UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas

COMPORTAMIENTO CROMATOGRAFICO DE AMINAS EN COLUMNAS DE JABONES METALICOS

Trabajo de Tesis presentado por:
REYNALDO CESAR CASTELLS
Para optar al grado de Doctor en Farmacia y Bioquímica
1969

Señor DECANO

Señores PROFESORES:

Cumpliendo con las disposiciones vigentes, someto a vuestra consideración el presente trabajo, para optar al grado de — Doctor en Bioquímica y Farmacia.-

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos— que de una u otra forma me ayudaron en la realización de la tarea — que se concreta en esta presentación.-

En especial al Dr.José A. Categgio, por haberme pro puesto el tema y por las valiosas sugerencias que, en gran número de oportunidades, me permitieron superar los obstáculos que se me pre— sentaron.-

A mis padres

P L A N D E L T R A B A J O

1.- INTRODUCCION

1.1.- El uso de compuestos metálicos como fases estacionarias.-

1.2.- Posibilidad de aplicación de la cromatografía de gases al cálculo de constantes de estabilidad de complejos.-

1.3.- Interacciones amina-ion metálico.-

1.4.- Objeto de este trabajo.-

2.-PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Preparación y análisis de los estearatos metálicos.-

2.2.- Las aminas estudiadas y su análisis.-

2.3.- Equipo empleado.-

2.4.- Ensayos preliminares: la búsqueda de un soporte y un disolvente que permitieran la obtención de picos definidos y simétricos.-

2.5.- Columnas empleadas y su preparación.- Criterios de selección.-

2.6.- Técnica utilizada en la medición de los volúmenes de retención específicos, y condiciones de trabajo para cada columna.-

3.- PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.-

3.1.- El efecto del ion metálico.-

3.2.- Influencia de la concentración del estearato.-

3.3.- Comparación del comportamiento para los distintos estearatos en función de temperatura y concentración.-

4.- CONCLUSIONES.-

5.- BIBLIOGRAFIA.-

1.- INTRODUCCION

1.1.- EL USO DE COMPUESTOS METALICOS COMO FASES ESTACIONARIAS.-

La obtención de columnas selectivas supone el aprovechamiento de interacciones soluto-disolvente.- Dentro de estas interacciones se ha utilizado para el diseño de columnas cromatográficas la capacidad de formación, y reversibilidad potencial del proceso, de complejos entre soluto y disolvente, o entre el soluto y algún aditivo disuelto en la fase estacionaria.-

Los primeros en aprovechar este tipo de interacciones fueron Bradford, Harvey y Chalkley (1) en 1955; utilizaron como fase estacionaria una solución de nitrato de plata en polietilenglicol.- El ion plata se compleja a nivel de las dobles ligaduras de las olefinas, y éstas se van así retardadas con respecto a los hidrocarburos saturados.- Es notorio que un proceso de esta índole puede beneficiar la separación en dos sentidos: en primer lugar porque se logra una separación neta entre hidrocarburos saturados y no saturados; en segundo lugar, porque las olefinas se separan entre sí no sólo en función de sus solubilidades en polietilenglicol sino, además, debido a sus diferentes afinidades por el ión plata.-

Las soluciones de nitrato de plata en glicoles como fases estacionarias tuvieron muchas aplicaciones analíticas. Gil-Av, Herling y Shabtai informaron de su uso exitoso en separaciones difíciles por otros medios: mezclas de metilciclohexenos y metilenciclohexanos isómeros (2), de alquilciclopentenos y alcenilciclopentanos isómeros (3), de ciclohexenos y para-mentenos isómeros (4).- Bednar y Russell (5) usaron soluciones saturadas de nitrato de plata en etilenglicol o glicerol para separar olefinas hasta 1-octeno.Blattmann, Chao y Kaufman (6) disuelven al nitrato de plata en una serie de nitrilos y utilizan esas soluciones como fases estacionarias en la determinación de impurezas en etileno.-

Barber, Phillips, Tuse y Verdin (7) usaron como fases estacionarias estearatos de manganeso, cobalto, níquel, cobre y cinc a 156°C, temperatura a la cual todos ellos son líquidos.-

En estas columnas estudiaron el comportamiento de una serie de sustancias: alcoholes alifáticos de diversos tipos, cetonas alifáticas y aromáticas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y aminas.-

Utilizaron como referencia una columna de Apiezon L, elegida por su carácter no polar, y midieron volúmenes de retención relativos a mesitileno.- Al graficar los logaritmos de estos volúmenes en columnas que contenían estearato metálico en función de los logaritmos de los volúmenes relativos en Apiezon, encontraron que cada familia de homólogos da una recta que pasa por el origen.- Las pendientes de dichas rectas miden el retardo que los solutos experimentan por efecto de la sal metálica en relación al que sufren en Apiezon; por este motivo denominaron factores de retardo al valor de dichas pendientes, y las emplearon para comparar el efecto de los distintos cationes sobre cada familia.-

Con cetonas y alcoholes encontraron que los factores de retardo para los distintos estearatos eran coherentes con las estabilidades de los complejos del catión en solución acuosa, con máximos para níquel y mínimos para cobre; los valores iban desde 1.1 para cetonas alifáticas en estearato de cobre, hasta 2.9 para alcoholes primarios normales en estearato de níquel.- Con aminas, los factores de retardo eran mucho mayores, siendo mayor de 50 para β-picolina en estearato de cobalto.-

Los logaritmos de los volúmenes de retención de las series homólogas constituídas por aminas secundarias y terciarias variaban linealmente con el número de átomos de carbono de la cadena en Apiezon, pero no en columnas de estearato.- Con los jabones de manganeso, cobalto y cinc, las aminas secundarias y terciarias daban factores de retardo aproximadamente proporcionales a sus constantes de disociación básica, pero las aminas primarias y los homólogos de la piridina (excepto los α sustituídos) daban factores de retardo mucho mayores.-

En cuanto a la incidencia del metal, no era explicable en función de las estabilidades conocidas para complejos en solución acuosa: en general los factores de retardo eran crecientes en el orden manganeso, hierro, cobalto, teniendo un máximo para-

este último; para níquel aparecía un mínimo, y luego había aumento para cobre y cinc, pero siempre por debajo del valor correspondiente a cobalto.- Los autores aluden a la posibilidad de que el mínimo en níquel pueda atribuirse a alguna particularidad asociada al hecho de ser el punto de fusión de ese estearato mayor que los de los otros.-

La tributilamina resultó prácticamente indiferente al cambio de estearato: su factor de retardo era aproximadamente 1.5 para todas las fases estacionarias estudiadas.- En cambio la dietilamina presentaba un máximo (aproximadamente 39) en estearato de cobalto y un mínimo (casi 5) en estearato de níquel, con valores intermedios para los otros jabones.-

Siguiendo con esta línea de investigación, Phillips et al (8) realizaron un estudio muy interesante utilizando complejos de metales de transición como fases estacionarias: complejos de níquel, cobre, paladio y platino con la N-dodecil-salicilaldimina, y complejos de níquel, paladio y platino con metil-n-octil-glioxima.- La O-metil-N-n-dodecil-salicilaldimina se usó como fase estacionaria de referencia para el primer grupo de complejos, y para el segundo grupo se empleó escualano; aplicando un criterio análogo al del trabajo anterior, calcularon los factores de retardo en los distintos complejos metálicos con respecto a las fases estacionarias de referencia mencionadas para cada caso; todas las series de homólogos estudiadas dieron rectas.-

Utilizando los complejos de la N-dodecil-salicilaldimina encontraron factores de retardo muy cercanos a la unidad para hidrocarburos (alifáticos, olefinas y aromáticos), alcoholes primarios y secundarios, y cetonas lineales y cíclicas, con los cuatro metales.-

Las aminas, por el contrario, manifestaban una intensa interacción con el complejo de níquel, siendo los factores de retardo para aminas primarias, secundarias y terciarias de 10.5, 4.0, y 1.2, respectivamente; en cambio, con el complejo de cobre los tres tipos de aminas daban un factor de retardo igual a uno.- Los autores explican el fenómeno sobre la base de la facilidad con que el níquel puede pasar de un complejo plano con cuatro ligandos a un com-

plejo octaédrico, facilidad que no es compartida por el cobre que, en general, no acepta más de cuatro ligandos nitrogenados.- El complejo-d de paladio mostraba un comportamiento intermedio: los factores de retardo que se obtenían al utilizarlo como fase estacionaria eran 3.56- para aminas primarias, 1.83 para las secundarias y 1.00 para las terciarias.-

Al emplear como fases estacionarias los complejos de la metil-n-octil-glioxima, encontraron qu el de níquel presentaba los menores factores de retardo y el de platino los mayores;e respecto a aminas, sólo dan datos para la n-hexilamina y piridina;los factores de retardo en columnas que contenían complejos de níquel,paladio y platino fueron 2.90, 3.12, y 4.19, respectivamente, para n-hexilamina, y 2.1, 2.3 y 2.5 para la piridina.- La inversión observable para los dos grupos de complejos al compararar las afinidades de níquel y paladio por los solutos estudiados, no es explicada por los autores.-

Duffield y Rogers (9) estudiaron la posible aplicación de las sales de plata en cromatografía gas-sólido;emplearon columnas constituídas por cristales de nitrato de plata tamizados por malla 30/40, y además ensayaron diversas concentraciones de nitrato y sulfato de plata sobre soportes convencionales (Chromosorb W y P) Los solutos fueron una serie de siete hexenos: las columnas debían ser operadas a 170°C para lograr la elución de las olefinas;en esas condiciones los hidrocarburos alifáticos ensayados salían muy separados de las olefinas y en forma casi instantánea.- Las columnas más eficientes fueron las construídas con sulfato de plata depositado sobre Chromosorb W; las que contenían cristales de nitrato de plata, sin soporte, eran muy poco eficientes.-

Altenau y Rogers (10,11)prepararon una serie de adsorbentes por eliminación cuidadosa de agua o piridina desde cristales que las contenían; así, por ejemplo, obtuvieron $CuSO_4 \cdot H_2O$ a partir de cristales de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ por calentamiento a 125°C, y $Cu(Py)_2(NO_3)_2$ partiendo de $Cu(Py)_4(NO_3)_2$ por calentamiento a 85°C. Los sólidos así originados tienen muy baja superficie específica,pero si se inyecta una cantidad muy pequeña de muestra pueden lograrse bue

nas separaciones en columnas rellenas con ellos, a la vez que picos muy simétricos.- Así, una columna de $Cu(Py)_2(NO_3)_2$ de 138cm de largo, operada a 38°C, permitía una buena separación de alcoholes, ésteres, éteres y cetonas con puntos de ebullición de hasta 160°C, originando picos de buena simetría; en cambio las aminas y ácidos que eran inyectados en ella no eluían antes de una hora.-

Los mismos autores (12) prepararon otros adsorbentes en los cuales la 1,10-fenantrolina y el 2,2-bipiridilo cumplían el papel que en los anteriores correspondía al agua y a la piridina; estos nuevos adsorbentes eran térmicamente estables, ventaja sobre los anteriores que se descomponían a alrededor de 100°C, Altenau y Merrit (13), para evitar el problema de ruptura de cristales cubrieron con estas sustancias a soportes convencionales (Chromosorb W); el comportamiento de estas columnas era semejante al de las que contenían cristales.-

Pecsok y Vary (14) estudiaron un sistema -- que ellos denominan "cromatografía gas-sólido-líquido"; utilizaron-- como fases estacionarias dispersiones de ftalocianinas metálicas, finamente divididas (tamiz 350), en aceite de siliconas.- Dan evidencias de que ocurre adsorción química; aparentemente los metales capaces de coordinarse con seis ligandos no pierden su afinidad por el--- quinto y sexto ligando aunque estén incluídos en la estructura de una ftalocianina.- Al comparar las constantes de estabilidad globales de los complejos que los iones estudiados producen en solución-- acuosa (Cu> Ni> Co> Zn> Fe) con las interacciones en sus columnas, encontraron que el orden se invertía.- Pero si se toman en cuenta las constantes que caracterizan a la quinta etapa de coordinación de níquel, cobalto y cobre con amoníaco, el orden de estabilidades coincide con el comportamiento cromatográfico; lamentablemente, la bibliografía no registra el valor de dichas constantes para cinc y hierro. Para todos los solutos y en todas las columnas encontraron que los-- requisitos estéricos de la molécula jugaban un papel importante; así el metanol salía de todas las columnas más tarde que el etanol, el-- éter dimetílico era más retardado que el éter dietílico, y la propilamina más que la dietilamina.-

En la literatura aparecen otros casos de utilización de sales inorgánicas en columnas cromatográficas. En esta introducción se han reseñado sólo aquellos trabajos en los cuales la elección del compuesto inorgánico se hizo con un criterio que permite vincularlo con el tipo de estudios que se intenta y con la familia de solutos empleados. No se han tenido en cuenta, en cambio, por esa razón, investigaciones en las cuales sólo se buscaba una fase que permitiese operar a temperaturas elevadas (como(15).

1.2.- POSIBILIDAD DE APLICACION DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES AL CALCULO DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS

Los primeros que intentaron aplicar la cromatografía de gases al estudio de un equilibrio en el cual uno de los componentes era un complejo, fueron de Plessis y Spong (16, 17). Estos autores encontraron que las primeras muestras de amoníaco que se inyectaban en una columna de nitrato de plata disuelto en cianuro de bencilo eran absorbidas irreversiblemente, lo cual atribuyeron a la reacción.

$$AgZ + x\ NH_3 = AgZ(NH_3)_x$$

donde la notación AgZ se debió a que observaron descomposición del nitrato mientras usaban las columnas. Luego de una serie de inyecciones de amoníaco sin que éste eluyera, comenzaban a obtener cromatogramas, lo cual atribuían a que la reacción arriba indicada ya se había completado para todo el ion plata contenido en la columna. En estas condiciones, los cromatogramas obtenidos tenían formas que dependían marcadamente del tamaño de la muestra inyectada. Con muestras pequeñas obtenían cromatogramas normales; al aumentar la masa de amoníaco inyectada obtenían un pico chato, de altura constante, cuyo ancho dependía de la cantidad inyectada, y cuya parte posterior coincidía con la de los picos que aparecían para muestras pequeñas; con inyecciones aún mayores, un pico elución normal se superponía a la meseta en su frente.

Los autores atribuyeron estos fenómenos al hecho de que en la columna, ya acondicionada, se producía el siguiente equilibrio:

$$AgZ(NH_3)_x + y\ NH_3 \rightleftharpoons AgZ(NH_3)_{x+y}$$

que, a una temperatura dada, se caracterizaba por la presión de disociación del complejo superior. Si no se alcanzaba dicha presión dentro de la columna (muestras pequeñas), el resultado era una curva de elución - normal, y el volumen de retención del amoníaco dependía entonces de su coeficiente de partición entre el gas portador y el cianuro de bencilo y de las constantes que caracterizan al equilibrio químico en la reacción indicada en segundo lugar. Si la muestra fuese lo suficientemente grande como para que la presión de disociación se mantenga durante una cierta distancia dentro de la columna, aparecerá la meseta; la altura de ésta estará limitada por la presión de disociación del complejo, y su ancho será función del tamaño de la muestra inyectada; dicho ancho aumentará hasta que toda la columna esté llena de amoníaco a la presión de disociación. Si se aumenta el volumen de amoníaco inyectado por encima de ese nivel, el exceso de soluto viajará al frente de la meseta como un pico de elución corriente cuyo volumen de retención dependerá ahora del coeficiente de partición del amoníaco entre el gas portador y el disolvente equilibrado.

Midiendo las áreas de las distintas zonas del cromatograma y conociendo con exactitud el tamaño de muestra inyectado y el espacio vacío de la columna, los autores llegan a calcular la presión - de disociación del complejo; con este dato y conociendo la masa de plata que contiene la columna, llegan a la conclusión de que en la segunda reacción se coordinan 0.5 moléculas de amoníaco por cada ion plata (es decir y=0.5). Este comportamiento anómalo de las columnas que contienen soluciones de nitrato de plata ocurre sólo cuando la cantidad de fase - estacionaria (y la concentración de nitrato de plata en ella) es baja.

El sistema constituído por el ion plata y las olefinas es sin duda el que ha sido más estudiado por cromatografía de gases Las constantes de estabilidad de los complejos en etilenglicol han sido determinadas por Gil-Av y Herling (18), por Huhs y Weiss (19) y por - Cvetanović, Duncan, Falconer e Irwin (20). La aproximación que utilizaron estos autores se basa en la posibilidad de medir coeficientes o razones de partición (21) por medio de los volúmenes de retención; estos dos parámetros están relacionados por una de las ecuaciones básicas de la cromatografía:

$$V_r^\circ = KV_s$$

donde V_r° es el volumen de retención del soluto corregido por volumen -

muerto y por compresibilidad de la fase móvil y convertido a la temperatura de la columna, V_s es el volumen fase estacionaria que contiene la columna, y K es el coeficiente de partición del soluto entre fase estacionaria y fase móvil.-

Cuando un soluto X pasa a través de una columna cuya fase estacionaria está constituída por una solución en un disolvente inerte de un aditivo A, capaz de complejarse con X, se establecen los siguientes equilibrios:

$$X(g) \rightleftharpoons X(s) \qquad K_p = \frac{[X]_s}{[X]_g}$$

$$X(s) + A(s) \rightleftharpoons AX(s) \qquad k_1 = \frac{[AX]_s}{[A]_s [X]_s}$$

$$X(s) + AX(s) \rightleftharpoons AX_2(s) \qquad k_2 = \frac{[AX_2]_s}{[AX]_s [X]_s}$$

. . . .

La razón de partición (21) K_D del soluto estará dada por la relación entre sus concentraciones analíticas en ambas fases:

$$K_D = \frac{[X]_s + [AX]_s + 2[AX_2]_s + \ldots}{[X]_g}$$

Cuando en esta expresión sustituimos sus términos de concentración en función de las constantes de equilibrio arriba definidas, obtendremos:

$$K_D = K_p \left\{ 1 + k_1 [A]_s + 2 k_1 k_2 [A]_s [X]_s + 3 k_1 k_2 k_3 [A]_s [X]_s^2 + \cdots \right\}$$

y reemplazando las constantes sucesivas de formación de complejos, k_i, por las constantes globales K_i, obtendremos:

$$K_D = K_p \left\{ 1 + K_1 [A]_s + 2 K_2 [A]_s [X]_s + 3 K_3 [A]_s [X]_s^2 + \cdots \right\}$$

Esta es la expresión general, que toma en cuenta la formación sucesiva de varios complejos. En el caso en que se forma un solo complejo 1:1, la expresión general queda reducida a

$$K_D = K_p + K_p K_1 [A]_s$$

El procedimiento experimental en este caso consiste en determinar K_D para varias concentraciones de aditivo y para disolven

to puro (en este caso, $K_D = K_p$) y luego graficar K_D en función de la concentración de aditivo: se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es K_p y cuya pendiente es $K_p K_1$; con estos dos valores se calcula la constante de estabilidad del complejo.

Si se forma más de un complejo, no hay manera de evitar que en la expresión general aparezca la concentración de soluto no complejado en la fase estacionaria, $[X]_s$, elevada a alguna potencia. Esta cantidad es desconocida en experimentos por elución, y ningún sistema de este tipo ha sido así abordado experimentalmente.

Pero, además de complejar al soluto, el aditivo provoca una disminución en $[X]_s$, es decir en la concentración de soluto no complejado en fase estacionaria, debido a un efecto de salazón ("salting-out"). Dicho efecto aumentará con la concentración de aditivo, y la consecuencia será que el gráfico de K_D en función de $[A]_s$ será una curva cuya pendiente decrecerá muy suavemente. Esto fue el comportamiento que observaron Huhe y Weiss (19); a bajas concentraciones de nitrato de plata el efecto de salazón es muy pequeño con relación al de la reacción de formación de complejo, y el gráfico es una recta, razón por la cual dichos autores calcularon K_1 de la pendiente en esa zona. Una forma de obviar este inconveniente es trabajando a fuerza iónica constante; Schnecko (22) aplicó esta aproximación manteniendo la concentración salina total constante por medio de mezclas de nitratos de plata y de litio, y así obtuvo gráficos lineales.

La reacción entre aditivo y soluto debe ser prácticamente instantánea en ambos sentidos para que las constantes determinadas por esta técnica tengan validez, y tal parece ser el caso en el sistema olefinas- ion plata. Purnell (23) hace la aclaración de que cumplido este requisito, las constantes calculadas son reales, y no se trata de valores especiales ni dinámicos.

Gil-Av y Herling (18) compararon los datos obtenidos por cromatografía para ciclohexeno y 1-octeno con los valores que obtuvieron por técnicas estáticas clásicas (partición entre ciclohexano y soluciones de nitrato de plata en etilenglicol); los resultados para el primero fueron 3.3 y 3.2 litros/mol, y para 1-octeno obtuvieron 7.7 litros/mol cromatográficamente y 7.2 por las técnicas clásicas. Esto no debe -

interpretarse como una coincidencia para un sistema especial; la aplicabilidad de la cromatografía de gases a la determinación de parámetros termodinámicos está avalada por una larga serie de coincidencias entre coeficientes de actividad determinados por cromatografía y por las técnicas estáticas clásicas. Por otro lado, el estudio de equilibrios en medios no acuosos es un tema poco desarrollado, lo cual pone aún más en evidencia las dificultades que presenta por técnicas no cromatográficas Un campo explorable es también el de los complejos hidrolizables o muy poco solubles en agua.-

Cvetanovíc et al (24) realizaron un interesante estudio acerca de las interacciones entre el yodo (sólido) y olefinas, a 0° C; midiendo los tiempos de retención respecto al 2,3-dimetilbutano, llegaron a establecer los cocientes entre las constantes para los equilibrios de adsorción y de formación de complejos, para una serie de olefinas con relación al cis-2-buteno.Los complejos yodo-olefina son muy lábiles, y hasta ese momento los estudios realizados no habían permitido medir ni comparar las estabilidades de los mismos.En esta investigación encontraron picos exageradamente anchos, atribuíbles a procesos lentos de cambio de fase; tanto la adsorción y desorción de las olefinas sobre el yodo como la formación de los complejos son procesos lentos, responsables de la baja eficiencia de las columnas.-

Tomando en cuenta estos resultados, Paleoner y Cvetanovíc (25) analizaron los datos anteriores a partir de una teoría de no equilibrio (26), midiendo las alturas de plato obtenidas para las distintas olefinas y comparándolas con las que deberían obtenerse si el único proceso que las determinara fuera difusivo; la principal diferencia entre ambas alturas es atribuíble a procesos de transferencia entre fases y de formación de complejos que son lentos en relación con el desplazamiento de solutos en la columna.-

Cadogan y Purnell (27) han medido las constantes de estabilidad para los complejos que se forman entre el tetracloroftalato de di-n-propilo y los hidrocarburos aromáticos, determinando los volúmenes de retención de estos últimos sobre fases estacionarias constituídas por soluciones de concentración creciente del citado complejante en escualano; éste es un ejemplo típico de aplicación de la técnica a la medición de interacciones débiles, no siempre estudiables por otro camino.-

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

1.3.- INTERACCIONES AMINA-ION METALICO

Si el efecto inductivo de los grupos alquílicos fuera el único que operase en la serie NH_3, NH_2R, NHR_2 y NR_3, podría--- predecirse un aumento regular de basicidad desde el amoníaco hasta las-aminas terciarias. En realidad, la introducción de un grupo alquilo, R, produce un aumento de basicidad con respecto al amoníaco y la introducción de un segundo grupo R produce otro incremento, aunque menor al primero. Sin embargo, si entra un nuevo grupo alquilo sobre el nitrógeno,- la basicidad cae hasta un valor intermedio entre los correspondientes a amoníaco y a aminas primarias. Así, para las metilaminas tenemos:

Amoníaco	pK_a = 9.21
Metilamina	pK_a = 10.62
Dimetilamina	pK_a = 10.77
Trimetilamina	pK_a = 9.80

Trotman-Dickenson (28) explicó este comportamiento-sobre la base de la hidratación de los iones amonio; desde su punto de-vista ocurrirían uniones hidrógeno entre los grupos N^+—H y moléculas de agua

que estabilizarían a los iones en solución. Cuantas más uniones N^+-H tuviera el ion, mayor sería la solvatación. Resumiendo, efecto inductivo-y solvatación ejercerían dos acciones opuestas, de cuya importancia relativa resultaría el orden indicado de basicidades.-

Hall (29) confirmó y amplió la teoría de Trotman-Dickenson. Al correlacionar los valores de pK_a con factores estructurales de las moléculas (aplicación de la ecuación de Taft) encontró que: 1°) las aminas terciarias guardaban un comportamiento lineal, independiente del grado de impedimento estérico que los sustituyentes ubicados en el átomo de nitrógeno pudieran determinar; 2°) dentro de las aminas secundarias y primarias, sólo guardaban comportamiento lineal aquellas que poseían grupos alquilo de bajo requisito estérico, y a medida que el impedimento espacial crecía, la basicidad caía por debajo-

de la predecible estructuralmente; 3°) el amoníaco era una base más fuerte de lo que su estructura permitía predecir. El fenómeno podría explicarse admitiendo que los iones amonio terciarios solo puedan ser solvatados por una molécula de agua, mientras que los iones amonio secundarios y primarios aceptarían mayor número de moléculas de agua; es fácilmente comprensible que la posibilidad de estos agregados mayores esté supeditada a requisitos estéricos crecientes. Por otro lado, el bajo impedimento espacial del ion amonio derivado del amoníaco determinaría que su basicidad sea mayor que la predecible estructuralmente.-

Además, Hall introduce y destaca un comportamiento diferencial significativo entre los iones amonio y las moléculas de amina,-- sobre la base de su tendencia a la hidratación, posibilidad ésta que no había sido tomada en cuenta anteriormente para las aminas. Mientras los calores de hidratación de las aminas oscilan entre 10 y 12 Kcal/mol, los calores de los iones amonio están comprendidos dentro del intervalo 83--85 Kcal/mol, lo cual es índice de la importancia mucho mayor de un proceso respecto del otro.-

Es evidente la gran influencia que el disolvente ejerce sobre la disociación de las aminas. El comportamiento en medios no acuosos no ha sido estudiado tan intensamente. Hay investigaciones espectrofotométricas (30,31) acerca de las reacciones de ciertas aminas frente a indicadores ácidos en medios de baja constante dieléctrica, como benceno e hidrocarburos clorados, según las cuales se producen alteraciones en-- el orden de basicidades al cambiar el disolvente; pero una interpretación total de estos fenómenos requeriría, además, conocer las posibles-- asociaciones moleculares que ocurren en dichos medios:

Coetzee y Padmanabhan (32) encararon un estudio potenciométrico de la basicidad de las aminas en acetonitrilo, un disolvente de constante dieléctrica intermedia entre la del agua y las de disolventes orgánicos típicos, como benceno e hidrocarburos clorados; encontraron que los pK_a de la mayor parte de las aminas eran entre 7.2 y 7.9- unidades mayores en acetonitrilo que en agua, pero no hallaron ninguna-- relación cuantitativa entre los comportamientos en ambos disolventes. A-pesar de que el acetonitrilo es mucho más inerte que el agua, la solvatación de los iones aún ejerce una influencia importante; demuestran la e-

xistencia de complejos homoconjugados del tipo B_nNH^+, donde B es la molécula de amina.-

La bibliografía acerca de las interacciones entre iones metálicos y monoaminas alifáticas no es ni muy extensa ni muy definitoria. En general es aceptado que las capacidades de coordinación con iones siguen el orden $NH_3 > NH_2R > NHR_2 > NR_3$. Así Hatfield y Yoke (33) encontraron que por condensación de la amina sobre la sal anhidra, la etilamina forma complejos superiores, con presiones de disociación apreciables, con haluros de calcio (4:1 y 3:1), de cinc (5:1, 4:1 y 3:1) y de cobalto cobaltoso (6:1 y 4:1), a la vez que complejos 2:1 con los otros cationes; la dietilamina forma sólo complejos estables 2:1 con haluros de cobalto y de cinc, pero no con los de calcio, y la trietilamina forma complejos estables 1:1 con haluros de cobalto, pero no reacciona con haluros de cinc o de calcio. La estequiometría de estos complejos está reflejando una tendencia decreciente a la coordinación a medida que aumenta la sustitución sobre el nitrógeno amínico. Para los autores, no serían ajenas a esta tendencia las energías de expansión de retículo, crecientes al ir haciéndose más voluminosos los ligandos.-

Drago et al (34) prepararon los percloratos de los complejos del níquel con seis moléculas de cualquiera de las siguientes aminas: metilamina, etilamina, propilamina e isopropilamina; la técnica consistía en burbujear una corriente de nitrógeno y de la amina en una solución de perclorato de níquel anhidro en metanol absoluto. En esas condiciones precipitaban los complejos respectivos, los que una vez secos en corriente de aire se empleaban en estudios espectrofotométricos; en el caso de la dimetilamina y de la trimetilamina, no pudieron obtener los respectivos complejos del níquel con número de coordinación seis, ni por ésta ni por otras técnicas. Los productos de asociación obtenidos no pueden prepararse en medio acuoso, y si se trata de disolverlos en agua se produce una hidratación intensa del ion metálico, en que el agua desplaza a la amina de la esfera de coordinación del metal, y precipita hidróxido de níquel.-

Sin embargo, es interesante señalar que, según los datos espectrofotométricos, la energía de unión con el metal sería mayor para el amoníaco que para las aminas primarias, muy parecida para

éstas entre sí pero con tendencia ligeramente decreciente desde la metil hasta la isopropilamina, y menor aún para el agua.- Los valores de éstas energías de unión guardan una buena correlación con los momentos dipolares permanentes de las aminas.- Esto no significa que en la interacción ligando-níquel no importe el momento que el campo del ion pueda inducir en las moléculas; por el contrario, el hecho de tener el agua (μ =1.84 D) menor energía de unión que la metilamina (μ =1.45D) da clara idea de la relevancia que en la coordinación de aminas tiene el momento dipolar inducido.- Sencillamente significaría que, dentro del grupo formado por el amoníaco y las aminas primarias, el momento inducido representaría una contribución casi constante al momento total del dipolo activado.-

A pesar de la mayor energía de interacción entre níquel y amina que entre níquel y agua, esta última desplaza a las aminas de la esfera de coordinación, aunque no al amoníaco.- Es probable que haya más de una explicación para este fenómeno, de entre las que de las más importantes tal vez sea la diferencia en los calores de hidratación:- 11.2 Kcal/mol para metilamina y - 8.3 Kcal/mol para amoníaco, ambos en fase gaseosa.- Es decir que, si bien la afinidad de la amina por el níquel es mayor que la del agua por el mismo catión, la afinidad de la amina por el agua es mayor que por el níquel y, en presencia de un exceso de agua, ésta desplaza a la amina de la esfera de coordinación.-

Taft (35) encontró que los momentos dipolares de aminas en benceno (disolvente en el que no se solvatan) daban una sola línea al ser graficados en función de los factores de correlación para sustituyentes que se aplican en su ecuación.- Sin embargo, si a los momentos permanentes se les suman los valores αF que un campo de intensidad F produce en moléculas de polarizabilidad α, se observa que esa línea se escinde en tres: una superior para aminas primarias, una intermedia para secundarias, y una inferior para terciarias.- Una explicación de este fenómeno sería que el dipolo inducido contribuye con una cantidad constante al dipolo total dentro de cada clase de amina, pero que dicha contribución difiere significativamente entre primarias, secundarias y terciarias.-

En el caso del níquel, el campo asociado a este-- ion induciría en las aminas primarias, y en las condiciones de trabajo empleadas por Drago y colaboradores (34),un dipolo tal que,sumado- al momento permanente originaría un donor activo capaz de coordinarse En cambio el campo asociado al níquel no sería suficiente para activar a las aminas secundarias y terciarias.- Del mismo modo podrían explicarse las afinidades decrecientes manifestadas por la etilamina,-- dietilamina y trietilamina por los iones cobalto,cinc y calcio.-En otras palabras, que la causa de la diferente reactividad de las aminas alifáticas con diversos ácidos de Lewis debería buscarse en las diferentes polarizabilidades que presentan entre sí las aminas primarias, secundarias y terciarias.-

Bruehlman y Verhoek (36) realizaron un estudio-- comparativo entre los pK_a de aminas y las constantes de equilibrio-- para la primer etapa de coordinación con el ion plata.- Al graficar-- los logaritmos de estas constantes en función de los pK_a obtienen-- tres rectas, para aminas primarias, secundarias y terciarias respectivamente.- Si la basicidad de las aminas fuera independiente del ácido de Lewis que se toma con referencia, dichas rectas deberían tener pendiente unitaria.- En realidad se encuentra que su pendiente es aproximadamente 0.25 para las tres rectas, lo que indica que dos aminas que difieren en un factor de 10^4 en su basicidad frente al ion hidrógeno, sólo diferirán en un factor de diez en su basicidad frente al ion plata.- Para los autores, el hecho de que las constantes de equilibrio-- de las reacciones frente a plata abarquen un intervalo más estrecho-- que el abarcado por las contantes de las reacciones frente al ion hidrógeno, es un fenómeno de explicación dudosa que probablemente está relacionado con la diferencia de tamaño entre los iones plata e hidrógeno.- El hecho experimental es que los cambios en los grupos unidos- al nitrógeno provocan diferencias notorias en la afinidad por el protón y cambios mucho menores en la afinidad por los iones plata.- Si se toman en cuenta las conclusiones de Taft (35),podríamos atribuir la-- diferencia de comportamiento frente al mencionado par de iones al hecho de que el ion hidrógeno cree un campo más intenso que el ion plata; diferencias de polarizabilidad entre las distintas moléculas de--

amina originarían así diferencias de momentos dipolares totales mayores en el campo del hidrógeno que en el de la plata.-

Saville y colaboradores (37) estudiaron los sistemas amina-dimetilditiocarbamato de cinc; aislaron complejos de adición 1:1, y determinaron las constantes de equilibrio en tolueno para las reacciones

$$(Amina)Zn(S_2CNMe_2) \rightleftharpoons Zn(S_2CNMe_2) + Amina$$

por un método basado en medidas de solubilidad.- Los autores dicen no haber encontrado correlaciones entre los $pK_{disoc.}$ de estos complejos y los pK_a de las aminas en solución acuosa; en realidad emplearon aminas de familias muy distintas, y pocas aminas dentro de cada serie homóloga.- Por eso no estuvieron en condiciones de establecer correlaciones con seguridad.- De todos modos, dentro de las alifáticas encuentrgn el siguiente orden decreciente de estabilidades:

Etilamina > n-Butilamina > t-Butilamina > di-n-Butilamina

1.4.- OBJETO DE ESTE TRABAJO

Tal como se indica en la sección 2.4, las primeras fases estacionarias probadas fueron soluciones de los estearatos metálicos en Apiezon M.- En este medio inerte, las interacciones entre las aminas y los iones metálicos se hubieran podido estudiar sin la complicación que significa para el sistema la presencia de un disolvente complejante.- Con todos los estearatos metálicos disueltos y en el mismo estado, la serie de las afinidades por los distintos iones estudiados hubiera sido, muy probablemente, la secuencia normal de afinidades entre iones metálicos en solución y ligandos que se coordinan por medio de un átomo de nitrógeno.-

Por desgracia, problemas experimentales atribuíbles a la adsorción de las aminas en el soporte nos obligaron a modificar el sistema y a adoptar como disolvente a una diamina de alto peso molecular.- La idea original se postergó, pero no se dejó de lado; el desarrollo muy reciente de nuevos soportes (polímeros del tipo de los que constituyen los esqueletos básicos de las resinas intercambiadoras de iones) es probable que nos permita trabajar sobre las líneas de la idea original en un futuro próximo.-

Frente a la necesidad de trebajar con soluciones de los estearatos en Quadrol como fases estacionarias, se ensayó:

1°.- Tratar de establecer una secuencia de afinidades para las aminas estudiadas, y explicarla racionalmente en función de sus características estructurales.-

2°.- Interpretar en función de sus comportamientos frente a las aminas, posibles vías de interacción de las soluciones de jabones en Quadrol.-

No se intentó el cálculo de constantes de estabilidad para los complejos que evidentemente se forman entre las aminas y los iones disueltos en Quadrol por entenderse que no se trata de un fenómeno simple, sino de la adición de la amina como ligando extra a un complejo preexistente entre el catión y la diamina diluyente (Quadrol), para cuya resolución no se dispone, por el momento, de elementos suficientes.-

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- PREPARACION Y ANALISIS DE LOS ESTEARATOS METALICOS

Los estearatos metálicos fueron preparados por reacción entre soluciones de estearato de sodio y de una sal de ion metálico.

