

114. L'indice de rétention des alcanes isomères en chromatographie en phase gazeuse

par **Serge Rappoport** et **Tino Gäumann**

Institut de chimie-physique de l'EPF Lausanne

(13 II 72)

Summary. A method, using the radiolysis of an alkane, for the obtention of a great number of branched hydrocarbons is given. The retention index at 100° as well as its variation with temperature is determined on Apiezon L for 200 alcanes containing between seven and twenty four carbons. It is shown that for branched hydrocarbons the decrease of the retention index is mainly due to the length of the substituent group but also to its position on the chain. Some rules between retention index and molecular structure are deduced that allow the determination of the index of higher branched hydrocarbons. It is also shown that the variation of the retention index with temperature is only a function of the length of the substituent group.

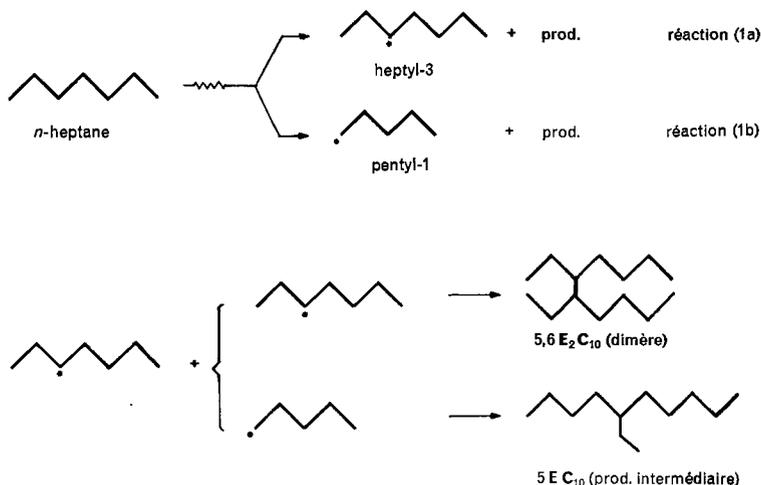
1. Introduction. -- L'ordre d'élu-tion de tous les alcanes isomères jusqu'aux décanes [1]–[3] a été déterminé pour différentes phases stationnaires et températures, mais il existe peu de résultats expérimentaux sur la plupart des alcanes ayant plus de dix atomes de carbone [4]. Plusieurs méthodes permettant de déterminer l'ordre d'élu-tion à l'aide de relations faisant intervenir différents paramètres physiques comme la température d'ébullition ou la pression de vapeur saturante ont été proposées [1] [3] [5]–[9]. Ces méthodes donnent des valeurs calculés qui diffèrent notablement des valeurs expérimentales et elles ne permettent pas en général de déterminer l'influence de la température. L'indice de rétention de *Kováts* [10] s'est avéré très utile dans l'interprétation des résultats analytiques en cinétique chimique. Inversement la connaissance du comportement cinétique de certaines réactions (pyrolytiques ou radiolytiques) [11]–[13] peut permettre la détermination des indices de rétention de substances difficilement disponibles à l'état pur. En utilisant cette méthode pour des réactions radiolytiques, il est possible de déterminer les indices de rétention d'un grand nombre d'alcanes isomères à plusieurs températures et d'en déduire une série de relations entre l'indice et la structure de la molécule.

2. Partie expérimentale

2.1. *Irradiation et synthèse.* Les alcanes isomères ont été obtenus en irradiant les *n*-alcanes, du pentane au docécane (*Phillips Research Grade* ou *Fluka purum*, ≥ 99 mol-%) à température ambiante, par rayonnement γ dans une source au cobalt 60 «Gammacell 220». La dose absorbée variait entre 5 et 40 Mrads et la concentration des produits de radiolyse entre 50 et 500 ppm. On a préparé les formes *méso* et *dl* des diméthyl-alcanes diastéréomères à partir des diacides correspondants. Ces acides, préparés par synthèse malonique [14], ont été séparés par recristallisation fractionnée.

2.2. *Chromatographie en phase gazeuse.* Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe *Perkin-Elmer* 226, équipé de colonnes capillaires de 50 ou 100 m. Les indices des alcanes isomères ne dépendant que peu de la polarité de la phase stationnaire, nous nous sommes limités à l'utilisation d'une seule phase liquide apolaire, l'Apiezon L. Pour déterminer avec certitude la position des produits de la radiolyse des *n*-alcanes, il a fallu combiner les indications données

La formation des produits de radiolyse peut être schématisée à l'aide de diagrammes comme celui-ci :



Connaissant la probabilité de fragmentation des différentes liaisons de la molécule de *n*-alcane irradié [15]–[17], il est possible de déterminer tous les produits formés par radiolyse ainsi que leur concentration relative. On obtient par exemple dans le cas du *n*-dodécane 60 produits intermédiaires et 35 dimères dont 15 existent dans les deux formes *méso* et *dl*.

4. Résultats. – Les indices de rétention ont été déterminés sur Apiezon L entre 60 et 180° à quatre températures différentes. Rappelons que, par définition, l'indice de rétention de Kováts [10] du *n*-alcane à *z* atomes de carbone est 100 *z* et que pour une substance *s* l'indice de rétention est donné par la relation

$$I_R = 100 z + 100 \frac{\log r_s - \log r_z}{\log r_{z+1} - \log r_z}$$

dans laquelle

r_s est la distance de rétention réduite de la substance *s*.

r_z et r_{z+1} sont les distances de rétention réduites des *n*-alcanes à *z* et *z* + 1 atomes de carbone.

Le temps mort a été déterminé par le temps de rétention du méthane.

