

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Separacion de los isotopos estables de nitrogeno por
cromatografia de intercambio iónico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Adela Rosa Rodríguez Fernández

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

T1
S03
R02

FACULTAD DE CIENCIAS-SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532669908X

SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DE NITROGENO POR CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

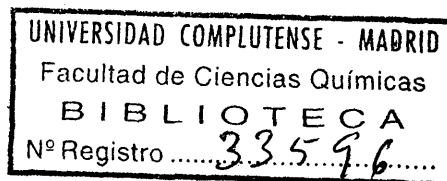
por

ADELA ROSA RODRIGUEZ FERNANDEZ

MEMORIA

presentada para aspirar al GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS.

b25098032
L37576859



MADRID, NOVIEMBRE DE 1970

INDICE

Págs.

RESUMEN

1.	INTRODUCCION	
2.	SEPARACION DE ISOTOPOS POR CROMATOGRAFIA DE INTER- CAMBIO IONICO	9
2.1	Introducción	9
2.2	Separación de isótopos	10
2.3	Separación de los isótopos estables del nitró- geno por cromatografía de intercambio iónico.	18
2.3.1	Introducción	18
2.3.2	Separación de los isótopos del nitró- geno	19
2.4	Aplicaciones del nitrógeno-15	26
3.	PARTE EXPERIMENTAL GENERAL	33
3.1	Técnicas instrumentales de análisis	33
3.1.1	Cromatografía de gases. Análisis de aminas	33
3.1.1.1	Introducción. Revisión bi- bliográfica	33

	<u>Págs.</u>
3.1.1.2	Magnitudes y símbolos 39
3.1.1.3	Parte experimental 39
3.1.1.4	Resultados y discusión 49
3.1.2	Espectrometría de masas. Análisis isotópico de nitrógeno 63
3.1.2.1	Introducción 63
3.1.2.2	Instrumental 63
3.1.2.3	Parte experimental 64
3.1.2.4	Cálculos y discusión de resultados 67
3.1.3	Espectrofotometría. Determinación de amoníaco 71
3.1.3.1	Introducción 71
3.1.3.2	Reactivos 71
3.1.3.3	Procedimiento 72
3.2	Otras técnicas 72
3.2.1	Determinación volumétrica de bases nitrogenadas libres 72
3.2.1.1	Reactivos 73
3.2.1.2	Procedimiento 73
3.2.2	Separación de dimetilamina y <u>sec-butilamina</u> 73
3.2.2.1	Destilación fraccionada 74

3.2.2.2	Método de Hinsberg por reacción con el cloruro de p-toluensulfonilo	74
3.2.2.3	Cromatografía de efecto salino	75
3.2.2.4	Extracción fraccionada múltiple	76
3.2.3	Determinación de conductividades de algunas bases nitrogenadas débiles en medio acuoso	81
3.2.4	Método Kjeldahl	82
4.	SELECCION Y ESTUDIO DE VARIOS SISTEMAS BINARIOS DE BASES NITROGENADAS DEBILES	83
4.1	Introducción	83
4.2	Selección de sistemas binarios	84
4.2.1	Cálculo teórico del pKa mediante las ecuaciones de Taft	85
4.2.2	Determinación de constantes de ionización en función de la temperatura ...	85
4.2.3	Cromatografía de desarrollo por desplazamiento	97
4.2.3.1	Experimental	99
4.2.3.2	Resultados y discusión	102
4.2.4	Desplazamientos recíprocos	104
4.2.4.1	Experimental	105
4.2.4.2	Resultados	106

	<u>Págs.</u>
5. FACTOR DE SEPARACION	107
5.1 Introducción	107
5.2 Determinación del factor de separación. Tratamiento teórico	113
5.2.1 Equilibrio discontinuo	113
5.2.2 Elución cromatográfica	115
5.2.3 Cromatografía del punto de ruptura o análisis frontal	119
5.3 Síntesis de sec-butilamina y dimetilamina marcadas con ^{15}N	124
5.3.1 Síntesis de sec-butilamina	125
5.3.1.1 Obtención de ftalimida ^{15}N ..	126
5.3.1.2 Obtención de ftalimida potásica ^{15}N	128
5.3.1.3 Obtención de sec-butylftalimida ^{15}N	129
5.3.1.4 Obtención de sec-butilamina ^{15}N	130
5.3.1.5 Purificación de sec-butilamina ^{15}N	131
5.3.1.5.1 Experimental	133
5.3.1.5.2 Resultados	134
5.3.2 Síntesis de dimetilamina ^{15}N	135
5.3.2.1 Hidrólisis de p-nitrosodimetilanilina	135

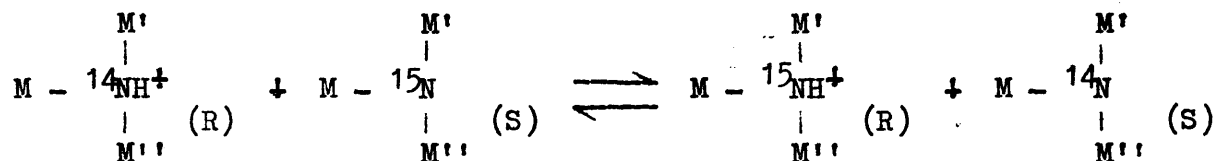
	<u>Págs.</u>
5.3.2.2 Síntesis de dimetilamina con formaldehído	136
5.3.2.2.1 Separación de las tres metilaminas y de amoniaco ...	138
a) Cromatografía de intercambio iónico	138
b) Cromatografía de gases preparativa	139
c) Diferencia de solubilidad de los clorhidratos de metilamina y dimetilamina en cloroformo	144
5.4 Determinación de factores de separación. Parte experimental	146
5.4.1 Reactivos y material	147
5.4.2 Determinación de la capacidad de cambio de una columna	148
5.4.3 Procedimiento	148
5.5 Resultados y discusión	149
5.6 Cálculo de la variación de entalpía y de entropía de la reacción de intercambio iónico .	155
6. SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DEL NITROGENO	168
6.1 Introducción	168
6.2 Parte experimental	176

	<u>Págs.</u>
6.2.1 Reactivos y material	176
6.2.2 Análisis	177
6.2.3 Procedimiento	178
6.3 Resultados y discusión	180
7. CONCLUSIONES	196
8. BIBLIOGRAFIA	200

RESUMEN

La finalidad de este trabajo es el estudio de un procedimiento de separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de intercambio iónico mediante la técnica de desarrollo por desplazamiento empleando un sistema binario formado por dos bases nitrogenadas débiles B_1 y B_2 que cumplan la condición de que a una temperatura T_1 , la afinidad que presente por un intercambiador iónico una de las bases B_1 sea mayor que la de la otra base B_2 y que a otra temperatura T_2 , la afinidad por el intercambiador iónico de la base B_2 sea mayor que la de la otra base B_1 .

Esta propiedad que poseen las bases nitrogenadas de modificar su afinidad por el intercambiador en función de la temperatura se puede utilizar para la separación de los isótopos estables del nitrógeno por intercambio iónico, usando los sucesivos desplazamientos de una y otra base. A una temperatura T_1 la base B_1 podría desplazar a la base B_2 absorbida en el intercambiador y, a su vez, la base B_1 podría ser desplazada por la base B_2 a otra temperatura T_2 . De esta manera, cada base puede actuar como eluyente de la otra y a su vez como banda a eluir. Dentro de cada una de las bandas se establece la reacción de intercambio isotópico:



en donde (R) y (S) indican las fases de intercambiador y solución, respectivamente y M , M' y M'' radicales orgánicos o hidrógeno. Esta reac-

ción está ligeramente desplazada hacia la derecha, por lo que los desplazamientos recíprocos traerán como consecuencia el enriquecimiento simultáneo de nitrógeno-15 en las colas de las bandas constituidas por las bases B₁ y B₂.

Con el fin de seleccionar sistemas que cumplan aquella condición, se han llevado a cabo las siguientes experiencias.

- Determinación de constantes de basicidad mediante las ecuaciones de Taft para una selección previa de varios pares de aminas.

- Determinación de la variación de la conductividad de estas aminas con la temperatura (10-60 °C) con el fin de obtener la variación del pKb en función de la temperatura.

- Desplazamiento de diferentes mezclas binarias de aminas, fijadas previamente en una columna de resina Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas) a diversas temperaturas y utilizando hidróxido sódico como eluyente para determinar la afinidad relativa, en condiciones dinámicas, de cada par de aminas con el intercambiador iónico a las temperaturas de trabajo.

- Desplazamientos recíprocos de algunos sistemas binarios de aminas a dos temperaturas extremas diferentes para comprobar que los frentes de desplazamiento se mantenían sin difuminarse y los sistemas eran adecuados para obtener nitrógeno-15 enriquecido. Las experiencias de desplazamientos recíprocos se llevaron a cabo a las temperaturas de 15 y 40 °C.

A la vista de los resultados se seleccionó como el sistema más adecuado el formado por la dimetilamina y la sec-butilamina.

Se emplea un sistema cerrado formado por cuatro columnas conectadas en serie que puede funcionar en marcha continua. Los sucesivos desplazamientos recíprocos y simultáneos, a las temperaturas T_1 y T_2 traen como consecuencia el enriquecimiento de ^{15}N en las colas de las bandas de las dos bases que forman el sistema, dependiendo del factor de separación de cada una de ellas la cantidad de isótopo que se separa.

Este procedimiento presenta la ventaja de que no necesita ningún reactivo para eluir ni regenerar el intercambiador, como en el procedimiento descrito por Spedding y colaboradores debido a que las dos bases que se emplean en el sistema se desplazan recíprocamente en el intercambiador iónico a las temperaturas a que se realizan las experiencias de enriquecimiento.

La primera parte del presente trabajo está dedicada a la revisión bibliográfica de los distintos sistemas isotópicos estudiados empleando las técnicas de intercambio iónico, en la que se ponen especialmente de relieve los principios teóricos y las condiciones experimentales del procedimiento que utilizaron Spedding y otros para la separación de los isótopos estables del nitrógeno, en la primera separación isotópica por cromatografía de intercambio iónico que se ha realizado de una manera efectiva a escala semiindustrial.

A continuación se señalan las aplicaciones que el isótopo ^{15}N tiene en la ciencia y en la tecnología, enumerando algunas de las más importantes que se han empleado en diferentes métodos de investigación.

En la parte experimental general se describen las diferentes técnicas que se han empleado a lo largo de este trabajo. Destaca la

técnica instrumental de cromatografía de gases, como medio de control de todas las experiencias que se han realizado.

El capítulo siguiente está dedicado al estudio y selección de un sistema formado por dos bases nitrogenadas débiles, aptas para la separación de los isótopos del nitrógeno, que cumplan la condición señalada anteriormente.

Se estudian teóricamente los diferentes métodos que existen para la determinación del factor de separación: el método discontinuo de equilibrios sucesivos y los métodos cromatográficos de elución y análisis frontal (punto de ruptura), destacando las características de éste último que es el que se ha empleado. Se han determinado los valores del factor de separación en función de la temperatura de las dos bases nitrogenadas (dimetilamina y sec-butilamina) que se emplearon en el sistema binario de separación de isótopos del nitrógeno. Se detallan la síntesis de estas aminas, marcadas con ^{15}N enriquecido y que fueron utilizadas para la determinación de los factores de separación.

Finalmente se describe el procedimiento que se empleó en la separación de isótopos, indicando las experiencias que se han realizado y los resultados que se han obtenido.

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de los isótopos por Aston en 1920 se han realizado numerosas experiencias sobre separaciones de isótopos. Con el desarrollo de la industria nuclear, la posibilidad de obtener isótopos aislados en cantidades importantes, por medios económicamente rentables, ha adquirido una importancia considerable. Los isótopos se emplean para el estudio de propiedades nucleares, en investigaciones médicas y biológicas, en problemas físico-químicos, etc.

Con frecuencia los isótopos no se emplean con un grado de pureza elevado y es necesario solamente aumentar la riqueza isotópica de uno de ellos. El isótopo que se ha enriquecido puede someterse de nuevo al mismo proceso y adquirir un enriquecimiento mayor. La separación de uno o más isótopos, empleando un método de naturaleza estadística, no se consigue nunca en un sólo proceso, pero se puede conseguir un grado apreciable de enriquecimiento por repetición sucesiva del mismo.

No se pueden emplear los métodos químicos ordinarios para la separación de isótopos debido a que sus propiedades químicas son idénticas. Los métodos que se emplean son físico-químicos y suelen depender de pequeñas diferencias en sus propiedades relacionadas con la masa de las moléculas que contienen las diferentes especies isotópicas.

Los métodos utilizados en la separación de isótopos son muy diversos. Los principales son el método electromagnético, la difusión gaseosa, difusión térmica, centrifugación, electrolisis, electromigración, reacciones de intercambio químico y los métodos cromatográficos de adsorción en fase gaseosa y de intercambio iónico. Para la selección de

un método de separación de isótopos determinado, es necesario distinguir entre el enriquecimiento de unos pocos granos o miligramos de un isótopo que se emplee en investigación y la producción de kilogramos o toneladas para un isótopo de uso industrial. En cualquier caso, es conveniente elegir un método basado en un proceso simple con una reacción de equilibrio isotópico en la que se obtenga un factor de separación lo más elevado posible.

Con el separador electromagnético se consigue una separación de isótopos en una sola etapa. De esta manera se producen muchos de los isótopos que se encuentran actualmente en el mercado. En muchos casos es necesario llegar a una solución de compromiso entre el enriquecimiento y el rendimiento por imposibilidad de alcanzar una separación completa. En general, cuanto más elevada es la pureza isotópica menor es el rendimiento. La cantidad que se obtiene en una sola operación de isótopo enriquecido por este método, varía desde algunos miligramos hasta muchos gramos.

Hay otros procedimientos que en la práctica resultan más económicos y sencillos, aunque sus principios son menos simples y directos. Estos métodos son de naturaleza estadística. Los átomos con isótopos de masas distintas se someten a un mismo proceso, pero responden a él, por término medio, con resultados ligeramente diferentes. De este tipo son los métodos de destilación, intercambio químico, difusión térmica, etc. En todos estos casos existe una distribución en contracorriente que multiplica el pequeño efecto de separación de un sólo proceso por un gran factor. El resultado obtenido, en un intervalo de tiempo dado, consiste en un aumento de concentración de los átomos de una especie isotópica en una parte del aparato.

Para elementos ligeros, probablemente hasta el titanio, la destilación fraccionada, el intercambio químico y el intercambio iónico son los métodos que presentan mayor eficiencia en la separación debido a que presentan factores de separación relativamente elevados. Además tienen menos consumo de energía por ser procesos reversibles. El método de destilación tiene la ventaja de que es mucho más sencillo y que el coste de reflujo es mucho menor. En el método de intercambio químico, la distribución en una etapa simple puede ser más alta y se puede conseguir rápidamente la conversión química de un compuesto en otro en una columna si se emplean sustancias adecuadas para las dos fases que se intercambian. El intercambio químico es uno de los métodos más útiles para la separación de algunos elementos ligeros, como el nitrógeno y el azufre.

En el caso particular de los isótopos estables del nitrógeno se han empleado con preferencia estos métodos.

a.- Destilación fraccionada.

Para la separación de isótopos por destilación se puede utilizar las pequeñas diferencias que existen entre las presiones de vapor de las especies isotópicas. Para conseguir una buena separación de las mismas, como los puntos de ebullición difieren sólo en una fracción de grado, es necesario repetir el proceso un gran número de veces. Se podrían conectar múltiples unidades de destilación sencillas en cascada, pero es más conveniente emplear una columna de rectificación, en la que una corriente de vapor ascendente se encuentra en contacto constantemente con una corriente de líquido descendente. El líquido se vuelve a evaporar en el fondo de la columna y el vapor condensa en la parte superior de la misma.

Clusius y otros (1, 2) hicieron un estudio de las diferencias entre las presiones de vapor de óxidos de nitrógeno, discutiendo la influencia que tienen las asociaciones de la fase líquida sobre la diferencia que existe entre las presiones de vapor. Para el sistema $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ el factor de separación es 1,032, mientras que para el sistema $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ el factor de separación es 1,046. Describen columnas de rectificación para el enriquecimiento simultáneo del nitrógeno y del oxígeno, como un método efectivo para concentrar simultáneamente los isótopos pesados de estos elementos. La concentración más elevada que consiguieron estos autores fué de 95,3 % para ^{18}O y 62,2 % para ^{15}N .

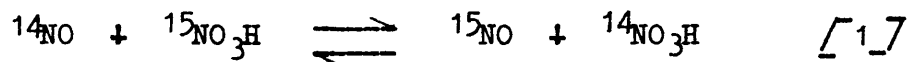
Se han estudiado otros compuestos nitrogenados como amoníaco (3), nitrógeno (4) y tetróxido de nitrógeno (5), pero no se han alcanzado enriquecimientos isotópicos tan elevados como los que se han descrito anteriormente.

b.- Intercambio químico.

Existen pequeñas diferencias en las propiedades químicas de las moléculas isotópicas que se manifiestan en los valores de las constantes de equilibrio de una reacción. Este hecho se ha podido utilizar en la separación de isótopos empleando un sistema en contracorriente de dos sustancias químicas diferentes que contienen los dos isótopos a separar y entre las que se establece una reacción de intercambio químico. Este proceso es bastante similar a la destilación fraccionada. La principal diferencia consiste en que en la destilación fraccionada se ponen en contacto dos fases de la misma sustancia, mientras que en el intercambio químico están en contacto dos fases de dos sustancias químicas diferentes.

Este método fué sugerido por Urey y Grieff (6) en 1935 y lo usaron Urey y otros (7, 8) para separar cantidades apreciables de ^{13}C y ^{15}N enriquecidos.

El método más adecuado para la separación de los isótopos estables del nitrógeno a escala de laboratorio es el que han desarrollado Spindel y Taylor (9, 10, 11) que emplean el equilibrio entre el ácido nítrico y el óxido de nitrógeno.



El equilibrio se establece en un tiempo muy corto porque la reacción está catalizada por otras sustancias que están presentes en el sistema, probablemente el ácido nitroso. La constante de equilibrio de la reacción de intercambio es 1,06, muy elevada si se compara con los factores de separación que se obtienen con otros métodos de separación de los isótopos del nitrógeno. Por este procedimiento se consiguió un enriquecimiento del 99,8 % partiendo de compuestos de composición normal (0,365 %). El ^{15}N se concentraba en el ácido nítrico.

Gowland y Johns (12) han construido una instalación empleando la misma reacción de equilibrio. En la separación de los isótopos del nitrógeno por intercambio químico también se han empleado otros equilibrios químicos. Kuznetsov y Panchenkov (13, 14) estudian la influencia que sobre los factores de separación tienen diferentes disolventes entre amoníaco y solución de amoníaco en agua, alcohol o acetona. Brown y Dury (15) estudiaron la reacción de intercambio químico entre el ácido nítrico y el ácido nitroso.

c.- Intercambio iónico.

El procedimiento de separación de isótopos por cromatografía de intercambio iónico emplea la diferencia de partición que se establece entre dos fases, una estacionaria y otra móvil. En esto difiere de las técnicas de destilación o intercambio químico en las que se emplean dos fases móviles. Existe una diferencia de afinidad de las distintas especies isotópicas que se encuentran en contacto con el intercambiador iónico, debido a la diferencia que existe en sus propiedades con relación a la masa. Estas diferencias son tan pequeñas que el factor de separación entre las especies isotópicas suele ser muy próximo a la unidad. Es posible, en algunos casos, introducir algún factor suplementario que introduzca alguna modificación favorable en el sentido de aumentar los valores de los factores de separación isotópica.

Las primeras experiencias que se realizaron para separar isótopos por intercambio iónico fueron hechas por Taylor y Urey (16, 17) utilizando una zeolita sintética. Estos autores obtuvieron pequeños enriquecimientos en las relaciones isotópicas del litio, sodio y potasio. En la separación de los isótopos del nitrógeno utilizaban el procedimiento cromatográfico del punto de ruptura o análisis frontal.

Posteriormente Spedding y otros (18, 19, 20) consiguieron un notable éxito en la separación de los isótopos del nitrógeno. Esta se realiza mediante el desplazamiento de una banda de ión amonio que se fija previamente en una columna conteniendo la resina catiónica sulfonada Dowex 50, en la forma hidrógeno. El agente eluyente que se empleó en el desplazamiento fué hidróxido sódico. La anchura de la banda permanece constante, sin difuminarse en los bordes, debido a las reacciones químicas que tienen lugar en sus extremos.

La reacción de intercambio iónico no es solamente la causa de la separación isotópica. A la reacción de intercambio se encuentra superpuesta la reacción ácido-base en la solución acuosa, cuya constante de equilibrio es ligeramente diferente para los dos isótopos del nitrógeno. Por lo tanto, la diferencia de afinidad aparente de los dos isótopos es notablemente mayor. El papel del intercambiador es retener los iones mientras progresa la solución que contiene el hidróxido amónico sin disociar. A medida que avanza la banda de ión amonio, por efecto del hidróxido sódico, la resina se convierte a la forma sodio y posteriormente se puede regenerar con ácido sulfúrico para poder ser empleada de nuevo, de tal manera que la banda de ión amonio puede desplazarse todo el tiempo necesario para conseguir el enriquecimiento deseado.

Mediante este procedimiento se ha conseguido obtener nitrógeno-15 de una pureza mayor del 99 %, partiendo de una solución alimentadora que posee la composición normal (0,365).

Kakihana y otros (21) determinaron el factor de separación del sistema $^{14}\text{NH}_4^+$ y $^{15}\text{NH}_4^+$ empleando resinas de poliestireno-divinilbenceno sulfonadas de diferentes grados de entrecruzamiento y mezclas etanol-agua como disolvente. Investigaron la influencia que ejercían sobre el factor de separación estas variables, obteniéndose el valor máximo del mismo para un 20-30 % en volumen de etanol. También observaron que el valor del factor de separación aumentaba con el incremento del grado de entrecruzamiento del intercambiador.

Estos mismos autores estudiaron también el efecto de la acetona sobre el factor de separación, empleando solución de hidróxido amónico.

Los valores más altos correspondían a soluciones que contenían el 40 % en volumen de acetona y un grado de entrecruzamiento del 55 %.

Nowlin y Powell (22) determinaron el factor de separación de diez aminos alifáticos a temperatura ambiente. Emplearon la técnica de análisis frontal en una columna de Amberlita IR-120. Demostraron que el factor de separación disminuía dentro de un grupo simple de aminos a medida que aumentaba el número de átomos de carbono de la molécula. Cuando se pasa de una amina primaria a otra secundaria o terciaria se produce un de crecimiento mayor en el valor del factor de separación. Encontraron que los parámetros que influían en el factor de separación eran la relación de las constantes de ionización de las dos formas isotópicas puras, temperatura, concentración del solvente externo, etc.

Carrillo y otros (23) estudiaron los valores del factor de separación de cuatro bases nitrogenadas en función de la temperatura. Emplearon una columna de resina Dowex 50 y utilizaron la técnica de análisis frontal o punto de ruptura. Observaron que el valor del factor de separación aumentaba a medida que la temperatura disminuía.

2. SEPARACION DE ISOTOPOS POR CROMATOGRFIA DE INTERCAMBIO IONICO

2. SEPARACION DE ISOTOPOS POR CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

2.1 Introducción

La técnica cromatográfica ha permitido realizar separaciones que siempre se habían considerado como muy difíciles, como, por ejemplo, la separación de tierras raras y de diversos aminoácidos. Esta técnica se ha aplicado, también, a la separación de isótopos. Existen diversos tipos de cromatografía y varía la eficiencia de la separación según se trate de una u otra. Se han realizado algunas separaciones de isótopos por cromatografía de adsorción en fase gaseosa. La cromatografía de intercambio iónico en fase líquida, ha permitido obtener también separaciones isotópicas.

El método cromatográfico consiste en un cambio químico en contracorriente entre una fase estacionaria sólida y una fase móvil fluida. Cualquiera que sea el mecanismo de la cromatografía, la separación se basa en un equilibrio de partición de dos o más isótopos entre dos fases. Desde este punto de vista, la columna cromatográfica presenta una serie de analogías con una columna de destilación fraccionada, por lo que a menudo, la longitud de la columna se suele expresar en número de platos teóricos. La diferencia que existe entre la cromatografía y las técnicas de destilación o de extracción líquido-líquido es que éstas emplean dos fases móviles en lugar de una sola. En la separación de isótopos el número de platos teóricos de la columna, debe ser tan elevado como sea posible. En las separaciones isotópicas no se consigue, en general, una separación completa, sino que solamente se obtienen fracciones más o menos enriquecidas en uno de los isótopos. Glueckauf (24) ha estudiado teóricamente la influencia de diversos factores en el

número de platos teóricos de una columna, tales como dimensiones del grano, volumen del líquido intersticial, velocidad de flujo, en relación con las constantes de difusión de las dos fases. Para una columna dada es posible conocer el número de platos teóricos, con la condición de admitir un cierto número de supuestos que simplifican el proceso y que son: isoterma de adsorción lineal y velocidad de flujo de líquido suficientemente pequeña para que las dos fases se encuentren constantemente en equilibrio. Sin embargo, en cualquier proceso de separación, no se utilizan todos los platos teóricos de la columna, pues la separación sólo ocurre en el frente de la banda y por tanto se emplea solo una pequeña fracción del número total de platos teóricos.

Un serio inconveniente que presentan los métodos de intercambio iónico para la separación de isótopos es que la diferencia de energía libre de un ión isotópico en solución y en el intercambiador es muy pequeña, debido a que poseen una hidratación muy semejante en ambos casos.

Por la técnica de cromatografía de intercambio iónico se han realizado varias separaciones de los isótopos de diversos elementos. Se ha hecho una revisión bibliográfica de las características más importantes de estas separaciones.

2.2 Separación de isótopos

Litio.-

Los trabajos más antiguos en esta materia son los de Taylor y Urey (25). Estos autores prepararon una zeolita artificial cuya composición corresponde aproximadamente a la fórmula $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en la que el sodio puede desplazarse por otros iones positivos. Estu-

diaron principalmente los isótopos del litio tratando de determinar directamente el facto de separación por el método de las fases en equilibrio ("batch").

$$\alpha = \frac{({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{zeol.}}}{({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{aq.}}} \quad [2]$$

El ${}^6\text{Li}$ es el isótopo que se fija preferentemente en la fase de intercambiador.

Debido a la pequeña diferencia que existe entre los dos isótopos es necesario repetir la equilibración un gran número de veces. El método consiste en poner sucesivamente en equilibrio pequeñas cantidades de zeolita con una cantidad inicial grande de cloruro de litio de tal manera que se pueda aplicar la fórmula de destilación de Rayleigh.

Usando otro intercambiador inorgánico (fosfato de zirconio), en columna, Merz (26) estudió también la separación isotópica del litio. Encontró que la proporción del ${}^6\text{Li}$ contenido en 1 cm de altura de columna había variado el 1 %.

La primera separación en la que se emplearon cambiadores de ión inorgánico fué realizada por Glueckauf y Barker (24). El intercambiador iónico que emplearon fué Zeo-Karb HI. Usaron una solución de acetato de litio y la separación de los isótopos la realizaron por la técnica del punto de ruptura. En estas experiencias encontraron que la concentración del ${}^6\text{Li}$ en una pequeña fracción de cabeza era sólo 0,5 %, partiendo de la concentración isotópica normal de 7,5 %.

Gross (27) eluyó una banda de ión litio sobre una solumna de resina Dowex 50. Este tipo de intercambiador iónico lo usaron también, en la separación de los isótopos del litio Blanco y otros (28), Perret y otros (29), Studier y otros (30) que emplearon como eluyente una solución de ácido clorhídrico. Menes y otros (31) emplearon como eluyente ácido sulfúrico. La curva de elución concuerda de una manera aproximada con la prevista por la teoría de Mayer y Tompkins (32). Powell (33) también emplea resina Dowex 50, pero utiliza la técnica cromatográfica de desarrollo por desplazamiento.

Lindner y Bergdahl (34) emplearon el intercambiador inorgánico zeolita Ionac C-100 y la técnica de equilibrios sucesivos con solución de cloruro de litio.

Lee (35, 36, 37) puso de manifiesto que sobre el factor de separación del litio influían algunas condiciones, tales como la temperatura de las experiencias, los grupos funcionales del intercambiador y la concentración del grupo hidroxilo.

Se han realizado otros estudios sobre la influencia de diversos factores que pueden alterar el valor del factor de separación de litio (38, 39, 40, 41).

Boro.-

Yoneda y otros (42) han estudiado la separación de los isótopos del boro empleando la reacción de equilibrio entre una solución acuosa de ácido bórico y los iones borato fijados en un intercambiador iónico del tipo de amonio cuaternario. Observaron que el isótopo más ligero ^{10}B se enriquecía en la fase de intercambiador.

Rosset y otros (43) han demostrado la influencia que tiene sobre el factor de separación el coeficiente de distribución del ácido bórico entre el intercambiador y la solución y la formación de iones polivalentes fijados en el intercambiador.

Urgell e Iglesias (44) investigaron el comportamiento del ácido bórico en solución acuosa frente a los intercambiadores aniónicos fuertemente básicos Dowex 1 y Dowex 2 empleando la técnica de desarrollo por desplazamiento. Utilizaron diversas concentraciones de ácido bórico con el fin de poner de manifiesto la influencia de aniones complejos de varios átomos de boro sobre el factor de separación. Estudiaron los siguientes sistemas: ácido bórico -manita, ácido bórico -glicerina y ácido bórico -ácido fluorhídrico.

Carbono.-

En 1956 Piez y Eagle (45) durante un estudio de la separación por cromatografía de intercambio iónico de diferentes aminoácidos marcados con carbono-14, observaron que las curvas de elución obtenidas, utilizando ninhidrina como reactivo espectrométrico y un contador de partículas para medir la radioactividad del ^{14}C estaban ligeramente desfasadas cuando el átomo de carbono marcado formaba parte de un grupo carboxilo o se encontraba en un lugar adyacente al mismo o a un grupo amina.

Spedding y Powell (46) utilizaron la cromatografía de desarrollo por desplazamiento para separar los isótopos 12 y 13 del carbono. El carbono 13 se enriquece en la cabeza de la banda de cianuro fijada en un intercambiador iónico (en forma hidroxilo inicialmente) que se desplaza con una solución diluída de ácido acético o ácido clorhídrico.

Sin embargo, la volatilidad del ácido cianhídrico dificulta el enriquecimiento. las mismas dificultades encontraron Davidson y otros (47) que han intentado utilizar el mismo método para la separación de los isótopos ^{12}C y ^{13}C . Estos mismos autores han empleado también el ión formiato (48, 49). Una banda de este ión fijada en una columna Dowex 2, X-8 que estaba originalmente en la forma acetato es desplazada por una solución de ácido clorhídrico.

Holmberg (50) descubrió que el eluir una banda de ión bisulfito sobre Dowex 2, X-10 en la forma acetato, no sólo se separaban los isótopos del azufre, sino también los isótopos del carbono y del oxígeno del ión acetato desplazado.

Sodio.-

Betts y otros (51) han efectuado estudios sobre la separación de los isótopos del sodio (^{22}Na y ^{24}Na) por elución del sodio fijado en el intercambiador Dowex 50, utilizando ácido clorhídrico como eluyente a diferentes temperaturas. Observaron que el isótopo más ligero $^{22}\text{Na}^+$ se fijaba más fuertemente en la resina que el isótopo más pesado $^{24}\text{Na}^+$ y que el efecto isotópico se hacía menor a medida que aumentaba la temperatura de las experiencias.

Ohtaki y otros (52, 53, 54) estudiaron el mismo equilibrio en mezclas etanol-agua y dioxano-agua en distintas proporciones empleando un intercambiador Dowex 50. Utilizando la técnica de equilibrios sucesivos demostraron que la constante de equilibrio variaba en función de la concentración de cloruro de sodio, del grado de entrecruzamiento del intercambiador y de la composición de las mezclas agua-etanol y agua-dioxano. Según estos autores los resultados obtenidos cumplían una relación de la forma:

$$\log K = a \left(\frac{1}{D_S} - \frac{1}{D_R} \right) + \log k \quad [3_7]$$

donde a y k son constantes empíricas y D_S y D_R las constantes dieléctricas de la solución y del líquido contenido en los granos de intercambiador, respectivamente.

Azufre.-

Forberg y otros (55) han investigado la separación de los isótopos del azufre (^{32}S y ^{34}S) en el intercambiador Dowex 2, X-8, en forma cloruro. Fijaron una banda de ión bisulfito en la resina y la eluyeron con una solución de ácido clorhídrico. El isótopo ^{34}S se enriquecía en la cola de la banda.

Holmberg (50) ha empleado la misma técnica, desplazando una banda de bisulfito, fijada en el intercambiador iónico Dowex 2, X-10, en forma acetato, con solución de ácido clorhídrico.

Powell y Spedding (56) estudiaron la separación de los isótopos del azufre haciendo pasar una solución de sulfuro de hidrógeno a través de una columna de resina Permutit-SK en la forma hidroxilo. Observaron que la resina adsorbía preferentemente los isótopos del azufre en el siguiente orden: $^{34}\text{S} > ^{33}\text{S} > ^{32}\text{S}$.

Cloro.-

La separación de los isótopos del cloro ha sido estudiada por Langvad (57) por cromatografía de desarrollo por desplazamiento. Como eluyente utilizaba ión nitrato y la banda era ión cloruro fijada en una

columna de intercambiador Amberlita IRA-400. El cloro se enriquecía preferentemente en la fase de resina.

Potasio.-

Taylor y Urey (25) fueron los primeros que intentaron separar los isótopos del potasio. Emplearon una columna rellena con una zeolita sintética en la forma sodio. El isótopo ^{41}K se adsorbió preferentemente en la zeolita, mientras que el isótopo ^{39}K tendía a concentrarse en la fase de solución.

Calcio.-

Lindner (58) intentó separar el isótopo radioactivo ^{45}Ca del calcio natural constituido principalmente por ^{40}Ca . Utilizó la cromatografía de desarrollo por desplazamiento de una banda de ión calcio, mediante una solución de citrato amónico a pH 8. Emplea como intercambiador Dowex 50, inicialmente en la forma hidrógeno.

Hierro.-

Kntazev y Mikhailichenko (59) han estudiado los isótopos del hierro (^{59}Fe y ^{56}Fe). Una banda de hierro (III) fijada en un intercambiador KV 2, inicialmente en la forma hidrógeno, se desplazó con una solución de citrato amónico a pH 2,9-3,2. El isótopo más pesado ^{59}Fe se enriquece preferentemente en la fase de resina.

Cobre.-

Cuttita y otros (60) estudiaron la separación de los isótopos del cobre ^{63}Cu y ^{65}Cu por cromatografía de adsorción sobre celulosa, cuarzo y asfalecita. El isótopo más ligero, en un caso, se enriquecía en la fase de celulosa, mientras ocurría lo contrario en el caso de los otros adsorbentes.

Uranio.-

Clewett y Shaap (61) han intentado la separación de los isótopos del uranio ^{235}U y ^{238}U empleando los intercambiadores Amberlita IR-100 y Dowex 50 por el método de equilibrios sucesivos. En ambos casos el intercambiador se enriquecía en el isótopo ^{238}U .

Spedding y Powell (62) investigaron la separación de los isótopos 234, 235 y 238 del uranio. Estos autores emplearon la técnica de desarrollo por desplazamiento de una banda de uranio (VI) fijada en una columna de resina Dowex 50, inicialmente en la forma cobre, con una solución de etilendiaminotetraacetato de magnesio y amonio a pH 6,5. Las fracciones de cabeza están enriquecidas en los isótopos ^{234}U y ^{235}U .

Kakihana y otros (63, 64, 65) eluyeron separadamente U(IV) y U(VI) a través de una columna de resina Dowex 50, X-12. Calcularon los factores de separación.

Ciric (66) estudió los efectos de separación de isótopos en la reacción de equilibrio de intercambio iónico para el sistema constituido por dos soluciones acuosas de sales de uranio y un intercambiador iónico del tipo Dowex 50. La fase de intercambiador se enriquecía en el isótopo ligero ^{235}U . El factor de separación se determinó por el método de análisis frontal y varía de 1,0000 a 1,0006. Con el fin de obtener los mejores resultados en la separación se empleó la técnica de desarrollo por desplazamiento. Por este método se pudo obtener macrocantidades de ^{235}U de 1 a 2 %.

2.3 Separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de intercambio iónico

2.3.1 Introducción. La separación de isótopos estables constituye una de las aplicaciones más importantes de la cromatografía de intercambio iónico utilizando la técnica de desarrollo por desplazamiento.

La separación de isótopos de un mismo elemento se basa en las pequeñas diferencias que presentan aquellos por los intercambiadores iónicos. Estas diferencias entre los isótopos son muy pequeñas, como se pone de manifiesto en los valores de los factores de separación hallados experimentalmente, y por lo tanto no es posible obtener un enriquecimiento apreciable en una sola operación de partición. Es necesario repetir esta operación para conseguir la máxima eficiencia. Por esta razón, los intercambiadores iónicos empleados en columna presentan una gran ventaja, puesto que se establece el equilibrio rápidamente entre el intercambiador y la solución y se puede multiplicar fácilmente las operaciones elementales de partición.

La técnica cromatográfica de elución presenta una serie de inconvenientes para realizar una separación isotópica. Como el factor de separación es tan próximo a la unidad, la elución tendría que realizarse a lo largo de muchos metros de columna para poder observar algún efecto de separación. La dilución de la muestra sería tan grande que las fracciones enriquecidas no contendrían más que una pequeñísima cantidad de la muestra original empleada en la separación. En cambio, la técnica de desarrollo por desplazamiento permite que la muestra recorra la longitud necesaria de columna sin que se observen fenómenos de dilución.

La técnica de análisis frontal o punto de ruptura se emplea para determinar factores de separación, pero no es de utilidad para la separación de isótopos.

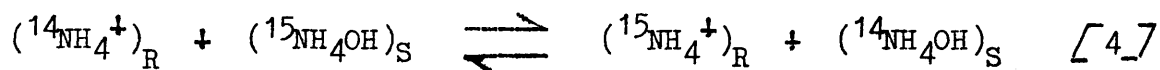
La técnica de desarrollo por desplazamiento consiste en fijar una banda conteniendo los iones a separar y desplazarla a lo largo de una columna de intercambiador por un ión que posee menor afinidad por el intercambiador que los iones contenidos en ella. A su vez, la banda desplaza al ión inicialmente contenido en el intercambiador que tiene menor afinidad que la suya. Las reacciones químicas que tienen lugar en los extremos de la banda permiten que el intercambio sea prácticamente cuantitativo y obtener, de esta manera, un desplazamiento con frente y cola bien definidos sin que se observen fenómenos de difusión.

De los componentes de la banda, el que posee menor afinidad por el intercambiador, a medida que transcurre el desplazamiento, tiende a acumularse en la cabeza de la banda, mientras que el componente que presenta mayor afinidad se acumula en las fracciones de cola. Este fenómeno es el que tiene lugar en el caso de dos isótopos, debido a las diferencias de afinidad hacia el intercambiador que existen entre ellos.

2.3.2 Separación de los isótopos del nitrógeno. Los resultados más brillantes de separación de isótopos por cromatografía de desarrollo por desplazamiento son los que han obtenido Spedding y Powell (18, 19, 20, 67, 68) en la separación de los isótopos del nitrógeno.

Estos autores han investigado diversos equilibrios. Uno de los que presenta mayor factor de separación en el caso de los isótopos del

nitrógeno y que puede utilizarse en una columna de cambio iónico es el siguiente:



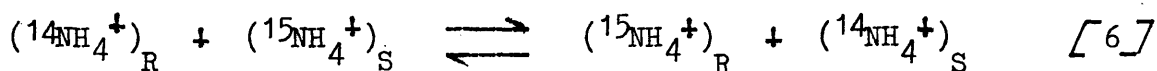
de donde se deduce

$$K = K' = \frac{[{}^{15}\text{NH}_4]_{\text{R}} [{}^{14}\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{S}}}{[{}^{14}\text{NH}_4]_{\text{R}} [{}^{15}\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{S}}} = \frac{[{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}]_{\text{R}}}{[{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}]_{\text{S}}} = \frac{R_{\text{R}}}{R_{\text{S}}} \quad [5]$$

K es la constante de equilibrio verdadera y K' es la constante de equilibrio aparente. En el caso de un equilibrio isotópico las dos constantes coinciden, ya que los coeficientes de actividad son iguales. Los subíndices R y S indican las fases de resina y de solución, respectivamente, siendo R_{R} y R_{S} las relaciones isotópicas ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ en las fases de resina y solución.

El valor que se encontró para el factor de separación para esta reacción fué 1,0257 a la temperatura ambiente. Este valor fué confirmado por Urgell y otros (69).

La ecuación [5] puede considerarse como el producto de dos ecuaciones parciales de equilibrio, el equilibrio de los iones frente al intercambiador y el equilibrio ácido-base en solución.



y



de donde se deducen las constantes de equilibrio parciales

$$K_a = \frac{[^{15}\text{NH}_4^+]_{\text{R}} [^{14}\text{NH}_4^+]_{\text{S}}}{[^{14}\text{NH}_4^+]_{\text{R}} [^{15}\text{NH}_4^+]_{\text{S}}} \quad [8]$$

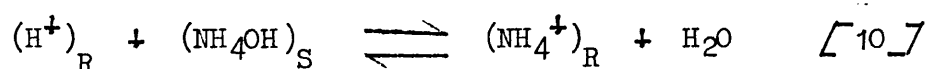
$$K_b = \frac{[^{15}\text{NH}_4^+]_{\text{S}} [^{14}\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{S}}}{[^{14}\text{NH}_4^+]_{\text{S}} [^{15}\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{S}}} \quad [9]$$

Se pueden determinar los valores de estas constantes de equilibrio por el método de "batch". K_a puede calcularse por el equilibrio entre un intercambiador iónico y alguna solución de una sal amónica. El valor de esta constante fué 0,998 (19) lo que indica que la fase de solución está ligeramente enriquecida en ^{15}N más que la fase de intercambiador. El ión amonio hidratado en la fase de resina es muy parecido al ión amonio en la fase de solución. El valor de K_b es 1,03 (19), lo que indica que el valor de la constante en equilibrio de la ecuación [5] depende casi por completo del equilibrio en la fase de solución.

La resina practicamente no interviene en el intercambio, excepto para evitar que se formen corrientes de convección en la fase de solución y sirve para que el sistema actúe en contracorriente. El intercambiador debe de tener un tamaño y un grado de entrecruzamiento adecua-

do para evitar que los frentes de las bandas se difuminen y que haya un intercambio irregular.

Para la separación de los isótopos del nitrógeno se emplea un intercambiador que se encuentra inicialmente en la forma hidrógeno. Se fija una banda de ión amonio hasta que alcance una longitud adecuada y se desplaza esta banda con una base más fuerte que presente mayor afinidad por el intercambiador, tal como el hidróxido sódico. A medida que la banda avanza por el lecho de resina se establece una reacción de equilibrio entre los iones amonio y los iones hidrógeno contenidos en la resina que se puede representar por la ecuación:

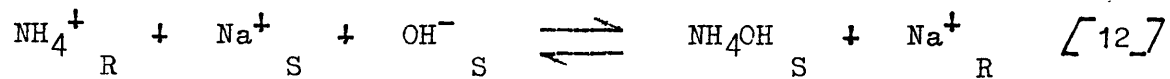


que tiene una constante de equilibrio

$$K' = \frac{[NH_4^+]_{R}}{[H^+]_{R} [NH_4OH]_{S}} \quad [11]$$

con un valor del orden de 10^9 . Esta reacción está desplazada, por tanto hacia la fijación del ión amonio en la resina, obteniéndose un frente de la banda perfectamente definido.

En el otro extremo de la banda, el de cola, se establece una reacción de equilibrio entre el agente eluyente, en este caso el hidróxido sódico, y el ión amonio fijado en el intercambiador.



La constante de equilibrio aparente

$$K' = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{S}} [\text{Na}^+]_{\text{R}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{R}} [\text{Na}^+]_{\text{S}} [\text{OH}^-]_{\text{S}}} \quad [13]$$

tiene un valor de 10^5 , por lo que también en este extremo se produce un frente bien definido. Por lo tanto, la banda de ión amonio avanza sin deformarse y permanece constante a lo largo de todo el desplazamiento.

En el interior de la banda tiene lugar la reacción de cambio isotópico representada por la ecuación [5]. En consecuencia, se produce un enriquecimiento del isótopo ^{14}N en la cabeza de la banda y del isótopo ^{15}N en la cola.

De la ecuación [5] se deduce que

$$R_{\text{R}} = K' R_{\text{S}} = (1 + \xi) R_{\text{S}} = 1,0257 R_{\text{S}} \quad [14]$$

La relación $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ en la fase de resina es mayor que la que existe en la fase de solución en contacto con ella. Si se alcanza el equilibrio, la solución permanece constantemente en equilibrio con la resina que tiene determinada composición isotópica.

La Fig. 1 representa la variación de la relación isotópica en función de la distancia que recorre la banda. Se observa que la región

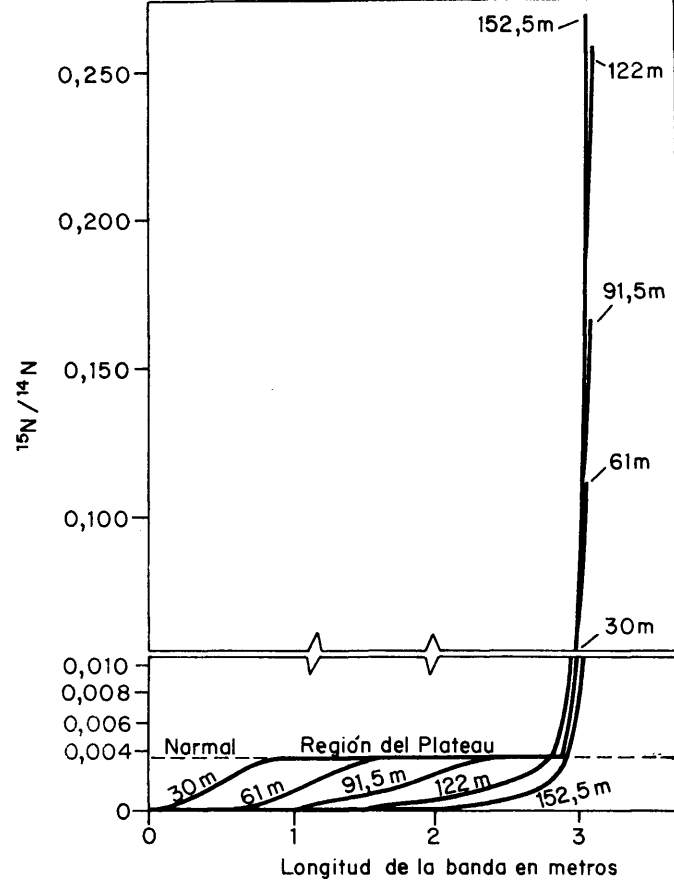


FIG.1.-VARIACION DE LA RELACION ISOTOPICA DE LA BANDA DE ION AMONIO EN FUNCION DE LA DISTANCIA RECORRIDA. (SEGUN F. H. SPEDDING).

