 100-150	195	5 2	1,60 0,64
10	Grasa de Silicona Dow Corning 200	vidrio Pyrex 100-150	300	5	3,37
11	Polietilén glicol 600	vidrio Pyrex 100-150	260	5	1,37
17	Apiezón L	Chromosorb P 30-60	284	25	6,64

COLUMNAS DE ADSORCION

Nº de la columna	fase adsorbente	longitud en cm.	masa de fase sólida en g.
13	Silicagel malla 50-70	100	5,5
19	Carbón activado	150	13,3

TABLA Nº 2

NOTA: Todas las columnas de las tablas Nos 1 y 2 son helicoidales, de tubo de cobre reconocido, de 1/4" de diámetro externo y 4,5 mm. de diámetro interno, excepto la Nº 13, tiene 3/16" y 2,75 mm. respectivamente.

tanizado , y aparte se pesó la fase líquida en la proporción deseada .

7) Se disolvió la fase líquida en suficiente cantidad de solvente volátil como para cubrir el soporte, se añadió éste a la solución, y se evaporó lentamente el solvente calentando con agitación constante (esta parte es conveniente efectuarla en un evaporador rotativo).

8) Se ha secado el relleno en corriente de nitrógeno seco, a baja temperatura, y luego a mayor temperatura, para eliminar totalmente el solvente.

9) Se ha sernido nuevamente.

b) LLENADO DE LA COLUMNA METALICA.

1) Se dobló en U el tubo de cobre, y se fué llenando con el polvo impregnado, golpeando continuamente con mallete para compactar. (En esta etapa se aconseja el uso de un vibrador).

2) Se conectó al cilindro de nitrógeno, llevando la presión a la entrada a 15 libras por pulgada cuadrada, y se volvió a malletear. Se desconectó la entrada de gas, se relleno hasta  $\frac{1}{2}$  pulgada de cada extremo y se colocó en cada punta un tapón de lana de vidrio.

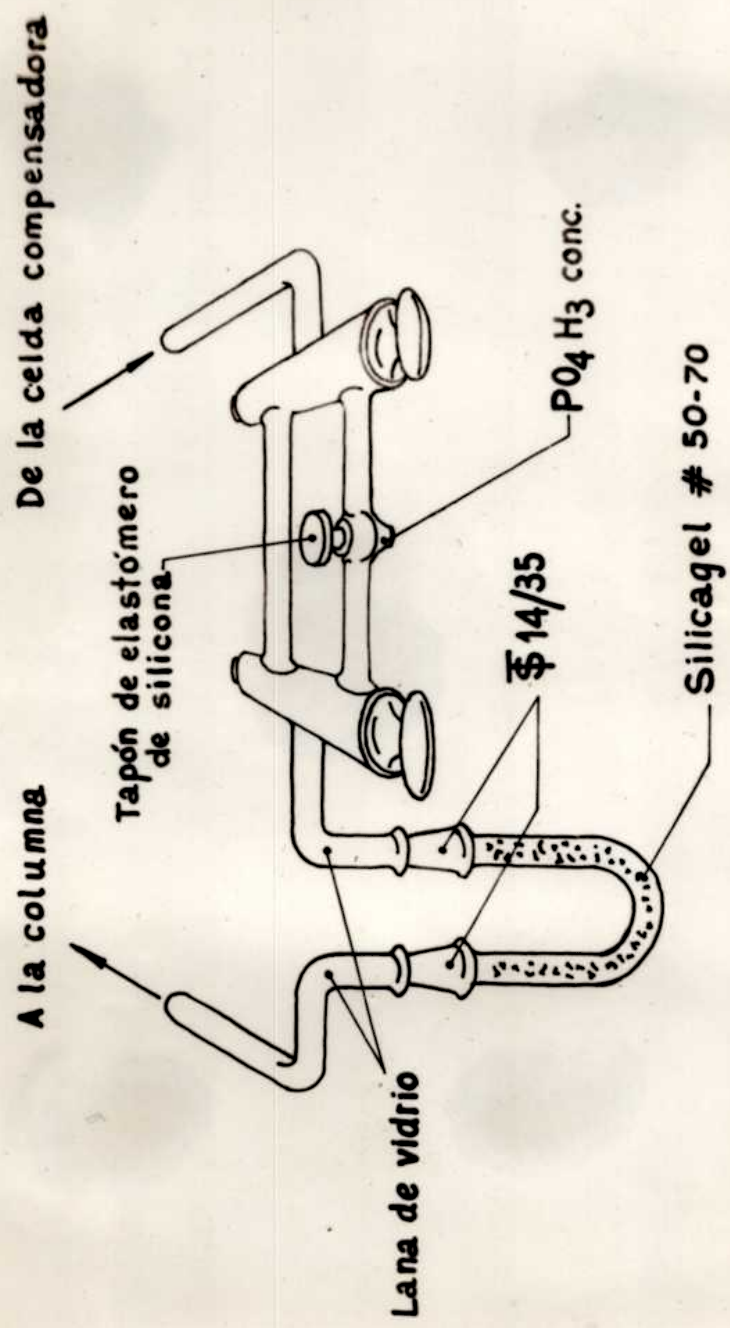
3) Se dió forma de hélice a la columna, enrollando el tubo alrededor de una botella.

d) MICRORREACTORES PARA LA DESCOMPOSICION DE LAS MUESTRAS

En el caso de los compuestos que dan por descomposición hidrocarburos livianos se adoptó un sistema ya utilizado (16) con algunas modificaciones para disminuir el volumen muerto

del microreactor propiamente dicho. Este consiste esencialmente en un pequeño bulbo que contiene ácido fosfórico concentrado, en el cual se puede inyectar la muestra a través de una membrana de elastómero de silicona; un sistema de llaves de doble paso permite una derivación para el paso del gas portador dentro o fuera del microreactor, y fuera de todo este conjunto una rama en U intercambiable con juntas empujadas, que contiene sílicagel sin activar de mallas entre 50-70, para la absorción del éter. (Ver la ilustración N<sup>o</sup> 5). Para el caso de derivados que por descomposición dan hidrocarburos líquidos o sólidos, se ha diseñado y construido una cámara de descomposición de las muestras inyectadas (ilustración N<sup>o</sup> 6), cuyo relleno está formado por ácido fosfórico concentrado al 26 % en peso adsorbido en "Chromosorb P", desactivado previamente por tratamiento con solución acuosa de ácido clorhídrico al 5 %, en caliente, durante 1 hora. Este relleno, de 7,5 cm. de longitud, evidenció efectos de adsorción, que se manifestó porque los picos cromatográficos correspondientes a diversas sustancias volátiles, tales como éter, benceno, etc, mostraban "colas" indeseables para la correcta separación y evaluación de la sustancia correspondiente.

La primera corrección que se efectuó para procurar mejorar esta situación consistió en acortar a 2 cm. la longitud de relleno a ser recorrida por los productos inyectados y el gas transportador. Se logró una apreciable mejora, resultando los picos cromatográficos bien definidos y separados,



ILUSTRACION Nº 5 : ESQUEMA DEL MICRO REACTOR a





ILUSTRACION N° 6: MICROREACTOR b, JUSTAS Y UNIONES

y su forma más simétrica. Quedó no obstante un pequeñísimo resto de adsorción, y no se creyó conveniente proceder a una ulterior reducción del relleno, para evitar que pudiesen quedar restos de adsorción, y no se creyó conveniente proceder a una ulterior reducción de relleno, para evitar que pudiesen quedar restos de organometales sin descomponer.

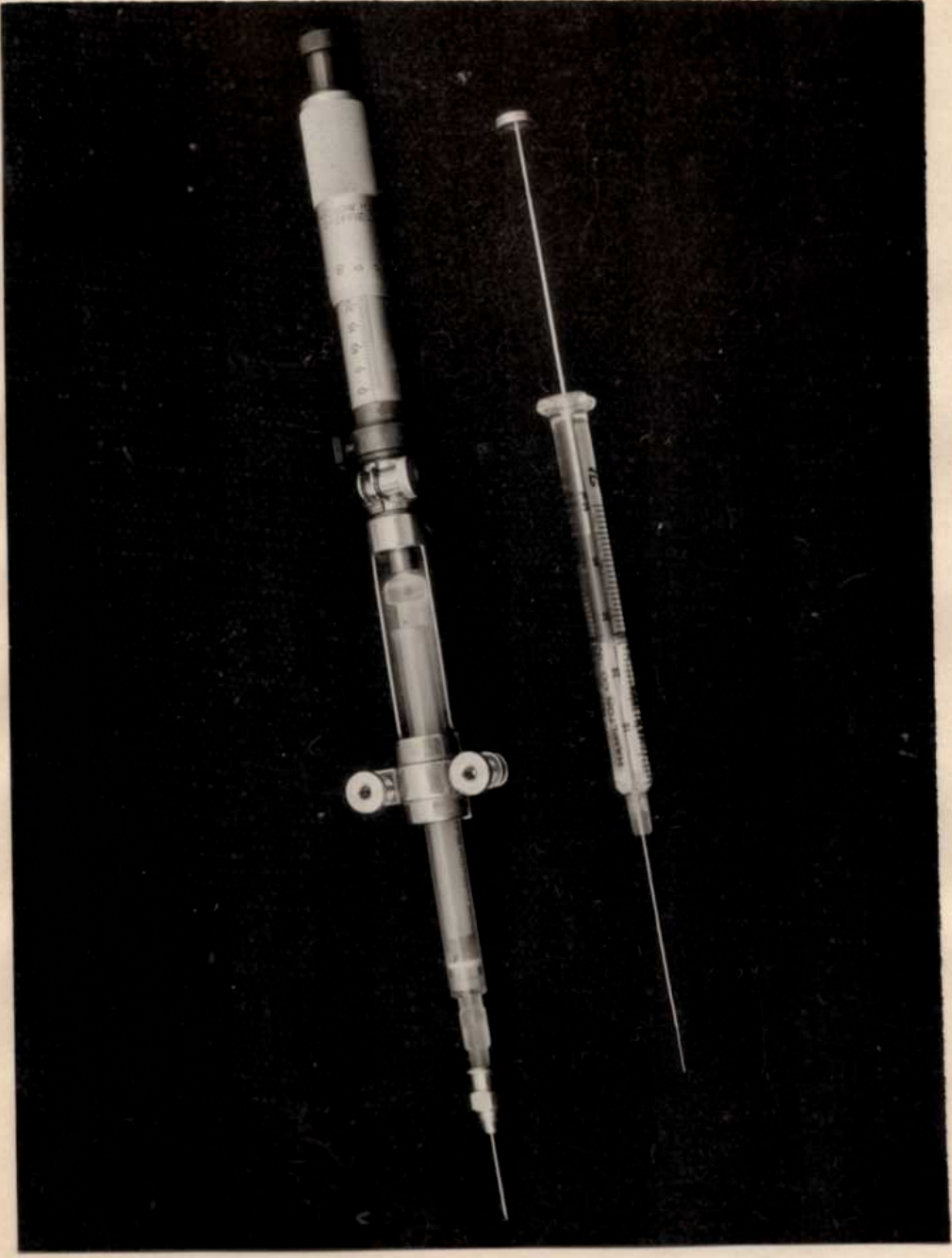
Otra solución encontrada consistió en reemplazar el soporte Chromosorb por lana de vidrio impregnada con ácido fosfórico al 5% en peso, resultante perfectamente satisfactoria la forma de los picos obtenidos con tal relleno de la cámara de inyección.