Les valeurs des indices de rétention indiquées dans le tableau 1 pour les alcanes monosubstitués et dans le tableau 2 pour les alcanes disubstitués sont les moyennes, arrondies à 0,5 unité d'indice, d'au moins trois déterminations. Dans le cas des diastéréomères, l'indice correspond à la moyenne des distances de rétention des deux formes *méso* et *dl* et l'écart entre ces deux formes a été porté dans une colonne à part. Une reproductibilité de $\pm 0,2$ en indice a permis de calculer la faible variation d'indice des alcanes avec la température. Cette variation, exprimée par $\delta I_R / \delta T$ a été mesurée par des déterminations d'indice tous les 20° sur un intervalle de température de 60° (tableaux 1 et 2).

5. Variation de l'indice de rétention avec la structure moléculaire. — La température d'ébullition T_1 et le nombre d'atomes de carbone m d'une substance sont liés par l'expression $T_1 = am + b$ [18] où a et b sont des constantes pour les composés d'une série homologue. Le logarithme de r (r = temps de rétention réduit) étant une fonction linéaire de la température d'ébullition T_1 , il en est de même de la fonction $\log r = f(m)$: si on porte dans un graphique le $\log r$ ou bien l'indice de rétention I_R d'une substance en fonction du nombre de carbone m' de sa chaîne principale on obtient une droite pour chaque série homologue ($I_R = pm' + q$). Les points correspondants aux substances de même structure se placent sur des droites parallèles entre elles et groupées suivant la longueur du substituant en faisceaux très serrés (voir fig. 1 et 2). Pour les alcanes monosubstitués, la pente p diminue faiblement avec la

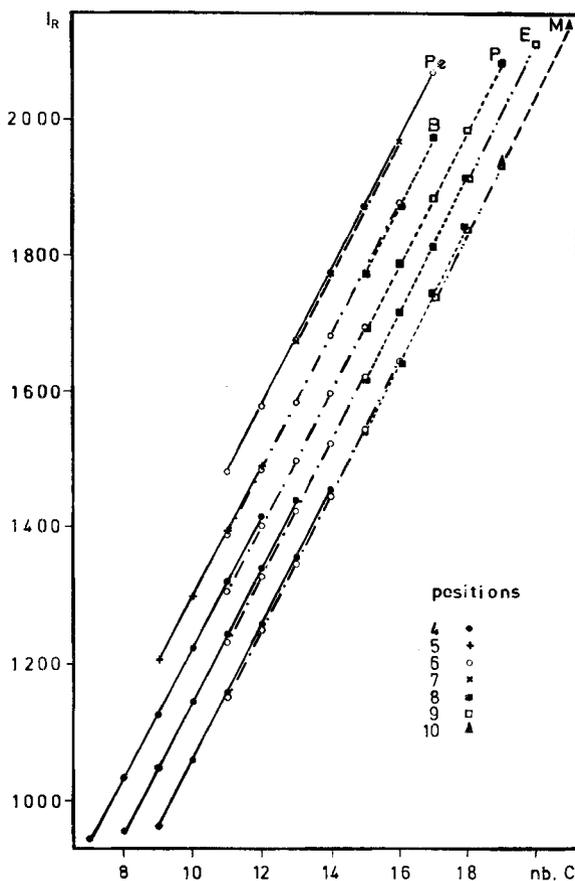


Fig. 1. Indices de rétention d'alcanes monosubstitués en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne principale (substituants: M: méthyle; E: éthyle; P: propyl-; B: butyl-; Pe: pentyl-)

longueur de la chaîne latérale et ne dépend pas de la position P du substituant. Par contre, l'ordonnée q à l'origine varie fortement avec la longueur de la chaîne latérale et sa faible dépendance de la position des substituants confirme l'existence d'un

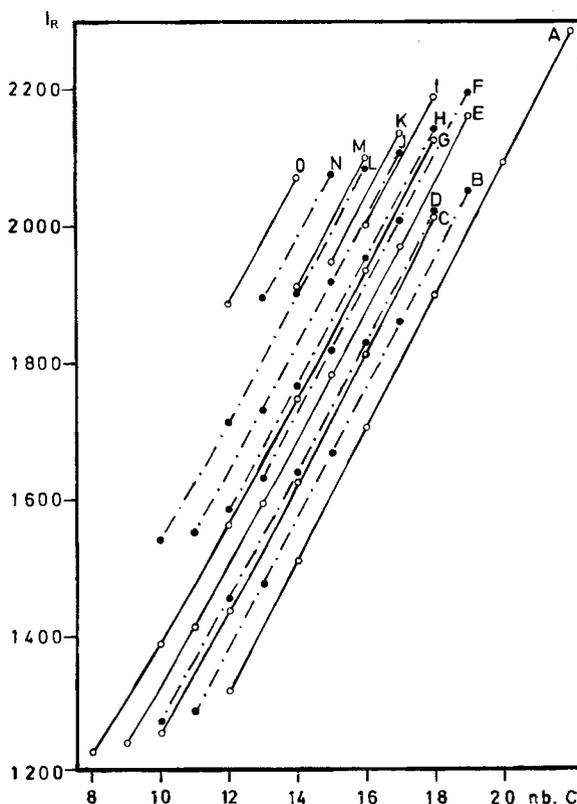


Fig. 2. Indices de rétention d'alcanes disubstitués en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne principale (A: diméthyl-; B: éthyl-méthyl-; C: méthyl-propyl-; D: diéthyl-; E: butyl-méthyl-; F: méthyl-pentyl-; G: éthyl-propyl-; H: butyl-éthyl-; I: éthyl-pentyl-; J: dipropyl-; K: butyl-propyl-; L: pentyl-propyl-; M: dibutyl-; N: butyl-pentyl-; O: dipentyl-)

