

03.60.07

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| NO<br>1               | AÑO<br>1960 |

---

De los « *Anales de la Asociación Química Argentina* »  
Tomo 48, Diciembre de 1960, N°. 4, pág. 223 a 227

---

# DOSAJE DIRECTO DE DERIVADOS ORGANOMETALICOS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Por

M. A. MOLINARI, J. LOMBARDO, O. A. LIRES y G. J. VIDELA

---

**SUMMARY.** — It was developed a gas chromatographic method, which consists in the hydrolisis of the sample (usually a solution) in a microreactor, attached to a by-pass injector device. This microreactor consists in a little trap, filled with concentrated phosphoric acid, placed below the septum ruber. The volatile hydrocarbons produced are introduced by means of the by-pass injector, to a chromatograph equipped with suitable columns and detectors. From the chromatogram the quali and quantitative composition of the sample can be calculated.

## INTRODUCCION

La estimación de la concentración de soluciones de derivados organomagnesianos presenta algunas dificultades y se efectúa usualmente empleando tres métodos: el gasométrico, el acidimétrico y el iodométrico. Ninguno de estos métodos es de aplicación general y los resultados obtenidos no siempre son exactos. El que mas cerca está de dar los valores reales es el gasométrico, pero sólo puede aplicarse a derivados que por hidrólisis producen hidrocarburos gaseosos.

Mediante el desarrollo de un método cromatográfico hemos conseguido extender las ventajas del gasométrico a derivados de mayor peso molecular, agregando la facilidad de la determinación y la posibilidad de separar, identificar y evaluar cuantitativamente cada uno de los hidrocarburos formados.

\* Presentado a las Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.

## DISCUSION DE RESULTADOS

En el método propuesto se realiza la hidrólisis del derivado organometálico mediante un ácido concentrado. Hemos ensayado con éxito el uso de ácido fosfórico, que posee una presión de vapor lo suficientemente baja como para que su incorporación al gas portador sea despreciable y que presenta solo la reacción de hidrólisis deseada en el derivado magnesiano.

El sistema de doble paso, que incluye el microrreactor de hidrólisis, provee un método cómodo y exento de error para la introducción en el cromatógrafo, de los gases desprendidos. Este dispositivo permite además usar el método clásico de inyección de la muestra, en forma de solución, con jeringa y aguja hipodérmica. Así la medición de la cantidad de muestra es sencilla e ínfimo el consumo de la misma.

Cuando los productos evolucionados son hidrocarburos de  $C_1$ — $C_3$  es aconsejable usar columnas de adsorción (sílica-gel, etc.) a temperaturas entre 20-30°C. La separación del solvente es sencilla pues se realiza acoplando al sistema de inyección una pequeña trampa con sílicagel, fácilmente reemplazable cada vez que se satura.

Para hidrocarburos desde  $C_4$  en adelante se debe emplear las columnas de partición típicas (ftalatos superiores, aceites de sílica, etc., sobre un soporte inerte). Cuando se trabaja con soluciones en eter etílico y los sustratos mencionados, los pentanos se eluyen superpuestos con el solvente, siendo necesaria (si están presentes) una fase líquida selectiva (por ejemplo:  $\beta$ - $\beta$ -iminodipropionitrilo a 60° C.).

Aún cuando sólo se presenta en este trabajo un ejemplo de análisis de un derivado organomagnesiano, es evidente la aplicación de este método al dosaje de otros derivados organometálicos, realizando su descomposición por hidrólisis u otra reacción adecuada, en el microrreactor y determinando cromatográficamente los productos volátiles formados. Se extiende así su campo de aplicación a derivados orgánicos de metales alcalinos, silicio, berilio, boro, fósforo, germanio, estaño, etc. Sin embargo, su uso no está reducido sólo al ámbito de su dosaje cuantitativo. Muchas reacciones de descomposición con formación de productos volátiles pueden estu-

diarse exhaustivamente, separando, identificando y hallando la proporción de los productos en una sola operación.

### PARTE EXPERIMENTAL

El método propuesto se ensayó con ioduro de etilmagnesio en solución etérea.

Se utilizó un cromatógrafo construido en este laboratorio (1), con detector de conductividad térmica, termostato de aire y columnas metálicas helicoidales intercambiables. El sistema de inyección de muestra se reemplazó por un microrreactor que permite efectuar la hidrólisis del organomagnésico e introducir el, o los hidrocarburos obtenidos al cromatógrafo. El portador proveniente de la celda compensadora puede hacerse pasar directamente por la columna cromatográfica o por el microrreactor; éste está constituido por un bulbo con ácido fosfórico concentrado, en el cual se puede inyectar la muestra a través de un tapón de goma y una rama en U conteniendo silicagel (entre mallas 50 y 70) sin activar. Ver figura 1.