#### e) Toma e inyección de muestras.

Las muestras se inyectaron a través de un cierre con membrana de elastómero de silicona, mediante una microjeringa provista de aguja hipodérmica. Se han empleado la microjeringa Hamilton de 50 microlitros, la microjeringa Agla provista de tornillo micrométrico. (ilustración N<sup>o</sup> 7), y la microjeringa Beckman (7). El pistón de la microjeringa Agla se lubricó con una pequeñísima cantidad de Grasa de Silicona, para evitar posibles pérdidas de muestras.

Las muestras se tomaron a través del dispositivo mostrado en la ilustración N<sup>o</sup> 11, provisto de un cierre con elastómero de silicona.

Un detalle de importancia para evitar la obstrucción de la aguja durante la inyección, por evaporación del solvente, consiste, una vez tomada la muestra, en vaciar el conducto ca-



ILUSTRACION N<sup>o</sup> 7: MICROJERINGAS AGLA Y HAMILTON

pilar de la aguja de inyección haciendo retroceder el émbolo unos milímetros, siempre manteniendo la aguja dentro del balón reactor, de tal manera que se introduzca un pequeño volumen de la atmósfera inerte dentro de la jeringa.

f) Gas portador.

Con las columnas de adsorción se utilizó hidrógeno como gas portador a temperatura ambiente.

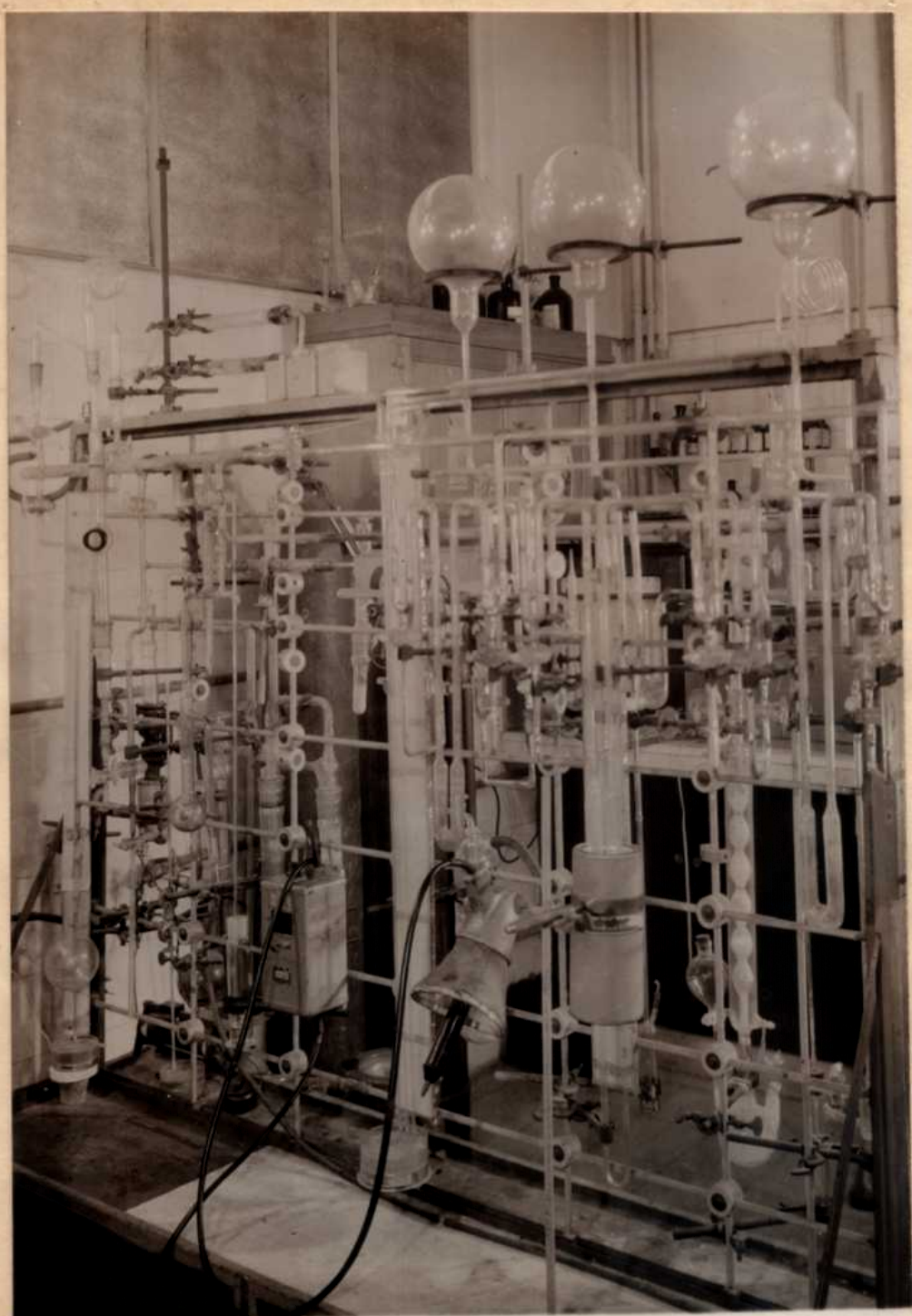
Con las columnas de partición, y a temperaturas superiores a la ambiente, en lugar de utilizar hidrógeno, por razones de seguridad, o helio, por razones de economía, se usó nitrógeno y se hizo necesario una calibración previa de la relación área/concentración de cada especie química considerada.

Se efectuaron en todos los casos, calibraciones para determinar el factor área/concentración para ser representados gráficamente en función de la molaridad de las soluciones de muestras. Esta calibración se efectuó inyectando volúmenes conocidos de muestra y midiendo las áreas de los picos obtenidos.

2B) SUSTANCIAS, PREPARACIONES Y PUREZA.

HIDROCARBUROS PATRONES UTILIZADOS

- a) etano, propano, n-butano, isobutano, propileno, buteno-1 y buteno-2: marca Phillips 66, de grado puro, lo cual significa una pureza de 99 moles % como mínimo ( 30 )
- b) etano: se preparó por descomposición de bromuro de etil-magnesio con ácido fosfórico concentrado, en línea de vacío, y se purificó por condensaciones fraccionadas en un tren de trampas refrigeradas ( ilustración n° 8 ).



ILUSTRACION Nº 8 : LINEA DE VACIO  
UTILIZADA PARA LA PURIFICACION DEL ETILENO

- c) benceno: benceno comercial se extrajo varias veces con ácido sulfúrico concentrado para eliminar tiofeno. Se comprobó su completa eliminación por reacción negativa de formación de indofenina con isatina y ácido sulfúrico; se destiló en columna rectificadora con alta relación de reflujo a destilado, se recogió la fracción de P.E. 79,8 a 80,3 °C ( a presión atmosférica normal) y se guardó en contacto con alambre de sodio metálico.
- d) tolueno: después de varias extracciones con ácido sulfúrico , el tolueno comercial se rectificó y se recogió la fracción de P.E. 110 a 111 °C a p.at. normal, y se guardó en contacto con alambre de sodio metálico.
- e) difenilo: es marca B.D.H., de P.F. 69-70,5 °C
- f) trans-estilbeno: se preparó en el Laboratorio de Luminiscencia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, a partir del magnesiano de bromuro de benoile copulado con benzaldehido ( 31 ). Se purificó por recristalización de benceno( dos veces), cromatografía por alúmina activada, y recristalización de éter de petróleo de P.E. 60-80 °C ( dos veces). Se controló por espectrofotometría infraroja contra un patrón B.D.H.

#### ETER DIETILICO

Se partió de éter sulfúrico técnico, se puso en

contacto varios días con hidróxido de potasio y luego con sodio metálico, se destiló y se recogió la fracción de punto de ebullición comprendida entre 34,2 y 35,0 °C, y se guardó en contacto con trozos de sodio metálico.

#### DERIVADOS HALOGENADOS

De todos los derivados halogenados ensayados, se eligió uno de ellos, el bromobenceno, para ser preparado en el Laboratorio de Cromatografía Gaseosa de la C.N.E.A., con el objeto de tener por lo menos una marcha completa de preparación y control. Los demás derivados halogenados fueron preparados en el Laboratorio de Luminiscencia de la C.N.E.A., el cual los utiliza corrientemente en su programa de trabajo.

Entre estos últimos figuran el bromoetano, bromo 1-propano, bromuro de bencilo, bromo 4-difenilo, y bromo-trans-estilbeno, cuya pureza fué controlada por nosotros mediante cromatografía gaseosa.