faisceau de droites très serré pour chaque longueur du substituant. Cette représentation graphique ne met pas suffisamment en évidence la variation des indices de rétention avec la position du substituant. Une représentation plus appropriée à la précision obtenue avec les colonnes capillaires [19] consiste à porter en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale m' la différence d'indice $\Delta I_R(X, m)$ entre la substance X et le n -alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone m que la substance X. Les fig. 3 et 4 montrent très nettement l'appartenance des alcanes monosubstitués à des courbes distinctes suivant la position et la longueur de leur chaîne latérale. Aux faibles valeurs de m' ces courbes présentent des courbures différentes ou des discontinuités qui entraînent parfois leur intersection et un changement dans l'ordre d'éluion d'alcanes appartenant à deux séries homologues distinctes. La pente de ces courbes tend vers zéro avec l'accroissement du nombre de carbones m' de la chaîne principale et la différence d'indice $\Delta I_R(X, m)$ prend une valeur constante limite $\Delta I_R(X, m)_1$ pour les alcanes supérieurs (tableau 3a). Les valeurs limites de $\Delta I_R(X, m)_1$ trouvées par Schulz & Reitemeyer [19] pour le substituant méthyle sur

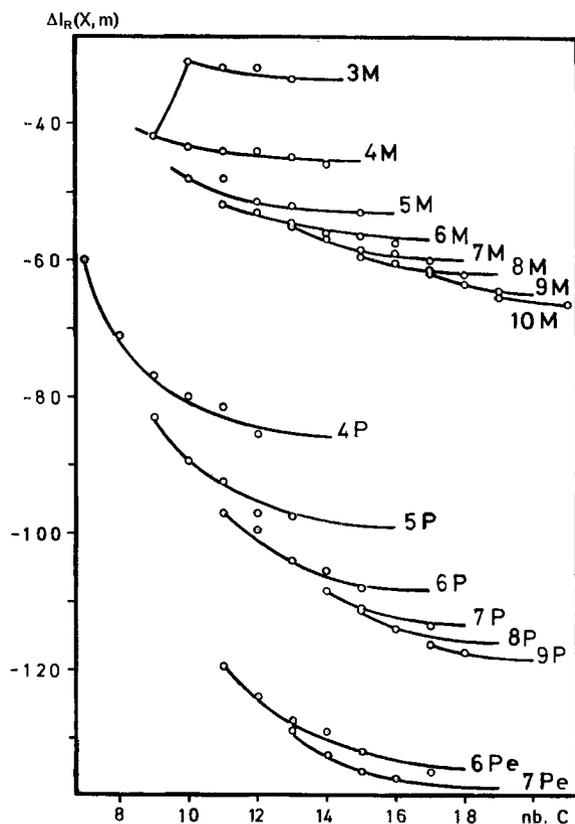


Fig. 3. Différence d'indice de rétention $\Delta I_R(X, m)$ entre l'alcane X et le n-alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone m que l'alcane X, en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale CM: méthyl-; P: propyl-; Pe: pentyl-)

polypropylène-glycol différent au maximum d'une unité d'indice de celles que nous avons déterminées sur Apiezon L. Cette valeur dépend d'une manière logarithmique de la distance qui sépare le substituant de l'extrémité de la chaîne principale. Toutes les liaisons C-C étant équivalentes, on exprimera $\Delta I_R(X, m)_1$ en fonction de P-L, P étant la position du substituant considéré et L son nombre de carbones, (P-L peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4... quelle que soit la longueur du substituant).

La fig. 5 donne les droites pour les substituants méthyle, éthyle, propyle, butyle et pentyle. On obtient une excellente linéarité de tous les points à l'exception des méthyl-3, méthyl-4 et éthyl-3-alcane dont les indices trop élevés résultent d'une surcharge de la colonne capillaire, due à la proximité du solvant. Les valeurs $\Delta I_R(X, m)$ trouvées graphiquement pour P-L = 1 varient linéairement, à partir du substituant éthyle, avec le logarithme du nombre de carbones du substituant (fig. 6).

La figure 7 donne $\Delta I_R(X, m)$ pour les alcanes disubstitués en fonction du nombre de carbones m' de la chaîne principale sans tenir compte de la position des deux substituants voisins. La valeur constante vers laquelle tend $\Delta I_R(X, m)$ lorsque m' croît

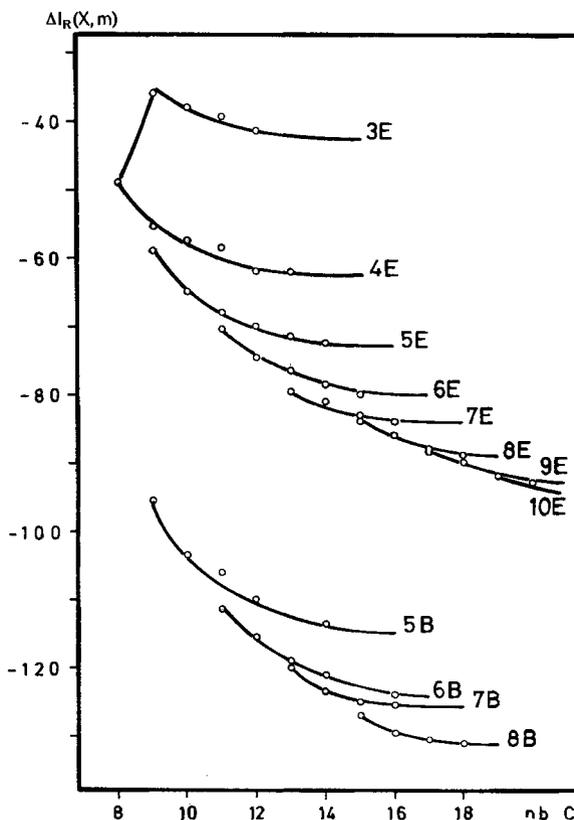


Fig. 4. Différence d'indice de rétention $\Delta I_R(X, m)$ entre l'alcane X et le n -alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone m que l'alcane X en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale (E: éthyl-; B: butyl-)

augmente en valeur absolue avec le nombre total des carbones des deux chaînes latérales, mais aussi avec la symétrie de la répartition des carbones entre ces chaînes.