2.1.1.- REACTIVOS

Las sales metálicas utilizadas fueron en todos los casos de alta pureza; a continuación se consignan los productos de que se partió en cada caso.

Para el estearato de:

Cobre, de $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$, Merck, p.a.

Níquel, de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, B.D.H., Analar

Cinc, de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, Merck, p.a.

Plomo, de $Pb(NO_3)_2$, Meck, p.a.

Estroncio, de $SrCl_2 \cdot 6\ H_2O$, Carlo Erba, R.P.

Cadmio, de $Cd(CH_3CO)_2 \cdot 2\ H_2O$, Coleman & Bell, p.a.

Calcio, de $CaCO_3$, Mefck, p.a.

Paladio, de paladio metálico, 99.9%, por análisis del producto.-

El ácido esteárico empleado fue marca Fisher, calidad Fisher Reagent Chemical, punto de fusión 68-69.5°C, sobre el que se practicaron los siguientes controles:

a.- Determinación del peso molecular promedio: por titulación de una solución alcohólica del ácido con hidróxido de sodio acuoso 0.2 N, usando fenolftaleína como indicador, según Lewkowitsch (38).- El promedio de cuatro determinaciones dio un peso molecular de 282.7.-

b.- Análisis por cromatografía de gases: se esterificó al ácido por calentamiento a reflujo durante tres horas con metanol anhidro y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado, en corriente de nitrógeno.- El producto de reacción se disolvió en éter etílico y se pasó a una ampolla de decantación, en la cual se lavó la solución etérea con agua hasta reacción neutra y luego se

secó con sulfato de sodio anhidro.- Finalmente se virtió en un vaso de precipitación y se evaporó el éter en un baño a 35-40°C, haciendo incidir sobre la superficie del líquido una corriente de nitrógeno.- El producto así obtenido se analizó en una columna de 2.5 metros de largo y 0.64cm de diámetro externo, rellena con LAC-3-R-728 (Succinato de Dietilenglicol) al 25% sobre Chromosorb W 60/80 y operada a 180°C (ver, por ejemplo, (39)).- El cromatograma obtenido tenía tres picos, correspondiendo el primero de ellos al ácido palmítico (7.6%)y el tercero al ácido esteárico (89.5%); el del medio forzosamente debía corresponder a un ácido no saturado de 16 átomos de carbono, y estaba presente en un 2.9% en la mezcla; las asignaciones fueron hechas según las tendencias de elución que registra la bibliografía (39).-A dicha composición corresponde un peso molecular promedio de 281.9,lo cual representa una coincidencia aceptable con los 282.7 gramos por mol determinados por alcalimetría.- Por otro lado (y esto es lo que en realidad nos interesaba conocer) es evidente que es bajo el porcentaje de no saturación del ácido empleado.-

2.1.2.- PREPARACION DE LOS ESTEARATOS

Se siguió en líneas generales la técnica indicada por Whitmore y Lauro (40).-

Las soluciones de las sales metálicas fueron preparadas disolviendo en 50ml de agua la cantidad necesaria para exceder en un 5-10% a la requerida para reaccionar estequiométricamente con 3g de ácido esteárico.- Para preparar el estearato de calcio, se pesó la cantidad estequiométrica de carbonato de calcio más un 5% de exceso y se disolvió en ácido clorhídrico diluído (1+3);sobre esta solución se agregó carbonato de calcio en porciones pequeñas hasta que quedó un insoluble, y se filtró; la solución obtenida se diluyó a 50ml con agua.- Así se evitó el peligro de que la solución resultante fuese ácida.-

Para preparar el estearato de paladio,se disolvió el metal en agua regia en frío; la solución se llevó a casi sequedad,se trató con ácido clorhídrico diluído y se volvió a llevar a casi seco; el residuo se disolvió en unos mililitros de agua,se llevó a casi sequedad; y nuevamente se disolvió en agua.-Así se obtuvo-

una solución de paladio bivalente coloreada en pardo pero límpida.-

Se pesaron 3 g de ácido esteárico, y se disolvieron en 40 ml de alcohol de 96°, saponificando en caliente con hidróxido de sodio acuoso 0.2 N.- Se diluyó con agua hasta aproximadamente 250 ml, y se calentó a 60°C.- Sobre esta solución se virtió muy lentamente la de la sal metálica, también a 60°C, y con agitación continuada.- Se filtró en caliente por embudo Büchner, lavando el precipitado con agua tibia hasta reacción negativa del ion metálico.-Se secó al vacío en el mismo filtro y se pulverizó en mortero al producto seco.- Luego se extrajo con éter de petróleo o acetona en un extractor continuo de Soxhlet para eliminar el posible ácido esteárico libre.- El producto final se obtuvo secando al vacío y moliendo.-

Para la obtención del estearato de paladio fue necesario eliminar cuidadosamente el alcohol de la solución de estearato de sodio previo a la adición del cloruro de paladio dada la acción reductora del alcohol en caliente sobre las sales paladiosas, que provocaba la precipitación de paladio metálico.- El alcohol fue eliminando evaporando la solución de estearato de sodio por tres veces consecutivas, en baño maría, hasta aproximadamente 1/5 de su volumen original de 250 ml, con reposición intermedia de agua para restituir el volumen inicial; en estas condiciones no se observó precipitación de paladio metálico.-

2.1.3.- ANALISIS

El análisis de los jabones obtenidos se realizó hidrolizándolos en medio clorhídrico (los de plomo, estroncio, calcio y paladio) o sulfúrico (los restantes) y en caliente hasta que la masa sobrenadante fundida (ácido esteárico) quedaba prácticamente incolora; entonces se dejaba enfriar y se transfería a una ampolla de decantación en la que se extraía el ácido esteárico con éter y la fase etérea con agua, reuniéndose por un lado los líquidos acuosos y por otro los etéreos.- El extracto etéreo se lavaba dos veces con agua para eliminar acidez mineral, se llevaba a seco en baño maría, se tomaba el residuo con alcohol, y se valoraba con álcali 0.2 N frente a la fenolftaleína.- En la fase acuosa se valoraba el metal, empleándose para ello-

las siguientes técnicas:

Cobre: por yodometría (41)

Níquel: por gravimetría, precipitándolo con dimetilglioxima (42)

Plomo y Cinc: se neutralizaron las soluciones, se agregó un regulador de pH 10 (NH_3 + NH_4Cl), un exceso conocido de sal disódica del EDTA 0.1 molar y gotas de negro de eriocromo T, titulando el exceso de EDTA en caliente, con solución 0.1 molar de cinc

Paladio: por gravimetría, precipitándolo con dimetilglioxima(43)

En la tabla N°1 se han reunido los resultados experimentales obtenidos para los jabones analizados, a la vez que los porcentajes teóricos de metal y de ácido que corresponderían a estearatos preparados con un ácido de peso molecular promedio 282.7.

Tabla N° 1

Análisis de los estearatos metálicos

Estearato de	% de Metal		% de Acido	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Cobre	10.1	9.5	89.9	89.6
Níquel	9.4	8.9	90.6	86.1
Cinc	10.4	10.2	89.6	90.4
Plomo	26.9	26.8	73.1	73.4
Paladio	15.9	14.9	84.1	85.2

2.2.- LAS AMINAS ESTUDIADAS Y SU ANALISIS

Se estudió un total de trece aminas, todas ellas alifáticas, aunque de diversos tipos.- En la tabla N° 2 se indican los nombres, puntos de ebullición y constantes de disociación básica en los casos en que fue dado obtenerlos de las fuentes bibliográficas, y número de orden que se les asignó con el fin de simplificar nuestras anotaciones.- De ahora en adelante será común que al referirnos a alguna amina en particular lo hagamos por el número de orden.-

Todas las aminas utilizadas fueron adquiridas de la firma Aldrich Chemical Company.-

Con el fin de verificar su pureza fueron analizadas-

TABLA Nº 2

Aminas estudiadas

Nº	Nombre	Fórmula	Punto de ebullición (ºC)			$K_b \times 10^4$		
			(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(d)
1	n-Propilamina	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	48.7	48.7	48.6	4.7	3.9	3.39
2	Isobutilamina	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	68.0	68.0	65-67	3.1	2.6	
3	n-Butilamina	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	77.8	76.0				3.98
4	n-Heptilamina	$CH_3(CH_2)_6NH_2$	158.3		154-6			
5	2-Aminobutano	$CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$	63.0	63.0		4.4	3.6	
6	2-Aminopentano	$CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)CH_3$	92.0	91.0				
7	2-Aminoheptano	$CH_3(CH_2)_4CH(NH_2)CH_3$	142.0					
8	3-Aminoheptano	$CH_3(CH_2)_3CH(NH_2)C_2H_5$	140.0					
9	1,4-Dimetilpentil amina	$(CH_3)CH(CH_2)_2CH(NH_2)CH_3$						
10	t-Butilamina	$(CH_3)_3CNH_2$	46.4(43.8)	43.8			2.8	2.80
11	Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	55.5	56.5	55.5	12.6	10.1	8.50
12	Dipropilamina	$(CH_3CH_2CH_2)2NH$	110.7	110.7		10.2	8.2	
13	Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	86.0	89.5	85-91	6.4	5.2	7.4

a) Handbook of Chemistry and Physics, Hodgman, C.D., ed., Chemical Rubber Publishing Co., 44 th. edition.-

b) International Critical Tables, Vols. I y VI, Mc. Graw-Hill Book Co, 1 st. edition, 1929.-

c) Aldrich Chemical Company, Catálogo 1967-8.-

d) Albert, A. y Serjeant, E.P. "Ionisation Constants of Acids and Bases". Methuen, London, 1962.-

cromatográficamente en una columna de dos metros de largo y 0.64cm-- de diámetro externo, con un relleno constituído por 15% de Carbowax-- 20 M sobre Chromosorb W 60/80 desactivado.- La desactivación del so-- pórte se realizó según la técnica indicada por Smith y Radford (44),- depositando sobre el Chromosorb W un 5% de su peso de hidróxido de po tasio; para ello, el hidróxido de potasio se disolvió en metanol, y-- sobre esta solución se virtió al Chromosorb W, llevando a seco en eva porador rotatorio.- Sobre el soporte así tratado se depositó un 15%-- de su peso total de Carbowax 20 M en la forma convencional.-

Esta columna fue operada a 60 ml/min. y a temperatu ras entre 60 y 100°C, según la amina a analizar.- Se siguió el crite- rio de que la presencia de un solo pico indicaba que el producto en-- cuestión era puro.- Operando con altas sensibilidades no se llegaron- a detectar más que trazas de otras sustancias en algunas de las ami-- nas; dichas impurezas estaban siempre por debajo del 1%, razón por la cual se decidió usar las drogas tal como se recibieron de fábrica.-

2.3.- <u>EQUIPO EMPLEADO</u>:

La medición de volúmenes de retención con exactitud requiere un control de variables más ajustado que la práctica analíti ca corriente,- De estas variables, la que más afecta al volúmen de re tención es la temperatura de la columna.- El volumen de retención es- pecífico está relacionado con la temperatura por la ecuación.-

$$V_g = C \cdot e^{\Delta H_e^s / RT}$$

((ver (45)), donde ΔH_e^s es el calor molar de evaporación desde una so- lución, C es una constante que depende del sistema soluto-fase esta-- cionaria, R es la constante de los gases y T es la temperatura de la- columna en grados Kelvin.- De dicha ecuación deducimos que

$$\frac{1}{V_g}\frac{\partial V_g}{\partial T} = -\frac{\Delta H_e^s}{RT^2}$$

Si suponemos un ΔH_e^s de 10 Kcal/mol y una temperatu- ra de trabajo de 300°K, siendo R = 2 cal/(grado x mol), la fórmula an terior nos da:

$$\frac{1}{V_g}\frac{\partial V_g}{\partial T} = -0.05\ (\text{grados})^{-1}$$

es decir que una variación de un grado en la temperatura producirá cambios en el columen de retención específico del orden del 5%, lo cual es aceptable en un análisis cuantitativo, pero de ningún modo lo es cuando el objetivo es determinar volúmenes de retención para aplicarlos a la identificación de sustancias o a cálculos termodinámicos.- En estos últimos casos la temperatura no ha de variar más de 0.2°C durante las determinaciones, y esta fue la razón que nos obligó a construir un horno que respondiera a dichas características.-El horno de nuestro equipo original (Aerograph Hy-Fl 600 D) tenía oscilaciones mucho mayores de temperatura y gradientes térmicos que hubieran quitado a las determinaciones todo valor cuantitativo.-

En la figura N° 1 se da un esquema general del equipo utilizado.-

Como gas portador se usó nitrógeno de elevada pureza (cuatro bandas, provisto por "La Oxígena", S.A.); todas las conexiones se hicieron con tubos de cobre recocido o de acero inoxidable de 3.2 mm de diámetro externo.- El gas portador atraviesa el regulador del cilindro y es conducido por un tubo de 3.2 mm de diámetro hasta el regulador de presión A (regulador Ottonello-Fisher, modelo 912, al que se le cambió el resorte original por otro de mayor resistencia que permitiera trabajar a presiones más elevadas).A la salida del regulador se colocó un manómetro B de 0 a 2.1 atmósferas para medidas aproximadas de presión.- Un tubo de cobre de 3.2mm comunica con una T de metal, una de cuyas ramas está conectada con el inyector D y la otra con un manómetro de mercurio de tubo abierto C.-

Se utilizó el inyector de un horno Aerograph 600D- el cual consiste en un bloque metálico calefaccionado por una resistencia de cartucho; las inyecciones se hicieron a través de un tabique de goma de siliconas por medio de una jeringa Hamilton de 1 microlitro.- La resistencia calefactora se alimentaba directamente desde línea, a través de un variostato, y la temperatura se medía con un- termómetro al grado ubicado en una cavidad simétrica a la de inyección y paralela a ésta; el conjunto se aisló con lana de vidrio recubierta por una tela de amianto.-

Las columnas utilizadas, E, fueron de vidrio,en U,-

de 1 metro de largo y 4.5 mm de diámetro interno; éstas se fijaban en dos receptores cónicos de bronce con rosca externa, llevando ambos extremos de las columnas conos de Teflon y arandelas y tuercas de bronce.- Los receptores para ambos extremos de la columna se fijaron en una varilla de bronce, la cual estaba atornillada a la tapa del horno (ver Fig.Nº 2); por medio de tubos cortos de acero de 3.2 mm; uno de los receptores comunicaba con el inyector y el otro con el detector F.-

Se usó el detector de ionización de llama del equipo Aerograph 600 D, cuyo zócalo estaba sumergido en el baño de aire, recibiendo aire e hidrógeno por dos entradas ubicadas en la tapa del horno.-

Los caudales se midieron con un caudalímetro de burbuja construído con el tubo de una bureta de 50 ml.-

La señal del detector era captada por el electrómetro H del equipo Aerograph 600 D, y la salida del electrómetro se grafió en un registrador Sargent, modelo SR, operado en 1.25 mV y con una velocidad de carta de 12.7 mm por minuto.-

El hidrógeno para la llama provenía de un cilindro; luego de atravesar el regulador del cilindro era pasado por un filtro J de tamiz molecular, y desde éste directamente a un regulador de presión K y manómetro L de características similares a los ubicados en la línea de nitrógeno.- El regulador comunicaba con el detector a través de una restricción M constituída por un tubo de acero de 3.2 mm relleno con tamiz molecular.-

El aire necesario en el detector era suministrado por un compresor; la corriente era primero regulada y filtrada en un filtro Cano de metal sinterizado, provisto de regulador y manómetro (O y P), atravesaba después una restricción Q y finalmente una columna R, de 1.1 m de largo y 3 cm de diámetro, rellena con gel de sílice, en la que se secaba.-

El horno para albergar a las columnas está constituído por un caño de bronce (deflector), de 15 cm de diámetro y 62cm de altura, construído en chapa de 1 mm y forrado por fuera con una lámina de amianto de 2 mm de espesor, que lleva arrollada exteriormen

te y mediante soportes cerámicos una resistencia de níquel-cromo de 1.2 Kw. Por fuera hay un tubo de Caposite, de 27.5 cm de diámetro interno, 2.5 cm de espesor de pared, y 65 cm de altura, que en su parte inferior está cerrado por una plancha de Caposite de 5 cm de espesor. En su parte superior, este cilindro lleva adaptado un cierre constituído por una arandela de lámina de aluminio de 1.5 mm de espesor, cuyos diámetros externo e interno miden 34 y 25 cm respectivamente; sobre esta arandela asienta la tapa del horno.-

El conjunto está rodeado lateralmente por una carcasa cilíndrica, de 36 cm de diámetro y 75 cm de altura, construída en chapa de hierro decapada de 1 mm; entre ésta y el cilindro de Caposite queda un espacio de aproximadamente 2 cm que se rellenó con lana de vidrio.-

La tapa y base de la carcasa se construyeron en chapa de 2 mm. La tapa lleva una aislación constituída por dos planchas de Caposite de 2.5 cm de espesor, y por debajo de ésta una lámina de aluminio de 1.5 mm, que hace contacto con la arandela de aluminio que corona el cuerpo del horno.-

En la tapa se colocaron el inyector y el detector, teniendo especial cuidado de que quedaran en el espacio anular entre el tubo de bronce y el de Caposite, con el fin de no introducir puntos calientes en la cámara de la columna. De la tapa pende también la planchuela de bronce en que van colocados los dos receptores cónicos para conectar la columna. Además, la tapa tiene dos orificios por los que pasan un termómetro y un tubo de bronce que lleva las conexiones del termistor que actúa como elemento sensible del circuito de regulación térmica. Dicho termistor asoma por la parte inferior del tubo, quedando aproximadamente a la altura media de la columna.-

En el centro de la base se ha perforado un orificio por el que entra el eje de un motor eléctrico de 1/35 de HP, 1200 r.p.m. y arranque por capacitor; este eje remata en una hélice de cuatro paletas, construída en chapa de bronce de 1 mm y cuyo diámetro es apenas inferior al del deflector.-

El horno va asentado y atornillado a una mesa de made

ra, a la que también se ha fijado el motor impulsor del ventilador.-

El ventilador succiona aire y lo envía hacia arriba por dentro del deflector; el aire choca con la tapa y desciende por el espacio anular exterior, en el que se calienta en contacto con la resistencia calefactora. Este ciclo se cumple a gran velocidad y por ello el gradiente se mantiene bajo: menos del 1 % de la temperatura de trabajo entre el punto más caliente (base) y el más frío (tapa).-

El elemento detector de temperatura es un termistor Siemens K 17, de 10 Kohm a 20°C, con un coeficiente de temperatura de - 4%/°C y con pequeña constante térmica de tiempo (3 segundos). - El sistema de control en sí está constituído por un rectificador controlado de silicio, del tipo bidireccional ("Triac"), General Electric SC 45 D, para 400 V y hasta 10 A, que permite manejar holgadamente la potencia necesaria. Este elemento actúa controlado por un sistema "on-off", el cual conecta o desconecta la carga a toda la tensión de línea, dentro del diferencial de temperatura que se especificó (0.1°C). Dentro de las variantes posibles para este tipo de - control, se optó por la conocida como "zero voltage switching", en la cual la tensión es conectada o desconectada a la carga sólo en instantes en que la onda sinusoidal pasa por el valor cero. La figura N° 3 es un esquema funcional simplificado del sistema completo. - El circuito regulador será objeto de una publicación (46).-

El sistema "on-off" de regulación determina que la temperatura en un punto dado del horno oscile constantemente; estas oscilaciones cubren un intervalo de $\pm$ 0.05°C, cuyos límites se han mantenido constantes en funcionamiento continuado de hasta 48 horas, durante las cuales la tensión de línea varió dentro de un intervalo muy amplio, que tuvo 205 V como mínimo y 230 como máximo. El equilibrio se alcanza muy rápidamente: algo menos de una hora, lo cual es muy poco si se considera lo preciso de la regulación. Una vez alcanzado el equilibrio, las oscilaciones son muy rápidas: alrededor de una una oscilación cada 30 segundos, variando en función de las temperaturas de trabajo y ambiente. Si se toman en cuenta las características aislantes del vidrio de que están construídas las columnas, se -

hace evidente que esas oscilaciones que son de 0.1°C en el aire que rodea a la columna deben llegar muy amortiguadas al seno del relleno.-

El caudal de nitrógeno fue controlado durante períodos prolongados y en más de una oportunidad; las variaciones entre valores extremos siempre fueron inferiores al 1% del valor promedio del flujo.-

El inyector no fue temostatizado y su temperatura varió entre 175 y 185°C; está demostrado experimentalmente que variaciones de este orden no introducen cambios en el volumen de retención (ver por ejemplo (47)).-

La temperatura del horno se midió mediante un termómetro al 0.2°C, el cual, con ayuda de una lupa, permitió apreciar el 0.1°C.-

2.4.- ENSAYOS PRELIMINARES: LA BUSQUEDA DE UN SOPORTE Y UN DISOLVENTE QUE PERMITIERAN LA OBTENCION DE PICOS DEFINIDOS Y SIMETRICOS.-

Tal como se ha indicado en 1.4, la intención original fue usar como fases estacionarias soluciones de los estaratos metálicos en un disolvente que fuera lo más inerte posible. Con este fin se ensayaron las solubilidades de los estearatos de cobre, níquel, cinc y plomo en Apiezon M, encontrándose que eran satisfactorias dado que permitían la preparación de soluciones 0.1 molales, que era la máxima concentración que se pensaba usar. Se conocía el grave problema de "coleado" que presentaban las aminas en columnas convencionales debido a su adsorción sobre el soporte de la fase estacionaria pero se pensó en la posibilidad de evitarlo inyectando muy pequeñas cantidades de aminas.-

Se preparó (según la técnica descripta en 2.5) una columna de Apiezon M al 20% sobre Chromosorb W 60/80 y, al trabajar con ella, se encontró que originaba picos con frentes netos y colas interminables, signo clásico de adsorción sobre el soporte; la situación no mejoraba inyectando pequeños volúmenes de soluciones al 1% de las aminas en n-heptano.-

Entonces se preparó una columna análoga a la anterior pero usando Chromosorb W 60/80 silanizado, tratamiento éste que blo-

quea los sitios de adsorción más activos del soporte. Operando en — iguales condiciones que con la columna anterior, se encontró una leve mejoría en los picos, pero todavía se estaba muy lejos de lo requerido.-

Buscando un soporte inerte se llegó al Teflon 6 (Johns Manville). Los rellenos que llevan Teflon 6 como soporte deben ser preparados en frío, pues este material se agruma por calentamiento; incluso deben enfriarse la columna y el relleno por debajo de — 17°C para proceder al llenado. Como no se disponía de ningún disolvente capaz de disolver a los jabones en frío, no quedaba otra solución que intentar preparar el relleno en caliente, usando tolueno como disolvente del Apiezon, y luego congelarlo en la esperanza de que el polvo volviese a adquirir características satifactorias de fluidez. Así se hizo, pero los grumos de partículas no se rompieron ni aún luego de permanecer 48 horas en congelador. Por este motivo, se desechó al Teflon 6 como soporte.-

La bibliografía acerca de desactivación de rellenos para aplicarlos a la cromatografía de aminas es abundante (44,48,49). En general el problema es resuelto depositando alrededor de un 5% de hidróxido de potasio sobre Chromosorb W, y preparando luego el relleno con el soporte así tratado; la adsorción se atribuye a grupos — oxhidrilo de carácter ácido en los silicatos, y estos grupos serían neutralizados por el álcali. Sin embargo, si luego de tratar al soporte con hidróxido de potasio se lo lava para eliminar el exceso de álcali, las columnas que se obtienen siguen produciendo picos con — "colas", aunque la situación mejora con respecto al producto no tratado con álcali. No hay duda de que la acción del hidróxido de potasio no es tan fácil de explicar, y es muy probable que sea necesario un exceso para provocar alguna otra modificación en el relleno.-

Era evidente que nosotros no podíamos apelar al recurso del álcali pues éste descompondría a los estearatos. Pero siempre sobre la base del carácter básico del desactivante se hicieron ensayos con otros productos: bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, y óxidos de aluminio, magnesio y circonio. Antes de tratar el soporte, se ensayó la compatibilidad de las bases con los jabones; estos ensayos consistieron en calentar a 100°C soluciones de los estearatos en Apiezon con un exceso del posible desactivante. Con todas las

sustancias mencionadas, excepto con óxido de circonio, aparecían — síntomas notorios de descomposición del estearato; los ensayos se — realizaron junto a un testigo sin base desactivante.-

Teniendo en cuenta estos resultados se realizaron — dos ensayos con óxido de circonio.-

El primero de ellos consistió en un intento de usar- como soporte al óxido. Con ese fin se precipitó mediante amoníaco— al óxido a partir de una solución de cloruro de circonilo; se lavó- el precipitado hasta reacción negativa de cloruros y se calentó a - 500°C. Entonces se lo trituró con el máximo de cuidado, tamizando - luego de haber aplicado el pilón muy suavemente, y repitiendo esta- operación un gran número de veces hasta que todo el producto pasó - por tamiz N° 80. En estas condiciones, la fracción 60/80 representa ba tan sólo un 10% del peso del precipitado, y el resto era polvo - fino. Debido al bajo rendimiento y elevado costo, se dejó de lado - esta posibilidad.-

El segundo intento consistió en depositar una capa - de ZrO_2 sobre el Chromosorb W. Paralelo se preparó una solución de- $ZrOCl_2.8\ H_2O$ en metanol, se sumergió en ella al Chromosorb W 60/80, y se llevó a seco en evaporador rotatorio. El producto así obtenido se calcinó durante tres horas a 600°C para asegurarse la conversión total del cloruro de circonilo en óxido de circonio; la cantidad — utilizada del cloruro era tal que el soporte contendría, luego de - tratado térmicamente, un 20% de ZrO_2. Con este producto se preparó- una columna con 20% de Apiezon M que, al ser ensayada con aminas, - evidenció el mismo problema de coleo que las anteriores.-

Se llegó así a la conclusión de que para ser eficiente el desactivante debía ser definidamente básico, o al menos lo suficientemente básico como para provocar la descomposición de los jabones metálicos.-

A esta altura no quedó duda de que para llevar adelante el proyecto no quedaba otra alternativa que modificar el sistema en una dirección que se había querido evitar hasta ese momento Se conocían dos trabajos en los que se utilizaban aminas pesadas pa

ra separar cromatográficamente compuestos con nitrógeno básico. Uno de ellos empleaba mezclas de tetrahidroxietilendiamina (THEED) y tetraetilenpentaamina (TEP) (50), y el otro usaba Quadrol (51). Las aminas pesadas eran buenas fases estacionarias para aminas inferiores, y a la vez evitaban el coleo.-

Se preparó un relleno de TEP al 20% sobre Chromosorb W 60/80, y se encontró al secarlo al vacío que se producía una evaporación bastante importante de fase estacionaria, lo cual indicaba que dicha fase estacionaria sería útil tan sólo a bajas temperaturas. Este problema fue imposible de prever por cuanto los datos sobre la temperatura máxima de trabajo como fase estacionaria que aparecían en los catálogos de fabricantes eran por demás anárquicos (desde 35 hasta 150°C). Por esta razón se dejó de lado la TEP y se comenzó a trabajar con Quadrol.-

El Quadrol es la N,N,N,N- tetrakis (2-hidroxipropil)-etilendiamina:

$$CH_3CH(OH)CH_2)_2N CH_2CH_2N (CH_2CH(OH)CH_3)_2$$

Preparada una columna con 20% de Quadrol sobre Chromosorb W 60/80, y probada en condiciones iguales a las anteriores con las aminas con que se iba a trabajar, dio resultados muy satisfactorios: la mejoría en los picos era notable y la asimetría que presentaban perfectamente aceptable.-

2.5.- COLUMNAS EMPLEADAS Y SU PREPARACION

Antes de proceder a preparar las columnas cromatográficas se practicaron ensayos de solubilidad de los estearatos en Quadrol. Estos ensayos se hicieron pesando en tubos pequeños Quadrol y estearato en cantidades tales que la solución resultante fuese 0.1 molal, y calentando a 130°C. Luego los tubos eran mantenidos varias horas a 110°C, 90°C y 70°C, con la finalidad de observar si al disminuir la temperatura precipitaba el jabón, en previsión de que este proceso pudiera producirse lentamente.-

Fue así que tuvo que descartarse el estearato de plomo, que no se disolvió totalmente ni aún a 130°C; el de estroncio daba soluciones límpidas a 130°C, pero precipitaba a 90°C, lo -

cual impedía su empleo. Los jabones de níquel, cinc, calcio y cobre- se disolvían y permanecían en solución a 70°C. En cuanto al estearato de paladio, al calentarlo con Quadrol y aún a 70°C, originaba un precipitado negro de paladio metálico; evidentemente la reducción -- era atribuíble a las cuatro funciones alcoholicas de las cadenas propílicas del Quadrol. En consecuencia, se desecharon por inaplicables los estearatos de plomo, estroncio y paladio.-

En la preparación de las columnas, además de los estearatos cuya obtención se detalla en 2.1, se utilizaron:

Soporte: Chromosorb W 60/80, Johns-Manville Corp., adquirido de Varian Aerograph

Disolvente: Quadrol, Wyandotte Chem. Corp., adquirido de -- Varian Aerograph

Para todas las columnas se siguió igual técnica: se - pesaban las cantidades de Quadrol y estearato necesarias para dar la molalidad buscada; se disolvían ambos en tolueno (Baker p.a.), y la solución se transfería al balón de un evaporador rotatorio; sobre la solución se vertía el Chromosorb en cantidad tal que la concentración de fase estacionaria en el relleno final siempre fuera del 20%, independientemente de la concentración de jabón en la fase estacionaria. Se calentaba el balón en un baño de glicerina a 120°C, a la - vez que se lo hacía rotar a mínima velocidad. En estas condiciones,- el tolueno tardaba entre 1.5 y 2 horas en ser totalmente evaporado.- En realidad, para todos los estearatos excepto el de cinc se hubiera podido usar benceno como disolvente en la preparación del relleno; - pero debido a la insolubilidad del estearato de cinc en benceno y -- con el fin de procesar a todos los rellenos en idénticas condiciones se empleó tolueno en todos los casos a pesar de su menor volatilidad. Una vez que la masa quedaba prácticamente seca, se bajaba la temperatura del baño hasta aproximadamente 70°C y se aplicaba vacío durante 10-15 minutos, al cabo de los cuales se obtenía un relleno perfectamente fluído, listo para cargar la columna y usar.-

Dicho relleno se colocaba en un pesafiltros y se pesaba. La columna, que tenía forma de U, se colocaba verticalmente y se procedía a su llenado desde ambos extremos, mediante un embudo. Esta

operación se cumplía con los máximos cuidados, evitando toda pérdida de material y golpeando frecuentemente al tubo para provocar el descenso del nivel de relleno. Una vez finalizado el llenado, se volvía a pesar el pesafiltros, y por diferencia se obtenía la masa de relleno que se había introducido. Los extremos de la columna se obturaban finalmente con tapones de lana de vidrio.-

En el curso del trabajo ocurrieron hechos que motivaron que también debiera dejarse de lado al estearato de cobre. Se preparó una columna del citado jabón en concentración 0.1 molal en Quadrol, conteniendo el relleno un 20% de fase estacionaria. Se operó la columna a 70 y 90°C sin anomalías notorias, pero al trabajar a 110°C se encontró que no eluían las aminas primarias, aunque sí las secundarias y terciarias. Al observar la columna se encontró que ésta presentaba una coloración parduzca clara, totalmente diferente del celeste pálido original, lo cual indicaba claramente descomposición de la fase estacionaria. Si bien Phillips y colaboradores (7) ya indicaban descomposición de las columnas de estearato de cobre, y atribuían el hecho a la acción de los solutos inyectados, quedaban también otras dos posibilidades: 1) que la descomposición se debiera a trazas de oxígeno presentes en el nitrógeno (a pesar de ser éste muy puro), ó 2) que la descomposición se produjera inclusc en un medio inerte.-

Con el fin de determinar la causa real se preparó una nueva columna igual a la anterior y se le calentó durante 7 horas a 110°C, haciendo pasar nitrógeno previamente burbujeado en una solución de sal cromosa; se trabajó a muy bajo caudal para asegurar un íntimo contacto del gas con el reductor, y en ningún momento se inyectó sustancia extraña alguna. Luego de este tratamiento, se encontró que la columna presentaba un aspecto igual a la anterior; la conclusión fue que el estearato de cobre se descomponía por calentamiento prolongado de la columna aún en atmósfera inerte.