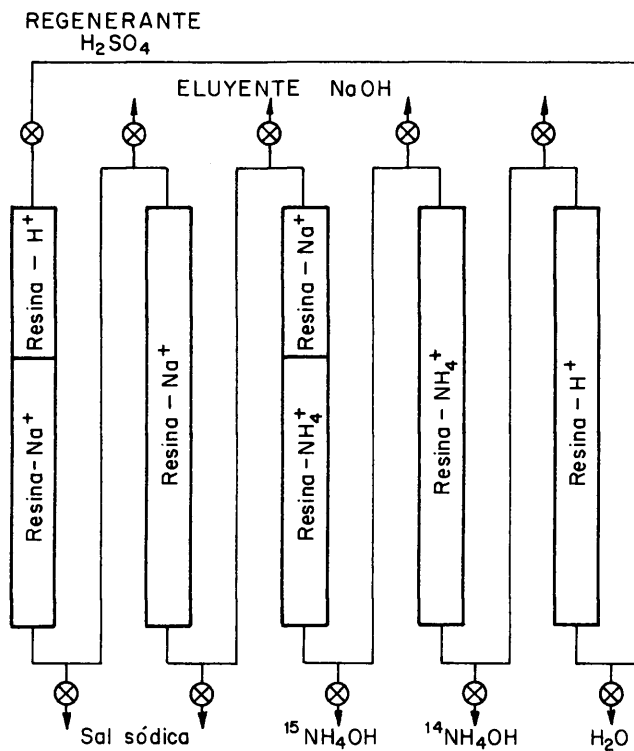


FIG.2.-SISTEMA DE COLUMNAS PARA LA SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DEL NITROGENO. (SEGUN F. H. SPEDDING).

plana se hace cada vez más pequeña cuando la banda avanza a través del lecho del intercambiador y que el enriquecimiento isotópico máximo ocurre al final de la banda.

Si el isótopo ^{14}N se acumula preferentemente en la cabeza de la banda y el isótopo ^{15}N tiende a enriquecerse en cola, hay una transferencia del ^{14}N hacia la parte inferior y del isótopo ^{15}N hacia la parte superior, debido a la diferencia en la relación isotópica que existe en las fases de solución y de resina.

Se puede calcular esta transferencia (Δn) de ^{14}N y ^{15}N , ya que para cada equivalente de amonio transportado, Δn es igual a $N_R - N_S$, donde N_R y N_S son las fracciones molares de ^{15}N en el intercambiador y solución, respectivamente, en la región plana.

Puesto que $R = N/1-N$ la ecuación [14] se puede expresar

$$\frac{N_R}{1-N_R} = (1 + \epsilon) \frac{N_S}{1-N_S} \quad [15]$$

Despejando N_R y N_S de la ecuación [15]

$$N_R = \frac{(1 + \epsilon) N_S}{1 + \epsilon N_S} \quad [16]$$

$$N_S = \frac{N_R}{1 + \epsilon(1 - N_R)} \quad [17]$$

$$\Delta n = N_R - N_S = \frac{\epsilon N_S (1 - N_S)}{1 + \epsilon N_S} = \frac{\epsilon N_R (1 - N_R)}{1 + \epsilon (1 - N_R)} \quad [18]$$

En la región plana N_S es igual a la fracción molar de ^{15}N en la solución alimentadora original $N_S = N_0 = 0,00365$. Por medio de la fase de solución Δn moles de ^{14}N se transportan hacia la cabeza y se distribuyen por la región frontal por cada mol de amoníaco desplazado en el intercambiador. Inversamente, Δn moles de ^{15}N se transportan por la resina hacia la cola de la banda.

Spedding y otros han puesto a punto un método de producción semicontinua de los isótopos del nitrógeno. Emplean diez columnas que se comunican entre sí como indica la Fig. 2. La resina que han utilizado estos autores fué Dowex 50, X-12 (100-200 mallas) en la forma hidrógeno.

Se fija inicialmente una banda de ión amonio de 2,5 metros de longitud y se desplaza con solución de hidróxido sódico. Se conectan en serie tres columnas sóloamente para evitar una pérdida de carga excesiva. Cada vez que una de las columnas pasaba completamente a la forma sodio, se regeneraba a la forma hidrógeno con ácido sulfúrico, para que se pudiese utilizar en otra etapa. De esta manera, la banda de ión amonio podía efectuar todo el recorrido necesario.

Al cabo de un cierto tiempo, el isótopo ^{15}N se concentra en la cola de la banda. Con el fin de obtener macrocantidades de ^{15}N se permite eluir la banda inicial 60 ó 90 metros y se **agrega** solución alimentadora en la zona plana. Simultáneamente se extraen los productos del frente y de la cola, dejando una longitud de la banda semejante a la inicial.

El $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ enriquecido puede servir como solución alimentadora en un sistema similar con columnas más pequeñas y obtener un enriquecimiento isotópico mayor. De esta manera se puede llegar a obtener enriquecimientos del 99,7 %.

En el Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón" de Madrid se obtiene actualmente ^{15}N , mediante un nuevo procedimiento cromatográfico de intercambio iónico de concentración en cola que es semejante a una cromatografía de análisis frontal de tipo inverso.

2.4 Aplicaciones del nitrógeno-15

La aplicación de los isótopos estables en la industria y en la ingeniería está adquiriendo, cada vez más, una importancia considerable. Este desarrollo se basa en el hecho de que los isótopos estables presentan una serie de ventajas sobre los isótopos radioactivos, entre las que se destacan las siguientes:

Poseen una mayor seguridad en la determinación que la medida de radioactividad.

No existe el inconveniente de que puedan contaminar a los reactivos.

Se pueden analizar en cualquier momento.

Tienen una capacidad de almacenamiento ilimitada.

El nitrógeno tiene una serie de isótopos radioactivos que no poseen ninguna utilidad debido a que su vida es tan corta que no se pueden utilizar. Este hecho se pone de manifiesto en la siguiente tabla.

TABLA I.- Isótopos del nitrógeno.

<u>Isótopos radiactivos</u>		
N-12	Vida media	0,0125 seg.
N-13	"	10,08 min.
N-16	"	7,35 seg.
N-17	"	4,15 seg.
<u>Isótopos estables</u>		
N-14	Abundancia natural relativa	99,635 %
N-15	"	0,365 %

De todos estos isótopos, sólo el N-15 se puede utilizar para formar moléculas marcadas.

Como todos los isótopos estables, el nitrógeno-15 se puede emplear en moléculas marcadas para diversos estudios entre los que cabe señalar la investigación sobre el efecto isotópico, mecanismos de reacción, procesos de transferencia de masa, determinación de estructuras moleculares, estudios de sistemas dinámicos, análisis de mezclas complejas por el método de dilución isotópica, etc.

El nitrógeno-15 se puede considerar como una de las modernas fuentes de investigación que se han utilizado en muchos campos de la ciencia y de la industria. Existen numerosos ejemplos que demuestran sus aplicaciones como son los siguientes:

Nitrógeno-15 en Bioquímica

- Estudios sobre la síntesis de alcaloides.
- Estudios sobre transaminación.
- Estudios sobre la desaminación de lisina.
- Estudios sobre la reactividad de aminas y proteínas.
- Estudios sobre el mecanismo de reducción de nitratos.

Nitrógeno-15 en Biología

- Estudios sobre la velocidad de reproducción de clorofila en plantas acuáticas (algas).
- Estudios sobre la cinética de adsorción del nitrógeno molecular por *Azobacter vinelandii*.
- Estudios sobre la reacción de dimetil-2-cloroaminas con proteínas.
- Estudios sobre la velocidad de transformación de los compuestos nitrogenados.
- Estudios sobre la biosíntesis de efedrina.
- Estudios sobre el metabolismo de urobolína.

Nitrógeno-15 en Química

Química estructural

- Investigación sobre las estructuras de los grupos azo alifáticos.
- Estudios sobre la descomposición reversible de los anillos heterocíclicos nitrogenados.

Estudios sobre mecanismos de reacción

Estudios sobre la síntesis de Traube del ácido úrico.

Investigación sobre reacciones simultáneas en las que intervienen dos grupos amino.

Estudios sobre el mecanismo de formación de aminas secundarias y terciarias.

Estudios sobre la oxidación de hidracina en solución acuosa.

Estudios sobre reacciones de intercambio isotópico del nitrógeno para conocer estabilidades de enlaces.

Investigación sobre la formación de complejos y de sus reacciones.

Estudios sobre los procesos de reacción en la descomposición de nitrato de amonio, grupos azo, fenilhidracina, sales de diazonio, etc.

Investigación de la estructura y descomposición del nitrosodroxilaminosulfonato de potasio.

Investigación sobre la descomposición del ácido úrico.

Intercambio intermolecular e intramolecular

Estudios sobre interacción de iones con moléculas orgánicas con la ayuda de la resonancia del ^{15}N .

Determinación del equilibrio ceto-enólico.

Nitrógeno-15 en Geología

Determinación de las edades de los minerales por medio de la proporción entre ^{15}N y Ar.

Nitrógeno-15 en Agricultura

Estudios sobre suelos

Distribución, cambios y utilización de fertilizantes.

Problemas sobre fertilización del suelo.

Comparación entre la actividad del nitrógeno de diferentes bacterias.

Migración del nitrógeno hacia las capas superiores durante los meses de verano.

Investigación sobre plantas

Estudios sobre el metabolismo que tienen los reguladores del crecimiento y los herbicidas.

Estudios sobre el metabolismo de aminoácidos, proteínas y ácidos nucleicos.

Investigación sobre la transposición de compuestos nitrogenados en plantas.

Estudios sobre la fertilización de las hojas (absorción del nitrógeno y su transposición) en el crecimiento de plantas y de frutos.

Estudios sobre la fertilización de las plantas de algodón.

Utilización de fertilizantes minerales y orgánicos.

Nitrógeno-15 en Medicina

Investigación con glicocola-¹⁵N durante la distrofia progresiva de los músculos.

Determinación de anemias con glicina- ^{15}N .

Estudios del metabolismo de las proteínas en estados post-operatorios.

Estudios sobre el metabolismo de las proteínas durante estados de fatiga.

Aplicaciones del ^{15}N en medicina deportiva.

Nitrógeno-15 en Farmacia

Estudios sobre el metabolismo del barbital en perros.

Nitrógeno-15 en Física

Investigación en espectroscopía molecular, incluyendo microondas y resonancia magnética nuclear, para determinar estructuras y parámetros moleculares.

Determinación de datos geométricos y constantes energéticas de las moléculas.

Análisis de espectros moleculares y de masas.

Aplicaciones en física de sólidos.

Aplicaciones en biofísica.

Determinación de las constantes de acoplamiento espín-espín entre el nitrógeno y los protones de una molécula.

Nitrógeno en Química-Física

Estudios sobre los procesos de absorción, con hierro como catalizador, de la interacción de compuestos aromáticos con amoníaco.

Determinación de nitrógeno en titanio.

Medidas de termodifusión en amoníaco.

Cinética del efecto isotópico durante la formación del ácido ftálico.

Nitrógeno-15 en Tecnología e Ingeniería Química

Investigación sobre cinética, mecanismos de flujo y termodinámica en microprocesos físicos.

Estudios sobre los procesos de transporte, tales como convección y difusión.

Estudios de la dinámica de reacción en reactores químicos de marcha continua.

Investigación sobre los procesos en las técnicas de síntesis con amoníaco.

Estudios sobre la síntesis de óxidos del nitrógeno por descarga de alta frecuencia.

3. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL

3. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL

3.1 Técnicas instrumentales de análisis

3.1.1 Cromatografía de gases. Análisis de aminas.

3.1.1.1 Introducción. Revisión bibliográfica. Uno de los problemas fundamentales de este trabajo ha sido poner a punto un método adecuado que permita analizar cualitativa y cuantitativamente mezclas de aminas. En la elución con hidróxido sódico la banda de desplazamiento está constituida por mezclas binarias de bases nitrogenadas débiles y el procedimiento que se describe para la separación de los isótopos del nitrógeno se emplea una banda formada por dos aminas (dimetilamina y sec-butilamina). Para poder realizar el análisis de las muestras colectadas ha sido necesario verificar un estudio exhaustivo de los diversos métodos que existen para separar aminas, realizando muchas experiencias para comprobar si es adecuada la información bibliográfica.

De las diferentes técnicas cromatográficas que se han utilizado para la separación de aminas, la cromatografía sólido-líquido (70, 71), sobre papel (72) o en capa fina (73) tienen el inconveniente de que los resultados obtenidos por estos métodos son difícilmente reproducibles o que poseen una sensibilidad pequeña. En cambio, el método de la cromatografía gas-líquido presenta la ventaja de que se pueden separar componentes de parecidas propiedades físicas y químicas, efectuándose perfectamente el análisis cualitativo y cuantitativo de la mezcla y siendo los métodos de una gran sensibilidad.

El análisis de aminas por cromatografía de gases ha sido objeto de gran número de publicaciones que se remontan a los orígenes de este método que lo aplicó a esta separación James y Martin (74, 75) en 1952. El análisis de mezclas de aminas presenta una serie de dificultades que son difíciles de superar y los métodos de análisis de tales muestras no son tan buenos como los que se disponen para otras clases de compuestos. Estas dificultades provienen de las colas causadas por la adsorción sobre el soporte que presentan los picos de este tipo de compuestos eluidos de las columnas que se hacen a partir de soportes clásicos (Chromosorb, celitas, etc.).

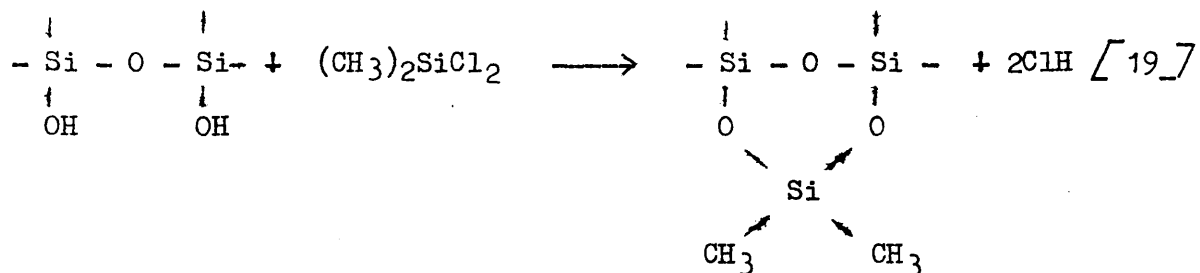
La fuerte adsorción de las aminas se debe a la gran polaridad que poseen estos compuestos y al carácter básico del nitrógeno que puede conducir con facilidad a la formación de enlaces por puente de hidrógeno muy fuertes. Es por esto, que en ciertos casos, se puede observar incluso la desaparición total de un pico cuando la cantidad de producto que se inyecta se reduce por debajo de un cierto valor.

Bladenet y Rosin (76) han hecho un estudio físico-químico comparativo en soportes silíceos comerciales. Las propiedades que han estudiado son: composición química y cristalográfica, acidez, superficie específica, porosidad y propiedades cromatográficas, sobre todo respecto a sustancias polares.

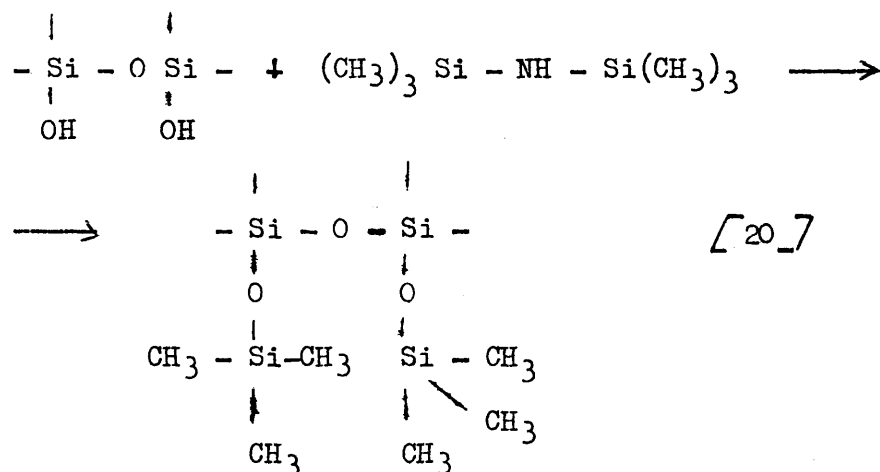
Ottenstein (77) afirma que en las columnas en que se usa como soporte sólido tierra de infusorios (diatomeas), por estar éstos formados por materiales silíceos, presentan puntos activos, debido a la acción de los grupos Si-OH. Estos pueden formar con facilidad puentes de hidrógeno con las aminas.

Para desactivar estos grupos silíceos se puede recurrir a un tratamiento con dimetildiclorosilano o hexametildisilano, como explican Porret y Purnell (81).

La acción de estos modificadores puede tener lugar como sigue:



Si se utiliza hexametildisilazano, la reacción que ocurre es:



Uno de los métodos propuestos en la bibliografía (79, 80, 81, 82) para la eliminación de las colas es por alcalinización del soporte. Se ha encontrado que el tratamiento del soporte con álcali es el primer requisito para la separación cromatográfica de aminas alifáticas, consiguiéndose que los picos sean más simétricos, reduciéndose las colas. La cantidad de álcali con la que se lava el soporte no es aparentemente crítica, pero debe ser mayor que la cantidad estequiométrica para neutralizar los lugares ácidos. El papel que juega el álcali en la par-

tición cromatográfica no se conoce, el soporte debe interactuar con el álcali de una manera compleja para producir una partición mayor. En ocasiones, cuando se emplea agua, la cola no se elimina. En este caso, la cola puede ser debida al calor que se desprende cuando el agua actúa en contacto con el hidróxido potásico.

La eliminación de la cola de los picos se puede conseguir por adición de ciertos compuestos polares que pueden ser similares a los componentes de la muestra con el fin de recubrir los mismos lugares ácidos. Tenney (83) demuestra que se consigue una marcada reducción de la cola por adición de una cantidad constante de agua al gas portador. Este método lleva consigo algún problema, el más importante es el efecto de la estabilización de la línea base.

Van der Meer y Werhaar (84) para eliminar la cola agregan a la fase estacionaria trietanolamina y un producto denominado Armoen SD que es una mezcla de aminas alifáticas primarias (no volátiles). Con ello consiguen picos simétricos. Las aminas no volátiles que se emplean en el empaquetamiento de la columna producen varios efectos en la eliminación de colas: la neutralización de los lugares activos del soporte por la amina no volátil, la polaridad de la fase estacionaria y una película muy fina en la fase líquida.

Hantzsch (85) propone inyectar grandes cantidades de ester isoamilacético para obtener resultados reproducibles. MacDonald y Brennet (86) usan glicerol en pequeñas cantidades como desactivador del soporte.

Knight (87) encuentra que un camino efectivo para eliminar las colas es evitar la región de las concentraciones donde la isoterma de

adsorción es fuertemente curva. Se mejora manteniendo una concentración baja en los componentes de la muestra.

Si la cola de los picos se produce por adsorción sobre el soporte, podría ser posible controlarla cambiando la cantidad o la naturaleza de la superficie. La superficie se podría reducir al mínimo con el empleo de bolas de vidrio, pero en algunos casos no es posible el uso de este soporte debido a que no siempre adsorbe la fase estacionaria. Para el análisis de aminas alifáticas se ha empleado como soporte polvo de teflón (88, 89, 90) que permite la identificación rápida de un gran número de compuestos. Con estas columnas los índices de retención de derivados homólogos presentan una serie de regularidades que permiten estrapolar, en cierta medida, los valores obtenidos y servir como guía en la interpretación de los cromatogramas.

Decora y Dinneen (91) han preparado un soporte sólido mejor que el Chromosorb o la Celita, de un detergente (Tide) calentándolo y extrayéndolo con éter de petróleo. El residuo poroso se emplea como soporte, obteniéndose picos simétricos.

En la cromatografía gas-líquido la fase estacionaria juega un importante papel ya que de sus propiedades depende la resolución de los componentes de una mezcla. Los polímeros o mezclas de polímeros se han empleado mucho como fase estacionaria debido a la limitación de temperatura del monómero.

Se han estudiado las propiedades de los poliglicoles para la separación de aminas (92, 93, 94). Esta separación es debida, principalmente a varias fuerzas de atracción, como fuerzas de enlace

de puente de hidrógeno. Se han comparado los tiempos de retención de las aminas empleando poliglicoles y Apiezon L. Para la separación de aminas con puntos de ebullición parecidos deben emplearse fases estacionarias tan polares como sea posible.

Se han conseguido resultados satisfactorios en la separación de compuestos nitrogenados empleando fases estacionarias de distinta polaridad tales como tetrahidroxietilendiamina (THEED) y tetraetilenpentamina (TEP) (95), Amina 220 (96) Carbowax 20 M (97), Dowfax 9N9 (98), Ucon Lubricat 2B-550 (99), Elastomer E 301 sobre celita (100), combinaciones de columnas de éter dimetilico de hexaetilenglicol sobre detergente Tide y grasa de silicona sobre Embasel (101), Grasa de Silicona E 301 sobre bolas de vidrio (102).

En la separación de las tres metilaminas y de amoniaco se han empleado columnas de Trietanolamina sobre un soporte que se prepara con tierra de diatomeas lavado con agua destilada y secado a 100-110 °C; se calcina a 350-400 °C y después de enfriar se trata con álcali (103). También se han empleado fases estacionarias como o-Toluidina y 1-Hexadecanol (104) y una mezcla de 72 % de Trietanolamina, 18 % de alcohol Láurico y 10 % de ioduro potásico (105).

Otro método de separar aminas es transformarlas en algunos de sus derivados que sean más fáciles de analizar. Por ejemplo, la transformación a p-bencenosulfonamidas y análisis de estos compuestos en una columna de Grasa de Silicona sobre "Aerograph" (106) o bien la transformación de aminas terciarias a olefinas por metilación por el método de Hoffman (107).

3.1.1.2 Magnitudes y símbolos.

t_r = tiempo de retención

$$R = \text{resolución entre picos} = \frac{2 \Delta y}{W_a + W_b}$$

donde Δy es la diferencia entre los tiempos de retención de los dos picos y $W_a + W_b$ la suma de las anchuras.

$$As = \text{asimetría de pico} = \frac{b + f}{b + f - \Delta W}$$

donde f es la distancia media sobre la línea de la base, desde la tangente a la vertiente frontal del pico hasta la intersección de la perpendicular trazada desde la cima del pico a la línea base; b la distancia equivalente para vertiente posterior del pico; $\Delta W = (b - f)$, tomada en valor absoluto.

$$Ef = \text{eficiencia de la columna} = 5,54 \left(\frac{t_r}{W_h} \right)^2$$

donde W_h es la anchura de pico a la semialtura. La eficiencia está expresada en número de platos teóricos.

3.1.1.3 Parte experimental.

Aparatos y material

Cromatógrafo. Cromatógrafo de gases FM, Mod. 1906 con detector de ionización de llama. El horno de la columna lleva adaptado un regu-

lador proporcional de temperatura Mod. 9076 bis 9115 de Perkin-Elmer. La regulación de las temperaturas de la cámara de inyección, detector y columna son independientes. Las temperaturas de la columna se midieron con un termómetro de mercurio con un límite de error de 0,5 °C. El cromatógrafo está provisto de caudalímetro de bola para hidrógeno, aire y gas portador. A la entrada de la columna hay un medidor de presión de membrana para la medida del gas portador.

Registrador Honeywell de 0-1 mV. Velocidad de pluma 1 seg. y de carta 10, 20, 30 y 40 pulgadas/hora.

Regulador de temperatura Sensilab, Mod. Ba, sf, de Brion Leroux.

Integrador. Infotronics Mod. CRS-10E. Adaptable a cualquier tipo de registro con salida de 1, 5, 10 ó 50 mV. Se puede utilizar también sin registro. Velocidad de recuento 60.000 cuentas/minuto para el extremo de cualquiera de las escalas.

Respuesta lineal hasta 150.000 cuentas por minuto

Precisión mayor de 0,1 %

Circuitos incorporados:

S-10 Automatic slope type peak detector

L-10 Addel level control logic

M-10 Buffer memory, 5 digits

R-10 Input range selector 1, 5, 10, 50 mV

Adaptado para la selección automática de picos o zonas de integración mediante un sistema lógico que consta de los siguientes controles:

Slope sensivity (SS).- Control que fija la pendiente límite que es reconocida como señal significativa y a su vez la pendiente que

es rechazada en el circuito lógico por ser considerada como **deriva de la** línea de referencia del cromatograma.

Filter frequency (FF).- Controla el tiempo que una señal ha de persistir antes de que sea reconocida como pico.

Trip level (TL).- Control de ganancia en el circuito sensor de los picos que controla la variación absoluta de señal que debe ocurrir antes de que el pico sea reconocido como tal.

Threshold level (THL).- Para comenzar o finalizar la integración de puntos de mayor o menor inflexión situados en la parte anterior o posterior de los picos.

La integración se ha realizado por el procedimiento manual. Con el mando de cero del integrador se ha corregido el cero durante la emergencia de la línea de referencia manteniendo la velocidad de recuento en el indicador visual a una cuenta por minuto. Se ha iniciado la integración cuando se ha observado un aumento de la velocidad de recuento en el indicador visual y se ha terminado cuando la velocidad de recuento ha vuelto al valor de 0. Las condiciones de trabajo del integrador han sido las siguientes:

Threshold level	:	off
Range mV	:	1
Filter frequency	:	3
Slope sensitivity	:	2
Trip level	:	6

Materiales. Fases estacionarias y soportes. Reactivos.

Jeringas Hamilton de 50 a 1 μ l.

Jeringas Ico-clara de 10 ml

Aire a presión S.E.O.

Hidrógeno a presión S.E.O.

Argon a presión S.E.O.

Quadrol: A.S.L.

Theed: A.S.L.

Carbowax 20 M: A.S.L.

Dowfax 9N9: A.S.L.

Poletilonimina: Supelco

Trietanolamina: Schuchardt

Amina 220: A.S.L.

Carbowax 400: A.S.L.

$\beta\beta'$ Oxidipropionitrilo: Perkin-Elmer

Glicerina: Merck

Polioxietilendiamina: A.S.L.

Porapak Q: Waters Assoc.

Chromosorb 103: J. Manville

Chromosorb G: J. Manville

Chromosorb P: J. Manville

Chromosorb W: J. Manville

Todos los reactivos usados como disolventes de fases estacionarias o como modificadores de soportes son de calidad p.a.

Las aminas empleadas son todas de grado analítico.

Preparación de columnas

Todas las columnas que se emplearon se han preparado en el Laboratorio de Gases de la J.E.N. Se empleó tubo de cobre o de acero.

Para depositar la fase líquida sobre el soporte sólido (previamente modificado en algunos casos) se disuelve en un exceso de disolvente adecuado y, después de agregar el soporte, se agita con el fin de que el depósito sea homogéneo y no se rompan granos mientras se evapora lentamente el disolvente por calefacción. Posteriormente se eliminan los restos de disolvente y humedad manteniendo el soporte el tiempo necesario a temperatura ligeramente superior a 100 °C. Se tamiza el relleno para eliminar los granos rotos durante el proceso.

La impregnación del soporte sólido con los modificantes se ha realizado con sumo cuidado, sobre todo en las columnas de Chromosorb W conteniendo 5 % de hidróxido potásico. Para reducir al mínimo la rotura de los granos durante la impregnación se ha procedido del modo siguiente: A una disolución del modificador del soporte contenido en un quitasato, se añade el soporte sólido: Después de hacer el vacío hasta que cesó por completo el desprendimiento de burbujas, la suspensión se filtró rápidamente por placa, hasta el momento que cesó de fluir el exceso de líquido. El soporte así impregnado se secó en una estufa a 110 °C para eliminar los restos de disolvente y humedad.

Relación de columnas preparadas

- a) Columnas para la separación de la serie normal de aminas.

1.- Columna 5 % Quadrol sobre Chromosorb G.

Columna **espiral** de cobre de 1 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 5 % de Quadrol sobre Chromosorb G, tratado con dimetildisilazano (80-100 mallas).

2.- Columna 5 % Theed sobre Chromosorb G.

Columna **espiral** de cobre de 1 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 5 % de Theed sobre Chromosorb G, tratado con dimetildisilazano (80-100 mallas).

3.- Columna Carbowax 20 M sobre Chromosorb G.

Columna **espiral** de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, Carbowax 20 M absorbido sobre Chromosorb G, tratado con dimetildisilazano (80-100 mallas). El soporte ha sido modificado con Theed al 5 %.

4.- Columna Porapak Q.

Columna **espiral** de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, Porapak Q como fase estacionaria.

5.- Columna 5 % Theed sobre Chromosorb G.

Columna **espiral** de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 5 % de Theed disuelto en acetona, absorbido sobre Chromosorb G, tratado con **dimetildisilazano** (80-100 mallas). Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 0,5 %.

6.- Columna 5 % Theed sobre Chromosorb G.

Columna **espiral** de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, Theed al 5 % disuelto en acetona, absorbido sobre Chromosorb G HP (80-100 mallas).

7.- Columna 5 % de Theed sobre Chromosorb G.

Columna espiral de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 5 % de Theed, disuelto en metanol, absorbido sobre Chromosorb G HP (80-100 mallas).

8.- Columna 20 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb W.

Columna espiral de cobre de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Carbowax 20 M absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas). Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 5 %.

b) Columnas para la separación de metilaminas.

9.- Columna 20 % Dowfax 9N9 sobre Chromosorb P.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Dowfax 9N9 absorbido sobre Chromosorb P (80-100 mallas). El soporte se ha modificado con hidróxido potásico al 5 %.

10.- Columna 30 % Dowfax 9N9 sobre Chromosorb P.

Columna espiral de acero de 4 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 30 % de Dowfax absorbido sobre Chromosorb P (80-100 mallas). El soporte se ha modificado con hidróxido potásico al 10 %.

11.- Columna 7 % Polietilenimina sobre Porapak Q.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 7 % de Polietilenimina absorbida sobre Porapak Q (100-120 mallas).

12.- Columna 7 % Polietilenimina sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 7 % de Polietilenimina absorbida sobre Chromosorb W (80-100 mallas). Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 5 %.

- 13.- Columna 40 % de la mezcla: 72 % Trietanolamina, 18 % alcohol laúrico y 10 % ioduro potásico sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, con fase estacionaria la mezcla de 72 % de Trietanolamina, 18 % de alcohol laúrico y 10 % de ioduro potásico absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas).

- 14.- Columna 40 % Trietanolamina sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 40 % de Trietanolamina, absorbida sobre Chromosorb W (80-100 mallas). Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 5 %.

- 15.- Columna 20 % Trietanolamina sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Trietanolamina absorbida sobre Chromosorb W (80-100 mallas), lavado con ácido. Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 5 %.

- 16.- Columna 20 % Quadrol sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Quadrol absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas), lavado con ácido. Se ha modificado el soporte con hidróxido potásico al 5 %.

- 17.- Columna 5 % Polietilenimina sobre Porapak Q.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 5 % de Polietilenimina sobre Porapak Q (50-80 mallas).

- 18.- Columna Chromosorb 103.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, Chromosorb 103 como fase estacionaria.

19.- Columna 20 % Amina 220 sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Amina 220 absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas). El soporte ha sido modificado con hidróxido potásico al 5 %.

20.- Columna 20 % Carbowax 400 sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Carbowax 400 absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas), no lavado con ácido. Se ha modificado el soporte con Polietilenimina al 5 %.

21.- Columna 20 % $\beta\beta'$ Oxidipropionitrilo sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de $\beta\beta'$ Oxidipropionitrilo absorbido sobre Chromosorb W (80-100 mallas), no lavado con ácido. Se ha modificado el soporte con Polietilenimina al 5 %.

22.- Columna 20 % Glicerina sobre Chromosorb W.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 4,8 mm de diámetro interno, 20 % de Glicerina sobre Chromosorb W (80-100 mallas), no lavado con ácido. Se ha modificado el soporte con Polietilenimina al 5 %.

En el cromatógrafo Mod. Perkin-Elmer F 11, se han probado las siguientes columnas.

23.- Columna 5 % Polietilenimina sobre Porapak Q.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 2,4 mm de diámetro interno, 5 % de Polietilenimina absorbida sobre Porapak Q.

24.- Columna 5 % Amina 220 sobre Porapak Q.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 2,4 mm de diámetro interno, 5 % de Amina 220 absorbida en Porapak Q.

25.- Columna 5 % Polioxietilendiamina sobre Porapak Q.

Columna espiral de acero de 2 m de longitud y 2,4 mm de diámetro interno, 5 % de Polioxietilendiamina sobre Porapak Q.

Muestreo del vapor en equilibrio

En un frasco de penicilina se introducen 2 ml de muestra, se satura con sulfato sódico y se añade exceso. Se mantiene durante una hora en un baño de agua termostataado a 30 °C. Con jeringa de 10 ml se recogen de 2 a 5 ml del vapor en equilibrio ("head space gas") dando cinco emboladas para evitar la adhesión de la muestra a las paredes de la jeringa y se inyecta.

Detector

Se ha elegido el detector de ionización de llama por su gran sensibilidad y porque no responde al agua ni a los gases permanentes. Consiste en una cámara de ionización en la que se queman los componentes que se separan en la columna, arrastrados por el gas portador que se mezcla con hidrógeno que sale por una tobera, en presencia de una corriente de aire. En la parte superior de la tobera lleva un electrodo mantenido a una diferencia de potencial de -100 V. A la temperatura que se encuentra la llama, hay moléculas que pierden electrones, se ionizan y son atraídas por los electrodos, produciendo una corriente eléctrica. Cada uno de los componentes efluyentes de la columna producen una variación en dicha corriente eléctrica.

Normalización de áreas

Si la respuesta del detector fuese constante para todos los componentes de una mezcla, se podría calcular el tanto por ciento en que se encuentran cada una de las sustancias de la mezcla por la relación del área de su pico respecto a la suma del área de todos los picos del cromatograma, multiplicando por cien. Es decir:

$$P_i = (A_i / \sum A_i) \cdot 100 \quad [21]$$

Sin embargo, esta fórmula no se puede aplicar de esta manera puesto que la respuesta de los distintos componentes de una mezcla en un detector de ionización de llama es muy diferente de unos a otros, por lo que es necesario aplicar factores empíricos de corrección que tengan en cuenta las diferentes respuestas para conseguir una buena exactitud de un análisis cuantitativo de varios componentes. En la Tabla II se dan los valores de respuesta hallados experimentalmente para diversas parejas de aminas.

3.1.1.4 Resultados y discusión. Para obtener una separación satisfactoria de mezclas de aminas, es necesario hacer una selección cuidadosa de la columna que se ha de utilizar, por ser la parte fundamental en el cromatógrafo. Hay que seleccionar la fase líquida así como el soporte sólido. En el caso de la separación de compuestos de la misma familia (en este caso, aminas), interesa una fase estacionaria fuertemente polar con el fin de que retenga unos compuestos más que otros, y así lograr un alejamiento suficiente en los picos de un cromatograma de manera que sea posible su medida.

TABLA II.- Factores de corrección para sistemas binarios de aminas en detector de ionización de llama

Puesto %	Hallado sin corregir	Factor	Puesto %	Hallado sin corregir	Factor
<u>Metilamina</u>					
9,5	4,5	2,63	90,5	95,5	0,95
29,5	17	1,66	70,9	83	0,85
36,8	47,5	1,33	63,2	52,5	0,71
<u>Dimetilamina</u>					
6,05	2,71	2,1	94	97,2	0,96
38,1	30,1	1,27	61,9	69,9	0,89
46,4	38	1,22	53,6	62	0,86
<u>Dimetilamina</u>					
25,8	19,4	1,32	74,2	80,6	0,91
43	36,2	1,2	57	63,8	0,89
75	72,1	1,04	25	27,9	0,89
<u>Metilamina</u>					
6,33	2,23	2,83	93,7	97,8	0,96
12,62	5,68	2,23	84,4	94,5	0,93
40,9	23,4	1,75	59,1	76,6	0,77
72,2	53,8	1,35	27,8	46,2	0,63
86,1	79,5	1,08	13,9	20,5	0,68

Continúa

TABLA II.- Continuación

Puesto %	Hallado sin corregir	Factor	Puesto %	Hallado sin corregir	Factor
<u>Etilamina</u>					
45,2	41	1,1	54,8	59	0,93
71	69	1,02	29	31	0,94
<u>Etilamina</u>					
30,9	19,4	1,51	69,1	80,6	0,86
52,6	38,8	1,32	47,4	61,2	0,77
<u>Metilamina</u>					
24,5	8,7	2,7	75,5	91,3	0,82
43,3	21,7	2	56,7	78,3	0,78
<u>Dimetilamina</u>					
42,1	39,2	1,07	57,9	60,8	0,9
64,8	61	1,06	35,2	39	0,91
<u>Dimetilamina</u>					
38,9	36	0,08	62,1	64	0,97

En general, se han seleccionado las fases estacionarias más polares, como poliaminas, poliglicoles, polialcoholes, etc., especialmente en el caso de las tres metilaminas que por tener sus propiedades físicas y químicas tan semejantes, presentan una mayor dificultad para su separación y, en consecuencia, en la elección de la fase estacionaria adecuada que presente una interacción distinta con los tres componentes. Como soporte sólido se ha usado tierra de infusorios (diatomeas) que se fabrican comercialmente con el nombre de Chromosorb. El soporte presenta puntos activos que es necesario eliminar y para ello se recubre de alguna sustancia activa que lo modifique, neutralizando dichos puntos.

Se ha utilizado la columna 1 en un intervalo de temperaturas de 60 a 110 °C, con distintos flujos de gas portador inyectando diferentes muestras de aminas a concentraciones comprendidas entre 0,18 y 3 N. Se observa que hay una mayor resolución de la mezcla en disoluciones concentradas de aminas, aunque en todos los casos los picos presentan grandes colas que aumentan a medida que la concentración disminuye, lo que hace desaconsejable el uso de la columna puesto que la medida de las áreas de los picos en el cromatograma no es exacto, no pudiéndose realizar un análisis cuantitativo de los componentes. Los mejores resultados se obtienen operando a la temperatura más baja.

Esta columna si se tiene algún tiempo sin usar, no reproduce los resultados, variando los tiempos de retención de los compuesto y la resolución entre picos empeora.

Algo semejante ocurre con la columna 2 que se ha probado en el mismo intervalo de temperaturas y a las mismas concentraciones de aminas.

A ~~con~~centraciones bajas, la cola que dejan los picos dificulta la medida del área.

Se ha tratado de mejorar la resolución entre picos de la columna aumentando su longitud y de suprimir las colas empleando distinto soporte (Chromosorb G HP) con el que se prepararon las columnas 6 y 7. Sin embargo, la separación que se obtiene con estas columnas resulta **menor** que la lograda con la columna 2, operando en las mismas condiciones experimentales, lo que resulta anómalo.

Se procedió al tratamiento de la columna 6 inyectando diez veces consecutivas fracciones de 10 μ l de hexametildisilazano y fracciones de 10 μ l de metanol a 200 °C. Al final del tratamiento se observa que las colas y la separación de las aminas no han mejorado.

Con las columnas 3 y 5 operando a diversas condiciones experimentales no se logra la separación de las aminas. Con la columna 4 no se ha obtenido ningún resultado.

La columna 8 da una buena resolución en mezclas de aminas, no apreciándose apenas colas, lo que permite integrar los picos del cromatograma con buenos resultados. Se ha ensayado esta columna en un intervalo de temperaturas de 50 a 120 °C, obteniéndose los mejores resultados a temperaturas de 60 a 75 °C. Se han inyectado mezclas de aminas en concentraciones de 5 a 0,01 N y no se observa que la resolución entre picos varíe al disminuir la concentración. La temperatura máxima de utilización es 225 °C y por encima de esta temperatura comienza un sangrado de la columna que impide que se consiga una buena línea base. Sin embargo, esta columna no es estable, incluso si se mantiene cerra-

da, llena de argon en un desecador de vacío, el tiempo que se tiene sin usar. Al empezar a emplearla de nuevo no se consigue línea base ni reproduce los resultados, variando los tiempos de retención de los compuestos que se habían probado con anterioridad.

Se hace otra columna exactamente igual a la anterior y se opera con ella, durante quince días, sin cesar en ningún momento el flujo del gas portador. Durante este intervalo de tiempo se midieron los tiempos de retención relativos corregidos con relación al tiempo de retención del metano y se observa que se mantienen constantes durante este tiempo. Se deduce que la columna se deteriora porque se desestabiliza con la humedad de la atmósfera y no porque se inyecten aminas en disolución acuosa diluída. Estas columnas se pueden regenerar manteniéndolas durante unas 24 horas a temperatura próxima a la temperatura máxima de utilización con flujo constante de gas portador, A medida que la columna se va utilizando, alcanza una estabilidad casi completa. Es conveniente guardarla cerrada y llena de argon.

Se han calculado diversas magnitudes de las columnas que se han empleado y en las que se logra alguna separación de aminas, tales como asimetría, resolución entre picos próximos en un cromatograma y eficiencia, expresada en número de platos teóricos. En la Tabla III se muestran los resultados obtenidos y se observa una gran diferencia entre la última columna y todas las demás que se prepararon.

Esta columna no separa metilamina y dimetilamina, los tiempos de retención de estas dos aminas son prácticamente iguales.

TABLA III.- Magnitudes de diversas columnas cromatográficas empleadas en la separación de aminas.

Columna	Tiempo de retención			Resolución			Asimetría			Eficiencia
	DMA	PA	BA	R ₁₂	R ₂₃	As ₁	As ₂	As ₃	Ef ₁	
1	1,55	3,48	7,0	1,19	1,08	3,41	1,33	2,45	97,26	
2	2,03	4,25	7,3	1,29	1,05	1,74	1,31	1,27	77,49	
3	1,77	2,85	4,9	0,596	0,648	5,5	5	3,25	48,21	
5	1,55	4,05	7,15	0,939	0,75	3,29	1,64	1,26	32,98	
6	2,1	4,93	8,7	1,3	0,935	1,51	1,29	1,31	55,67	
7	2,25	5,57	9,71	1,56	0,80	1,76	1,42	1,21	74,21	
8	2,2	4,4	7,95	4,68	4,77	1,46	1,63	1,67	2187,2	

Para la separación de mezclas de metilaminas ha sido necesario probar otras fases estacionarias de mayor polaridad.

La columna 9 se ha ensayado a diferentes temperaturas y caudales de gas portador. A temperatura de 40 °C y con flujo de argon muy bajo se consigue la separación de la trimetilamina de las otras dos aminas que tienen casi iguales el tiempo de retención (3,15 y 3,35 para metil y dimetilamina, respectivamente) y que coinciden en un cromatograma.

Con el fin de mejorar la separación de estas dos aminas, se preparó la columna 10 con la misma fase estacionaria y el mismo soporte sólido que la anterior, pero de mayor longitud y una mayor relación de fase estacionaria a soporte. En este caso se logra una separación de metilamina y dimetilamina, pero la resolución entre los picos de estas aminas no es suficiente para que se puedan integrar y para que la columna pueda ser utilizada. Los tiempos de retención de metil y dimetilamina son 13,2 y 12,25, respectivamente. Cabe señalar que la secuencia de los tiempos de retención para las tres metilaminas en las columnas 9 y 10 se invierten. El orden en que aparecen los compuestos en el efluente para la columna 9 es metilamina, dimetilamina y trimetilamina, mientras que para la 10 es trimetilamina, dimetilamina y metilamina. Para acondicionar esta columna se tuvo durante unas 96 horas a temperatura próxima a la temperatura máxima de utilización con flujo constante de gas portador. Se observa un arrastre muy acusado de la fase líquida de la columna, debido a que la relación de fase estacionaria a soporte sólido es mayor que la que éste admite, por lo que es difícil obtener una buena línea base.

Con la ~~columna~~ **columna 11 de Polietilenimina** sobre Porapak Q se consigue la separación de la mezcla de las tres metilaminas. Se han calculado algunos parámetros de esta columna, tales como eficiencia en número de platos teóricos (Ef), resolución (R) y asimetría de picos (As).

TABLA IV.-

	Metilamina	Dimetilamina	Trimetilamina
t_r	4,35	8,35	11,89
As	1,07	1,3	1
	$R_{M-D} = 4,68$		$R_{D-T} = 2,75$
	Ef = 1436		

Para disoluciones concentradas de mezclas de aminas, esta columna se puede usar perfectamente, pero se observa que al inyectar agua destilada, aparece un pico en el cromatograma que deja much cola y cuyo tiempo de retención está comprendido entre el de metilamina y el de dimetilamina. Se cree que es debido a alguna impureza que arrastra el agua procedente de la fase estacionaria o bien debido a alguna interacción sólido-gas o sólido-líquido, puesto que el soporte que se emplea (Porapak Q) es activo. Como en el trabajo que se ha realizado interesa analizar disoluciones acuosas de aminas, del orden de 0,1 N, a causa del pico que sale no se pueden hacer análisis en esas condiciones. Cabría la posibilidad de emplear una precolumna rellena de hidróxido potásico, ascarita, etc., para la eliminación del agua, pero tiene el inconveniente de que hay que cambiarla con frecuencia porque se estropea. Se de-

cedió emplear el método del muestreo del vapor el equilibrio. Se preparan las muestras como se describe en 3.1.1.3 y se emplea esta columna durante algún tiempo con resultados satisfactorios. Sin embargo, cuando se mantiene algunos días sin usar, la columna no es estable, varían los tiempos de retención y las respuestas de las aminas, no se reproducen los resultados ni se consigue línea base, por lo que no es aconsejable su utilización para realizar análisis cuantitativos.

La columna 12 con la misma fase estacionaria que la anterior pero con distinto soporte, no separa la mezcla de metilaminas. En este caso, la trimetilamina es la que aparece primero en el efluente, al contrario que si se utiliza la columna anterior. Los tiempos de retención para trimetilamina, dimetilamina y metilamina son: 1,25; 1,36 y 1,36, respectivamente. Los picos de las aminas no dejan apenas colas y la eficiencia es buena (1.024 platos teóricos). Esta columna podía utilizarse para separar la serie normal de aminas.

Se opera con la columna 13 a diversas temperaturas y caudales de gas portador y se consigue separar las tres metilaminas. En este caso, los picos de las aminas dejan mucha cola, los tiempos de retención son muy grandes y la eficiencia de la columna muy pequeña, por lo que no se pueden integrar los picos y la columna no puede utilizarse.

Algo semejante ocurre si se emplea la columna 14. Utilizando esta fase estacionaria no se logran eliminar las colas de los picos de las aminas y no se aprecia mejoría en la eficiencia. El número máximo de platos teóricos es 162 en las condiciones óptimas de caudal de gas portador y de temperatura.

Operando con la columna 15 se consigue una separación de metilamina y dimetilamina con picos que no tienen mucha cola y que se pueden integrar. La resolución entre los picos de metil y dimetilamina es 2,04 y la eficiencia de la columna 443 platos teóricos. Al día siguiente, esta columna no reproduce los resultados y no se vuelve a lograr la separación de estas dos aminas. Se cree que la poca estabilidad de la columna es debida a que se empleó una temperatura más alta que la temperatura máxima de utilización de la fase estacionaria.

Se ha ensayado la columna 16 a diferentes condiciones experimentales y en ningún caso se consigue la separación de metilamina y dimetilamina.