Avec sept atomes de carbone dans leurs deux ramifications les éthyl-pentyl-alcane ont un $\Delta I_R(X, m)_1$ inférieur à celui des dipropyl-alcane qui possèdent seulement six atomes de carbone, mais répartis en deux chaînes symétriques de trois atomes de carbone chacune.

L'écart en indice entre les formes diastéréomères *méso* et *dl* varie à peu près inversement à la longueur des substituants, et diminue avec l'allongement des ramifications jusqu'à rendre impossible la séparation de certains diastéréomères, comme par exemple ceux de l'éthyl-6-propyl-5-undécane (6E5PC₁₁). L'analyse d'un mélange des deux formes *méso* et *dl*, obtenues séparément par synthèse de différents composés (5,6 M₂C₈ et 6,7 M₂C₁₀) a permis de démontrer que

$$I_R(\text{méso}) < I_R(\text{dl})$$

La séparation des diastéréomères ne se limite pas à des substances en position α . Le diméthyl-4,7-décane a un indice de 1104 et un I_R de 1,9 (60°); les chiffres correspon-

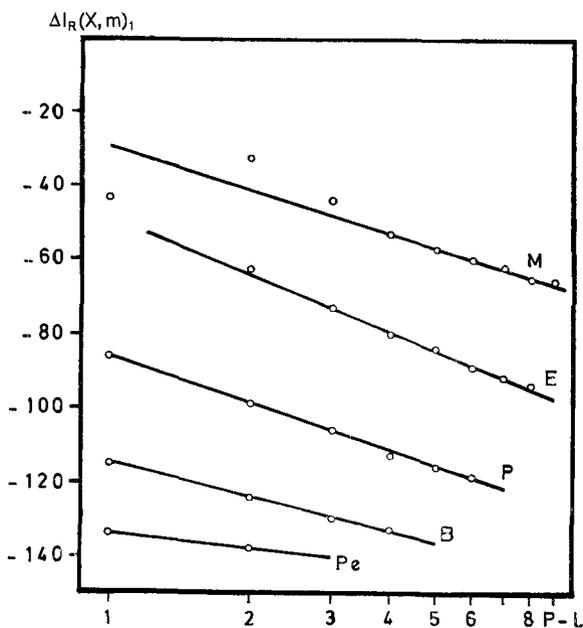


Fig. 5. Différence d'indice de rétention limite $\Delta I_R(X, m)_1$ en fonction de P-L (P: position du substituant; L: nombre d'atomes de carbone du substituant)

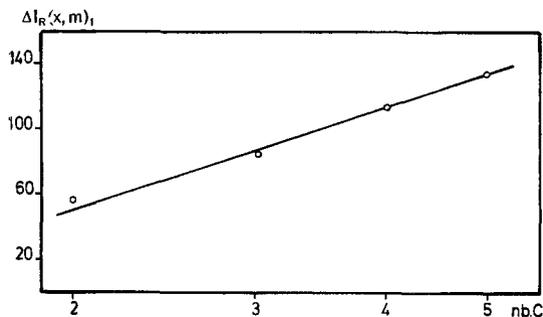


Fig. 6. Différence d'indice de rétention limite $\Delta I_R(X, m)_1$, déterminée graphiquement pour P-L = 1, en fonction du nombre d'atomes de carbone du substituant.

dants pour le diméthyl-4,6-nonane sont 1001 et 2,9. Ces deux produits ont été obtenus par synthèse classique, car ils ne sont pas formés en radiolyse. Un ordre d'élu­tion identique a été trouvé dans le cas de différents di *n*-alkylalcanes [20].

6. Variation de l'indice avec la température. — Bien que l'indice de rétention soit une fonction hyperbolique de la température [$I_R \propto (aT + b)/(cT + d)$] [11] [21], les courbes $I_R = f(T)$ peuvent être assimilées à des droites dans un domaine de température d'une centaine de degrés [1]. La variation des indices de rétention des alcanes avec la température $\delta I_R/\delta T$ (tableaux 1 et 2) diminue avec le nombre de carbones de

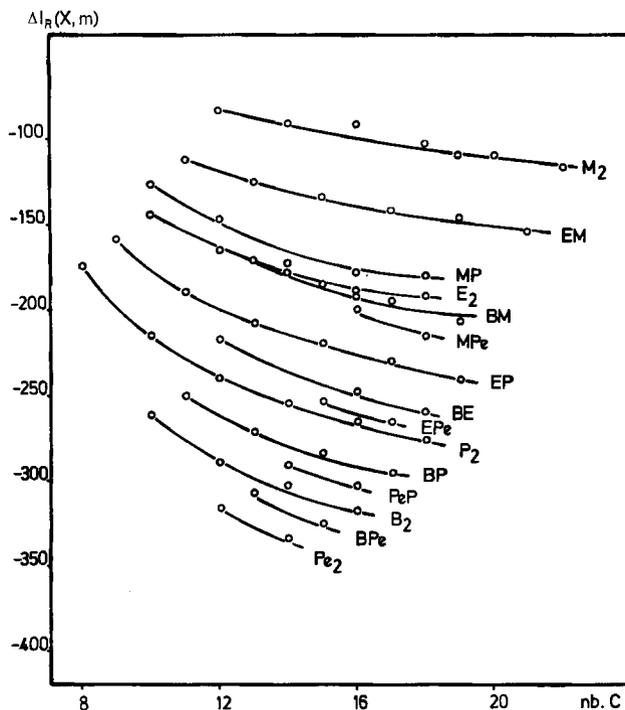


Fig. 7. Différence d'indice de rétention $\Delta I_R(X, m)$ entre l'alcane disubstitué X et le n -alcane ayant le nombre d'atomes de carbone m que l'alcane X en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale

la substance et change brusquement de signe. La fig. 8 montre que $\delta I_R/\delta T$ est nul pour les alcanes monosubstitués, quelle que soit la longueur de la ramification, pour les alcanes contenant environ treize atomes de carbone. Quand le nombre de carbones augmente, la variation de l'indice avec la température prend une valeur négative constante dépendant uniquement de la longueur du substituant (voir tableau 3b). *Tourres* [1] a démontré théoriquement que la variation de l'indice de rétention d'un soluté avec la température est liée à l'évolution de la tension vapeur P_s° , de ce soluté relativement à celles P_z° et P_{z+1}° des n -alcanes de référence ayant z et $z + 1$ atomes de carbone. Il trouve effectivement pour les nonanes une variation similaire entre les fonctions $I_R = f(T)$ et $I_p^\circ = f(T)$, où

$$I_p^\circ = \frac{\log P_z^\circ - \log P_s^\circ}{\log P_z^\circ - \log P_{z+1}^\circ} \quad (1)$$

Nous avons calculé cette expression pour huit isomères de l'hexadécane, à trois températures, en utilisant les valeurs des tensions de vapeur données par les tables API [22] pour les n -alcanes et par *Timmermanns* [23] pour les isomères de l'hexadécane. Nous avons obtenu pour $I_p^\circ = f(T)$ des droites de pente positive alors qu'expérimentalement $I_R = f(T)$ montre une pente négative. Bien que sur un intervalle de plusieurs

Tableau 1. *Indices de rétention à 100° sur Apiezon L et variation de l'indice avec la température pour des alcanes monosubstitués de C₇H₁₆ à C₂₄H₅₀. Abréviations utilisées: C_x: chaîne principale avec x atomes de C; M: méthyl; E: éthyl; P: n-propyl-; B: n-butyl-; Pe: n-pentyl.*

Alcane	I _R	10δI _R /δT	Alcane	I _R	10δI _R /δT	Alcane	I _R	10δI _R /δT
3MC ₈	674 ^{a)}	–	4EC ₁₂	1338	0,17	6PeC ₁₃	1672,5	–0,94
3EC ₅	688 ^{a)}	–	3EC ₁₂	1358,5	0,38	7BC ₁₄	1676,5	–0,83
4MC ₇	765 ^{a)}	–	7MC ₁₃	1345	–0,06	6BC ₁₄	1679	–0,60
4EC ₆	772 ^{a)}	–	6MC ₁₃	1345,5	–0,04	5BC ₁₄	1686,5	–0,85
4EC ₇	861 ^{a)}	–	5MC ₁₃	1348	–0,02	8PC ₁₅	1688,5	–0,64
4MC ₈	862 ^{a)}	–	4MC ₁₃	1355	0,08	7PC ₁₅	1689	–0,28
4PC ₇	940	0,37	3MC ₁₃	1366,5	0,30	6PC ₁₅	1692	–0,70
4EC ₈	951	0,42	6BC ₁₁	1388,5	–0,73	8EC ₁₆	1714	–0,17
3EC ₈	951	–	5BC ₁₁	1393	–0,47	7EC ₁₆	1716	–0,34
5MC ₉	954 ^{a)}	–	6PC ₁₂	1400,5	–0,69	9MC ₁₇	1738	–0,10
4MC ₉	958	0,18	5PC ₁₂	1403	0,05	8MC ₁₇	1738,5	–0,20
3MC ₉	958	–	4PC ₁₂	1414,5	0,00	7MC ₁₇	1740	–0,07
4PC ₈	1029	0,06	7EC ₁₃	1420,5	–0,13	7PeC ₁₄	1767,5	–1,06
5EC ₉	1041	0,17	6EC ₁₃	1423,5	–0,16	6PeC ₁₄	1771	–1,02
4EC ₉	1044	0,40	5EC ₁₃	1428,5	–0,07	8BC ₁₅	1773	–0,93
3EC ₉	1064	0,40	4EC ₁₃	1438,5	–0,27	7BC ₁₅	1775	–0,95
5MC ₁₀	1052	0,12	7MC ₁₄	1443	–0,09	8PC ₁₆	1786	–0,67
4MC ₁₀	1056,5	–	6MC ₁₄	1444	–0,11	9EV ₁₇	1811,5	–0,26
3MC ₁₀	1069	0,10	5MC ₁₄	1444	–0,13	8EC ₁₈	1812	–0,18
5PC ₉	1117	0,38	4MC ₁₄	1454	0,15	9MC ₁₈	1836,5	–0,25
4PC ₉	1123	–0,03	6PeC ₁₁	1480,5	–0,73	8MC ₁₈	1838	–0,09
5EC ₁₀	1135	0,10	6BC ₁₂	1483,5	–0,83	7PeC ₁₅	1865	–1,07
4EC ₁₀	1142,5	0,28	5BC ₁₂	1490	–0,68	6PeC ₁₅	1868	–0,85
3EC ₁₀	1162	0,44	7PC ₁₃	1495	–0,63	8BC ₁₆	1870,5	–0,90
6MC ₁₁	1148	0,01	6PC ₁₃	1496	–0,61	7BC ₁₆	1874,5	–0,76
5MC ₁₁	1152	0,68	5PC ₁₃	1502,5	–0,47	6BC ₁₆	1876	–0,87
4MC ₁₁	1156	–0,02	7EC ₁₄	1519	–0,21	9PC ₁₇	1883,5	–0,69
3MC ₁₁	1168	0,34	6EC ₁₄	1521,5	–0,25	7PC ₁₇	1886,5	–0,67
5BC ₉	1204,5	–0,42	5EC ₁₄	1527,5	–0,16	9EC ₁₈	1910	–0,24
5PC ₁₀	1210,5	–0,39	8MC ₁₅	1540,5	–0,16	8EC ₁₈	1911	–0,24
4PC ₁₀	1220	–0,25	7MC ₁₅	1541,5	–0,14	10MC ₁₉	1934,5	0,04
6EC ₁₁	1229,5	–0,14	6MC ₁₅	1543,5	–0,15	9MC ₁₉	1935,5	–0,10
5EC ₁₁	1232	–0,15	5MC ₁₅	1547	–0,02	7PeC ₁₆	1964	–1,21
4EC ₁₁	1241,5	0,09	6PeC ₁₂	1576	–0,84	8BC ₁₇	1969,5	–1,07
3EC ₁₁	1260,5	0,31	7BC ₁₃	1580	–0,82	9PC ₁₈	1982,5	–0,83
6MC ₁₂	1247	0,19	6BC ₁₃	1581	–0,86	10EC ₁₉	2008	–0,26
5MC ₁₂	1248,5	–0,13	7PC ₁₄	1591,5	–0,67	6PeC ₁₇	2065	–0,85
4MC ₁₂	1256	0,03	6PC ₁₄	1594,5	–0,64	7BC ₁₈	2069	–0,98
3MC ₁₂	1268	0,16	8EC ₁₅	1616	–0,22	8PC ₁₉	2080	–0,40
5BC ₁₀	1296,5	–0,61	7EC ₁₅	1617	–0,17	9EC ₂₀	2107	–0,20
6PC ₁₁	1302,5	–0,61	6EC ₁₅	1620	–0,06	10MC ₂₁	2133,5	–0,10
5PC ₁₁	1307,5	–0,45	8MC ₁₆	1639,5	–0,09	8BC ₂₀	2258,5	0,15
4PC ₁₁	1318,5	–0,02	7MC ₁₆	1641	–0,07	9PC ₂₁	2270,5	–0,24
6EC ₁₂	1325,5	–0,18	6MC ₁₆	1642,5	–0,01	10EC ₂₂	2304,5	
5EC ₁₂	1330	–0,16	7PeC ₁₃	1671	–0,94	11MC ₂₃	2332	