Para la preparación del bromobenceno se siguió la técnica de Vogel (32), que en resumen consiste en halogenar el benceno con bromo en presencia de piridina, y purificarlo lavándole con agua, solución de hidróxido de sodio y nuevamente agua, secarlo con sulfato de magnesio anhidro, filtrarlo, destilarlo y redestilarlo recolectando la fracción de punto de ebullición comprendida entre 154 y 157 °C. Se hizo un control cromatográfico gaseoso del producto purificado.

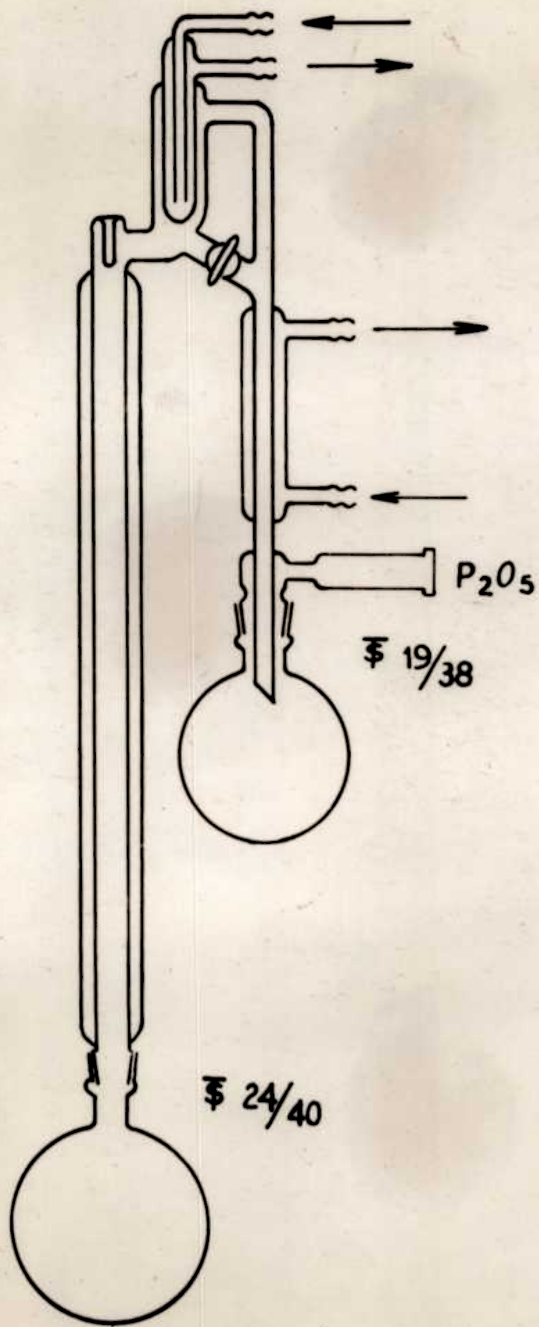
Para rectificar se utilizó un equipo de destilación provisto de una columna de 60 cm de altura y 16 mm de diámetro.

interno, rellena con anillitos de vidrio "Pyrex". Está provista de una cabeza con regulador de reflujo a divisor de condensación, y dispositivo para introducción del termómetro, con contacto térmico de mercurio, y trampa con pentóxido de fósforo para impedir la entrada de humedad (ilustración n° 9).

#### OTROS REACTIVOS

Teniendo en cuenta la posibilidad de aparición de otros productos comunes en reacciones secundarias de descomposición de organometales, se prepararon algunas soluciones de reactivos correspondientes a aquellos probables productos, con el objeto de verificar su comportamiento cromatográfico. Si bien se ensayaron varias sustancias correspondientes a los organometales ensayados, se prestó particular atención a los correspondientes al benceno, con el objeto de dar un ejemplo típico completo. En la mayoría de las reacciones estudiadas no encontramos evidencia de la formación de tales productos, pero como ello puede deberse a la falta de sensibilidad del cromatógrafo empleado, no debe descartarse la posibilidad de su identificación y valoración con equipos más sensibles. Aun así, como los límites de sensibilidad disponibles están muy por encima de las exigencias prácticas del control industrial, esto no le resta validez al método, y la aparición de productos espurios por desnaturalización del curso normal de las reacciones, hubiera sido puesta en evidencia.





ILUSTRACION Nº 9 : ESQUEMA DE  
LA COLUMNA RECTIFICADORA

En el caso del benceno, las sustancias ensayadas fueron difenilo (resultante de una posible formación E-R) : se preparó una solución de difenilo B.D.H. al 5% en éter anhidro, y fenol ( como probable producto de una hidrólisis con oxidación) : se preparó una solución de fenol marca Merck, de punto de fusión 41 °C (fenol cristalizado), al 10 % en éter anhidro.

#### COMPUESTOS ORGANOMETALICOS

Las soluciones de derivados organometálicos ensayadas fueron las siguientes (el solvente es siempre éter dietílico) :

bromuro de etil-magnesio, bromuro de propil-magnesio, litio-difenilo, litio-trans-estilbena, bromuro de fenil-magnesio, y bromuro de bencil-magnesio.

Excepto el bromuro de fenil-magnesio, todos los otros organometales fueron provistos por el Laboratorio de Luminiscencia de la C.N.E.A.

Elegimos la preparación del bromuro de fenil-magnesio como típica para estudiar la marcha del proceso de metalación y el control de posibles reacciones anormales, debido a la posición de equidistancia del hidrocarburo producido normalmente por protólisis ( benceno) entre los otros hidrocarburos livianos y pesados.

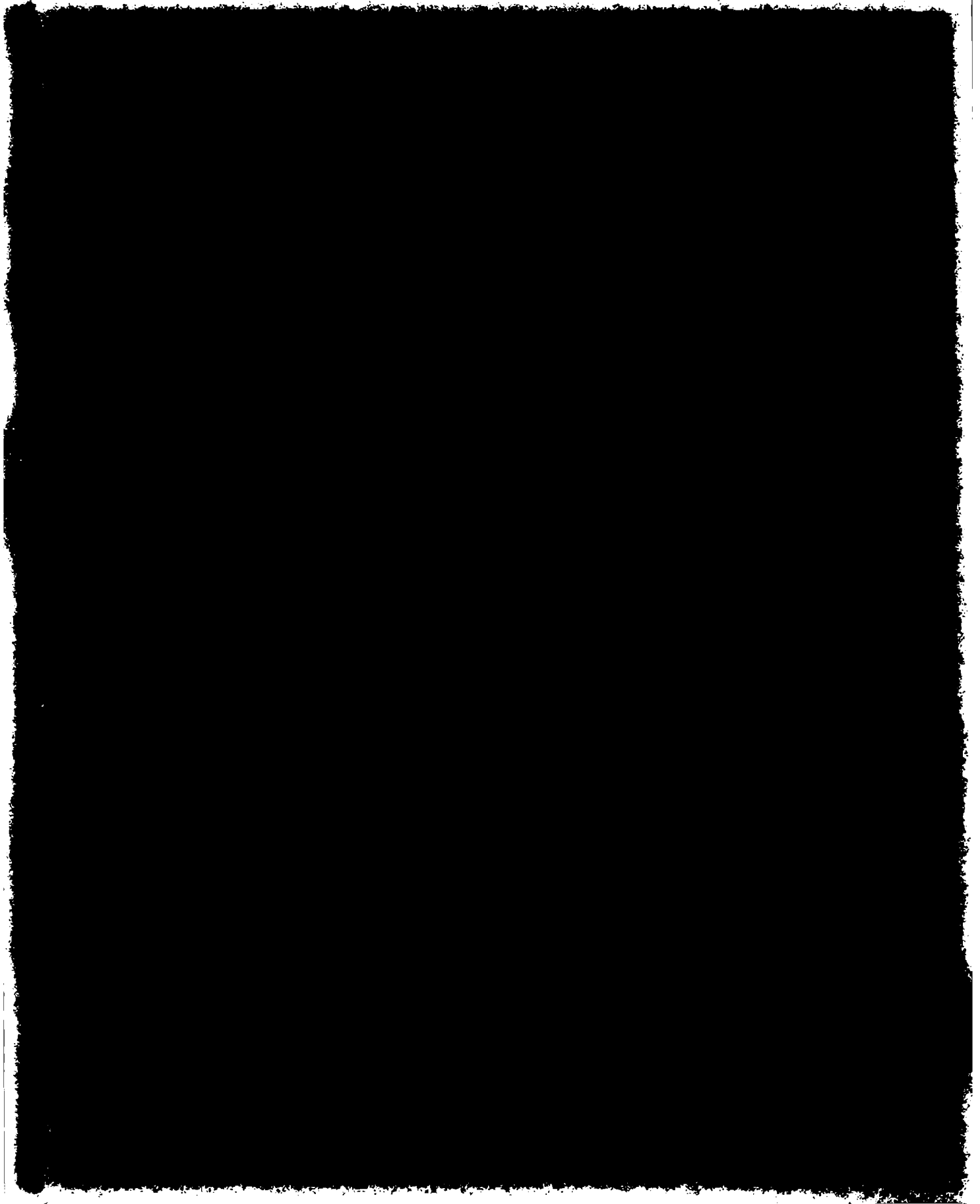
Preparación del bromuro de fenil-magnesio (33) :

Se mezclaron 20 g. de virutas de magnesio Merck para

Grignard, con 4 gramos de bromobenceno disueltos en 150 ml de éter etílico anhidro, y se añadió un cristalito de iodo para iniciar la reacción, colocándose todos los reactivos antes mencionados en un balón de tres bocas esmeriladas (ilustración n° 10), con una cuarta boca adicional, también esmerilada, para toma de muestras, provista del dispositivo de la ilustración n° 11, para la introducción de la aguja de la jeringa de inyección, a través de una membrana de elastómero de Silicona de cierre hermético. En una boca se introdujo un agitador con eslabones de vidrio y cierre de mercurio (ilustración n° 11), en otra un refrigerante a reflujo con salida a través de pentóxido de fósforo y en la tercera una ampolla de decantación con entrada anexa para pasar nitrógeno seco previo pasaje a través de pentóxido de fósforo. La ampolla de decantación contenía 74,5 gramos de bromobenceno disueltos en 200 ml de éter dietílico seco, los que se fueron agregando al balón, con agitación continua, una vez comenzada la reacción, en el transcurso de media hora; se prosiguió agitando hasta que por enfriamiento de la solución se dió por terminada la reacción.