La columna 17 se comporta de manera análoga a la 11. No es estable, no reproduce los resultados y se observa el mismo pico que aparece cuando se inyecta agua o disoluciones acuosas diluídas de aminas entre metilamina y dimetilamina que impide que estos picos se puedan integrar.

Las columnas 18, 19 y 21 poseen un comportamiento similar. Se consigue la separación de trimetilamina de las otras dos metilaminas pero no se logra la resolución de estas. Se ha elegido como fase estacionaria $\beta\beta'$ Oxidipropionitrilo para la columna 21 por ser una de las fases de mayor polaridad, pero no se mejora la resolución.

Se ha probado la columna 20 y se observa que hay una separación de las tres metilaminas. La resolución entre metil y dimetilamina no es buena y se trata de mejorarla operando a temperatura y caudal de gas portador lo más bajo posible. A temperatura ambiente se consigue una

mayor separación, pero existe el inconveniente de que los picos de las aminas dejan mucha cola. El orden de aparición en el efluente es trimetilamina, dimetilamina y metilamina. Para análisis de muestras que poseen baja concentración de metilamina y alta de dimetilamina, la cola de esta última solapa al pico de la primera. Se han calculado varios parámetros de esta columna que se dan en la siguiente tabla.

TABLA V.-

	Trimetilamina	Dimetilamina	Metilamina
t_R	3,95	13,3	18,96
As	1,25	2,17	2,95
	$R_{T-D} = 3,85$	$R_{D-M} = 1,37$	
	$Ef = 204,6$		

Con la columna 22 se ha conseguido una separación muy buena de las metilaminas. Los picos de las aminas apenas dejan cola y hay una resolución suficiente entre ellos para poderse integrar sin dificultad. La columna permanece estable, inyectando disoluciones acuosas de aminas concentrada o diluída. Las colas disminuyen a medida que se va empleando la columna. Se han medido los tiempos de retención y calculado la resolución entre picos, asimetría y eficiencia de la columna en número de platos teóricos. Los resultados se dan en la siguiente tabla.

TABLA VI.-

	Trimetilamina	Dimetilamina	Metilamina
t_r	1,28	2,62	4,29
As	1,14	1,26	1,32
	$R_{T-D} = 3,04$	$R_{D-M} = 2,17$	
	$Ef = 907,6$		

En la Fig. 3 se muestra un cromatograma de la separación de metilamina.

Con las columnas 24 y 25 que se han utilizado en el cromatógrafo Perkin-Elmer Mod. F-11 ocurre algo semejante que con la columna 11. Todas ellas tienen, como soporte sólido, Porapak Q que actúa como un componente activo. Aproximadamente coincidiendo con el tiempo de retención de metilamina aparece un pico que se cree es debido al soporte activo o a alguna impureza que se pueda arrastrar por el agua. Con las dos columnas se separa la mezcla de metilaminas, pero no pueden utilizarse para realizar análisis de disoluciones diluídas.

Se ha comprobado que el soporte en el que se encuentra absorbida una fase estacionaria es activo o interactúa con los solutos. Estas interacciones se manifiestan como colas en los picos de un cromatograma, un aumento en los tiempos de retención e incluso que se llegue a retener por completo algún componente, debido a la adsorción en lugares activos del soporte sólido.

Los compuestos nitrogenados son un caso especial en la desactivación del soporte, sobre todo en el caso de las metilaminas. Esta desac-

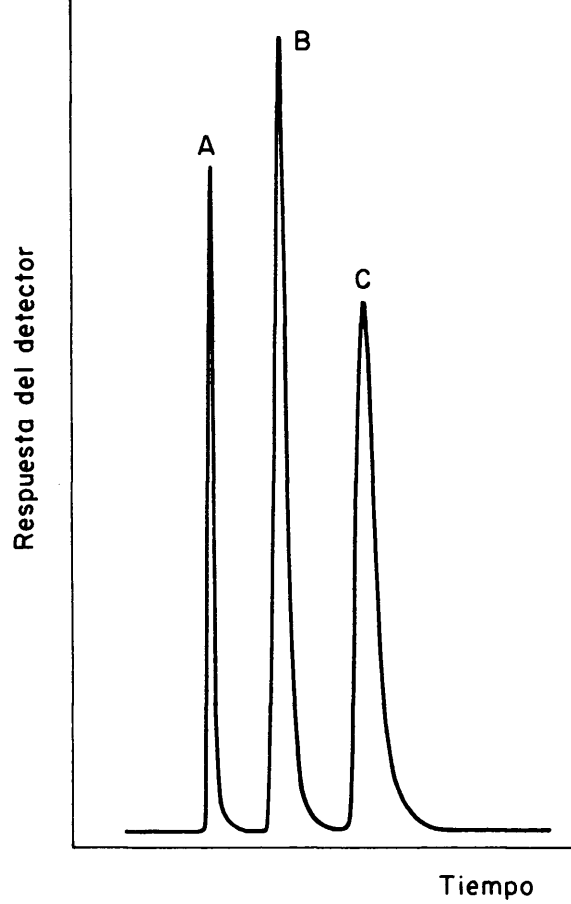


FIG.3.— CROMATOGRAMA DE METILAMINA (C), DIMETILAMINA (B) Y TRIMETILAMINA (A).

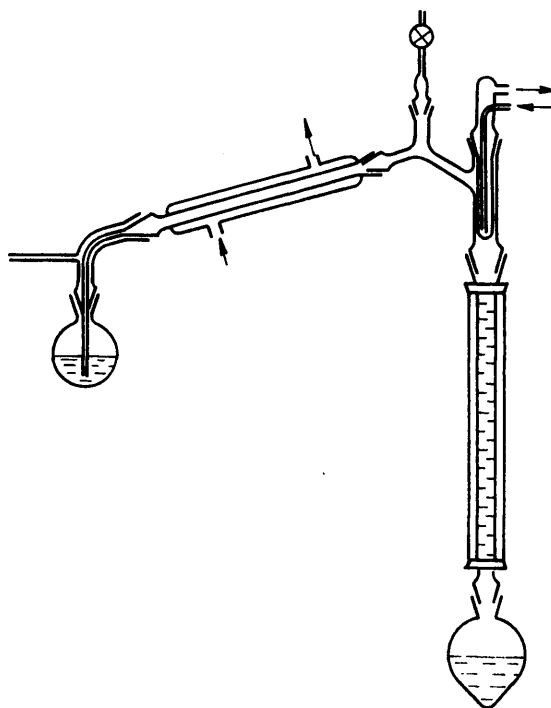


FIG.4.— ESQUEMA DE UN SISTEMA DE DESTILACION PARA SEPARAR DIMETILAMINA Y SEC-BUTILAMINA.

tivación que implica la reducción de colas, en general se hace con algún compuesto alcalino que suele ser más básico que el soluto. Se ha empleado para modificar el soporte con buenos resultados, hidróxido potásico que puede neutralizar los lugares ácidos, pero no los lugares en donde se pueden formar enlaces de puente de hidrógeno. En el caso de las metilaminas, mejor desactivado que el hidróxido potásico ha sido la polietilamina. Este compuesto es capaz de formar enlaces de hidrógeno, compitiendo con las aminas que se eluyen por los lugares activos. Esto hace que se obtengan picos más simétricos, eliminándose, en gran medida, las colas.

Las fases estacionarias que han dado mejores resultados han sido aquellas que poseen mayor polaridad, como los poliglicoles. Una de ellas (Carbowax 20 M) es la que se utiliza para resolver la serie normal de aminas que aparecen en el efluente en orden a sus puntos de ebullición.

En el caso de las metilaminas que se separan en la columna de Glicerina sobre Chromosorb W, modificado con Polietilamina, los tiempos de retención aumentan a medida que disminuye su peso molecular. Se supone que hay varios tipos de interacción entre las aminas y la fase líquida, tales como enlaces de puente de hidrógeno entre el grupo N-H de las aminas primarias y secundarias y los oxígenos que contiene la fase líquida; enlaces de hidrógeno entre las aminas primarias, secundarias y terciarias y el grupo hidroxilo de los poliglicoles o de la glicerina y fuerza de atracción intermoleculares. Estas interacciones podrían explicar el tiempo de retención mayor de la metilamina en la columna de glicerina que se emplea ya que por ser amina primaria, puede formar con más facilidad enlaces de puente de hidrógeno y ser más fuertemente retenida, mientras que la trimetilamina que puede formarlos en

menor proporción es la que tiene el tiempo de retención más pequeño y aparece antes en un cromatograma.

3.1.2 Espectrometría de masas. Análisis isotópico de nitrógeno.

3.1.2.1 Introducción. En el orden a realizar el control del proceso de separación de los isótopos del nitrógeno por intercambio iónico, ha sido estudiado y puesto a punto en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear, un método de análisis isotópico por espectrometría de masas (108).

El nitrógeno gaseoso es la forma más conveniente para el análisis isotópico de este elemento. La preparación de nitrógeno a partir de muestras orgánicas se realiza en dos pasos: conversión del nitrógeno orgánico en amoniaco en forma de ión amonio por el método de Kjeldahl y oxidación del amoniaco a nitrógeno elemental con hipobromito sódico.

3.1.2.2 Instrumental.

Espectrómetro de masas. Se ha trabajado con un espectrómetro de masas Consolidated Electrodynamics Corporation, Tipo 21-103 C. Este instrumento analítico, apto para trabajar con gases y líquidos volátiles es del tipo de Dempster con campo magnético variable desde 800 a 6.000 gauss y un campo electrostático acelerador de iones variables desde 400 a 4.000 voltios.

La fuente de iones es del tipo de bombardeo de electrones procedentes de un filamento incandescente. El instrumento lleva un osciló-

grafo de registro provisto de cinco galvanómetros que trazan simultáneamente el espectrograma a cinco sensibilidades distintas, lo que permite medir picos cuya magnitud esté en la relación límite de 1:50.000.

Sistema de preparación de muestras. El equipo consta de un tubo de Rittenberg de dos ramas, ampolla de reacción, llave de paso y trampa de condensación. Está construido de vidrio Pyrex.

Equipo portátil de alto vacío. Este equipo es capaz de conseguir un vacío superior a 5×10^{-6} mm de mercurio.

Reactivos.

Disolución saturada de bromo.

Disolución de ácido clorhídrico 0,5 N.

Disolución de hidróxido sódico al 25 %.

Disolución alcohólica de fenolftaleína al 1 %.

3.1.2.3 Parte experimental.

Preparación de la muestra. Primeramente se toman 1-2 ml de la disolución problema y se agrega una gota de disolución alcohólica de fenolftaleína. Si la reacción del medio es alcalina, se neutraliza con di solución de ácido clorhídrico 0,5 N. La disolución neutralizada **se** coloca en una de las ramas del tubo de Rittenberg. En la otra rama del mismo se ponen sucesivamente 2 ml de disolución saturada de bromo y 2 ml de disolución de hidróxido sódico al 25 %. Se tapa el tubo de Rittenberg con su caperuza y se conecta al equipo portatil de alto vacío intercalando una trampa con aire líquido para evitar que pueda penetrar en dicho equipo los vapores condensables. Todas las juntas esmeriladas

así como las llaves deben engrasarse con grasa de silicona especial para alto vacío. Con la llave de paso abierta se pone en marcha el equipo hasta conseguir una presión inferior a $0,1 \mu$. A continuación se realiza la oxidación del ión amonio del modo siguiente:

- a) Se calientan las disoluciones contenidas en ambas ramas del tubo de Rittenberg con el fin de desgasificarlas, considerando que ésta es completa cuando se produce una ebullición violenta y esporádica que hace golpear bruscamente los líquidos sobre las paredes.
- b) Se cierra la llave de paso del sistema de reacción y se invierte, haciéndolo girar por el ajuste esmerilado horizontal para que se mezclen las dos soluciones y se produzca la oxidación, de acuerdo con la reacción:



- c) Se gira de nuevo el sistema de reacción a su posición normal, se desconecta el equipo de alto vacío y a continuación se lleva el sistema de reacción al espectrómetro de masas.

La mezcla de reacción se calienta suavemente hasta una temperatura de $40-60^\circ\text{C}$.

Realización y medida del espectrograma de masas.

- a) Introducción de la muestra en el espectrómetro de masas.

El sistema de reacción se acopla a la entrada del espectrómetro de masas intercalando una trampa de condensación. Tan-

to el sistema de reacción como la trampa de condensación se refrigeran con nitrógeno líquido. Seguidamente se introducen en el volumen de expansión unas 50 μ de la muestra, midiendo exactamente la presión de la misma por medio de un micromanómetro.

b) Condiciones experimentales.

El espectrograma de masas se realiza con los siguientes datos experimentales:

Tensión de alimentación del imán	125 V
Corriente magnética	250 mA
Tensión de ionización	70 V
Corriente ionizante	10 μ A
Selector de tensión de barrido	1
Tensión inicial de aceleraciones de iones ...	1.650 V
Velocidad de barrido	2
Marcador de masas	4

c) Modo de operar.

Manteniendo cerrada la llave de paso del gas hacia la fuente de iones se hace un barrido de tensión para registrar el espectro de fondo del instrumento entre 1.650 y 1.000 V, zona en la que aparecen los picos debidos a las masas específicas 28-40, ambas inclusive. A continuación se reponen los datos experimentales anteriores, se abre la válvula que deja fluir el gas hacia la fuente de iones y a los 30 segundos se inicia el registro y el barrido de tensión entre los límites indicados para obtener el espectro de la muestra.

d) Procesado fotográfico.

Finalizada la operación, se extrae el papel fotográfico impresionado para proceder a su revelado. Se han utilizado, papel Kodak, Tipo Linagraph 809, revelador Kodak D-72 y fijador universal F-5.

e) Medida.

Se miden los valores de las ordenadas en las bases y las crestas de los picos a números de masa 28, 29, 30, 32 y 40 tanto en el espectro de fondo como en el espectro problema. Los valores medidos en el espectro trazado por los distintos galvanómetros deben tomarse multiplicados por los respectivos factores de atenuación:

<u>Galvanómetro</u>	<u>Factor de atenuación</u>
G- 1	1
G- 3	3
G- 10	10
G- 30	30
G-100	100

El verdadero espectro se obtiene restando los valores de los picos del espectrograma de fondo a cada masa específica, de aquellos obtenidos en el espectrograma de la muestra.

3.1.2.4 Cálculos y discusión de resultados. En el espectro de masas del nitrógeno se observan los iones positivos que se registran en la Tabla VII.

TABLA VII.-

Número de masa	Ión
14	$(^{14}\text{N})^+$ y $(^{14}\text{N}^{14}\text{N})^{++}$
$14\frac{1}{2}$	$(^{14}\text{N}^{15}\text{N})^{++}$
15	$(^{15}\text{N})^+$ y $(^{15}\text{N}^{15}\text{N})^{++}$
28	$(^{14}\text{N}^{14}\text{N})^+$
29	$(^{14}\text{N}^{15}\text{N})^+$
30	$(^{15}\text{N}^{15}\text{N})^+$

Los picos debidos a iones atómicos no son adecuados para la determinación de la relación isotópica por la complicación debida a los iones moleculares doblemente cargados. Esto hace que la relación isotópica se calcule a partir de los iones moleculares que aparecen a los números de masa 28, 29 y 30.

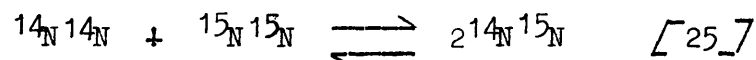
El contenido de ^{15}N expresado como porcentaje atómico, se define como:

$$\frac{\text{Atomos de } ^{15}\text{N} \times 100}{\text{Atomos de } ^{14}\text{N} + \text{Atomos de } ^{15}\text{N}} \quad [23]$$

que en función de los picos moleculares de masa 28, 29 y 30 serán:

$$\text{Atomos } \% ^{15}\text{N} = \frac{(^{14}\text{N}^{15}\text{N})^+ + 2(^{15}\text{N}^{15}\text{N})^+}{2 \left[(^{14}\text{N}^{14}\text{N})^+ + (^{14}\text{N}^{15}\text{N})^+ + (^{15}\text{N}^{15}\text{N})^+ \right]} \times 100 \quad [24]$$

suponiendo la misma probabilidad de ionización para las tres **clases** de moléculas. No es necesario medir los tres picos para determinar las concentraciones isotópicas, ya que las muestras de nitrógeno gaseoso preparadas por la reacción del hipobromito están en equilibrio según la reacción



cuya constante de equilibrio

$$K = \frac{({}^{14}\text{N}{}^{15}\text{N})^2}{({}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}) ({}^{15}\text{N}{}^{15}\text{N})} = 4 \quad [26]$$

A partir de las ecuaciones [24] y [26], y llamando R a la relación $({}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N})/({}^{14}\text{N}{}^{15}\text{N})$ se obtiene

$$\text{Átomos } \% \text{ } {}^{15}\text{N} = \frac{100}{2R + 1} \quad [27]$$

fórmula que se aplica normalmente.

Con enriquecimientos superiores a 5 átomos % de ${}^{15}\text{N}$, deben medirse los picos a masas 28, 29 y 30 y aplicar la ecuación [24]. Por encima de 95 átomos % de ${}^{15}\text{N}$, deben medirse los picos de masas 29 y 30, llegándose a la ecuación

$$\text{Átomos } \% \text{ de } {}^{15}\text{N} = \frac{200}{2 + S} \quad [28]$$

donde S es la relación $({}^{14}\text{N}{}^{15}\text{N})/({}^{15}\text{N}{}^{15}\text{N})$.

Para el empleo directo de estas ecuaciones se ha de suponer que la reacción de equilibrio tiene lugar a la temperatura ambiente y que el gas de medida no contiene nitrógeno de contaminación de ninguna procedencia. Sin embargo, a pesar de todas las precauciones, pequeñas cantidades de aire pueden contaminar la muestra. La presencia de aire, dando lugar a valores incorrectos para la relación isotópica de nitrógeno, está probada por la presencia de picos a masa 32 (oxígeno) y masa 40 (argón). En tal caso, pueden calcularse las contribuciones del nitrógeno de contaminación a los picos de masas 28 y 29 a partir del pico 32 (o el 40) y las relaciones 28/32 y 29/32 (ó 28/40 y 29/40) del aire. La contribución del nitrógeno atmosférico de contaminación al pico de masa 30 es prácticamente despreciable.

En la Tabla VIII se registran los límites de error analíticos, expresados como desviaciones típicas por ciento, para cada uno de los intervalos dados.

TABLA VIII.-

Intervalo en átomos % de ^{15}N	Desviación tí- pica % máxima
0,005- 0,050	3,6
0,050- 2,500	1
2,500-25,000	0,3

3.1.3 Espectrofotometría. Determinación de amoniaco.

3.1.3.1 Introducción. La cromatografía de gases que se emplea para analizar cualitativa y cuantitativamente las mezclas de diversas aminas, no se puede emplear para el análisis de amoniaco, debido a que el detector de ionización de llama no responde a este gas, por lo que ha sido necesario disponer de otro método de análisis diferente para controlar el grado de pureza en la síntesis de dimetilamina marcada con ^{15}N .

Se ha intentado utilizar la cromatografía de gases, empleando detector de conductividad térmica, pero posee el inconveniente de que como se inyectan soluciones acuosas de baja concentración, el agua interfiere para detectar otros compuestos.

Se ha seleccionado como método más adecuado la reacción de Nessler. El amoniaco produce con este reactivo una coloración amarilla que presenta una banda de absorción que tiene un máximo a $410 \mu\text{m}$. Las aminas también producen esta reacción que interfiere en el análisis, pero a una longitud de onda de $430 \mu\text{m}$ la absorción que presentan es prácticamente despreciable frente a la del amoniaco. Se han hecho diversas experiencias con amoniaco y metilamina y dimetilamina en distintas proporciones y los resultados que se han obtenido resultan satisfactorios, midiendo la absorción a la longitud de onda indicada. Por este método se puede analizar amoniaco en presencia de aminas en una proporción menor del uno por ciento.

3.1.3.2 Reactivos. Se requieren los siguientes reactivos para la determinación de amoniaco.

Estabilizador. Disolver 0,2 g de carboximetilcelulosa en 100 ml de agua hirviendo. Dejar enfriar y añadir 5 mg de ioduro de mercurio para su conservación.

Reactivo Nessler según Jackson. En un vaso de vidrio Pyrex de 1 litro añadir 50 g de ioduro potásico p.a. y 35 ml de agua destilada. Una vez disuelto, añadir, agitando, una disolución saturada de cloruro de mercurio hasta que aparezca un ligero precipitado de color rojo permanente de ioduro mercúrico. Añadir 400 ml de disolución de hidróxido sódico al 36 % o hidróxido potásico al 50 % y diluir a un litro. Dejar sedimentar y decantar la parte clara, conservándolo en frasco topacio y a la oscuridad.

3.1.3.3 Procedimiento. Para realizar el análisis se agrega 1 ml de la muestra problema que contiene amoníaco, metilamina, dimetilamina o mezcla de ambos en la concentración 0,01 N y se diluye con agua desionizada. Se añade 1 ml de carboximetilcelulosa y se agita. Se añade 1 ml de reactivo Nessler, se agita inmediatamente y se afora a 25 ml. Se mantiene durante 15 minutos y después se mide en un espectrómetro Beckman Mod. D.U. con cubetas de vidrio de 1 cm de paso de luz a 430 μ m frente a agua destilada. Se hace un ensayo en blanco con los reactivos.

3.2 Otras técnicas

3.2.1 Determinación volumétrica de bases nitrogenadas libres. Se ha determinado directamente por volumetría ácido-base la concentración total de aminas libres en todas las muestras que se recogen en las expe-

riencias de cromatografía de desarrollo por desplazamiento con hidróxido sódico de mezclas binarias de aminas, en las experiencias de análisis frontal para determinar factores de separación y en el ciclo cerrado de cuatro columnas para la separación de los isótopos del nitrógeno.

3.2.1.1 Reactivos.

Acido clorhídrico 0,1 N valorado.

Naranja de metilo.- Se disuelven 0,1 g en etanol y se completa a 100 ml con agua destilada.

3.2.1.2 Procedimiento. En un vaso de precipitados de 100 ml se coloca una parte alícuota de la muestra colectada a la que se agrega 2 ó 3 gotas de indicador naranja de metilo y se valora con una solución de ácido clorhídrico valorada.

3.2.2 Separación de dimetilamina y sec-butilamina. Los frentes de desplazamiento del método de separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de intercambio iónico están constituidos por una zona de mezcla de dimetilamina y sec-butilamina cuya amplitud depende de la velocidad de flujo y de la temperatura. Por lo tanto fué necesario poner a punto un procedimiento de separación de cada uno de los compuestos para obtenerlos libres y poder realizar su análisis isotópico. Esta separación es de gran importancia porque en cada frente, mientras que la cola de la banda de una amina está enriquecida en ^{15}N , la cabeza de la banda de la otra amina está empobrecida en ^{15}N . A este fin se han ensayado diversos métodos de separación de aminas.

3.2.2.1 Destilación fraccionada. Basándose en la diferencia de los puntos de ebullición de dimetilamina y sec-butilamina se ha intentado, en primer lugar, una separación cuantitativa de estas dos aminas por el método de destilación fraccionada. El sistema que se ha empleado, como se indica en la Fig. 4, está constituido por una columna de Vigreux, un dedo frío, un refrigerante y un colector del destilado. Como los ensayos previos de separación de las dos aminas no dieron resultados, se han empleado sustancias que tienen un punto de ebullición intermedio, tales como acetona, éter o mezcla de ambas, con el fin de favorecer la separación. Sin embargo, con este método, no se consigue la separación deseada.

3.2.2.2 Método de Hinsberg por reacción con el cloruro de p-toluensulfonilo. La reacción de las aminas con el cloruro de p-toluensulfonilo con formación de las correspondientes p-toluensulfonamidas sustituidas, constituye un método para la separación de una amina primaria de una amina secundaria (109). Las dos sulfonamidas se separan entre sí tratando la mezcla con un exceso de hidróxido sódico. La sulfonamida derivada de la amina primaria tiene un átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno; este hidrógeno es suficientemente ácido, debido a la influencia del grupo sulfónico, para facilitar la disolución del compuesto de sodio en el hidróxido alcalino. La otra sustancia, derivada de la amina secundaria, no contiene ningún hidrógeno sustituible, no puede formar una sal y permanece insoluble.

Este método puede emplearse para separar aminas en concentración relativamente elevada, pero no para las concentraciones de aminas que se han empleado en este trabajo.

3.2.2.3 Cromatografía de "efecto salino". La cromatografía de "efecto salino" (110) es un proceso en el que se pueden separar sustancias no-electrolitos por elución a través de una columna llena de un intercambiador iónico, empleando como eluyente disoluciones acuosas de sales. Este método ofrece la ventaja de poseer un gran poder de resolución y de que se pueden emplear disoluciones acuosas de los compuestos a separar.

Las aminas tienen una facilidad para formar iones. Por este motivo, para eliminar la reacción de intercambio iónico entre el soluto y el cambiador y que tenga lugar sólo el "efecto salino", se emplea un eluyente fuertemente básico ante el que las aminas actúan como compuestos no-electrolitos. Un intercambiador aniónico se descompondría lentamente frente a una solución fuertemente básica, por lo que es necesario emplear un intercambiador catiónico.

Reactivos y material

Columna. Se empleó una columna de vidrio Pyrex de 25 cm de longitud y 3,90 cm² de sección.

Intercambiador. Se usó resina catiónica fuertemente ácida Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas), convertida a la forma potasio por lavado con solución de fosfato tripotásico 0,1 M.

Reactivos. Se preparó el eluyente por adición de solución de hidróxido potásico, libre de carbonato, a una solución de fosfato dipotásico en cantidades estequiométricas.

Análisis

Se recogen muestras de la solución efluyente con un tomador de fracciones de volumen constante. Todos los análisis de las muestras colectadas se realizaron por cromatografía de gases.

Procedimiento

Se eluye una mezcla de dimetilamina y sec-butilamina en diferentes proporciones a través de la columna descrita anteriormente, llena de intercambiador iónico, empleando solución de fosfato tripotásico de diferentes concentraciones. En cada una de las experiencias realizadas se recogen muestras de la solución efluyente.

Resultados

Se han realizado diferentes experiencias, variando el volumen de intercambiador, longitud de columna, concentración de eluyente y la velocidad de flujo. Por este método se consigue la separación de dimetilamina y sec-butilamina, pero hay una zona intermedia en la que existe mezcla de ambas aminas. Este método de separación tiene el inconveniente que es muy lento y que es necesario despreñar parte de la muestra en la zona intermedia.

3.2.2.4 Extracción fraccionada múltiple.

Introducción

La técnica de extracción fraccionada múltiple o distribución en contracorriente depende de que los solutos que se han de separar tengan diferentes coeficientes de partición con respecto a las dos fases de un sistema líquido-líquido.

En la extracción fraccionada múltiple se emplea una serie de embudos de decantación. Después de cada equilibrio, la fase inferior de cada embudo se transfiere al embudo siguiente, mientras que la fase más ligera permanece estacionaria. Al primer embudo se le agrega nuevamente la fase más pesada después de cada transferencia. Los solutos que estaban en el primer embudo al comenzar la experiencia pasan a través de la serie de embudos de extracción en diferentes proporciones, dependiendo de su coeficiente de partición entre los dos solventes.

Una vez que se alcanza el equilibrio en cada embudo de extracción, una fracción p del soluto queda en la fase inferior (P) y una fracción $q = 1-p$ en la fase superior (L). La distribución de los solutos en las distintas etapas y fases se representa en la Tabla IX.

En la segunda transferencia, el soluto está distribuido en las fracciones q^2 , $2pq$ y p^2 en los embudos 1, 2 y 3, respectivamente. En la tercera transferencia está distribuido en las fracciones q^3 , $3pq^2$, $3p^2q$ y p^3 en los embudos números 1, 2, 3 y 4, respectivamente, y así sucesivamente. La distribución del soluto en la transferencia n viene dada por los términos de la expresión binomial $(p+q)^n$ (111).

La distribución de cada soluto de una mezcla, después de n -transferencias, depende del coeficiente de partición K de cada uno de los solutos en las dos fases, y del volumen de las dos fases (P y L, que representan la fase pesada y ligera, respectivamente), en cada embudo.

TABLA IX.- Distribución teórica de un soluto en varias fases de una extracción fraccionada múltiple.

Nº de Embudo	1	2	3	4	5	6
Fase	P L P L P L P L P L P L	P L P L P L P L P L P L P L	P L P L P L P L P L P L P L P L P L	P L P L P L P L P L P L P L P L P L P L	P L P L P L P L P L P L P L P L P L P L	P L P L P L P L P L P L P L P L P L P L
Inicial	- 1	- -	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Mezcla	p q	- -	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Primera transferencia	- q p	- -	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Mezcla	pq q ² p ²	pq p ²	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Segunda transferencia	- q ² pq p ²	pq pq p ²	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Mezcla	pq ² q ³ 2pq ² 2p ² q p ³	2pq ² p ² q p ³	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Tercera transferencia	- q ³ pq ² 2pq ² 2p ² q p ³	pq ² 2pq ² p ² q p ³	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Quinta transferencia	- q ⁵ pq ⁴ 4pq ⁴ 4p ² q ³ 6p ³ q ² 6p ² q ³ 4p ³ q ² 4p ⁴ q p ⁴ p ⁵	pq ⁵ q ⁶ 5p ² q ⁴ 5pq ⁵ 10p ³ q ³ 10p ² q ⁴ 10p ⁴ q ² 10p ³ q ³ 5p ⁵ q 5p ⁴ q ² p ⁶ p ⁵ q	- - -	- - - -	- - - - -	- - - - - -
Mezcla	pq ⁵ q ⁶ 5p ² q ⁴ 5pq ⁵ 10p ³ q ³ 10p ² q ⁴ 10p ⁴ q ² 10p ³ q ³ 5p ⁵ q 5p ⁴ q ² p ⁶ p ⁵ q					

Por definición

$$K = \frac{\text{mq./cc. en la fase pesada}}{\text{mq./cc. en la fase ligera}} \quad [29]$$

$$K = \frac{p/P}{q/L} = \frac{p/P}{(1-p)/L} = \frac{pL}{P(1-p)} \quad [30]$$

Despejando p de la ecuación resulta

$$p = \frac{K P}{K P - L} \quad [31]$$

$$q = 1 - p \quad [32]$$

Resultados

Se han hallado experimentalmente los coeficientes de partición de dimetilamina y sec-butilamina en los sistemas agua-benceno, agua-éter y agua-cloroformo. La distribución de cada soluto en cada una de las fases se calcula por las expresiones anteriores [31] y [32]. En la Tabla X se dan los valores teóricos para una distribución en cinco etapas en cada sistema.

La distribución más adecuada para la separación de dimetilamina y sec-butilamina es la que se obtiene cuando se emplea el sistema agua-cloroformo que se calcula de nuevo para una extracción fraccionada, empleando seis etapas. Esta última distribución está representada en la Fig. 5. Se comprobó experimentalmente analizando cada una de las fases por cromatografía de gases.

TABLA X.- Distribución de dimetilamina y sec-butilamina en una extracción fraccionada múltiple, en varios sistemas, empleando cinco etapas.

Sistema	Nº de Embudo				
	1	2	3	4	5
	P	L	P	L	P
	L	P	L	P	L
	q ⁵	4p ² q ³	4pq ⁴	6p ² q ³	4p ⁴ q
	pq ⁴	4p ³ q ²	6p ² q ³	4p ³ q ²	p ⁵
	L	L	L	L	L
	q ⁵	4pq ⁴	6p ² q ³	4p ³ q ²	p ⁴ q
Mezcla					
Soluto					
Agua - éter	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina
	4,35.10 ⁻⁵	3,93.10 ⁻⁶	1,92.10 ⁻³	1,74.10 ⁻³	3,18.10 ⁻²
	2,88.10 ⁻²	2,34.10 ⁻²	2,35.10 ⁻¹	6,48.10 ⁻¹	5,87.10 ⁻²
	1,35.10 ⁻²	8,46.10 ⁻³	8,63.10 ⁻²	5,40.10 ⁻²	2,07.10 ⁻¹
	1,30.10 ⁻¹	2,20.10 ⁻¹	1,38.10 ⁻¹	8,79.10 ⁻¹	5,56.10 ⁻²
Agua - cloroformo	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina
	6,31.10 ⁻²	1,19.10 ⁻¹	1,34.10 ⁻¹	2,52.10 ⁻¹	1,07.10 ⁻¹
	2,01.10 ⁻¹	3,78.10 ⁻²	7,12.10 ⁻²	5,03.10 ⁻³	9,46.10 ⁻³
	1,23.10 ⁻³	3,04.10 ⁻⁴	1,99.10 ⁻²	4,92.10 ⁻³	1,21.10 ⁻¹
	2,99.10 ⁻²	3,27.10 ⁻¹	8,08.10 ⁻²	3,35.10 ⁻¹	8,19.10 ⁻²
Agua - benceno	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina	sec-butilamina	Dimetilamina
	4,35.10 ⁻⁵	3,94.10 ⁻⁶	1,92.10 ⁻³	1,74.10 ⁻³	3,18.10 ⁻²
	2,88.10 ⁻¹	2,34.10 ⁻²	2,35.10 ⁻¹	6,48.10 ⁻¹	5,87.10 ⁻²
	1,86.10 ⁻²	1,37.10 ⁻²	1,01.10 ⁻¹	7,44.10 ⁻²	2,06.10 ⁻¹
	1,52.10 ⁻¹	1,86.10 ⁻¹	1,86.10 ⁻¹	6,33.10 ⁻²	4,66.10 ⁻²

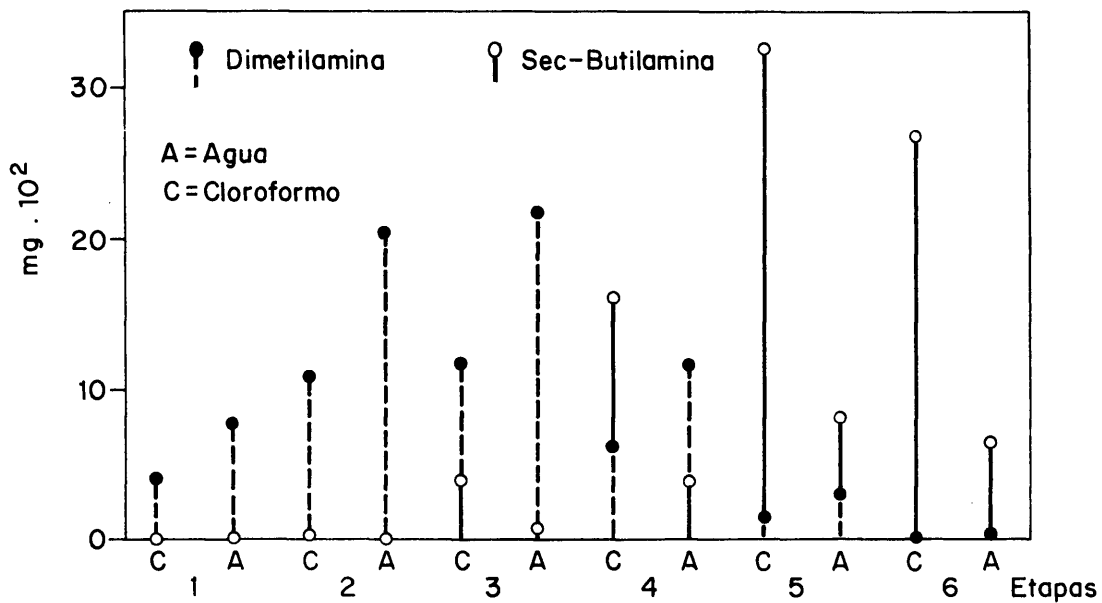


FIG. 5.- DISTRIBUCION TEORICA DE DIMETILAMINA Y SEC-BUTILAMINA ENTRE AGUA Y CLOROFORMO EN UNA EXTRACCION FRACCIONADA MULTIPLE EN SEIS ETAPAS.

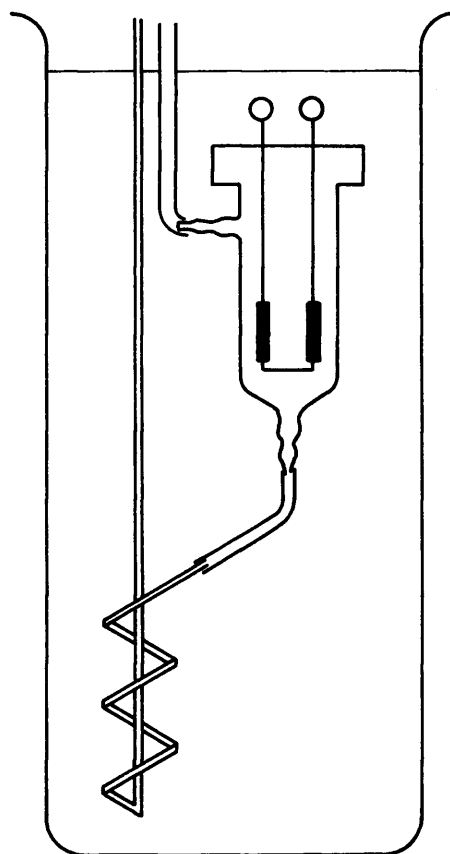


FIG. 6.- CELULA DE CONDUCTIVIDAD.

Este método es el que se ha empleado para la separación de dimetilamina y sec-butilamina en los frentes de desplazamiento del sistema de separación de los isótopos estables del nitrógeno. Las fracciones de amina de la fase orgánica se transforman a clorhidrato y se extraen con agua.

3.2.3 Determinación de conductividades de algunas bases nitrogenadas débiles en medio acuoso. En la selección de un sistema formado por dos bases nitrogenadas débiles apto para un desplazamiento recíproco y simultáneo a dos temperaturas diferentes en un sistema cerrado en marcha continua que se discute en el capítulo siguiente se ha empleado el método conductométrico como el procedimiento más adecuado de determinar constantes de ionización en función de la temperatura. Con este fin se han determinado las conductividades de algunas aminas orgánicas de bajo peso molecular a una concentración determinada y a diferentes temperaturas.

Para las medidas de conductividad de las bases nitrogenadas débiles libres se prepararon soluciones acuosas de concentración 0,1 N.

Los clorhidratos de las aminas que se emplean para calcular la conductividad iónica equivalente de los iones amonio de las aminas se han preparado por neutralización de las disoluciones de aminas con ácido clorhídrico diluido. Como indicador del punto de neutralización se empleó un pH metro Beckman Mod. 96. Estas disoluciones de clorhidratos se prepararon a concentraciones de 0,09425 N, 0,04712 N y 0,009425 N. En todos los casos los reactivos fueron de grado analítico.

Las conductividades se midieron en un conductímetro Philips PR 9501 en un intervalo de temperaturas de 10 a 60 °C. Se ha utilizado una célula de conductividad de flujo tal como se indica en la Fig. 6 a la que va unido un serpentín con el fin de que la solución a investigar alcance pronto la temperatura deseada. Ambos están sumergidos en un termos tato que mantiene la temperatura constante dentro de un límite de error de ±0,1 °C. En la Fig. 7 se representa la variación de la conductividad en función de la temperatura.

3.2.4 Método Kjeldahl. La determinación de la composición isotópica de las muestras colectadas por espectrometría de masas, requiere como material de partida nitrógeno amónico para poder ser oxidado a nitrógeno ele- mental. Por lo tanto las fracciones colectadas de aminas en las experien- cias realizadas para determinar los factores de separación en función de la temperatura o en las experiencias de enriquecimiento isotópico ha sido necesario transformarlas a ión amonio por digestión Kjeldahl.

Estas fracciones se neutralizan con ácido clorhídrico y se añade un ligero exceso. Se evaporan a sequedad y el clorhidrato de la amina se mezcla con unos 4 g de sulfato potásico anhidro, 0,5 g de óxido de mercurio rojo y de 6 a 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calienta durante una hora hasta que la solución quede prácticamente incolora. Se enfría el matraz de Kjeldahl y el residuo se disuelve en la mínima cantidad de agua, calentando cuidadosamente. Se destila la muestra con un exceso de hidróxido sódico en corriente de vapor en una unidad micro-Kjeldahl. El amoniaco que destila se recoge sobre una solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

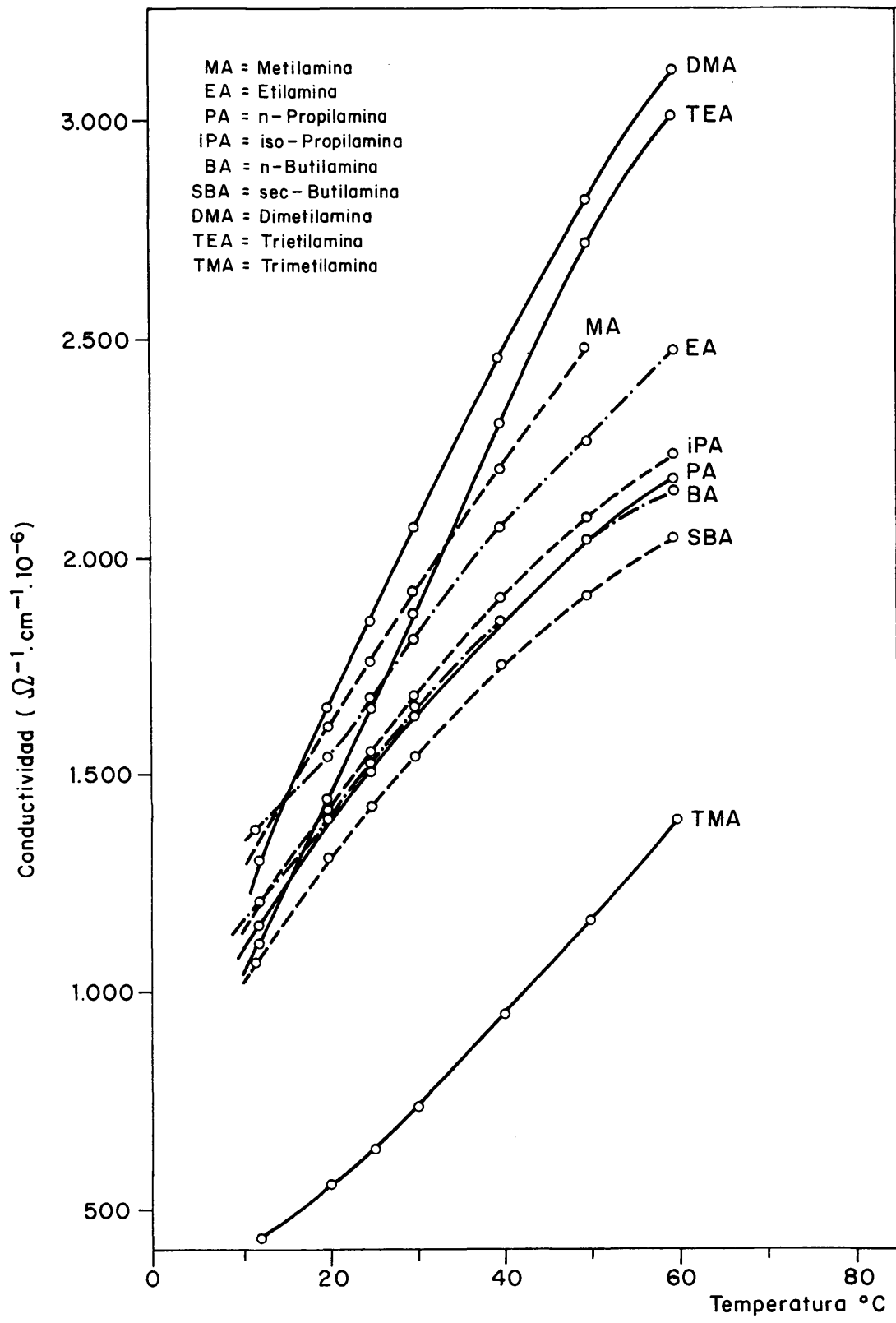


FIG. 7. — VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD DE BASES NITROGENADAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

4. SELECCION Y ESTUDIO DE VARIOS SISTEMAS BINARIOS
DE BASES NITROGENADAS DEBILES

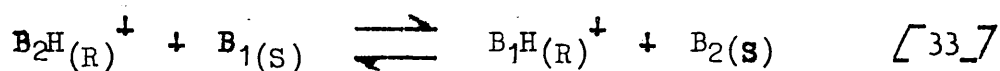
4. SELECCION Y ESTUDIO DE VARIOS SISTEMAS BINARIOS
DE BASES NITROGENADAS DEBILES

4.1 Introducción

El objeto de esta parte del trabajo ha sido el estudio del comportamiento de diversos sistemas binarios formados por dos bases nitrogenadas débiles en un intercambiador catiónico fuertemente ácido, con el fin de seleccionar alguno formado por dos bases B_1 y B_2 tales que cumplan la condición de que a una temperatura T_1 , la afinidad que presenta por el intercambiador iónico una de las bases B_1 sea mayor que la de la otra base B_2 y que a otra temperatura T_2 , la afinidad por el intercambiador iónico de la base B_2 sea mayor que la de la otra base B_1 .

Una medida directa de la preferencia del intercambiador iónico por una de las bases con relación a la otra, es la constante de equilibrio aparente K (coeficiente de selectividad E) que viene dada por la ley de acción de masas.

De la reacción de equilibrio



en donde (R) y (S) indican las fases de intercambiador y solución, respectivamente, se deduce que:

$$K = E \frac{B_1}{B_2} = \frac{[B_1H^+]_R [B_2]_S}{[B_2H^+]_R [B_1]_S} \quad [34]$$

Si a una temperatura T_1 , $E_{B_2}^{B_1}$ es superior a la unidad, la base B_1 tiene una mayor afinidad por el intercambiador que la base B_2 . Por el contrario, si a otra temperatura T_2 , $E_{B_2}^{B_1}$ es inferior a la unidad, la base B_2 tendrá una mayor afinidad por el intercambiador.

Esta propiedad que poseen estas bases nitrogenadas débiles de modificar su afinidad por el intercambiador en función de la temperatura se puede utilizar para la separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de intercambio iónico, utilizando los sucesivos desplazamientos de una y otra base. A una temperatura T_1 la base B_1 podría desplazar a la base B_2 absorbida en el intercambiador iónico, y a su vez, la B_1 podría ser desplazada por la base B_2 a otra temperatura T_2 . De esta manera, cada una de las bases puede actuar como eluyente de la otra.

4.2 Selección de sistemas binarios

Con el fin de seleccionar algún sistema binario formado por dos bases nitrogenadas que cumpla estas condiciones se ha llevado a cabo diversas experiencias, tales como: Determinación de constantes de basicidad mediante las ecuaciones de Taft; variación de la conductividad de diversas aminas en función de la temperatura (10-60 °C), de lo que se deduce la variación del pK_b en este intervalo de temperaturas; desplazamiento de diferentes mezclas binarias de aminas sobre una columna de intercambiador iónico a diversas temperaturas y utilizando hidróxido sódico como eluyente; desplazamientos recíprocos de algunas de las aminas a varias temperaturas sobre un intercambiador iónico.

4.2.1 Cálculo teórico del pKa mediante las ecuaciones de Taft. La afinidad que presenta una base nitrogenada débil por un intercambiador iónico está relacionada con su constante de ionización debido a su carácter de sustanciasceptoras de protones. El pKa de una base orgánica se puede calcular teóricamente considerando los valores individuales de los sustituyentes sobre una sustancia de pKa conocido.