^{a)} mesuré sur MBMA

Tableau 2. Indices de rétention à 100° sur Apiezon L et variation de l'indice avec la température pour des alcanes disubstitués de C₁₀H₂₂ à C₂₄H₅₀. ΔI_R = I_R (dl) – I_R (més). Pour les abréviations voir tableau 1.

Alcane	I _R	ΔI _R	10δI _R /δT	Alcane	I _R	ΔI _R	10δI _R /δT
4M4PC ₆	931 a)			6B7EC ₁₄	1763,5		–0,89
3E4MC ₇	938 a)			8E7PC ₁₅	1779,5	3,5	–0,66
4,5M ₂ C ₈	942 a)	2,2		8,9E ₂ C ₁₆	1811	6,0	0,16
3,4E ₂ C ₇	1010 a)			6B7MC ₁₅	1815		–0,80
4E3MC ₈	1017 a)	1,7		8M7PC ₁₆	1828	2,7	–0,48
3E4MC ₈	1031 a)	2,1		9E8MC ₁₇	1858	5,7	–0,16
4,5M ₂ C ₉	1035 a)	3,5		6,7Pe ₂ C ₁₃	1884,5		–2,41
4,5E ₂ C ₈	1083 a)	2,3		7B6PeC ₁₃	1893		–2,75
4E5MC ₉	1106 a)	2,5		9,10M ₂ C ₁₈	1898	6,0	0,36
5,6M ₂ C ₁₀	1126 a)	4,3		7,8B ₂ C ₁₄	1899		–2,40
4,5P ₂ C ₈	1226,5		0,08	7P6PeC ₁₄	1909,5		–2,40
5E4PC ₉	1241		0,30	7B8PC ₁₅	1915,5	1,7	–1,83
5,6E ₂ C ₁₀	1255,5	2,2	0,61	8,9P ₂ C ₁₆	1933,5	3,6	–1,34
5M4PC ₁₀	1263,5		0,24	7E6PeC ₁₅	1946		–1,05
5E6MC ₁₁	1288	3,3	0,49	7B8EC ₁₆	1952	4,2	–0,97
6,7M ₂ C ₁₂	1316,5	4,1	0,36	9E8PC ₁₇	1969,5	5,6	–0,03
5,6P ₂ C ₁₀	1385,5		–0,42	7M6PeC ₁₆	2000,5		–0,85
6E5PC ₁₁	1411		0,09	7B8MC ₁₇	2005	1,6	–0,60
6,7E ₂ C ₁₂	1435	4,2	0,27	9,10E ₂ C ₁₈	2008		–0,03
6M5PC ₁₂	1453	1,0	0,0	9M8PC ₁₈	2020	3,9	–0,38
6E7MC ₁₃	1475	3,7	–0,31	9E10MC ₁₉	2050	6,6	0,40
7,8M ₂ C ₁₄	1509	5,5	–0,09	7,8Pe ₂ C ₁₄	2066,5		–2,92
5,6B ₂ C ₁₀	1538,5		–1,49	8B7PeC ₁₅	2073,5		–2,84
5B6PC ₁₁	1549,5		–1,28	8,9B ₂ C ₁₆	2082		–2,48
6,7P ₂ C ₁₂	1560	1,3	–1,00	10,11M ₂ C ₂₀	2091,5	6,4	0,68
5B6EC ₁₂	1582		–0,54	8P7PeC ₁₆	2097		–2,32
7E6PC ₁₃	1592	1,9	–0,33	8B9PC ₁₇	2104,5	3,1	–2,05
7,8E ₂ C ₁₄	1622,5	5,5	–0,11	9,10P ₂ C ₁₈	2123,5	5,6	–1,42
5B6MC ₁₃	1629		–0,54	8E7PeC ₁₂	2134		–1,27
7M6PC ₁₅	1637,5	1,5	–0,25	8B9EC ₁₈	2140	4,5	–0,90
7E8MC ₁₆	1665,5	4,9	0,09	10E9PC ₁₉	2159	7,0	–0,32
8,9M ₂ C ₁₆	1703	6,0	–0,18	8M7PeC ₁₈	2186,5		–0,55
6,7B ₂ C ₁₂	1710,5		–1,64	8B9MC ₁₉	2193		–0,37
6B7PC ₁₃	1728	2,2	–1,64	10E11MC ₂₁	2246	6,6	
7,8P ₂ C ₁₄	1745		–1,20	11,12M ₂ C ₂₂	2283	7,7	1,05