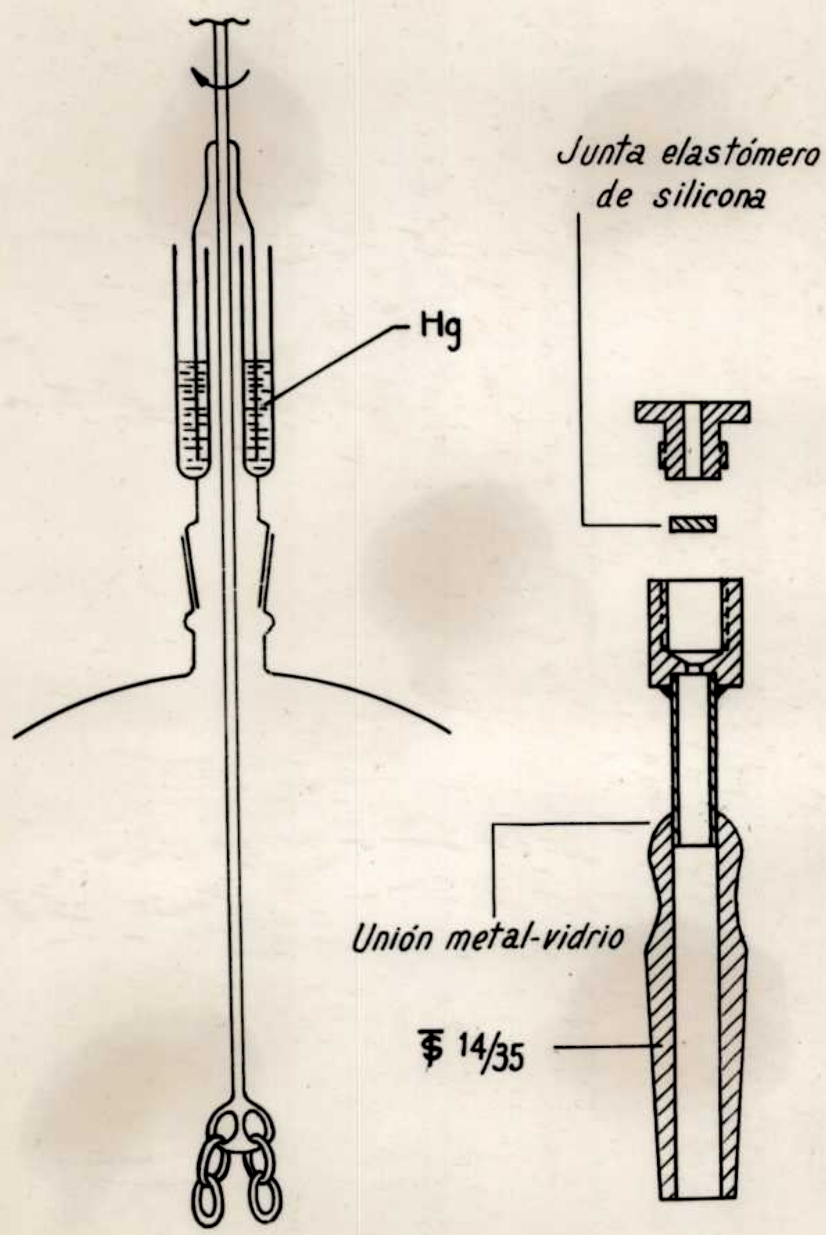
#### 2C) IDENTIFICACION DE COMPONENTES ELUIDOS.

Los componentes eluidos pueden ser caracterizados mediante el procedimiento de recolectarlos a la salida del cromatógrafo en trampas refrigeradas, y luego efectuarles las operaciones corrientes del análisis cualitativo químico, o bien someterlos al análisis por las técnicas instrumentales físicas e físicoquímicas tales como la espectrofotometría infraroja e ultravioleta, la espectrometría de masa, la resonancia paramagnética o la resonancia nuclear





ILUSTRACION Nº 10 : REACTOR PARA LA PREPARACION  
DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS

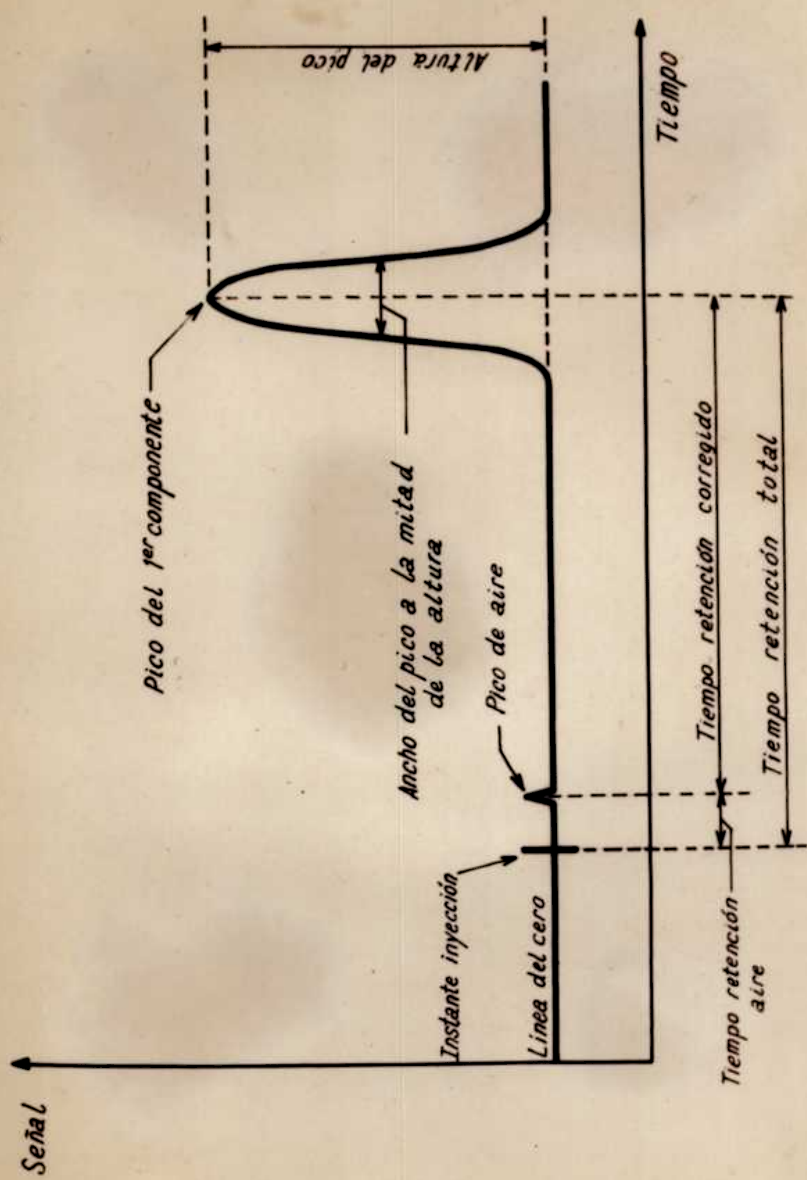


**ILUSTRACION Nº 11 : DETALLE DEL AGITADOR Y DEL TOMADOR DE MUESTRAS DEL REACTOR**

magnética, etc, procedimientos éstos de frecuente uso en laboratorios modernos para la identificación de sustancias.

Al margen de estas técnicas, es posible caracterizar en muchos casos las sustancias eluidas, mediante recursos exclusivamente cromatográficos. Así hemos procedido en este trabajo. Para ello, hemos medido los tiempos de retención de diversos hidrocarburos, los hemos corregido por el volumen muerto de la columna restándoles el tiempo de retención del aire ( ver la ilustración n° 12), los hemos multiplicado por el caudal  $\beta$  para hallar el volumen de retención de cada uno, hemos corregido dichos volúmenes de retención por la compresibilidad del gas, que ocasiona caída de presión a lo largo de la columna cromatográfica y los hemos reducido a condiciones normales de presión y temperatura, y finalmente, dividiéndolos por la masa de fase líquida de la columna, hemos hallado los volúmenes de retención específicos. Como los logaritmos de éstos son funciones lineales de la recíproca de la temperatura absoluta a la cual ha sido efectuada la determinación, es fácil trazar un gráfico, y luego interpolar para otras condiciones térmicas de trabajo. Las rectas así obtenidas sólo dependen de la naturaleza química y física de cada sustancia y de la fase líquida de partición. Al fijar ésta, se puede identificar aquella.

También es posible representar los logaritmos de los volúmenes de retención específicos en función de los puntos



ILUSTRACION Nº 12 : PARAMETROS CROMATOGRÁFICOS



de ebullición de las sustancias eluidas, y así, mediante interpolación gráfica poder identificar alguna otra correspondiente a una serie homóloga de punto de ebullición intermedio, aunque no haya sido cromatografiada con anterioridad.

Para aclarar el procedimiento, se adjuntan como ejemplo ilustrativo, cuatro tablas de valores experimentales obtenidos y la disposición de los cálculos efectuados para identificar hidrocarburos livianos saturados y no saturados, y a continuación cuatro gráficos correspondientes a las representaciones mencionadas anteriormente ( ilustraciones 13 a 16).