Para las aminas alifáticas, Taft (112) propuso una serie de ecuaciones que permiten conocer el pKa a 25 °C de aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias.

$$\text{RNH}_2 \quad \text{pKa} = 13,23 - 3,14 \sum \sigma^{\text{H}} \quad [35]$$

$$\text{RR}'\text{NH} \quad \text{pKa} = 12,13 - 3,23 \sum \sigma^{\text{H}} \quad [36]$$

$$\text{RR}'\text{R}''\text{N} \quad \text{pKa} = 9,61 - 3,30 \sum \sigma^{\text{H}} \quad [37]$$

La aditividad de los efectos de los sustituyentes permite asignar valores de σ^{H} a los grupos individuales. Por definición, para el grupo metilo el valor de σ^{H} es cero, mientras que para cada hidrógeno unido directamente al nitrógeno σ^{H} tiene un valor de 0,49.

Posteriormente Clark y Perrin (113) y Pollet (114) han hecho una revisión sobre estas ecuaciones y su utilización.

A partir de las ecuaciones de Taft se han seleccionado previamente varios pares de aminas que tengan pKa muy parecido a 25 °C.

4.2.2 Determinación de constantes de ionización en función de la temperatura. En primer lugar se han utilizado para determinar la variación del pKa con la temperatura los datos que dan Robinson y Stokes (115) que

se señalan en la Tabla XI. Para el cálculo del pKa se ha empleado la ecuación siguiente:

$$pK_a = A_1/T - A_2 + A_3T \quad [38]$$

Sustituyendo los valores de las constantes en la ecuación se puede calcular el pKa de algunas bases nitrogenadas a una temperatura determinada. Los valores que se han calculado se dan en la Tabla XII.

TABLA XI.- Constantes de ionización de **electrolitos débiles** y su **varia**
ción con la temperatura.

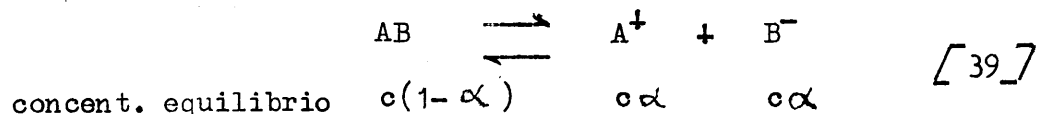
Solución	pKa a 25 °C	A ₁	A ₂	A ₃
Ión amonio	9,245	2835,76	0,6322	0,001225
Ión metilamonio	10,642	2568,3	- 2,980	- 0,003285
Ión propilamonio	10,568	2742,67	- 2,188	- 0,002746
Ión dimetilamonio	10,774	1932,6	- 6,495	- 0,007389
Ión etilendiamonio	9,960	2492,80	- 2,010	- 0,001371
Ión n-butilamonio	10,640	2942,44	- 1,078	- 0,001032
Ión trimetilamonio	9,800	541,4	-12,611	- 0,015525
Ión trietilamonio	10,715	806,43	-13,050	- 0,1690

TABLA XII.- Variación del pKa en función de la temperatura.

Solución	Temperatura °C					
	0	10	25	40	60	100
Ión amonio	10,089	9,734	9,245	8,811	8,291	7,425
Ión metilamonio	11,500	11,135	10,629	10,167	9,608	8,650
Ión propilamonio	11,484	11,102	10,568	10,091	9,510	8,517
Ión etilendiamonio	10,767	10,431	9,960	9,545	9,040	8,182
Ión n-butilamonio	11,574	11,183	10,640	10,156	9,571	8,581
Ión trimetilamonio	10,356	10,131	9,800	9,482	9,067	8,271
Ión trietilamonio	11,390	11,116	10,715	10,336	9,844	8,907

Es procedimiento de calcular el pKa en función de la temperatura está condicionado por el escaso número de bases nitrogenadas que tienen determinadas las constantes. Para ampliar el número de datos se han calculado experimentalmente, por el método conductimétrico, las constantes de ionización de diversas aminas alifáticas sencillas en función de la temperatura.

Para un electrolito sencillo uni-univalente AB, con un grado de ionización α a la concentración de c moles/litro, la cantidad de sustancia ionizada será $c \cdot \alpha$ y el electrolito que queda sin ionizar $c - c \cdot \alpha$. A continuación se representa la ecuación de ionización para el electrolito AB y las concentraciones que corresponden en el equilibrio



La constante de ionización se obtiene aplicando la ley de acción de masas

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad [40]$$

El grado de ionización α se puede calcular por la teoría de Arrhenius a partir de los valores de la conductividad a una temperatura dada que se determinaron experimentalmente de la manera que se indica en 3.2.3. Estos valores se dan en la Tabla XIII. La relación entre la conductividad equivalente a una determinada concentración Λ y la conductividad equivalente límite a dilución infinita Λ_0 , representa una medida de la fracción de electrolito ionizado.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad [41]$$

Ha sido necesario determinar, por lo tanto, la conductividad equivalente límite a dilución infinita y su variación con la temperatura de las aminas que se han elegido para su estudio. Siguiendo a Kohlrausch se ha considerado que la conductividad equivalente límite a dilución infinita es el resultado de las contribuciones de las dos clases de iones que forman el electrolito

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad [42]$$

TABLA XIII.- Conductividad de bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura (Λ).

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	30	40	50	60
Metilamina	12,98	15,54	16,98	18,58	21,28	23,93	-
Trietilamina	10,71	13,95	15,93	18,05	22,20	26,15	29,92
Trimetilamina	4,15	5,36	6,17	9,07	9,07	11,19	13,46
Butilamina	11,58	13,51	14,72	15,92	17,86	19,74	21,09
Propilamina	11,10	13,42	14,67	15,88	17,90	19,74	20,99
iso-Propilamina	11,58	13,70	14,96	16,17	18,34	20,22	21,52
sec-Butilamina	10,42	12,55	13,75	14,86	16,89	18,44	19,69
Dimetilamina	12,45	15,93	17,86	19,98	23,70	27,12	30,69
Etilamina	13,22	14,81	16,12	17,47	19,98	21,81	23,84

En la bibliografía (115) se puede encontrar la conductividad iónica equivalente del ión hidroxilo y su variación con la temperatura que se indica en la Tabla XIV, pero no la de los iones amonio de las bases nitrogenadas, por lo que fué necesario hallarlas.

Con este fin se han determinado experimentalmente las conductividades de los clorhidratos de las aminas a diferentes concentraciones a diversas temperaturas constantes. La conductividad de un electrolito, a una determinada temperatura, es función de la raíz cuadrada de la concentración (para bajas concentraciones), y su representación gráfica corresponde, con bastante precisión, a una línea recta, cuya ecuación es

$$\Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{c} \quad [43]$$

siendo A una constante y c la concentración (moles/litro).

TABLA XIV.- Conductividad iónica equivalente de los iones oxidrilo y cloruro en función de la temperatura (λ_0).

Sustancia	Temperatura °C				
	0	18	25	35	100
OH ⁻	105	171	199	-	450
Cl ⁻	41	66	76	92	212

Se ha representado gráficamente la conductividad de los clorhidratos de las aminas en función de la raíz cuadrada de su concentración a una temperatura constante para diferentes temperaturas. Por extrapolación de la línea recta que se obtiene, la ordenada en el origen es la conductividad equivalente límite. En la Tabla XV se dan los valores obtenidos. La conductividad iónica equivalente de los iones amonio de las aminas en función de la temperatura que se indica en la Tabla XVI se calculó, aplicando la ecuación [42] por diferencia con la conductividad iónica equivalente del ión cloruro (116) que se reseña en la Tabla XIV.

La conductividad equivalente límite a dilución infinita de las bases nitrogenadas se obtiene de la suma de la conductividad iónica equivalente de los iones amonio de las aminas y de la conductividad iónica equivalente del ión hidroxilo a una temperatura dada. En la Tabla XVII se dan estos valores en función de la temperatura.

Aplicando la ecuación [41], con los valores que se obtuvieron se calculó el grado de ionización (Tabla XVIII) y la constante de ionización (Tabla XIX) de la que se deduce el pKb de las distintas bases nitrogenadas que se eligieron para su estudio en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se señalan en la Tabla XX.

TABLA XV.- Conductividad equivalente límite a dilución infinita de clorhidratos de bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura (Λ_0).

Sustancia	Temperatura °C		
	18	25	35
Metilamina	115	128	157,6
Trietilamina	86,1	102,6	126
Trimetilamina	98,4	117,7	147,2
Butilamina	95,3	111,2	131,6
Propilamina	90,6	107,8	130,8
iso-Propilamina	90,75	108,2	127,7
sec-Butilamina	91	108,7	124,2
Dimetilamina	111,7	127,4	155,1
Etilamina	100,2	111,1	131,6

TABLA XVI.- Conductividad iónica equivalente de los iones amonio de las bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura (Λ_0).

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	35	40	50	60
Metilamina	41	49,5	54,5	60	70,5	81	94
Trietilamina	14,2	22	26,2	30,6	39,2	48	56,8
Trimetilamina	24	31,5	42	48,5	64	76	89,5
Butilamina	27,2	31,8	34,5	37,4	43	48,8	52,5
Propilamina	21	27,2	31,2	35,2	43	51	58,4
iso-Propilamina	22	27,6	31,2	35	42,1	49,6	56,8
sec-Butilamina	23,4	27,8	30,8	33,6	39,6	45,2	51
Dimetilamina	38,5	47	52	57,5	68,5	79	90
Etilamina	32,5	34,6	36	37,4	40,2	43	45,8

TABLA XVII.- Conductividad equivalente límite a dilución infinita de bases nitrogenadas en función de la temperatura (Λ_0).

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	30	40	50	60
Metilamina	191	229,5	253,5	277	320,5	364	410
Trietilamina	165,2	202	225,2	247,6	289,2	331	372,8
Trimetilamina	174	211,5	241	265,5	314	359	405,5
Butilamina	177,2	211,8	233,5	254,4	293	331,8	368,5
Propilamina	171	207,2	230,2	252,2	293	334	374,4
iso-Propilamina	172	207,6	230,2	252	292,1	332,6	372,8
sec-Butilamina	173,4	207,8	229,8	250,6	289,2	328,2	367
Dimetilamina	188,5	227	251	274	318	362	406
Etilamina	182,5	214	235	254,4	290,2	326	361,8

TABLA XVIII.-- Grado de ionización de bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura ($\alpha \cdot 10^2$).

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	30	40	50	60
Metilamina	6,79	6,77	6,69	6,70	6,63	6,57	-
Trietilamina	6,48	6,90	7,07	7,28	7,67	7,90	8,02
Trimetilamina	2,38	2,53	2,56	2,69	2,88	3,17	3,32
Butilamina	6,53	6,37	6,30	6,26	6,09	5,95	5,72
Propilamina	6,49	6,47	6,37	6,29	6,10	5,91	5,60
iso-Propilamina	6,73	6,59	6,49	6,41	6,27	6,07	5,77
sec-Butilamina	6,09	6,04	5,98	5,92	5,84	5,61	5,36
Dimetilamina	6,60	7,02	7,11	7,29	7,44	7,49	7,55
Etilamina	7,24	6,90	6,86	6,87	6,88	6,89	6,58

TABLA XIX.- Constante de ionización de bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura (K . 104).

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	30	40	50	60
Metilamina	5,13	5,09	4,98	4,99	4,89	4,78	-
Trietilamina	4,69	5,30	5,57	5,93	6,61	7,02	7,25
Trimetilamina	0,60	0,68	0,69	0,77	0,89	1,07	1,18
Butilamina	4,73	4,50	4,39	4,32	4,09	3,89	3,59
Propilamina	4,67	4,64	4,49	4,39	4,12	4,84	4,45
iso-Propilamina	5,03	4,83	4,08	4,56	4,35	4,07	3,66
sec-Butilamina	4,09	4,02	3,94	3,87	3,75	3,46	3,15
Dimetilamina	4,83	5,48	5,64	5,94	6,19	6,28	6,40
Etilamina	5,79	5,30	5,23	5,24	5,27	4,97	4,81

TABLA XX.- Variación del pKb de bases nitrogenadas débiles en función de la temperatura.

Sustancia	Temperatura °C						
	12	20	25	30	40	50	60
Metilamina	3,28	3,29	3,30	3,30	3,31	3,32	-
Trietilamina	3,33	3,27	3,25	3,22	3,19	3,15	3,14
Trimetilamina	4,22	4,16	4,15	4,11	4,05	3,96	3,94
Butilamina	3,32	3,34	3,35	3,36	3,38	3,41	3,44
Propilamina	3,33	3,33	3,34	3,35	3,38	3,41	3,46
iso-Propilamina	3,30	3,31	3,33	3,34	3,36	3,39	3,43
sec-Butilamina	3,38	3,39	3,40	3,41	3,43	3,46	3,50
Dimetilamina	3,31	3,26	3,24	3,22	3,21	3,20	3,19
Etilamina	3,23	3,27	3,28	3,28	3,27	3,30	3,32

En la Fig. 8 se representa la variación del pK_b en función de la temperatura. Se observa que las pendientes de las aminas secundarias y terciarias son mayores que las pendientes de las aminas primarias, por lo que las curvas correspondientes a estas últimas se cruzan a una temperatura dada con las de las aminas secundarias y terciarias. En general, se toma como sistema binario para su estudio con relación a un intercambiador iónico, una amina secundaria o terciaria con una amina primaria.

4.2.3 Cromatografía de desarrollo por desplazamiento. La afinidad relativa de las distintas bases nitrogenadas por un intercambiador iónico se comprobó en condiciones dinámicas, desplazando con hidróxido sódico una banda, fijada previamente en la parte superior de una columna de intercambiador catiónico, constituida por una mezcla binaria al cincuenta por ciento de diversas aminas, seleccionadas previamente por sus valores de pK_b en función de la temperatura de las curvas descritas con anterioridad.

En un desplazamiento por intercambio iónico el agente eluyente debe tener mayor afinidad por el intercambiador que los iones fijados y actúa como una especie de pistón que los empuja. Estos iones desplazan a su vez, al ión de intercambio que tenía inicialmente la resina, a condición de que este último posea menor afinidad por el intercambiador que los iones de la mezcla. De esta manera, se obtiene una banda que se desplaza a través de la columna. Después de un cierto recorrido, los iones que se desplazan se reparten en la banda en diferentes zonas en orden a su afinidad creciente por el intercambiador. Estas zonas, una

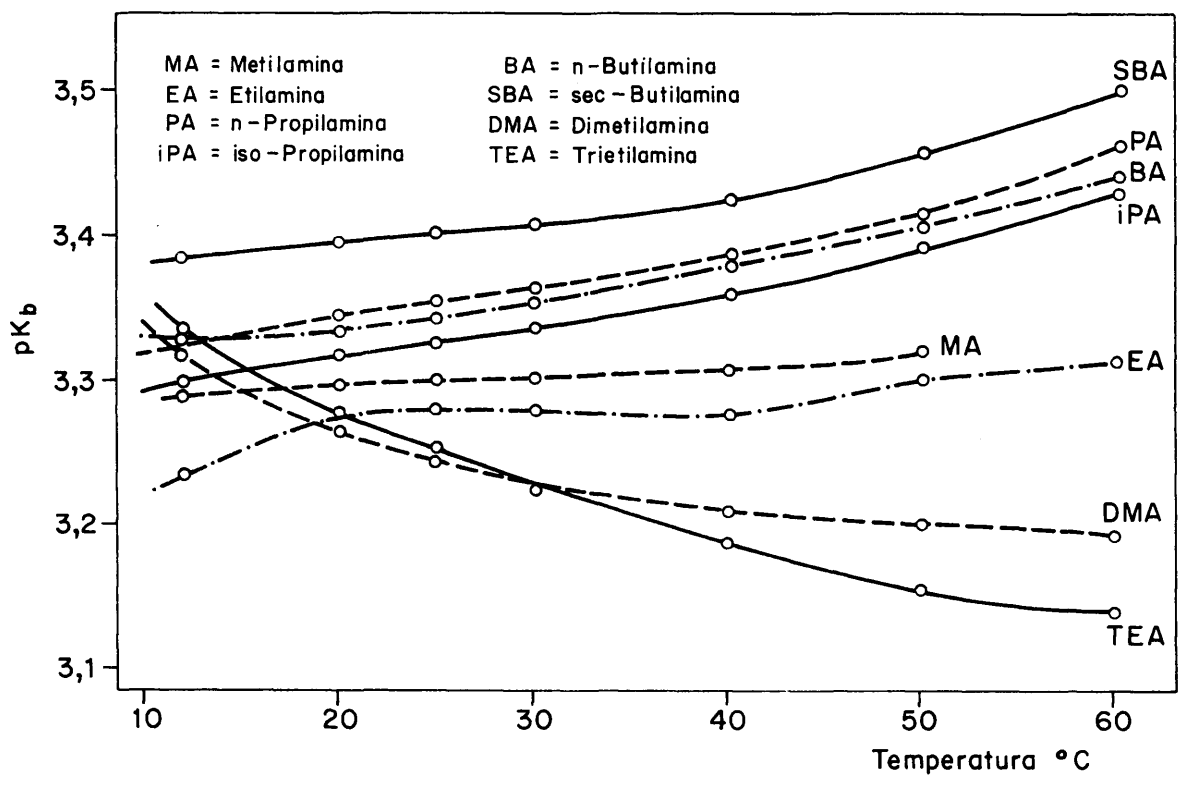
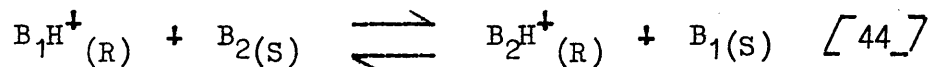


FIG. 8.- VARIACION DEL pK_b EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

vez formadas, son estables y no se destruyen en el curso de un desplazamiento ulterior de la banda inicial. Es decir, se obtiene un estado estacionario después de un cierto recorrido.

La distancia que ha de recorrer la banda para que los iones se repartan en zonas delimitadas es un dato importante puesto que una vez alcanzado el estado estacionario, aunque la banda se desplace una mayor longitud, no se mejora la separación. Esta distancia necesaria para alcanzar el estado estacionario permite conocer la altura de columna adecuada, así como la cantidad de eluyente que se ha de utilizar y el tiempo de la operación.

Entre las fases de intercambiador y solución se establece un equilibrio que se puede representar como



en donde B_1 y B_2 son las bases que se desplazan y (R) y (S) indican las fases de intercambiador y solución, respectivamente.

La constante de equilibrio de la reacción será

$$K = \frac{[B_2H^+]_R [B_1]_S}{[B_1H^+]_R [B_2]_S} \quad [45]$$

El número de veces ν que una banda ha de ser eluida, tomando a la misma como unidad, para alcanzar el estado estacionario viene dada por

(20)

$$\nu = \frac{1}{\epsilon} \quad [46]$$

El valor de c está relacionado con la constante de equilibrio de la reacción [44_] por medio de la ecuación

$$K = 1 + e \quad [47_]$$

Para valores de $e > 0,1$ la banda se desplazó lo suficiente para alcanzar el estado estacionario en todos los casos de los desplazamientos de los sistemas binarios de aminas.

4.2.3.1 Experimental.

Intercambiador iónico. Se utilizó resina catiónica fuertemente ácida Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas), acondicionada en cada caso por sucesivas fijaciones y eluciones con hidróxido sódico y ácido clorhídrico.

Reactivos. Las aminas empleadas fueron de grado analítico. Se prepararon soluciones 0,1 N para los desplazamientos de banda.

Columnas. Se emplearon columnas de vidrio Pyrex de 1,28 cm² de sección y 120 cm de longitud. Estas columnas van provistas de camisa por la que circula agua procedente de un termostato.

Análisis

En cada caso la solución efluyente se recogió mediante un colector de fracciones de volumen constante.

En primer lugar, se determina la concentración total de cada muestra por volumetría ácido-base como se describe en 3.2.1.

Para determinar la composición de cada muestra, se emplea como método de análisis cuantitativo y cualitativo de mezclas de aminas la cromatografía de gases (sección 3.1.1).

Para los análisis de todas las mezclas de aminas, excepto mezclas de metilamina y dimetilamina se emplearon las condiciones experimentales siguientes:

Columna: Fase estacionaria: Carwobax 20 M al 20 %.

Soporte: Chromosorb W, lavado con ácido (80-100 mallas).

Modificador: Hidróxido potásico al 5 %. Saturación con la muestra.

Temperatura columna: 70 °C

Temperatura inyección: 200 °C

Temperatura detector: 180 °C

Caudal de argon: 50 ml/min.

Caudal de aire: 600 ml/min.

Caudal de hidrógeno: 30 ml/min.

Tipo inyección: Jeringa 50 µl

Cantidad inyectada: 1 a 5 µl

Velocidad gráfica: 30 pul./hora

Para los análisis de mezclas de metilaminas se utilizaron las condiciones experimentales siguientes:

Columna: Fase estacionaria: Glicerina 20 %

Soporte: Chromosorb W, no lavado ácido (80-100 mallas)

Modificador: Polietiliminina al 5 %. Saturación con la muestra.

Temperatura columna: 85 °C
Temperatura inyección: 200 °C
Temperatura detector: 180 °C
Caudal de argon: 55 ml/min.
Caudal de aire: 600 ml/min.
Caudal de hidrógeno: 30 ml/min.
Tipo de inyección: Jeringa 50 µl
Cantidad inyectada: 1 a 10 µl
Velocidad gráfica: 30 pul./hora

Procedimiento

En la cromatografía de desarrollo por desplazamiento con hidróxido sódico se empleó la columna descrita con anterioridad, fijándose en la parte superior, una banda de unos 20 cm de longitud de mezclas binarias de aminas en igual proporción y a continuación se desplazó con hidróxido sódico hasta que se alcanza el punto de ruptura y por la parte inferior de la columna comienza a salir el efluente. En ese momento se comenzaron a recoger muestras de unos 13 ml. Se mantuvo una velocidad de flujo de 0,78 ml/min.cm². en todas las experiencias realizadas, usando una bomba volumétrica Sigmamotor.

Las mezclas binarias ensayadas y las temperaturas que se emplearon se dan en la tabla siguiente:

TABLA XXI.-

Mezcla	Temperatura °C
Metilamina-Butilamina	25, 50 y 85
Metilamina-Trietilamina	15 y 60
Metilamina-Dimetilamina	14 y 55
Dimetilamina-Butilamina	10, 20, 70 y 85
Dimetilamina-Propilamina	14 y 70
Dimetilamina-iso-Propilamina	14 y 70
Dimetilamina-Etilamina	14 y 60
Dimetilamina-sec-Butilamina	5, 15 y 55

De esta última mezcla y empleando dos columnas en serie se han realizado también desplazamientos con hidróxido sódico a 4,5, 10, 35 y 40 °C.

4.2.3.2 Resultados y discusión. En los desplazamientos con hidróxido sódico se observa que en los sistemas metilamina-butilamina (Fig. 9), metilamina-trietilamina (Fig. 10) y metilamina-dimetilamina (Fig. 11), la metilamina tiene menor afinidad por el intercambiador que la otra amina de cada una de las mezclas binarias, por lo que aparece siempre en primer lugar en el efluente a las temperaturas que se realizaron las experiencias. Los frentes de desplazamiento están bien definidos, excepto para el sistema metilamina-dimetilamina en el que la afinidad de las dos aminas por el intercambiador es parecida debido a que sus propiedades son muy semejantes.

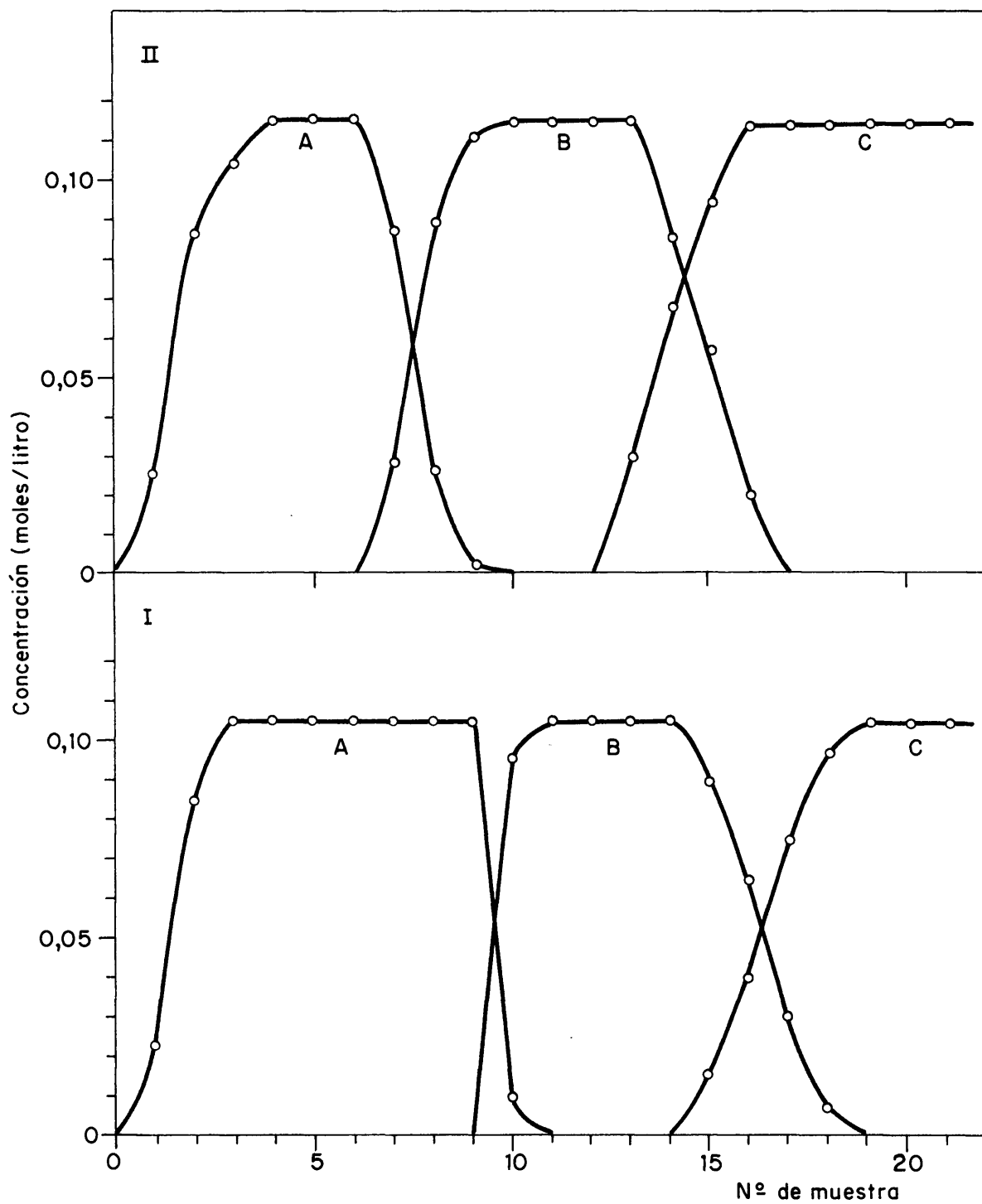


FIG. 9. - DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA METILAMINA (A) - BUTILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I. - A 20 °C. II. - A 85 °C.

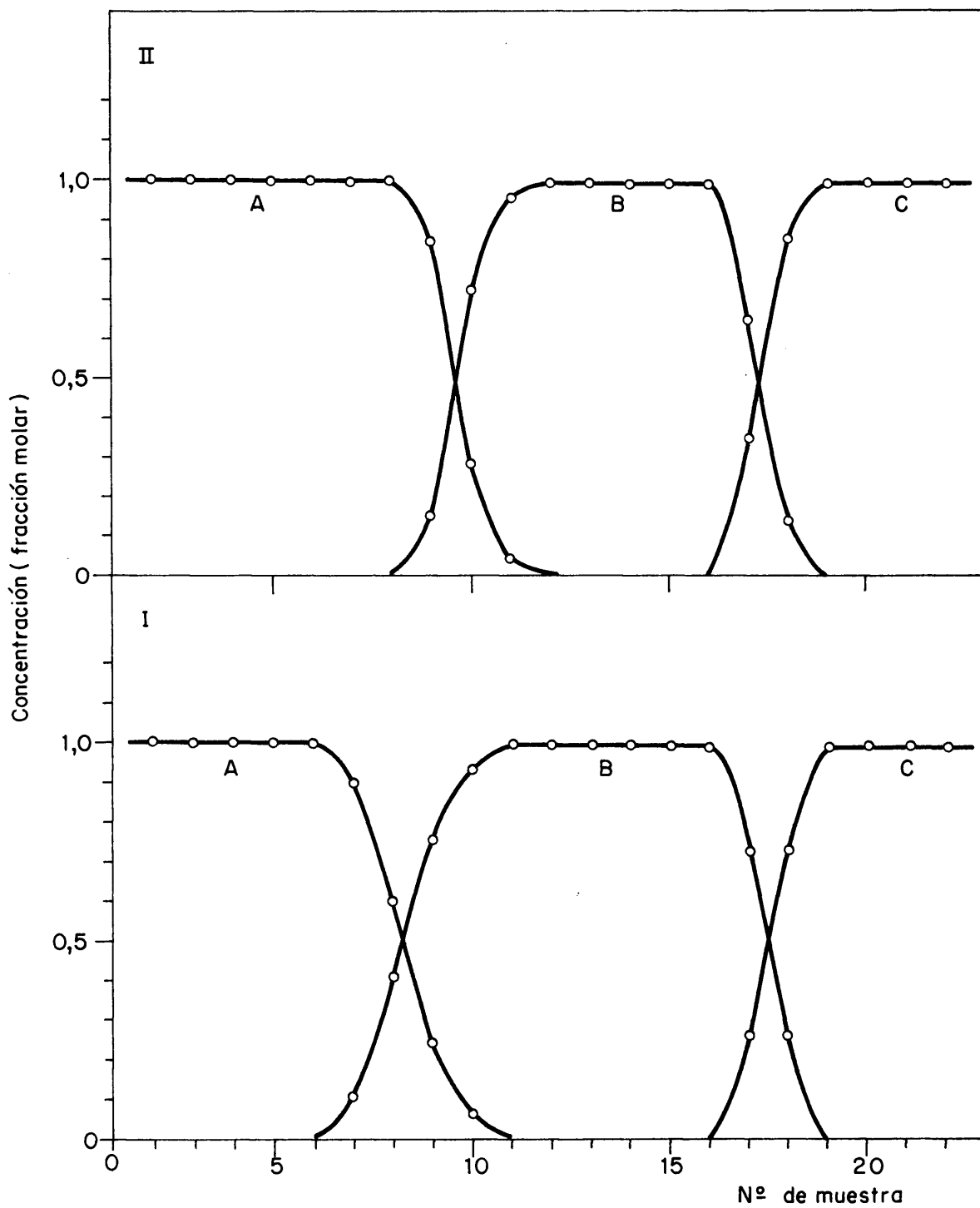


FIG.10.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA METILAMINA (A) - TRIETILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I.- A 15°C. II.- A 60°C.

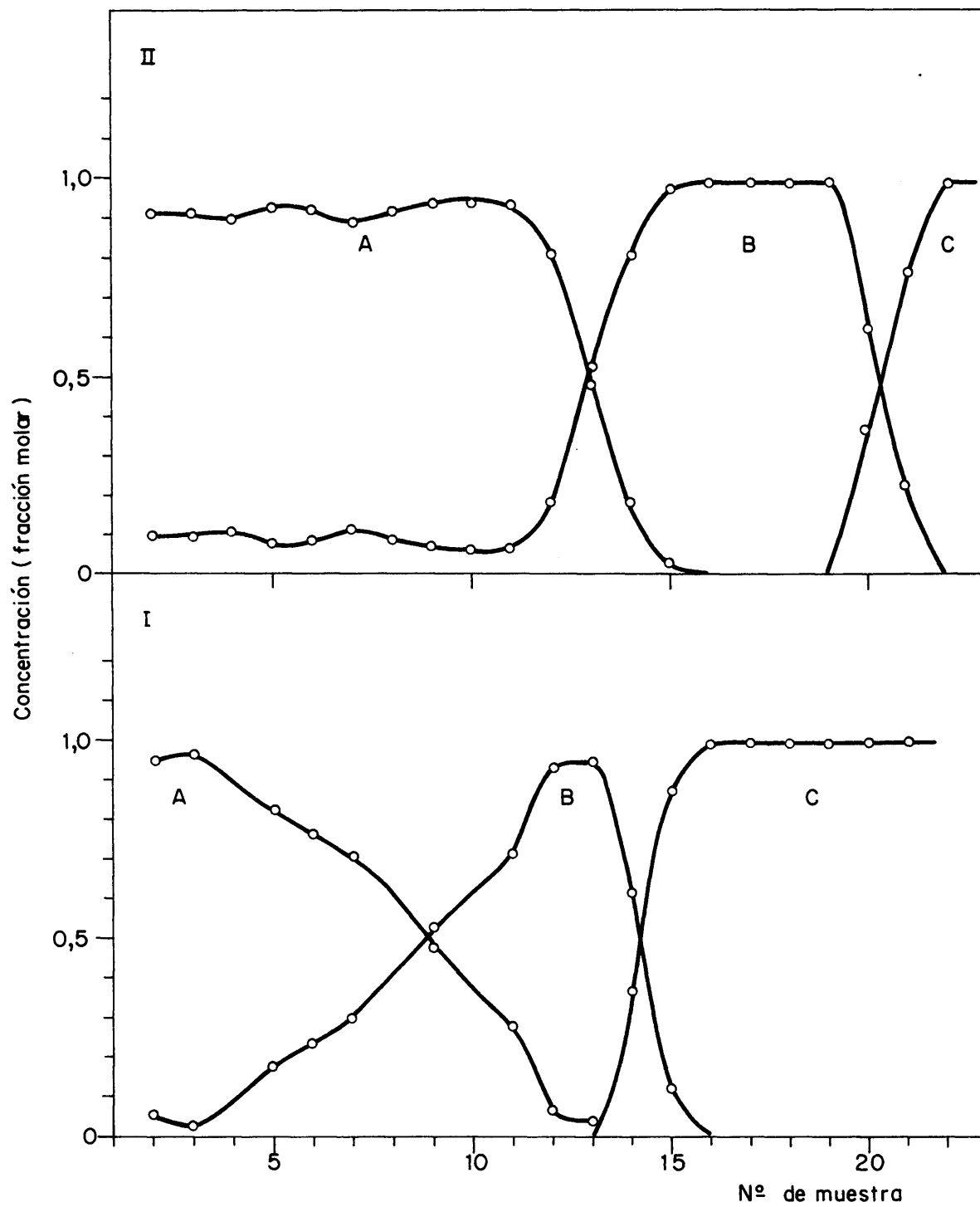


FIG.11.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA METILAMINA (A) - DIMETILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I.-A 15°C. II.-A 55°C.

Teniendo en cuenta que se utiliza una resina de intercambio iónico con un grado de entrecruzamiento muy bajo (2 % de divinilbenceno), es decir, de malla tridimensional muy abierta, es lógico que el factor determinante de la afinidad de las aminas para el intercambiador sea el radio del ión hidratado, y no el impedimento estérico que podría ser un factor importante para grados de entrecruzamiento más elevado.

En el sistema formado por dimetilamina y butilamina (Fig. 12), la dimetilamina aparece primero en el efluente. A baja temperatura los frentes de desplazamiento están bien definidos, pero a medida que las experiencias se realizan a una temperatura más elevada los frentes se van haciendo más difuminados. Esto indica que al aumentar la temperatura la selectividad de la resina por la dimetilamina se va haciendo mayor. Esta selectividad, sin embargo, no es suficiente para un desplazamiento recíproco total. A una temperatura superior a 85 °C quizá se podría utilizar el sistema dimetilamina-butilamina, si se consiguen frentes más definidos, pero ha de tenerse en cuenta que, a temperaturas superiores de 40 °C, pueden llegarse a formar burbujas en el lecho de intercambiador que dificultarían el intercambio.

El comportamiento de los sistemas dimetilamina-etilamina (Fig. 13) y dimetilamina-iso-propilamina (Fig. 14) es similar. La afinidad de la dimetilamina por el intercambiador, en ambos casos, es mayor que la que presentan las otras dos aminas que constituyen la mezcla, por lo que éstas aparecen siempre primero en el efluente, a las dos temperaturas que se realizaron los desplazamientos. A temperatura elevada (70 °C) existe una buena separación, presentándose unos frentes bien definidos. Cuando la temperatura de las experiencias va descendiendo, la afinidad de la

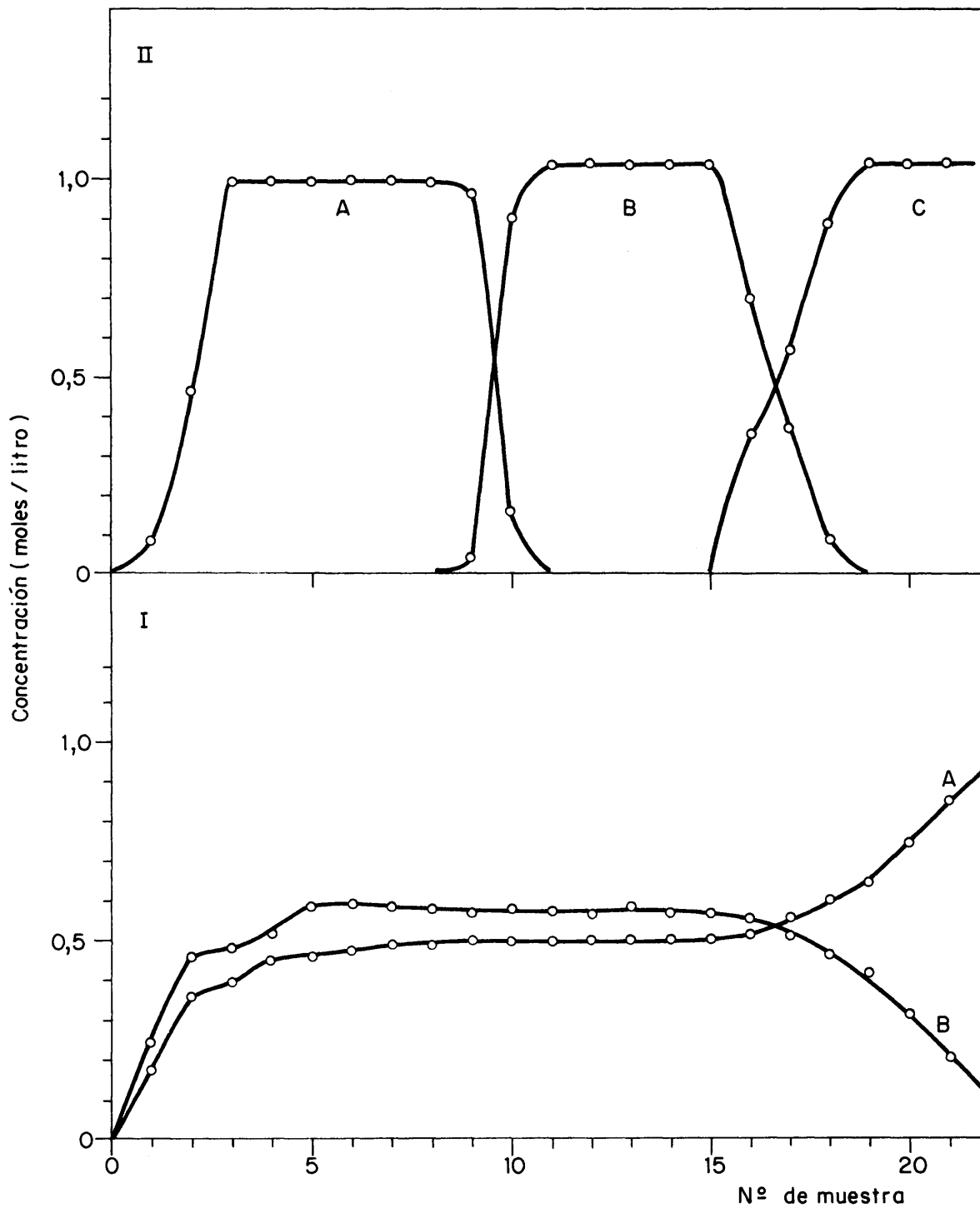


FIG.12.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA DIMETILAMINA (A) - BUTILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1N. I.- A 85 °C. II.- A 14 °C.

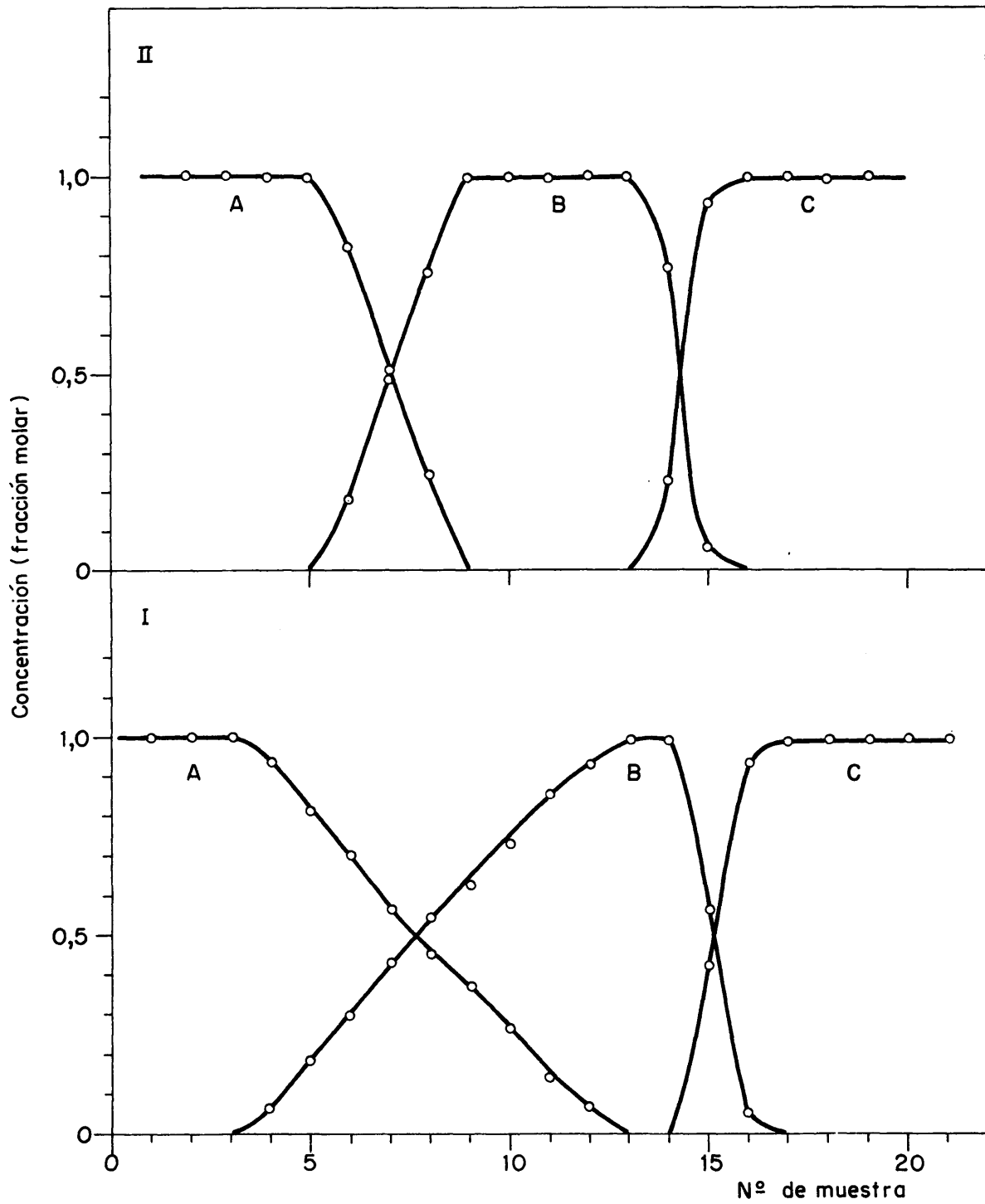


FIG.13.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA ETILAMINA (A) - DIMETILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I.-A 14 °C. II.-A 60 °C.

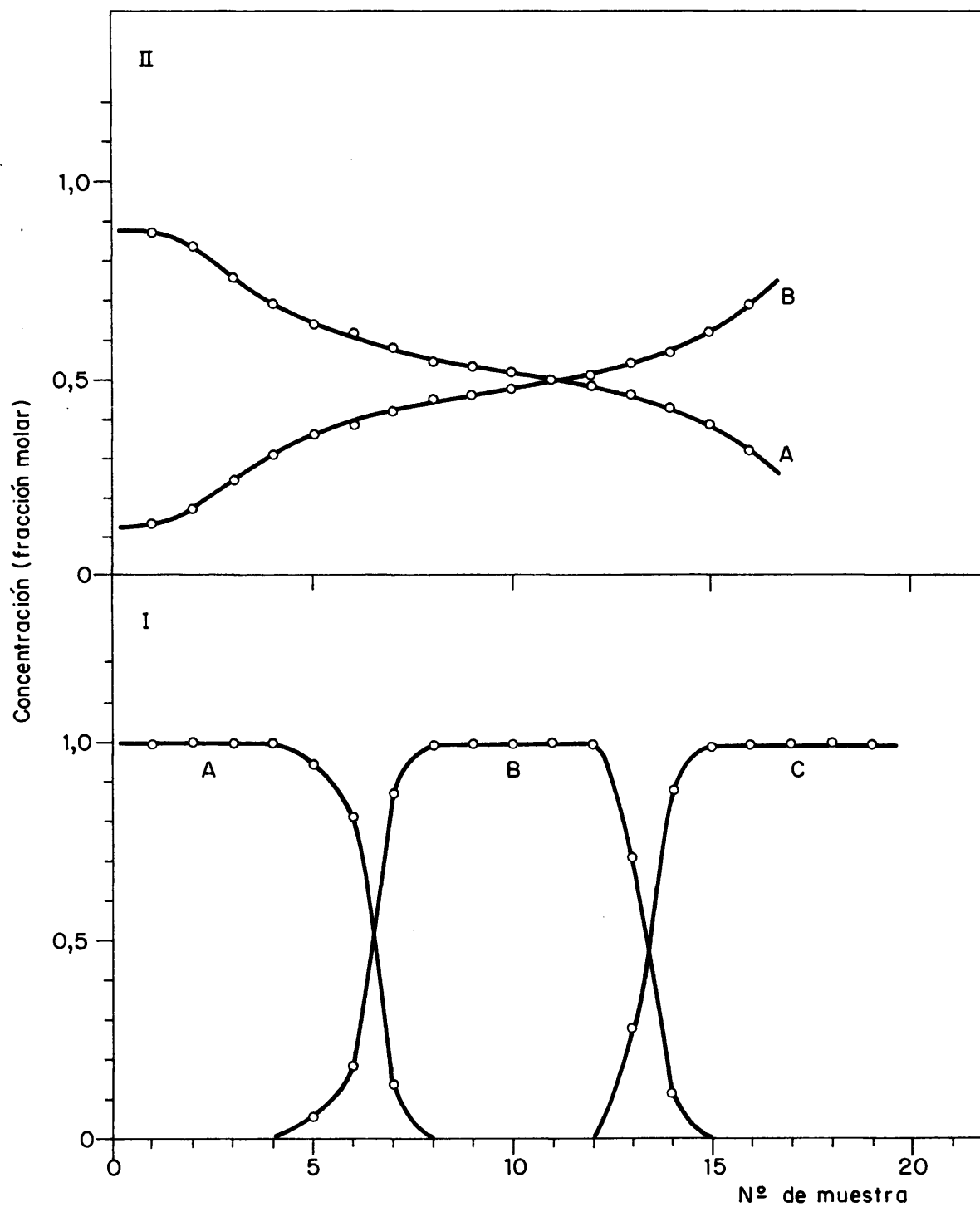


FIG.14.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA ISO-PROPILAMINA (A)-DIMETILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I.- A 70 °C. II.- A 14 °C.

dimetilamina por la resina disminuye, y los frentes presentan una amplia zona de mezcla, más marcada en el caso del sistema dimetilamina-iso-propilamina, mientras que en el sistema dimetilamina-etilamina el frente continúa bien definido, aunque menos que a temperatura elevada.