dizaines de degré, le rapport des coefficients d'activité, tels qu'ils apparaissent dans l'expression suivante, plus complète que I_p^o

$$I_R = 100 z + 100 \cdot \frac{\log(P_z^o/P_s^o) + \log(\gamma_z^o/\gamma_s^o)}{\log(P_z^o/P_{z+1}^o) + \log(\gamma_z^o/\gamma_{z+1}^o)} \quad (2)$$

ne soit pas constant, le calcul de cette expression (2) fait à deux températures pour trois isomères de l'hexadécane, montre aussi une variation positive de l'indice de rétention avec la température (voir fig. 9). Cette différence entre les résultats expérimentaux et la théorie avancée par *Tourres* reste inexpliquée. On remarque que plus la longueur du substituant augmente plus l'indice de rétention dépend de la température. Le manque de données ne nous a pas permis de déterminer l'influence de la

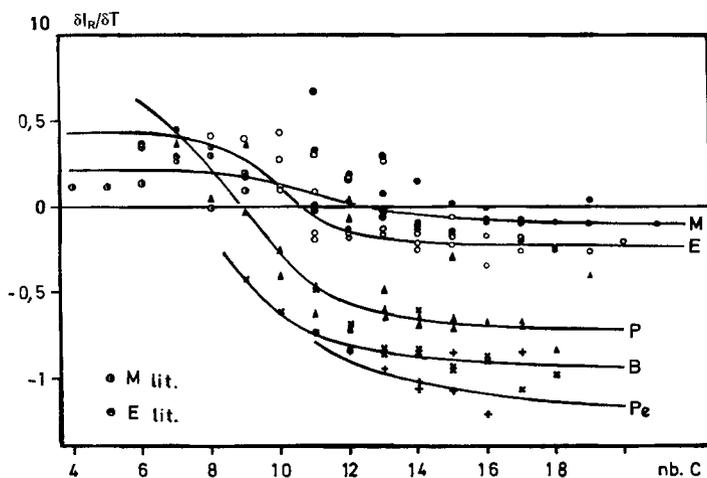


Fig. 8. Variation de l'indice de rétention avec la température en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale d'alcane monosubstitués (M: méthyl-; E: éthyl-; P: propyl-; B: butyl-; Pe: pentyl-)

Tableau 3. a) Valeurs limites $\Delta I_R(X, m)_1$ de la différence d'indice de rétention entre un alcane isomère X et le n-alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcane isomère X, pour les alcanes supérieurs. b) Valeur limite de la variation de l'indice de rétention avec la température pour les alcanes supérieurs

a)					
Alkyl-alcane	$\Delta I_R(X, m)_1$	Alkyl-alcane	$\Delta I_R(X, m)_1$	Alkyl-alcane	$\Delta I_R(X, m)_1$
méthyl-3-	-32,5	éthyl-3-	-43	propyl-6-	-106
méthyl-4-	-46	éthyl-4-	-62,5	propyl-7-	-113
méthyl-5-	-53	éthyl-5-	-73	propyl-8-	-116
méthyl-6-	-57	éthyl-6-	-80	propyl-9-	-118,5
méthyl-7-	-60	éthyl-7-	-84	butyl-5-	-115
méthyl-8-	-62	éthyl-8-	-89	butyl-6-	-124,5
méthyl-9-	-65	éthyl-9-	-93	butyl-7-	-130
méthyl-10-	-66	éthyl-10-	-95	butyle-8-	-133
méthyl-11-	-68,5	propyl-4-	-86	pentyl-6-	-134,5
		propyl-5-	-99	pentyl-7-	-137,5
b)					
Alkyl-alcane	méthyl-	éthyl-	propyl-	butyl-	pentyl-
$\delta I_R/\delta T$	-0,1	-0,2	-0,7	0,95	-1,15

position du substituant mais elle reste de toute manière bien inférieure à celle de sa longueur. $\delta I_R/\delta T$ pour les alcanes disubstitués présente une variation avec la longueur de la chaîne principale analogue à celle trouvée pour les alcanes monosubstitués. On constate cependant que les points correspondant aux alcanes supérieurs s'écartent des courbes et indiquent un retour à des $\delta I_R/\delta T$ positifs (voir fig. 10).