La fórmula empleada para llevar tiempos de retención corregidos a volúmenes específicos es la siguiente:

$$V_g = \frac{\phi \times t_{ra}}{w} \cdot \frac{273}{T_0} \cdot \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \cdot \frac{p_0 - c p_g}{p_0} \quad (34)$$

donde el significado de los símbolos es el siguiente:

$V_g$  es el volumen de retención específico, o sea el volumen de gas portador corregido a presión y temperatura normales, que pasa por una columna ideal que contiene 1 gramo de fase líquida, entre los instantes de inyección y elución del máximo de concentración, a una determinada temperatura. Esta columna ideal no posee espacio muerto entre el inyector y el detector, ni caída de presión a lo largo de ella. ( 34, 35) El valor de  $V_g$  para una determinada fase fija y una determinada temperatura es una constante para cada sustancia, y así sirve para

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 35

Ancho: 45

Descripción: Columna 3 - Aceite de halocarbón 39,9%

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 35

Ancho: 45

Descripción: Columna N° 3 - Aceite de halocarbón 39,9%

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 34

Ancho: 45

Descripción: Columna 2 - Silicona 21,1%

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 34

Ancho: 45

Descripción: Columna 2 - Silicona 21,1%

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

**EXACTAS** UBA

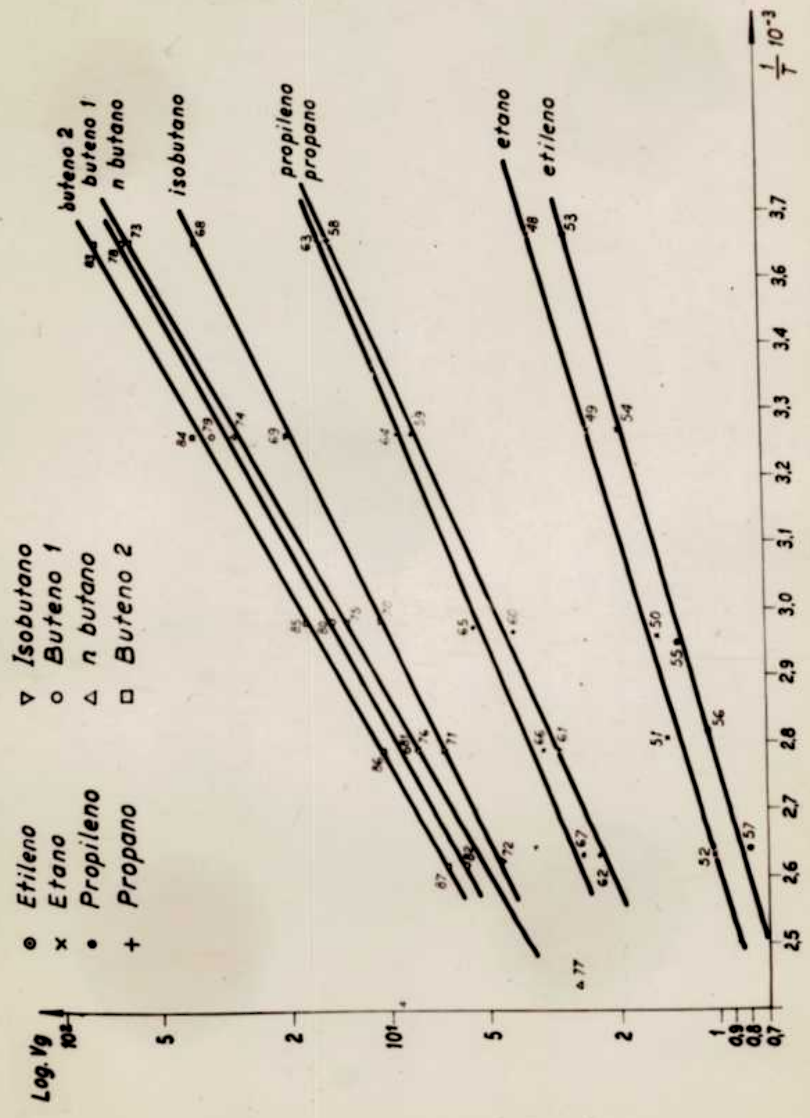
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