Las experiencias llevadas a cabo con el sistema dimetilamina-propilamina (Fig. 15) a baja temperatura (14°C) demostraron que la separación era nula, encontrándose en el efluente ambas aminas en la misma proporción, aproximadamente. A esta temperatura las dos aminas presentan la misma afinidad para con la resina. Por el contrario, a 70°C la propilamina tiene mayor afinidad por el intercambiador que la dimetilamina. A temperaturas inferiores de 14°C quizá podría esperarse unos frentes más definidos y este sistema podría ser utilizado.

Finalmente, el sistema dimetilamina-sec-butilamina cumple bien la condición deseada (Fig. 16). Por debajo de 15°C la dimetilamina presenta menor afinidad por el intercambiador iónico que la sec-butilamina y puede ser desplazada cuantitativamente por ésta última, mientras que a temperaturas superiores a 35°C su afinidad por la resina es superior y puede desplazar a la sec-butilamina. Se consigue una buena separación de las dos aminas y los frentes están bien definidos en ambos casos. Las experiencias llevadas a cabo empleando dos columnas en serie confirman su utilidad para un desplazamiento recíproco total.

4.2.4 Desplazamientos recíprocos. Con el propósito de averiguar el comportamiento que presentan algunos de los sistemas binarios de aminas que se han ensayado en las experiencias anteriores de desplazamiento con hidróxido sódico con respecto a los fenómenos de difusión, se han reali-

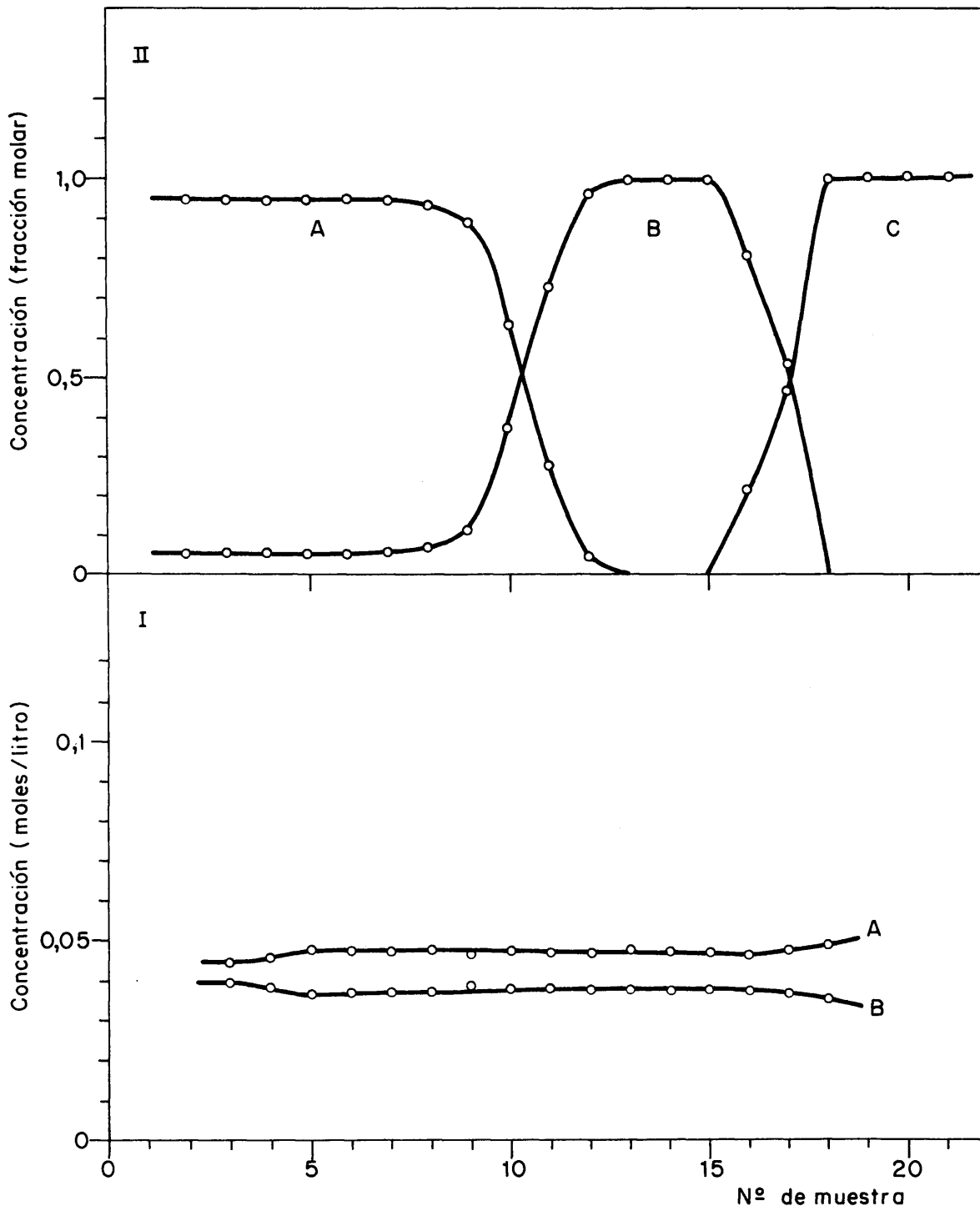


FIG.15.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA PROPILAMINA (A) - DIMETILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I. - A 14 °C. II. - A 70 °C.

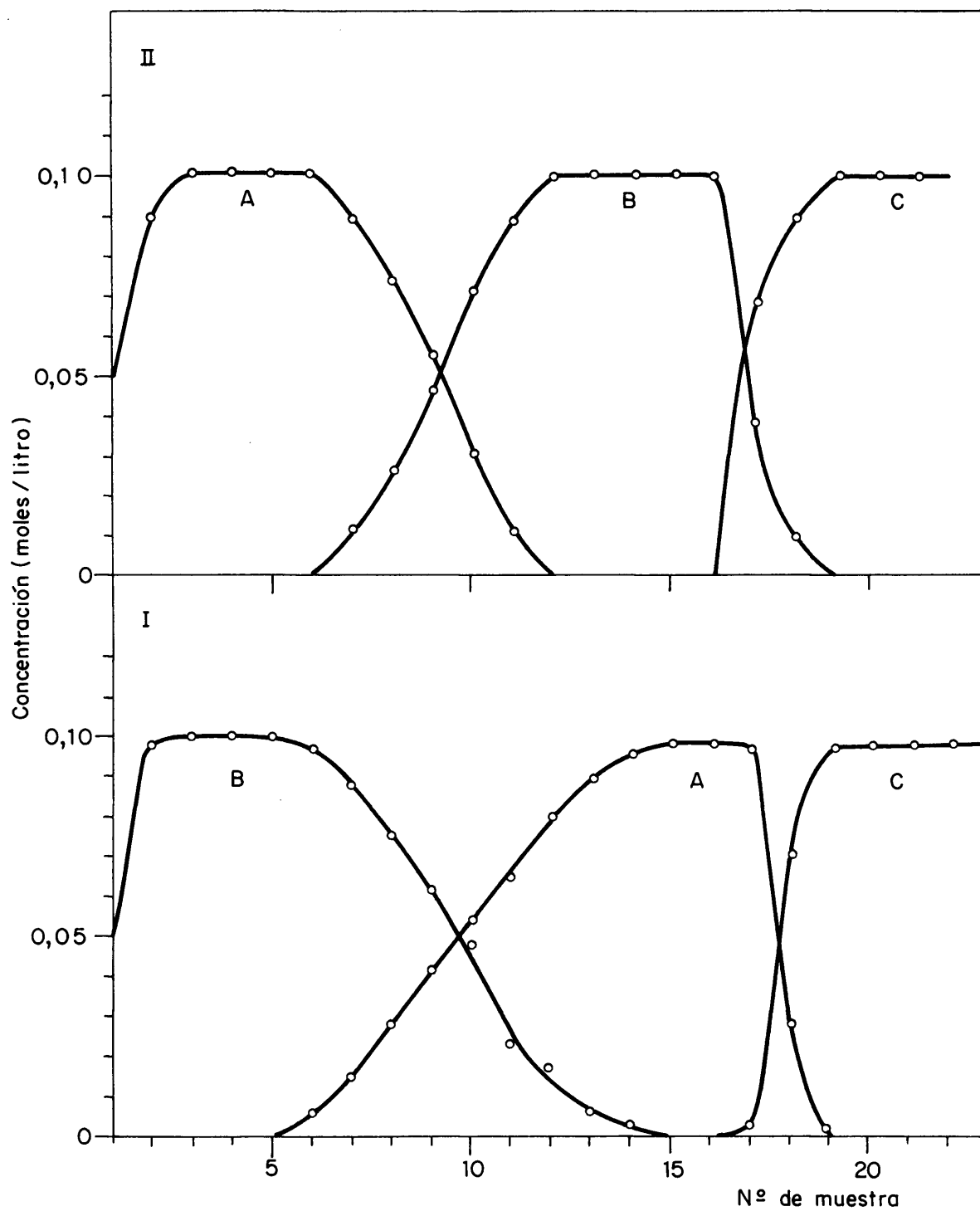


FIG.16.- DESPLAZAMIENTO DE LA BANDA DIMETILAMINA (A) - SEC-BUTILAMINA (B) SOBRE RESINA DOWEX 50 W, X-2 (100-200 MALLAS) CON HIDROXIDO SODICO (C) 0,1 N. I.- A 55 °C. II.- A 4,5 °C.

zando varias pruebas de desplazamientos recíprocos a dos temperaturas diferentes para comprobar si los frentes de desplazamiento se mantienen sin difuminarse y por tanto, los sistemas eran adecuados para obtener nitrógeno-15 enriquecido.

4.2.4.1 Experimental.

Intercambiador iónico

Se utilizó resina catiónica Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas).

Columnas

Se emplearon columnas de vidrio Pyrex de 0,78 cm² de sección transversal y 28 cm de longitud. Estas columnas van provistas de camisa exterior por la que circula agua procedente de un termostato. Las temperaturas se mantienen dentro de un error de $\pm 1^{\circ}$ C.

Análisis

El análisis de las muestras que se colectan se hace por cromatografía de gases de la misma forma que la descrita en 4.2.3.1.

Procedimiento

La columna descrita con anterioridad conteniendo intercambiador iónico en la forma hidrógeno se convierte a la forma de una de las aminas haciendo pasar una solución 0,1 N de la base hasta que el efluente tenga reacción básica y la columna esté totalmente en forma amina. Se hace circular agua por la camisa de la columna a la temperatura deseada y cuando toda la columna está a la misma temperatura se desplaza con solución 0,1 N de la otra base a una velocidad de flujo de 0,78 ml/min.cm². El efluente se recoge en fracciones de unos 25 ml que se analizan.

Se han llevado a cabo los desplazamientos recíprocos de butilamina por dimetilamina a 40 y 50 °C; de dimetilamina por butilamina a 0, 10 y 20 °C; de sec-butilamina por dimetilamina a 40 °C y de dimetilamina por sec-butilamina a 15 °C,

4.2.4.2 Resultados. Los desplazamientos recíprocos de dimetilamina y butilamina se representan en la Fig. 17. Los frentes de los desplazamientos están bien definidos. Sin embargo, este sistema no se puede utilizar puesto que no es adecuado para un desplazamiento recíproco total, como se ha indicado ya en las experiencias que se han realizado con esta pareja de aminas de los desplazamientos con hidróxido sódico.

Se representa en la Fig. 18 los desplazamientos recíprocos de dimetilamina y sec-butilamina, representándose en ordenadas la concentración del efluyente y en abscisas el número de la muestra colectada. Se observa que los frentes de desplazamiento están bien definidos y que se desplazan sin difuminarse.

Con esta serie de experiencias se confirma que el sistema dimetilamina-butilamina puede ser empleado en la separación de los isótopos estables del nitrógeno por sucesivos desplazamientos de una y otra base.

Se propone como método de separación de aminas en macroescala la cromatografía de desarrollo por desplazamiento en un intercambiador iónico, debido a la diferente afinidad y a su variación en función de la temperatura que presentan por el intercambiador las bases nitrogenadas débiles. Las temperaturas óptimas de separación de las diversas mezclas ensayadas, se deducen de las experiencias descritas.

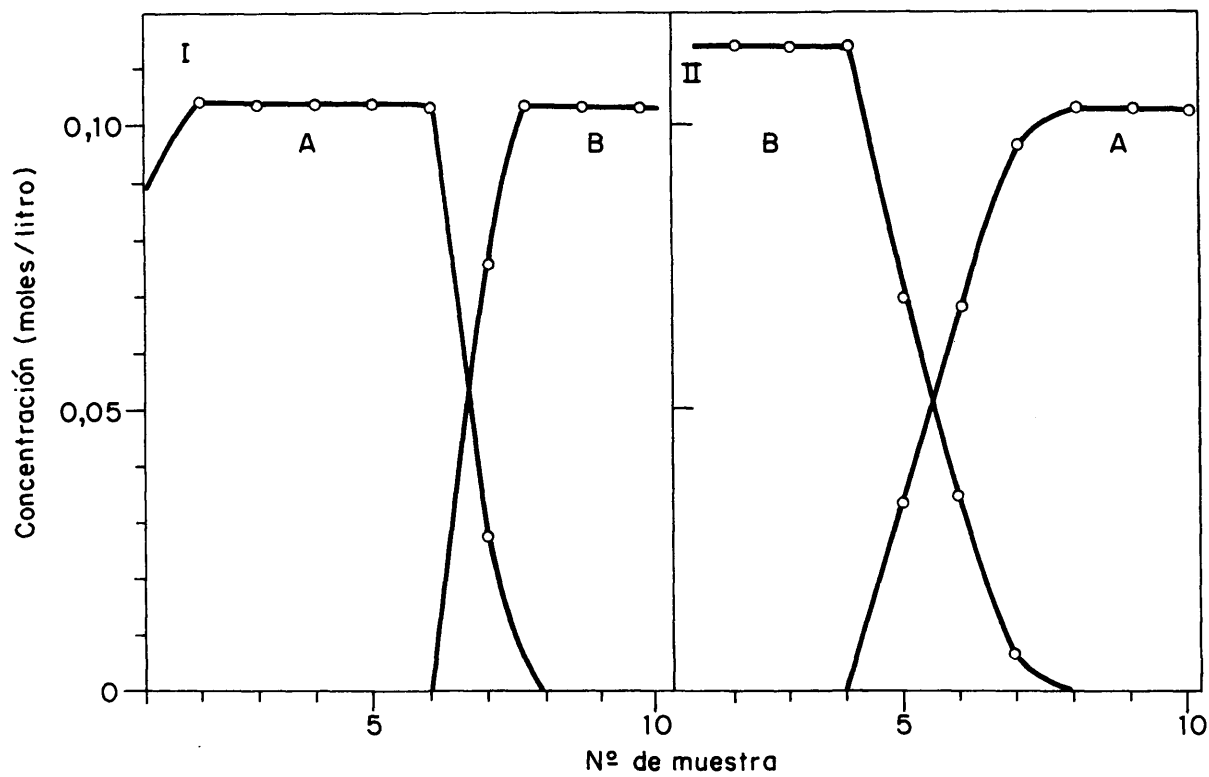


FIG. 17.- CURVAS DE DESPLAZAMIENTO. I.- DIMETILAMINA (A) POR BUTILAMINA (B) A 20 °C. II.- BUTILAMINA (B) POR DIMETILAMINA (A) A 50 °C.

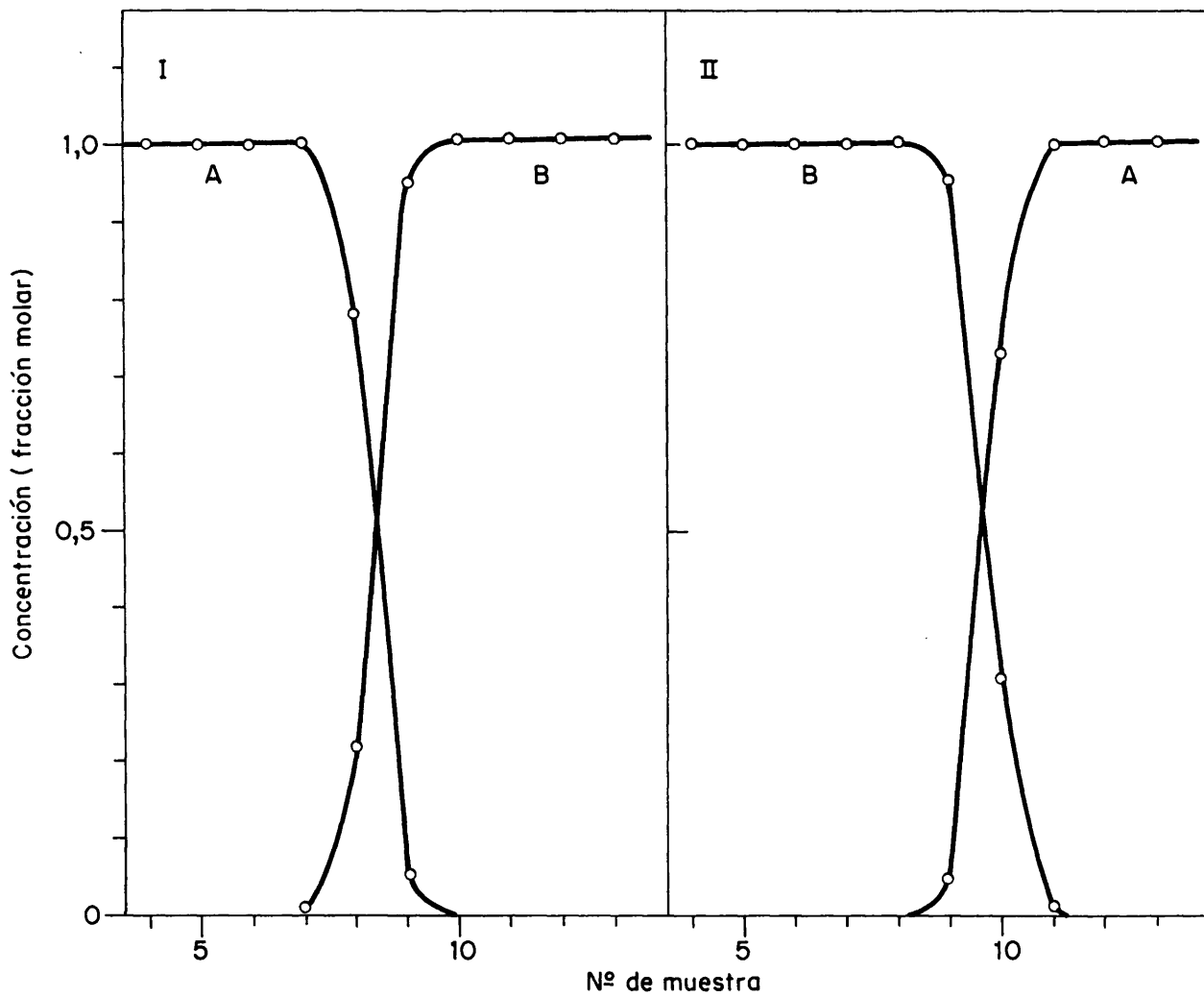


FIG. 18. - CURVAS DE DESPLAZAMIENTO. I.- DIMETILAMINA (A) POR SEC-BUTILAMINA (B) A 15 °C. II.- SEC-BUTILAMINA (B) POR DIMETILAMINA (A) A 40°C.

5. FACTOR DE SEPARACION

5. FACTOR DE SEPARACION

5.1 Introducción

En todos los métodos estadístico de separación de isótopos existe un efecto elemental que determina el grado de enriquecimiento que puede conseguirse en una etapa. A este efecto se le llama factor de separación.

Dos isótopos de un mismo elemento considerados como dos constituyentes diferentes de una mezcla tienen una diferencia de partición entre dos fases que es extremadamente pequeña y que viene representada por el factor de separación isotópico.

En un proceso de equilibrio se define el factor de separación como el cociente de la relación isotópica de un elemento dado en las fases que se encuentran en equilibrio.

$$K = \frac{r}{R} = \frac{n/1 - n}{N/1 - N} = 1 + \xi \quad [48]$$

donde las letras mayúsculas y minúsculas indican, respectivamente, la composición isotópica en cada una de las dos fases o especies químicas que están en equilibrio.

Para cada uno de los métodos de separación de isótopos r y R están referidos a sus fases específicas. Para una centrífuga de gas, representan las relaciones isotópicas en el centro y en la periferia en la que no existen corrientes de convención. Para la difusión térmica, representan la composición en dos balones que se encuentran a diferentes temperaturas y que se comunican entre sí por difusión.

Para procesos que se basan en una diferencia de las velocidades de flujo o de velocidad de reacción de dos isótopos, como son la difusión gaseosa, electromigración y algunos procesos bioquímicos, el factor de separación se define como

$$K = \frac{v_1}{v_2} \quad [49]$$

donde v_1 y v_2 son las velocidades de flujo que tienen los dos isótopos que se separan.

En un proceso de intercambio iónico, el intercambiador iónico en contacto con la solución, constituye un sistema de dos fases. La resina se comporta como una segunda fase líquida no miscible con la primera. En este caso, r y R representan las relaciones isotópicas en las fases de intercambiador y solución, respectivamente.

Para emplear este procedimiento es necesario tener el elemento del que se desee separar los isótopos en la forma de un compuesto iónico, como catión con el fin de emplear un intercambiador catiónico o bien como anión y en este caso se ha de utilizar una resina que intercambia aniones.

El parámetro ξ del que depende la separación es muy pequeño, es decir, que las composiciones isotópicas de los iones repartidos en las dos fases, son muy próximas. Se han determinado experimentalmente algunos valores de ξ para distintas especies isotópicas que son 2 a $3 \cdot 10^{-3}$ para los isótopos 6 y 7 del litio, $2 \cdot 10^{-3}$ para los isótopos 14 y 15 del nitrógeno en el ión amonio, $1,4 \cdot 10^{-4}$ para los isótopos 22 y 24 del sodio, menos de 10^{-4} para los isótopos 235 y 238 del uranio en el ión uranilo.

Los valores de las constantes isotópicas están comprendidas entre 1,0001 y 1,03 según los isótopos y las reacciones de equilibrio consideradas. La separación de los isótopos de los elementos ligeros es la que ha sido estudiada con más frecuencia. Si la separación está basada en las pequeñas diferencias que existen en las propiedades de los isótopos por tener masa diferente, es más grande la diferencia relativa entre las masas de los isótopos más ligeros que la de los isótopos más pesados. En general, cabe esperar factores de separación más elevados en los elementos ligeros que en los pesados.

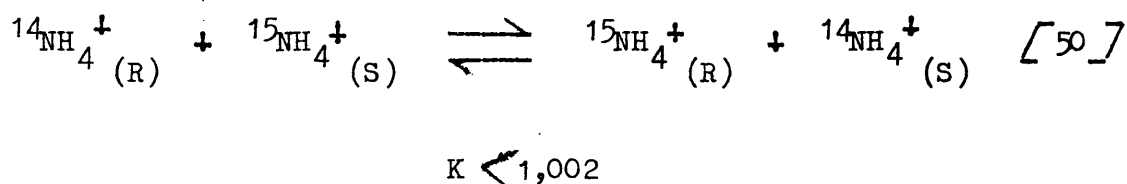
Los valores tan pequeños de los factores de separación isotópicos obtenidos por efecto del cambio iónico pueden ser debidos a que los iones se encuentran en el intercambiador y en la solución exterior en un estado de solvatación idéntico. La diferencia de afinidad que presenta un intercambiador por los dos iones aumenta a medida que se hace mayor la diferencia de sus radios. Para los isótopos estas diferencias en las características físicas son muy pequeñas, lo que da origen a valores de ξ de muy poca magnitud.

En algunos casos, es posible encontrar algún efecto suplementario que aumento, de alguna manera, los valores de los coeficientes de separación isotópica. Se ha estudiado la influencia que ejerce alguno de ellos en la modificación de los valores del factor de separación. Los más importantes son reacciones químicas de oxidación-reducción, formación de complejos y reacciones ácido-base.

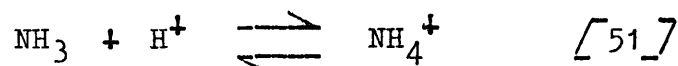
En ocasiones se superpone a la reacción de intercambio isotópico entre los iones simples, alguna reacción química de este tipo en solución

o en fase de resina, por lo que la diferencia de comportamiento de los dos iones frente a un intercambiador se puede aumentar por sus diferencias de reactividad química. Este tipo de reacciones que forman parte de la separación, a veces producen efectos que son de una importancia definitiva.

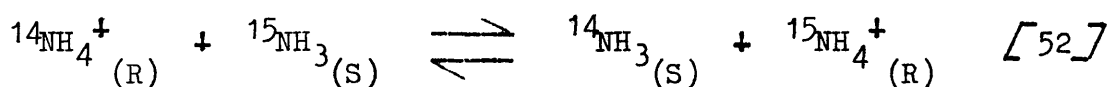
En el caso de la separación de los isótopos estables del nitrógeno por intercambio iónico se utiliza el ión amonio como portador de los dos isótopos. La diferencia de afinidad de los isótopos ^{14}N y ^{15}N para con el intercambiador es muy pequeña. A la reacción de intercambio



se superpone la reacción ácido-base



cuya constante de equilibrio es ligeramente diferente para los dos isótopos del nitrógeno. La reacción global de intercambio es



que tiene un factor de separación $K = 1,025$.

La diferencia de afinidad de los dos isótopos para con la resina es notablemente más grande.

Para poder utilizar este fenómeno de manera favorable y que el factor de separación aumente, es necesario favorecer la partición entre las fases, de tal forma que una de las especies isotópicas, sea un ión o un complejo, se encuentre preferentemente en una de las fases que forman el sistema. Para la separación de los isótopos del nitrógeno por intercambio iónico, el ión amonio se fija preferentemente en la fase de intercambiador, mientras que las moléculas de amoniaco permanecen en la fase acuosa exterior.

Existen diversas posibilidades del mismo tipo para cationes metálicos, con procedimientos en los que exista la posibilidad de que se formen complejos. Entre ellos se encuentra la posibilidad de formación de complejos en solución y cationes que se fijan en un intercambiador catiónico. En este caso, los complejos deben ser suficientemente estables para que el elemento en la solución permanezca prácticamente por completo en forma de complejo y que no presente tendencia a formarlos en fase de intercambiador en forma apreciable. Otra posibilidad sería que existan cationes en solución y complejos en el intercambiador, bien con los grupos funcionales de una resina que pueden actuar como complejantes o en la forma de complejos aniónicos que se fijan en un intercambiador de aniones.

Se ha encontrado que el factor de separación, para cualquier tipo de proceso, es independiente de la composición isotópica inicial, pero es función de la temperatura y varía en razón inversa a ésta.

La presión es un factor que no influye en los procesos de intercambio iónico. Otros factores influyen sobre la distribución de los isó-

topos entre las dos fases, entre ellos los más importantes son la concentración de la solución externa, tipo de intercambiador iónico, grado de entrecruzamiento, naturaleza del solvente, etc.

Independientemente del mecanismo que se utilice en la separación de isótopos, el valor de la diferencia de las propiedades que existen entre los dos isótopos para un proceso simple, que viene determinada por el valor del factor de separación, es de una importancia decisiva. Este valor condiciona el número de etapas que se necesitan para conseguir un enriquecimiento dado. El tamaño de la instalación y el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio entre las dos fases son inversamente proporcionales a ξ^2 . También se ha demostrado que para un proceso cromatográfico, conociendo el valor de ξ se puede calcular la longitud que debe recorrer una banda para alcanzar el estado estacionario, en el que, aunque se continúe el proceso de elución, no se consigue un mayor enriquecimiento. En isótopos que tengan el coeficiente ξ muy pequeño, para que exista una separación, es necesario que la banda recorra una gran longitud, por lo que es de gran interés que el valor de ξ sea lo mayor posible.

El consumo de energía y el coste de un proceso dependen del valor del factor de separación. El gasto que se ocasiona en un proceso reversible, en el que la mayor parte de la energía se consume en la operación de reflujo en los extremos de una columna, es inversamente proporcional a ξ . Son particularmente altos en el intercambio químico y en el proceso de destilación del hidrógeno líquido.

Los procesos de equilibrio se pueden considerar que son casi reversibles, en donde, aunque se utilizan varias etapas, sólo se requiere

energía en los extremos de los ciclos. Los procesos reversibles, en separaciones isotópicas de elementos ligeros, con valores del factor de separación semejantes, consumen una cantidad de energía menor que los procesos reversibles.

El enriquecimiento máximo que se consigue en la cabeza y en la cola de una banda en un proceso de cambio iónico es función de la longitud de la banda y del factor de separación isotópico. Depende, por otra parte, de un factor empírico que caracteriza la eficiencia de la columna y es la altura equivalente de plato teórico. El interés de una columna de intercambio iónico, reside, comparado con otros métodos similares de partición entre dos fases, en el hecho de que tienen un gran número de platos teóricos.

5.2 Determinación del factor de separación. Tratamiento teórico.

Se han determinado factores de separación de varias especies isotópicas, empleando distintos métodos, por medio de cambiadores iónicos. Entre los resultados que se han obtenido, sólo un número pequeño han sido confirmados por estudios que han efectuado investigadores diferentes.

5.2.1 Equilibrio discontinuo. El método de equilibrio simple consiste en establecer un equilibrio entre una cierta cantidad de resina y un volumen dado de solución. A continuación se determina la composición isotópica en las dos fases.

Se supone que un catión simple C^{n+} tiene isótopos $C_1^{n+} + C_2^{n+}$. El intercambiador iónico que contiene el mismo catión C^{n+} se pone en con-

tacto con una solución que contiene el mismo catión. En el equilibrio, el intercambiador presentará con la solución una diferencia en la composición isotópica que viene caracterizada por el valor del factor de separación.

$$K = \frac{\left[C_1^{n+} \right]_S \left[C_2^{n+} \right]_R}{\left[C_2^{n+} \right]_S \left[C_1^{n+} \right]_R} = 1 + \xi \quad [53]$$

Este coeficiente de separación isotópico es la constante clásica de intercambio de iones y depende de la diferencia de afinidad que presenta el intercambiador iónico por los dos iones $C_1^{n+} + C_2^{n+}$.

Este método es muy impreciso para que se puedan obtener resultados aceptables. La precisión de los análisis es del mismo orden de magnitud que el rendimiento que se obtiene en los casos más favorables.

Otro método que se emplea con más frecuencia consiste en efectuar varios equilibrios sucesivos y aplicar la fórmula de destilación de Rayleigh.

Este método lo usaron por primera vez Taylor y Urey en la determinación del factor de separación de los isótopos del litio (25). Añadieron una pequeña cantidad de Decalso (un aluminosilicato) a una disolución que contenía cloruro de litio. Seguidamente, dejaron que la solución alcanzase el estado de equilibrio y después filtraron el intercambiador. Esta operación la repitieron varias veces, empleando en cada operación Decalso nuevo en la forma sodio, hasta que la composición del litio quedó reducida por un factor de 70 de la concentración inicial.

El factor de separación, K , del litio, para este procedimiento, viene dado por la fórmula de destilación de Rayleigh

$$\left[\frac{1 - N_0}{1 - N} \right]^{1/K-1} \left[\frac{N}{N_0} \right]^{K/K-1} = \frac{W_0}{W} \quad [54]$$

donde N_0 es la fracción molar del litio-7 en la cantidad inicial de sustancia W_0 y N es la fracción molar que tiene la cantidad final W .

Este método tiene el inconveniente de que es necesario establecer muchas veces el equilibrio entre la solución y el intercambiador, se consume mucho tiempo y es muy laborioso. Además no es muy preciso debido a los errores de los análisis de las composiciones isotópicas en las dos fases.

Roberts (117) introdujo algunas modificaciones en la ecuación [54] que son útiles para la determinación del factor de separación por el método de equilibrios discontinuos.

5.2.2 Elución cromatográfica. También Taylor y Urey (25), además de las experiencias llevadas a cabo para determinar el factor de separación por el método de equilibrio discontinuo, trataron de separar los isótopos del litio empleando la técnica de elución cromatográfica. En la parte superior de una columna de zeolita en forma sodio, fijaron una banda de ión litio que después se eluye con una solución diluida de cloruro sódico. Estos autores consiguieron un enriquecimiento del litio. Como no tenían método adecuado para calcular el valor del factor de separación, a partir de los datos cromatográficos, no lograron dar una evaluación completa de este método.

En 1941 Martin y Synge (118) establecieron las analogías que existen entre la técnica de elución cromatográfica en una columna de intercambio iónico y el proceso que ocurre en una columna de destilación. Desarrollaron una teoría que posteriormente fué ampliada por Mayer y Thompkins (32) que permitía calcular los valores de los factores de separación a partir de los datos que se obtenían de la cromatografía de elución. Sin embargo, los resultados obtenidos por el empleo de esta teoría, no eran del todo exactos, debido a que es necesario introducir varias suposiciones en la derivación de las ecuaciones. Una de estas su suposiciones era que el transporte de la solución a través de la columna era discontinuo, que funcionaba, por lo tanto, en etapas, de forma similar a como ocurre en las columnas de destilación. Esta simplificación en la técnica de elución cromatográfica hace que el cálculo no sea adecuado para la determinación de factores de separación.

Jury (119) fué el primero que desarrolló una ecuación diferencial que explicaba, de forma adecuada, el proceso de separación isotópica en el método de cromatografía de elución. Este autor aplicó su técnica al trabajo desarrollado por Gross (27) sobre la separación de los isótopos del litio y obtuvo un valor de K igual a 1,0065. Los trabajos de Jury fueron complementados por Glueckauf y otros y más tarde simplificados por este mismo autor (120). De acuerdo con la teoría de Glueckauf la concentración de cada isótopo se puede representar, aproximadamente, por la ecuación

$$c_1 = \frac{m_1}{\bar{v}_1} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp \left[-\frac{N}{2} \frac{(\bar{v}_1 - v)^2}{\bar{v}_1 v} \right] \quad [55]$$

en donde

$$\frac{m_1}{\bar{v}_1} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} = \bar{c}_1 = c_{\text{max.}}$$

siendo

c_1 = concentración del isótopo 1 en el efluente.

m_1 = número de miliequivalentes del isótopo 1 puestos en la columna.

\bar{v}_1 = volumen de efluente para el que se observa la concentración máxima c_1 .

v = volumen de solución efluente.

N = número máximo de platos teóricos de la columna.

La relación de los dos isótopos es:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \exp \frac{N}{2} \left[\left(\frac{(\bar{v}_2 - v)^2}{\bar{v}_2 v} - \frac{(\bar{v}_1 - v)^2}{\bar{v}_1 v} \right) \right] \quad [56]$$

El factor de separación viene dado por

$$K = 1 + \xi \quad [57]$$

donde $\xi \ll 1$ y está dado por la relación de los volúmenes de elución de los dos picos, es decir

$$K = \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \quad [58]$$

Para una columna que tenga un número de platos teóricos elevado ($N > 5000$), cuando la concentración tiene todavía un valor que se puede medir, cualquier valor de v sigue la relación $(v - \bar{v}) \ll \bar{v}$. Por tanto la ecuación [56] se puede transformar en:

$$\ln \left(\frac{c_1 / c_2}{m_1 / m_2} \right) = \ln \left(\frac{c_1 / c_2}{c_1^0 / c_2^0} \right) \approx N \xi \frac{\bar{v} - v}{\sqrt{\bar{v} v}} \quad [59]$$

El número de platos teóricos se puede deducir de la forma de la curva de elución y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$N = 8 \left(\frac{\bar{v}}{\beta} \right)^2 \quad [60]$$

donde β es la anchura de pico eluida a la concentración

$$c = c_{\max.} / e \quad (e = 2,718)$$

y

$$\bar{v} = \sqrt{\bar{v}_1 \bar{v}_2}$$

Empleando la ecuación [59] se puede obtener el factor de separación de dos manoras. En primer lugar se puede representar gráficamente el $\ln \left[c_1/c_2 / c_1^0/c_2^0 \right]$ frente a $\bar{v} - v / \sqrt{\bar{v} v}$ lo que dá una línea recta de pendiente $N \xi$.

En segundo lugar, si las relaciones isotópicas se determinan en función de la mezcla total ($\Delta m/m$), la representación gráfica del $\ln \left[c_1/c_2 / c_1^0/c_2^0 \right]$ frente a ($\Delta m/m$) en un papel gráfico de probabilidad dará un gradiente ξN .

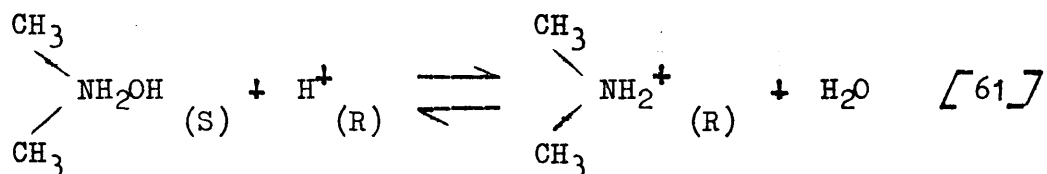
La técnica de elución cromatográfica da unos resultados más exactos que la técnica de equilibrio discontinuo, debido a que la separación isotópica que se consigue es mayor.

5.2.3 Cromatografía del punto de ruptura o análisis frontal. El método más seguro para calcular el factor de separación, tanto desde el punto de vista de la interpretación de los resultados como de la precisión de las medidas, consiste en utilizar la técnica de cromatografía del punto de ruptura o análisis frontal, como lo ha hecho Spedding para el caso de los isótopos del nitrógeno y también otros investigadores.

Este método es similar a la cromatografía de elución. La diferencia consiste en que en la elución cromatográfica, el ión que actúa como eluyente tiene menos afinidad para el intercambiador que los iones que son eluidos y además el ión eluyente acostumbra a ser el mismo que tiene inicialmente el intercambiador. En el proceso de elución hay una continua competencia de los dos iones a separar hacia el intercambiador. En el análisis frontal, los iones que se desplazan tienen mayor afinidad por el intercambiador que el ión que inicialmente estaba en la resina. De esta forma, existe un frente de desplazamiento muy marcado que avanza a través de la columna, a medida que se va añadiendo la solución que se estudia.

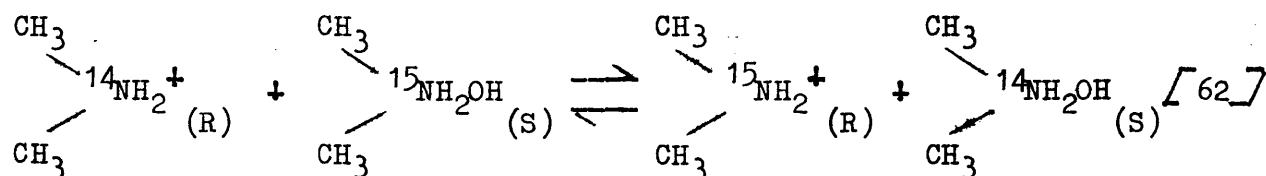
En la determinación del factor de separación de los isótopos estables del nitrógeno, por ejemplo, en el caso de dimetilamina, se hace pasar una solución de dimetilamina a través de una columna que contiene un intercambiador iónico en la forma hidrógeno. El ión hidrógeno es desplazado completamente por el ión dimetilamonio, debido a que la reacción

que tiene lugar en el frente de la banda está desplazada hacia la derecha por formación de un compuesto poco ionizado (H_2O)



Los subíndices R y S se refieren a las fases de intercambiador y solución, respectivamente.

Cuando todo el ión hidrógeno del intercambiador ha sido sustituido por el ión dimetilamonio, empieza a fluir la solución de dimetilamina por la parte inferior del lecho de intercambiador. En ese momento se comienza a recoger muestras. En las primeras fracciones que se colectan, la relación isotópica R de ^{15}N a ^{14}N es menor que la relación R_0 , que es la que existe en la solución alimentadora, debido a que la reacción de intercambio isotópico



está desplazada hacia la derecha ya que el ión que contiene el isótopo ^{15}N posee más afinidad por el intercambiador que el ión que contiene el isótopo ^{14}N .

A medida que se van recogiendo muestras, la relación isotópica R se va aproximando a R_0 , hasta que llega un momento en que la relación

isotópica de la solución efluente se hace igual a la relación de la solución alimentadora. La relación de ^{15}N a ^{14}N en la fase de resina debe diferir de R_0 en el factor K , debido a la relación de equilibrio

$$K = \frac{\left[(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^{15}\text{NH}_2^+ \right]_R \left[(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^{14}\text{NH}_2\text{OH} \right]_S}{\left[(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^{14}\text{NH}_2^+ \right]_R \left[(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^{15}\text{NH}_2\text{OH} \right]_S} =$$

$$= \frac{(^{15}\text{N})_R (^{14}\text{N})_S}{(^{14}\text{N})_R (^{15}\text{N})_S} = \frac{R_R}{R_S} = \frac{R_R}{R_0} \quad [63]$$

Esta ecuación se puede escribir de la forma

$$K = \frac{N_R}{1 - N_R} \cdot \frac{1 - N_0}{N_0} \quad [64]$$

donde N_R y N_0 son las fracciones molares de ^{15}N en el lecho de intercambiador y solución alimentadora, respectivamente. N_R puede escribirse también

$$N_R = \frac{n}{Q} \quad [65]$$

siendo Q la capacidad total de cambio del lecho de intercambiador, en equivalentes y n el número total de equivalentes de ^{15}N absorbidos en el intercambiador.

Si K en la ecuación [63] fuese exactamente igual a la unidad, no habría ninguna tendencia al enriquecimiento o empobrecimiento en ^{15}N en la fase intercambiador, cuando éste se pone en equilibrio con una solución de dimetilamina. Si K difiere de la unidad, n puede definirse como

$$n = n_0 + \Delta n \quad [66]$$

La ecuación [65] se transforma en

$$N_R = \frac{n_0 + \Delta n}{Q} = N_0 + \frac{\Delta n}{Q} \quad [67]$$

ya que

$$N_0 = \frac{n_0}{Q}$$

Sustituyendo la ecuación [67] en la ecuación [64] se tiene

$$K = \frac{\left[N_0 + \frac{\Delta n}{Q} \right] (1 - N_0)}{\left[1 - N_0 - \frac{\Delta n}{Q} \right] N_0} \quad [68]$$

$$K = \frac{\Delta n}{\left[1 - N_0 - \frac{\Delta n}{Q} \right] N_0 Q} + 1 \quad [69]$$

ε está relacionado con K por la ecuación

$$\varepsilon = K - 1 = \frac{\Delta n}{\left[1 - N_0 - \frac{\Delta n}{Q}\right] N_0 Q} \quad [70]$$

Despejando $\Delta n/Q$ en la ecuación [70] se obtiene la relación siguiente

$$\frac{\Delta n}{Q} = \frac{\varepsilon N_0 (1 - N_0)}{1 + \varepsilon N_0} \quad [71]$$

Como ε es pequeño comparado con la unidad, se puede despreciar el factor εN_0 del denominador de la ecuación. $\Delta n/Q$ es del orden de $\varepsilon N_0(1 - N_0)$, y por tanto mucho menor que la unidad o que N_0 .

Por consiguiente se puede despejar el valor de ε de la ecuación [71]

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{Q N_0 (1 - N_0)} \quad [72]$$

El incremento del número de equivalentes de ^{15}N adsorbidos en la resina, debe ser igual al decremento que existe en el efluente. Es decir

$$\Delta n = \Delta n_{\text{resina}} = -\Delta n_{\text{efluente}}$$

El valor de Δn viene dado por

$$\Delta n = \sum_{i=1}^{i=m} C_i V_i (N_0 - N_i) \quad [73]$$

donde

V_i = volumen de la fracción i del efluente (ml).

C_i = concentración en la fracción i (moles/l).

N_i = fracción molar de ^{15}N en la fracción i de las m fracciones que fueron colectadas.

N_0 = fracción molar de ^{15}N en la solución alimentadora.

La ecuación [72] se puede escribir ahora de la forma

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{C_i V_i (N_0 - N_i)}{Q N_0 (1 - N_0)} \quad [74]$$

Esta ecuación es la que se ha empleado para calcular los factores de separación.

5.3 Síntesis de sec-butilamina y dimetilamina marcadas con ^{15}N

En la determinación del factor de separación de las bases nitrogenadas por la técnica del punto de ruptura o análisis frontal, es imprescindible tener un método de análisis adecuado que permita conocer la composición isotópica en el efluente. El método que se empleó es el que se describe en la sección 3.1.2.

Como se ha dicho con anterioridad, las primeras fracciones que se colectan, una vez que se alcanza el punto de ruptura, poseen una relación isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ menor que la relación de la solución alimentadora, crece a medida que aumenta el volumen de efluente hasta llegar a la relación isotópica de la solución de partida. Si se emplea como so-

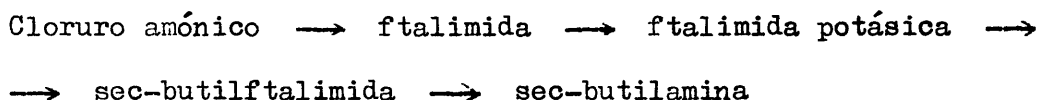
lución alimentadora compuestos nitrogenados que tengan composición normal (0,365 %) las primeras muestras que se colectan tendrán una composición isotópica más pequeña que la composición normal.

En este caso, el error relativo que se comete en los análisis de la composición isotópica en una relación tan pequeña será muy grande y se acumulará a lo largo de todos los cálculos necesarios para determinar el factor de separación. Si se parte de una solución de un compuesto enriquecido en ^{15}N como solución alimentadora, estos errores disminuirán en gran medida, dado que es posible conocer con más precisión las diferencias entre las relaciones isotópicas de la solución efluente y de la solución alimentadora.