7. Conclusion. – L'obtention d'un grand nombre de produits de structure connue par irradiation des n-alcane (dans notre cas du pentane au dodécane) est une méthode

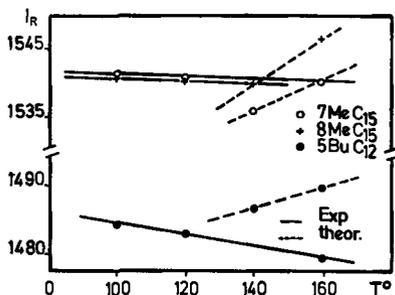


Fig. 9. Variations théorique (d'après Tourres) et expérimentale de l'indice de rétention avec la température

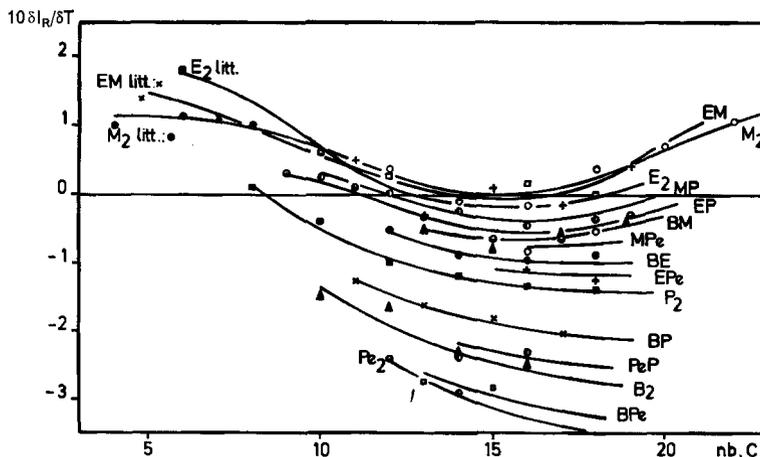


Fig. 10. Variation de l'indice de rétention avec la température en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale d'alcane disubstitués

aisément applicable à d'autres substances [11] [24], pourvu que soit connue la cinétique de leurs réactions radiolytiques (ex: hydrocarbures ramifiés, cycliques ou aromatiques [25]).

L'indice de rétention d'un alcane et la variation de cet indice avec la température sont des fonctions de la structure et du nombre d'atomes de carbone de la molécule. Ces fonctions sont bien définies pour des alcanes supérieurs monosubstitués dont les indices de rétention sont peu connus. On peut déterminer ces indices dans un intervalle d'une centaine de degrés à l'aide des fig. 3, 4, 5, 6 et 8 et des règles expérimentales suivantes:

Règle 1¹⁾: La différence d'indice entre l'alcane isomère d'une série homologue et le *n*-alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone croît avec le nombre de carbones de sa chaîne principale vers une valeur limite $\Delta I_R(X, m)_1$.

1) Cette règle a été énoncée par Kováts [5] sous la forme «Dans toute série homologue l'indice de rétention des membres supérieurs augmente de 100 unités par addition d'un groupe $-\text{CH}_2-$ ».

- Règle 2: La valeur limite $\Delta I_{\text{R}}(\text{X}, m)_1$ dépend linéairement, pour une même substituant, du logarithme de P-L, P étant la position du substituant et L le nombre de ses atomes de carbone.
- Règle 3: La valeur limite $\Delta I_{\text{R}}(\text{X}, m)_1$ pour P-L = 1 dépend linéairement du logarithme du nombre d'atomes de carbone du substituant.
- Règle 4: La variation d'indice avec la température dépend principalement de la longueur du substituant.

La connaissance des indices de rétention d'alcane de C_7H_{14} à $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ et de leur variation avec la température a trouvé une application importante dans la détermination des programmes d'analyse de mélanges complexes d'hydrocarbures (produits d'irradiation des *n*-alcane). Elle a rendu possible la différenciation et la séparation d'alcane d'indices très voisins mais de structure différente, comme par exemple le *n*- C_{14} et le propyl-6-dodécane qui ont le même indice 1400 à 80° et qui diffèrent de 2,5 unités d'indice à 140°.

Nous remercions le *Fonds National* pour l'appui donné ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. A. Tourres, J. Chromatog. 30, 357 (1967).
- [2] G. Schomburg, Anal. chim. acta 38, 45 (1967).
- [3] A. Matakuma, Gas Chromatography 1968, C. L. A. Harbourn éd., Elsevier, Amsterdam (1969).
- [4] H. Schulz & H. O. Reitemeyer, Chromatographie 1, 364 (1968).
- [5] E. sz. Kováts, dans «Advances in Chromatography», vol. 1; J. C. Giddings & R. A. Keller, éd., M. Dekker, N. Y. (1965).
- [6] G. Schomburg, J. Chromatog. 23, 1 (1966).
- [7] G. Schomburg, J. Chromatog. 23, 18 (1966).
- [8] N. Dimov & D. Shopov, J. Chromatog. 44, 170 (1969).
- [9] G. Schomburg, Chromatographia 4, 286 (1971).
- [10] E. sz. Kováts, Helv. 41, 1915 (1958).
- [11] J. Hoigné, H. Widmer & T. Gäumann, J. Chromatog. 11, 459 (1963).
- [12] H. Widmer & T. Gäumann, Helv. 46, 944 (1963).
- [13] M. Armenante, V. Santoro & G. Spadecchini, J. Chromatog. 52, 227 (1970).
- [14] Marvel, J. Amer. chem. Soc. 61, 2715 (1939).
- [15] C. D. Wagner, J. phys. Chemistry 64, 231 (1960).
- [16] H. Widmer & T. Gäumann, Helv. 46, 2766 (1963).
- [17] S. Rappoport & T. Gäumann, Helv. 56, (1973), à paraître.
- [18] H. Purnell, «Gas Chromatography», p. 39, Wiley, New York (1962).
- [19] H. Schulz & H. O. Reitemeyer, Chromatographia 1, 364 (1968).
- [20] B. Feibush & L. Spialter, J. chem. Soc. 1971, 106.
- [21] L. S. Ettre & K. Billeb, J. Chromatog. 30, 1 (1967).
- [22] «Selected Values of Properties of Hydrocarbons», A.P.I., Research 44, Pittsburgh (1949).
- [23] J. Timmermans, «Physical Chemical Constants of Pure Organic Compounds», vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1965).
- [24] R. Besson & T. Gäumann, Helv. 56, 1159 (1973).
- [25] «Aspects of Hydrocarbons Radiolysis», T. Gäumann & J. Hoigné éd., Academic Press, London (1968).