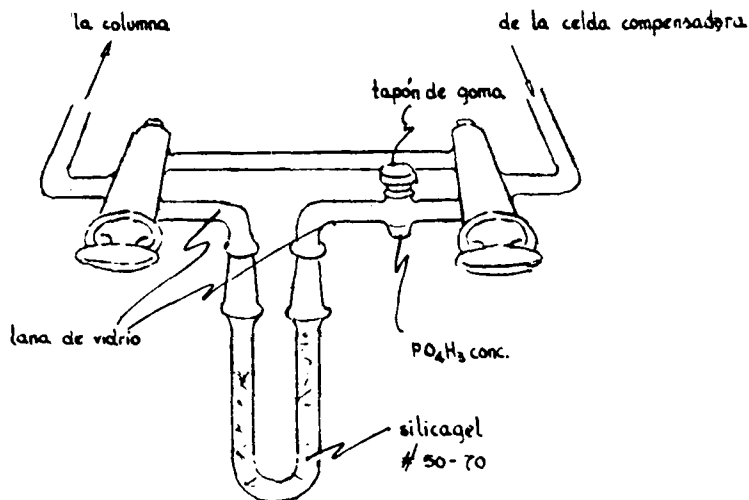


FIGURA 1.

Como gas portador se utilizó hidrógeno (20 ml/min. a la salida de la columna), empleando una columna de silicagel (entre mallas 50 y 70) activada in situ en corriente de nitrógeno a 130° C durante 10 horas.

Para las determinaciones se emplearon muestras del orden de 50 microlitros de solución etérea, que se midieron con una microjeringa "Agl", e inyectaron directamente sobre el ácido fosfórico del reactor, mientras el portador se hacía llegar a la columna por el doble paso. Después de un minuto se hizo pasar el portador a través

del microrreactor, introduciéndose el hidrocarburo generado a la columna; la trampa en U del reactor (conteniendo silicagel) se renovó luego de cada decena de determinaciones.

Fué necesario efectuar una calibración para determinar el factor área/concentración de los picos cromatográficos obtenidos. Esta se realizó inyectando volúmenes conocidos de etano y midiendo las áreas de los picos obtenidos. El etano se obtuvo por descomposición del ioduro de etilmagnesio con ácido fosfórico en un equipo de vacío y se purificó por condensaciones fraccionadas.

En la figura 2 se representa la curva de calibración obtenida.

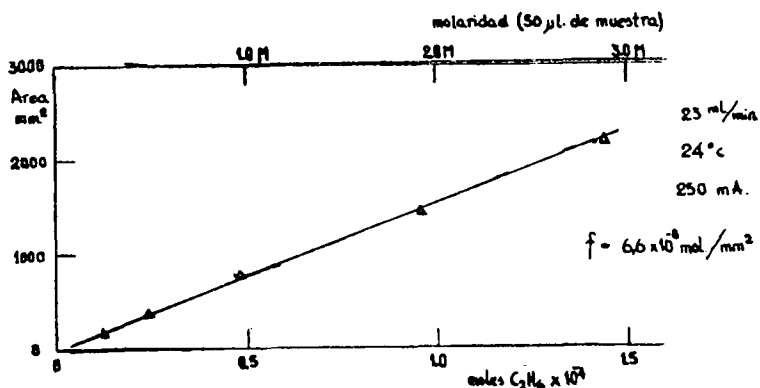


FIGURA 2.

TABLA 1. — *Ensayo de reproducibilidad.*

| Determinación  | Área mm <sup>2</sup> | Δ    | Δ <sup>2</sup> |
|----------------|----------------------|------|----------------|
| L .....        | 292                  | —5,8 | 33,6           |
| M .....        | 302                  | —4,2 | 17,6           |
| N .....        | 298                  | —0,2 | 0,0            |
| O .....        | 294                  | —3,8 | 14,4           |
| P .....        | 303                  | —5,2 | 27,0           |
| suma .....     | 1489                 |      | 92,6           |
| promedio ..... | 297.8                |      |                |

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n}} = \pm 3,3$$

Concentración:  $0,394 \pm 0,004 \text{ M}$

En la tabla 1 se detallan los resultados obtenidos a partir de sucesivas inyecciones de una misma solución, en un ensayo de reproducibilidad.

### CONCLUSIONES

Es posible aplicar un método cromatográfico rápido y sencillo al dosaje de derivados organomagnesianos, pudiendo hacerse extensivo a otros derivados organometálicos, así como al estudio de diversas reacciones de descomposición de los mismos.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) LOMBARDO, J., MOLINARI, M. A. y LIRES, O. A. — *Cromatografía gaseosa de partición de hidrocarburos saturados*. Anales Asoc. Quím. Arg. Tomo 48, Junio 1960, N° 2, pág. 140 a 152.

LABORATORIO DE FLUOROQUÍMICA  
C. N. E. A.

Buenos Aires, septiembre de 1960.