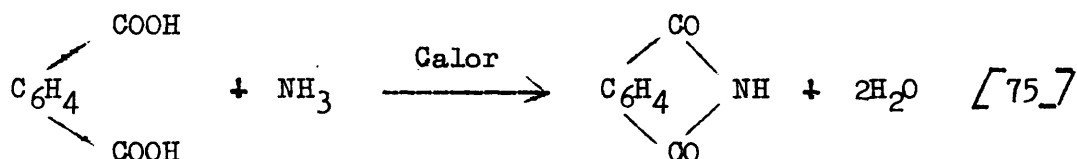
Con objeto de reducir al mínimo los errores de la composición isotópica se han determinado los factores de separación de las aminas que se han empleado en la unidad de separación de isótopos del nitrógeno (dimetilamina y sec-butilamina) empleando estas bases nitrogenadas marcadas con ^{15}N que se sintetizan a partir de cloruro amónico con un enriquecimiento en ^{15}N más elevado que el de composición normal. Por lo tanto, fué necesario poner a punto los métodos de síntesis más adecuados para la preparación de dimetilamina ^{15}N y sec-butilamina- ^{15}N . En cada caso se ha hecho un estudio previo de todos los pasos intermedios de las síntesis empleando compuestos nitrogenados de composición normal, y también de los procesos de purificación.

5.3.1 Síntesis de sec-butilamina. Para la obtención de sec-butilamina se ha seleccionado la síntesis de Gabriel utilizando ftalimida potásica.

Como producto inicial se emplea cloruro amónico, por lo que fué necesario hacer la siguiente serie de pases intermedios para la obtención de la amina.



5.3.1.1 Obtención de ftalimida-¹⁵N. La ftalimida se forma por la reacción del amoniaco sobre ácido ftálico en caliente, según la reacción:



Reactivos

Cloruro amónico-¹⁵N.

Acido ftálico.- Se cristaliza previamente de ácido acético, se decolora con carbón animal y se recristaliza de agua.

Hidróxido sódico al 40 %.

Procedimiento

En un matraz de tres bocas, B (Fig. 19) provista de una alargadera de salida Kjeldahl, D, en una de ellas, se introducen 200 m.moles (10,7 g) de cloruro amónico-¹⁵N disueltos en 30 ml de agua. Un tubo que actúa de condensador de aire une el trap Kjeldahl con un colector, E, que contiene 210 m.moles (34,9 g) de ácido ftálico cristalizado, químicamente puro y en fino estado de división, en suspensión en 80 ml de agua. Se

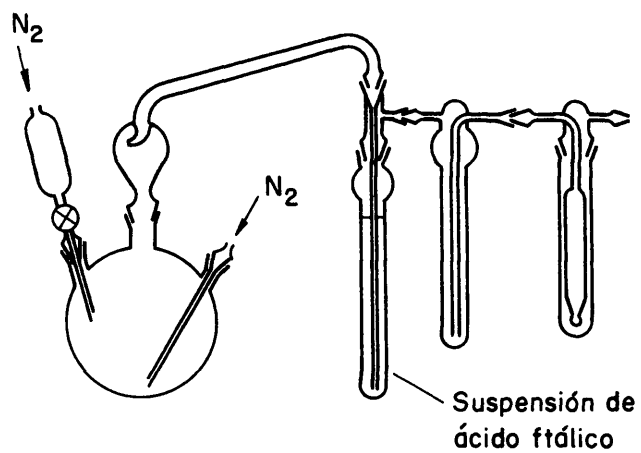


FIG.19. — PREPARACION DE FTALATO ACIDO DE AMONIO — ^{15}N .

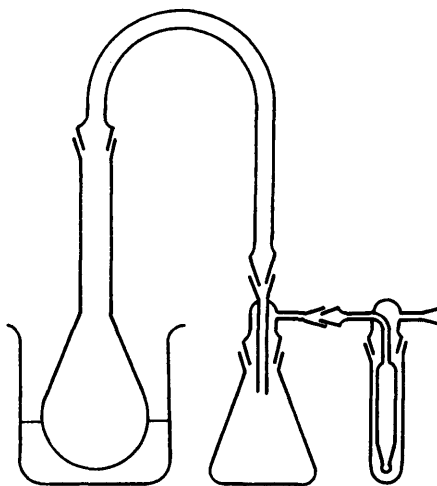


FIG.20. — OBTENCION DE FTALAMIDA — ^{15}N .

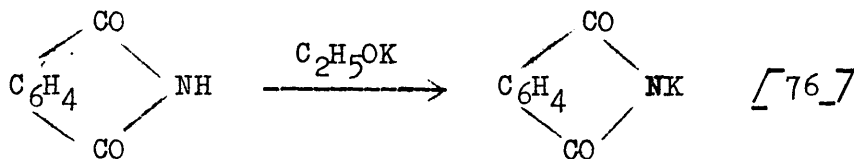
hace borbotear una suave corriente de nitrógeno en el matraz a través de la segunda boca, al mismo tiempo que se deja caer gradualmente mediante un embudo de decantación, A, hidróxido sódico al 40 % en un ligero exceso. Se calienta suavemente la solución. El amoniaco- ^{15}N que se desprende al efectuar este débil calentamiento se absorbe completamente en la suspensión de ácido ftálico. Al final se aumenta la calefacción y a través del refrigerante de aire se destila la mitad del volumen inicial de agua. Durante esta operación se suele disolver el exceso de ácido ftálico y la sal amónica formada. El desprendimiento y la destilación del amoniaco se verifican en un intervalo de 3-4 horas.

La solución del colector se transfiere a un matraz Kjeldahl, B, (Fig. 20) de 300 ml de capacidad, de vidrio Pyrex y se une a él un tubo en forma de U invertida (35-40 cm de longitud y 12-15 mm de diámetro) y se destila lentamente el agua sumergiendo la cuarta parte del matraz en un baño de Wood, A, que se calienta a 140 °C. Durante esta operación y la deshidratación subsiguiente se hacen pasar los vapores a través de un frasco lavador de ácido sulfúrico, E, para recuperar el amoniaco que se desprende. Una vez eliminada el agua, se eleva gradualmente la temperatura del baño. A 180-190 °C el residuo del matraz cristaliza. Durante este proceso parte de la sustancia se dispersa por las paredes del matraz y a aproximadamente los 200 °C se inicia la deshidratación de la sustancia. A 280-300 °C toda la ftalimida formada sublima en las paredes y cuello del matraz. En el proceso de deshidratación y sublimación se invierten aproximadamente 3 horas.

La ftalimida se retira del matraz de Kjeldahl arrastrándola con unos 40 ml de agua y se transfiere a un mortero donde se tritura; a con-

tinuación se agrega gota a gota una solución de carbonato sódico al 5 % hasta que la reacción sea alcalina. El precipitado se filtra, se lava con 80 ml de agua y se seca en un desecador de vacío; $pf = 288\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.3.1.2 Obtención de ftalimida potásica- ^{15}N . La ftalimida tiene propiedades débilmente ácidas y puede formar una sal con el hidróxido potásico. Con el etilato potásico reacciona de la forma:



Reactivos

Ftalimida- ^{15}N .

Etilato potásico 2 N.- Se prepara esta solución disolviendo 7,8 g de potasio en 100 ml de alcohol etílico anhidro.

Alcohol etílico anhidro.

Procedimiento

A una solución caliente de 200 m.moles de ftalimida (29,5 g) en 700 ml de alcohol etílico anhidro se añaden, agitando, 100 ml de una solución caliente de etilato potásico 2 N en alcohol anhidro. Se enfría la solución y la ftalimida potásica que se forma, precipita. Se filtra y se lava con alcohol etílico anhidro hasta que el filtrado no da reacción alcalina; a continuación se lava con acetona y se seca en un desecador de vacío. La solución alcohólica madre puede recuperarse y volverse a utilizar por lo que el rendimiento en ftalimida potásica llegar a ser cuantitativo.

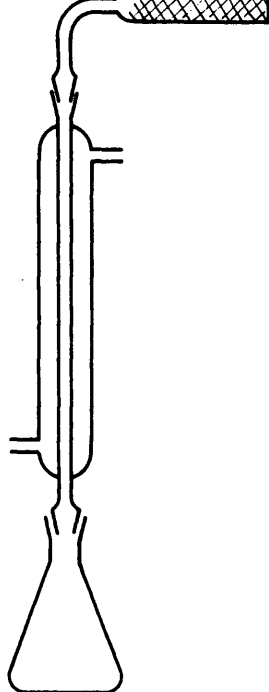


FIG. 21.-OBTENCION DE SEC-BUTILFTALIMIDA - ¹⁵N.

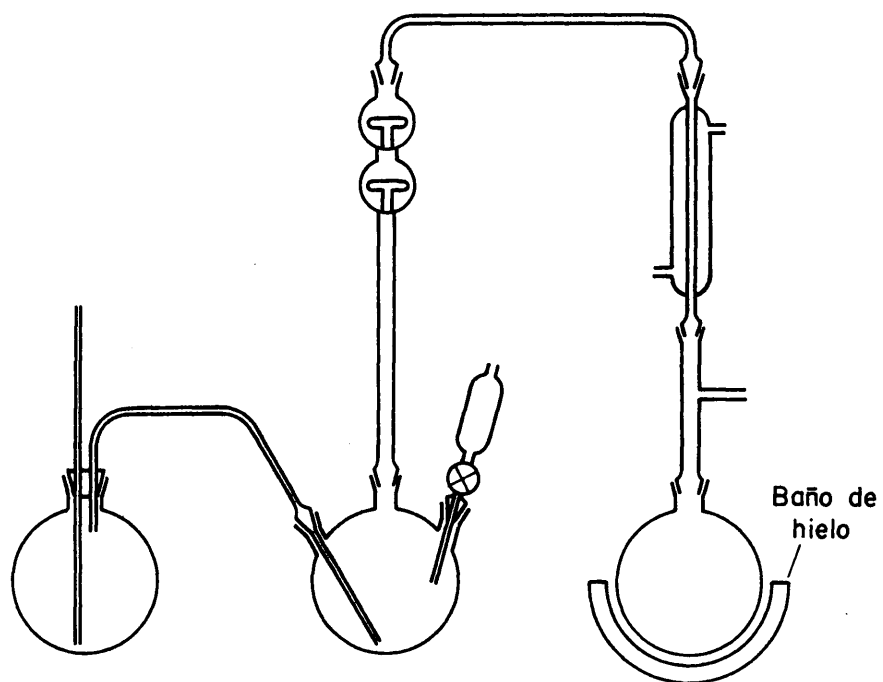
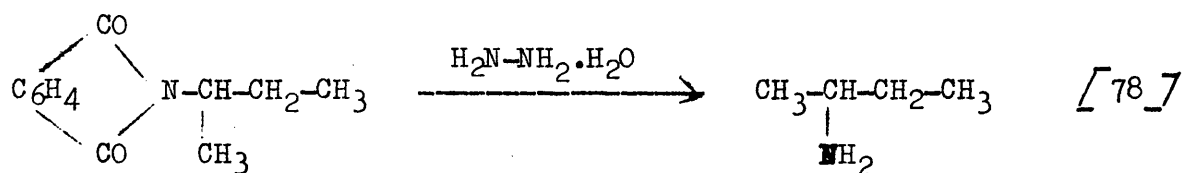


FIG. 22.- DESTILACION DE AMINAS A PARTIR DE SUS CLORHIDRATOS.

En el método normal de llevar a cabo la condensación de Gabriel, la ftalimida potásica y el haluro orgánico se calientan juntos sin ningún disolvente o en presencia de alguno no polar (como xilano). La insolubilidad de la ftalimida potásica en estas condiciones, retrasa la reacción, necesitándose un calentamiento prolongado (2 a 24 horas) y una temperatura relativamente alta. Estas condiciones conducen a rendimientos bajos y a productos impuros.

Si se emplea dimetilformamida como disolvente, la reacción comienza a temperatura ambiente de forma espontánea y puede completarse incluso en diez minutos si se emplean haluros muy reactivos. Se pueden aislar productos de gran pureza.

5.3.1.4 Obtención de sec-butilamina-¹⁵N. Por hidrólisis en medio básico la ftalimida alcoholada se desdobla en ftalato de sodio y una amina primaria. La ventaja que posee este método de preparación estriba en que como producto final se obtiene exclusivamente una amina primaria.



Reactivos

sec-Butilftalimida-¹⁵N.

Hidracina hidratada.

Acido clorhídrico concentrado.

Procedimiento

Al producto crudo de la amida obtenida en la etapa anterior se añaden 2,7 g (54 m.moles) de hidracina hidratada; la mezcla resultante se calienta en baño de vapor durante una hora (Fig. 21); durante este tiempo se separa un sólido blanco. Después se añaden 20 ml de agua y el metanol que se forma se destila en rotavapor a vacío. Se añaden 20 ml de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla resultante se calienta en baño de vapor durante una hora. Se enfría la mezcla y se separan 8,6 g de ftalhidracina por filtración. Se evapora el agua del filtrado en rotavapor a vacío hasta sequedad.

El clorhidrato de sec-butilamina que se obtiene, se destila, añadiendo hidróxido sódico al 40 %, poco a poco, hasta exceso y la amina que se desprende se arrastra con una corriente de vapor (Fig. 22). Se recoge sobre agua que se enfría exteriormente con hielo.

5.3.1.5 Purificación de sec-butilamina-¹⁵N. La sec-butilamina así obtenida se analiza por cromatografía de gases empleando la columna de fase estacionaria Carbowax 20 M sobre Chromosorb W modificado con hidróxido potásico en las condiciones experimentales que se describen en la sección 4.2.3.1. Se observa que la amina tiene una impureza, aproximadamente en un 2 %. Esta impureza se identifica como dimetilamina por cromatografía de gases: se miden los tiempos de retención del compuesto desconocido y de dimetilamina pura empleando dos columnas cromatográficas con fases estacionarias distintas y utilizando condiciones experimentales diferentes. Se empleó la columna que se indicó con anterioridad y otra con fase estacionaria Dowfax 9N9 sobre Chromosorb P modificado con hidróxido potá-

sico al 5 %. Se observa que los tiempos de retención coinciden lo que permite suponer que el compuesto es dimetilamina.

En la obtención de sec-butylftalimida a partir de ftalimida potásica y 2-bromo butano, se emplea dimetilformamida como disolvente. Este compuesto se elimina en rotavapor a vacío, pero no se puede conseguir la completa eliminación del mismo, aunque se emplee un vacío de 10^{-3} mm de mercurio y temperatura de 90 °C. Se supone que la dimetilamina que aparece como impureza se obtiene de la hidrólisis de dimetilformamida. Existe la misma impureza si se emplea en esta etapa de la síntesis ftalimida potásica comercial en lugar de la sustancia que se obtiene como producto de síntesis.

El método utilizado en la purificación de sec-butylamina fué la cromatografía de desarrollo por desplazamiento con hidróxido sódico en una columna de intercambio iónico. Como se ha descrito anteriormente (sección 4.2.3) se puede separar una mezcla de aminas por desplazamiento con hidróxido sódico, obteniéndose, en algunos casos, una separación completa con frentes bien definidos. En este caso se probaron los desplazamientos a temperaturas de 15 y 60 °C. A la temperatura alta, la sec-butylamina aparece antes en el efluente, lo que representa una ventaja para la purificación de este producto. Se desprecia la cola en donde aparecen las impurezas. Sin embargo, el empleo de una temperatura elevada tiene el inconveniente de que se forman burbujas en el lecho de resina lo que dificulta el intercambio. A 15 °C la dimetilamina aparece en cabeza, pero deja mucha cola y se tendría que despreciar gran parte de producto, por lo que sería conveniente emplear una temperatura inferior. Se empleó una temperatura de 5 °C con resultados plenamente satisfactorios.

5.3.1.5.1 Experimental.

Reactivos y material

Intercambiador iónico.- Se empleó resina catiónica Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas) acondicionada por sucesivas eluciones con hidróxido sódico y ácido clorhídrico.

Columna.- Se emplearon dos columnas de vidrio Pyrex de 3,48 cm² de sección y 120 cm de longitud. Las columnas van provistas de camisa por la que circula agua procedente de un termostato.

Análisis

La solución efluente se recogió mediante un colector de fracciones de volumen constante. Para el análisis de la composición química de cada muestra se empleó la cromatografía de gases en las mismas condiciones experimentales que se describen en la sección 4.2.3.1.

Procedimiento

En una de las columnas que se describieron anteriormente, se fija aproximadamente la mitad de la amina obtenida, unos 55 cm de banda, y a continuación se desplaza con solución de hidróxido sódico 0,15 N. Las dos columnas están conectadas en serie. A la salida de cada columna se pone una célula de conductividad con el objeto de comprobar el paso del fin de la banda de una columna a otra. Cuando la banda pasa totalmente y toda la resina contenida en una de las columnas está en forma sodio, esta columna se regenera con ácido clorhídrico y se lava para poderla utilizar de

nuevo. De esa manera la banda puede recorrer la longitud que se desee. La banda recorrió cuatro columnas, equivalentes a una longitud de 4,8 m con una velocidad de avance de 3,7 cm/hora. La temperatura de la columna fué de 5 ± 1 °C. La experiencia tiene una duración de unas 110 horas

Se repite el mismo desplazamiento, con las mismas condiciones experimentales, con el resto de la amina.

5.3.1.5.2 Resultados.

En estas condiciones la amina se obtiene completamente pura. En la Tabla XXII se dan los valores de la composición química de la cabeza de la banda, expresados en fracción molar en función de la muestra colectada. Se desprovió toda la cabeza de la banda.

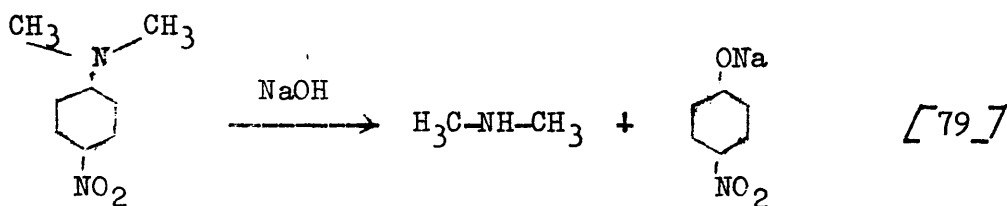
TABLA XXII.- Composición química de la cabeza de la banda en la purificación de sec-butilamina.

Nº de muestra	Fracción molar	
	Dimetilamina	sec-butilamina
1	0,285	0,715
2	0,062	0,938
3	0,027	0,973
4	0,031	0,969
5	0,030	0,970
6	0,006	0,994
7	0,000	0,100

En la determinación del factor de separación se emplea esta amina con una composición isotópica más baja (11,6 % de ^{15}N) que la composición de amina que se había obtenido (23,2 %). Por lo tanto fué necesario diluirla con amina sin marcar, de composición normal. Para la dilución se emplea sec-butilamina Fluka que se purifica por cromatografía de intercambio iónico, haciendo pasar una solución 0,15 N de la amina por un lecho de intercambiador iónico. Cuando se alcanza el punto de ruptura se desprecian unos 200 ml de cabeza y se recoge el resto de la amina libre de impurezas.

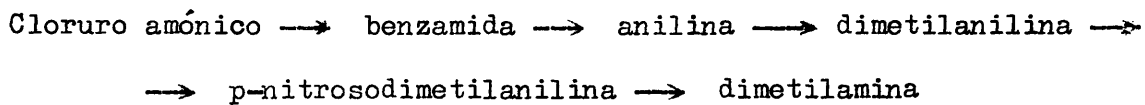
5.3.2 Síntesis de dimetilamina- ^{15}N .

5.3.2.1 Hidrólisis de p-nitrosodimetilanilina. De la revisión bibliográfica que se hizo de los métodos de síntesis de dimetilamina, se seleccionó, en primer lugar, la obtención a partir de p-nitrosodimetilanilina. Este compuesto cuando se hierve con una solución de un hidróxido alcalino, forma dimetilamina y la sal del p-nitrosofenol.



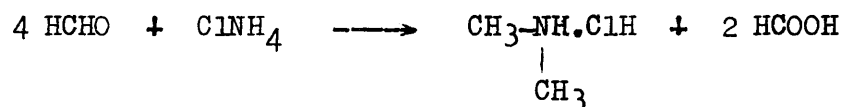
Esta síntesis tiene la ventaja de que como producto final debe obtenerse dimetilamina pura.

Como es necesario emplear como producto de partida cloruro amónico- ^{15}N se ha hecho la siguiente serie de pasos intermedios.



Los resultados que se obtienen con esta síntesis de dimetilamina no son los que cabía esperar. El rendimiento global es muy bajo debido a los rendimientos parciales de cada etapa. Como se emplea una gran cantidad de producto (1 mol) probablemente hay una pérdida de anilina o de dimetilanilina por arrastre durante la evaporación de la gran cantidad de éter (4 litros) que se emplea para su extracción. Se consume mucho tiempo y resulta muy laborioso hacer todas las etapas. El producto final que se obtiene se analiza por cromatografía de gases y se observa que contiene dos impurezas en una proporción total del 5 %, aproximadamente, con relación al producto puro. Una de ellas se identifica como metilamina, la otra es una sustancia desconocida.

5.3.2.2 Síntesis de dimetilamina con formaldehído. Buscando un método más conveniente se ensaya la metilación directa del cloruro amónico con formaldehído, de acuerdo con la reacción:



Reactivos

Cloruro amónico-¹⁵N.

Formaldehído, solución al 35 %.

Procedimiento

En un matraz de fondo redondo provisto de un refrigerante para destilar y de un termómetro que se sumerja bien en el interior del líquido de reacción (Fig. 23) se introducen 200 m.moles de cloruro amónico y 800 m.moles de formaldehído en solución al 35 %. La mezcla se calienta en baño de agua hasta que no pase más destilado. Mientras destila la mezcla se mantiene en 70-75 °C. Después de haber destilado totalmente esta primera fracción se pone un baño de silicona y se calienta el matraz de reacción hasta 200 °C. La temperatura se mantiene en este punto hasta que no destila nada más (4 a 6 horas). El destilado contiene ácido fórmico, formiato de metilo y agua.

El matraz de reacción contiene una mezcla de cloruro amónico y clorhidratos de metilamina, dimetilamina y trimetilamina. Esta mezcla se destila en presencia de exceso de hidróxido sódico por arrastre con una corriente de vapor (Fig. 22). Se recoge sobre agua que se enfría exteriormente con hielo.

Este método de síntesis se ensayó varias veces, empleando cloruro amónico de composición normal, variando las condiciones experimentales de temperatura, proporción de los reactivos, y tiempo de reacción para conseguir las condiciones óptimas en las que la proporción de dimetilamina resulte máxima. En cada caso la mezcla de reacción se analiza por cromatografía de gases.

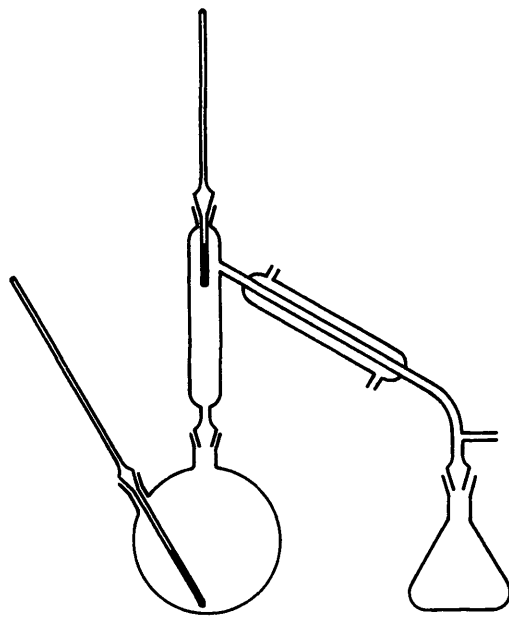


FIG. 23.- OBTENCION DE DIMETILAMINA - ^{15}N .

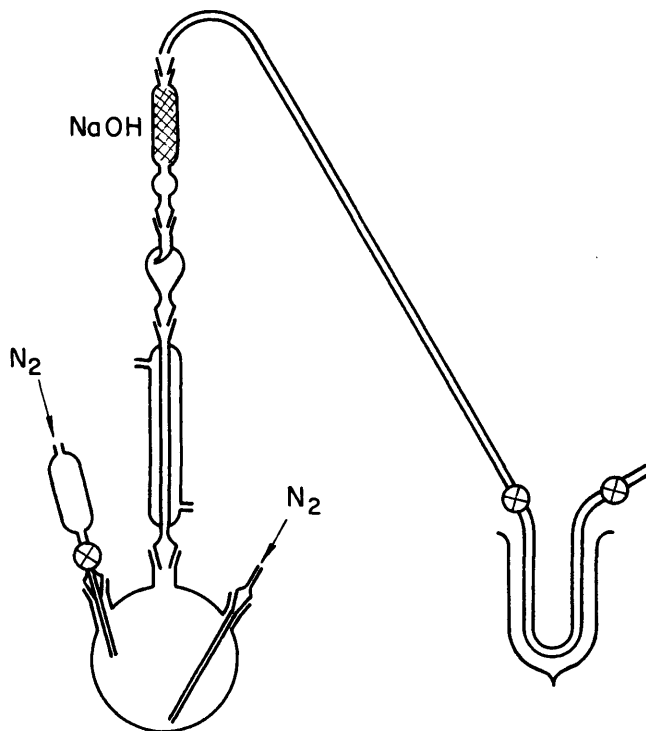


FIG. 24.- DESTILACION DE DIMETILAMINA.

5.3.2.2.1 Separación de las tres metilamina y de amoniaco.

a) Cromatografía de intercambio iónico.

El método de separación de aminas por cromatografía de desarrollo por desplazamiento en columnas de cambio iónico se basa en la diferencia de afinidad que presentan las tres metilaminas por un intercambiador iónico, debido a los valores diferentes de sus constantes de basicidad. El orden de aparición en el efluente de estos compuestos en un desplazamiento, es decir, en orden de afinidad creciente por el intercambiador, es amoniaco, trimetilamina, metilamina y dimetilamina. Como se ha descrito en la sección 4.2.3, se consigue que la diferencia de afinidad por el intercambiador de dimetilamina y metilamina sea mayor si se emplea una temperatura alta en el desplazamiento.

a.1) Experimental.

Reactivos y material.

Columnas.- Se emplearon dos columnas conectadas en serie de vidrio Pyrex de 3,48 cm² y 120 cm de longitud provistas de camisa exterior.

Intercambiador iónico.- Se utilizó resina catiónica Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas) en la forma hidrógeno.

Análisis.

La solución efluente se recogió mediante un colector de fracciones de volumen constante (muestras de unos 40 ml). Para el análisis de la composición química de cada muestra se empleó la cromatografía de gases en las condiciones experimentales que se describen en la sección 4.2.3.1.

Procedimiento.

En una columna de resina en forma hidrógeno se fija una banda de mezcla de aminos de unos 40 cm de longitud y a continuación se desplaza con una solución de hidróxido sódico 0,15 N. Las columnas que se emplean están conectadas de tal manera que se pueden utilizar en serie y que la banda puede recorrer la longitud que se desee. La banda recorrió 13 columnas equivalentes a un longitud de 11,2 m con una velocidad de desplazamiento de la banda de 3,7 cm/hora. Se realiza a temperatura ambiente. La experiencia tiene una duración de unas 300 horas.

a.2) Resultados.

Con este método se consigue la separación de amoníaco y trimetilamina que aparecen primero en el efluente, con respecto de metilamina y dimetilamina, con frentes bien definidos. Estas dos últimas aminos poseen una afinidad muy semejante por el intercambiador, pero se nota alguna diferencia, ya que las fracciones de cabeza están enriquecidas en metilamina, mientras que, por el contrario, las fracciones de cola tienen más proporción de dimetilamina. La separación que se obtiene de metilamina y dimetilamina en estas condiciones, es independiente de la longitud de banda recorrida, puesto que una separación semejante se logra recorriendo una longitud de banda de 2,4 m (Fig. 11). Con un recorrido de banda de esta última longitud se debe alcanzar el estado estacionario.

b) Cromatografía de gases preparativa.

La cromatografía de gases representa un gran avance en la preparación de compuestos orgánicos puros. Con este método se pueden preparar sustancias con una pureza del 99,9 % o más. Como la cromatografía de ga-

ses es un método de microanálisis y las cantidades de muestra que se manipulan son del orden del miligramo al microgramo, las partes que se tratan de recoger son muy pequeñas, lo que presenta serias dificultades.

La cromatografía de gases preparativa presenta varios problemas particulares. El equipo cromatográfico ha de cumplir una serie de requisitos. El detector no ha de ser destructivo; se podría emplear uno de conductividad térmica. Pero como lo que se pretende separar en este caso concreto es una disolución acuosa de metilamina y dimetilamina, no se puede emplear este tipo de detector porque se deterioraría al inyectar agua en cantidad tan grande. Por lo tanto, es necesario emplear un detector de ionización de llama. Cuando se utiliza este tipo de detector se ha de **colocar** un partidador de caudal a la salida de la columna de manera que una pequeña parte del efluente se dirija al detector y la mayor parte del mismo al dispositivo de recolección. Para recoger las fracciones se utilizan distintos tipos de procedimientos.

Existen otros problemas en la pureza de las fracciones de picos parcialmente resueltos o de impurificación producida por el arrastre de la fase estacionaria.

A pesar de las dificultades que representa se ha intentado utilizar esta técnica, empleando una columna con fase estacionaria glicerina al 20 % sobre Chromosorb W que se emplea en el análisis de metilaminas, debido a la separación tan buena que se consigue.

b.1) Experimental.

Aparatos y material.

Cromatógrafo Pyc serie 104 Mod. 24 provisto de dos detectores de ionización de llama. Temperatura de trabajo isoterma de 50 a 500 °C. Carece de cámara de inyección, inyectando directamente en la columna. Las corrientes de los dos detectores se llevan a un amplificador que va conectado a un registro gráfico.

Registrador Honeywell de 1-10 mV.

Jeringas Hamilton de 50, 100 y 500 μ l.

Preparación de la muestra.

Como las aminas son tan volátiles no se pueden concentrar por evaporación del disolvente, ni por destilación ya que se arrastran con vapor de agua. Por lo tanto para concentrar la muestra fué necesario emplear la cromatografía de desarrollo por desplazamiento en una columna de cambio iónico, usando una resina de grado de entrecruzamiento muy elevado con el fin de que se evite en lo posible la dilución de la muestra que se desee preparar.

Intercambiador iónico.- Se empleó resina catiónica Dowex 50 W, X-12 (100-200 mallas).

Columna.- Se empleó una columna de vidrio Pyrex de 1,3 cm² de sección y 120 cm de longitud.

Procedimiento

En la columna de intercambiador en forma hidrógeno se fija la muestra y a continuación se desplaza con una solución de hidróxido sódico 3 N. Cuando se alcanza el punto de ruptura se comienza a recoger muestras de unos

20 ml. A la salida de la columna se coloca una célula de conductividad que sirve para indicar las primeras trazas de hidróxido sódico en el efluente sódico en el efluente, una vez desplazada toda la banda de la amina.

Colector de fracciones

A la salida de la columna cromatográfica va unido un repartidor de caudal de manera que un 1 % del efluente se dirija al detector y el 99 % del mismo al dispositivo de recolección. Para recoger fracciones se emplea un colector que está montado a la salida del repartidor de caudal que consta de una llave de tres vías con la que se comunican dos frascos lavadores de gases que contienen una solución de ácido clorhídrico 0,5 N. Uno de los traps se utiliza para recoger el pico de dimetilamina y el otro para las impurezas que pueda contener la muestra. De esta manera se pueden realizar varias inyecciones sin necesidad de cambiar la trampa a cada inyección que se efectúe. La amina se transforma en clorhidrato al pasar por la solución de ácido clorhídrico arrastrada por el gas portador.

Condiciones experimentales

Columna: Fase estacionaria: Glicerina al 20 %.

Soporte: Chromosorb W, no lavado ácido (80-100 mallas)

Modificador: Polietilenimina al 5 %. Presaturación con la muestra.

Temperatura columna: 60 a 100 °C.

Temperatura detector: 160 °C.

Caudal de argon: 90 ml/min.

Caudal de hidrógeno: 45 ml/min.

Caudal de aire: 150 ml/min.

Tipo de inyección: Jeringa 500 μ l.

Cantidad inyectada: 100 a 300 μ l.

b.2) Resultados.

Esta técnica de separación de dimetilamina y metilamina posee el inconveniente de que es muy lenta, debido a que no se pueden inyectar cantidades de solución superiores a 300 μ l porque no hay resolución entre picos en esas condiciones. La columna no es estable, varían los tiempos de retención y los picos de las aminas dejan mucha cola que aumenta a medida que crece la cantidad de solución inyectada, llegando un momento en que no se diferencian los picos. Estas anomalías en la separación pueden ser debidas a que se inyecta una cantidad muy grande de agua y es posible que ésta entre a formar parte de la fase estacionaria ya que a la temperatura que se trabaja (menos de 100 °C) no es arrastrada totalmente por el gas portador. Por esta razón, los tiempos de retención de las aminas se hacen cada vez mayores ya que el agua retiene más a estos compuestos que la fase estacionaria. Es necesario despreciar parte de la cola dimetilamina puesto que la resolución entre picos no es perfecta y además disminuye a medida que la columna se utiliza, por lo que la dimetilamina resultaría impurificada de metilamina.

En estas condiciones las columnas empleadas se estropean si se utilizan en forma continua. Sería necesario preparar un número elevado de columnas para conseguir recolectar una cantidad apreciable de la amina.

c) Diferencia de solubilidad de los clorhidratos de metilamina y dimetilamina en cloroformo.

En la bibliografía se ha encontrado (121) que el clorhidrato de dimetilamina es totalmente soluble en cloroformo, mientras que el clorhidrato de metilamina presenta una solubilidad despreciable en ese disolvente. Basándose en ese hecho se ha intentado separar metilamina y dimetilamina por sucesivos lavados de sus clorhidratos en cloroformo. En primer lugar se hicieron varios ensayos con aminas sin marcar.

c.1) Preparación del disolvente.

El cloroformo comercial (Merck) tiene una pequeña cantidad de agua y de alcohol etílico que se agrega para su estabilización. Estas impurezas se han eliminado añadiendo al cloroformo cloruro de benzoilo, manteniéndolo a reflujo durante una hora y después destilando la cabeza. El cloroformo que se obtiene de esta forma es puro. Para su empleo se mantiene frío.

c.2) Procedimiento.

La mezcla de aminas se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado. Se evapora el agua en rotavapor a vacío hasta obtener los clorhidratos secos. Como existen dificultades para obtener los clorhidratos totalmente secos, se cristalizan de alcohol etílico absoluto. Una vez secos, se lavan con porciones de cloroformo de 50 a 100 ml. En cada lavado se comprobó la composición química del filtrado y de la fracción que no se disuelve, por cromatografía de gases en las condiciones experimentales que se describen en la sección 4.2.3.2. Se observa que la proporción de metilamina que existe en la muestra primitiva disminuye; sin embargo, llega un momento en que la proporción es de un 3 %, aproximada-

mente en el que aunque se lave con más porciones de cloroformo, no se consigue una mayor purificación, debido, probablemente, a que el clorhidrato de metilamina es parcialmente soluble en cloroformo, o bien en el agua que todavía puede contener éste último. Se elimina el disolvente de las fracciones de las aguas del filtrado y el clorhidrato de dimetilamina se purificó por sucesivas recristalizaciones en alcohol butílico. Una vez obtenida la amina se fija en una columna de intercambio iónico y se desplaza con hidróxido sódico de la misma manera que en la sección 5.3.2.2.1 a).

c.3) Resultados.

La amina que se obtiene se analiza por cromatografía de gases y no se detecta pico de metilamina.

Se comprobó la pureza de este producto empleando las técnicas de espectrofotometría de infrarrojo y espectrometría de masas. El clorhidrato de dimetilamina es muy higroscópico, no se puede mantener al aire y ofrece dificultades para preparar la muestra para analizar por infrarrojo. Por esta causa, se realizaron los espectros de infrarrojo y de masas de la amina obtenida en forma gaseosa, así como los espectros de metilamina, dimetilamina y trimetilamina comerciales puras.

Para obtener estas aminas en forma gaseosa se destilan en corriente de nitrógeno como se indica en la Fig. 24, recogiénolas en un tubo en U con dos llaves, sumergido en un trap de aire líquido, debido a los puntos de ebullición que poseen (metilamina, p.eb.= $-6,3^{\circ}\text{C}$; dimetilamina, p.eb.= $6,9^{\circ}\text{C}$; trimetilamina, p.eb.= $3,6^{\circ}\text{C}$). Al producto que se desea destilar se añaden unos 20 ml de hidróxido sódico al 40 % para

aumentar la volatilidad de las aminas. El gas arrastrado por la corriente de nitrógeno se hace pasar a través de un tubo conteniendo hidróxido sódico en lentejas con el objeto de eliminar las trazas de agua que puede contener.

La Fig. 25 representa los espectros infrarrojo de dimetilamina problema y dimetilamina comercial. Se observa que la amina está pura. Por espectrometría de masas se detectó una impureza identificada como trimetilamina en un 0,6 %, aproximadamente que puede ser debido a que también existe en la dimetilamina comercial (B.D.H.) que se empleó en la dilución de la amina marcada.

En la determinación del factor de separación se emplea dimetilamina de composición isotópica menor (2,66 %) que la que tiene la amina sintetizada por lo que fué necesario diluirla. Se empleó dimetilamina comercial que se purificó por varios lavados con cloroformo de su clorhidrato y posterior recristalización en alcohol butílico.

5.4 Determinación de factores de separación. Parte experimental.

La cromatografía de análisis frontal o del punto de ruptura fue la técnica elegida para la determinación experimental de los factores de separación de sec-butilamina y dimetilamina en función de la temperatura, por constituir el procedimiento más seguro, tanto desde el punto de vista de la interpretación de los resultados como de la precisión de las medidas. Las experiencias se realizaron dentro de un intervalo de temperaturas de 10 a 55 °C.

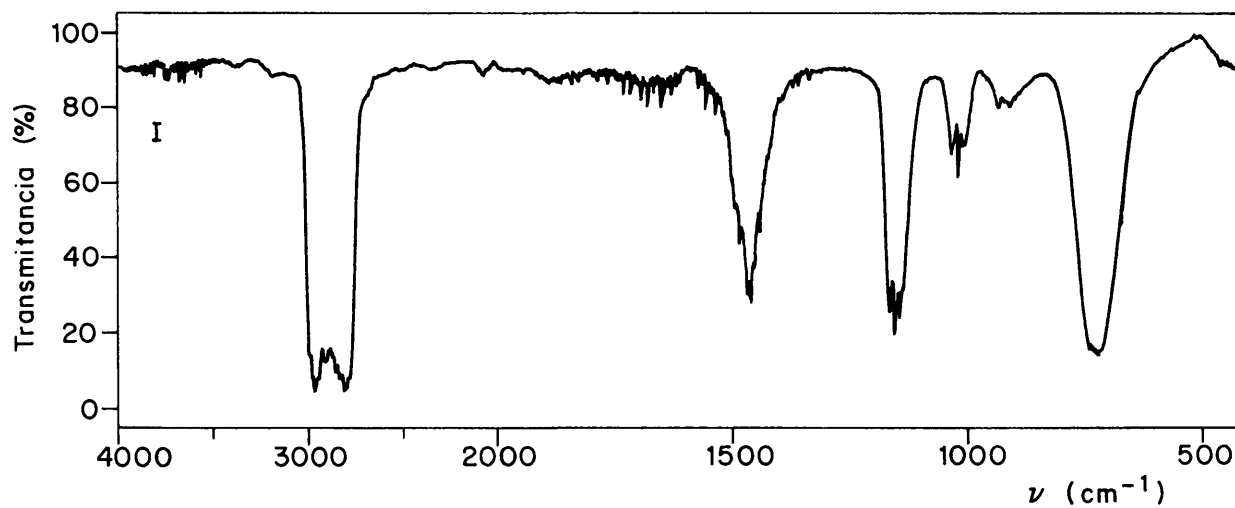
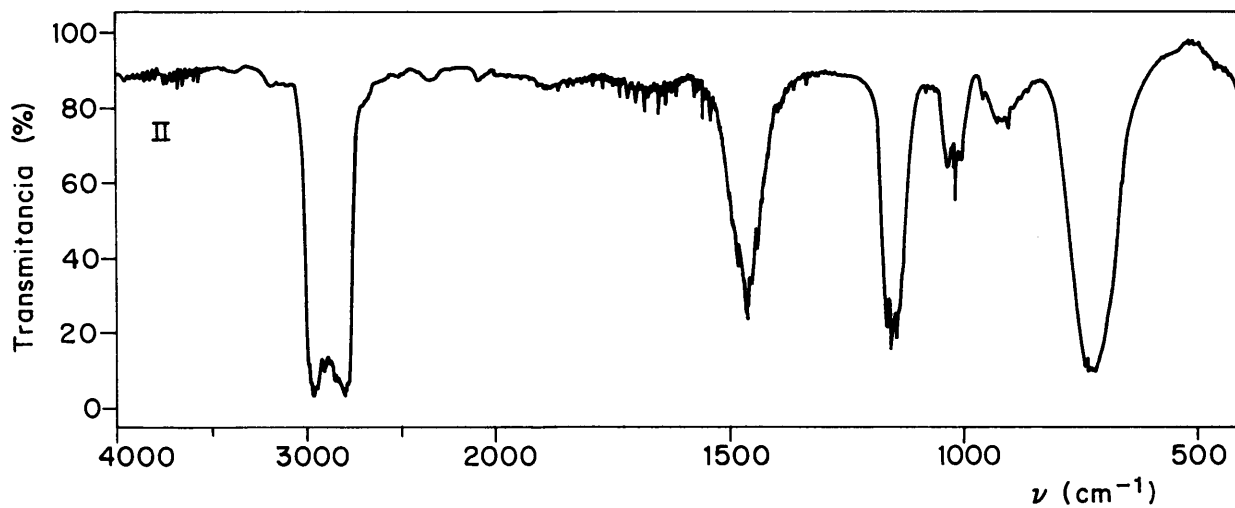


FIG. 25.— ESPECTROS INFRARROJO. I.— DIMETILAMINA PURA (BDH). II.— DIMETILAMINA PRODUCTO DE SINTESIS.

En el análisis frontal, los iones de la solución alimentadora tienen mayor afinidad por el intercambiador que el ión que originalmente está contenido en el mismo. De esto resulta la formación de un frente muy marcado que avanza a través de la columna a medida que se agrega la solución. Los iones que contienen los isótopos a separar **se equilibran con** la fase de resina y alcanzan el frente de la banda con una composición isotópica distinta de la que existe en la solución alimentadora. Cuando se alcanza el punto de ruptura se comienzan a recoger muestras mediante un colector de fracciones, hasta que la composición isotópica llegar a ser igual a la composición de la solución de partida.

5.4.1 Reactivos y material.

Intercambiador iónico.- Las experiencias se realizaron usando resina catiónica fuertemente ácida Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas) en la forma hidrógeno. Antes de las experiencias se hicieron sucesivas fijaciones y eluciones con hidróxido sódico y ácido clorhídrico, lavando finalmente con agua desionizada. En las experiencias realizadas a temperaturas superiores a 40 °C se empleó agua previamente hervida para eliminar el aire disuelto y así evitar, en lo posible, la formación de burbujas de aire en el seno del lecho de resina.

Reactivos.- Se emplearon las aminas sintetizadas como se describe en la sección precedente. Se prepararon disoluciones 0,1 N de estas aminas.

Columnas.- En la determinación de los factores de separación de sec-butilamina se emplearon columnas de vidrio Pyrex de 1,15 cm² de sec-

ción y 60 cm de longitud. Para determinar los factores de separación de dimetilamina se emplearon las columnas anteriores y también otras columnas de vidrio Pyrex de $1,28 \text{ cm}^2$ de área transversal y 120 cm de longitud. En ambos casos las columnas van provistas de una camisa exterior por donde circula agua que procede de un termostato. Las experiencias se llevaron a cabo a 10, 25, 40 y 55 °C, manteniéndose la temperatura dentro de una variación de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.2 Determinación de la capacidad de cambio de una columna. La capacidad total de cambio de cada columna se determinó haciendo pasar una solución 0,5 N de cloruro sódico en exceso a través del lecho de resina en la forma hidrógeno. El ión sodio desplaza totalmente a los iones hidrógeno del intercambiador. El eluido formado por ácido clorhídrico y cloruro sódico se recogió en un matraz y se aforó a un litro con agua desionizada. En partes alícuotas de 25 ml se valoró la acidez con solución de hidróxido sódico 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador ácido-base.

5.4.3 Procedimiento. Se pasó a través de las columnas previamente acondicionadas, solución de cada una de las bases, de concentración 0,1 N a una velocidad de flujo de $0,47 \text{ ml/cm}^2\cdot\text{min}$. en las experiencias que se emplearon las columnas de 60 cm de longitud y de $1,02 \text{ ml/cm}^2\cdot\text{min}$. cuando se usaron las columnas de 120 cm de longitud, usando una bomba volumétrica Sigmamotor de flujo constante. A la salida de cada columna se colocó una célula de conductividad para controlar la variación de conductividad del efluente. En el momento en que el efluente alcanzó una conductividad superior a 300 μmhos (punto de ruptura) se comenzó a recoger, me-

diante un colector de fracciones de volumen constante, varias muestras en las que se determinó volumen, concentración total y composición isotópica por espectrometría de masas. Se terminó la toma de muestras cuando la composición isotópica se hace igual a la composición de la solución alimentadora.

5.5 Resultados y discusión

Los factores de separación de sec-butilamina y dimetilamina se calcularon empleando la técnica del punto de ruptura en un intervalo de temperaturas de 10 a 55 °C.

En el cálculo de ε se ha utilizado la fórmula

$$\varepsilon = K - 1 = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{V_i C_i (N_o - N_i)}{Q N_o (1 - N_o)}$$

que se ha deducido anteriormente y en la que se emplean los datos siguientes: área limitada por la curva de enriquecimiento isotópico, línea de composición isotópica de la solución alimentadora y el eje de ordenadas; capacidad total de cambio del lecho de intercambiador y relación isotópica de la solución alimentadora que se emplea, en cada caso, de amina enriquecida en ^{15}N .

En las Tablas XXIII a XXVI se dan los valores de la relación isotópica y los resultados obtenidos en cada experiencia de determinación de los factores de la separación de sec-butilamina.

En la Fig. 26 se representa la variación de la composición isotópica de sec-butilamina frente a la concentración de la base, expresada co

TABLA XXIII.- Determinación del factor de separación de sec-butilamina a 10 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_o - N_i$	meq./Q (%)
1	3,2072	0,0394	0,0134	6,5054
2	3,9940	0,0508	0,0020	8,1014
3	3,9840	0,0529	0,0000	8,1014
4	4,0465	0,0527	0,0000	8,2079
5	3,9215	0,0528	0,0000	7,9544
6	4,0657	0,0528	0,0000	8,2468

$$\xi = K - 1 = \frac{V_i C_i (N_o - N_i)}{Q N_o (1 - N_o)} = 0,0207 \quad K = 1,0207$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i.

C_i = Concentración de la fracción i.

N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,0528

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 49,3

TABLA XXIV.- Determinación del factor de separación de sec-butilamina a 25 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_0 - N_i$	meq./Q (%)
1	2,7282	0,0913	0,0275	5,4238
2	3,5645	0,1127	0,0061	7,0865
3	4,0226	0,1170	0,0018	7,9972
4	4,5179	0,1188	0,0000	8,9819
5	3,7205	0,1189	0,0000	7,3966
6	3,6710	0,1188	0,0000	7,2982

$$\xi = K - 1 = \frac{V_i C_i (N_0 - N_i)}{Q N_0 (1 - N_0)} = 0,0197 \quad K = 1,0197$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i.