La posibilidad era una reducción del Cu (II) a Cu(I) o eventualmente a cobre metálico por materia orgánica, con la consiguiente oxidación de ésta. Desde nuestro punto de vista, y aún

cuando no se demuestre exactamente el o los estados de oxidación final y la intensidad del proceso de reducción, bastaría probar la descomposición del estearato.-

Con ese fin se realizó el siguiente análisis: se agotaron 4.480 g de relleno en extractor Soxhlet con benceno, buen disolvente del estearato de cobre. El extracto se llevó a seco y el residuo así obtenido se mineralizó con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. El insoluble en benceno, constituído en su mayor parte por - Chromosorb W (que no contiene originalmente cobre) fue también tratado con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico hasta total mineralización, y finalmente se separó la solución límpida. Ambas soluciones,- la proveniente del extracto y la proveniente del insoluble en benceno, fueron llevadas a humos blancos y finalmente diluídas en matraces aforados. En las dos se determinó espectrofotométricamente cobre con dietilditiocarbamato de sodio, según (52), por extracción con - tetracloruro de carbono en presencia de EDTA y citrato de amonio, a- pH 7-9. De los 5.6 mg de cobre total que debían contener los 4.480 g de relleno analizados, se encontraron 3.05 mg en la solución proveniente del extracto benzénico y 1.95 mg en la proveniente del insoluble, lo cual equivale a una recuperación del 89.3%. El resultado indica claramente que el benceno extrajo sólo el 61% del cobre presente, quedando el 39% restante en el soporte, y no como estearato por cierto. Se hace evidente la descomposición del estearato y el pasaje del cobre a alguna forma no extraíble por benceno. Aun cuando subsista la duda acerca de sí esa fracción del cobre está como cuproso o - elemental, dado el orden de la cantidad en que se encuentra y su no- relevancia a los efectos de este estudio, no se ha considerado necesario su esclarecimiento.-

Descartado el empleo del estearato de cobre, se prepararon las siguientes columnas:

Quadrol, al 20% en Chromosorb W 60/80, conteniendo 5.011g de- relleno

Estearato de Calcio 0.10,0.05, y 0.01 molal en Quadrol, al 20% en Chromosorb W 60/80; contenían 4.667, 4.371 y 4.620g de relleno, respectivamente

Estearato de Cinc 0.10 molalsen Quadrol, al 20% en Chromosorb W 60/80, conteniendo 5.011 g de relleno

Estearato de Cadmio 0.10, 0.05 y 0.01 molal en Quadrol, al 20% en Chromosorb W 60/80; contenían 4.848, 5.021 y 4.940 g de relleno, respectivamente

Estearato de Níquel 0.10, 0.05 y 0.01 molal en Quadrol, al 20% en Chromosorb W 60/80; contenían 4.563, 4.915 y 4.520 g de relleno, respectivamente.-

2.6.- TECNICA UTILIZADA EN LA MEDICION DE LOS VOLUMENES DE RETENCION CONDICIONES DE TRABAJO PARA CADA COLUMNA

Todos los volúmenes de retención tabulados en la parte 3 son volúmenes de retención específicos (53), lo cual implica - que se les han aplicado las siguientes correcciones:

1.- Por volumen muerto de la columna
2.- Por compresibilidad del gas portador
3.- Conversión a 0°C
4.- Expresión por gramo de fase estacionaria

En el trabajo con cada columna se midieron las siguientes variables:

1.- Caudal de gas portador
2.- Temperatura del gas portador en el caudalímetro
3.- Presión de entrada a la columna
4.- Presión de salida de la columna
5.- Temperatura de la columna

El caudal de gas portador se midió con un caudalímetro de burbuja antes y después de cada serie de experiencias, las - cuales consistían en la inyección de todas las aminas a cada par de valores de temperatura y caudal; en todos los casos se efectuaron - no menos de cinco medidas antes y cinco después; en ningún caso la dispersión de los valores individuales de cada serie fue mayor del 1% con relación al valor medio.-

Previamente a la medida del caudal se midió la temperatura del gas en el caudalímetro, introduciendo en el tubo de éste un termómetro al 0.2°C; se efectuaron lecturas cada dos minutos, y - se consideró temperatura del gas el valor que se mantenía constante durante cuatro lecturas sucesivas; en general, esto implicaba dejar el termómetro sometido a la acción del nitrógeno durante períodos -

no menores de veinte minutos.-

La presión de entrada se midió con un manómetro de — mercurio; el valor obtenido era prácticamente coincidente con la presión en la entrada de la columna; la caída existente entre el manómetro y la salida del inyector era casi nula.-

Se tomó como presión de salida a la presión atmosférica; entre el final de la columna y el exterior había tan solo 5 cm - de un tubo de 3.2 mm de diámetro y los 2 cm del capilar de cuarzo — del detector, por lo cual la aproximación no introducía prácticamente error. Por otro lado, las pequeñas diferencias que pudieran existir entre las presiones reales de entrada y salida de la columna y— las lecturas en el manómetro y barómetro respectivamente, introducían errores de signo opuesto.-

La temperatura de la columna se midió con un termómetro al 0.2°C, como ya se indicó en la descripción del equipo empleado.-

Simultáneamente con la inyección de cada soluto se — ponía en marcha el motor impulsor de la carta del registrador mediante una llave colocada al lado del inyector; la diferencia entre ambas operaciones era así de fracción de segundo. El tiempo de retención se medía con regla milimetrada y lupa sobre la carta, entre el punto de inyección y el máximo de cada pico. Era factible así apreciar las distancias al 1/5 de mm o, lo que es lo mismo, 0.94 segundos para una velocidad de carta de 12.7 mm/minuto.-

El volumen muerto de las columnas se midió inyectando 3µl de metano; este control se repitió varias veces para cada serie de experiencias y servía para verificar la constancia de las condiciones operacionales. Los volúmenes muertos de las columnas fueron - del orden de 10 ml.-

En el cálculo de los V_g se cumplieron los siguientes pasos:

1.- al tiempo de retención del soluto (t_R) se le restó el - del metano (t_M)

2.- el caudal, medido a la temperatura del caudalímetro T_f,

se convertía a 0°C, valor que designamos F°

3.- con los datos de presión de entrada y de salida se calcu laba el factor de corrección por compresibilidad (f)

4.- conocido el peso de relleno contenido en la columna, se podía calcular el peso de fase estacionaria w que contenía

En estas condiciones, V_g queda dado por:

$$V_g = f\,(t_R - t_M)\,\frac{F^{\circ}}{w}$$

El volumen de retención específico es el parámetro cromatográfico más apto para efectuar comparaciones, pues es independiente de las condiciones experimentales. Es función sólo de la temperatura de la columna y del sistema soluto-fase estacionaria.-

Todas las columnas fueron operadas a 70.3, 90.3 y 110.0°C. Dentro de cada temperatura, la de Quadrol y las de los estearatos en concentración 0.10 molal fueron operadas a caudales de 50, 70, 90 y 110 ml/min.; para cada temperatura, los valores calculados a partir de los datos a diferente caudal resultaron satisfactoriamente reproducibles, con coeficientes de variación menores del 4%.-

Las columnas de los estearatos en concentración 0.05 y 0.01 molal fueron operadas a 70.3, 90.3 y 110°C, y a dos caudales diferentes (50 y 70 ml/min.) para cada temperatura; los valores calculados con los datos obtenidos a una misma temperatura y distinto caudal también concordaron satisfactoriamente. Todas las muestras fueron inyectadas con una jeringa Hamilton de 1 µl; los volúmenes inyectados oscilaron entre 0.1 y 0.2 µl.-

3.- PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1.- EL EFECTO DEL ION METALICO

3.1.1.- COLUMNA DE QUADROL

Tal como se indicó en la parte experimental, la columna de Quadrol al 20% sobre Chromosorb W 60/80 fue operada a 70.3, 90.3 y 110°C; a cada temperatura fueron medidos los volúmenes de retención a 50, 70, 90 y 110 ml/min.. En la tabla N° 3 se indican los volúmenes de retención específicos a cada una de las temperaturas.-

Ya vimos en la sección 2.3 que el volumen de retención específico, V_g, está relacionado con el calor molar de evaporación desde solución, ΔH_e^s, y con la temperatura absoluta de la columna por la ecuación

$$\log V_g = \frac{\Delta H_e^s}{2.3\ RT} + \text{constante}$$

Si se hace la aproximación de igualar ΔH_e^s a ΔH_v, que es el calor molar de evaporación (lo cual es lícito para soluciones ideales) y se aplica la Regla de Trouton, se obtiene

$$\Delta H_e^s \cong \Delta H_v = 23\ T_{eb}$$

$$\log V_g = \frac{23\ T_{eb}}{2.3\ RT} + \text{constante} = \frac{5}{T}\ Teb + \text{constante}$$

donde T_{eb} es la temperatura de ebullición del soluto expresada en grados Kelvin. Esta ecuación implica que el gráfico de $\log V_g$ en función de la temperatura de ebullición dará una recta para cada familia de homólogos. La pendiente de dicha recta será cercana a 5/T, variando en función de la diferencia que en la serie homóloga exista entre los calores ΔH_e^s y ΔH_v, y del valor que para la serie tenga la "constante" de Trouton (54).-

En el gráfico N° 1 están representados los logaritmos de los volúmenes de retención específicos de las aminas estudiadas en función de sus temperaturas de ebullición, para la columna de Quadrol a 90.3°C. Se observan las siguientes tendencias:

a) Las aminas primarias normales con el grupo amino en carbono terminal (1, 3 y 4) caen sobre una recta de pendiente 1.1×10^{-2}.-

b) Por los puntos correspondientes a las dos aminas secundarias (11 y 12) puede trazarse una recta b de pendiente 7.3×10^{-3}.-

TABLA Nº 3

Columnas: 20% de Quadrol sobre Chromosor W 60/80

Nº	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	91.0	1.959	46.1	1.664	23.3	1.367
2	127.0	2.104	62.2	1.794	30.9	1.490
3	212.2	2.327	97.3	1.988	46.5	1.667
4			738.0	2.868	289.5	2.462
5	117.9	2.072	53.7	1.730	27.2	1.434
6	224.0	2.350	102.5	2.011	48.5	1.686
7	980.0	2.991	381.0	2.581	158.2	2.200
8	796.0	2.901	318.5	2.503	136.4	2.134
9	732.0	2.865	293.6	2.468	124.5	2.095
10	61.4	1.788	29.8	1.474	15.3	1.184
11	63.9	1.806	32.0	1.505	16.4	1.214
12	178.2	2.251	80.6	1.906	38.0	1.580
13	52.1	1.717	27.4	1.438	14.4	1.158

c) El grupo de solutos con cuatro carbonos y grupo amino primario (2, 3, 5 y 10) permite el trazado de una recta cuya pendiente es 1.5×10^{-2}; algo semejante ocurre con las aminas de siete carbonos (4, 7 y 8), originándose la recta c' de pendiente 2.1×10^{-2}; sobre la misma recta caen las aminas secundarias y terciaria de seis átomos de carbono (12 y 13)

d) Las aminas primarias de cadena normal y grupo amino sobre el segudo carbono de la cadena (5, 6 y 7) originan la recta d, cuya pendiente es 1.1×10^{-2}, paralela a la recta originada por las aminas que llevan el grupo amino en el carbono primario.-

e) Entre las etilaminas primaria, secundaria y terciaria se observa una tendencia interesante. La dietilamina (11) tiene un volumen de retención mayor que el de la trietilamina (13), a pesar de ser ésta última marcadamente menos volátil (su punto de ebullición es de 89.5°C, contra 56.5°C para la dietilamina).-Si bien no se trabajó con etilamina, es lícito extrapolar sobre la recta a hasta su punto de ebullición (16.8°C): la etilamina tendría un volumen de retención menor que los de las otras dos aminas. Es decir que el orden de elución sería:

	Presión de vapor a 90°C; mm de Hg	K_b	V_g(ml)
1°, Etilamina	7200	4.27×10^{-4}	20.5
2°, Trietilamina	800	7.42×10^{-4}	27.4
3°, Dietilamina	2400	8.50×10^{-4}	32.0

Es innegable que tiene que existir una fuerte interacción en solución, como lo indica el hecho de que la elución no ocurra en función de las presiones de vapor; la solubilidad en Quadrol ha de ser resultante de un doble juego de volatilidades y basicidades, y es probable que ejerza un papel muy importante la posibilidad de formación de puentes hidrógeno entre el nitrógeno de las aminas y los grupos hidroxilo de la molécula de Quadrol; de ahí la influencia de la basicidad, cuyo orden corresponde con el de los volúmenes de retención encontrados.-

Las tendencias indicadas se repiten a 70.3 y 110°C.-

Lógicamente, las pendientes de las rectas se modifican en ambos casos en sentido inverso al del cambio de temperatura: aumentan para la temperatura más baja, y disminuyen para la más alta.-

3.1.2.- COLUMNAS CUYAS FASES ESTACIONARIAS SON SOLUCIONES DE ESTEARATO DE CALCIO EN QUADROL.

En las tablas N° 4, 5 y 6 están indicados los volúmenes de retención específicos a 70.3, 90.3 y 110°C de las aminas en columnas cuyas fases estacionarias están constituídas por soluciones 10^{-1}, 5×10^{-2} y 10^{-2} molales de estearato de calcio en Quadrol.-

El gráfico N° 2 es una representación de los logaritmos de los volúmenes de retención específicos de los solutos en función de sus temperaturas de ebullición, para la columna de estearato de calcio 10^{-1} molal a 90.3°C.-

Del análisis de dichos datos se obtienen dos conclusiones:

a) no se altera el orden de elución de las distintas aminas con respecto a la columna de Quadrol puro, y

b) las tendencias de los distintos grupos se mantienen iguales que en Quadrol, como indican las pendientes de sus rectas respectivas en el gráfico Nº 2.-

Recta a: aminas primarias normales con amino terminal, pendiente = 1.1×10^{-2}

Recta b: aminas secundarias, pendiente = 7.4×10^{-3}

Recta c: aminas primarias con cuatro carbonos, pendiente = 1.7×10^{-2}

10^{-2}

Recta c': aminas primarias con siete carbonos y secundaria y terciaria de seis carbonos, pendiente = 2.1×10^{-2}

Recta d: aminas primarias normales con amino en C_2, pendiente = 1.1×10^{-2}

Además, el orden de elución de dietilamina, trietilamina y el valor extrapolado de la etilamina no varía con respecto al existente en la columna de Quadrol.-

El cuadro se repite cualitativamente a las tres temperaturas aplicadas a las tres concentraciones de soluciones de-

TABLA Nº 4

Columna: Solución 10^{-1} molal de Estearato de Calcio en Quadrol, al 20% sobre Chromorb W 60/80

	t_e = 70.3°C		t_e = 90.3°C		t_e = 110.0°C	
Nº	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	107.4	2.031	54.2	1.734	29.1	1.464
2	145.0	2.161	72.2	1.859	37.8	1.577
3	243.0	2.386	112.0	2.049	56.6	1.753
4			883.0	2.946	349.0	2.543
5	120.0	2.079	61.4	1.788	32.3	1.509
6	265.0	2.423	118.0	2.072	59.1	1.772
7	1170.0	3.068	449.0	2.652	190.0	2.279
8	947.0	2.976	369.0	2.567	162.9	2.212
9	876.0	2.943	342.0	2.534	149.4	2.174
10	63.8	1.805	32.6	1.513	18.5	1.267
11	72.3	1.859	36.6	1.563	20.2	1.305
12	207.0	2.316	94.5	1.975	46.9	1.671
13	59.0	1.771	31.4	1.495	19.2	1.283

TABLA Nº 5

Columna: Solución 5×10^{-2} molal de Estearato de Calcio en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
Nº	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	102.1	2.010	52.4	1.719	29.2	1.465
2	138.9	2.142	69.0	1.838	38.7	1.588
3	235.2	2.371	110.3	2.043	57.2	1.757
4			878.0	2.944	366.1	2.564
5	116.5	2.066	58.5	1.767	35.5	1.525
6	258.2	2.412	113.9	2.056	59.6	1.776
7	1169.0	3.068	444.0	2.648	197.3	2.295
8	937.5	2.972	368.0	2.566	169.5	2.229
9	854.0	2.932	337.5	2.528	154.8	2.190
10	56.6	1.753	31.6	1.500	19.0	1.279
11	67.0	1.826	35.5	1.550	20.1	1.304
12	198.5	2.298	91.7	1.962	47.9	1.680
13	54.7	1.748	30.0	1.477	18.2	1.260

TABLA N° 6

Columna: Solución 10^{-2} molal de Estearato de Calcio en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb # 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	100.6	2.003	50.6	1.704	26.2	1.418
2	135.5	2.132	67.0	1.826	33.6	1.526
3	229.5	2.361	105.8	2.024	52.4	1.720
4			807.0	2.907	329.0	2.517
5	115.2	2.062	57.1	1.757	29.9	1.476
6	243.1	2.386	109.7	2.040	54.8	1.739
7	1089.0	3.037	414.8	2.612	173.0	2.238
8	875.0	2.942	344.2	2.537	152.7	2.184
9	804.0	2.906	316.8	2.501	140.8	2.148
10	59.2	1.772	3144	1.498	17.2	1.236
11	67.4	1.828	34.2	1.534	18.0	1.255
12	189.8	2.278	87.3	1.941	41.6	1.619
13	53.3	1.727	29.3	1.466	16.0	1.204

estearato de calcio.-

La estrecha analogía en el comportamiento de las aminas en Quadrol y en soluciones de estearato de calcio en Quadrol era previsible en función de las débiles interacciones de ese catión con aminas alifáticas.-

3.1.3.- COLUMNA CUYA FASE ESTACIONARIA ES UNA SOLUCION 10^{-1} MOLAL DE ESTEARATO DE CINC EN QUADROL.

La tabla N° 7 contiene los datos de volúmenes de retención específicos de las distintas aminas a 70.3, 90.3 y 110°C en la columna de estearato de cinc 10^{-1} molal en Quadrol. El gráfico N° 3 es una representación de los logaritmos de los volúmenes de retención específicos en dicha columna a 90.3°C, en función de las temperaturas de ebullición.-

En primer lugar es de notar que se mantienen las tendencias generales de los distinttos grupos de aminas, como lo indican las rectas de logaritmo de volúmen de retención específico en función de temperatura de ebullición. A continuación se indican los valores de las pendientes:

Recta a: aminas primarias normales con amino terminal, pendiente = 1.1.2 x 10^{-2}

Recta b: aminas secundarias, pendiente = 6.9 x 10^{-3}

Recta c: aminas primarias de cuatro carbonos, pendiente = 2.0 x 10^{-2}

Recta c': se mantendría, incluyendo 12 y 13 y extrapolando 4, con ligera desviación de 8; pendiente = 2.3 x 10^{-2}

Recta d: aminas primarias normales con amino en C_2, pendiente = 1.1 x 10^{-2}

También se mantiene el orden de elución de dietilamina, trietilamina y el valor extrapolado para la etilamina.-

En segundo lugar, hay tres pares de solutos cuyo orden de elución se invierte respecto al presentado en la columna de Quadrol y en las que contenían estearato de calcio:

a) Propilamina (1) y 2-aminobutano (5), que eluían en ese orden en Quadrol, salen en orden inverso y mucho más próximos entre sí (a tal punto que a 110°C prácticamente se superponen) de la columna que contiene estearato de cinc.

TABLA N° 7

Columna: Solución 10^{-1} molal de Estearato de Cinc en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	164.2	2.215	72.2	1.859	36.6	1.563
2	200.0	2.301	89.1	1.950	44.1	1.644
3	388.0	2.589	159.0	2.201	7221	1.858
4						
5	158.0	2.199	72.1	1.858	37.0	1.568
6	335.0	2.525	142.8	2.155	67.2	1.827
7	1531.0	3.185	558.0	2.747	228.0	2.358
8	1122.0	3.050	428.0	2.631	185.0	2.267
9	1134.0	3.055	426.0	2.629	179.0	2.253
10	81.1	1.909	38.6	1.587	21.0	1.322
11	88.7	1.948	41.8	1.621	22.4	1.350
12	242.0	2.384	102.3	2.010	41.8	1.697
13	67.1	1.827	33.2	1.521	18.3	1.262

b) n-Butilamina (3) y 2-aminopentano (6) eluyen de la columna cuya fase estacionaria contiene estearato de cinc en el orden 6-3.

c) De Quadrol eluía primero la 1,4-dimetilpentilamina (9) y luego el 3-aminoheptano (8); en cambio de la columna conteniendo estearato de cinc eluye primero 8 y luego 9 a 70.3°C, pero se mantiene el orden del Quadrol a 90.3 y a 110°C, con una resolución muy pobre.

Es notoria la relación estructural entre los pares de aminas que participan en las dos primeras inversiones: en ambos casos eluye primero desde Quadrol una amina normal con grupo amino en carbono terminal, y en segundo lugar la amina cuya cadena contiene un carbono más y su grupo básico está en carbono dos. La tercera inversión, menos neta, ocurre entre una amina con grupo amino en carbono dos (la 1,4-dimetilpentilamina, que eluye primero desde Quadrol) y otra con grupo amino en carbono tres.-

Por analogía, debería ocurrir inversión entre el 2-aminoheptano (7) y la n-hexilamina; si bien esta última no fue estudiada, su volumen de retención a 90.3°C puede ser interpolado de la recta que corresponde a las aminas normales con grupo amino terminal en cada columna para su temperatura de ebullición, que es de 132.7°C. Los resultados obtenidos para los logaritmos de los V_g son:

	Quadrol	Est. de Cinc en Quadrol
2-aminoheptano (experimental)	2.581	2.747
n-hexilamina (interpolación)	2.580	2.850

Mientras que desde Quadrol eluyen prácticamente a la vez, en la columna que contiene al jabón de cinc la n-hexilamina se ve muy retrasada respecto al 2-aminoheptano.-

Es evidente que en los tres casos en que ocurre inversión la elución ocurre desde Quadrol y desde las columnas con estearato de calcio en un orden que respeta el de las volatilidades respectivas, lo que estaría indicando que esas fases estacionarias no son lo suficientemente selectivas como para discernir entre las distintas reactividades de grupos amino primarios con diferente interferencia estérica.-

La introducción del cinc en la columna hace notar —

esas diferencias: es claro que el grupo amino interaccionará más libremente con el ión metálico cuanto más expuesto esté, y por ese motivo las aminas con grupo funcional terminal se retrasan respecto a las que lo llevan sobre carbono secundario y que tienen un átomo de carbono más, a pesar de ser estas últimas menos volátiles. Las basicidades de los componentes de cada par (en medio acuoso) son lo bastante parecidas entre sí como para desechar la posibilidad de que las diferencias se deban a diferente densidad electrónica sobre el nitrógeno; así, la n-propilamina tiene una constante de disociación básica de 3.9×10^{-4} y el valor correspondiente para el 2-aminobutano es 3.6×10^{-4}. Se hace evidente que las diferencias responsables de las inversiones son eminentemente estéricas.-

3.1.4.- COLUMNAS CUYAS FASES ESTACIONARIAS SON SOLUCIONES DE ESTEARATO DE CADMIO EN QUADROL.

Las tablas Nº 8, 9 y 10 indican los volúmenes de retención específicos a 70.3, 90.3 y 110°C de las aminas estudiadas en columnas cuyas fases estacionarias son soluciones 10^{-1}, 5×10^{-2} y 10^{-2} molales de estearato de cadmio en Quadrol.-

El gráfico Nº 4 es una representación, en función de sus respectivas temperaturas de ebullición, de los logaritmos de los volúmenes de retención específicos en la columna de estearato de cadmio 10^{-1} molal a 90.3°C. En el mismo se advierte que se mantienen las tendencias generales, si bien es notoria una mayor separación entre las rectas correspondientes a los distintos grupos, evidenciando una mayor especificidad en las interacciones. En cuanto a las pendientes, cuyos valores se indican a continuación, se observa diferencia sensible respecto a la columna de Quadrol sólo para las rectas c y c'.

Recta a: aminas primarias normales con amino terminal, pendiente = 1.2×10^{-2}

Recta b: aminas secundarias, pendiente = 6.5×10^{-3}

Recta c: aminas primarias de cuatro carbonos, pendiente = 3.3×10^{-2}

Recta c': la mayor selectividad del cadmio hace que la recta c'de las columnas anteriores se desdoble en dos, la c''; correspondiente a las aminas de siete carbonos, con pendiente 5.0×10^{-2}, y la c'''; de-

TABLA N° 8

Columna: Solución 10^{-1} molal de Estearato de Cadmio en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	677.6	2.830	229.9	2.352	75.4	1.877
2	859.8	2.934	278.3	2.445	95.6	1.981
3	1641.0	3.215	510.8	2.708	163.7	2.214
4					1131.0	3.053
5	353.0	2.548	134.1	2.127	55.3	1.743
6	760.7	2.881	267.8	2.428	100.8	2.004
7			1075.5	3.022	338.2	2.529
8			669.0	2.825	239.2	2.378
9			836.0	2.922	274.3	2.438
10	105.6	2.024	48.5	1.686	23.3	1.367
11	88.2	1.946	45.5	1.658	21.6	1.335
12	238.6	2.378	104.2	2.018	49.1	1.691
13	63.9	1.806	32.2	1.508	19.2	1.283

TABLA N° 10

Columna: Solución 10^{-2} molal de Estearato de Cadmio en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	129.9	2.113	59.8	1.777	31.5	1.498
2	179.3	2.254	79.0	1.898	39.6	1.598
3	315.0	2.498	126.6	2.102	59.7	1.776
4			966.0	2.985	373.4	2.572
5	139.2	2.144	63.9	1.806	33.8	1.529
6	292.5	2.466	163.4	2.091	59.9	1.778
7			462.3	2.665	193.6	2.287
8			374.9	2.574	162.1	2.210
9			355.4	2.551	154.7	2.189
10	68.6	1.836	34.8	1.542	18.9	1.276
11	75.7	1.879	39.3	1.594	20.5	1.312
12	211.5	2.325	92.8	1.967	45.6	1.659
13	61.3	1.788	31.8	1.502	17.3	1.238

TABLA N° 9

Columna: Solución $5x10^{-2}$ molal de Estearato de Cadmio en Quadrol, al220% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	404.0	2,606	134.0	2.127	51.1	1.708
2	528.8	2.723	171.2	2.234	63.0	1.800
3	1042.0	3.018	306.1	2.486	104.3	2.018
4					674.0	2.826
5	248.7	2.396	94.7	1.976	41.6	1.619
6	542.0	2.734	190.1	2.279	76.0	1.881
7			749.0	2.874	254.3	2.406
8			513.5	2.710	192.0	2.283
9			588.0	2.769	204.3	2.310
10	86.4	1.936	41.1	1.614	20.6	1.314
11	82.5	1.916	40.6	1.608	20.6	1.314
12	222.7	2.348	95.9	1.982	47.2	1.674
13	61.8	1.791	32.4	1.511	17.6	1.245

aminas secundaria y terciaria de seis carbonos, con pendiente 2.4 x 10^{-2}

Recta de aminas primarias normales con amino en C_2, pendiente = 1.2 x 10^{-2}

En lo que respecta al comportamiento de dietil amina (11), trietilamina (13) y el valor extrapolado de etilamina, se produce una alteración importante: eluye primero la amina terciaria, luego la secundaria, y finalmente eluía la primaria, vale decir en orden inverso al de sus presiones de vapor a 90.3°C; confirmando esta presunción para el caso extrapolado de la etilamina, está la inversión entre propilamina (1) y dipropilamina (12). El orden de elución determinado está en un todo de acuerdo con las reactividades decrecientes manifestadas por aminas primarias, secundarias y terciarias hacia iones metálicos (ver referencia (33) y la sección 1.3).-

En las columnas de estearato de cadmio en Quadrol se producen una serie de inversiones respecto a la de Quadrol puro; dado lo numeroso de las inversiones y su variación en función de concentración de jabón y de temperatura, se ha preferido tabular las aminas estudiadas, registrándolas (con nombre, punto de ebullición y número de identificación) según el orden correlativo de elución (V_g crecientes) en la columna de Quadrol, comparativamente con el orden de aparición en las columnas de estearato de cadmio de diferente molalidad. La tabla N° 11 contiene los datos mencionados.-

TABLA N° 11

Ordenes de elución (V_g crecientes) desde columnas que contienen Quadrol puro y soluciones de estearato de cadmio en Quadrol

N°	Nombre	T eb. (°C)	Quadrol	Estearato de Cadmio 0.01	0.05	0.10
13	Trietilamina	89.5	1	1	1	1
10	t-Butilamina	46.4	2	2	3	3
11	Dietilamina	55.5	3	3	2	2
1	n-Propilamina	48.7	4	4	6	6
5	2-Aminobutano	63.0	5	5	5 (b)	5
2	Isobutilamina	68.0	6	6	7	8(c)
12	Dipropilamina	110.7	7	7	4 (b)	4
3	n-Butilamina	77.8	8	9	9 (a)	9
6	2-Aminopentano	92.0	9	8	8 (a)	7(c)
9	1.4-Dimetil pentilamina		10	10	11	11
8	2-Aminoheptano	140.0	11	11	10	10
7	2-Aminoheptano	142.0	12	12	12	12
4	n-Heptilamina	158.3	13	13	13	13

(a) a 110°C tienen igual V_g

(b) a 70.3° es cuarta la 12 y quinta la 5; a 90.3 y 110°c, el orden es inverso

(c) a 70.3 y 90.3°C es séptima la 6 y octava la 2; a 110°C el orden es inverso

Vale decir que desde Quadrol el orden de elución es el de los puntos de ebullición, excepciones hechas de las aminas secundarias y terciaria que se anticipan con relación al orden previsible en función de los respectivos puntos de ebullición. Por efecto del estearato de cadmio se hace claro que el orden de elución es determinado principalmente por la accesibilidad del grupo amino, saliendo primero aquellas que poseen la función amina en carbonos intermedios, tanto más cuanto más alejada se encuentre de la posición terminal que, además, coincide con una mayor simetría de la molécu-

la (serie 8-7-4)

3.1.5.- COLUMNAS CUYAS FASES ESTACIONARIAS SON SOLUCIONES DE ESTEARATO DE NIQUEL EN QUADROL

En las tablas N° 12, 13 y 14 se consignan los volúmenes de retención específicos a 70.3, 90.3 y 110°C de las aminas estudiadas en las columnas cuyas fases estacionarias están constituídas por soluciones 10^{-1}, 5×10^{-2} y 10^{-2} molales de estearató de níquel en Quadrol.-

El gráfico N° 5 es una representación de los logaritmos de los volúmenes de retención específicos de los solutos estudiados en una columna de estearato de níquel 10^{-1} molal en Quadrol a 90.3°C, en función de las temperaturas de ebullición de las aminas.-

Los grupos de aminas indicados al comentar el comportamiento en la columna de Quadrol mantienen sus tendencias; los valores de las pendientes de las rectas son:

Recta a: aminas normales primarias con amino terminal, 1.1×10^{-2}

Recta b: aminas secundarias, 7.4×10^{-3}

Recta c: aminas primarias con cuatro carbonos, 1.9×10^{-2}

Recta c': aminas primarias con siete carbonos y secundariasy terciaria de seis carbonos, 2.2×10^{-2}

Recta d: aminas primarias normales con amino sobre C_2, 1.1×10^{-2}

Las etilaminas eluyen en el mismo orden que en Quadrol puro: etilamina (extrapolado), trietilamina y dietilamina.-

Se produce una sola inversión: n-butilamina (3) y 2-aminopentano(6) , que eluyen en ese orden desde Quadrol, se acercan mucho en la columna de estearato de níquel 10^{-2} molal, se invierten en la de estearato 5×10^{-2} molal, y siguen invertidos y algo más separados en la columna 10^{-1} molal en el jabón, del mismo modo que se invertían en todas las columnas con estearatos de cadmio o de cinc.-

El par constituído por la n-propilamina (1) y el 2-aminabutano (5) no llega a invertirse, pero muestra una tendencia manifiesta a hacerlo: salen bastante separados de la columna de Quadrol puro, y se van acercando al ir aumentando la concentración de estearato de níquel.-

TABLA N° 12

Columna: Solución 10^{-1} molal de Estearato de Níquel en Quadrol, 20% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	130.6	2.116	60.9	1.785	32.9	1.517
2	175.9	2.245	81.6	1.912	41.3	1.616
3	305.0	2.484	131.4	2.119	63.0	1.800
4			1044.4	3.019	410.4	2.613
5	133.6	2.126	64.7	1.811	34.4	1.537
6	280.5	2.448	125.2	2.098	61.2	1.787
7	1269.6	3.104	483.8	2.685	208.3	2.319
8	1018.4	3.008	396.9	2.599	177.0	2.248
9	944.5	2.975	366.5	2.564	162.1	2.210
10	68.6	1.836	35.2	1.547	19.1	1.281
11	77.3	1.888	38.8	1.589	21.7	1.336
12	223.8	2.349	99.3	1.997	49.4	1.694
13	67.2	1.827	34.2	1.534	19.7	1.295

TABLA Nº 13

Columna: Solución $5x10^{-2}$ molal de Estearato de Hexadecil en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

Nº	t_c = 70.3ºC		t_c = 90.3ºC		t_c = 110.0ºC	
	V_g	log V_g	log V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	121.8	2.086	59.4	1.774	31.5	1.498
2	161.0	2.207	75.3	1.877	38.8	1.589
3	282.0	2.450	126.3	2.101	59.7	1.776
4			965.0	2.985	378.0	2.577
5	128.5	2.109	62.5	1.796	33.6	1.526
6	275.0	2.439	121.4	2.084	59.5	1.775
7	1225.0	3.088	459.0	2.662	193.4	2.286
8	984.0	2.993	378.0	2.577	165.0	2.217
9	904.0	2.956	349.0	2.543	153.8	2.187
10	64.4	1.809	34.1	1.533	18.6	1.270
11	76.1	1.881	38.6	1.587	19.7	1.294
12	213.0	2.328	94.1	1.974	47.2	1.674
13	60.1	1.779	30.9	1.490	17.8	1.250

TABLA N° 14

Columna: Solución 10^{-2} molal de Estearato de Níquel en Quadrol, al 20% sobre Chromosorb W 60/80

N°	t_c = 70.3°C		t_c = 90.3°C		t_c = 110.0°C	
	V_g	log V_g	V_g	log V_g	V_g	log V_g
1	105.7	2.024	54.0	1.732	29.4	1.468
2	143.1	2.156	71.0	1.851	37.9	1.578
3	248.5	2.395	112.7	2.052	56.7	1.754
4			860.0	2.934	341.0	2.533
5	119.7	2.078	60.6	1.782	32.3	1.509
6	253.0	2.403	115.2	2.062	57.8	1.762
7	1148.5	3.060	433.8	2.637	188.3	2.275
8	921.1	2.964	360.0	2.556	157.9	2.198
9	845.0	2.927	332.2	2.522	147.0	2.167
10	60.1	1.779	32.9	1.517	18.3	1.262
11	70.3	1.847	36.7	1.565	20.2	1.305
12	197.3	2.295	90.6	1.957	45.9	1.662
13	53.0	1.724	28.1	1.449	16.0	1.204

En el punto 3.1.3 se vió que el valor de V_g determinado experimentalmente para 2-aminoheptano en la columna de Quadrol es prácticamente igual al calculado por interpolación para n-hexilamina. Si para esta última se calcula por interpolación sobre la recta a — del gráfico Nº 5 el valor de su V_g en la columna de estearato de níquel 10^{-1} molal, y se le compara con el valor experimentalmente determinado para 2-aminoheptano en la misma columna, se encuentra que la n-hexilamina se retrasa respecto al 2-aminoheptano, aunque el — efecto es menos marcado que en la columna de estearato de cinc. Los valores de logaritmo de V_g son:

	Quadrol	Estearato de Níquel en Quadrol.
2-aminoheptano (experimental)	2.581	2.685
n-hexilamina (interpolación)	2.580	2.730

Está clara pues la tendencia, ya manifestada por las columnas de estearato de cadmio y de cinc, del efecto acelerante — que sobre la elución de una amina primaria normal, tiene la incorporación de un grupo metilo en el carbono uno.-

3.1.6.- COMENTARIOS GENERALES ACERCA DEL PUNTO 3.1

El estudio de las rectas (cuando existen) de logaritmo de volumen de retención específico en función de las temperaturas de ebullición requiere algunas aclaraciones.-

En primer lugar, el hecho de que dos familias de homólogos den dos rectas diferentes suele interpretarse erróneamente como una certeza acerca de la especificidad de la fase estacionaria.— En cromatografía, especificidad es sinónimo de interacciones en solución o, en otras palabras, diferencias entre coeficientes de actividad en solución. La separación de dos familias en dos rectas al graficar en función de temperaturas de ebullición, refleja simultaneamente interacciones en solución y en fase vapor. Para atribuir especificidad a la fase estacionaria el camino correcto es graficar los logaritmos de los volúmenes de retención en función de las presiones de vapor a la temperatura de trabajo; las curvas de presión de vapor temperatura suelen presentar diferencias apreciables aún dentro de una misma familia de homólogos, y no sería raro que separaciones lo-

gradas en una columna dada y atribuídas a especificidad de la fase-- estacionaria se deban, en realidad, a diferencias en las presiones-- de vapor de los solutos a la temperatura de trabajo, no previsibles- en función de las temperaturas de ebullición. No obstante, cuando -- comparamos el comportamiento de un grupo de sustancias en iguales -- condiciones y en distintas columnas, estas curvas nos pueden servir- muy bien para establecer diferencias de comportamiento entre dichas- columnas. Desgraciadamente, no existen en la bibliografía datos de-- presión de vapor-temperatura para la gran mayoría de las aminas estu diadas, y su determinación experimental escapa al objetivo de este-- trabajo, aunque puede ser el paso próximo para un estudio futuro.-

En segundo lugar, la pendiente de las rectas debe -- ser 5/T, o un valor no muy lejano, para series homólogas, pudiendo-- variar algo en función del valor que toma la constante de Trouton -- para la serie; pero el valor no ha de ser muy lejano a 5/T, que para una temperatura de 90.3°C en 1.33×10^{-2}. En la tabla N° 15 se indi- can los valores de las pendientes obtenidas para los grupos de ami-- nas, a 90.3°C y a concentración 10^{-1} molal de los estearatos.

TABLA N° 15

Recta	Quadrol	Est. Ca	Est. Zn	Est. Cd	Est. Ni
a	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}
b	7.3×10^{-3}	7.4×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.5×10^{-3}	7.4×10^{-3}
c	$1,5 \times 10^{-2}$	1.7×10^{-2}	2.1×10^{-2}	3.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}
c'	2.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.3×10^{-2}	5.0×10^{-2} (c') 2.4×10^{-2} (c")	2.2×10^{-2}
d	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-2}		1.1×10^{-2}

La diferencia entre el valor teórico (1.33×10^{-2}) y los valores experimentales de las pendientes correspondientes a los- grupos a y d es pequeña en relación a las aproximaciones hechas en-- la deducción teórica. En cuanto a los grupos b, c y c', no se los -- puede considerar como constituyendo series homólogas y en realidad-- cuando se trazaron esas rectas se lo hizo con el objeto de comparar- el comportamiento de las diversas columnas para esos grupos de sus-- tancias: cuanto mayor fuera la pendiente, más específica sería la -- columna (para los solutos dentro de cada uno de esos grupos).-

Así se nota que no existen diferencias entre las columnas respecto a la separación de aminas primarias normales con grupo-amino en el carbono uno o en el carbono dos (rectas a y d). En cambio las columnas de estearato de cinc y de cadmio, sobre todo, separan mejor al grupo de aminas de cuatro y de siete átomos de carbono y peor a las secundarias que el resto de las columnas.

Es evidente que las interacciones globales amina ion-metálico siguen el siguiente orden decreciente, en lo que al catión de la columna se refiere:

$$Cd \gg Zn > Ni > Ca$$

En los gráficos Nº 6, 7 y 8 se representan los logaritmos de los volúmenes de retención específicos a 70.3, 90.3 y 110°C para la columna de Quadrol y para los cuatro estearatos en concentración 10^{-1} molal.-

En dichos gráficos se manifiesta:

1°) que las interacciones en función del metal siguen el ordenamiento arriba indicado, salvo en el caso de la dietilamina(11), dipropilamina (12) y trietilamina (13).-

2°) la poca incidencia que el cambio de metal tiene sobre esas excepciones (11, 12 y 13); este comportamiento es coherente con lo dicho en la sección 1.3 y en las publicaciones a que en ella se hace referencia.-

3°) la gran incidencia del cambio de estearato sobre las aminas primarias, y el comportamiento intermedio de la amina primaria con grupo funcional sobre carbono terciario (la t-butilamina, (10)) entre el de las primarias, por un lado, y el de las secundarias y terciarias, por el otro.-

4°) que, como resultado de volatilidades e interacciones en-solución, las aminas eluyen de todas las columnas en cuatro grupos bastante separados entre sí: a) 10, 11 y 13: b) 1, 2, 3, 5, 6 y 12; c) 7, 8 y 9, y d) 4. Hace excepción a esta regla la columna de estearato de cadmio, en la cual no hay separación neta entre los grupos b) y c).-

Por otro lado, de los gráficos 1 a 5 y de la tabla Nº 15, se desprende que el grupo c de aminas, es decir aminas prima-

rias con cuatro átomos de carbono, es el que sufre mayores variaciones de pendiente al cambiar de columna. Tanto desde la columna de Quadrol puro como desde las columnas que contienen estearatos, el orden de elución de este grupo c es el de sus temperaturas de ebullición, pero en columnas conteniendo jabones la pendiente es mayor, y tanto mayor cuanto más reactivo es el catión de la columna, presentando un máximo para cadmio. Esto es la lógica consecuencia de que, dentro de los integrantes del grupo, la función amina se encuentra en posiciones cuya accesibilidad (y por lo tanto la intensidad de las interacciones con la fase estacionaria) crece en el orden t-butilamina (10), 2-aminobutano (5), isobutilamina (2), n-butilamina (3).-

3.2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ESTEARATO

Con los estearatos de calcio, cadmio y níquel se prepararon columnas cuyas fases estacionarias estaban constituídas por soluciones 10^{-1}, 5×10^{-2} y 10^{-2} molales de los citados jabones metálicos en Quadrol, las que fueron operadas a 70.3, y 110°C; en las ya mencionadas tablas N° 4-6, 8-10 y 12-14 están ordenados los volúmenes de retención específicos de las aminas estudiadas en dichas columnas, y en la tabla N° 3 los resultados obtenidos en Quadrol puro.

/90,3/

Si un soluto es capaz de formar complejos con el aditivo disuelto en la fase estacionaria de una columna, es lógico esperar que su volumen de retención aumente para mayores concentraciones de aditivo. Ya en la sección 1.2 se indicó que en esos casos actúan dos factores en oposición: por un lado está la capacidad de asociación que poseen aditivo y soluto, y por lado el efecto de salesón — que ejerce el aditivo sobre el soluto y que disminuirá la solubilidad de este último en la fase estacionaria.-

Los gráficos N° 9 a 17 son representaciones de los volúmenes de retención específicos de las aminas en función de la — concentración de estearato, correspondiendo cada serie de tres a un jabón a las tres temperaturas de trabajo. En el cero de abscisas se representan los volúmenes de retención específicos obtenidos en Quadrol puro a la misma temperatura.-

Se vió en la sección 1.2 que para el caso de forma-

ción de un complejo 1:1 la razón de partición (K_D) de un soluto entre fase estacionaria y fase móvil está relacionada con la concentración de aditivo y con la constante de estabilidad K_1 del complejo por la ecuación

$$K_D = K_P + K_P K_1 [A]_s$$

en la que K_P es la razón de partición del soluto entre el diluyente puro de la fase estacionaria, sin aditivo, y la fase móvil, es decir, el coeficiente de partición si en el diluyente puro el soluto no experimenta modificaciones. Los K_D se calculan a partir del volumen de retención del soluto (corregido por volumen muerto, compresibilidad de la fase móvil y convertido a la temperatura de la columna) en las columnas que contienen aditivo y del volúmen de fase líquida contenido en la columna; del mismo modo, K_P se calcula a partir de los volúmenes correspondientes en la columna que posee el disolvente puro:

$$K_D = \frac{V^\circ_{re}}{V_{se}} \qquad K_P = \frac{V^\circ_{rq}}{V_{sq}}$$

donde V°_{re} y V_{se} son volúmenes de retención corregido y de fase estacionaria, respectivamente, en columnas que contienen estearato, y V°_{rq} y V_{sq} son los valores correspondientes para la columna de Quadrol puro. Si se supone que todas las fases estacionarias tienen igual densidad, se obtiene:

$$\frac{V^\circ_{re}}{W_e} = \frac{V^\circ_{rq}}{W_q} + \frac{V^\circ_{rq}}{W_q} K_1 [A]_s$$

donde W_e y W_q son los pesos de fase estacionaria en columnas con y sin aditivo, respectivamente. Los datos que se tabulan en este trabajo son volúmenes de retención específicos (V_g), que se obtienen a partir de los V°_r por conversión a 0°C y dividiendo por la masa de fase estacionaria que hay en la columna. O sea que podríamos escribir:

$$V_{ge} = V_{gq} + V_{gq} K_1 [A]_s$$

y en un gráfico de volúmenes de retención específicos en función de

concentración de estearato, la relación entre la pendiente obtenida para una amina y su volúmen de retención en la columna de Quadrol- sería una medida de su constante de equilibrio en la reacción con- el aditivo. Con estos cocientes no se intenta en modo alguno definir valores de constantes de equilibrio; sólo se busca un parámetro que permita comparar las afinidades de las distintas aminas con una fase en particular. Por un lado la incertidumbre acerca de las estructuras de las fases estacionarias, y por otro la curvatura de algunos gráficos, nos hicieron desechar la definición de constantes- de equilibrio. Ello no obstante, se pueden realizar ciertas comparaciones que permiten enterarse de algunas propiedades de estos sistemas y explicar en parte las interacciones entre aminas y los compuestos metálicos ensayados.-

3.2.1.- COLUMNAS QUE CONTIENEN ESTEARATO DE CALCIO.

La influencia de la concentración de estearato de- calcio en Quadrol sobre las aminas estudiadas se puede apreciar en- los gráficos N° 9, 10 y 11, para 70.3, 90.3 y 110°C, respectivamente.-

En primer lugar, es notorio que en ningún caso la presencia de aditivo provoca variaciones bruscas en los volúmenes de- retención; las pendientes no son en ningún caso pronunciadas. Por- otro lado existe una tendencia a dar curvas de pendiente decreciente, y que incluso llega a hacerse negativa entre las concentraciones 5×10^{-2} y 10^{-1} molal. Estas pendientes negativas comienzan a- insinuarse a 70.3 y 90.3°C para las aminas de mayor volúmen de retención, y a 110°C se repiten para todos los solutos. Es conocida- la tendencia de los jabones a no dar soluciones verdaderas y en cambio mantenerse dispersos en los disolventes en forma de agregados- moleculares o dispersiones micelares; si éste fuera el caso del estearato de calcio en Quadrol, es razonable pensar que al subir la- temperatura esos agregados podrían estar constituídos por menor número de moléculas, originando soluciones de "molalidad efectiva" mayor, en las cuales el efecto de salazón sería más intenso.-

Difícilmente podría predecirse la formación de complejos entre las aminas y el calcio en estas columnas y a la temperatu

ra a que se trabajó; el hecho es que la presencia del estearato produce un aumento de los volúmenes de retención con respecto al Quadrol puro, lo cual indica una mayor afinidad del soluto por las soluciones del jabón que por el disolvente puro. Los cocientes entre las pendientes de los gráficos de V_g en función de concentración de estearato y los volúmenes de retención en Quadrol nos dan una medida de dicho aumento de afinidad. Los valores que figuran en la tabla N° 16 corresponden a 90.3°C. En su cálculo se tomó como pendiente a la de la recta que se puede trazar entre los puntos correspondientes a concentraciones 10^{-2} y 5×10^{-2} molales. Esto equivale a suponer que todos los gráficos son rectas, lo que implica error apreciable sólo para la n-heptilamina; en este caso inclusive, a concentraciones bajas la salazón será menor, y el valor de la pendiente en esa zona será buena medida de la afinidad.-

TABLA N° 16

Cociente Pendiente/V_g en Quadrol para columnas con estearato de Calcio.

N°	Nombre	Pendiente/V_g en Quadrol
1	n-Propilamina	0.98
2	Isobutilamina	0.80
3	n-Butilamina	1.13
4	n-Heptilamina	2.48
5	2-Aminobutano	0.65
6	2-Aminopentano	1.03
7	2-Aminoheptano	1.92
8	3-Aminoheptano	1.87
9	1,4-Dimetilpentilamina	1.77
10	t-Butilamina	0.17
11	Dietilamina	0.10
12	Diprolamina	1.36
13	Trietilamina	0.64

Estos valores pueden explicarse parcialmente por interacción con el ion calcio. Así sería coherente que:

1°) a igual longitud de cadena normal, las aminas que llevan el grupo funcional en C_1 sean más afines que las que lo llevan en C_2 (así 3>5 y 4>7), debido al impedimento estérico que significa el metilo vecino al carbono portador del grupo amino; para ambos grupos de aminas la afinidad por la fase estacionaria crece al alargarse la cadena carbonada, y una diferencia apreciable en la longitud de las cadenas hace que el efecto de ubicación del grupo amino sobre C_1 o sobre C_2 se cancele y el orden llegue a invertirse (7>3>1; 6>1)

2°) la isobutilamina (2) tenga afinidad intermedia entre las que corresponden a n-butilamina (3) y al 2-aminobutano (5), acorde con una interferencia estérica intermedia

3°) que la afinidad del 2-aminoheptano (7) por la fase estacionaria sea mayor que la del 3-aminoheptano(8), debido a la mayor restricción estérica que significa un grupo etilo que un metilo sobre el mismo carbono que lleva al grupo amino

4°) que la t-butilamina (10) y la dietilamina (11) den valores bajos, siendo mayor el de la primera.-

Pero, por otro lado, no encontramos explicación lógica a los siguientes resultados:

1°) que la dipropilamina (12) dé un cociente pendiente/V_g en Quadrol de 1.36, exageradamente alto para una amina secundaria, mayor que el de la propilamina (1) y mucho mayor que el de la dietilamina (11)

2°) que la trietilamina (13) dé un valor de 0.64, mayor incluso que el correspondiente a t-butilamina (10) y a dietilamina (11).-

En conclusión, existe alguna evidencia de que la mayor afinidad por las soluciones de estearato de calcio en Quadrol que por Quadrol puro podría deberse a interacción con el ion calcio, pero dicha evidencia de ningún modo es concluyente. Son factores que mueven a duda: 1°) que las interacciones en ningún caso son intensas; esto, si bien sería de esperar para un ion como el calcio, tiene el serio inconveniente de introducir mucha incertidumbre en las mediciones de pendientes, con el error consiguiente en el cálculo de los cocientes pendiente/V_g en Quadrol; por eso siempre queda la duda de que errores ex-

perimentales estén alterando el orden numérico real de afinidades;- 2°) que se produzcan los resultados no explicables racionalmente — antes mencionados.-

3.2.2.- COLUMNAS QUE CONTIENEN ESTEARATO DE CADMIO

En los gráficos N° 12, 13 y 14 están representados— los volúmenes de retención específicos de las aminas en función de- la molalidad del estearato de cadmio, para 70.3, 90.3 y 110°C, respectivamente.-

El efecto de la variación de la concentración del jabón es muy importante. Todas las representaciones son prácticamente rectas muy empinadas, a excepción de las correspondientes a dietilamina (11), dipropilamina (12) y trietilamina (13); a 70.3°c la ——— t-butilamina (10) tiene pendiente algo mayor que las recién nombradas, pero mucho menor que las de las otras aminas.

Se calcularon, para 90.3°C, los cocientes entre las- pendientes de las rectas y los volúmenes de retención en Quadrol puro para cada amina. En la tabla N° 17 están registrados los valo— res obtenidos.-

TABLA N° 17

Cociente Pendiente/V_g en Quadrol para columnas con estearato de cadmio

N°	Nombre	Pendiente/V_g en Quadrol
1	n-Propilamina	40.15
2	Isobutilamina	37.00
3	n-Butilamina	46.10
4	n-Heptilamina	---
5	2-Aminobutano	14.35
6	2-Aminopentano	16.25
7	2-Aminoheptano	18.83
8	3-Aminoheptano	10.86
9	1,4-Dimetilpentilamina	19.80
10	t-Butilamina	5.28
11	Dietilamina	1.02
12	Dipropilamina	0.96

13 Trietilamina 0.55

En primer lugar, los valores mayores corresponden a--- las aminas primarias normales con grupo amino terminal, existiendo-- dentro de éstas tendencia a dar valores mayores al alargarse la cade na carbonada. A 90.3°c, la n-propilamina da 40.15 y la n-butilamina- 46.10; no se trabajo con n-heptilamina a esta temperatura por lo ele vado de su tiempo de retención, pero los valores calculados a 110°C- para estas tres aminas confirman la suposición: 21.0, 24.0 y 25.9 pa ra propil, butil y heptilamina, respectivamente.-

Las aminas primarias normales con grupo amino en car- bono dos (5, 6 y 7) dan valores marcadamente inferiores a las que -- llevan el grupo funcional en carbono uno; también en este grupo los- valores aumentan al alargarse la cadena. Las diferencias importantes entre ambos grupos de valores son indicativas de la importancia que- tiene el impedimento estérico que significa el metilo adyacente al-- carbono que lleva el grupo amino.-

Intermedia entre estos dos grupos está la isobutilami na, aunque su comportamiento es mucho más cercano al de las aminas-- con grupo amino terminal.-

El cociente pendiente/V_ε en Quadrol cae más de un 40% de 2-aminoheptano (7) a 3-aminoheptano (8); esto indicaría el gran-- efecto que el mayor volúmen del grupo etilo respecto del metilo tie- ne sobre la afinidad para con el cadmio.-

Las aminas secundarias dan valores mucho menores que- las primarias, y menor es aún el valor correspondiente a la trietila mina; esto está en total coincidencia con el orden de las afinidades que cita la literatura (33, 34) y que se mencionaron en la sección-- 1.3, y con el comportamiento encontrado por Pecsok y Vary (14) para- propilamina y dietilamina frente a las ftalocianinas suspendidas en- aceite de siliconas.-

La t-butilamina sería un término intermedio entre ami nas primarias normales y secundarias, y, dentro de las primarias, re vela menor afinidad que aquellas en que la función amina está unida- a un carbono secundario, así como se había visto que éstas exhiben-- menor afinidad que las que poseen función amina sobre carbono prima-

rio.-

Por último, es útil indicar que por medio de estas medidas de estabilidad pueden explicarse todas las inversiones que se aprecian al comparar los órdenes de elución en la columna de Quadrol con los órdenes de elución en las columnas que contienen estearato de cadmio; en todos los casos, cuando para un par de solutos se produce inversión en el orden de elución, el que se retrasa posee mayor valor de cociente pendiente/V_g en Quadrol que el otro. Esta misma correspondencia avala la legitimidad de las aproximaciones aceptadas para considerar el mencionado cociente como un buen estimador de la afinidad amina-catión.-

3.2.3.- COLUMNAS QUE CONTIENEN ESTEARATO DE NIQUEL

Los gráficos N° 15, 16 y 17 son representaciones de los volúmenes de retención específicos en función de la molalidad de estearato de níquel en Quadrol, a 70.3, 90.3 y 110°C, respectivamente.-

El efecto producido por la variación en la concentración del jabón es superior al que presenta el estearato de calcio, pero está muy por debajo del observado con estearato de cadmio.-

En la tabla N° 18 se registran los valores de la regresión pendiente a volumen de retención en Quadrol para 90.3°C. Su cálculo se realizó en igual forma que para estearato de calcio, y por tanto le caben las mismas salvedades que se hicieron en ese caso.-

TABLA N° 18

Cociente Pendiente/V_g en Quadrol para columnas con estearato de níquel

N°	Nombre	Pendiente/V_g en Quadrol
1	n-Propilamina	2.92
2	Isobutilamina	1.74
3	n-Butilamina	3.50
4	n-Heptilamina	3.55
5	2-Aminobutano	0.89
6	2-Aminopentano	1.51
7	2-Aminoheptano	1.65

8	3-Aminoheptano	1.41
9	1,4-Dimetilpentilamina	1.43
10	t-Butilamina	1.09
11	Dietilamina	1.49
12	Dipropilamina	1.09
13	Trietilamina	2.50

En general, las afinidades se correlacionan bien con las obtenidas con el estearato de cadmio, aún cuando los valores absolutos se reducen sensiblemente, con la consiguiente amortiguación de las diferencias. Dichas afinidades son explicables en función de los argumentos expuestos en 3.2.2., pero hay importantes excepciones: son las aminas secundarias (11 y 12) y la trietilamina (13), que dan valores proporcionalmente muy altos. El hecho de que la trietilamina manifieste una mayor afinidad que la dietilamina no es explicable ni lógico a la luz de las publicaciones citadas en 1.3.-

3.2.4.- ANALISIS DE LAS TENDENCIAS

1.- Respecto a las aminas frente a un mismo metal, la afinidad es mayor para aminas primarias que para secundarias, y para éstas es mayor que para las terciarias, a excepción de los comportamientos señalados en las columnas con níquel y calcio. Dentro de las primarias, la presencia de un grupo metilo sobre el mismo carbono que lleva a la función amina decrece la reactividad (5 < 1 y 6 < 3); este decrecimiento es más importante cuando el metilo es sustituído por un grupo etilo (8 < 7).-

2.- Respecto a la influencia del ion metálico, es mucho mayor la afinidad por el cadmio que por el níquel, y la afinidad por éste último es algo mayor que por el calcio. Los resultados obtenidos con estearato de cinc, a una sola concentración, permiten anticipar para este ion una reactividad intermedia entre las correspondientes a cadmio y níquel, aunque más proximo a este último.-

El hecho de que el calcio ocupe el lugar indicado, con muy escaso efecto con relación al Quadrol puro, es lógico y previsible en razón de su estructura electrónica de gas noble y su relación de carga a radio, que lo ubica dentro de la clase A de la clasificación de Schwarzenbach (55); dicha clase comprende a iones para los que pre

dominan enlaces puramente electrostáticos en sus interacciones con ligandos, y en los que la afinidad para con el amoníaco es menor que para con el agua, en virtud del mayor momento dipolar de ésta. Se puede citar, como antecedente confirmatorio de este comportamiento, la constante de estabilidad del complejo del calcio con la fenantrolina, con un valor tan bajo como 3.1, por oposición al de 2.7×10^6 que corresponde al del ion cinc con el mismo reactivo (56 a).-

No es tan fácil de explicar, en cambio, el orden del efecto de los otros cationes ensayados: Cd >> Zn > Ni.-

No hay datos acerca de constantes de estabilidad de asociaciones de monoaminas con estos cationes, probablemente debido a que en medio acuoso la amina es desplazada de la esfera de coordinación del metal por el agua (caso del níquel, ver ref.34) y a que la gran mayoría de los estudios sobre estabilidad de complejos han sido realizados en ese disolvente.-

De esos tres iones, dos de ellos, el cadmio y el cinc, pertenecen a la clase B de Schwarzenbach (55), con subniveles energé ticos d completos, cuyos complejos reconocen el establecimiento de uniones fundamentalmente covalentes y la estabilidad de los enlaces deriva mucho más de la diferencia en las electronegatividades del catión y del átomo donor del ligando, que de la relación carga a radio del ion central, lo que hace que se invierta, por ejemplo, el orden de afinidad y de estabilidad con moléculas de amoníaco y de agua, con relación al mencionado para la clase A.-

El níquel, finalmente, integra la clase C de Schawarzenbach (55), de los iones divalentes de elementos de transición con subniveles d incompletos, que participan de las características de los grupos A y B en distinta medida, según la conocida serie de estabilidades de Irving y Williams (57):

$$Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$$

ordenamiento que se exalta cuando el átomo coordinado es de nitróge no, carbono o azufre.-

Los valores de las sucesivas constantes de formación de complejos con amoníaco, en medio acuoso, que se indican a continuación (58), dan una idea del orden previsible de estabilidades en-

ese medio

	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	$\log k_5$	$\log k_6$
Cinc	2.27	2.34	2.40	2.05		
Cadmio	2.60	2.05	1.39	0.88	-0.30	-1.70
Níquel	2.75	2.20	1.69	1.15	0.71	-0.01

Salvo para k_1, en todos los demás casos el cadmio, precisamente, exhibe los valores más bajos, en contraposición con el orden deducido de nuestros estudios experimentales.-

El orden de los productos de asociación de los tres iones con diaminas (56b, 59), Ni > Zn > Cd, es también el inverso del hallado en nuestras experiencias.-

En función de estas consideraciones se concluye la imposibilidad de explicar el orden hallado sobre la base de la interación amina-catión exclusivamente, y se postula, en cambio, una interacción amina-complejo catión:cuadrol, en que el soluto volátil se incorpora al compuesto estable del ion metálico con la diamina del diluyente de la fase estacionaria, como ligando adicional, introduciendo, eventualmente, una distorción o cambio de estructura.-

Existen antecedentes que avalan esa explicación, como el de los complejos del dimetilditiocarbamato de cinc con aminas, señalado por Saville y colaboradores (37), quienes citan que, por estudios cristalográficos, se demostró que en el complejo con piridina los cuatro átomos de azufre del tiocarbamato y el átomo de nitrógeno de la amina forman una bipirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de cinc. También tienen estructura de bipirámide trigonal los complejos que los cloruros de cadmio y de cinc originan con la 2,2';2''-terpiridina, M(terpy) Cl_2 (60). En cambio, a los complejos del Ni (II) en que éste actúa con número de coordinación cinco, se les atribuye una probable estructura de pirámide tetragonal; tal el caso del complejo $Ni(das)_2I$, donde das = o-fenilen bis(dimetilarsina) (61).-

3.3.- COMPARACION DE COMPORTAMIENTO PARA LOS DISTINTOS ESTEARATOS ENSAYADOS EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION.

En los gráficos N° 18 a 28 están representados los logaritmos de los volúmenes de retención específicos en función de-

la inversa de la temperatura absoluta; cada gráfico corresponde a una columna, operadas en todos los casos a 70.3, 90.3 y 110°C. A pesar de haberse trabajado en un intervalo relativamente amplio de temperaturas (40°C), el comportamiento se mantiene aceptablemente lineal.-

Las pendientes de dichos gráficos fueron empleadas para el cálculo de los calores molares de evaporación desde solución, ΔH^s_e (45a). Estos, como ya se anticipara en las secciones 2.3 y 3.1, están relacionados con los volúmenes de retención específicos, por la ecuación

$$\log V_g = \frac{\Delta H^s_e}{2.3\ R\ T} + \text{constante}$$

Los valores obtenidos están registrados en la tabla N° 19; en la última columna de dicha tabla están anotados los calores molares de evaporación, ΔH_v, calculados con los datos de presión de vapor-temperatura entre 70 y 90°C, para las pocas aminas de las cuales se pudo obtener esos valores (62), y están sujetos al error que implica la obtención de valores de presión en una escala muy desfavorable.-

También tienen un error apreciable los calores de evaporación desde solución; según Purnell (45b), dicho error está en el orden de 300 cals por mol, en el mejor de los casos.-

De todos modos es evidente que la adición del estearato provoca un aumento en los ΔH^s_e con respecto a los valores en Quadrol puro, y que dicho aumento sigue en líneas generales el orden de afinidades, dado que los calores más altos ocurren en columnas que contienen estearato de cadmio y los menores en las de estearatos de calcio (dentro de las que contienen estearato).-

Para todas las aminas de las cuales pudieron calcularse los calores molares de evaporación, se encontró que estos eran menores que los correspondientes calores molares de evaporación desde solución, como era de esperar para sistemas altamente no ideales. Hace excepción a esta regla el comportamiento de la trietilamina, que en Quadrol y en soluciones de estearato de calcio tendría ΔH^s_e menor a su ΔH_v; de todos modos, se trata de la amina que tiene la menor afinidad por los metales de todas las estudiadas, y del

estearato metálico de menor reactividad de los cuatro ensayados; además, las diferencias están próximas al orden del error experimental.