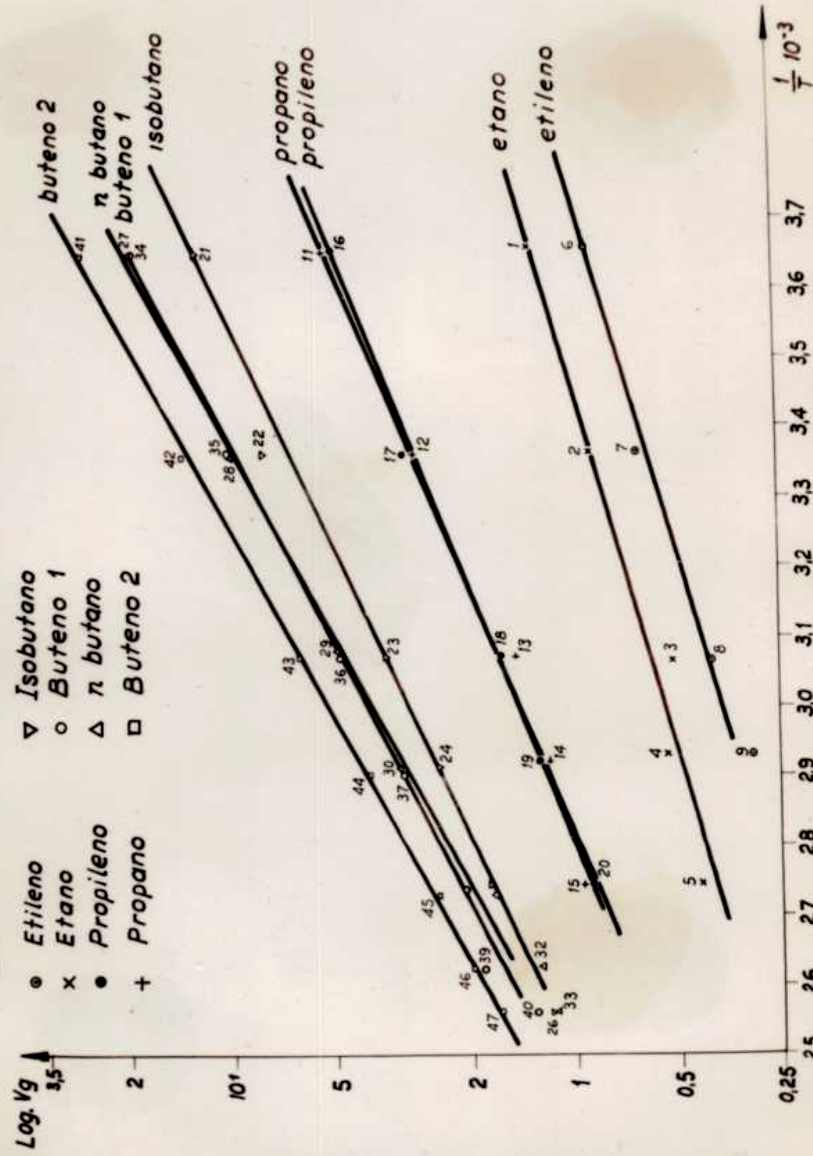
Universidad de Buenos Aires

**COLUMNA Nº2 : ACEITE DE SILICONA 702 DOW CORNING**



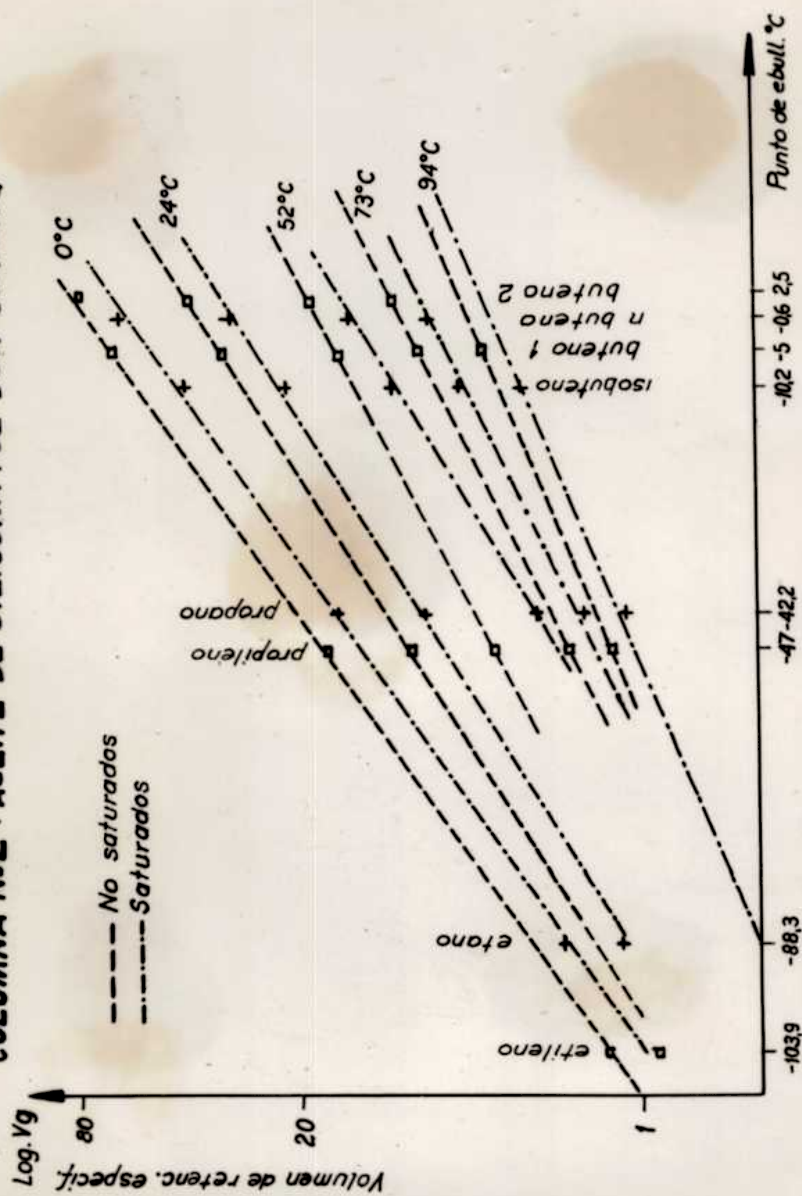
**ILUSTRACION Nº 13 : GRAFICO Nº 1**

**COLUMNA N°3 : ACEITE DE HALOCARBON SERIES 11-21**



**ILUSTRACION N° 14 : GRAFICO N° 2**

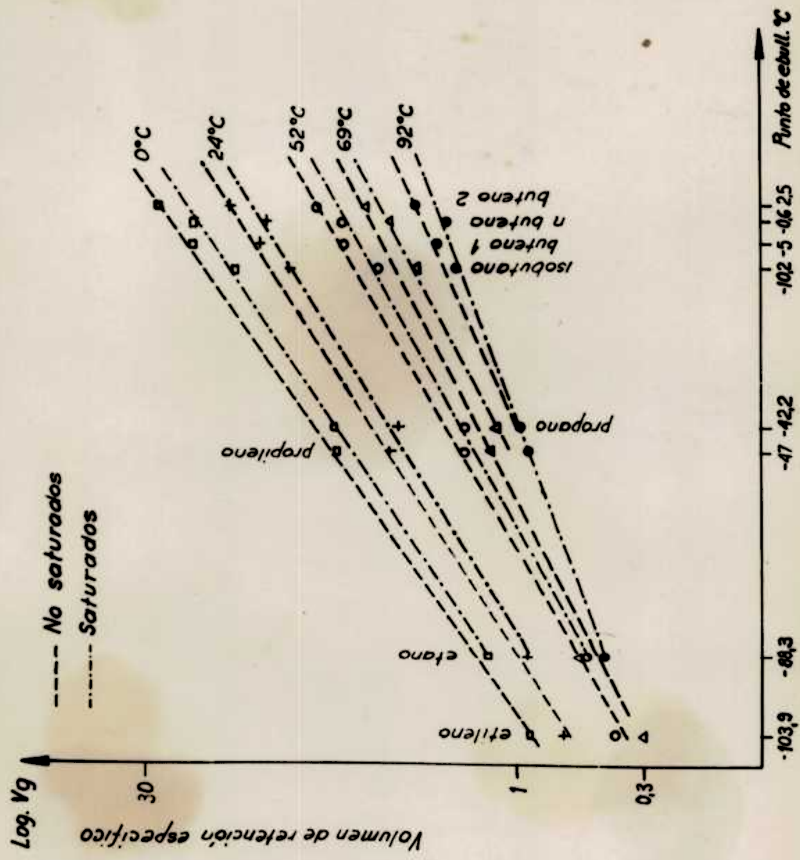
**COLUMNA Nº2 : ACEITE DE SILICONA 702 DOW CORNING**



**ILUSTRACION Nº 15 : GRAFICO Nº 3**



**COLUMNA Nº 3: ACEITE DE HALOCARBON SERIES 11-21**



**ILUSTRACION Nº 16 : GRAFICO Nº 4**

identificarla.

$\dot{V}$  es el caudal gaseoso del gas portador medido a la salida de la columna. Se mide en ml/min.

$t_{rc}$  es el tiempo de retención corregido, que se obtiene restando el tiempo de retención del gas portador, o del aire, del tiempo de retención total. La ilustración n°12 aclara el concepto. Se mide en min.

$w$  es la masa total en gramos de la fase fija de la columna empleada.

$T_0$  es la temperatura absoluta ( $^{\circ}K$ ) de trabajo de la columna cromatográfica.

$P_1$  es la presión del gas portador a la entrada de la columna. Se mide en mm.Hg.

$P_2$  es la presión a la salida de la columna, que coincide con la atmosférica, y también se mide en mmHg.

$P_w$  es la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente, en mmHg.

$\phi$  es la fracción de saturación del gas al pasar por el medidor del caudal a burbuja.

La corrección representada por el último factor de la fórmula empleada para el cálculo de  $V_g$ , se efectúa por el sistema empleado para la medición del caudal, ya que incorpora vapor de agua al gas, y se debe omitir si se emplea rotámetro.

## 2D) Cálculos analíticos cuantitativos

Cuando los componentes de una mezcla deben ser valorados, se miden las áreas comprendidas entre la línea del

cromatograma de los picos respectivos y la prolongación de la línea de base. Estas áreas son funciones de las cantidades de los componentes respectivos, y son independientes de las condiciones de operación de la columna, supuesto el mismo gas portador y el mismo sistema y condiciones de detección.

La altura del pico, en cambio, es función de la concentración máxima del componente en cuestión en el gas portador durante la elución, y varía con los cambios de caudal y temperatura de la columna, que afectan la duración de la elución y el ancho del pico.

El área por unidad de masa de componente se llama área específica, y su inversa es el factor para convertir área del pico en masa de componente eluido; el área específica y el factor de conversión son funciones de la propiedad del vapor utilizada para la detección, y puede ser diferente para vapores diferentes. En la práctica, la diferencia suele ser pequeña para sustancias similares. Por ejemplo, hidrocarburos vecinos de una misma serie homóloga.

Para calibrar áreas directamente, esto es, midiendo las áreas que corresponden a cantidades conocidas de sustancias, es necesario utilizar dispositivos para introducir muestras, que sean suficientemente exactos y precisos, para asegurar una conveniente reproducibilidad y exactitud de las determinaciones. Tales dispositivos pueden ser microjeringas en el caso de muestras líquidas, e jeringas

gas e dispositivos especiales para el caso de gases, por ejemplo, derivaciones de volumen fijo y conocida que pueden, una vez llenadas a presión y temperatura conocidas, ser conectadas en serie al sistema gaseoso del cromatógrafo, de modo de introducirle la muestra sin pérdidas.

Nosotros hemos usado microjeringas y jeringas calibradas.

Cuando no se dispone de tales medios e no se desea recurrir a ellos, se pueden usar los métodos denominados de normalización interna y de patrón interno.

a) método de normalización interna.

Si los factores de conversión pueden ser considerados iguales para todos los vapores del cromatograma, el procedimiento es simple. Este sucede en forma bastante aproximada cuando se usa helio o hidrógeno como gas portador, y catármetros como detectores (36). En este caso, se mide el área de cada uno de los picos, se suman todas y el área total es normalizada a 100%; cada área es calculada como un porcentaje del total.

Si la respuesta del detector es marcadamente diferente para cada vapor, el área de cada pico debe ser corregida de acuerdo a la propiedad del vapor medida por el detector, y las áreas así corregidas se usan como en el caso anterior.

Así, por ejemplo, usando catármetros como detectores, algunos autores (37) encontraron que las áreas de los picos corregidas por la conductividad térmica de los vapores respectivos, eran aproximadamente proporcionales a los percien-

tos en peso de cada componente de cada componente en la muestra analizada. Para más seguridad, ellos recomiendan calibrar con mezclas de composición cuantitativa conocida, cosa corroborada por otros trabajos (38).

Morrow y Buckley (39) determinan un factor empírico para cada vapor, de modo que el área corregida sea proporcional a la fracción molar del componente correspondiente.

Este método no se puede usar si alguno de los componentes de la muestra es fijo, y por lo tanto no es eluido a la temperatura de columna usada. Entonces se puede recurrir al siguiente método, de patrón interno.

b) método de patrón interno.

Después de la obtención de un cromatograma de la muestra, se añade a la misma un patrón líquido volátil de referencia, en concentración conocida, y la nueva solución se cromatografía en las mismas condiciones que la muestra original. La sustancia patrón adicionada no debe ser un componente de la muestra principal, y su pico cromatográfico no debe superponerse total o parcialmente con ningún otro pico existente de la muestra. Se miden las áreas de los picos, si es necesario se las corrige por características de detección, y se procede al siguiente cálculo:

componente A % =  $\frac{\text{área corregida del pico de A} \times \text{patrón}}{\text{área corregida del pico patrón}}$

## 2E) MEDICION DE AREAS

Si no se dispone de un integrador automático, que es el método más seguro, rápido, cómodo y también el más caro, se puede recurrir a la triangulación de cada pico, por ejemplo, multiplicando la altura del pico por su ancho a la mitad de la altura (ver la ilustración n° 12). En esta forma hemos procedido nosotros. Es recomendable usar una lupa cuentahiles como la que se usa en la industria textil.

También se puede usar un planímetro, o recortar el pico, pesar el papel y comparar su peso con el peso de un área conocida del mismo papel, etc.

Todo lo que antes se ha expuesto es válido si no hay superposición de picos, (o sea cuando los componentes están completamente separados), lo que se conoce porque la línea cromatográfica retorna a la base entre picos vecinos.

Si tal no es el caso, sino que hay superposición parcial, y esa situación no es remediable con otras condiciones de operación, o cambio de columnas por otras disponibles de fases diferentes, se puede proceder satisfactoriamente, siempre que los picos sean simétricos, trazando una vertical desde la parte más baja de la línea, para delimitar las áreas correspondientes. Tal procedimiento ha sido empíricamente establecido por Frederiks y Brocks (40), quienes hallaron resultados concordantes con la composición porcentual en peso de la muestra.

Finalmente, si hay superposición parcial, y los picos son asimétricos, los cálculos cuantitativos deben ser efectuados con la relación de alturas de los picos, con calibración cuidadosa contra mezclas de composición conocida.

Nosotros hemos procurado siempre trabajar con picos simétricos perfectamente separados entre sí, comparando las áreas con cromatogramas obtenidos con mezclas de composición conocida, cercana a la de las muestras. Para lograr los cromatogramas óptimos se ha recurrido a pruebas con las diversas columnas preparadas, en diferentes condiciones de operación, y en las tablas respectivas se hacen constar tales circunstancias. En toda experiencia programada de este tipo las condiciones cromatográficas deben ser siempre elegidas para lograr la máxima resolución posible, de tal manera que aparezcan perfectamente resueltos los picos cromatográficos: del hidrocarburo que cabe esperar en condiciones normales de protólisis, (sobre todo separado del solvente), del derivado halogenado del cual se partió, (para los casos de metalaciones incompletas), del probable E-R derivado, y de algún otro posible producto de descomposición.

## 2F) DETERMINACION DE FACTORES DE CONVERSION

La determinación se realizó para todos los reactivos volátiles utilizados en la preparación de los derivados organometálicos ensayados, así como para sus productos de protólisis. En la ilustración n° 17 puede ver-

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Diagrama

Alto: 33

Ancho: 45

Descripción: Gráfico de calibración del etano y prueba de reproducibilidad con la solución de bromuro de etil-magnesio

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.



se, como ejemplo, un gráfico de calibración de áreas de picos en función de la cantidad de sustancia: es el que corresponde al etano. Gráficos de este tipo han sido hechos para todas las sustancias de la tabla n° 7, y sirven para construir los datos de la columna correspondiente a los factores de conversión.

En dicha tabla, los valores correspondientes al etano, bromo-etano, propano y bromo-propano han sido obtenidos con hidrógeno como gas portador. Todos los demás, con nitrógeno, a saber: benceno, bromobenceno, fenol, difenilo, 4-bromodifenilo, trans-estilbenceno, bromo-trans-estilbenceno, tolueno y bromuro de bencilo, y éter di-etílico. Todos los datos anteriores provienen de determinaciones con el cromatógrafo CG-1, salvo cuando en la última columna de la tabla n° 7 figura la columna 17449, que corresponde a cromatografía efectuada con el aparato Beckman GC-2, registrador Bristol, jeringa Beckman 22400. ( 27 ). En estos casos ha sido necesario adaptar especialmente las conexiones del microreactor b para las posteriores determinaciones de los litioderivados. En la misma tabla figuran las condiciones de trabajo.

La determinación de la forma hidroxílica fenol, se ha hecho solamente a título ilustrativo, para el caso correspondiente al derivado organometálico del sistema benceno-bromobenceno. Se eligió por el gran n° de determinaciones efectuadas en este caso, no encontrándose evidencia de la formación de fenol, dentro de las condiciones de trabajo adoptadas.

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 33

Ancho: 45

Descripción: Tabla n° 7

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

**26) VALORACION DE LOS ORGANOMETALES- RESULTADOS**

La valoración cromatográfica de los derivados organometálicos, los cuales se utilizan generalmente en solución, plantea las siguientes consideraciones:

- 1) Si se cumplen las condiciones ideales en la producción y manejo del correspondiente compuesto organometálico, una valoración cromatográfica indicaría su contenido real. Nos referimos a una valoración directa.
- 2) La existencia de alguna reacción espuria durante o después de la formación del organometal, tal como una hidrólisis parcial, exige tratamiento especial.

Las condiciones comunes de preparación de estos compuestos, previenen en general la existencia de tales reacciones, pero las mismas no deben ser totalmente descartadas. La valoración cromatográfica no debe excluir la existencia de tales reacciones en cualquier caso o cualesquiera fueran las condiciones. Por consiguiente, la valoración del producto de una determinada reacción exige el cumplimiento de dos etapas:

- a) Determinación directa, sin hidrólisis previa, de la solución en que se halla el organometal. La presencia del hidrocarburo correspondiente dará la pauta del grado de hidrólisis sufrido por el compuesto hasta el instante de la inyección. (Columna D de la tabla n° 8).
- b) Determinación del hidrocarburo previa hidrólisis del organometal (Columna E de la misma tabla). La cantidad total de organometal formado, supuesta la ausencia de e-

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 32

Ancho: 44

Descripción: Tabla n° 8

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

tres productos de hidrólisis.

La diferencia entre los valores hallados para el hidrocarburo en ambos procedimientos, dará la cantidad de organometal activo al momento de la determinación (Columna F de la tabla n° 8). Dejamos en consecuencia expresamente establecida la necesidad de efectuar las dos determinaciones en la valoración de preparados.

El objeto fundamental del trabajo consiste en la determinación de los principios y alcances de un determinado método, por lo cual su adaptación y modificación para adecuarlo a las contingencias propias de un dado proceso químico, queda libremente librada al operador. Nosotros hemos trabajado en condiciones normales, con preparaciones cuidadosamente realizadas. De todos modos, las probables desviaciones debidas a variaciones en las proporciones de materiales reaccionantes, o debidas a reacciones laterales, serán visibles en los cromatogramas obtenidos.

Con reacciones de transcurso normal, se ha procedido a una valoración del organometal, comparando los resultados obtenidos con uno de los métodos usualmente empleados el acidimétrico, de Gilman (41), que se basa en la reacción

$$R-Mg-X + HOH \rightarrow R-H + HO-Mg-X$$

Este procedimiento no distingue entre el reactivo activo de Grignard presente al tiempo del análisis y el que ha hidrolizado antes. Una vez producida la hidrólisis (se emplean unos 40-60 ml. de agua para 10 ml. de solución del organometal), se agrega un exceso medido de ácido sul-

fúrico ( 20 ml) valorado (aprox. 1N). Luego de agitar bien y calentar, se titula por retorno con solución 1N de hidróxido de sodio, usando rojo de metilo como indicador( 2-3 gotas de solución de concentración 0,2g/l ). Se expresan los resultados como moles de R-Mg-X por litro de solución.

Los resultados se consignaron en la columna G de la tabla n° 8, y corresponde compararlos con los de la columna E.

Para la valoración cuantitativa de cada pico cromatográfico, se aplicaron los valores de los factores obtenidos que figuran en la columna moles/mm<sup>2</sup> de la tabla n° 7, que da el factor de conversión de áreas a moles de sustancia.

En la ilustración n° 17 se muestra un ejemplo de reproducibilidad , que permite calcular el error del método y que corresponde al bromuro de etil-magnesio (solución n° 1 de la tabla n° 8).

En la ilustración n° 18 se muestra un cromatograma obtenido con exceso de halogenuro con respecto al magnesio : la solución resultó tener una concentración remanente de 0,164 M de monobromobenceno ( sol. n° 10 de la tabla n° 8).

Entre las valoraciones efectuadas que se tabularon en la tabla n° 8 figuran los siguientes organometales: bromuro de etil-magnesio, bromuro de propil-magnesio, bromuro de bencil-magnesio, litio-difenilo, litio-trans-estilbene y bromuro de fenil-magnesio.

Las condiciones de temperatura, columna cromatográ-

Muestra : 25 µl solución Grignard N° 10

Instrumento : CG.1

Microreactor b

Columna : N° 17 - Apiezon L en Chromosorb P

Temp. columna : 153°C

Corriente filamentos : 248 mA.

Gas portador : Nitrogeno seco.

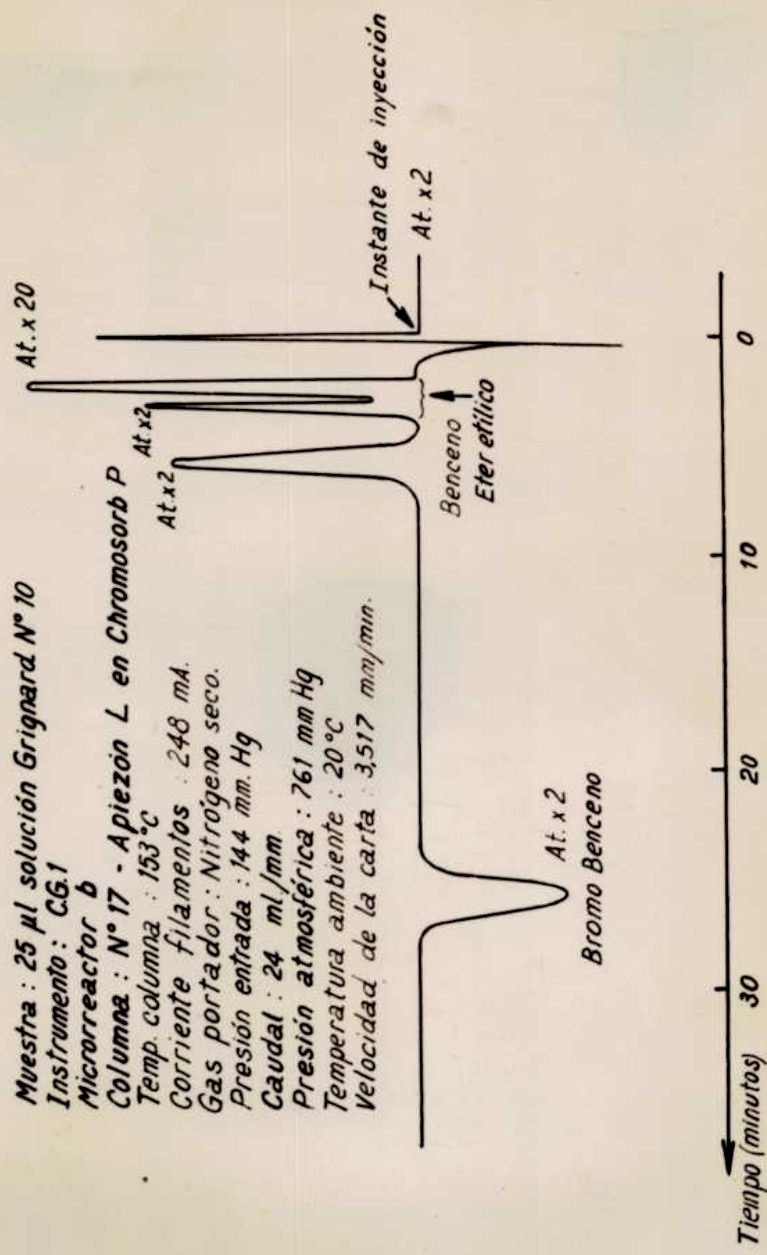
Presión entrada : 144 mm. Hg

Caudal : 24 ml./mm.

Presión atmosférica : 761 mm Hg

Temperatura ambiente : 20°C

Velocidad de la carta : 3,517 mm./min.



ILUSTRACION N° 18 : REPRESENTACION GRAFICA DEL CROMATOGRAMA DE LA SOLUCION N° 10 DE ORGANOMETAL

fica usada y número de determinaciones efectuadas con cada solución, así como los resultados obtenidos, están tabulados en la tabla n° 8, y son suficientemente explícitos, por lo que no nos extenderemos más en su consideración.

Antes de finalizar con la parte experimental, deseamos aclarar algunos detalles en forma explícita con respecto a los microreactores:

En los casos de determinación de hidrocarburos livianos, de hasta tres átomos de carbono, como el solvente éter etílico puede interferir en la determinación, se le retiene con sílica-gel sin activar, de donde, a temperatura ambiente no es eluido. Periódicamente se renueva la carga del tubo en U del microreactor a (fig. n° 3). Cuando los tiempos de retención de los hidrocarburos son grandes con respecto al del solvente, entonces no interesa eliminar éste.

En los casos de inyección de los organometales a través del microreactor a, también se ha efectuado la inyección directa, para comprobar la posible presencia de organo-halógeno sin reaccionar.

La inyección directa para comprobar hidrólisis previa ha sido efectuada a través del microreactor b con el cartache cargado con Chromosorb P sin ácido fosfórico, y un poco de sílica-gel sin activar si se requería eliminar el éter. Posteriormente se descompuso el organometal con una inyección de agua y metanol.



### 3) DISCUSION Y CONCLUSIONES

Como se deduce de los resultados anteriormente reseñados, el método propuesto resulta eficaz para la valoración de compuestos organometálicos del tipo de los ensayados.

Aceptado que el mecanismo cromatográfico en sí ofrece un elegante y eficaz método de análisis de los productos de descomposición de esos organometales, la base fundamental del método consiste en lograr en que dicha descomposición sea todo lo representativa posible, de manera de simplificar la interpretación de los cromatogramas obtenidos. Creemos haber cumplido dicha exigencia con la utilización de ácido fosfórico concentrado como agente de protólisis.

La relativamente escasa experiencia sobre las diversas técnicas de cromatografía gaseosa cuando comenzamos la realización de este trabajo, ha exigido que en su mayor parte éste se refiera al desarrollo de la parte cromatográfica propiamente dicha. No nos cabe duda de que con la difusión actual de la cromatografía gaseosa entre nosotros, resultará relativamente sencillo aplicar y ampliar los alcances del método. Lo que acabamos de exponer está claramente puesto de manifiesto en las carillas que anteceden. En su mayor parte, este trabajo se refiere al desarrollo de un equipo cromatográfico no comercial, así como de las correspondientes columnas y accesorios, y a la determinación de los di-

ferentes parámetros cromatográficos que interesan para nuestra finalidad.

Esta tesis debe considerarse así como una contribución al desarrollo de la técnica cromatográfica propiamente dicha, en su aplicación a un problema de interés industrial.

Es evidente que la utilización de equipos comerciales de mayor sensibilidad, de mayor temperatura de trabajo y con programación de temperatura, simplificaría grandemente los problemas presentados al autor, y permitiría ampliar los alcances y posibilidades del método.

En los compuestos organometálicos valorados, los resultados obtenidos concuerdan en general con los dados por el método acidimétrico, y además se obtiene el dato de la hidrólisis previa, que puede atribuirse a restos de agua que quedan en el éter, e adsorbidos en las paredes del reactor, o que lleve el nitrógeno que se introduce en el reactor, ya que la toma de muestras se ha efectuado cuidadosamente para evitar tal contingencia.

En los casos en que la concordancia de valores no aporta ninguna ventaja aparente, el método propuesto, una vez puesto a punto, ofrece su rapidez, y la certeza del análisis cuali y cuantitativo que se obtiene de los registros cromatográficos es evidente. Dicha seguridad y rapidez da la posibilidad desde el punto de vista

ta importante de la industria, de poder seguir de una manera cómoda y exacta la marcha parcial de la operación de metalación, así como el resultado final de la misma.

Permite también, y resulta importante para el químico preparador, el examen valorativo del organometal residual en operaciones posteriores, cosa que no siempre los otros métodos pueden resolver.

Las discrepancias entre los valores analíticos encontrados por los métodos cromatográfico y acidimétrico, abstracción hecha de la hidrólisis previa, pueden estar sujetas a variaciones de acuerdo al metal usado y al peso de los radicales orgánicos involucrados, como a su volatilidad.

En nuestros ensayos con litioderivados, el valor más alto que da el método acidimétrico, podría ser debido a algunos restos de óxido de litio coloidal que hubiesen quedado en la muestra. (12). Tampoco se descarta la posible formación de derivados R-R, que debido a su alto punto de ebullición, y a las condiciones de temperatura que hemos debido adoptar por las limitaciones de los equipos cromatográficos de que dispusimos, no hayan sido eluidos.

Los datos consignados valen para los tipos de compuestos ensayados, pero es presumible que no aparecerán grandes discrepancias con otros tipos de compuestos. Dicha corroboración se está actualmente realizando en nuestros laboratorios de la C.N.E.A., no habiéndose encontrado hasta el presente ninguna diferencia fundamental.

Como conclusión general, resulta que las soluciones de

compuestos organometálicos comunmente utilizados en técnicas preparativas, pueden ser descompuestas dentro de un sistema cromatográfico gaseoso con un agente protolítico, el ácido fosfórico adsorbido en un soporte conveniente tal como Chromosorb o lana de vidrio, en forma adecuada y reproducible, de modo que dicho sistema cromatográfico permite analizar correctamente dichos productos de descomposición cuali y cuantitativamente. La interpretación adecuada de los cromatogramas obtenidos permite analizar los resultados y efectuar un balance del rendimiento alcanzado en la reacción de formación del compuesto organometálico.

Considerando que el mismo sistema cromatográfico permite el análisis previo de los reactivos utilizados, resulta evidente que el método cumple con las condiciones exigidas por un examen completo de las sustancias químicas involucradas en todo el proceso.

En resumen, se propone un método de valoración cromatográfica de soluciones de compuestos organometálicos, fundado en el análisis previo de los reactivos utilizados, en el análisis de los productos de descomposición del compuesto organometálico, capaz de seguir tanto la marcha progresiva de la reacción, como de obtener el balance final de la operación.

Adolfo Montes

Constante E. Gomez

4) BIBLIOGRAFIA

- 1.- Eilar y Wagner. Chem & Eng. News, 40Nº 32, 138 (1962)
- 2.- Coates. Organo-Metallic Compounds  
Methuen, Londres, 1956.
- 3.- Baret, Mitta y Pichat. C.E.N., Saclay, Francia.  
Síntesis del ácido esteárico 1 -<sup>14</sup>C  
Comunicación personal del trabajo a ser presentado  
al Congreso Interamericano de Radioquímica de  
Montevideo, Uruguay, Julio de 1963.
- 4.- Gilman et al. J.A.C.S. 45, 150 (1923)
- 5.- Leroide. Ann.Chim. 16, 354 (1921)
- 6.- Boudroux. Compt. Rend. 135, 1350 (1902)  
J.Chem.Soc. 24, 22 (1903)
- 7.- Jolibois Compt. Rend. 155, 283 (1912)  
Chem. Abstr. 6, 2740 (1912)
- 8.- Datta y Mitter. J.A.C.S. 41, 287 (1919)
- 9.- Gilman et al. J.A.C.S. 45, 150 (1923)
- 10.- Job y Reich. Bull.Soc.Chim. 31, 1414 (1923)
- 11.- Gilman y Meyers. Rec.Trav.Chim. 45, 314 (1926)
- 12.- Clifford y Olsen. Anal. Chem. 32, 544 (1960)
- 13.- Zerewitinoff. Ber. 40, 2023 (1907)
- 14.- Gilman y Meyers. op.c.
- 15.- Job et al. Bull. Soc. Chim. 37, 916 (1925)
- 16.- Videla et al. Anales A.O.A. 48, 223 (1960)
- 17.- Guild et al. Anal. Chem. 33, 1156 (1961)
- 18.- Bayer. Gas Chromatography  
Elsevier, Amsterdam, 1961.
- 19.- Ibid.
- 20.- Martin y Synge. Biochem. J. 35, 1358 (1941)

- 21.- James y Martin. Biochem. J. 50, 679 (1952)
- 22.- Pecksoh. Principles and Practice of Gas-Chromatography  
Wiley, New York, 1959.
- 23.- Keulemans. Gas Chromatography  
Reinhold, New York, 1959.  
Keulemans et al. Anal. Chim. Acta 13, 357 (1955)
- 24.- Bonard et al. Fase líquida de polímeros de trifluor-  
monocloro etileno en cromatografía gaseosa.  
Presentado en el Octavo Congreso Latinoamericano de  
Química, Buenos Aires, Setiembre de 1962.
- 25.- Guild et al. op.c.
- 26.- Lombardo et al. Anales A.Q.A. 48, 140 (1960)
- 27.- Beckman. GC-2 Instruction Manual 543-E  
Beckman Instruments Inc, Fullerton, California, 1960.
- 28.- Rose. The Analyst. 84, 574 (1959)
- 29.- Liberti et al. Ann. Chim. 53, 40 (1958)
- 30.- Phillips 66 Hydrocarbons and Sulfur Chemicals- Bull.518  
Phillips Petroleum Co, Bartlesville, Oklahoma, 1958.
- 31.- Zappi. Tratado de Química Orgánica. Tomo IV.  
El Ateneo, Buenos Aires, 1952.
- 32.- Vogel. A Text-Book of Practical Organic Chemistry.  
Longmans & Green, Londres, 1951.
- 33.- Kharasch y Reinmuth. Grignard Reactions of Nonmetallic  
Substances. Constable, Londres, 1954.
- 34.- Ambrose et al. Anal. Chem. 30, 1582 (1958)
- 35.- Littlewood et al. J. Chem. Soc. 1480 (1955)
- 36.- Dimbat et al. Anal. Chem. 28, 290 (1956)
- 37.- Browning y Watts. Anal. Chem. 29, 24 (1957)
- 38.- Keulemans et al. Anal. Chim. Acta, 16, 29 (1957)
- 39.- Morrow y Buskley. Petroleum Refin. 36, 157 (1957)