C_i = Concentración de la fracción i.

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,1188

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 50,3

TABLA XXV.- Determinación del factor de separación de sec-butilamina a 40 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_0 - N_i$	meq./Q (%)
1	2,4298	0,0851	0,0312	4,831
2	3,6483	0,1102	0,0061	7,253
3	3,5746	0,1163	0,0000	7,107
4	3,5746	0,1162	0,0000	7,107
5	3,7405	0,1163	0,0000	7,436
6	3,8694	0,1163	0,0000	7,693

$$\epsilon = K - 1 = \frac{V_i C_i (N_0 - N_i)}{Q N_0 (1 - N_0)} = 0,0191 \quad K = 1,0191$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i.

C_i = Concentración de la fracción i.

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,1163

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 50,3

TABLA XXVI.- Determinación del factor de separación de sec-butilamina a 55 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_o - N_i$	meq./Q (%)
1	2,9432	0,0880	0,0289	5,851
2	3,4162	0,1131	0,0038	6,792
3	3,2955	0,1165	0,0003	6,552
4	3,2678	0,1168	0,0000	6,497
5	3,4355	0,1169	0,0000	6,830
6	3,4254	0,1168	0,0000	6,801

$$\varepsilon = K - 1 = \frac{V_i C_i (N_o - N_i)}{Q N_o (1 - N_o)} = 0,0188 \quad K = 1,0188$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i.

C_i = Concentración de la fracción i.

N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,1168

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 50,3

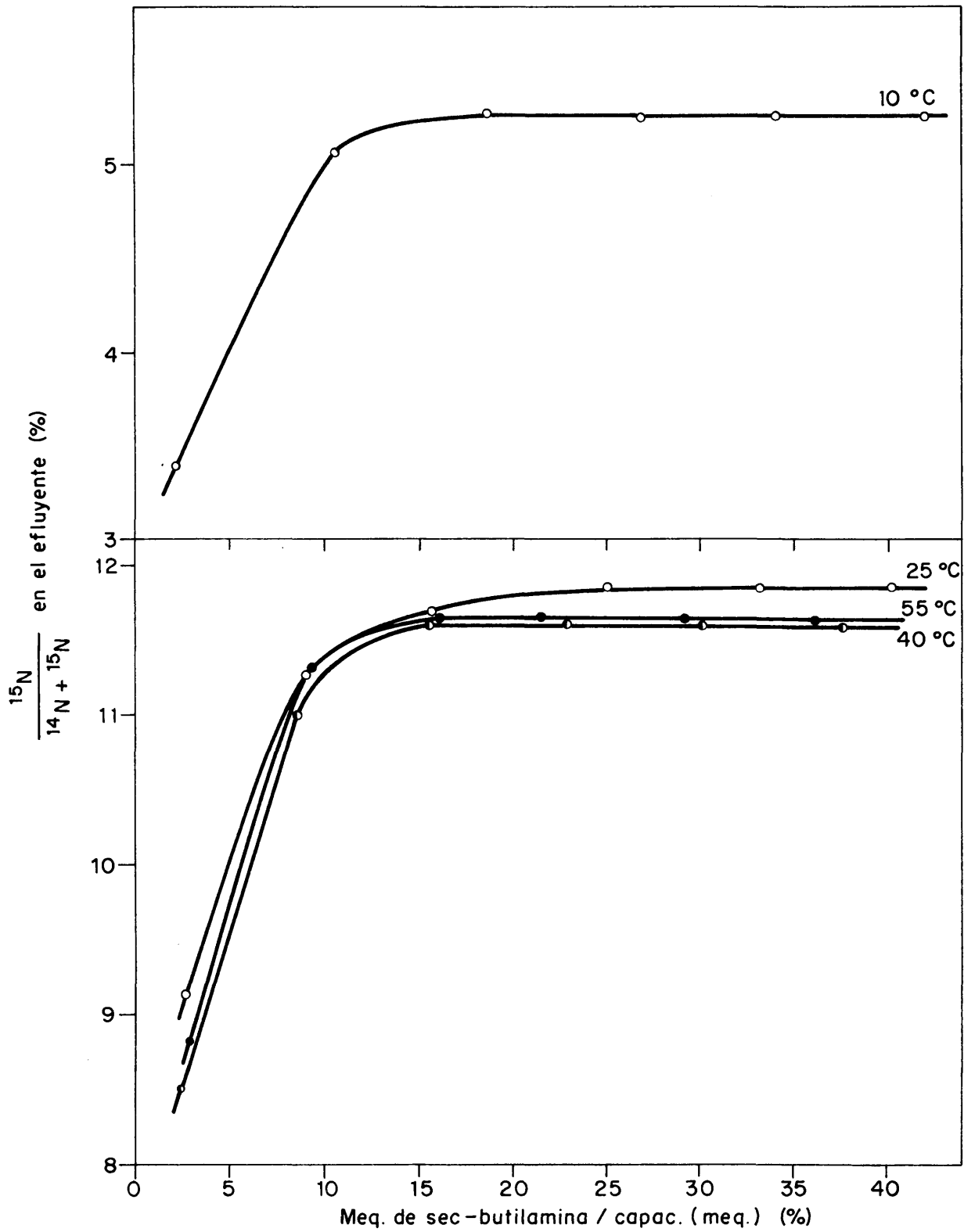


FIG. 26. - VARIACION DE LA COMPOSICION ISOTOPICA FRENTE A LA CONCENTRACION DE SEC-BUTILAMINA EN EL EFLUYENTE.

mo la relación entre la cantidad de amina total en el efluente, expresada en miliequivalentes y la capacidad total de cambio de la columna que se empleó, en miliequivalentes (%).

En la determinación de los factores de separación de dimetilamina se obtienen unos resultados de la composición isotópica en el efluente que presentan una variación irregular, de distinta forma que la que se obtuvo en la composición isotópica en función del efluente de sec-butilamina. En el momento en que se alcanza el punto de ruptura y se comienza a recoger fracciones, las de cabeza deben de tener una composición isotópica menor que la de la solución alimentadora y aumentar a medida que aumenta el volumen de solución colectada hasta que se haga igual a la composición isotópica de la solución alimentadora. Sin embargo, en el caso de la dimetilamina no ocurre de esa manera. Las muestras de cabeza tienen, en alguna de las experiencias que se realizaron para determinar el factor de separación de esta amina, una composición más elevada que la de la solución alimentadora, pasan por un mínimo y vuelven a aumentar, no encontrándose ninguna variación regular en función del volumen de efluente. Los resultados que se obtienen con estos valores al aplicar la fórmula con la que se calcula el valor de ϵ , en algunos casos, no coinciden con los que se dan en la bibliografía (23), ni siguen una variación adecuada con la temperatura.

Se realizan diversas experiencias para determinar los factores de separación de esta amina, empleando como solución alimentadora, dimetilamina enriquecida y de composición normal con amina comercial purificada y cambiando la longitud del lecho de intercambiador. Algunos de los

valores que se obtienen de la composición isotópica frente a la concentración de la base en el efluente se señalan en las Tablas XXVII a XXXIV. Las condiciones experimentales que se emplean en cada experiencia se indican en la tabla respectiva.

De esta serie de experiencias se han seleccionado para calcular los factores de separación de dimetilamina las realizadas a 25 y 40 °C, empleando como solución alimentadora amina marcada, obteniéndose unos valores de ξ correctos. Los resultados obtenidos de la composición isotópica se reseñan en las Tablas XXXV y XXXVI.

6.5 Cálculo de la variación de entalpía y de entropía de la reacción de intercambio iónico.

A partir de la variación de los factores de separación con la temperatura, se puede calcular la variación de entalpía ΔH° , utilizando la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad [81]$$

Esta ecuación se puede integrar suponiendo que el calor de reacción ΔH° , permanece constante en el intervalo de temperaturas que se empleó (10-55 °C) o que varía inapreciablemente. Si tal suposición es válida, al representar el $\ln K$ frente al inverso de la temperatura absoluta, se obtendrá una línea recta cuya pendiente es

$$- \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

TABLA XXVII.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 10 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,8195	0,00339	2,428
2	3,4052	0,00295	2,933
3	3,3965	0,00343	2,925
4	3,3782	0,00359	2,909
5	3,3710	0,00367	2,903
6	3,4251	0,00367	2,950
7	3,4259	0,00377	2,950
8	3,4682	0,00365	2,987
9	3,4761	0,00365	2,994
10	3,5231	0,00397	3,035

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 116,1

TABLA XXVIII.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 25 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	1,2739	0,0245	1,097
2	3,2500	0,0202	2,799
3	3,2095	0,0212	2,764
4	3,2245	0,0242	2,777
5	3,2245	0,0253	2,777
6	3,2140	0,0256	2,768
7	3,2163	0,0238	2,707
8	3,2095	0,0255	2,764
9	3,2261	0,0215	2,775
10	3,1352	0,0256	2,700

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,0256

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 116,1

TABLA XXIX.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 25 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,0802	0,00390	1,723
2	5,3483	0,00317	4,431
3	5,3664	0,00367	4,446
4	4,7316	0,00367	3,922
5	4,8042	0,00373	3,980
6	4,8677	0,00365	4,033
7	4,9085	0,00365	4,066
8	4,9175	—	4,074
9	4,9357	0,0365	4,089
10	4,9357	0,0367	4,089

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 120,7

TABLA XXX.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 25 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,6842	0,00430	2,223
2	3,9081	0,00343	3,238
3	3,9688	0,00371	3,288
4	4,0632	0,00340	3,366
5	4,1125	0,00317	3,407
6	3,9811	0,00360	3,298
7	3,9877	—	3,304
8	3,1516	0,00373	2,913
9	3,6961	—	3,021
10	3,8234	0,00402	3,193

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 120,7

TABLA XXXI.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 40 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,6371	0,0266	2,184
2	3,1240	0,0193	2,588
3	3,3394	0,0219	2,766
4	3,3394	0,0233	2,766
5	3,4940	0,0254	2,894
6	3,4797	0,0252	2,882
7	3,4805	0,0239	2,883
8	3,4873	0,0254	2,889
9	3,4805	0,0254	2,883
10	3,3424	0,0255	2,769

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,0255
 N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.
 Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 120,7

TABLA XXXII.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 40 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,9339	0,00360	2,430
2	3,4815	0,00304	3,099
3	4,4196	0,00347	3,662
4	4,0674	0,00367	3,369
5	4,0017	0,00363	3,315
6	3,9811	0,00367	3,298
7	4,0312	0,00364	3,315
8	4,0961	0,00366	3,393
9	4,0206	0,00354	3,331
10	4,3762	0,00391	3,625

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 120,7

TABLA XXXIII.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 55 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,2368	0,00390	1,853
2	3,4180	0,00388	2,831
3	3,4354	0,00353	2,017
4	3,4762	0,00370	2,880
5	3,4853	0,00358	2,887
6	3,4815	0,00359	2,884
7	3,5328	0,00354	2,927
8	3,5427	0,00355	2,935
9	3,4943	0,00378	2,895
10	3,4966	0,00486	2,897

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 120,7

TABLA XXXIV.- Composición isotópica y química del efluente en la determinación del factor de separación de dimetilamina a 55 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	meq./Q (%)
1	2,2368	0,00360	1,853
2	3,4180	0,00304	2,831
3	3,4354	0,00347	2,017
4	3,4762	0,00367	2,880
5	3,4853	0,00363	2,887
6	3,4815	0,00367	2,884
7	3,5328	0,00364	2,927
8	3,5427	0,00366	2,935
9	3,4943	0,00354	2,895
10	3,4966	0,00392	2,897

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_0 = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,00365

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad total de cambio de la columna (meq.) = 116,1

TABLA XXXV.- Determinación del factor de separación de dimetilamina a 25 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_o - N_i$	meq./Q (%)
1	2,9387	0,0254	0,0006	5,9604
2	3,5363	0,0237	0,0023	7,1730
3	3,5484	0,0238	0,0022	7,1975
4	3,4899	0,0237	0,0023	7,0789
5	5,1185	0,0260	0,0000	10,3823

$$\varepsilon = K - 1 = \frac{C_i V_i (N_o - N_i)}{Q N_o (1 - N_o)} = 0,0206 \quad K = 1,0206$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,0260

N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.

Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 49,3

TABLA XXXVI.- Determinación del factor de separación de dimetilamina a 40 °C.

Muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_o - N_i$	meq./Q (%)
1	2,3690	0,0244	0,0013	4,7097
2	3,2367	0,0227	0,0030	6,4348
3	3,2276	0,0228	0,0029	6,4483
4	3,2435	0,0257	0,0000	6,4483
5	3,1527	0,0256	0,0000	6,2678

$$\xi = K - 1 = \frac{C_i V_i (N_o - N_i)}{Q N_o (1 - N_o)} = 0,0171 \quad K = 1,0171$$

V_i = Volumen recogido en la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_o = Fracción atómica de ^{15}N en la solución alimentadora = 0,0257
 N_i = Fracción atómica de ^{15}N en la fracción i.
 Q = Capacidad de cambio en la columna (meq.) = 50,3

En la Fig. 27 se representa la recta obtenida para la sec-butilamina, ajustada por el método de los mínimos cuadrados.

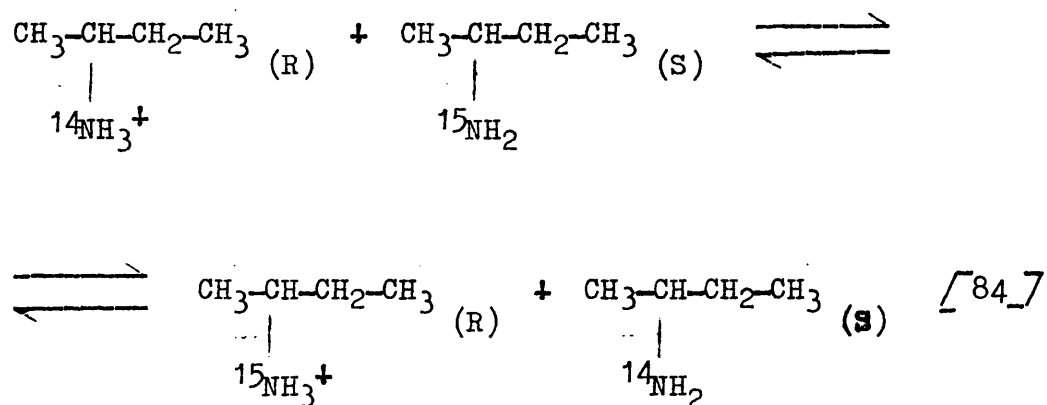
El incremento de entalpía en cualquier reacción de intercambio iónico isotópico se puede calcular directamente mediante la ecuación [81_] integrada:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad [82_]$$

También se puede calcular el incremento de entropía ΔS° , aplicando directamente la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = - RT \ln K \quad [83_]$$

Empleando estas ecuaciones se han calculado ΔH° y ΔS° para el equilibrio isotópico de sec-butilamina que se puede representar de la forma:



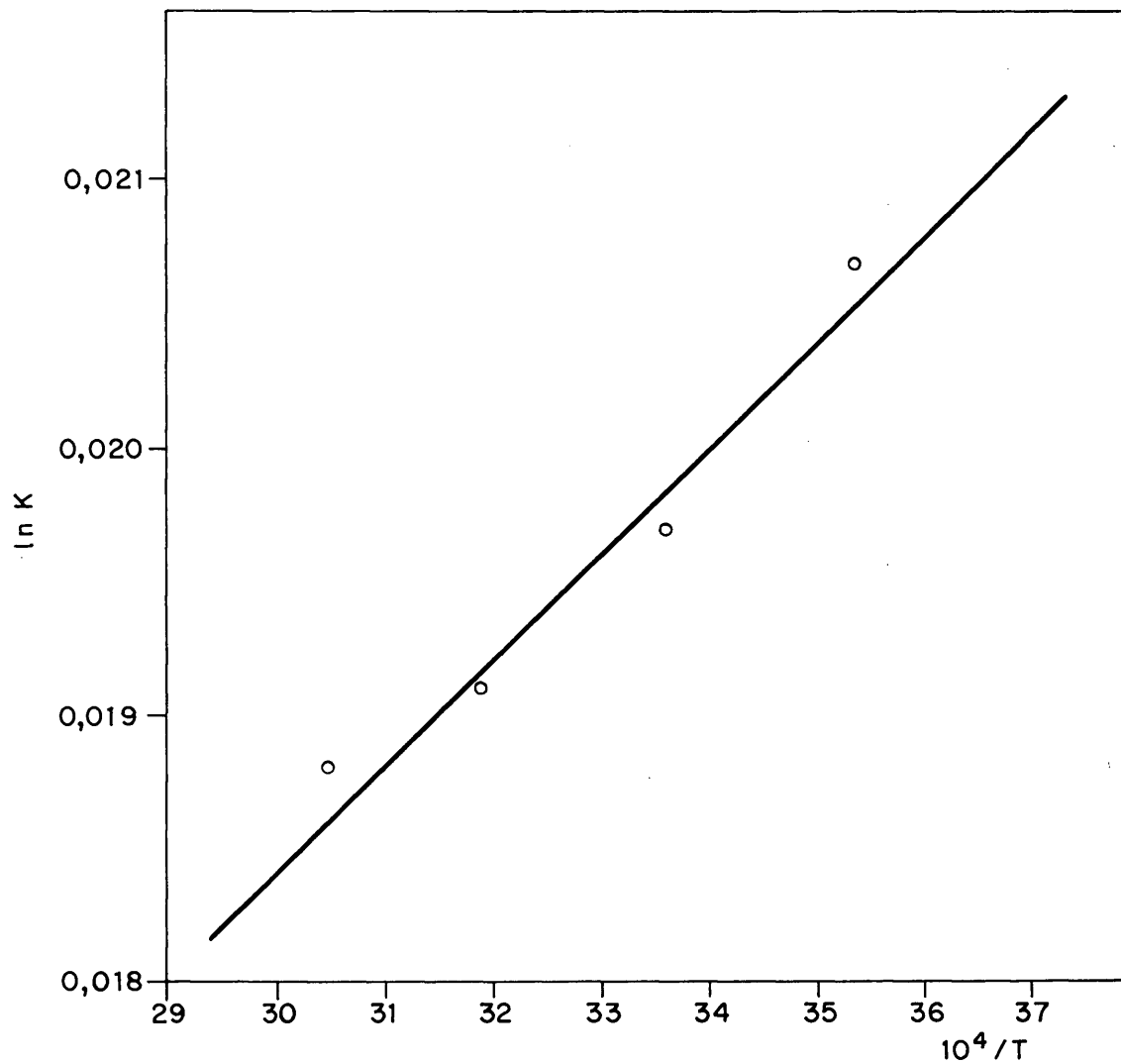


FIG. 27. — VARIACION DEL FACTOR DE SEPARACION DE SEC-BUTILAMINA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Estos valores se dan en la Tabla siguiente:

TABLA XXXVII.- Valores de ΔH° y ΔS° para sec-butilamina.

Base	$-\Delta H^\circ$ (cal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol.grado)
sec-butilamina	7,80	$1,25 \cdot 10^{-2}$

La entalpía se calculó para el intervalo de temperaturas de 10 a 55 °C, mientras que la entropía se calculó a 25 °C.

6. SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DEL NITROGENO

6. SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DEL NITROGENO

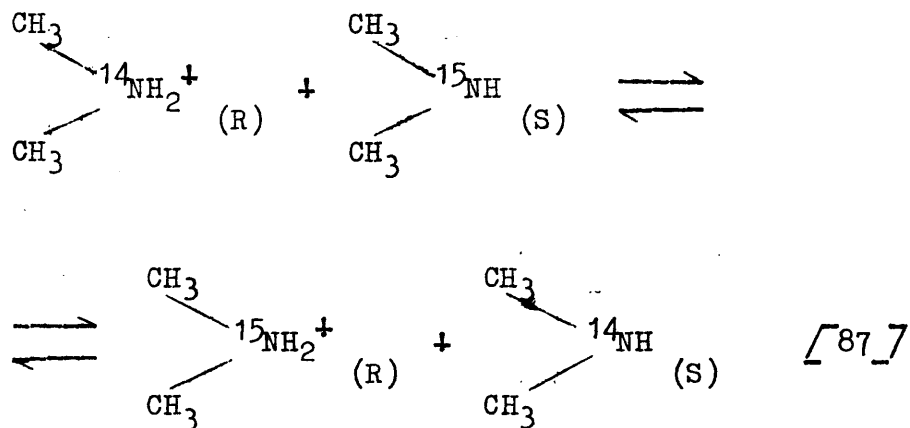
6.1 Introducción

La finalidad del presente capítulo es la descripción de un procedimiento de separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de desarrollo por desplazamiento en un intercambiador iónico. En este procedimiento se emplean dos bases nitrogenadas débiles B_1 y B_2 que cumplen la condición de que a una temperatura T_1 , la afinidad que presenta por un intercambiador iónico una de las bases B_1 es mayor que la de la otra base B_2 por lo que la base B_1 desplazará a la base B_2 absorbida en el intercambiador; y de que a otra temperatura T_2 la afinidad por el intercambiador iónico de la base B_2 es mayor que la de la otra base B_1 por lo que la base B_2 será capaz de desplazar a la base B_1 absorbida en el intercambiador. Se ha seleccionado como sistema adecuado la pareja formada por dimetilamina y sec-butilamina, como se describe en el capítulo 4 que es apto para un desplazamiento recíproco y simultáneo en un intercambiador iónico fuertemente ácido.

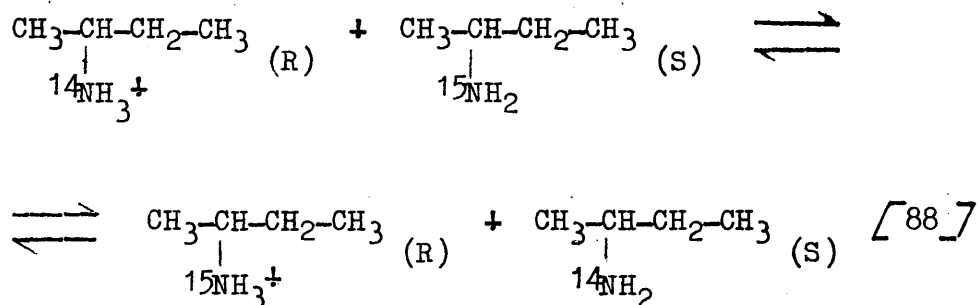
Se emplea un sistema formado por cuatro columnas conectadas en serie que constituye un ciclo cerrado. Puede funcionar en marcha continua y debido a que las bases nitrogenadas se desplazan recíprocamente en el intercambiador iónico, no se necesita ni eluir ni regenerar el intercambiador como en el procedimiento descrito por Spedding y otros.

A temperaturas menores de 15°C la dimetilamina fijada en el intercambiador en la primera columna es desplazada cuantitativamente por la sec-butilamina procedente de la última columna, según el equilibrio

La dimetilamina y la sec-butilamina desplazadas recorren una longitud equivalente a dos columnas de resina, estableciéndose, en el interior de cada banda, un equilibrio isotópico entre la solución y el intercambiador a lo largo del recorrido. Así en la banda de dimetilamina



y en el interior de la banda de sec-butilamina



El enriquecimiento de las dos bandas se produce en la fase de intercambiador iónico debido a que las dos reacciones están desplazadas hacia la derecha. El ^{15}N se concentra en las colas de las bandas formadas por las dos aminas.

Por este método se consigue el enriquecimiento simultáneo en las colas de las bandas formadas por las dos aminas.

Uno de los problemas que se plantea en el mecanismo de la separación de isótopos es la cantidad final de isótopo enriquecido (Δ_m) que se obtiene. El valor de Δ_m viene dado por la ecuación deducida por Glueckauf (122), válida para las dos técnicas cromatográficas de intercambio iónico que más se utilizan para la separación de isótopos: análisis frontal o punto de ruptura y desarrollo por desplazamiento.

En la operación del punto de ruptura utilizando una solución alimentadora de concentración c_1^0 c_2^0 , la cantidad Δ_m de ^{14}N que se separa es una función del factor de separación, K , y de la capacidad de cambio de la columna, Q_1 , para la especie isotópica 1 que está menos fuertemente absorbida en el intercambiador (^{14}N). Cuando se produce el punto de ruptura (supuesto agudo) de la especie más fuertemente absorbida 2 (^{15}N), en la columna hay las cantidades siguientes:

$$\bar{m}_1 = X \left[f_1(c_1^0 c_2^0) + \alpha c_1^0 \right] \quad [89]$$

y

$$\bar{m}_2 = X \left[f_2(c_1^0 c_2^0) + \alpha c_2^0 \right] \quad [90]$$

en las que X es el volumen total de la columna; f_1 y f_2 la concentración absorbida por cm^3 de volumen de columna de las especies isotópicas a separar 1 y 2, respectivamente, dependiendo ambas funciones de las concentraciones c_1 y c_2 ; c_1^0 y c_2^0 las concentraciones iniciales de los dos isótopos a separar y α representa la fracción de espacios vacíos de la columna.

Haciendo un balance de materia se deduce:

$$\frac{\bar{m}_1 + \Delta m_1}{\bar{m}_2} = \frac{c_1^0}{c_2^0} \quad [91]$$

Despejando Δm_1

$$\Delta m_1 = \frac{c_1^0}{c_2^0} \cdot \bar{m}_2 - \bar{m}_1 \quad [92]$$

Sustituyendo el valor de \bar{m}_1 y \bar{m}_2 de las ecuaciones [89] y [90] y representando, para simplificar, que $f_1 = f_1(c_1^0, c_2^0)$ y $f_2 = f_2(c_1^0, c_2^0)$

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= \frac{c_1^0}{c_2^0} X (f_2 + c_2^0) - X (f_1 + c_1^0) = \\ &= X \left[\left(f_2 \frac{c_1^0}{c_2^0} + c_2^0 \frac{c_1^0}{c_2^0} \right) - f_1 - c_1^0 \right] = \\ &= X \left(f_2 \frac{c_1^0}{c_2^0} - f_1 \right) = X f_1 \left(\frac{f_2 c_1^0}{f_1 c_2^0} - 1 \right) \quad [93] \end{aligned}$$

En el equilibrio la función f de c_1^0 y c_2^0 está relacionada con el factor de separación, K , por la ecuación

$$K = \frac{f_2 c_1^0}{f_1 c_2^0} \quad [94]$$

Sustituyendo el valor K en la ecuación [93] resulta

$$\Delta m_1 = X f_1 (K - 1) \quad [95]$$

El valor del parámetro ξ está relacionado con el factor de separación por la igualdad:

$$K = \xi + 1 \quad [96]$$

La ecuación [95] se convierte en

$$\Delta m_1 = X \xi f_1 (c_1^0 c_2^0) \quad [97]$$

Es necesario transformar el valor de la función $f_1 (c_1^0 c_2^0)$ de la ecuación [97] para los cálculos numéricos. Teniendo en cuenta que $F = \sum_n f_n$ o sea la capacidad total de cambio (miliequivalentes por mililitro de intercambiador) y despejando el valor de f_2 en la ecuación [94]

$$f_2 = \frac{c_1^0}{c_2^0} f_1 \cdot K \quad [98]$$

y

$$F = f_1 + f_2 \quad [99]$$

resulta

$$f_1 = \frac{F c_1^0}{c_2^0 K + c_1^0} \quad [100]$$

Para dos isótopos se cumple que

$$c_1^0 + c_2^0 = 1 \quad [101]$$

por lo que la ecuación [100] se puede escribir

$$f_1 = \frac{F c_1^0}{K (1 - c_1^0) + c_1^0} \quad [102]$$

Este valor de f_1 dado por la ecuación [102] se sustituye en la ecuación [97] resultando

$$\Delta m_1 = \frac{\epsilon X F c_1^0}{K (1 - c_1^0) + c_1^0} \quad [103]$$

La capacidad total de cambio Q de la columna de intercambiador (miliequivalentes) se relaciona con F (miliequivalentes por mililitro de intercambiador) y X , volumen total de la columna, de la forma:

$$Q = X \cdot F \quad [104]$$

Por lo que la ecuación [103] se puede escribir

$$\Delta m_1 = \frac{\epsilon Q c_1^0}{K (1 - c_1^0) + c_1^0} \quad [105]$$

Si se considera que $c_1^0 \ll 1$ y $K \approx 1$ el denominador de la ecuación [105] es aproximadamente igual a la unidad, por lo que puede utilizar-

se la ecuación simplificada:

$$\Delta m_1 = \varepsilon Q c_1^0 \quad [106]$$

Suponiendo que se emplea la máxima capacidad de cambio de la columna, la cromatografía del punto de ruptura utilizando una solución de concentración constante, nos permite calcular la máxima cantidad de producto separado (isótopo menos fuertemente absorbido en la resina) que puede conseguirse con una determinada columna.

Por el contrario, en el caso de la cromatografía de desarrollo por desplazamiento, la ecuación [106] permite calcular la máxima cantidad del isótopo más fuertemente absorbido sobre la resina. En este caso, el subíndice 1 se refiere al isótopo más fuertemente absorbido sobre la resina que es el ^{15}N .

En la elección de las temperaturas de trabajo para el sistema binario dimetilamina y sec-butilamina se han tenido en cuenta varios factores. Se ha encontrado experimentalmente que la sec-butilamina puede desplazar a la dimetilamina a temperaturas inferiores a 15°C . Es conveniente realizar el desplazamiento a una temperatura baja debido a que ε es inversamente proporcional a la temperatura absoluta y además se favorece el desplazamiento de dimetilamina por sec-butilamina obteniéndose un frente más marcado por cuanto se favorece la selectividad de la resina por la sec-butilamina. Por otra parte, la dimetilamina desplaza a la sec-butilamina a temperaturas superiores a 35°C . En este caso, si se aumenta la temperatura disminuye el valor del factor de separación pero aumenta la selectividad de la resina por la dimetilamina. Es necesario llegar a

un compromiso entre estas dos variables. Una de la experiencias se realizó a temperaturas de 5 y 45 °C y la otra a 12 y 40 °C.

6.2 Parte experimental

6.2.1 Reactivos y material.

Intercambiador iónico.- Las experiencias se llevaron a cabo usando el intercambiador catiónico fuertemente ácido Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas). Se hicieron sucesivas aluciones y fijaciones con ácido clorhídrico e hidróxido sódico para acondicionarlo convenientemente.

Reactivos.- Las aminas empleadas fueron de grado analítico. Se prepararon disoluciones de concentración 0,1 N utilizando agua desionizada previamente hervida con el objeto de eliminar al máximo el aire disuelto que puede ocasionar la formación de burbujas.

Columnas.- La unidad está formada por cuatro columnas de vidrio Pyrex de 1,13 cm² de sección y 120 cm de longitud, provistas de camisa exterior por donde circula agua a temperatura constante. A la salida de la camisa de cada columna se coloca un termómetro para el control de la temperatura. Cada columna lleva un aislamiento térmico para evitar pérdidas de calor al exterior. Las columnas están conectadas entre sí constituyendo un ciclo cerrado. A la salida de cada una de ellas se intercala una célula de conductividad para controlar la marcha del proceso utilizándose para ello un registro gráfico. Las células de conductividad se mantienen a las temperaturas de las columnas más calientes mediante un termostato (en las primeras experiencias a 45 °C y en las segundas a 40 °C).

El conveniente efectuar la medida de las soluciones a elevada temperatura, pues de esta manera es más apreciable la diferencia entre las conductividades de ambas aminas. Inmediatamente antes de la célula de conductividad se coloca un serpentín sumergido en el termostato donde se ~~en-~~ ~~contra~~ la célula con el objeto de que la solución efluyente alcance pronto la temperatura constante.

A la salida de la cuarta columna se puso una pequeña columna de 15 cm de altura y 1,2 cm² de sección con intercambiador aniónico Dowex 21-K (50-100 mallas) en la forma hidroxilo, con el fin de retener los restos aniónicos de descomposición de la resina catiónica y que si no fuesen eliminados provocarían un aumento en la conductividad.

Inmediatamente después de esta columna se colocó un bomba volumétrica Sigmamotor para la circulación de la solución, cuya velocidad de flujo se mide en un rotámetro situado entre la bomba y la primera columna.

La circulación del agua de los termostatos se llevó a cabo por medio de dos conducciones conectadas a las camisas de las columnas por unas llaves de tres vías que comunican con la parte superior e inferior de cada columna, de tal manera que cambiando la posición de las llaves se varía la conducción del agua procedente de los dos termostatos a las temperaturas a que se realizaron las experiencias. En la Fig. 28 se representa esquemáticamente una unidad como la que se acaba de describir.

6.2.2 Análisis. La composición química de las muestras que se colectan al final de cada experiencia se realizó por cromatografía de gases de la misma forma que se describe en 4.2.3.1.

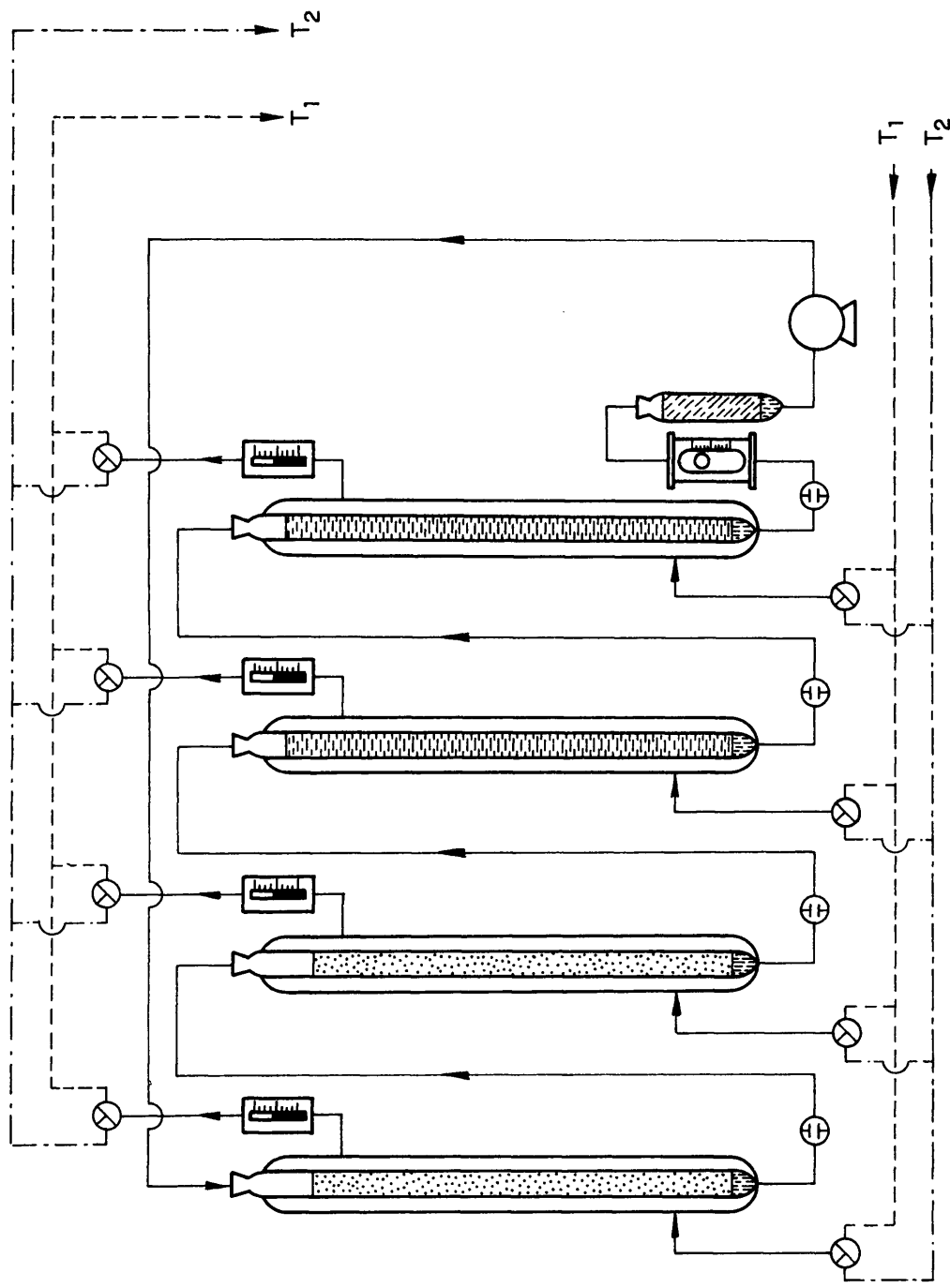


FIG. 28. — UNIDAD DE CUATRO COLUMNAS UTILIZADA PARA LA SEPARACION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES DEL NITROGENO.

La concentración total se determinó por valoración con ácido clorhídrico 0,1 N valorado usando naranja de metilo como indicador ácido-base.

Los frentes de desplazamiento están constituidos por una zona de mezcla de aminas cuya amplitud depende de la velocidad de flujo y de la temperatura. La separación de los compuestos se realiza por el método que se describe en la sección 3.2.2.4.

La determinación de la composición isotópica de las bandas y de los frentes de desplazamiento de dimetilamina y sec-butilamina se realiza por espectrometría de masas como se ha descrito en 3.1.3.

6.2.3 Procedimiento. Se pasa una solución 0,1 N de dimetilamina a través de las dos primeras columnas conteniendo intercambiador en la forma hidrógeno hasta que el efluente tenga solución alcalina. Se fija de la misma manera en la tercera y la cuarta columna una solución 0,1 N de sec-butilamina. La longitud del lecho de resina casi no experimenta variación al pasar de la forma hidrógeno a la forma amina. Mediante un termostato se mantienen las dos primeras columnas a 5 ± 1 °C en las primeras experiencias y a 12 ± 1 °C en las experiencias posteriores. Las columnas tres y cuatro a 45 ± 1 °C en las primeras experiencias y a 40 ± 1 °C en las posteriores. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico se pone en marcha la bomba que manda solución de la última columna a la primera. Se mantiene la velocidad de flujo a $0,78 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min.}$ en las dos experiencias que se realizan.

Cuando llegan a la primera columna (mantenida a temperatura inferior) las primeras cantidades de sec-butilamina, el ión dimetilamonio fijado en aquella columna es desplazado cuantitativamente por el ión sec-butilamonio.

Simultáneamente, en la parte superior de la tercera columna que se encuentra a la temperatura más elevada, se produce el desplazamiento inverso de la sec-butilamina por la dimetilamina procedente de la parte inferior de la segunda columna.

El cambio de temperaturas de las columnas del sistema que se describe se realiza alternadamente cuando cada uno de los frentes (AB y CD de la Fig. 29) que se encuentran a la mitad de las columnas hayan recorrido una distancia equivalente a la mitad de la longitud total de la banda, es decir, cuando los frentes hayan alcanzado la mitad de la columna siguiente (III). De esta forma se evita el paso de estos frentes de desplazamiento (que contienen un gradiente de concentración) a las columnas siguientes que se encuentran a temperatura diferente.

En una experiencia las bandas de las aminas recorrieron 6 ciclos completos (26 m) siendo la altura del intercambiador 110 cm. En la otra experiencia el recorrido fue de 8 ciclos (35 m) con la misma altura de intercambiador. Al final se recogen los frentes y las bandas para su análisis químico o isotópico. Se introduce por la primera columna una solución 0,1 N de hidróxido sódico en el primer caso y 0,075 N en el segundo. Dicha solución desplaza las aminas fijadas en el intercambiador tal como se muestra en la Fig. 30. Se recoge la solución ofluyente de la última columna mediante un colector de fracciones de volumen constante. El volumen de cada una de las muestras colectadas fue de 40 ml.

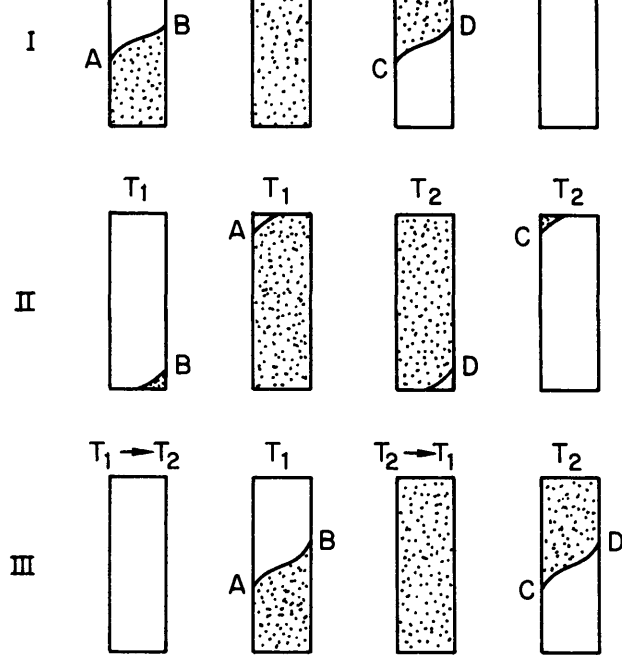


FIG. 29.- POSICION DE LOS FRENTES PARA LOS CAMBIOS DE TEMPERATURA.

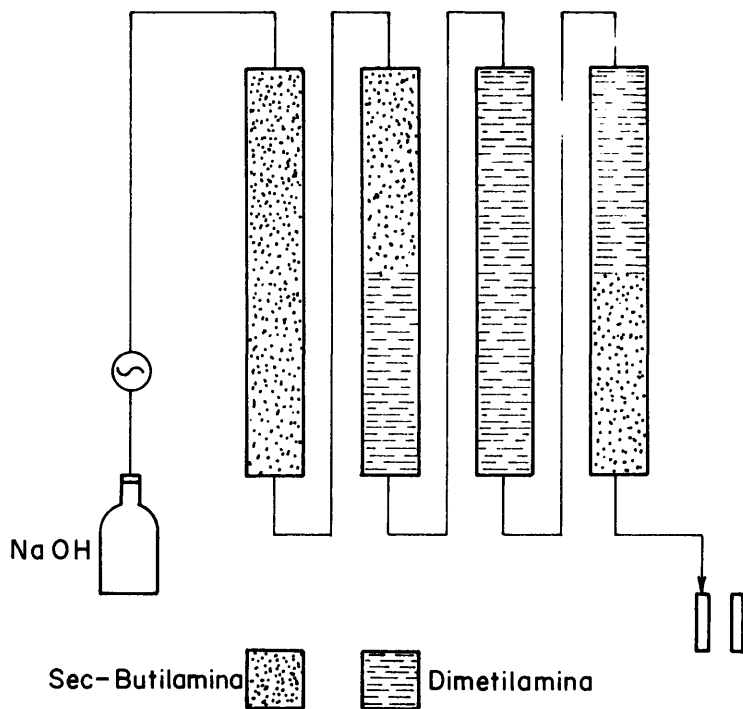


FIG. 30.- FORMA DE RECOGER LAS BANDAS DE DIMETILAMINA Y SEC-BUTILAMINA PARA SU ANALISIS.

6.3 Resultados y discusión

Empleando la unidad de cuatro columnas descrita anteriormente se han llevado a cabo dos experiencias de separación de los isótopos estables de nitrógeno, empleando el sistema formado por dimetilamina y sec-butilamina, después de numerosas pruebas experimentales, llevadas a cabo con el fin de seleccionar pares de aminas que resulten adecuadas para un desplazamiento recíproco total. Las condiciones experimentales se indican en la Tabla siguiente:

TABLA XXXVIII.- Datos experimentales de las experiencias de separación de isótopos.

Condiciones experimentales	Experiencia I	Experiencia II
Intercambiador	Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas)	Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas)
Concentración	0,1 N	0,1 N
Velocidad de flujo (ml/cm ² .min.)	0,78	0,78
Temperatura de desplazamiento	5 y 45 °C	12 y 40 °C
Longitud recorrida	26 m	35 m

Después de haber recorrido cada banda la longitud indicada, se recogen los frentes y las bandas para efectuar su análisis químico e isotópico. En las Tablas XXXIX a XLVI se reseñan los valores de las concentraciones y composición isotópica. En las Figs. 31 a 34 se representan estos valores. Las cantidades de ¹⁵N enriquecido y empobrecido (expresado en meq. de amina ¹⁵N) en cola y en cabeza de cada uno de los frentes se resumen en la Tabla XLVII.

TABLA XXXIX.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N enriquecidos en la cola de la banda de dimetilamina (Experiencia I).

Nº de muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_i - N_o$	$V_i C_i (N_i - N_o)$
141-142	5,375	0,0040	0,0004	0,00215
143-144	5,490	0,0046	0,0010	0,00549
145-146	4,333	0,0063	0,0027	0,01170
147-148	3,847	0,0093	0,0057	0,02193
149	2,223	0,0155	0,0119	0,02646
150	1,761	0,0266	0,0230	0,04051
				$\Sigma = 0,10824$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.

N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
= 0,00365

TABLA XL.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N enriquecidos en la cola de la banda de sec-butilamina (Experiencia I).

Nº de muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_i - N_o$	$V_i C_i (N_i - N_o)$
52-53	3,512	0,0044	0,0008	0,00281
54-55	3,505	0,0048	0,0012	0,00421
56-59	4,837	0,0082	0,0046	0,02225
60-61	3,430	0,0132	0,0096	0,03293
62-63	1,240	0,0217	0,0181	0,02245
64-65	0,629	0,0273	0,0237	0,00149

$$\Sigma = 0,08614$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).

C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).

N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.

N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
= 0,00365

TABLA XLI.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N empobrecidos en la cabeza de la banda de dimetilamina (Experiencia I).

Nº de muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_0 - N_i$	$V_i C_i (N_0 - N_i)$
62-63	2,377	0,0004	0,0032	0,00760
64-65	3,437	0,0004	0,0032	0,01100
66-67	3,065	0,0004	0,0032	0,00981
68-70	5,078	0,0008	0,0028	0,01422
71-75	8,573	0,0014	0,0022	0,01884
76-80	8,683	0,0005	0,0031	0,02692
81-85	10,719	0,0029	0,0007	0,01212
86-90	10,601	0,0031	0,0005	0,00530

$$\Sigma = 0,10582$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_0 = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

TABLA XLII.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N empobrecidos en la cabeza de la banda de sec-butilamina (Experiencia I).

Nº de muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_0 - N_i$	$V_i C_i (N_0 - N_i)$
151-152	3,733	0,0033	0,0003	0,00112
153	1,922	0,0009	0,0027	0,00519
154	1,886	0,0008	0,0028	0,00528
155	1,859	0,0009	0,0027	0,00502
156-157	3,195	0,0008	0,0028	0,01107
158	1,918	0,0008	0,0028	0,00537
159	1,978	0,0008	0,0028	0,00554
160-161	3,957	0,0010	0,0026	0,01029
162-165	13,040	0,0009	0,0027	0,03523

$$\Sigma = 0,07874$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_0 = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

TABLA XLIII.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N enriquecidos en la cola de la banda de dimetilamina (Experiencia II).