Es dable esperar que los ΔH_c^s disminuyan al disminuir la concentración del estearato, y éste es el comportamiento que en general se observa. Sin embargo, hay excepciones á esta regla, como el de algunas aminas (11, 3, 8) en soluciones de estearato de cadmio, para las cuales no se ha hallado explicación satisfactoria.-

TABLA N° 19

ΔH^{s}_{o} (Kcal/mol) de las aminas estudiadas, en Quadrol puro (Q) y en soluciones de los Estearatos Metálicos (ME_2) de diferente molalidad

N°	Q	$Zn\ E_2$	$Cd\ E_2$			$Mg\ E_2$			$Ca\ E_2$			ΔH_v
		10^{-1}	10^{-1}	$5x10^{-2}$	10^{-2}	10^{-1}	$5x10^{-2}$	10^{-2}	10^{-1}	$5x10^{-2}$	10^{-2}	
1	8.42	10.16	13.70	13.65	9.60	9.45	8.91	8.33	8.48	8.31	8.55	6.90
2	8.85	10.02	14.00	13.95	10.18	9.51	9.42	8.71	8.63	8.68	8.75	
3	9.68	11.08	14.47	15.18	11.30	10.42	9.97	9.80	9.63	9.36	9.63	9.09
4	12.61				13.40	12.90	13.20	12.80	12.95	12.02	12.68	10.50
5	9.76	9.74	12.00	12.00	9.65	9.00	8.94	8.45	8.31	8.54	8.71	
6	9.68	10.56	12.95	12.98	10.70	10.00	10.13	9.73	10.02	10.17	9.89	
7	11.70	12.50	15.69	13.73	11.85	11.97	11.90	11.65	11.67	11.60	11.57	
8	11.36	11.96	14.55	15.43	12.28	11.68	12.17	12.08	11.88	12.00	12.12	
9	11.32	12.15	15.90	14.86	11.90	11.73	11.80	11.57	11.67	11.52	11.57	
10	8.96	9.19	9.65	9.20	8.40	8.25	7.88	7.48	8.34	7.23	7.82	
11	8.60	9.33	8.21	8.80	8.15	8.54	8.39	8.05	8.45	7.98	8.40	7.39
12	9.85	10.68	10.28	10.45	10.22	10.05	10.10	9.65	9.74	9.60	9.63	8.64
13	7.97	8.74	8.21	8.00	8.17	8.36	8.25	7.85	7.82	7.74	7.45	8.1

4.- CONCLUSIONES

Se pueden establecer tendencias sobre la base de las características de las aminas, por un lado, y de los iones metálicos por otro.-

Amina:

1) Los factores de origen estérico juegan un papel de primerísima importancia en la interacción amina-metal. Lo demuestran tanto los órdenes de elución en columnas que contienen estearatos metálicos por comparación con el de la columna que contiene Quadrol puro, como el efecto de la concentración de los estearatos sobre los volúmenes de retención.-

2) Desde la columna de Quadrol puro, las aminas primarias salen en un orden que es prácticamente el de sus puntos de ebullición; las secundarias y terciarias eluyen antes que las primarias de igual punto de ebullición. En las columnas que contienen soluciones de estearatos en Quadrol el orden de elución se altera, excepto en aquellas que contienen estearato de calcio, en las cuales el orden de elución es el mismo que desde Quadrol puro.-

3) En las columnas que contienen estearato de níquel se produce una sola alteración: la n-butilamina (3) se retrasa respecto del 2-aminopentano (6).-

En la columna con estearato de cinc, a esa inversión se suma el retraso de la n-propilamina (1) conrespecto al 2-aminobutano (5), y el de la 1,4-dimetilpentilamina (9) con relación al 3-aminoheptano (8).-

En las columnas con estearato de cadmio las tendencias mencionadas se acentúan; así, incluso la isobutilamina (2) se retrasa respecto del 2-aminobutano (6) y la t-butilamina (10) respecto de la dietilamina (11).-

El comportamiento de esos pares señala el efecto decisivo de la accesibilidad del grupo amino (en carbono terminal versus en carbono secundario) sobre la interacción con el catión. Es notoria, además, la poca incidencia que el cambio de jabón metálico tiene sobre el volumen de retención de las aminas secundarias y terciarias.-

4) Coincidentemente, las variaciones de volúmenes de re-

tención en función de concentración de estearato y el cálculo de las afinidades por las fases estacionarias sobre la base del cociente entre pendiente y volumen de retención en Quadrol puro, particularmente en las columnas a base de estearato de cadmio, que acusan las interacciones más enérgicas y, por tanto menos sujetas a errores experimentales, permiten clasificar a las aminas ensayadas en los siguiguientes grupos, ordenados por afinidad decreciente:

a) Las aminas primarias con grupo amina en C_1 (1, 3, 4); dentro de ellas la afinidad crecería al alargarse la cadena carbonada.-

b) Isobutilamina (2)

c) Aminas primarias con grupo amina en C_2 (5, 6, 7 y 9); la afinidad también aumentaría con el número de átomos de carbono.-

d) 3-Aminoheptano (8)

e) t-Butilamina, aminas secundarias y aminas terciarias, decreciendo en ese orden.-

Los valores anormalmente elevados de las aminas del último grupo antedicho en columnas con jabones de calcio y de níquel, y la alteración del orden general establecido, en caso de obedecer a otras causas que el error experimental, no encuentran una explicación racional satisfactoria.-

Los órdenes de afinidad estimados a partir de los valores de los cocientes entre las pendientes de las rectas obtenidas al graficar V_g en función de concentración de jabón y los V_g en Quadrol puro, permiten explicar en todos los casos las inversiones observadas en columnas con soluciones de algunos de los estearatos ensayados.-

En síntesis, las interacciones entre las distintas aminas y los estearatos metálicos disueltos en Quadrol siguen un orden explicable en función de los requisitos estéricos de las moléculas.-

Ion metálico:

5) Es manifiesta la afinidad mucho mayor por el cadmio que por el níquel, y algo mayor por este último que por el calcio. Los resultados obtenidos con cinc, a una sola concentración, permiten anticipar que la reactividad de las aminas con este ion será inter-

media entre las manifestadas frente a cadmio y a níquel, aunque más próximo al comportamiento de este último.-

Si bien es fácilmente comprensible el comportamiento del calcio por la labilidad de sus complejos, resulta en cambio difícil de admitir el orden Cd >> Zn > Ni. Es más, el orden inverso en la estabilidad de los complejos con diaminas obliga a considerar el efecto del Quadrol (una diamina) e interpretar el comportamiento cromatográfico de las aminas estudiadas, no como consecuencia de una interacción con los iones simples sino con sus complejos con el Quadrol, que explicaría, por lo demás, el efecto disolvente de éste sobre los respectivos estearatos.-

Dos serían entonces las características que podrían determinar el orden de afinidades encontrado:

a) Los radios iónicos cristalinos (0.78 A para níquel, 0.74 A para cinc y 0.97 A para cadmio) harían que el cadmio fuera más fácilmente accesible que el níquel o el cinc a un nuevo ligando.-

b) Posibles diferencias en las estructuras iniciales de los complejos metal-Quadrol, o posibles diferencias en las estructuras finales metal-Quadrol-amina, harían que la complejación con cadmio fuera energéticamente más favorable que con cinc, y con cinc más que con níquel.-

El que el cinc exhiba mayor afinidad que el níquel, pese a la estructura electrónica de éste para un radio iónico muy parecido, exige un mecanismo fundado en diferencias estructurales del complejo metal-Quadrol-amina.-

Si a ese efecto se suma el del radio iónico, resulta fácilmente comprensible el porqué de la mucho mayor estabilidad de los productos de adición de las aminas sobre los complejos de cadmio con relación a los de cinc, en virtud del mayor radio de aquél.-

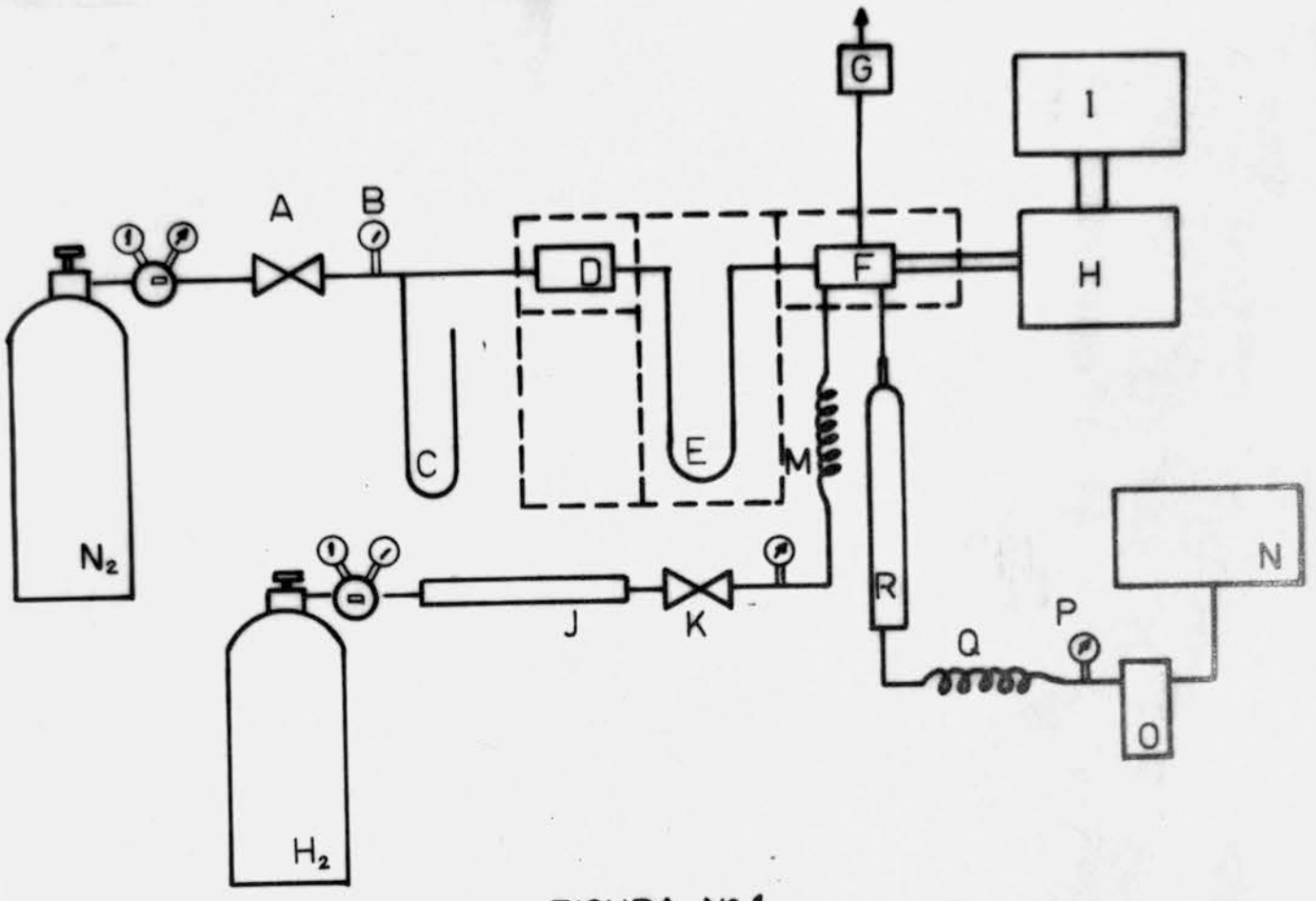


FIGURA Nº 1

A y K: Reguladores de presión

B y P: Manómetros

C: Manómetro de mercurio

D: Inyector

E: Columna

F: Detector

G: Caudalímetro

H: Electrómetro

I: Registrador

J: Filtro de tamiz molecular

M y Q: Restricciones

O: Filtro-regulador

N: Compresor

R: Filtro de gel de sílice

- - - -: Zonas termostatizadas o calefaccionadas

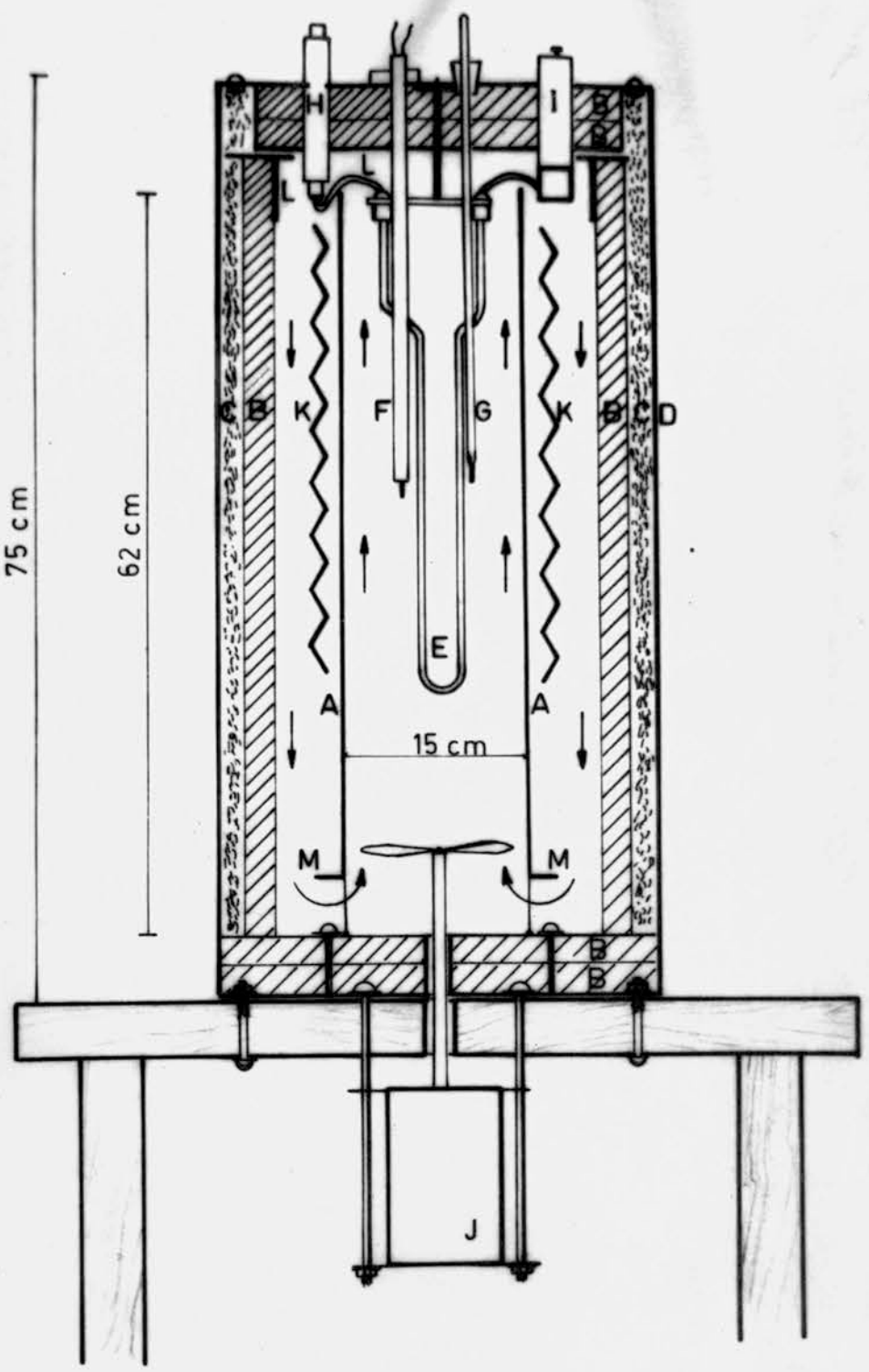


FIGURA Nº2

HORNO DEL CROMATOGRAFO

A: Reflector de bronce

B: Aislación de Caposite

C: Lana de vidrio

D: Carcasa exterior

E: Columna de vidrio

F: Porta-termistor

G: Termómetro al 0.2°C

H: Inyector

I: Detector

J: Motor

K: Resistencia Calefactora

L: Cierre de aluminio

M: "Baffles"

ESQUEMA FUNCIONAL DEL SISTEMA DE REGULACION DE TEMPERATURA

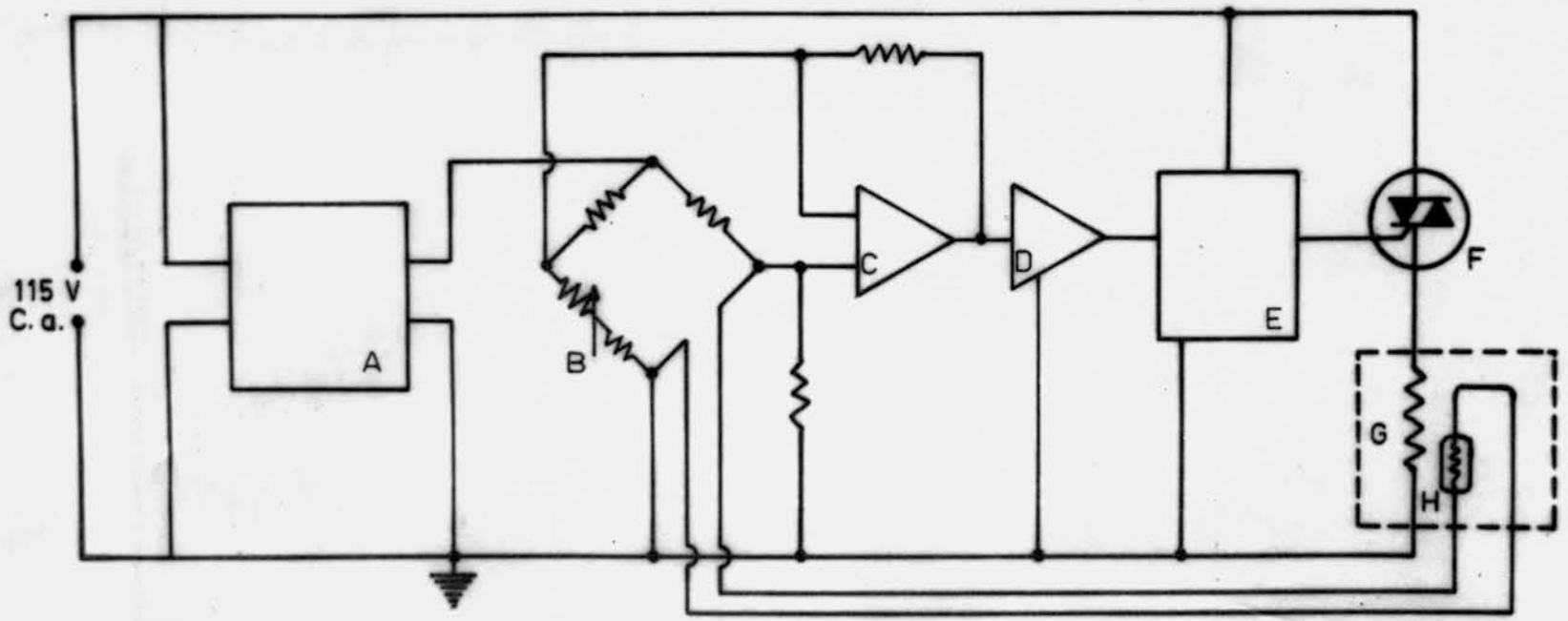
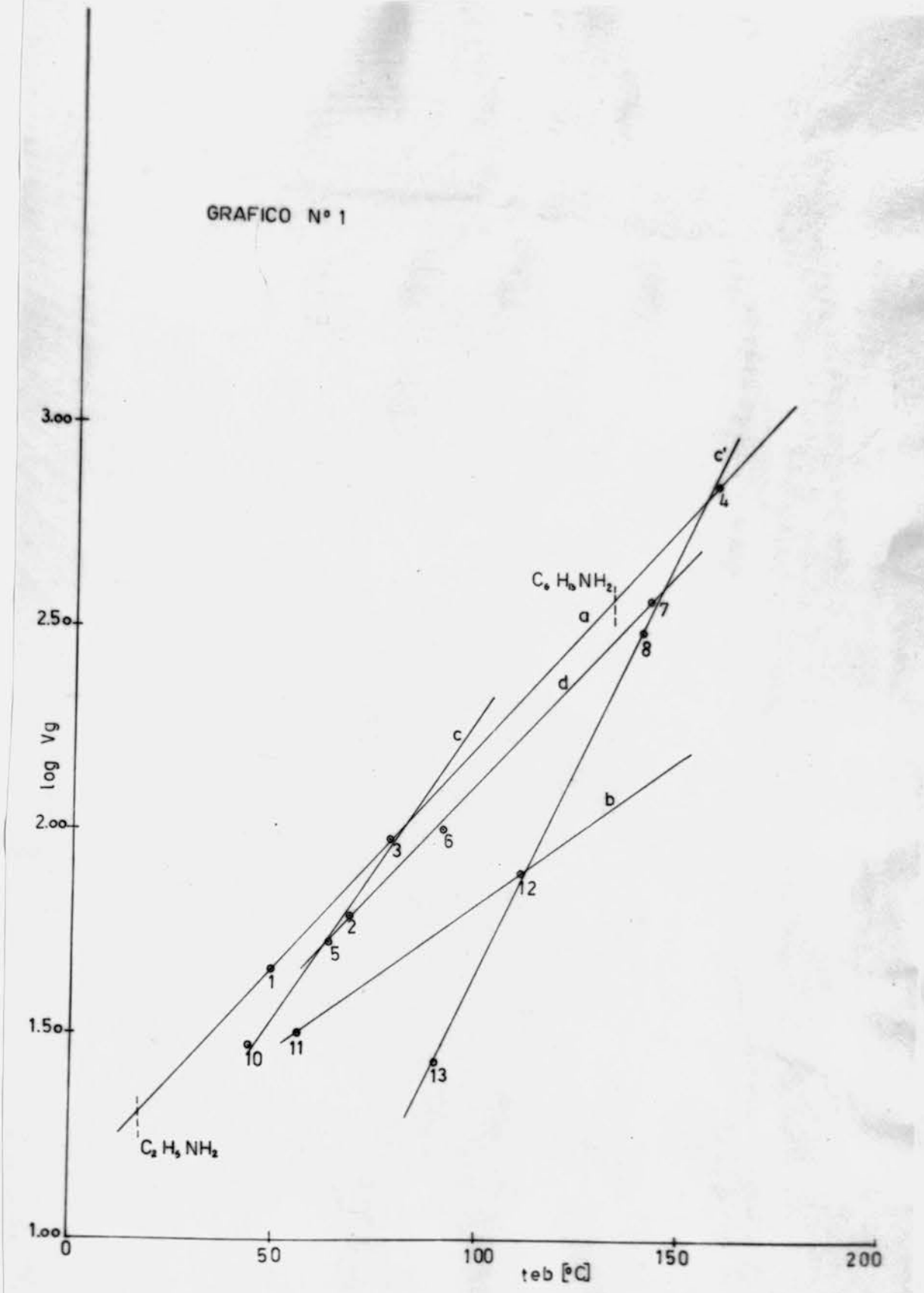


FIGURA Nº 3

A: Fuente de c.c. estabilizada
B: Potenciómetro para ajuste de la temperatura
C: Amplificador operacional diferencial
D: Etapa amplificadora a transistor
E: Sistema de "zero voltage switching"
F: Triac
G: Resistencia calefactora
H: Termistor
- - - -: Horno

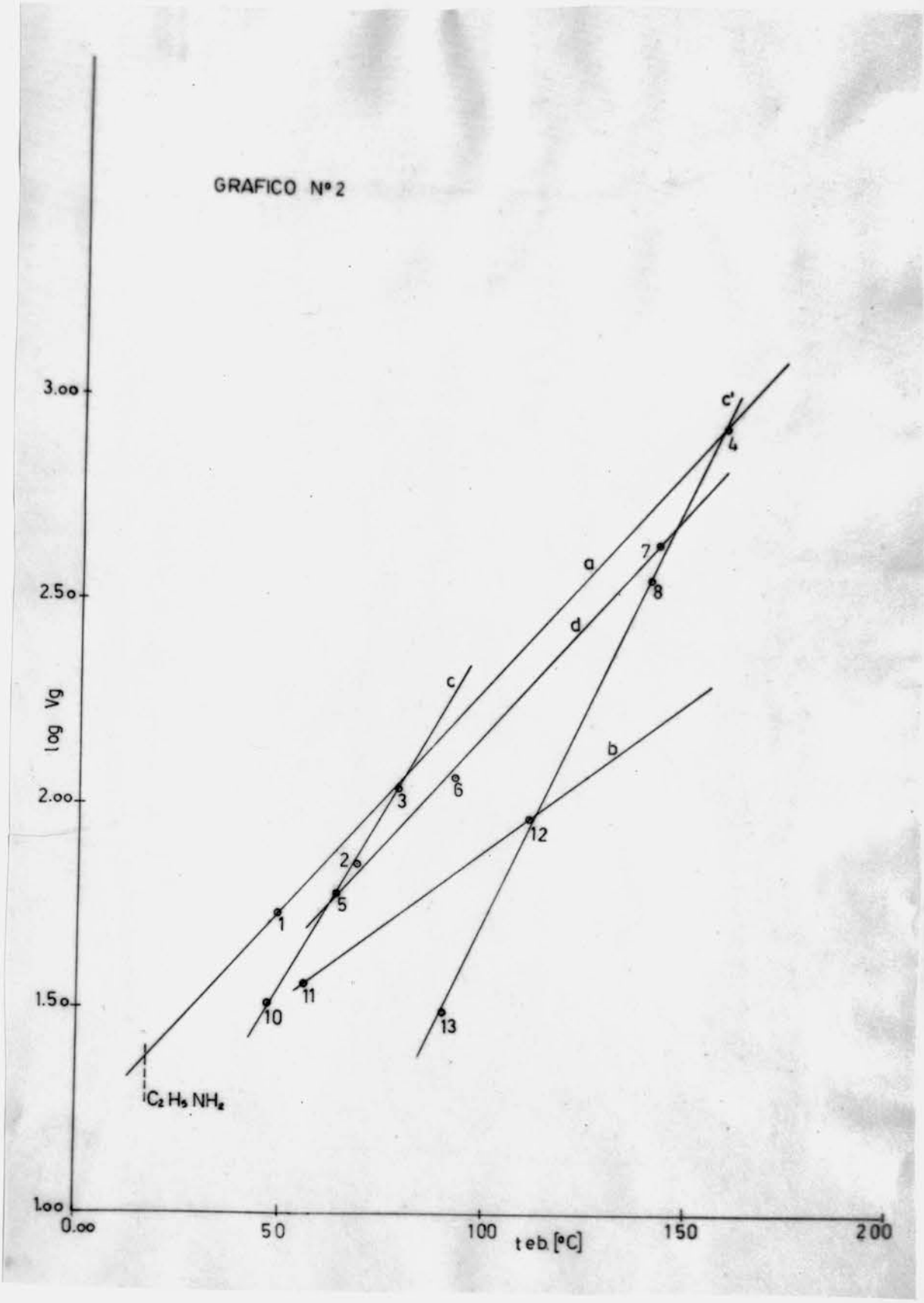
GRAFICO Nº 1



Log V_g a 90.3°C vs. temperatura de ebullición de las aminas

Columna: 1 m x 0.45 cm; Quadrol al 20% sobre Chromosorb W 60/80.

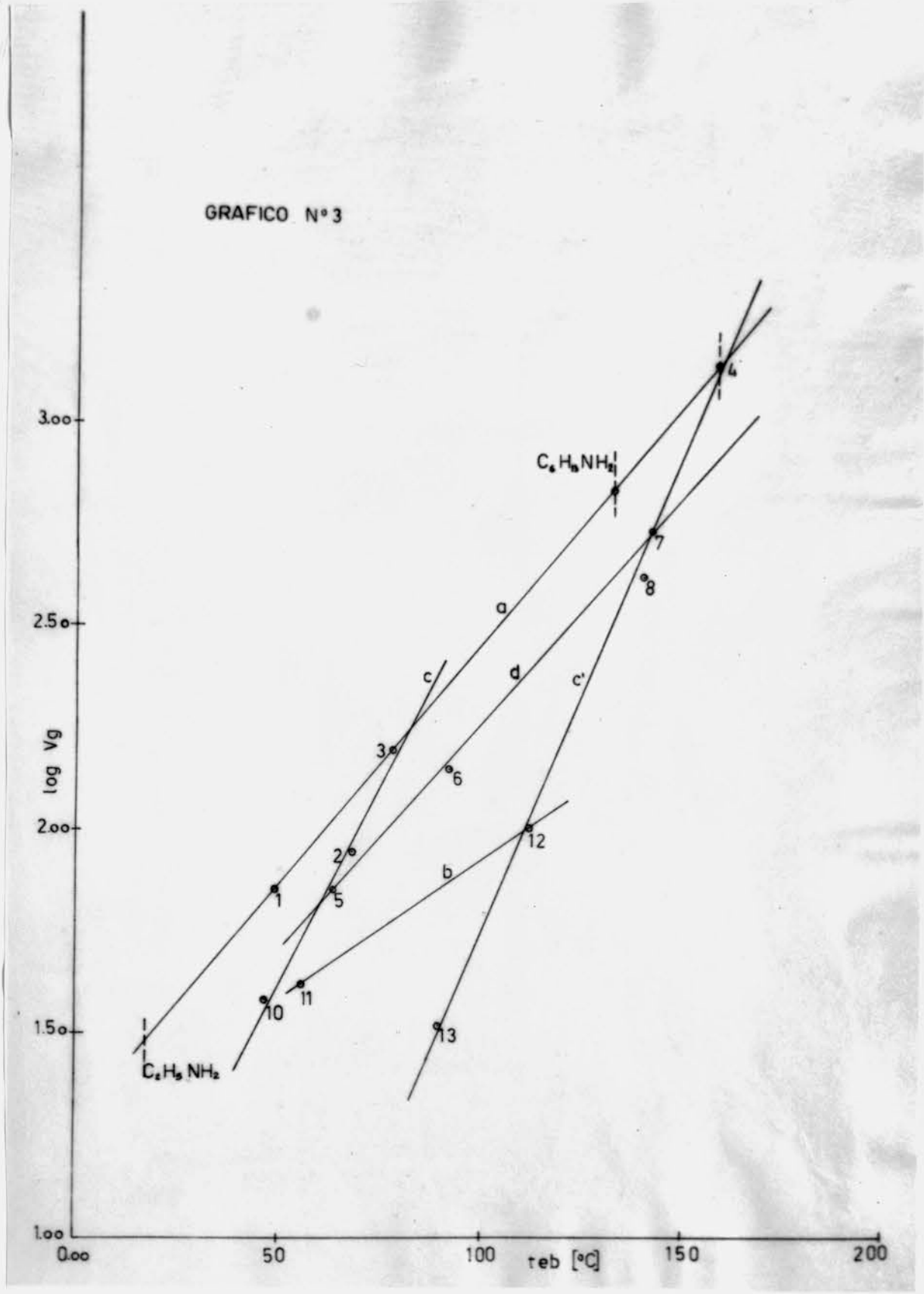
Correspondencia e ntre notación numérica y amina, para todos los gráficos, en el texto, sección 2.2.,Tabla Nº 2, página 22.