Nº de muestra	$V_i C_i$	N_i	$N_i - N_o$	$C_i V_i (N_i - N_o)$
142	3,160	0,0039	0,0003	0,00948
143-144	6,065	0,0056	0,0020	0,01232
145	3,076	0,0058	0,0022	0,00677
146	2,911	0,0068	0,0032	0,00931
147	3,076	0,0097	0,0061	0,01877
148	3,032	0,0170	0,0134	0,04064
149	2,454	0,0196	0,0160	0,03926
150	1,834	0,0308	0,0272	0,04989
151-152	1,446	0,0470	0,0434	0,06274

$$\Sigma = 0,186438$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

TABLA XLIV.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N enriquecidos en la cola de la banda de sec-butilamina (Experiencia II).

Nº de muestra	$C_i V_i$	N_i	$N_i - N_o$	$C_i V_i (N_i - N_o)$
50	3,115	0,0040	0,0004	0,00124
51-52	6,237	0,0042	0,0006	0,00374
53	3,198	0,0046	0,0010	0,00320
54	3,652	0,0059	0,0023	0,00840
55	3,652	0,0071	0,0034	0,01242
56	3,008	0,0089	0,0053	0,01594
57	1,975	0,0105	0,0069	0,01363
58	2,122	0,0128	0,0092	0,01952
59	1,860	0,0151	0,0115	0,02139
60	2,046	0,0178	0,0142	0,02905
61	2,092	0,0246	0,0210	0,04394
62	1,668	0,0217	0,0181	0,03019
63-64	2,146	0,0227	0,0191	0,04099

$$\sum = 0,24468$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

TABLA XLV.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N empobrecidos en la cabeza de la banda de dimetilamina (Experiencia II).

Nº de muestra	$C_i V_i$	N_i	$N_o - N_i$	$C_i V_i (N_o - N_i)$
151-152	4,601	0,0013	0,0023	0,01058
153	1,774	0,0017	0,0019	0,00337
154	2,046	0,0005	0,0031	0,00920
155	3,353	0,0006	0,0030	0,01006
156-157	5,724	0,0006	0,0030	0,01717
158-162	14,487	0,0008	0,0028	0,04056
163-167	14,494	0,0003	0,0033	0,04801
168-172	14,317	0,0011	0,0025	0,03579
173-178	17,247	0,0020	0,0016	0,02759
1-3	9,115	0,0023	0,0013	0,01185
4-8	19,100	0,0032	0,0004	0,00764
9-13	19,339	0,0034	0,0002	0,00387

$$\Sigma = 0,22569$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

TABLA XLVI.- Cálculo del número de meq. de ^{15}N empobrecidos en la cabeza de la banda de dimetilamina (Experiencia II).

Nº de muestra	$C_i V_i$	N_i	$N_o - N_i$	$C_i V_i (N_o - N_i)$
63-64	2,916	0,0010	0,0026	0,00758
65	1,978	0,0007	0,0029	0,00574
66	2,277	0,0008	0,0028	0,00638
67	2,413	0,0008	0,0028	0,00676
68	2,498	0,0009	0,0027	0,00674
69	2,488	0,0005	0,0031	0,00771
70	2,761	0,0008	0,0028	0,00773
71	3,336	0,0006	0,0030	0,01001
72	3,302	0,0008	0,0028	0,00925
73	3,203	0,0011	0,0025	0,00801
74	3,273	0,0008	0,0028	0,00916
75	3,337	0,0008	0,0028	0,00934
76	2,958	0,0008	0,0028	0,00828
77-78	6,581	0,0012	0,0024	0,01579
79-83	14,032	0,0016	0,0020	0,02806
84-88	14,998	0,0021	0,0015	0,02249
89-93	14,956	0,0025	0,0011	0,01641
94-98	13,563	0,0029	0,0007	0,00949
99-103	14,693	0,0030	0,0006	0,00887
104-108	14,996	0,0032	0,0004	0,00599
109-113	13,677	0,0032	0,0004	0,00564
114-118	14,593	0,0034	0,0002	0,00150

$$\sum = 0,21695$$

V_i = Volumen recogido de la fracción i (ml).
 C_i = Concentración de la fracción i (meq./ml).
 N_i = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la fracción i.
 N_o = Fracción atómica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ en la solución alimentadora =
 = 0,00365.

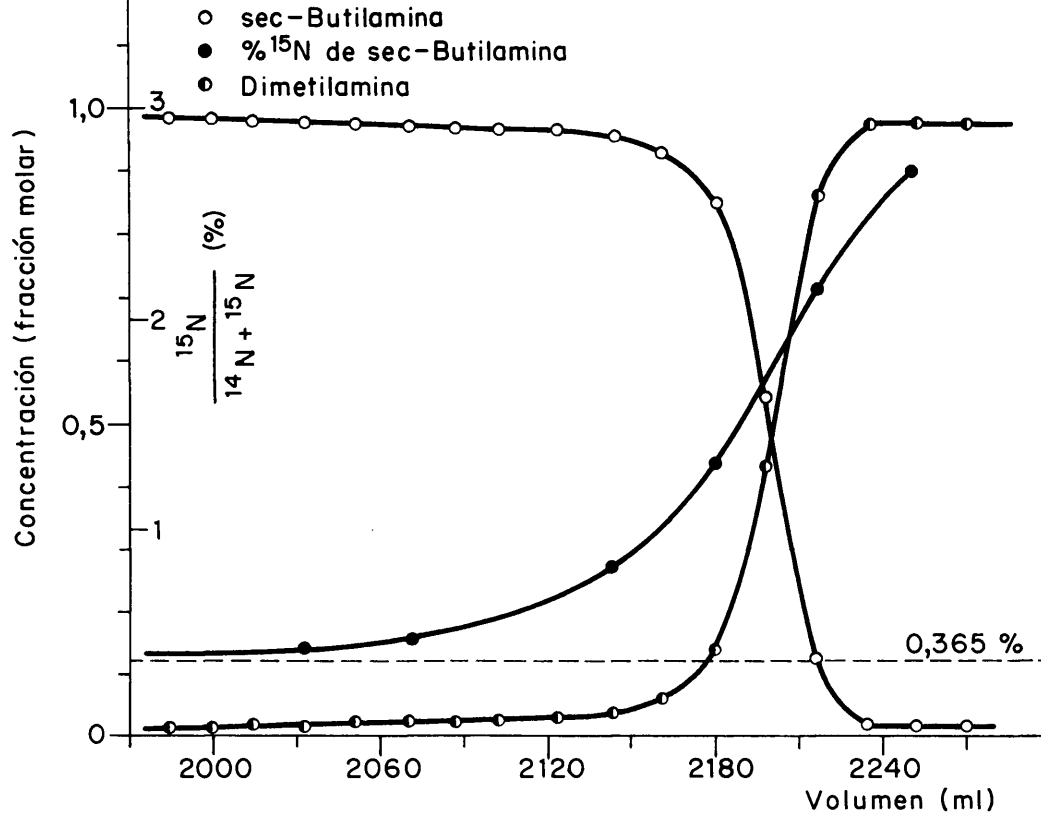


FIG. 31.- COMPOSICION ISOTOPICA Y QUIMICA EN LA COLA DE LA BANDA DE SEC-BUTILAMINA (EXPERIENCIA I).

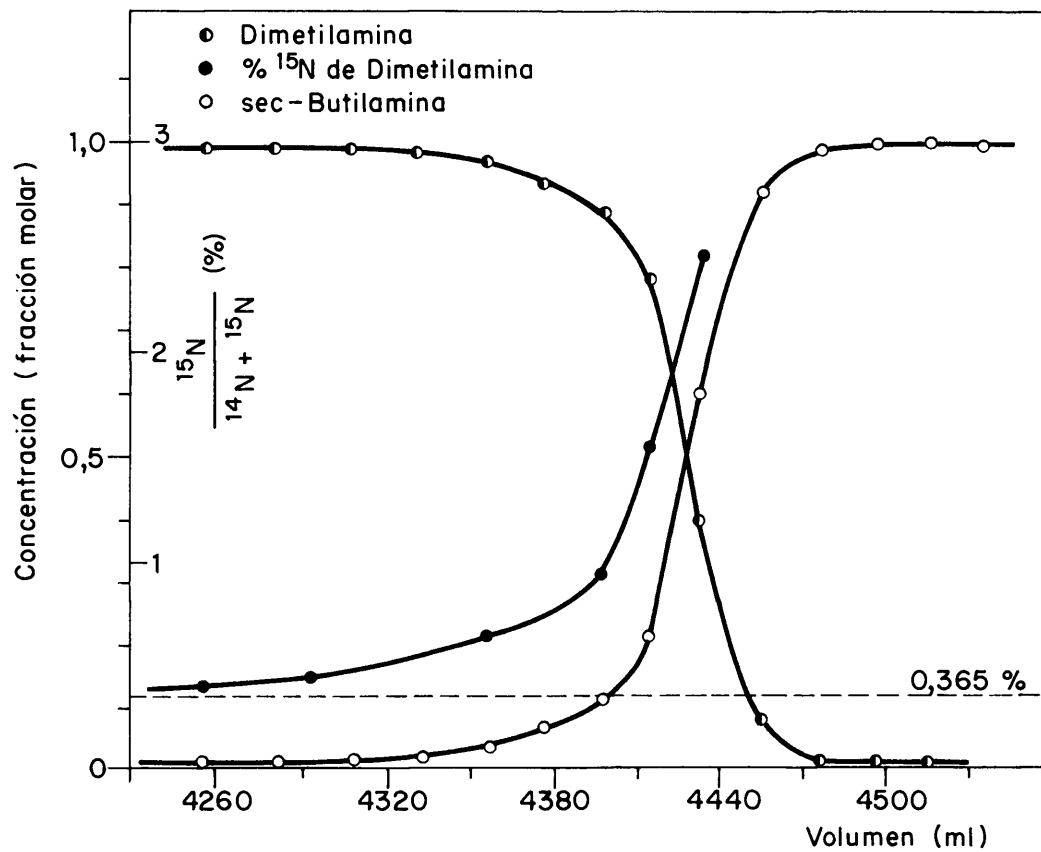


FIG. 32.- COMPOSICION ISOTOPICA Y QUIMICA EN LA COLA DE LA BANDA DE DIMETILAMINA (EXPERIENCIA I).

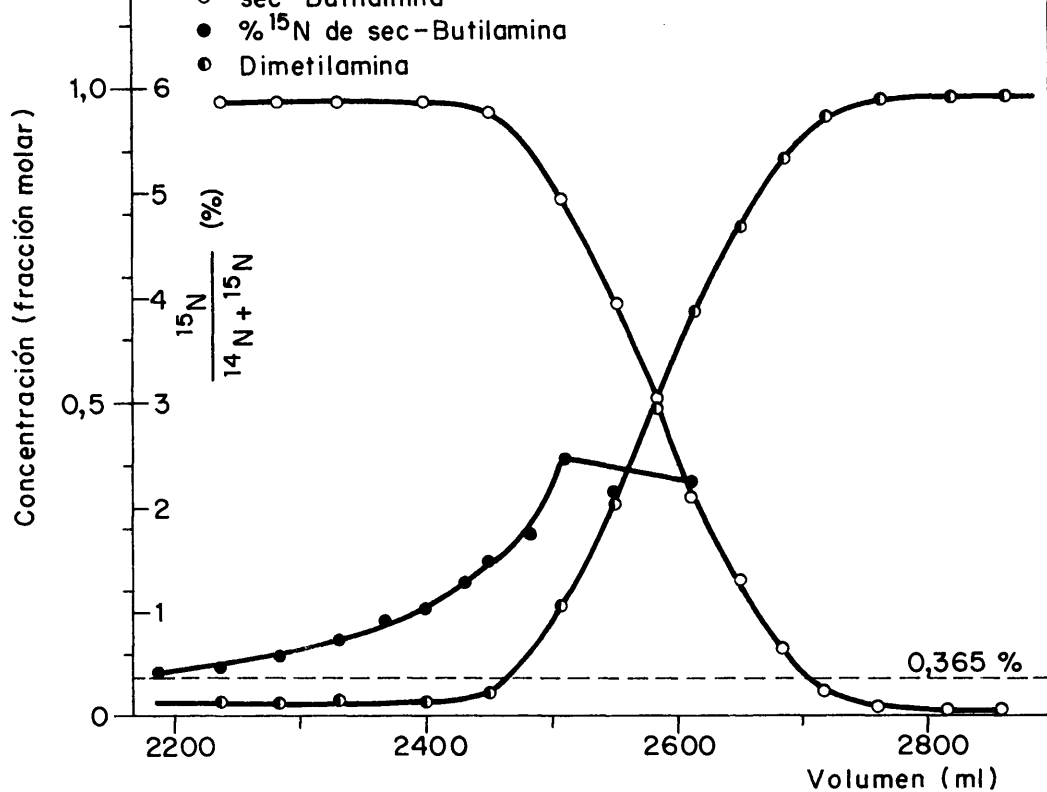


FIG. 33.- COMPOSICION ISOTOPICA Y QUIMICA EN LA COLA DE LA BANDA DE SEC-BUTILAMINA (EXPERIENCIA II).

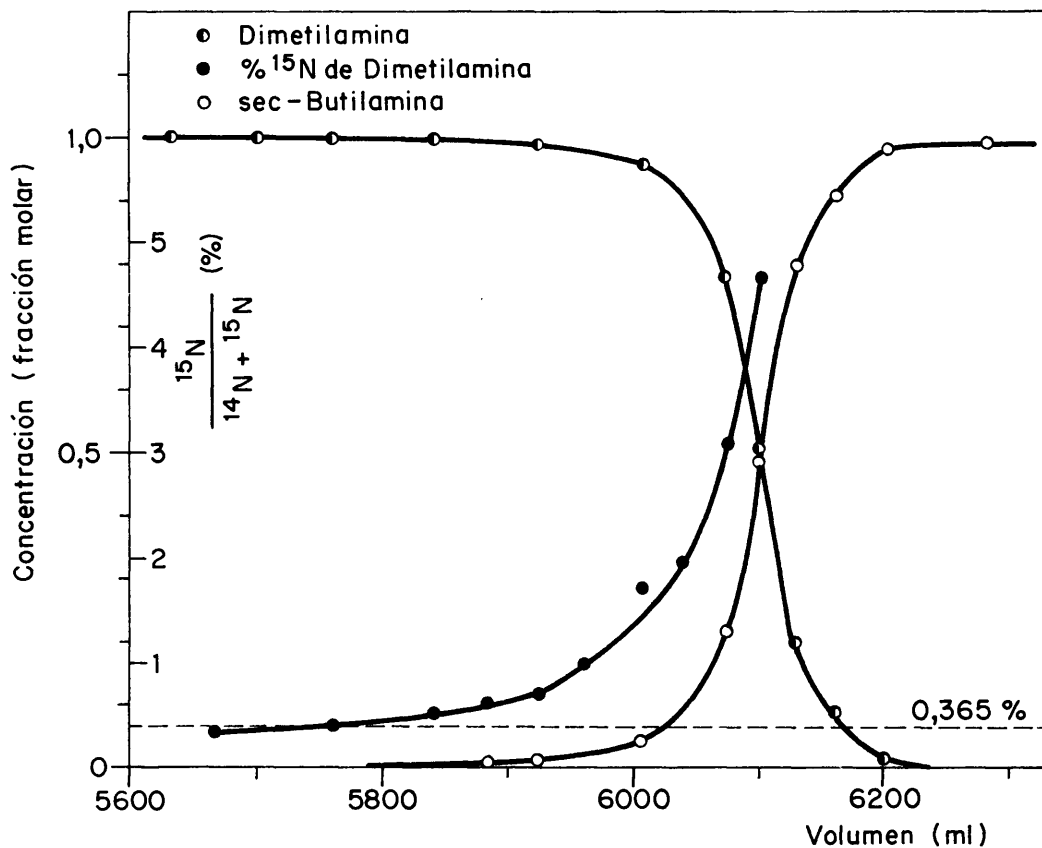


FIG. 34.- COMPOSICION ISOTOPICA Y QUIMICA EN LA COLA DE LA BANDA DE DIMETILAMINA (EXPERIENCIA II).

TABLA XLVII.- Valores de Δm_1 y $-\Delta m_1$ hallados.

Experiencia	Dimetilamina		sec-butilamina	
	Cola(Δm_1)	Cabeza($-\Delta m_1$)	Cola(Δm_1)	Cabeza($-\Delta m_1$)
I	0,108	0,105	0,086	0,078
II	0,186	0,216	0,244	0,225

El rendimiento de este procedimiento de separación de isótopos, en las condiciones experimentales dadas, se puede discutir comparando la cantidad de isótopo concentrado Δm_1 (expresado en meq. de base ^{15}N) en la cola de las bandas de dimetilamina y sec-butilamina, frente a los valores teóricos calculados mediante la ecuación [106] deducida por Glueckauf.

En la Tabla XLVIII se indican los valores de cada una de las variables de la ecuación [106].

En la Tabla XLIX se comparan los resultados obtenidos a partir de estos valores con los hallados experimentalmente. Se señalan los rendimientos alcanzados respecto del máximo y del mínimo en las condiciones establecidas, considerando que una cuarta parte de la banda está siempre a la temperatura alta de cada experiencia y otra cuarta parte está a la temperatura baja, mientras que la zona media pasa de una temperatura a la otra, sucesivamente.

TABLA XLVIII.- Valores para el cálculo de Δm_1 .

Experiencia	Q(meq.)	c_1^0	ξ Dimetilamina		ξ sec-butilamina	
			5 °C	45 °C	5 °C	45 °C
I	2257,8	0,00365	0,0187	0,0169	0,0208	0,0190

Experiencia	Q(meq.)	c_1^0	ξ Dimetilamina		ξ sec-butilamina	
			12 °C	40 °C	12 °C	40 °C
II	4128	0,00365	0,0183	0,0171	0,0204	0,0191

TABLA XLIX.- Valores de Δm_1 teórico y experimental.

	Experiencia I					
	Δm_1 teórico			Δm_1 Exp.	$\frac{\Delta m_1 \text{ Exp.}}{\Delta m_1 \text{ Prom.}} \%$	
	5 °C	45 °C	Prom.		Δm_1 Exp.	Δm_1 Prom.
Dimetilamina	0,1541	0,1393	0,1467	0,108	73,6	
sec-butilamina	0,1714	0,1566	0,1640	0,086	52,4	

	Experiencia II					
	Δm_1 teórico			Δm_1 Exp.	$\frac{\Delta m_1 \text{ Exp.}}{\Delta m_1 \text{ Prom.}} \%$	
	12 °C	40 °C	Prom.		Δm_1 Exp.	Δm_1 Prom.
Dimetilamina	0,2757	0,2576	0,2666	0,186	69,7	
sec-butilamina	0,3074	0,2877	0,2975	0,244	82,0	

Los valores de Δm_1 obtenidos en cola de cada una de las bandas de ambas aminas, en la experiencia II, han experimentado un aumento considerable, así como el rendimiento de sec-butilamina. Las cantidades Δm_1 concentradas en cola de dimetilamina han sido inferiores a las calculadas. Estos valores no están en razón directa a la longitud de columna de intercambiador iónico recorrida, debido a que se emplearon temperaturas diferentes en cada experiencia y, en consecuencia, los valores del factor de separación son distintos.

El enriquecimiento máximo alcanzado en cola de la banda de dimetilamina (Fig. 34) ha sido de 4,7 % de ^{15}N , en la experiencia II, partiendo de la composición isotópica normal, 0,365 % de ^{15}N . Esto significa que se ha logrado cambiar la composición isotópica por un factor de 13. La composición isotópica obtenida en la misma experiencia, en cola de sec-butilamina (Fig. 33), fue de 2,46, cambiando la composición isotópica en un factor de 8. A pesar de la diferencia entre las composiciones máximas alcanzadas en cada una de las aminas, no hay una diferencia grande en los valores de Δm_1 , obtenidos en las colas de las bandas de cada amina.

En cabeza de las bandas se han obtenido composiciones isotópicas muy inferiores a la normal, lográndose valores mínimos de la relación r/r_0 tan pequeños como 0,03, lo que revela el buen funcionamiento del sistema.

Conociendo el valor de ξ , se puede calcular el número de veces que una banda ha de ser eluida para alcanzar el estado estacionario, en

el cual, aunque se continúe el desplazamiento, no se observa mayor enriquecimiento debido a la ausencia de composición isotópica normal en la curva de enriquecimiento.

Para valores de $\epsilon \ll 1$, el número de veces, ν , que debe desplazarse la banda inicial, tomando la misma como unidad, viene dada por la siguiente ecuación

$$\nu = \frac{1}{\epsilon}$$

Se calcularon estos valores que resultan 57 y 51 veces para dimetilamina y sec-butilamina, respectivamente. En ninguna de las experiencias realizadas se ha alcanzado el estado estacionario. Por lo tanto, es posible obtener enriquecimientos isotópicos mayores en las colas de las bandas de las dos aminas que forman este sistema, si se aumenta la longitud recorrida del lecho de intercambiador.

En la Fig. 35 se muestra la composición isotópica de las bandas de dimetilamina y sec-butilamina, encontradas en la experiencia II. Se toma como origen de abscisas, en ambos casos, el volumen en el punto de cruce en la representación gráfica de la composición químicas de los frentes, es decir, el desplazamiento de una de las bases por la otra (Figs. 33 y 34) en el intercambiador iónico.

La composición isotópica en cabeza de cada banda es inferior a la normal, aumenta progresivamente pasando por una zona plana intermedia de composición isotópica constante, hasta que en la cola se consigue el enriquecimiento isotópico. Como se observa en la figura, en la zona inter-

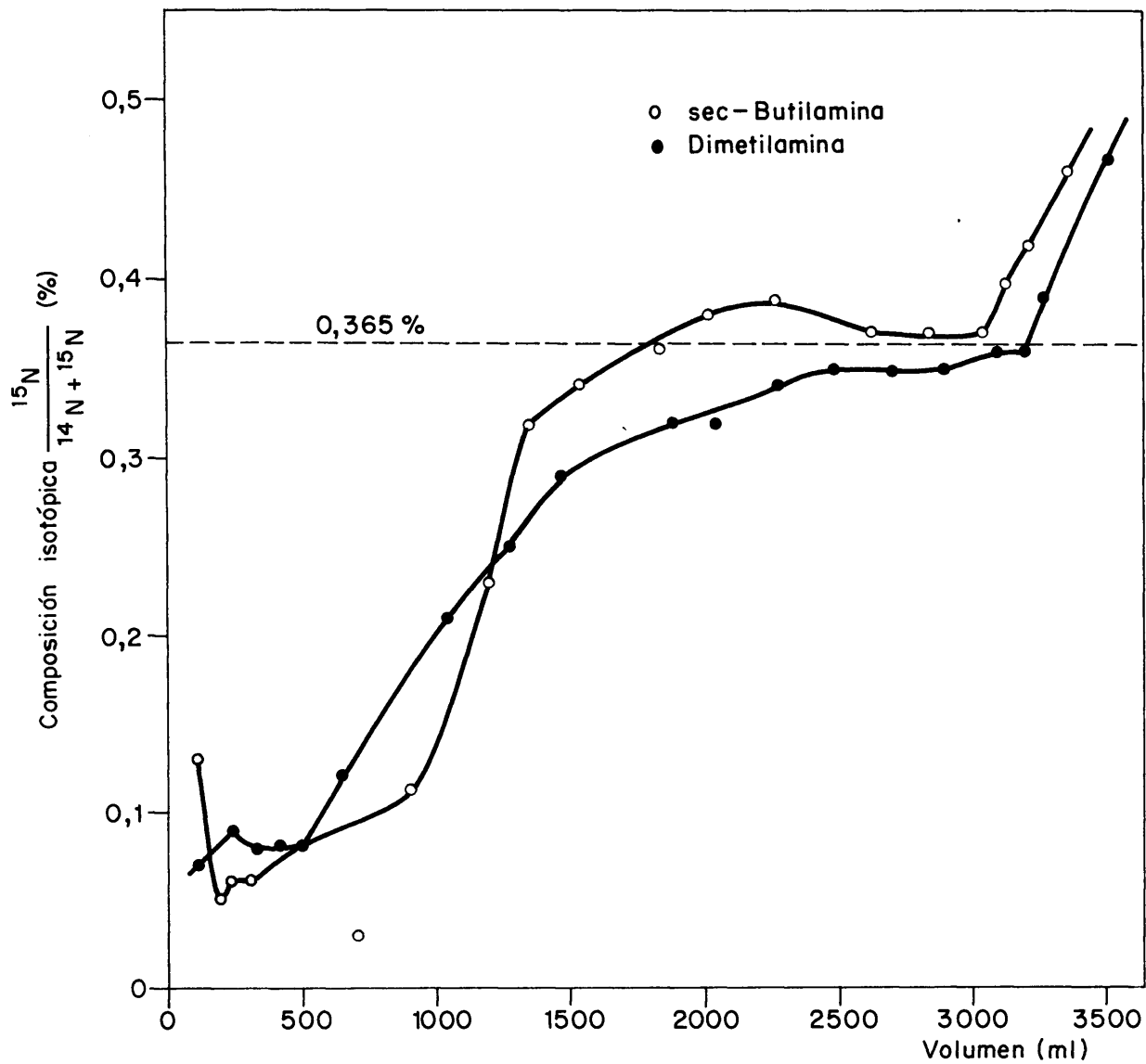


FIG. 35.- COMPOSICION ISOTOPICA DE LAS BANDAS DE DIMETILAMINA Y SEC-BUTILAMINA (EXPERIENCIA II).

media de la banda formada por dimetilamina se encuentran composiciones isotópicas por debajo de la composición normal.

La cabeza de la banda formada por dimetilamina se encuentra a una temperatura elevada, mientras que la cola está a la temperatura más baja de la experiencia. El valor de ξ es inversamente proporcional a la temperatura; por lo tanto el valor de ξ es superior en la cola de la banda donde existe una temperatura menor que en la cabeza que se encuentra a una temperatura más elevada. Como la transferencia de ^{15}N , a través de dos planos de referencia uno en cola y otro en cabeza que avanzan a la misma velocidad que la banda, es proporcional al valor de ξ (ecuación [106_7]), en la cola de la banda de dimetilamina existe una mayor transferencia del isótopo ^{15}N , debido al valor más elevado del parámetro ξ que la que hay en la cabeza de la banda de dicha amina con un valor de ξ menor. Esta diferencia en la transferencia de ^{15}N se traduce en un empobrecimiento de ^{15}N en la zona intermedia de la banda que origina un valor de la composición isotópica inferior al normal en la zona plana de la curva de enriquecimiento.

Ocurre lo contrario en la banda de sec-butilamina, en donde la cabeza de la banda se encuentra a la temperatura menor, en la que el coeficiente de separación posee el valor más alto y la cola está a temperatura superior con coeficiente de separación más bajo. En este caso, la transferencia de ^{15}N es superior en la cabeza de la banda que en la cola de la misma y se manifiesta en una acumulación de ^{15}N en la zona intermedia de la banda lo que se traduce en un valor de la composición isotópica superior al normal en la zona plana de la curva de enriquecimiento.

Se puede calcular teóricamente la transferencia de ^{15}N (expresada en moq. de amina- ^{15}N) en la cabeza y cola de la banda y la diferencia de concentración isotópica respecto al valor normal, teniendo en cuenta el valor de ξ para las temperaturas que se indican. Este valor se calculó para la banda de sec-butilamina. La transferencia de ^{15}N de esta amina a una temperatura t , viene dada en función de la capacidad total de cambio, Q_T , la composición isotópica inicial del isótopo que se fija preferentemente en el intercambiador, c^0 , y del valor de ξ (variable con la temperatura).

En la cola de la banda

$$\Delta m_1 = Q_T c^0 \xi \quad [107]$$

y en cabeza de la banda

$$\Delta m_1' = Q_T c^0 \xi' \quad [108]$$

El valor de la diferencia

$$\Delta m_{\text{Dif.}} = Q_T c^0 (\xi' - \xi) = Q_T c^0 \Delta \xi \quad [109]$$

$$\Delta m_{\text{Dif.}} = Q_T 0,00365 \cdot 0,0013 = 4,745 \cdot Q_T \cdot 10^{-6} \quad [110]$$

Se puede calcular el incremento de la composición isotópica en la zona intermedia de la banda de esta amina. Llamando Q_{Banda} a la capacidad total de cambio de la columna ocupada por la banda de amina resulta:

$$\Delta m_{\text{Dif.}} = Q_{\text{Banda}} \Delta c_{\text{Dif.}} \quad [111]$$

$$\Delta c_{\text{Dif.}} = \frac{\Delta m_{\text{Dif.}}}{Q_{\text{Banda}}} \quad [112]$$

Inicialmente se habían fijado dos columna de sec-butilamina. Como en esta experiencia la banda recorrió 8 ciclos, es decir, 32 columnas, se puede poner la capacidad total del intercambiador recorrido en función de la capacidad inicial de la banda

$$Q_T = 16 Q_{\text{Banda}} \quad [113]$$

Por lo tanto

$$\Delta c_{\text{Dif.}} = \frac{4,745 \cdot 16 \cdot Q_{\text{Banda}} \cdot 10^{-6}}{Q_{\text{Banda}}} = 0,76 \cdot 10^{-4} \quad [114]$$

Este valor coincide, de una manera muy aproximada, con el valor hallado experimentalmente de la diferencia entre la composición isotópica en la zona de sec-butilamina (valor medio) y el valor de la composición normal

$$\Delta c_{\text{Dif. Exp.}} = 0,00376 - 0,00365 = 1,1 \cdot 10^{-4} \quad [115]$$

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

- 1.- El sistema formado por dimetilamina y sec-butilamina es adecuado para la separación de los isótopos estables del nitrógeno por cromatografía de intercambio iónico, mediante la técnica de desarrollo por desplazamiento puesto que esta pareja de aminas cumple la condición general de que a una temperatura T_1 , la afinidad que presenta por un intercambiador iónico una de las bases B_1 es mayor que la de la otra base B_2 y que a otra temperatura T_2 , la afinidad por el intercambiador iónico de la base B_2 es mayor que la de otra base B_1 . En el primer caso la base B_1 desplaza a la base B_2 absorbida en un intercambiador catiónico fuertemente ácido; mientras que sucede lo contrario en el segundo caso. Los sucesivos desplazamientos recíprocos y simultáneos, a las temperaturas T_1 y T_2 (a través del intercambiador), traen como consecuencia el enriquecimiento de ^{15}N en las colas de las bandas formadas por las bases B_1 y B_2 .

- 2.- El procedimiento descrito presenta las siguientes ventajas con respecto al propuesto por Spedding y otros:
 - a) Puede llevarse a cabo en un ciclo cerrado que funciona en marcha continua.

 - b) No necesita de ningún agente eluyente externo, puesto que las dos bases nitrogenadas se desplazan recíproca y simultáneamente en el intercambiador iónico, a dos temperaturas dadas.

- c) No necesita de ningún **agente regenerante** externo.
- d) Permite enriquecer simultáneamente en ^{15}N las dos bases que constituyen el sistema, dependiendo de ξ la cantidad de isótopo separado.
- 3.- Los mayores enriquecimientos, a partir de la composición isotópica normal (0,365 ‰), se obtuvieron en la experiencia II en donde se llegó a una **concentración** de ^{15}N de 4,7 ‰ en la cola de la banda de dimetilamina y del 2,46 ‰ en la cola de la banda de sec-butilamina, según el procedimiento descrito en la conclusión 1 realizado experimentalmente utilizando resina catiónica fuertemente ácida Dowex 50 W, X-2 (100-200 mallas) a las temperaturas extremas de 12 y 40 °C.
- 4.- Los rendimientos máximos alcanzados con este procedimiento de separación de isótopos fueron de 73,6 ‰ para la dimetilamina en la experiencia I y de 82,0 ‰ para la sec-butilamina en la experiencia II.
- 5.- El valor hallado experimentalmente ($1,1 \cdot 10^{-4}$) de la diferencia entre la composición isotópica en la zona plana de la banda de sec-butilamina (valor medio: 0,00376) y el valor de la composición normal coincide, de manera muy aproximada, con el valor teórico que resulta para el incremento de la composición isotópica en la zona intermedia de la banda de esta amina ($0,76 \cdot 10^{-4}$), hallado calculando teóricamente la transferencia de ^{15}N a través de un plano de referencia en la cabeza y cola de la banda de sec-butilamina que avanza a la misma velocidad que la banda y la diferencia de la concentración isotó-

pica respecto al valor normal en la zona plana de enriquecimiento de esta amina, teniendo en cuenta el valor de ξ (variable con la temperatura) para las temperaturas que se emplean.

6.- El factor de separación ($K = 1 + \xi$) de sec-butilamina disminuye con el incremento de temperatura. Los valores, determinados experimentalmente por primera vez, son los siguientes: 1,0207 a 10 °C, 1,0197 a 25 °C, 1,0191 a 40 °C y 1,0188 a 55 °C.

7.- Los incrementos de entalpía y entropía correspondientes a la reacción de intercambio isotópico de sec-butilamina son:

$$\Delta H^{\circ} = - 7,8 \text{ cal/mol y } \Delta S^{\circ} = - 1,25 \text{ cal/mol grado}$$

8.- La columna descrita a continuación se propone como apta para el análisis de mezclas de metilamina, dimetilamina y trimetilamina:

Fase estacionaria: Glicerina al 20 %.

Soporte: Chromosorb W, no lavado ácido (80-100 mallas).

Modificador: Polietilenimina al 5 %. Presaturación con la muestra.

9.- En la Tabla XVII se dan los valores, determinados experimentalmente, de la conductividad equivalente límite a dilución infinita en función de la temperatura de las siguientes aminas: metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, sec-butilamina, dimetilamina y trietilamina. En la Tabla XVI se reseñan los valores

de la conductividad iónica equivalente de los correspondientes iones amonio y su variación con la temperatura. El pK_b de dichas bases nitrogenadas, calculado a partir de los anteriores datos, queda reflejado en la Tabla XX.

- 10.- En relación con los resultados obtenidos en los desplazamientos de mezclas de aminas empleando hidróxido sódico como eluyente, se propone la utilización de la cromatografía de desarrollo por desplazamiento, en un intercambiador catiónico fuertemente ácido, como método de separación de aminas en macroescala, debido a la diferente afinidad que presentan por el intercambiador las bases nitrogenadas débiles y al efecto de la temperatura que puede mejorar las condiciones de operación.

8. BIBLIOGRAFIA

8. BIBLIOGRAFIA

1. Clusius, K., Schleich, K., Piesbergen, U. y Varde, E., J. Chem. Phys., 60, 48 (1963).
2. Clusius, K., Schleich, K., Endtinger, F., Bernstein, R. y Vogelmann, M., J. Chem. Phys., 60, 66 (1963).
3. Whal, M.H., Huffman, J.F. y Hipple, J.A., Jr., J. Chem. Phys., 3, 434 (1935).
4. Krauss, A., German Pat. No. 632, 071 (July 2, 1936).
5. Begun, G.M., J. Chem. Phys., 25, 1279 (1956).
6. Urey, H.G. y Grieff, L.J., J. Amer. Chem. Soc., 57, 321 (1935).
7. Hutchinson, C.A., Steward, D.W. y Urey, H.C., J. Chem. Phys., 8, 532 (1940).
8. Thode, H.G. y Urey, H.C., J. Chem. Phys., 7, 34 (1939).
9. Spindel, W. y Taylor, T.I., J. Chem. Phys., 24, 626 (1956).
10. Spindel, W. y Taylor, T.I., J. Chem. Phys., 23, 981 (1955).
11. Taylor, T.I., U.S. Atomic Energy Commission Report NYO-6242 (1955).
12. Gowland, L. y Johns, T.F., A.E.R.E. Harwell Report Z/R-2629 (1961).
13. Kuznetsov, A.I. y Panchenkov, G.M., Zh. Fiz. Khim 41 (8), 2062 (1967).

14. Kuznetsov, A.I. y Panchenkov, G.M., Zh. Fiz. Khim 41 (11), 2990 (1967).
15. Brown, L.L. y Drury, J.S., J. Chem. Phys., 48, 1399 (1968).
16. Taylor, T.I. y Urey, H.C., J. Chem. Phys., 5, 597 (1937).
17. Urey, H.C., J. Chem. Soc. 16, 635 (1948).
18. Spedding, F.H., Powell, J.E. y Svec, H.J., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1393 (1955).
19. Spedding, F.H., J. Chem. Phys., 60, 89 (1963).
20. Spedding, F.H., Powell, J.E. y Svec, H.J., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6125 (1955).
21. Kakihana, H., Nomura, T. y Kodaira, K., J. Atomic Energy Soc. Japan, 1, 433 (1959).
22. Nowlin, D.D. y Powell, J.E., U.S. Atomic Energy Commission Report IS-1059. Iowa State Univ. of Science and Technology, Ames. Institute for Atomic Research (1964).
23. Carrillo, D., Urgell, M. y Iglesias, J., Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 64-B, 841 (1968).
24. Glueckauf, E., Barker, K.H. y Kitt, G.P., Dis. Faraday Soc., 7, 199 (1949).
25. Taylor, T.I. y Urey, H.C., J. Chem. Phys., 6, 429 (1938).

26. Merz, E., Z. Electrochem., 63, 288 (1959).
27. Gross, J.H., U.S. Atomic Energy Commission Report AECD 2952, (1950).
28. Blanco, R.E., Kibbey, A.H., Land, J.E. y Roberts, J.T., U.S. Atomic Energy Commission Report CF-53-11-47. Oak Ridge National Lab., Tenn. (1953).
29. Perret, L., Rozand, L. y Saito, E., United Nations Conference Peaceful Uses of Atomic Energy, 2nd Proc., 4, 595 (1958).
30. Studier, M.H., Brody, J.K. y Mech, J.E., U.S. Atomic Energy Commission Report ANL-5450. Argonne National Lab., Lemont (1955).
31. Ménes, F., Saito, E. y Roth, E., Comunicación presentada en "Proceeding of Symposium on Isotopes Separation", North Holland Publ. Co., Amsterdam (1957), pág. 227-242.
32. Mayer, S.W. y Tompkins, E.R., J. Amer. Chem. Soc., 69, 2866 (1947).
33. Powell, J.E., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 183 (1962).
34. Lindner, R. y Bergdahl, T., Z. Electrochem., 64, 919 (1960).
35. Lee, D.A., H. Phys. Chem., 64, 187 (1960).
36. Lee, D.A., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1801 (1961).
37. Lee, D.A., J. Chem. Eng. Data, 6, 565 (1961).
38. Panchenkov, G.M., J. Chem. Phys., 60, 107 (1963).
39. Knyazev, D.A., Russ. J. Phys. Chem., 37, 885 (1963).

40. Ciric, M.M. y Pupezin, J.D., *J. Chim. Phys.*, 60, 100 (1963).
41. Knyazev, D.A. y Sklenskaya, E.V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 37, 1134 (1963).
42. Yoneda, Y., Uchijima, T. y Makishima, S., *J. Phys. Chem.*, 63, 2057 (1959).
43. Rosset, R., Fould, H., Chemla, M., Labrousse, H., Huré, J. y Trémillon, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 607 (1964).
44. Urgell, M., Iglesias, J., Casas, J., Savirón, J.M. y Quintanilla, M., JEN 150-DQ/I-51.
45. Piez, K.A. y Eagle, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5284 (1956).
46. Spedding, F.H. y Powell, J.E., U.S. Atomic Energy Commission Report ISC-757 (1956).
47. Davidson, C.N., Mann, C.K. y Sheline, R.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2389 (1961).
48. Davidson, C.N., Mann, C.K. y Sheline, R.K., *J. Chem. Phys.*, 67, 1519 (1963).
49. Davidson, C.N., *Dissert. Abstr.*, 23, 3644 (1963).
50. Holmberg, K.E., *Acta Chem. Scand.*, 16, 1045 (1962).
51. Betts, R.H., Harris, W.E. y Stevenson, M.D., *Canad. J. Chem.*, 34, 65 (1956).

52. Ohtaki, H., Kakihana, H. y Yamasaki, K., Z. Phys. Chem., Neue Folge 21, 224 (1952).
53. Ohtaki, H., Z. Phys. Chem. Neue Folge 27, 209 (1961).
54. Kakihana, H., Nomura, T. y Mori, Y., J. Atomic Energy Soc., Japan 1, 46 (1959).
55. Forberg, S., Barnevik, W., Gogelstron-Fineman, I., Westermark, T y Ubisch, H., "Proceedings of the Symposium on Isotope Separation". North Holland Publ. Co., Amsterdam (1958), pág. 243-246.
56. Powell, J.E. y Spedding, F.H., U.S. Atomic Energy Commission Report IS-192 (1960).
57. Langvad, T., Acta Chem. Scand., 8, 526 (1954).
58. Lindner, R., Z. Naturf., 9a, 798 (1954).
59. Knyazev, D.A. y Mikhailichenko, A.I., Zh. Prikl. Khim. SSRR, 35, 66 (1962). Resumido en CA. 56: 13727 e (1962).
60. Cuttitta, F., Senftle, F.E. y Walker, H.C., Geological Survey Research, 8491 (1960).
61. Clewett, G.H. y Shaap, W.P., U.S. Atomic Energy Commission Report ORNL-Y-41 (1947).
62. Spedding, F.H. y Powell, J.E., U.S. Atomic Energy Commission Report ISC-475 (1954).

63. Kakihana, H., Mori, Y., Sato, H. y Kanlaki, J., J. Atomic Energy Soc., Japan 4, 857 (1962).
64. Kakihana, H., J. Chem. Phys., 60, 81 (1963).
65. Gondo, K., Kawishana, N. y Kakihana, H., Nippon Genshiryoku Gakkaishi, 9 (7), 376 (1967).
66. Cirio, M.M., Energía Nuclear, 6, 376 (1968).
67. Spedding, F.H., Powell, J.E. y Provow, D.M., U.S. Atomic Energy Commission Report ISC-549 (1954).
68. Spedding, F.H. y Powell, J.E., U.S. Patent 2, 885, 205 (June 2, 1959).
69. Urgell, M., Batuecas, T., De la Cruz, F. y Cellini, R.F., Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím. 57-B, 587 (1961).
70. Fuchs, N.A. y Rappoport, M.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 60, 1219 (1948).
71. Doligua, A.I. y Aleksseva, A., Zabdsk Lab. SSSR, 29, 122 (1963).
72. Kamionsky, S., Planta, 50, 291 (1957).
73. Seiler, N. y Wiechman, M., Z. Anal. Chem. 220 (2), 109 (1966).
74. James, A.T., Martin, A.J.P. y Smith, G.H., Biochem J., 52, 338 (1952).
75. James, A.T., Biochem J., 52, 242 (1952).

76. Bladenet, G. y Rosin, J., *J. Gas Chromatog.*, 2, 225 (1964).
77. Ottenstein, D.M., *J. Gas Chromatog.*, 1, 11 (1963).
78. Perret, R.H. y Purnell, J.H., *J. Chromatog.*, 7, 455 (1962).
79. Smith, E.D., *Anal. Chem.*, 33, 1160 (1961).
80. Simonaitis, R.A. y Guvernator, G.C., *J. Gas Chromatog.*, 5, 49 (1967).
81. Janak, J., Novak, J. y Zöllner, G., *Coll. Czeck. Chem. Commun.*, 27, 2628 (1962).
82. Törnsquist, J., *Acta Chem. Scand.*, 19, 777 (1965).
83. Tenney, H.M., *Anal. Chem.*, 28, 1 (1958).
84. Van der Meeron, A.A.F. y Werhaar, A.L., *Anal. Chem. Acta*, 40, 343 (1968).
85. Hantzsch, J., *J. Gas Chromatograf.*, 6, 228 (1968).
86. Mac Donald, R. y Brennet, P.E., *J. Chromatog.* 12, 266 (1963).
87. Knight, H.S., *Anal. Chem.*, 30, 2030 (1958).
88. Reiser, R.W., *Anal. Chem.*, 36, 96 (1964).
89. Landault, C. y Guiochem, G., *J. Chromatog.*, 9, 133 (1962).
90. Landault, C. y Guiochen, G., *J. Chromatog.*, 13, 327 (1964).

91. Decora, A.W. y Dinneen, G.U., *Anal. Chem.*, 32, 164 (1960).
92. Evans, J. y Smith, D.E., *J. Chromatog.*, 36, 489 (1968).
93. Lindsay Smith, J.R. y Waddington, D.J., *J. Chromatog.*, 42, 183 (1969).
94. Lindsay Smith, J.R. y Waddington, D.J., *J. Chromatog.*, 42, 195 (1969).
95. Sze, Y.L., Borke, M.L. y Ottenstein, D.M., *Anal. Chem.*, 35, 240 (1963).
96. Klembreit, G., Nygreen, R.E. y Testa, A.J., *J. Chromatog.*, 43, 25 (1969).
97. Arad, Y., Levy, M. y Vofsi, D., *J. Chromatog.*, 13, 565 (1964).
98. O'Donnell, J. y Mann, H.K., *Anal. Chem.*, 36, 2097 (1968).
99. Dilorenzo, A. y Russo, G., *J. Gas Chromatog.*, 6, 509 (1968).
100. Franch, J. y Wurret, U., *Coll. Czench. Chem. Commun*, 25, 2290 (1960).
101. Hantzsch, J., *Talanta*, 13, 1297 (1960).
102. Grassi, G. y Voce, C.N., *J. Gas Chromatog.*, 3, 170 (1965).
103. Petrova, M.P. y Dolgina, A.J., *J. Anal. Chem. USSR*, 19, 218 (1964).

104. Amell, A.R., Lampry, D.S. y Schiek, R.C., *Anal. Chem.*, 33, 1805 (1961).
105. Almange, J.P. y Berward, T., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4711 (1968).
106. Pfrunner Libraire, G.C. y Stahl, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3891 (1968).
107. Hucker, H.B. y Miller, J.K., *J. Chromatog.*, 32, 408 (1968).
108. Sanz, H., Report interno Qd-0202/I-1 (1962).
109. Mc Elvain, S.M., "La caracterización de los compuestos orgánicos". Aguilar (1953), pág. 159.
110. Sargent, R. y Rioman, W., *Anal. Chim. Acta*, 17, 408 (1957).
111. Linstead, R.P., Elvidge, J.A. y Whalley, M. "A course in modern techniques of organic Chemistry". Butterworths Scientific Publications. London (1955), pág. 27.
112. Taft, R.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3120 (1962), 75; 4231 (1953).
113. Clark, J. y Perrin, D.D., *Quarterly Rev.*, 18, 295 (1964).
114. Pollet, R., *Belgische Chem. Ind.*, 32, 32 (1967).
115. Robinson, R.A. y Stokes, R.H., "Electrolites Solutions". Butterworths Scientific Publications. London (1959), págs. 465 y 517.
116. Albert, A. y Sargent, E.P., "Ionization Constants of Acid and Bases". Matheu. London (1962), pág. 101.

117. Roberts, J.T., U.S. Atomic Energy Commission Report CF. 52-7-132. Oak Ridge National Lab. Tenn. (1952).
118. Martin, A.J.P. y Synge, R.L.M., Biochem. J., 35, 1385 (1941).
119. Jury, S.H., U.S. Atomic Energy Commission Report CF. 2952. Oak Ridge National Lab. Tenn. (1952).
120. Glueckauf, E., Trans Faraday Soc., 51, 34 (1955).
121. "The Merck Index". Merck y Co. Rahway. N.J.U.S.A., págs. 355, 628 y 974.
122. Glueckauf, E., J. Chem. Phys., 60, 73 (1963).