Log V_g a 90.3°C vs. temperatura de ebullición de las aminas

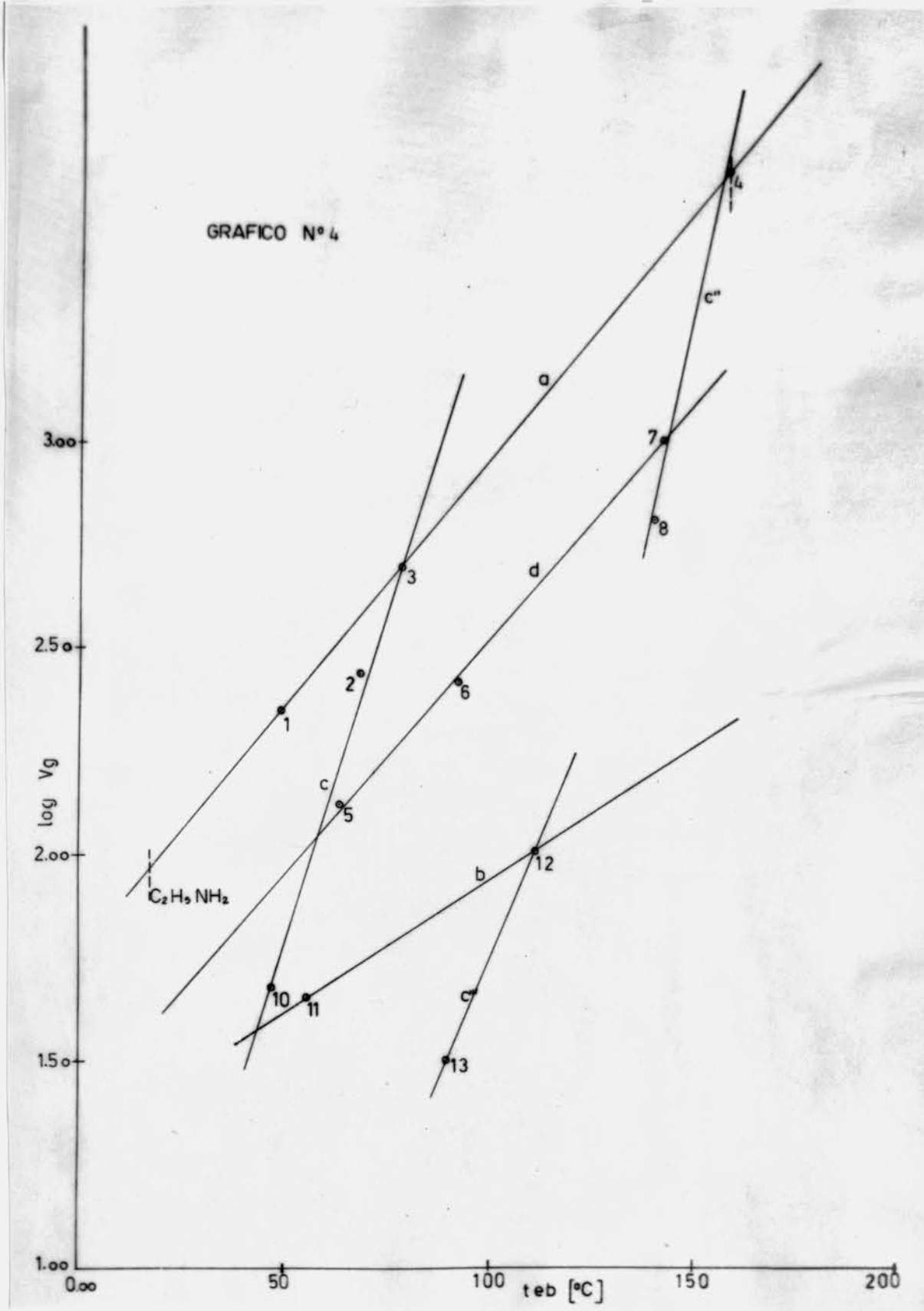
Columna: 1 m x 0.45 cm; 20% estearato de calcio 0.1 molal (En Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80

GRAFICO N° 3



Log V_g a 90.3°C vs. temperatura de ebullición de las aminas

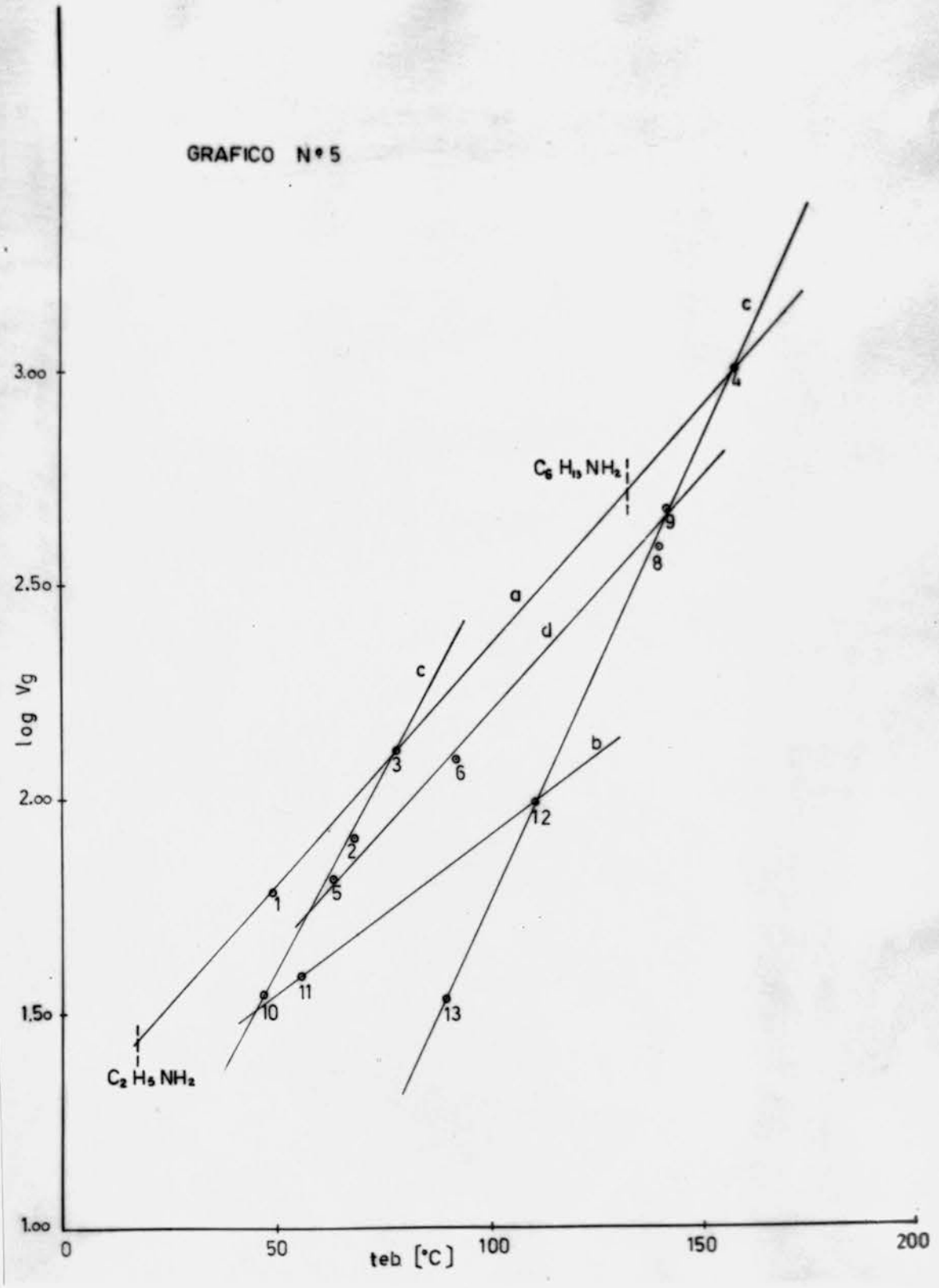
Columna: 1 m x 0.45 cm; 20% estearato de cinc 0.1 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80



Log V_g a 90.3°C vs. temperatura de ebullición de las aminas

Columna: 1 m x 0.45 cm; 20% estearato de cadmio 0.1 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80

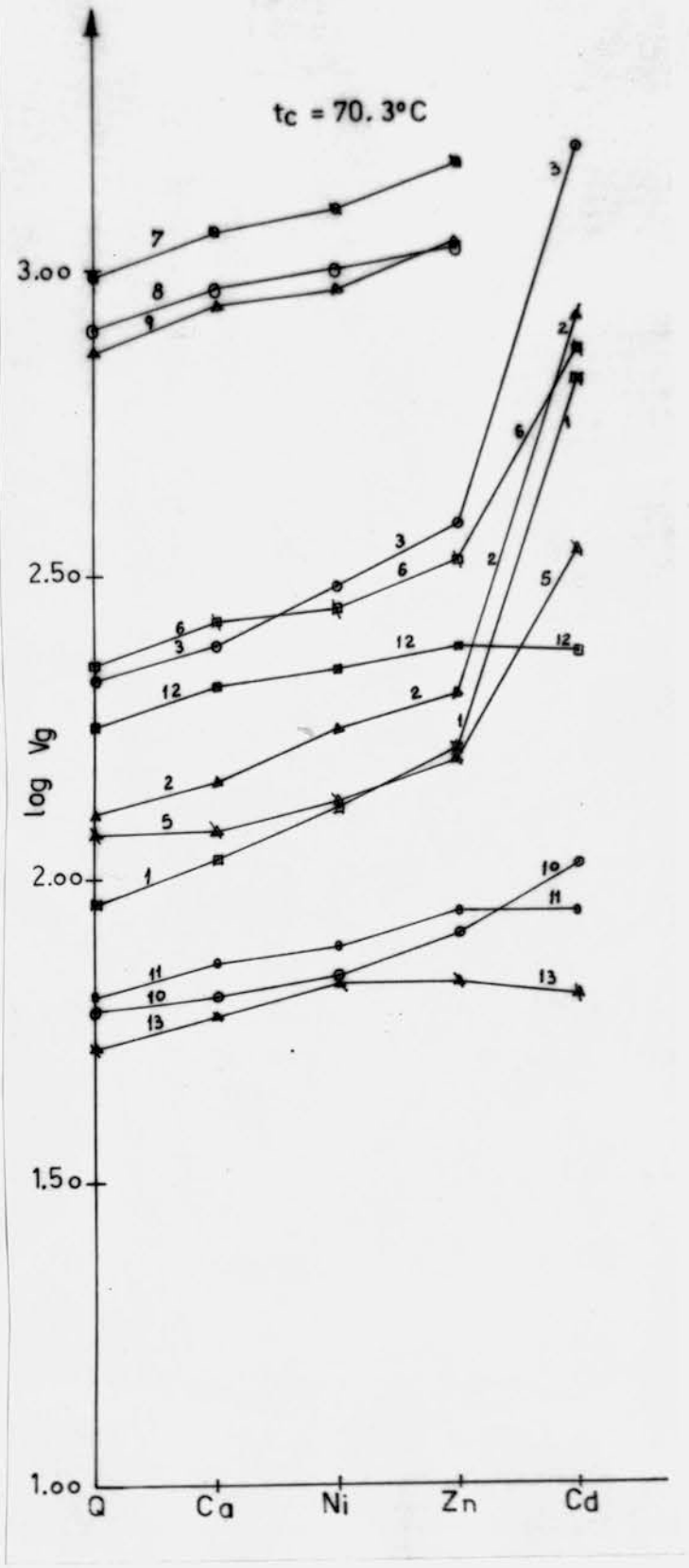
GRAFICO N° 5



Log V_g a 90.3°C vs. temperatura de ebullición de las aminas

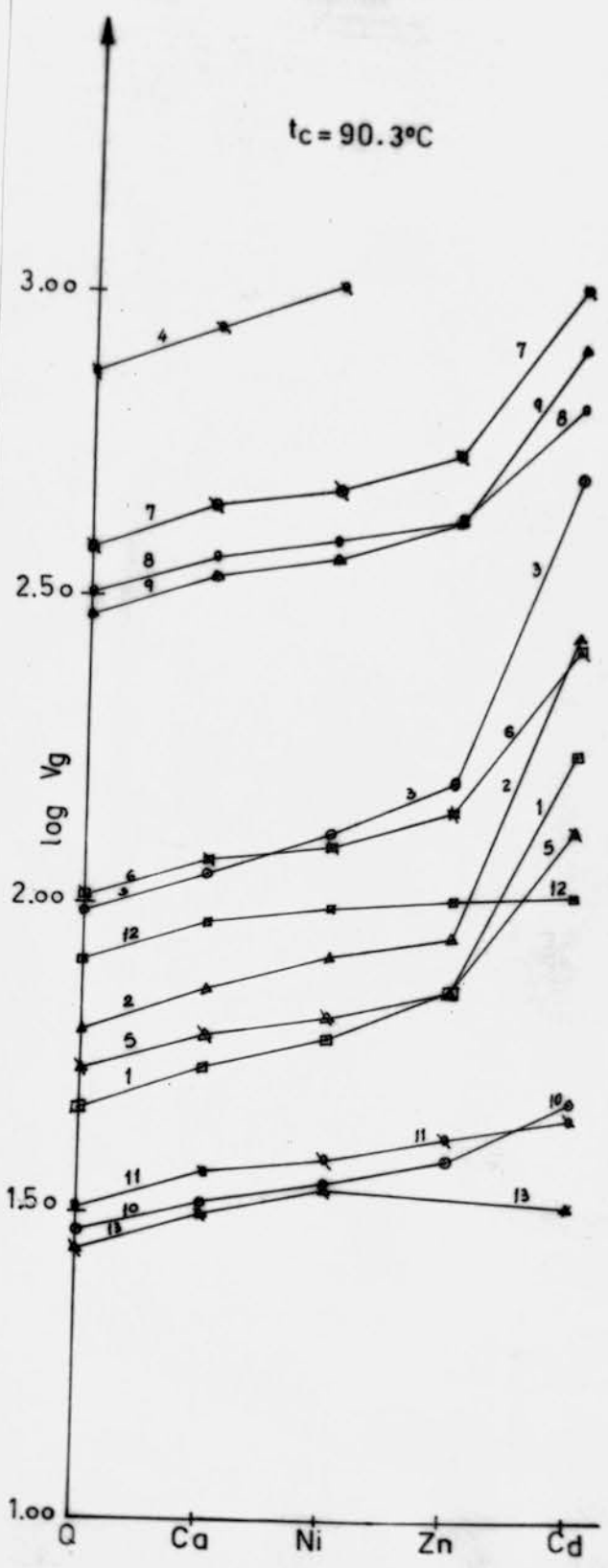
Columna: 1 m x 0.45 cm; 20% estearato de níquel 0.1 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80

GRAFICO N°6



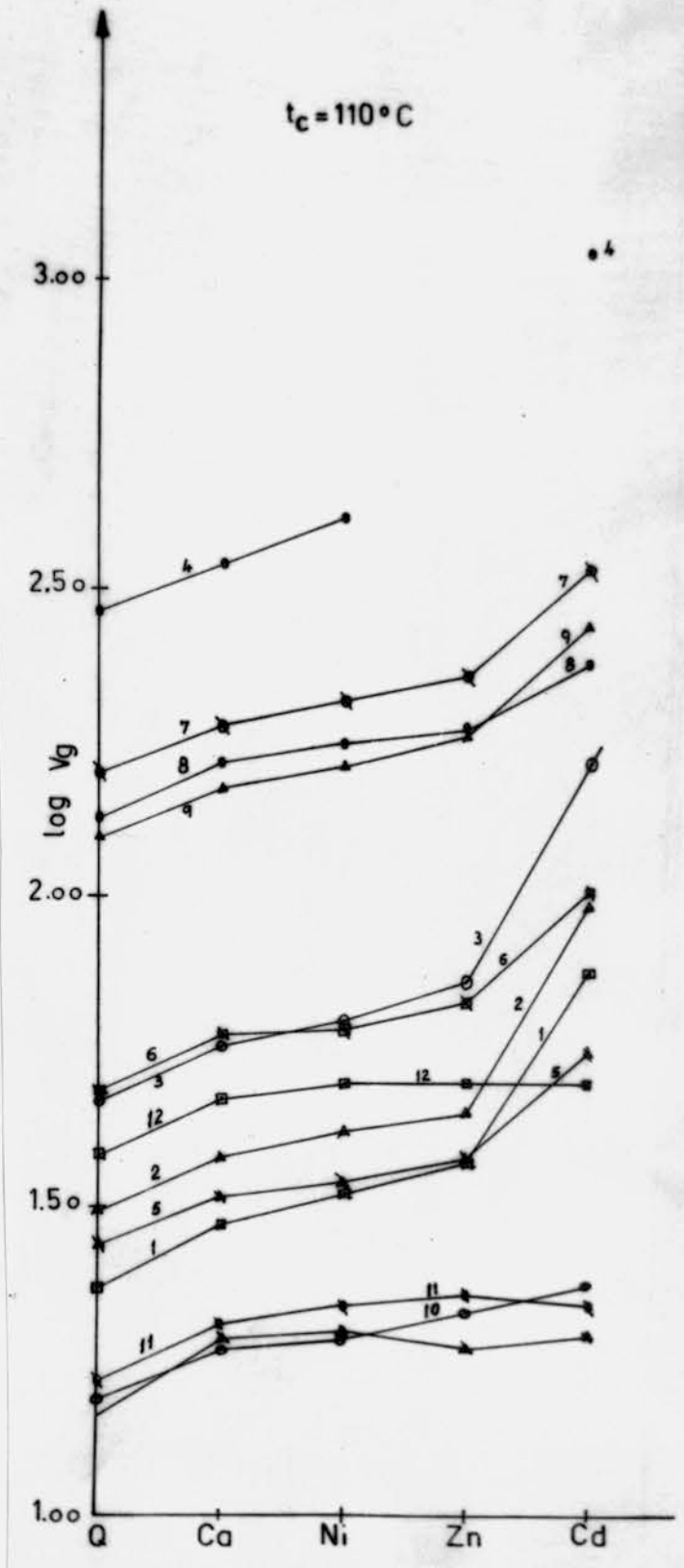
Log V_g a 70.3°C. Fase estacionaria: Quadrol o soluciones 0.1 molales de estearatos de Ca, Ni, Zn o Cd en Quadrol.

GRAFICO N° 7

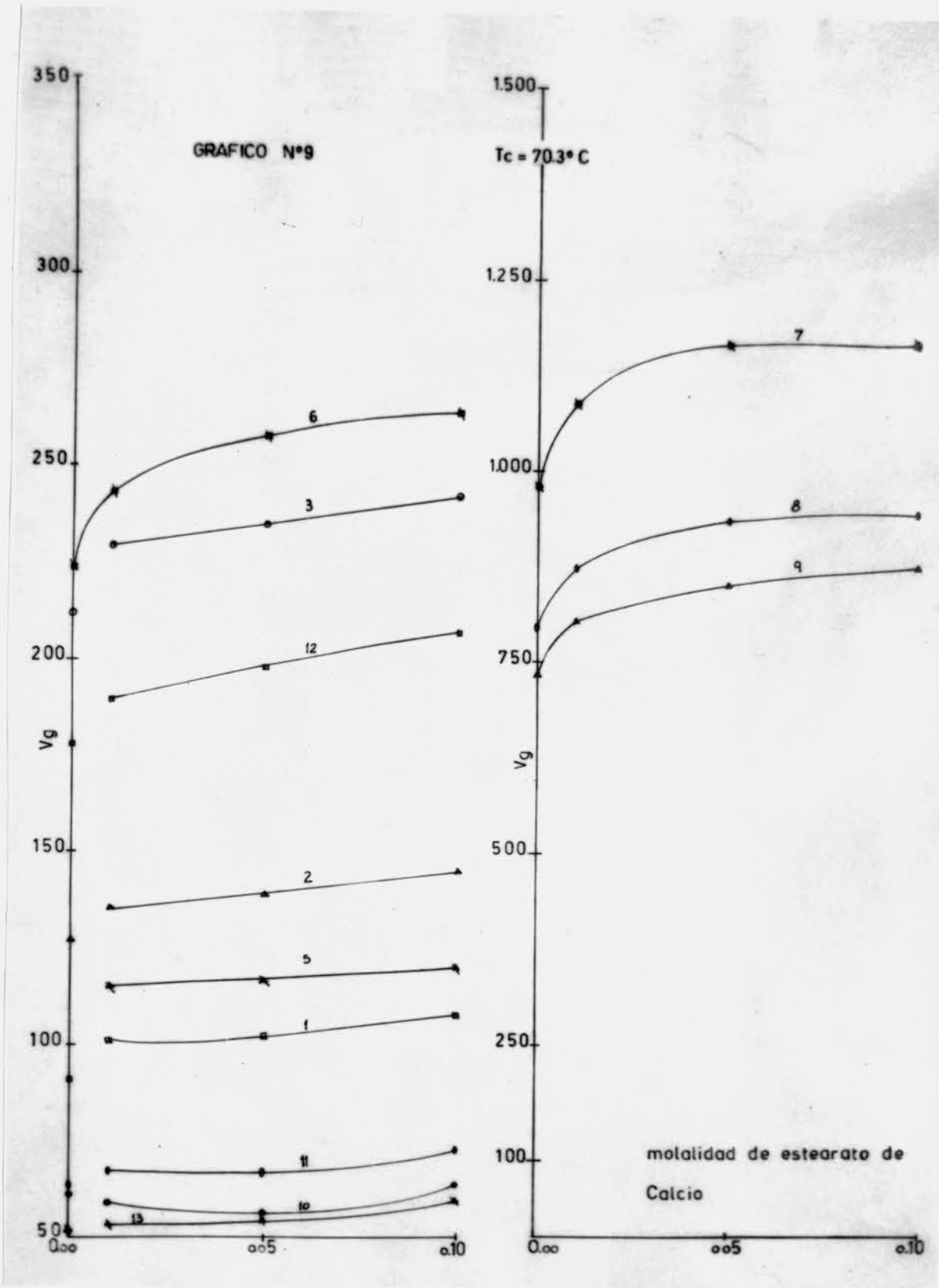


Log V_g a 90.3°C. Fase estacionaria: Quadrol o soluciones 0.1 molales de estearatos de Ca, Ni, Zn o Cd en Quadrol.

GRAFICO N°8

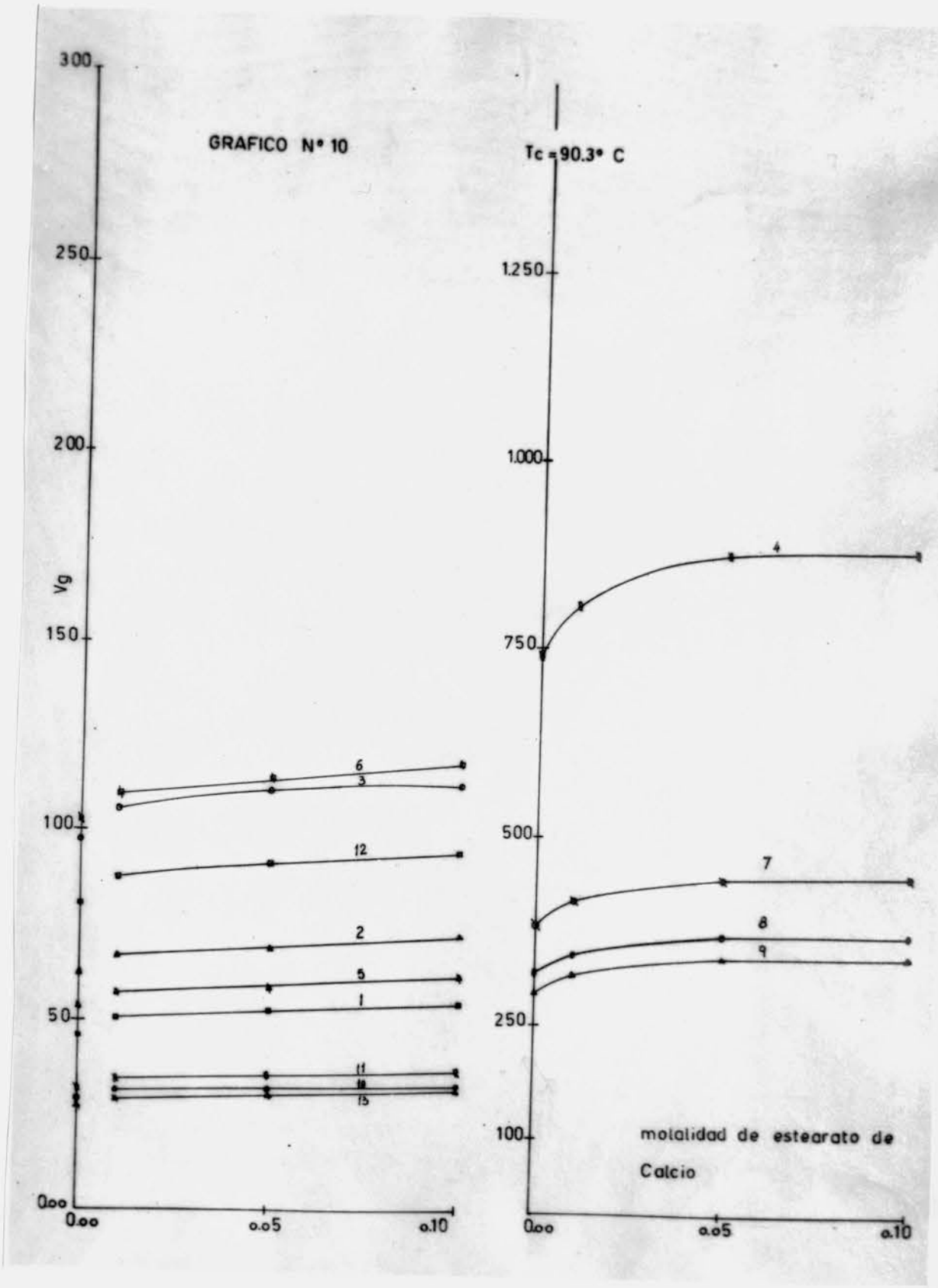


Log V_g a 110.0°C. Fase estacionaria: Quadrol o soluciones 0.1 molales de estearatos de Ca, Ni, Zn o Cd en Quadrol.



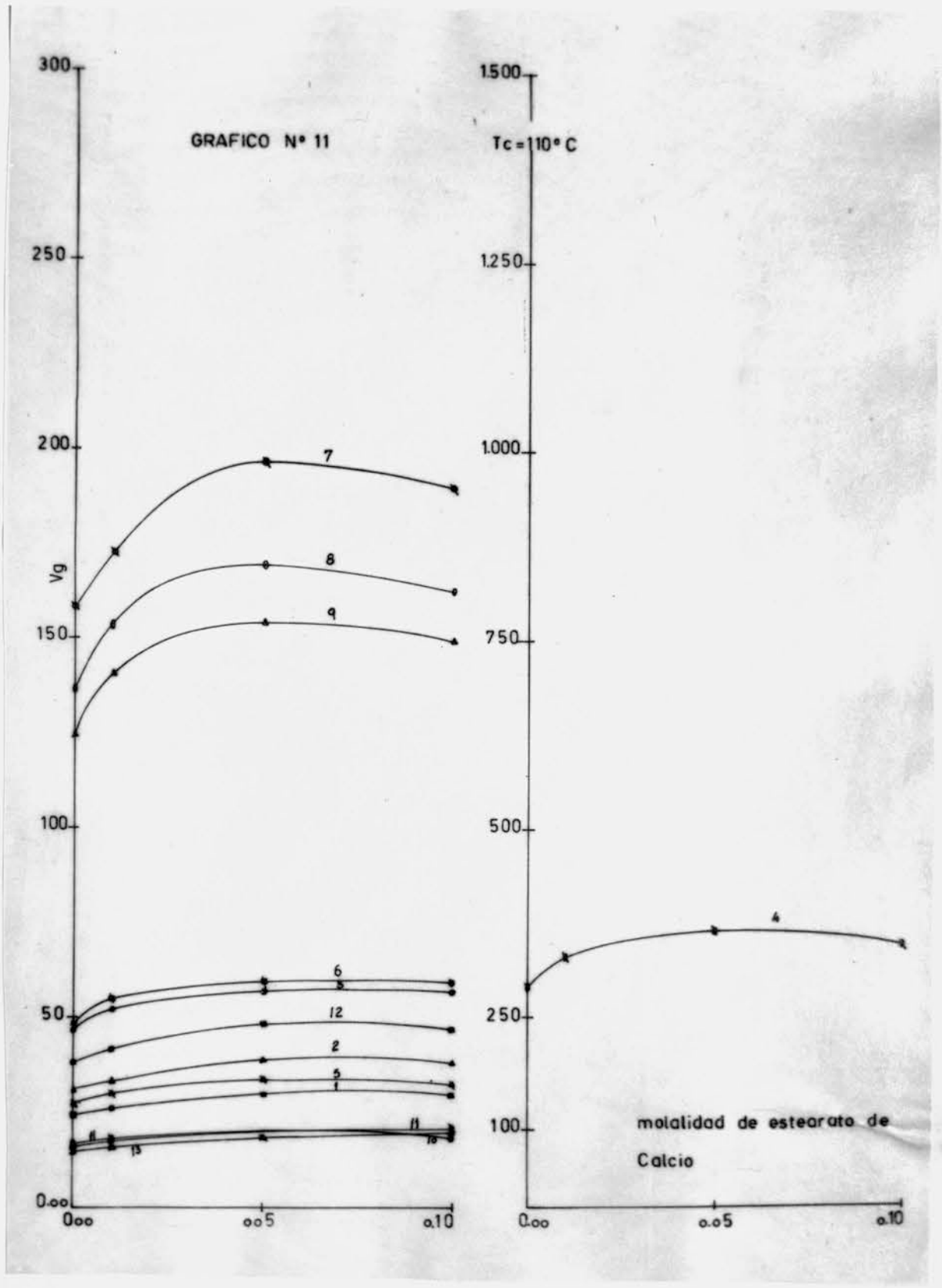
V_g vs. molalidad de estearato de calcio en Quadrol

$t_c = 70.3°C$



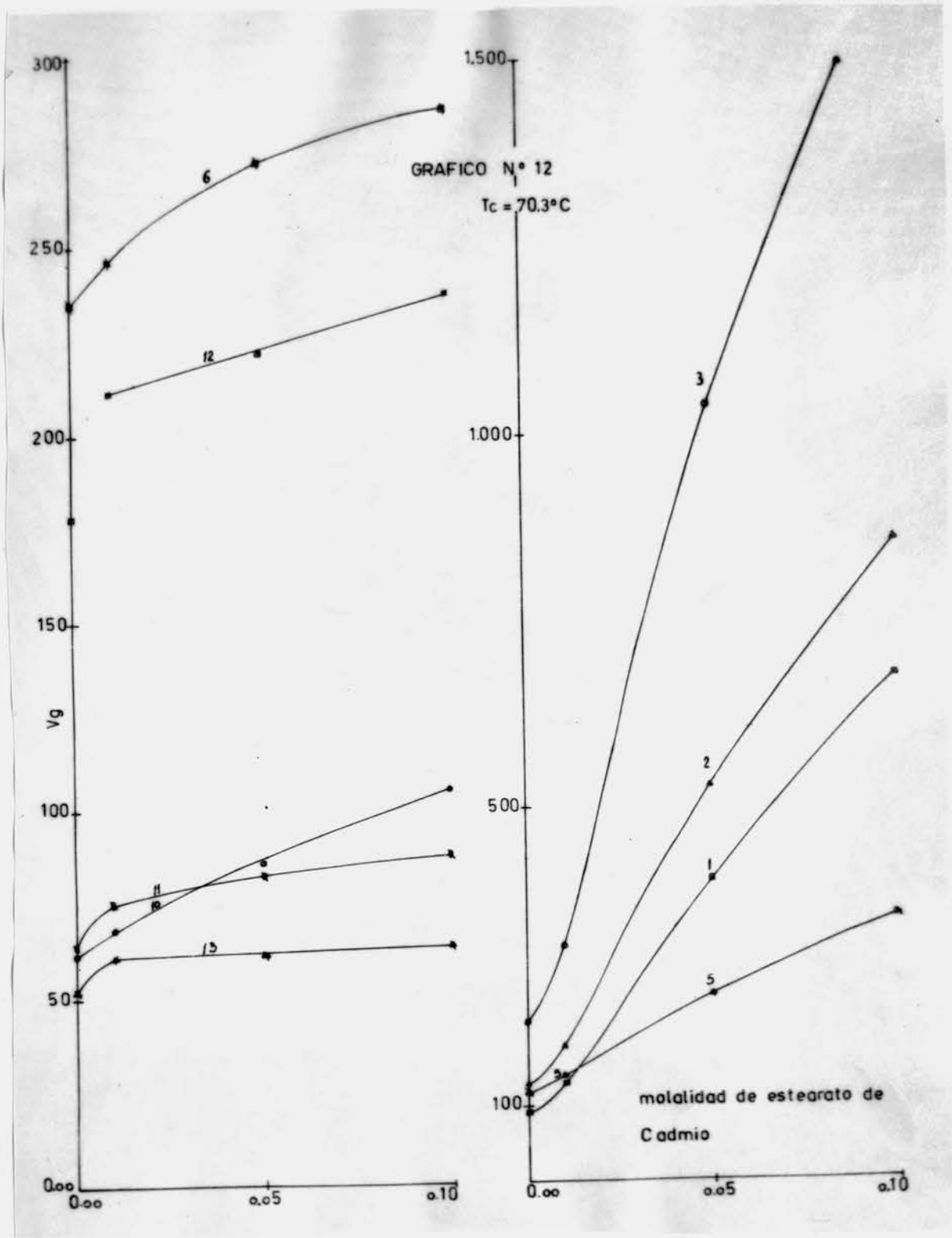
V_g vs. molalidad de estearato de calcio en Quadrol

$t_c = 90.3°C$



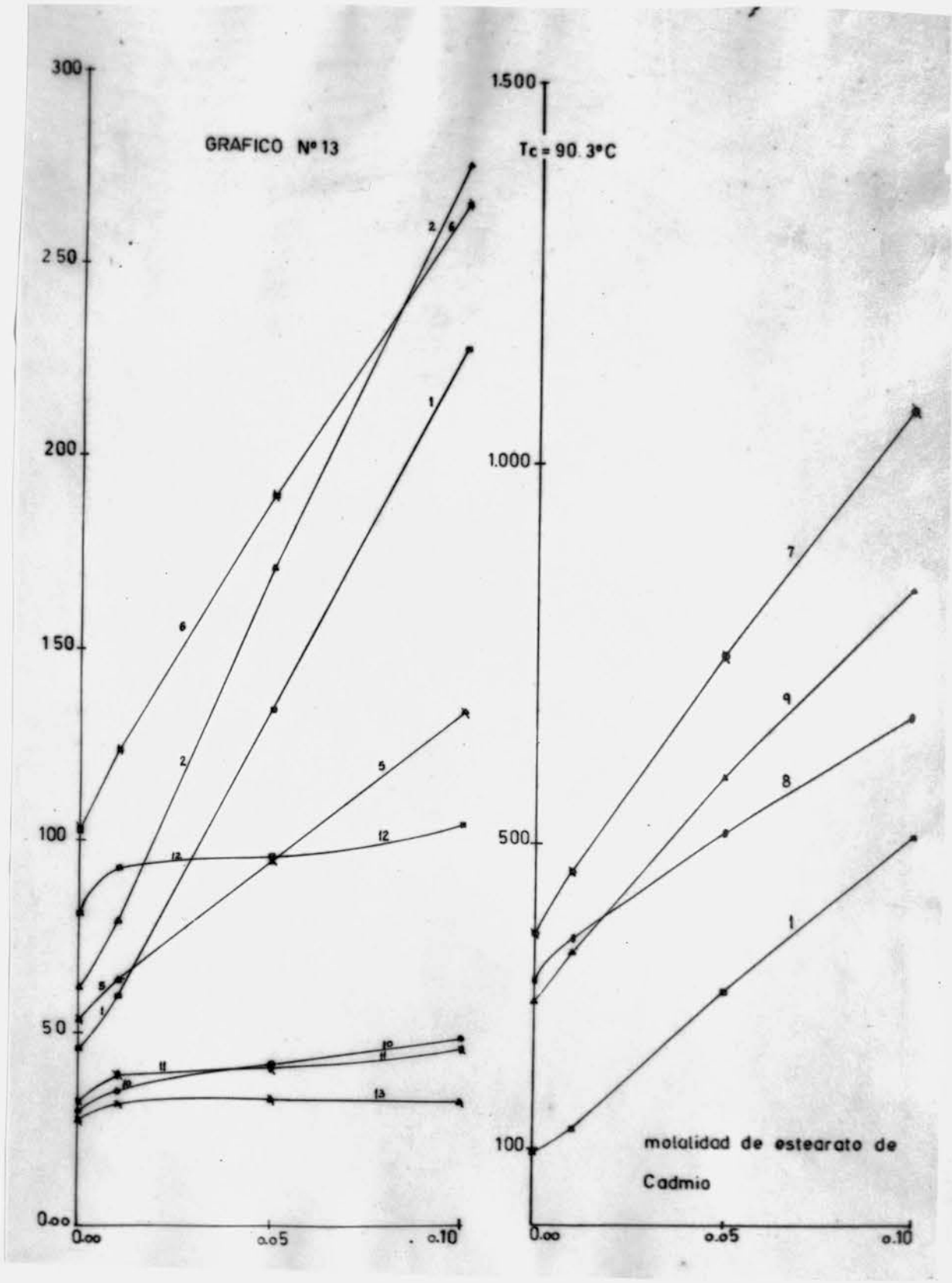
V_g vs. molalidad de estearato de calcio en Quadrol

t_c = 110.0°C



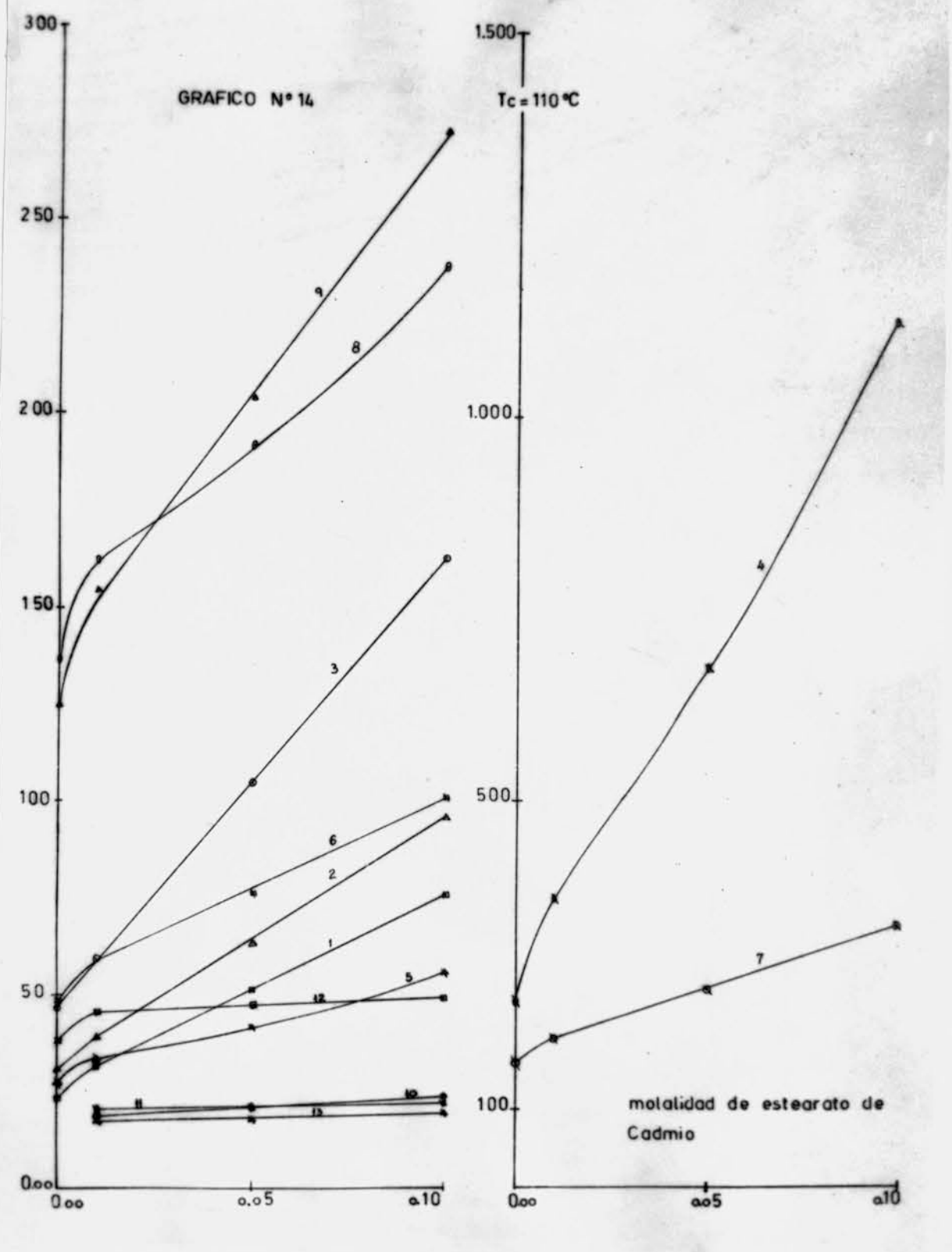
V_g vs. molalidad de estearato de cadmio en Quadrol

t_c = 70.3°C



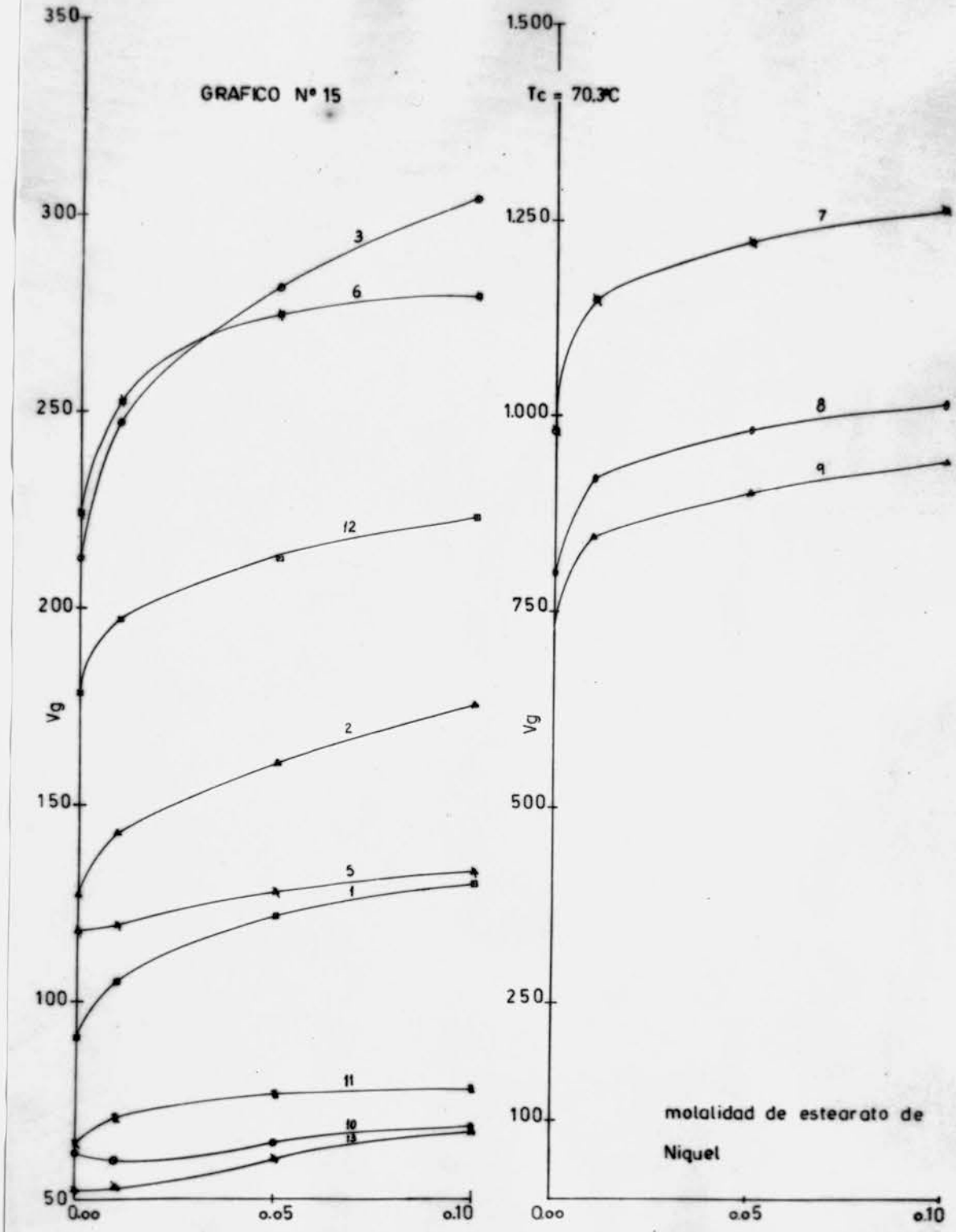
V_g vs. molalidad de estearato de cadmio en Quadrol

t_c = 90.3°C



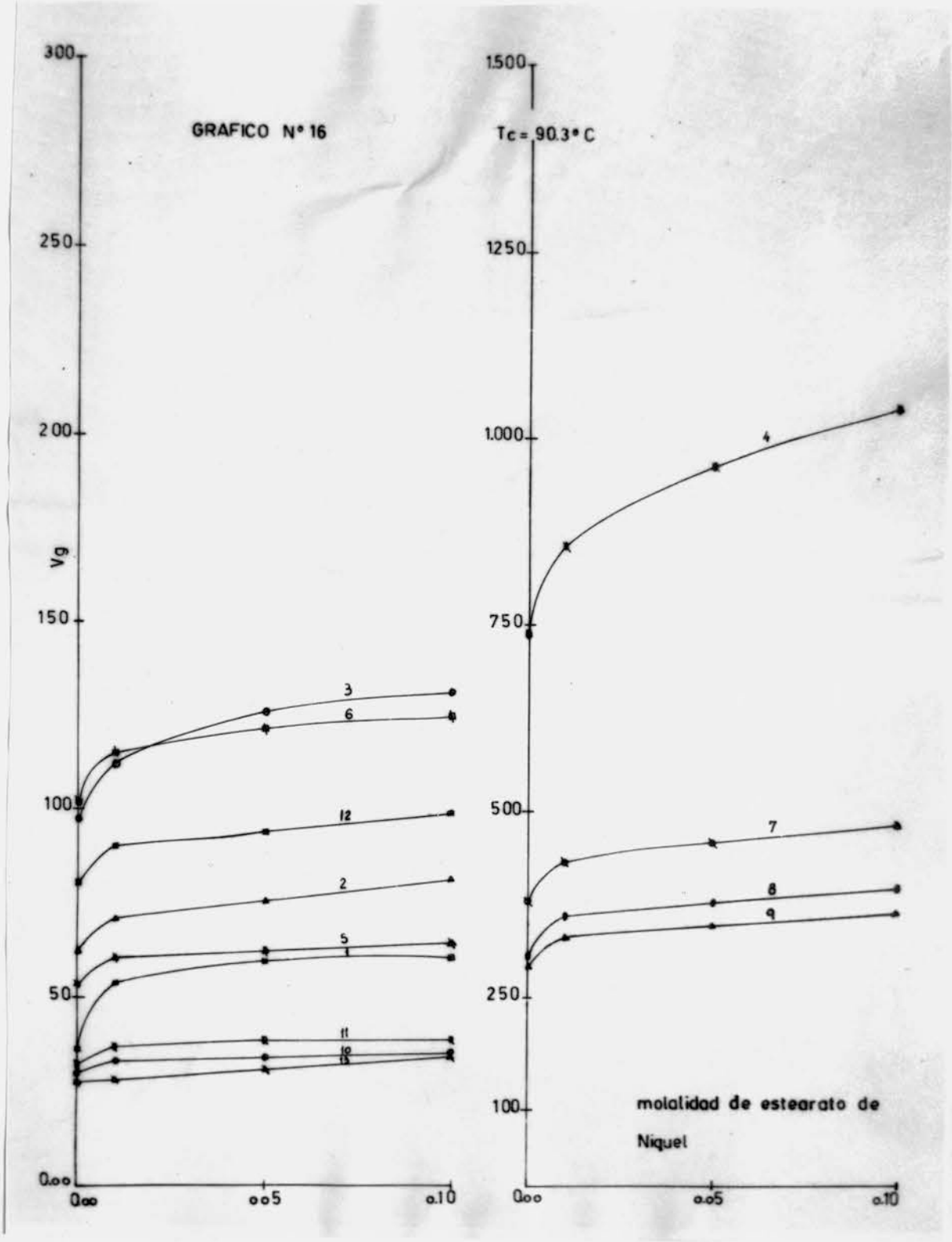
V_g vs. molalidad de estearato de cadmio e n Quadrol

t_c = 110.0°C



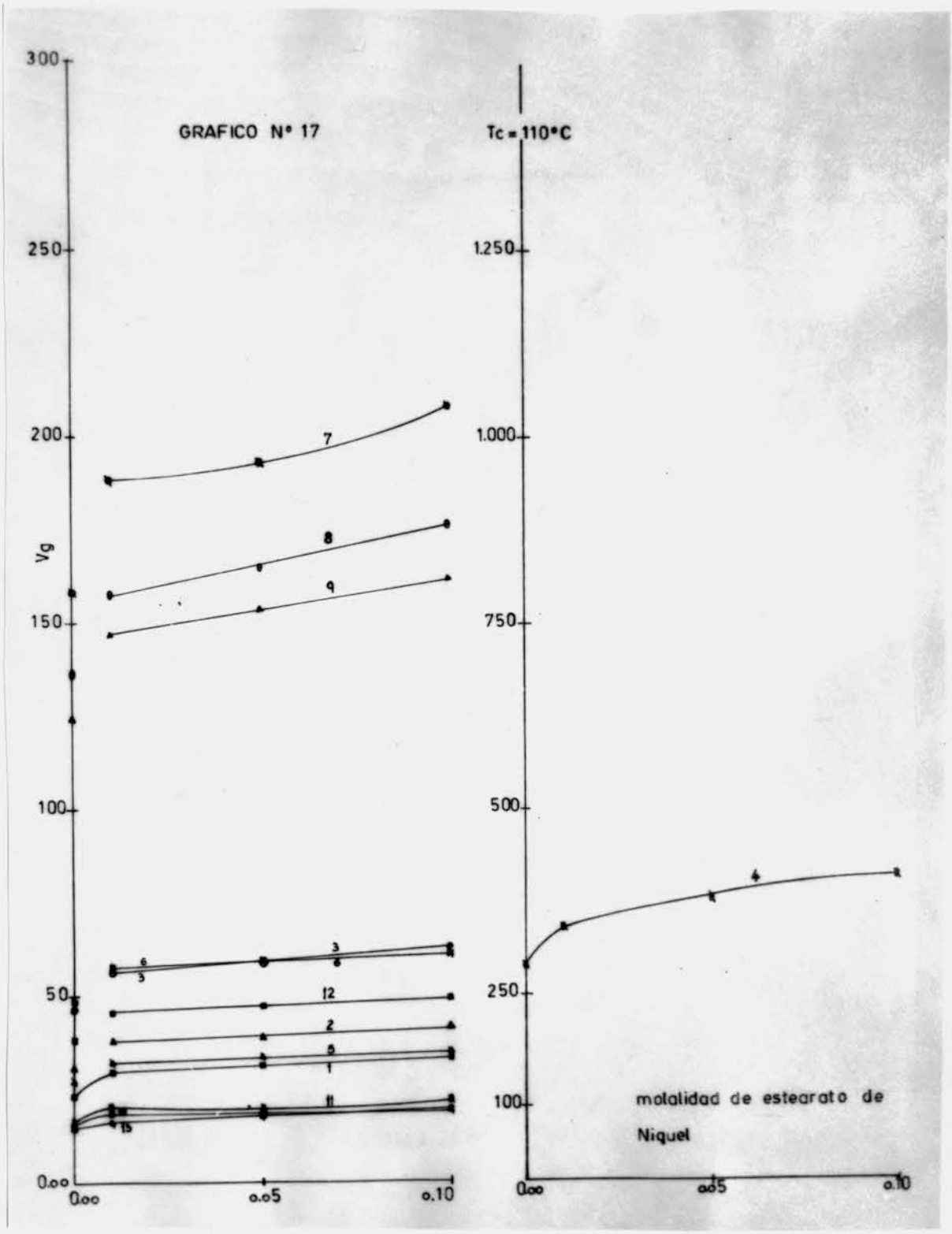
V_g vs. molalidad de estearato de níquel en Quadrol

t_c = 70.3°C



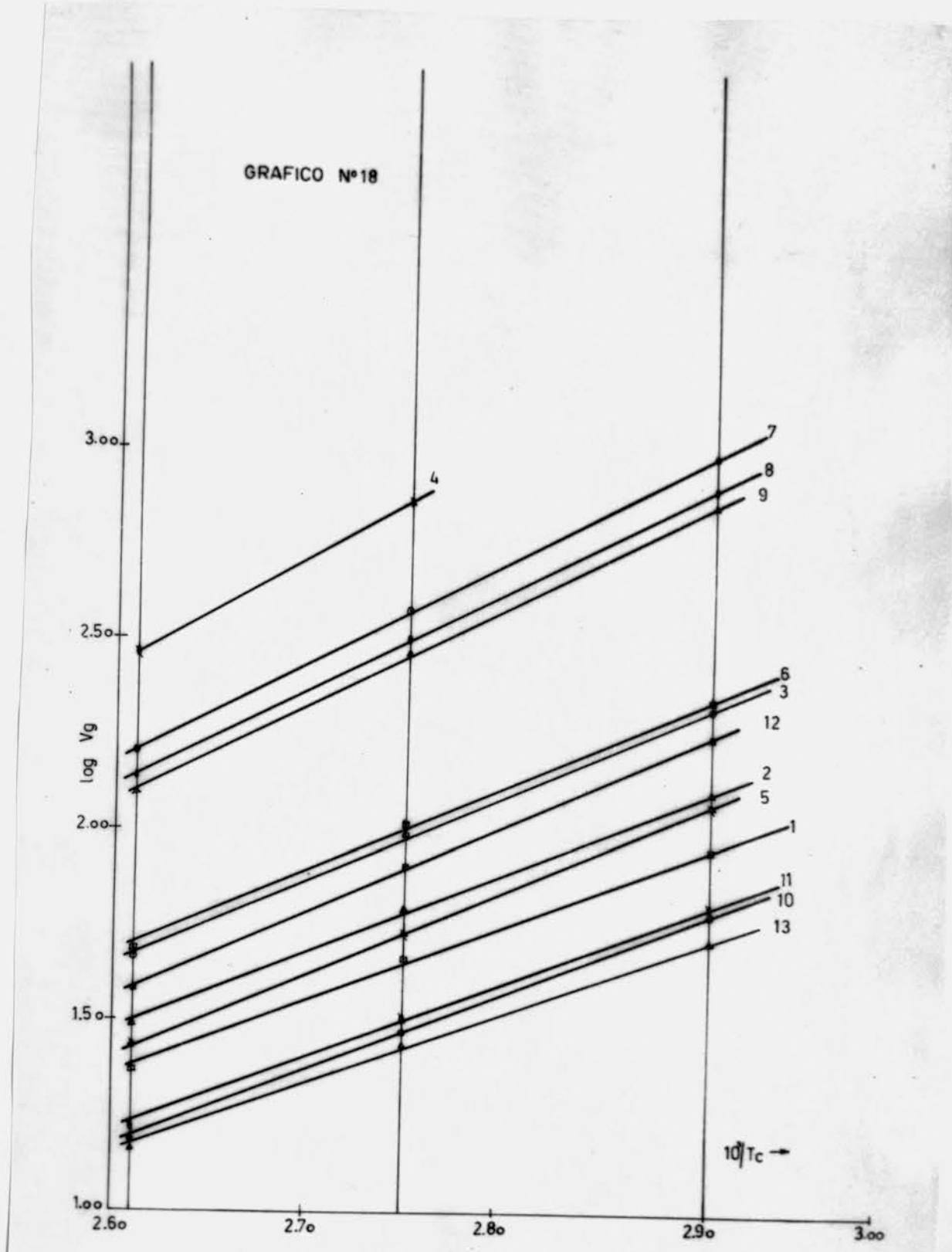
V_g vs. molalidad de estearato de níquel en Quadrol

tc = 90.3°C



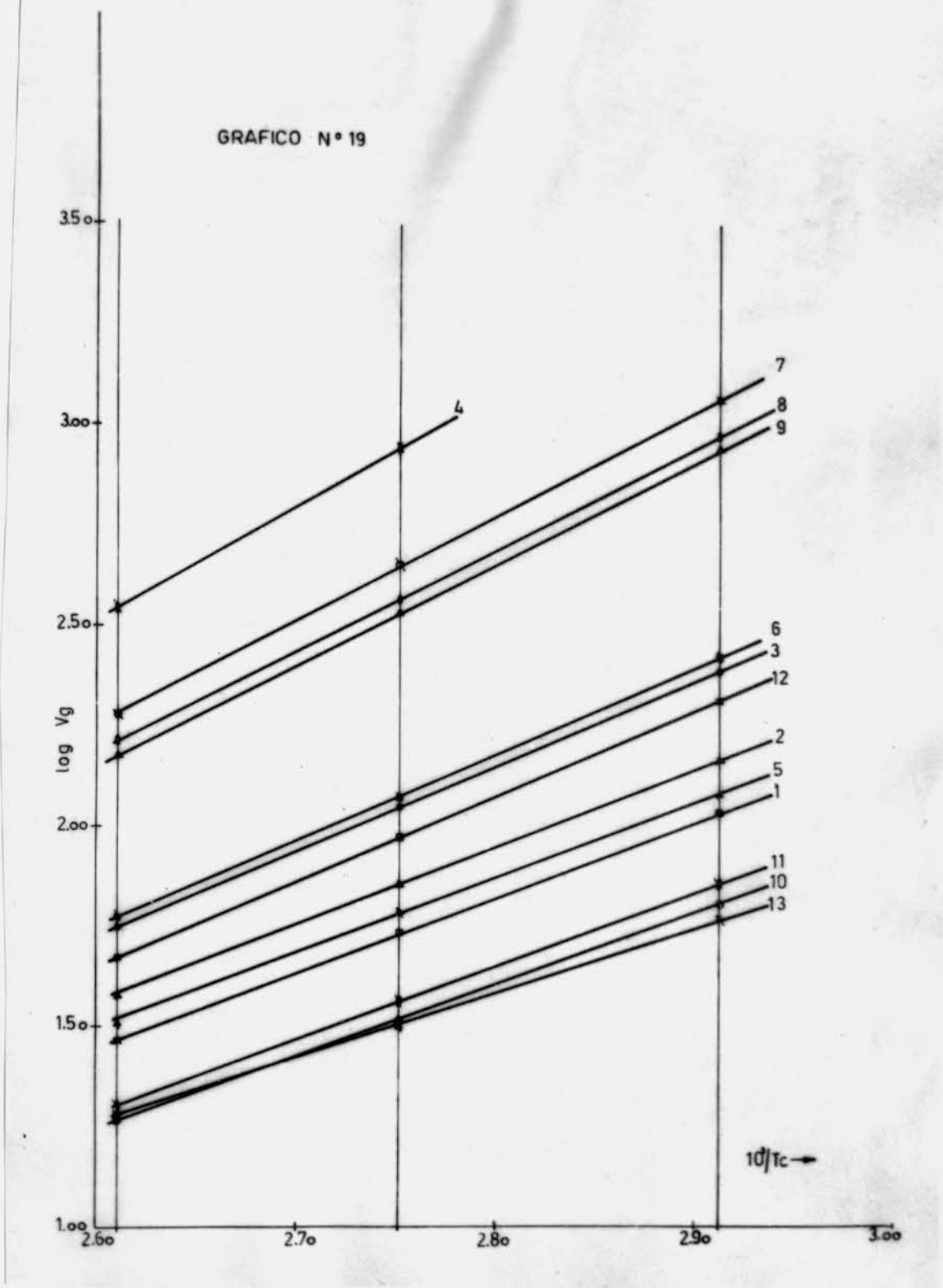
V_g vs. molalidad de estearato de níquel en Quadrol

t_c = 110.0°C



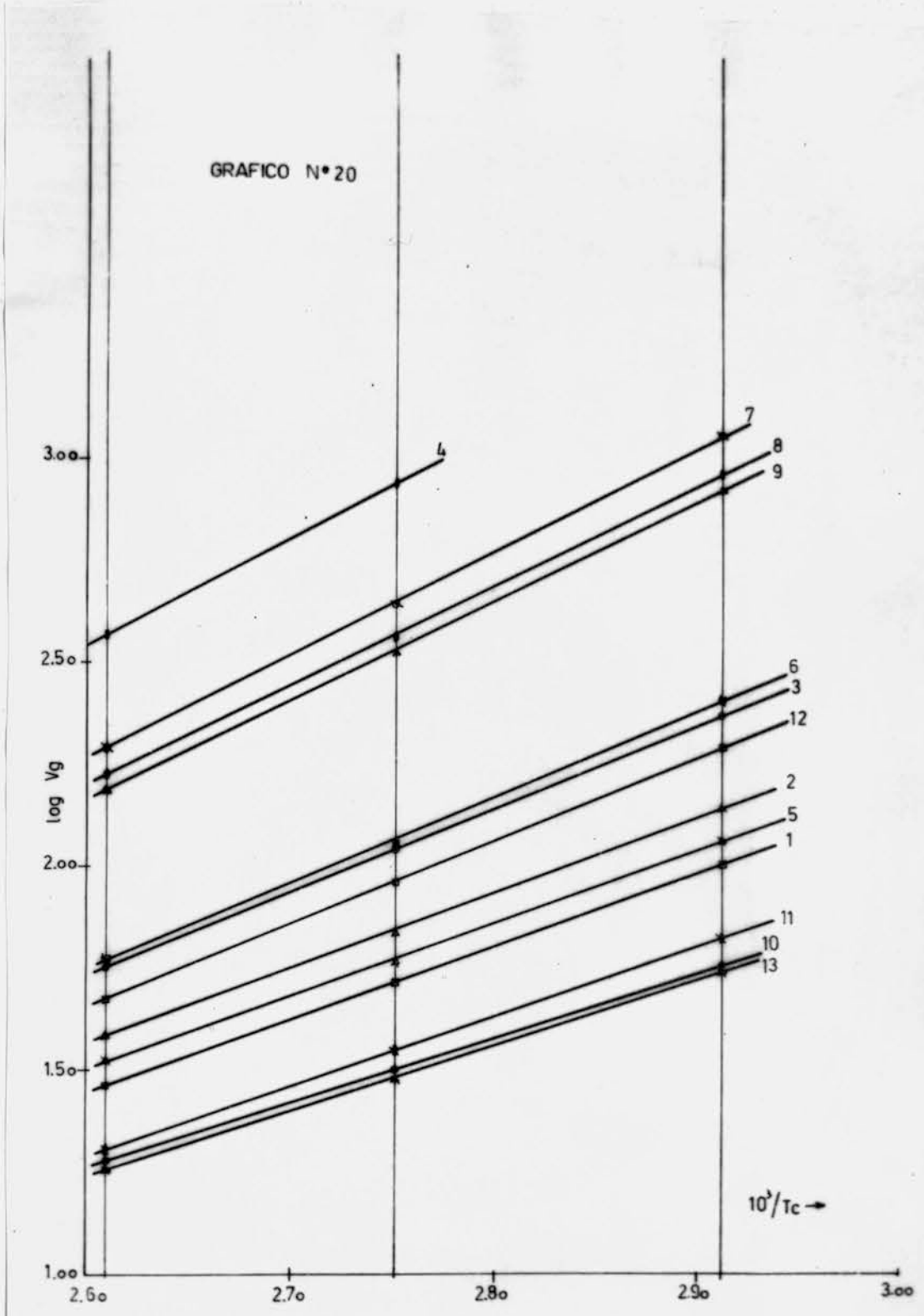
Log V_g vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0.45 cm; Quadrol 20% sobre Chromosorb W 60/80



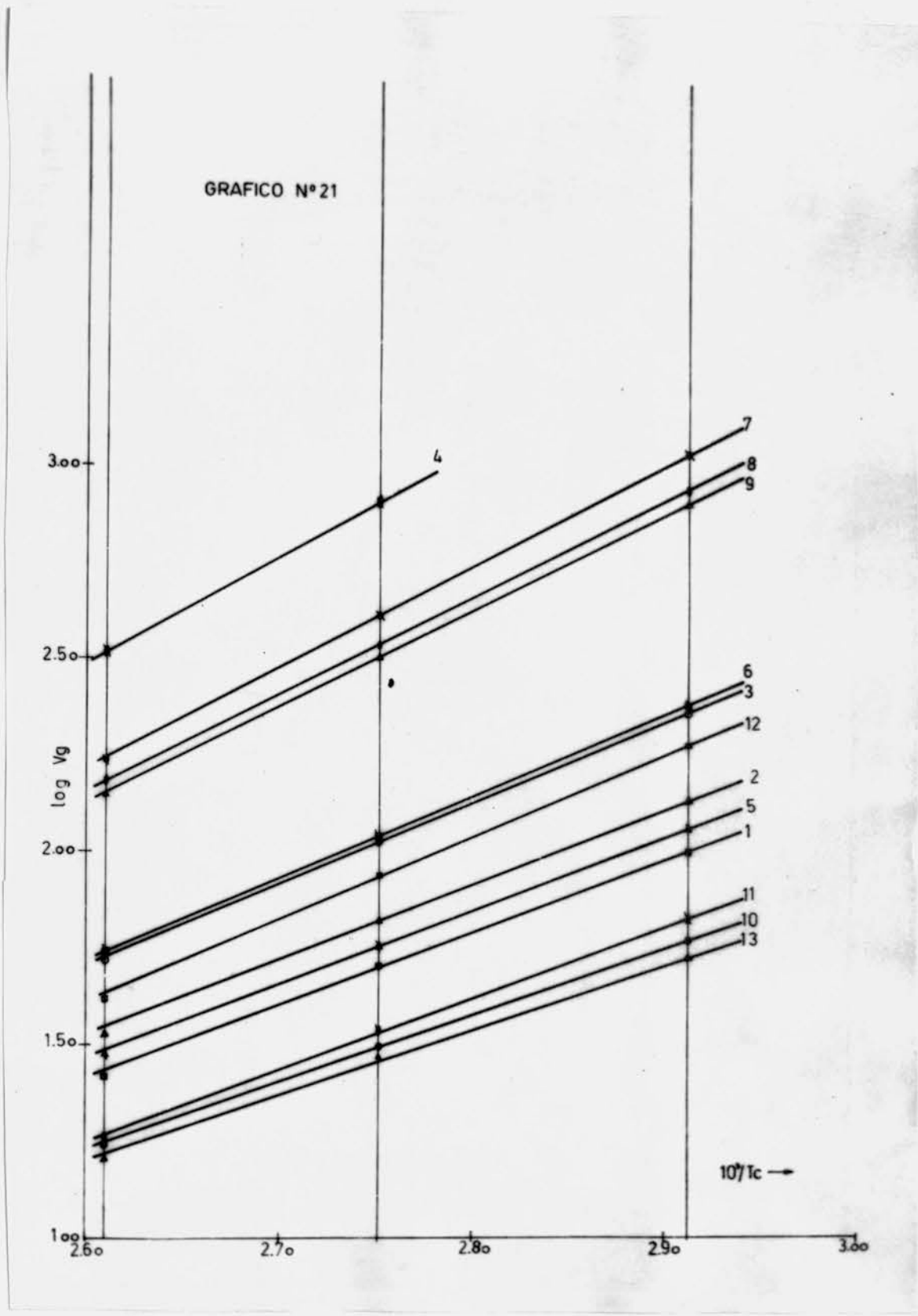
Log V_g vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0.45 cm; 20% estearato de calcio 0.1 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80



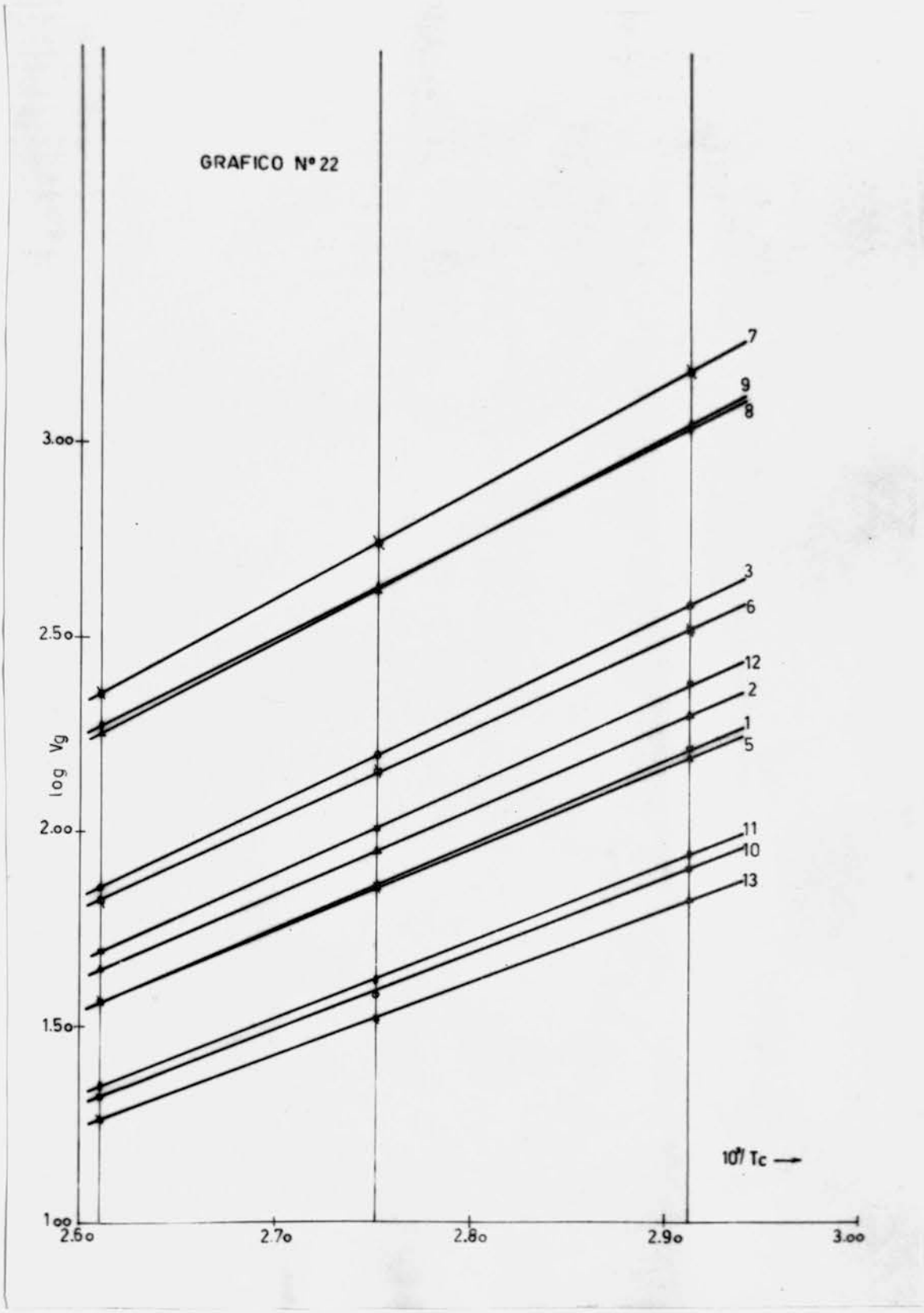
$\log V_g$ vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de calcio 0,05 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



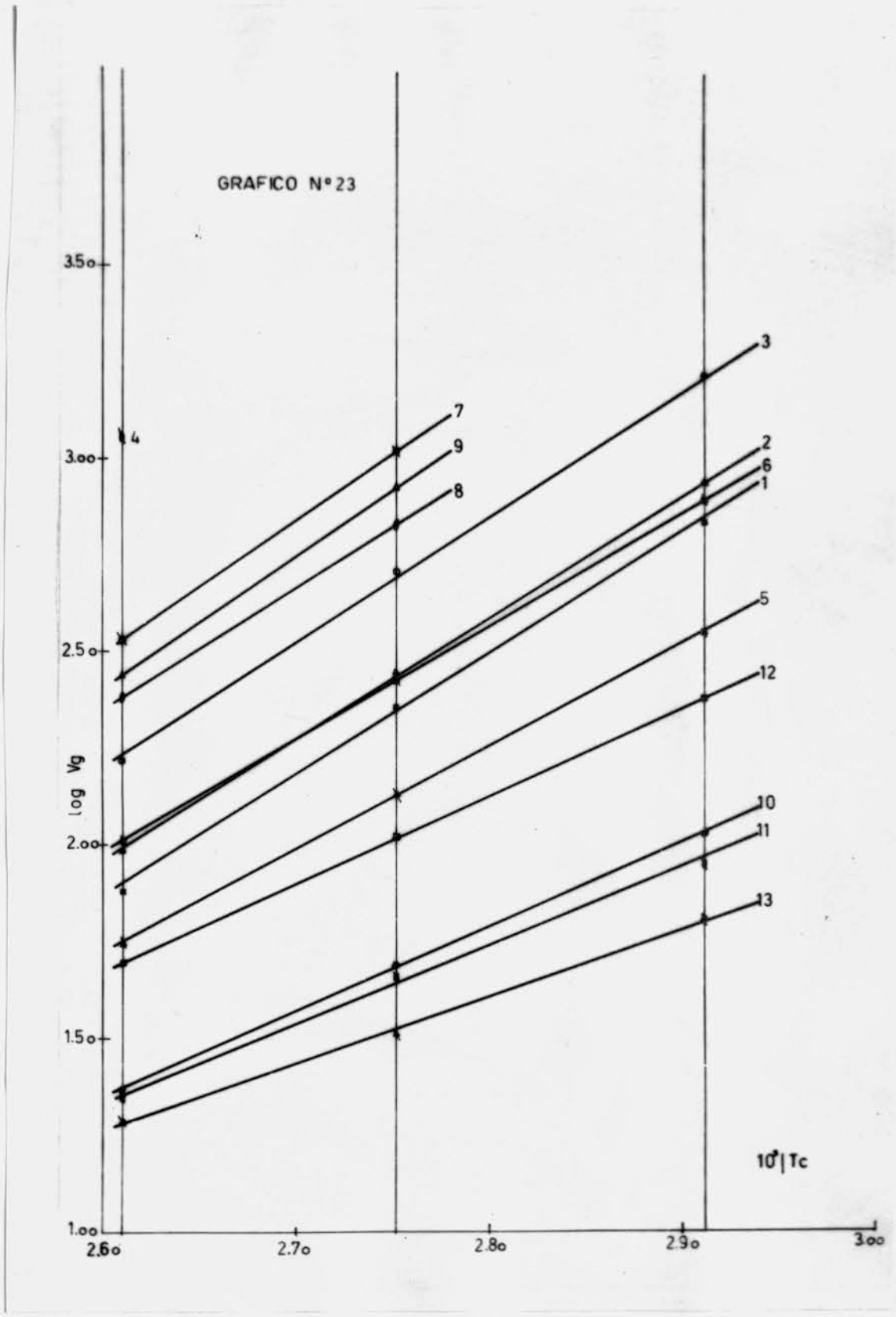
Log V_g vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de calcio 0,01 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



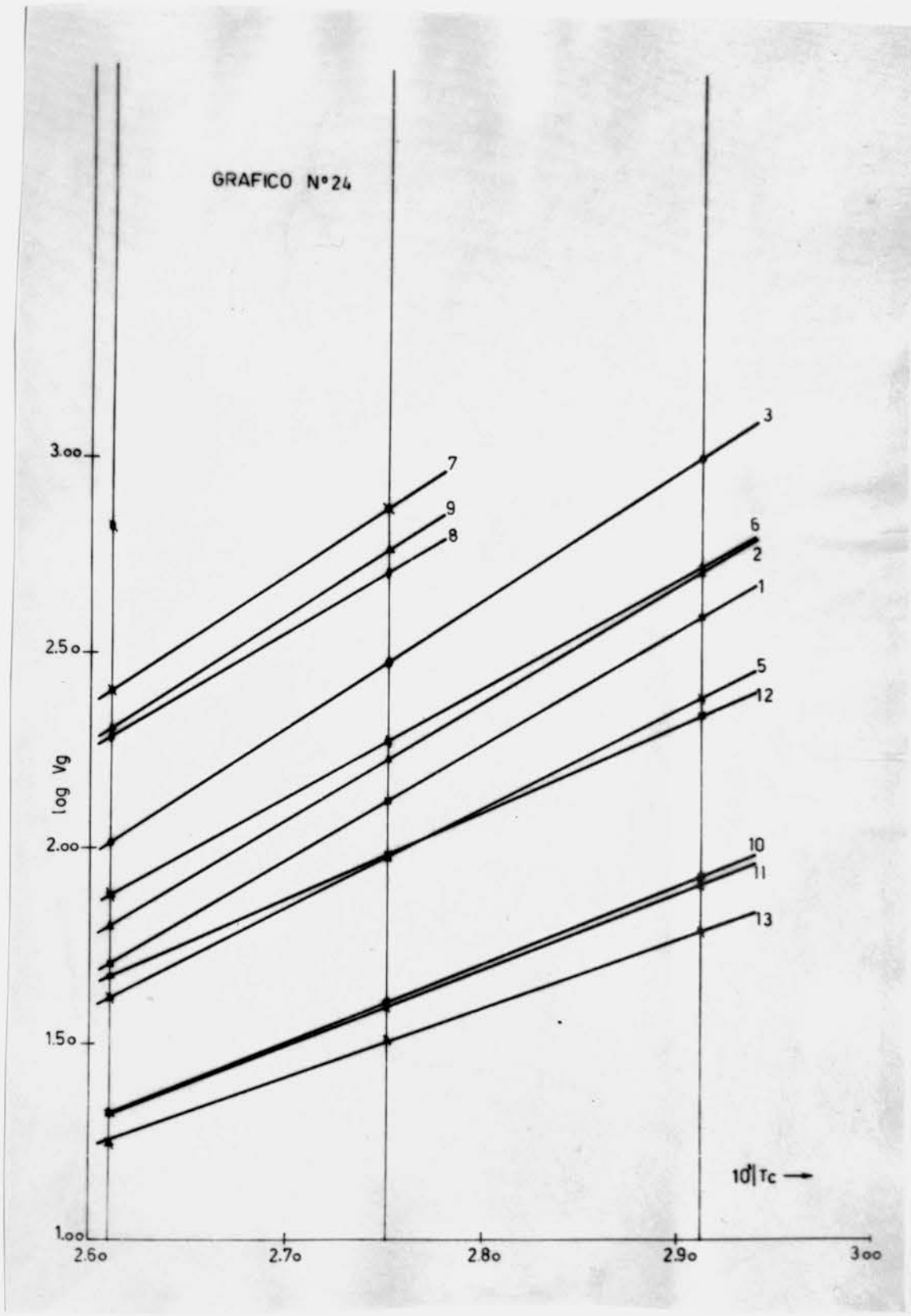
$\text{Log } V_g$ vs $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de cinc 0,10 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



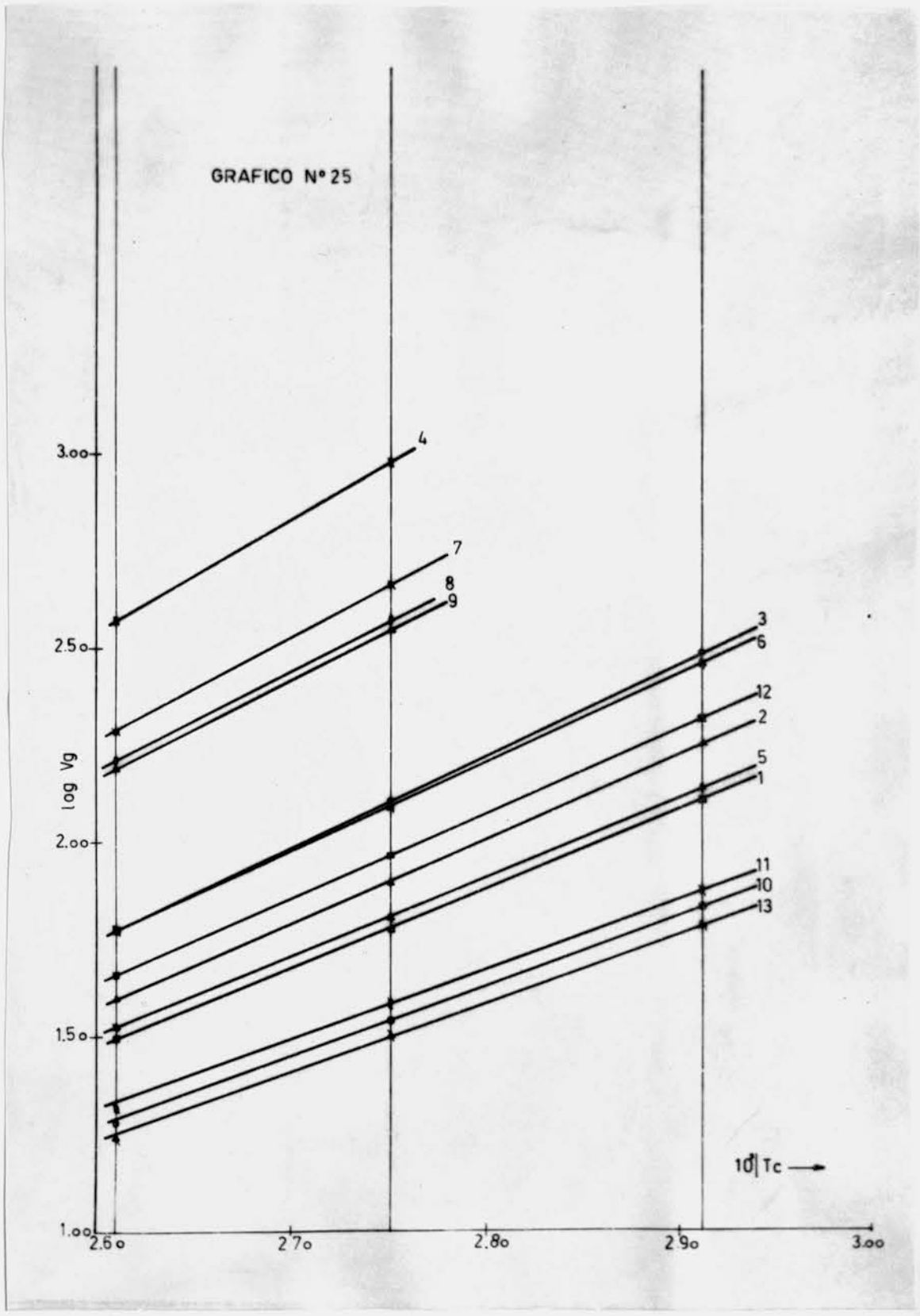
Log V_g vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de cadmio 0,10 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



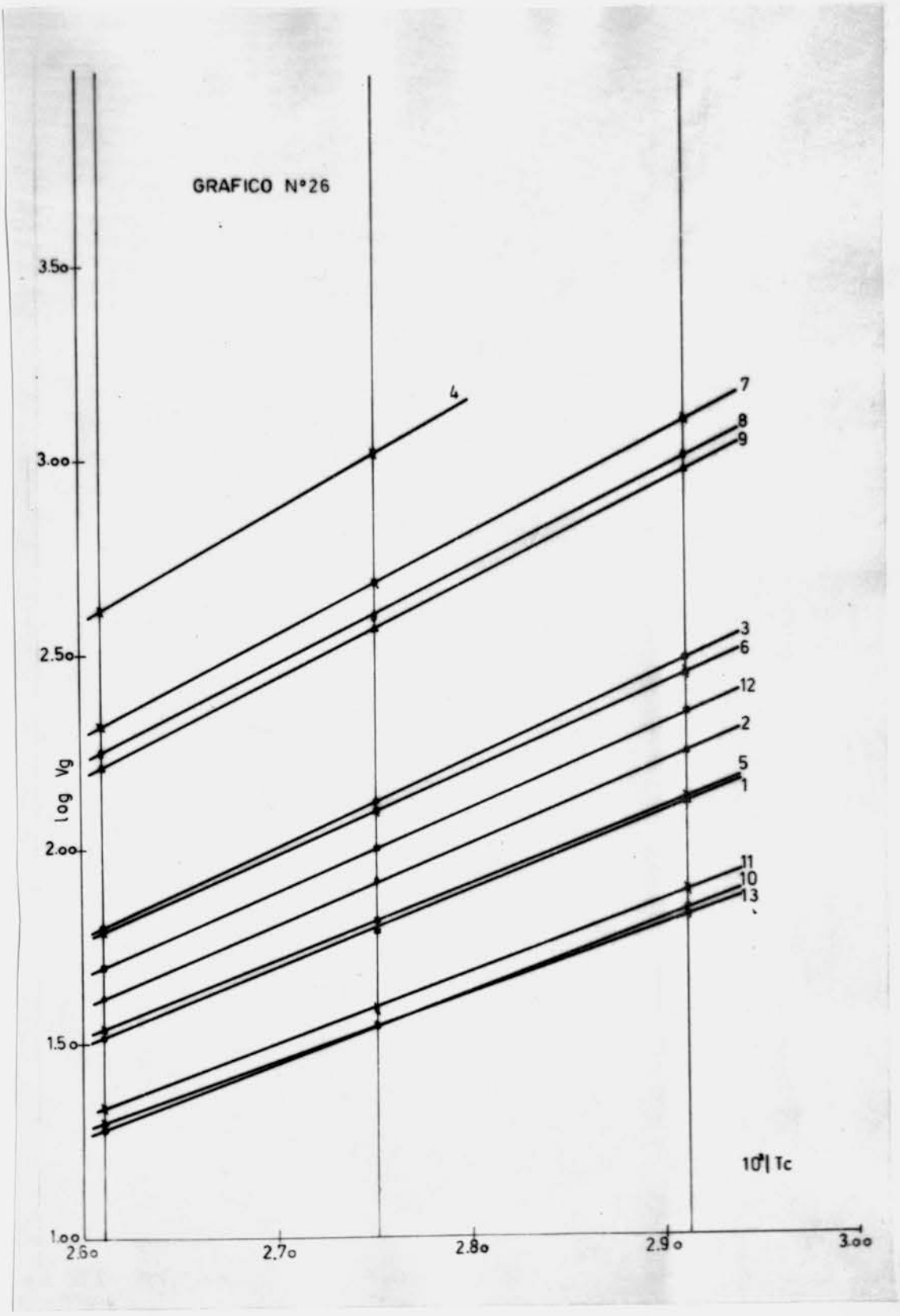
$\log V_g$ vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de cadmio 0,05 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



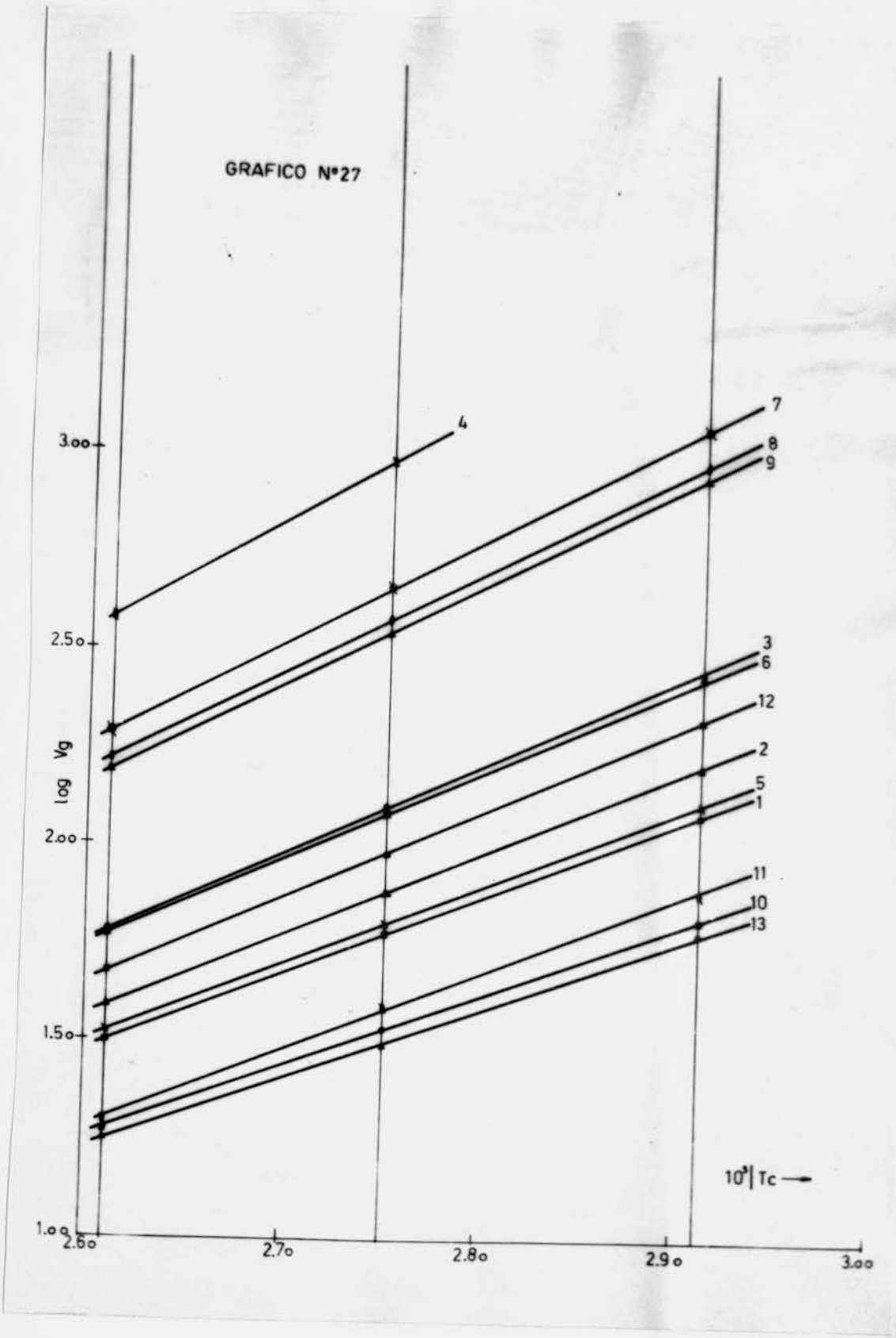
$\log V_g$ vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de cadmio 0,01 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



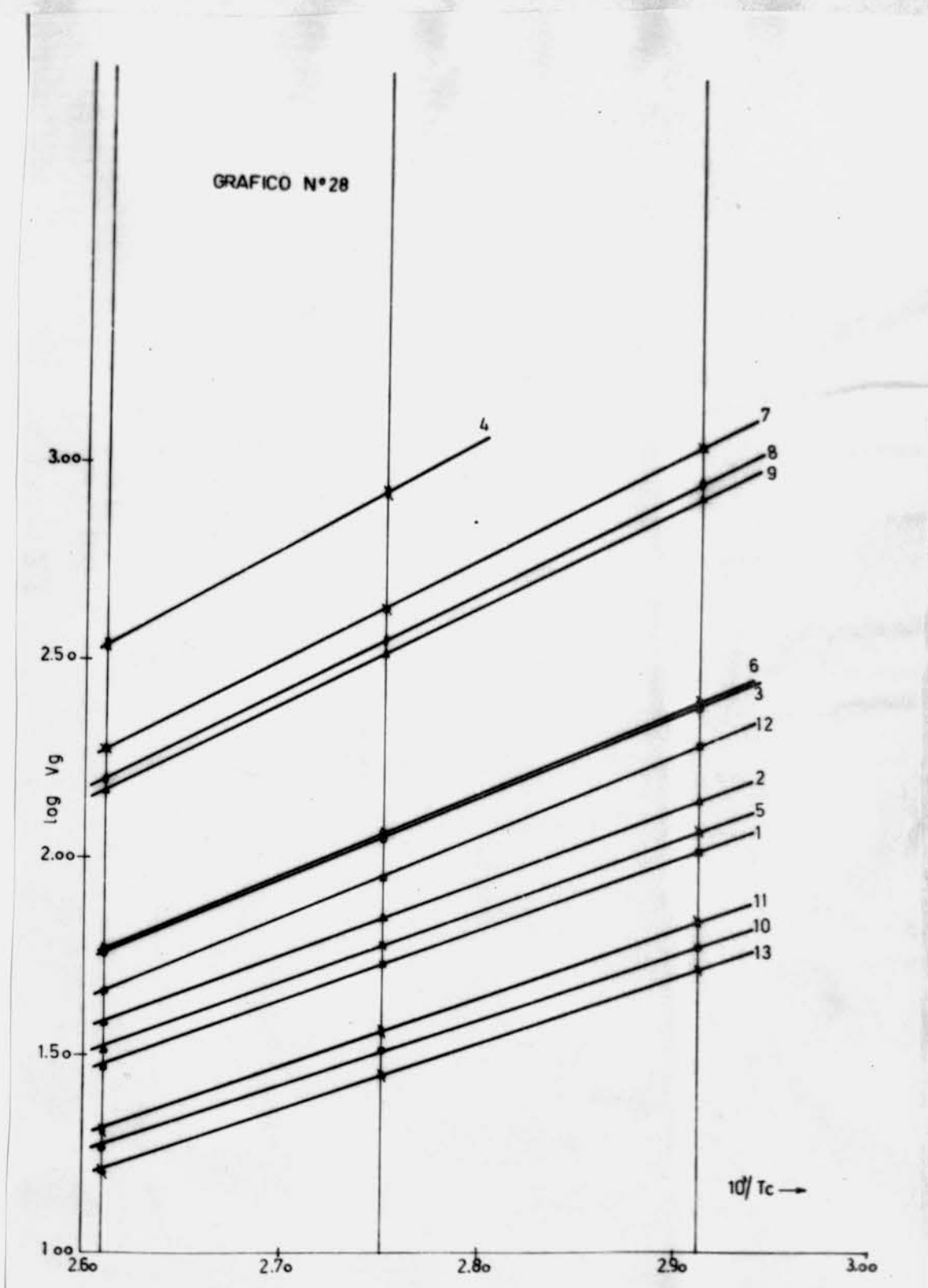
$\log V_g$ vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de níquel 0,10 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



Log V_g vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de níquel 0,05 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.



$\text{Log } V_g$ vs. $10^3/T_c$

Columna: 1 m x 0,45 cm; 20% estearato de níquel 0,01 molal (en Quadrol), sobre Chromosorb W 60/80.

5.- BIBLIOGRAFIA

1) Bradford, B. W., Harvey, D. y Chalkley, D. E., J. Inst. Petrol.—— 41, 80(1955)

2) Gil-Av, E., Herling, J. y Shabtai, J., Chem. and Ind. 1957, 1483

3) Gil-Av, E., Herling, J. y Shabtai, J., J. Chromatog. 2, 406 (1959)

4) Gil-Av, E., Herling, J. y Shabtai, J., Ibid. 8, 349 (1962)

5) Bednar, M. E. y Rusell, D. S., Can. J. Chem. 36, 1272 (1958)

6) Zlatkis, A., Chao, G. S. y Kaufman, H. R., Anal. Chem. 36, 2352—— (1964)

7) Barber, D. W., Phillips, C. S. G., Tusa, G. F. y Verdin, A., J. — Chem. Soc. 1959, 18

8) Cartoni, G. P., Lowrie, R. S., Phillips, C. S. G. y Venanzi, L. M. "Gas Chromatography 1960", R. P. W. Scott, ed., p. 273, Butterworths, Washington, 1961

9) Duffield, J.J. y Rogers, L.B., Anal. Chem., 34, 1193 (1962)

10) Altenau, A.G. y Rogers, L.B., Ibid. 35, 915 (1963)

11) Altenau, A.G. y Rogers, L.B., Ibid 36, 1726 (1964)

12) Altenau, A.G. y Rogers, L.B., Ibid. 37, 1432 (1965)

13) Altenau, A.G. y Merrit, C., J. Gas Chromatog. 5, 30 (1967)

14) Pecsok, R.L. y Vary, S.M., Anal., Chem. 39, 289 (1967)

15) Hanneman, W.W., Spencer, C.F. y Johnson, J.F., Ibid. 32, 1386 —— (1960)

16) du Plessis, L.A. y Spong, A.H., J. Chem. Soc. 1959, 2027

17) du Plessis, L.A., J. Gas Chromatog. 1, 6 (1963)

18) Gil-Av, E. yHerling, J., J. Phys. Chem. 66, 1208 (1962)

19) Muhs, M.A. y Weiss, F.T., J. Amer. Chem. Soc. 84, 4697 (1962)

20) Cvetanović, R.J., Duncan, F.J., Falconer, W.E. e Irwin, R.S., — Ibid. 87, 1827 (1965)

21) Rogers, L.B., en "Treatise on Analytical Chemistry", ed. por Kolthoff, I.M. y Elving, P.J., Parte I, Vol. 2, Capítulo 22, p. 917 Interscience, New York, 1961

22) Schnecko, H., Anal. Chem. 40, 1391 (1968)

23) Purnell, H.J., "Gas Chromatography 1966", A.B. Littlewood, ed.,— p. 3, Institute of Petroleum, London, 1967

24) Cvetanović, R.J., Duncan, F.J., Falconer, W.E. y Sunder, W.A.,—

J. Am. Chem. Soc. 88, 1602 (1966)

25) Falconer, W.E. y Cvetanović, R.J., J. Chromatog. 27, 20 (1967)

26) Yamazaki, H., Ibid. 27, 14 (1967)

27) Cadogan, D.F. y Purnell, H.J., J. Chem. Soc. 1968, 2133

28) Trotman- Dickenson, A.F., Ibid. 1949, 1293

29) Hall, H.K., J. Am. Chem. Soc. 79, 5441 (1957)

30) Davis, M.M. y Hetzer, H.B., J. Res. Natl. Bur. Std. 48, 381 (1952)

31) Pearson, R.G. y Vogelsong, D.C., J. Am. Chem. Soc. 80, 1038 (1958)

32) Coetzee, J.F. y Padmanabhan, G.R., Ibid. 87, 5005 (1965)

33) Hatfield, W.E. y Yoke, J.T., Inorg. Chem., 1, 463 (1962)

34) Drago, R.S., Meek, D.W., Longhi, R. y Joensten, M.D., Ibid, 2, 1056 (1963)

35) Taft, R.W., "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1956; citado en (29) y (33)

36) Bruehlman, R.J. y Verhoek, F.A., J. Amm Chem. Soc. 70, 1401 (1948)

37) Coates, E., Rigg, B., Saville, B. y Skelton, D., J. Chem. Soc. 1965, 5613

38) Lewkowitsch, J., "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes", Vol. I, p. 522, Macmillan & Co., London, 1938

39) Herb, S.F., Magidman, P. y Riemenschneider, R.W., J. Am. Oil Chem. Soc. 37, 127 (1960)

40) Whitmore, W.F. y Lauro, M., Ind. Eng. Chem. 22, 646 (1930)

41) Kolthoff, I.M. y Sandell, E.B., "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", p. 726, Editorial Nigar, Buenos Aires, 1956

42) Treadweill, F.P. y Hall, W.T., "Analytical Chemistry", Vol. II, p. 193, John Wiley & Sons, New York, 1942

43) Treadwell, F.P. y Hall, W.T., Ibid., p. 139

44) Smith, E.D. y Radford, R.D., Anal. Chem. 33, 1160 (1961)

45) Purnell, H.J., "Gas Chromatography", a) p.214, b) p.426, John Wiley & Sons, New York, 1962

46) Quijano, A.A., a publicar

47) Everett, D.H. y Stoddart, C.T.H., Trans. Faraday Soc. 57, 746 (1961)

48) Link, W.E., Morrissette, R.A., Cooper, A.D. y Smullin, C.F., J. Am. Oil Chem. Soc. 37, 364 (1960)

49) Nelson, J. y Milun, A., Chem. and Ind. 1960, 663

50) Sze, Y.L., Berke, M.L. y Ottenstein, D.M., Anal. Chem. 35, 249— (1963)

51) Fust, H.W., A.C.S. Preprints Petr. Div. 4, 91 (1959)

52) Cheng, K.L. y Bray, R.H., Anal. Chem. 25, 655 (1953)

53) Ambrose, D., Keulemans, A.I.M. y Purnell, H.J., Ibid. 30, 1582 — (1958)

54) Grant, D.W. y Vaughan, G.A., J. Appl. Chem. 6, 145 (1956)

55) Schwarzenbach, G., Experientia Suppl. 5, 162 (1956)

56) Yatsimirskii, K.B. y Vasil'ev, V.P., "Instability Constants of — Complex Compounds", a) p.148, b) pp.140-150, D. Van Nostrand Co., 1960

57) Irving, H. y Williams, R.J.P., J. Chem. Soc. 1953, 3192

58) Laitinen, H.A., "Chemical Analysis", p.230, Mc Graw-Hill Book Co New York, 1960

59) Ciampolini, M., Paoletti, P. y Sacconi, L., J. Chem. Soc. 1960,— 4553

60) Corbridge, D.E.C. y Cox, E.G., J. Chem. Soc. 1956, 594

61) Harris, C.M., Nyholm, R.S. y Stephenson, N.C., Nature 172, 1127— (1956)

62) Jordan, T.E., "Vapor Pressure of Organic Compounds", Interscience New York, 1954

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata