

CHROM. 8518

ADSORPTION DES MÉLANGES BINAIRES EN CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

M. VIRICEL et A. LAMOTTE

Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 6 mai 1975)

SUMMARY

Adsorption of binary solvents in thin-layer chromatography

In adsorption chromatography on thin layers of silica gel, the importance of solvent de-mixing due to different polarities of the constituents of the solvent depends on the activity of the adsorbent and on the developmental conditions. Relationships between solvent de-mixing and the composition of a binary developing solvent can be made. The results obtained give also information on the relative adsorptions of polar and non-polar components and show that solvent adsorption generally takes place in the form of multilayers.

INTRODUCTION

Dans une récente publication¹ nous avons montré que certaines séparations peuvent être perturbées lorsqu'on emploie des solvants mixtes dont les composants sont de polarité trop différente. Il se produit alors une démixion du solvant entraînant l'apparition sur la couche de zones de compositions différentes. Nous avons mis alors en évidence l'influence d'un certain nombre de facteurs: composition du solvant, état d'hydratation de la couche, conditions de développement, et parmi ces dernières plus particulièrement l'influence sur la démixion de la phase vapeur du solvant.

Lors de développements avec des mélanges binaires, hydrocarbure saturé-cétone, en absence de vapeur de solvant, dans une cuve type "sandwich", telle que la cuve Vario K.S. (Camag) ou la cuve B.N. (Desaga), nous observons nettement deux zones. Lors de développements en présence de vapeurs de solvant et après présaturation de la couche par ces mêmes vapeurs, dans la cuve Vario K.S. ou dans notre cuve spéciale², nous n'observons plus de démixion. Lors de développements dans des cuves ordinaires plus ou moins saturées par les vapeurs de solvant suivant leur volume, leur étanchéité et la présence ou non de papier filtre sur les parois, il peut y avoir démixion mais la localisation des différentes zones est délicate et leur composition difficile à déterminer. En outre il est impossible de contrôler l'atmosphère de la cuve, et par suite l'influence de la vapeur du solvant, ce qui compromet la reproductibilité des résultats.

La localisation sur la couche des différentes zones est simple, mais manque de précision car la variation de composition des zones adjacentes n'est pas toujours brusque comme en analyse frontale en colonne; suivant les conditions de développement il peut y avoir des gradients de solvant à la frontière. Les différents moyens de localiser les zones sont les suivants: (i) Observation par transparence, pendant le développement et en absence de vapeur de solvant, d'une couche sur support de verre. (ii) Sitôt le développement terminé, observation de l'évaporation plus ou moins rapide des constituants des différentes zones, lorsque les composants du solvant sont de volatilité suffisamment différente. (iii) Dès la fin du développement et avant évaporation du solvant, observation à la lumière ultraviolette de la couche contenant un indicateur fluorescent lorsque le solvant le moins polaire n'absorbe pas à cette longueur d'onde. (iv) Lors de la révélation, observation d'un R_f identique pour tous les solutés les moins retenus, avec des taches triangulaires ou aplaties horizontalement au niveau du second front. (v) Utilisation d'une substance de référence ne migrant qu'avec le composant le plus polaire qui l'élue totalement; une telle substance se retrouve au front intermédiaire lorsque le pourcentage du solvant polaire dans le mélange est élevé.

Dans cette publication nous nous proposons de montrer qu'il est possible d'établir des relations simples entre l'importance de la démixion (étendue relative des différentes zones) et la composition du solvant binaire d'origine. La discussion des différentes hypothèses émises pour établir de telles relations nous amènera à constater la complexité du phénomène d'adsorption sur silice. Quelques études sur ce sujet ont été réalisées par Snyder³, Geiss⁴ et Niederwieser et Honegger⁵ qui ont exploité ces phénomènes en chromatographie polyzonale; les études étant limitées en raison de la complexité du problème.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé des couches commerciales de silice Merck 60 F₂₅₄ avec indicateur fluorescent, et des solvants binaires à base d'hydrocarbure saturé (pentane, hexane, heptane, octane, isooctane et undécane) et de cétone (acétone, méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, diéthylcétone et méthylisobutylcétone). Les hydrocarbures sont débarassés de leurs impuretés aromatiques par passage dans une colonne d'alumine basique Merck d'activité I. Les solutés chromatographiés sont des colorants lipophiles ou des organophosphorés neutres du type XYZP(O) avec X, Y, Z = H, R ou OR et R aliphatique ou aromatique.

Le conditionnement des couches à différentes humidités relatives est réalisé dans la cuve Vario K.S. avec des mélanges eau-acide sulfurique. Nous appelons couches anhydres, ou activées, des couches qui ont été portées à 120° pendant 1 h, après dépôt préalable des substances, puis refroidies sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

Les développements en absence de vapeur de solvant, ainsi que ceux avec présaturation, ont lieu dans la cuve Vario K.S. alors que les autres sont réalisés dans des cuves rectangulaires (21 × 21 × 9 cm).

RÉSULTATS

La multiplicité des combinaisons possibles avec les mélanges hydrocarbures-

cétones et des couches de silice de différentes activités nous a amenés à réaliser un grand nombre d'essais dont tous les résultats ne peuvent être mentionnés ici⁶. Nous n'en avons retenu que quelques uns, les plus utiles pour la présente étude.

Sur la Fig. 1, nous présentons un cas typique où le front de démixion nettement visible pour les forts pourcentages en acétone, ne l'est plus pour les faibles pourcentages.

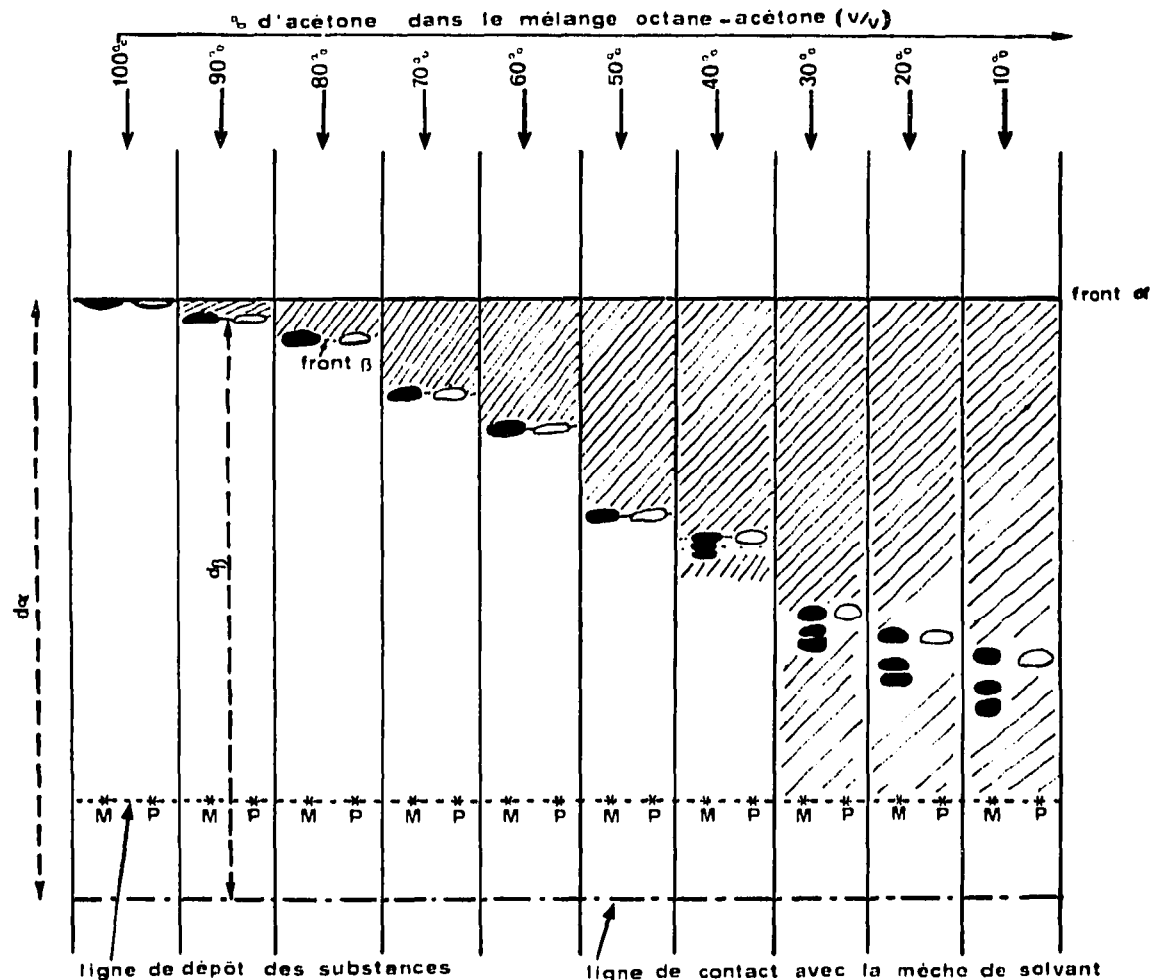


Fig. 1. Développement avec des mélanges octane-acétone dans la cuve Vario K.S. en absence de vapeur de solvant. Chromatographie sur une couche anhydre de la 2,4-DNPH (P) et d'un mélange de trois colorants lipophiles (M). Les parties hachurées correspondent aux zones restant longtemps humides après sortie de la couche hors de la cuve de développement. (2,4-DNPH = 2,4 Dinitro-phénylhydrazine.)

Dans le Tableau I nous donnons les valeurs de $k_\beta = d_\beta/d_\alpha$ obtenues avec différents couples hydrocarbure-cétone sur des couches de silice d'activité différente. Lorsque le solvant polaire est de l'acétone, très miscible à l'eau, les valeurs de k_β sont nettement plus élevées sur les couches activées alors que les différences d'activité des

TABLEAU I

VALEURS DE $k_{\beta} = d_{\beta}/d_{\alpha}$ OBTENUES AVEC DIFFÉRENTS COUPLES DE SOLVANTS HYDROCARBURE-CÉTONE SUR DES COUCHES D'ACTIVITÉ DIFFÉRENTE

2, 3, 4 et 5 représentent des essais effectués à la même époque; 2 et 3 sur des couches activées et 4 et 5 sur des couches conditionnées à humidité ambiante. 1 représente l'essai effectué sur des couches conditionnées à humidité ambiante après un changement dans la fabrication des couches commerciales Merck.

% en cétone (en volume)	Octane-acétone				Hexane- acétone	Octane-méthyléthylcétone				
	1	2	3	4	5	Silice activée	35.2% ^{**}	45.6% ^{**}	74.5%	88%
90	0.97	—	—	0.98	—	—	—	—	—	—
80	0.94	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.95	0.94	—	0.92
70	0.85	0.92	0.91	0.87	0.92	0.93	0.93	0.92	0.91	0.89
60	0.76	0.87	0.87	0.84	0.89	0.89	0.90	0.88	0.89	0.88
50	0.67	0.79	0.82	0.73	0.83	0.86	0.85	0.83	0.86	0.84
40	0.60	0.72	0.73	0.63	0.77	0.78	0.78	0.78	0.79	0.80
30	0.49*	0.62*	0.65	0.54	0.69	0.75	0.70	0.73	0.75	0.74
20	0.36*	0.53*	0.52*	0.40*	0.56	0.65	0.60	0.60	0.63	0.64
10	0.20*	0.37*	0.32*	—	—	—	—	—	—	—

* Valeurs de k_{β} obtenues à l'aide de la relation 5.

** Humidité relative de conditionnement de l'adsorbant.

couches n'entraînent que de faibles variations de k_{β} lorsqu'on remplace l'acétone par la méthyléthylcétone.

Dans la précédente publication nous avons montré l'aspect qualitatif de l'influence de la composition du solvant; ici nous allons établir quelques relations quantitatives entre l'étendue des zones de démixion et la composition volumique, ou molaire, du solvant binaire. Diverses propositions sont faites.

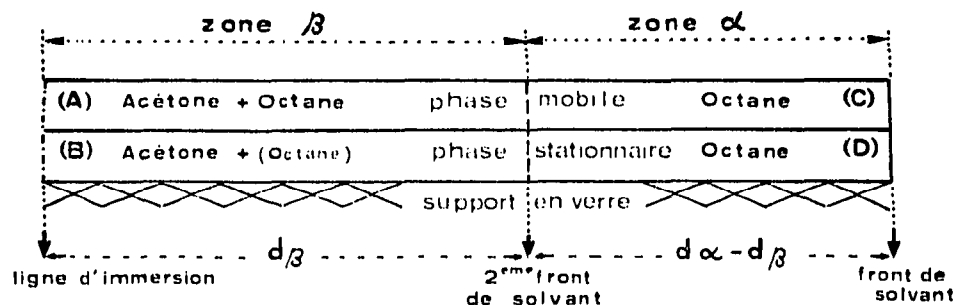


Fig. 2: Représentation schématique d'une couche traversée par un solvant binaire octane-acétone.

Étude et utilisation de la proposition de Snyder³

Nous avons repris le schéma de Snyder représentant la coupe transversale d'une couche traversée par le solvant binaire (Fig. 2).

W représente le poids d'adsorbant sur la couche, WV_a le volume de la phase adsorbante, V^0 le volume libre de la couche accessible au solvant et V'^0 le volume de la phase mobile ($V'^0 = V^0 - WV_a$). Soient respectivement X_A et $X_H = 1 - X_A$ les

fractions volumiques en cétone et en hydrocarbure dans la phase mobile et x_A et $x_H = 1 - x_A$ leurs fractions volumiques dans la phase stationnaire.

Nous pouvons calculer les volumes de solvant dans les différentes phases A, B, C et D. Dans la phase mobile A de la zone β nous avons $k_\beta V^0 X_A$ ml de cétone et $k_\beta V^0 X_H$ ml d'hydrocarbure. Dans la phase stationnaire B de la zone β nous avons $k_\beta W V_a x_A$ ml de cétone et $k_\beta W V_a x_H$ ml d'hydrocarbure. Dans la phase mobile C de la zone α nous avons $(1 - k_\beta) V^0$ ml d'hydrocarbure et dans la phase stationnaire D de cette même zone nous avons $(1 - k_\beta) W V_a$ ml d'hydrocarbure.

Snyder suppose à juste titre que la composition de la phase mobile dans la zone β est la même que celle du solvant d'origine et demeure la composition en solvant sur toute la couche. X_A et X_H sont donc les fractions volumiques des composants du solvant d'origine dont les volumes sont V_A et V_H . Dans ces conditions

$$\frac{V_A}{V_H} = \frac{k_\beta V^0 X_A + k_\beta W V_a x_A}{k_\beta V^0 X_H + k_\beta W V_a x_H + (1 - k_\beta) (V^0 + W V_a)} \quad (1)$$

et

$$\frac{V_A}{V_H} = \frac{k_\beta V^0 X_A}{k_\beta V^0 X_H} \quad (2)$$

La combinaison des équations 1 et 2 conduit à

$$\frac{V_A}{V_H} = \frac{k_\beta \cdot W V_a \cdot x_A}{(1 - k_\beta) V^0 + k_\beta W V_a (1 - x_A)} \quad (3)$$

W et V^0 sont des paramètres caractéristiques de l'adsorbant et de son état d'hydratation calculables expérimentalement; k_β est mesuré sur le chromatogramme après localisation du front β par une des méthodes proposées et les volumes V_A et V_H sont connus. Il reste à déterminer V_a et x_A .

Pour simplifier les études quantitatives, Snyder suppose une adsorption en monocouche et propose une relation permettant de calculer V_a connaissant la surface spécifique de l'adsorbant et la teneur en eau de la couche. Nous verrons qu'avec certains solvants nous sommes fort éloignés d'une telle hypothèse. En ce qui concerne x_A , fraction volumique de cétone adsorbée dans la zone β , il existe diverses possibilités de calcul suivant qu'il y a ou non de l'hydrocarbure adsorbé dans cette même zone.

Présence ou absence d'hydrocarbure adsorbé dans la zone β ? Calcul de x_A

Pour étudier ce problème il faut considérer deux cas suivant la valeur du rapport V_H/V_A .

Aux fortes proportions en solvant polaire dans le mélange. Les forces éluantes des composants du solvant de développement sont suffisamment différentes (0.00-0.01 pour les hydrocarbures et 0.33-0.47 pour les cétones) pour que l'on puisse admettre l'absence d'hydrocarbure adsorbé dans la zone β pour les forts pourcentages en cétone dans le solvant (supérieurs à 30%). On a alors $x_A = 1$. Dans ce cas, la relation 3 devient:

$$\frac{V_A}{V_H} = \frac{k_\beta W V_a}{(1 - k_\beta) V^0} \quad (4)$$

ou

$$\frac{1 - k_{\beta}}{k_{\beta}} = \frac{d_{\alpha} - d_{\beta}}{d_{\beta}} = \frac{WV_a}{V^0} \cdot \frac{V_H}{V_A} \quad (5)$$

Cette dernière relation montre que l'étendue respective des deux zones α et β est fonction des concentrations des deux composants du solvant et du rapport des volumes des phases stationnaire et mobile. Lorsque V_H/V_A est inférieur à 3 et lorsque le deuxième front est localisable nous avons constaté une bonne validité de la relation 5 ainsi que le montre la Fig. 3. Les pentes des droites sont différentes suivant les valeurs de W , V^0 (fonction de la préparation et de l'activité de l'adsorbant) et V_a (fonction de la nature du solvant et de l'activité de l'adsorbant).

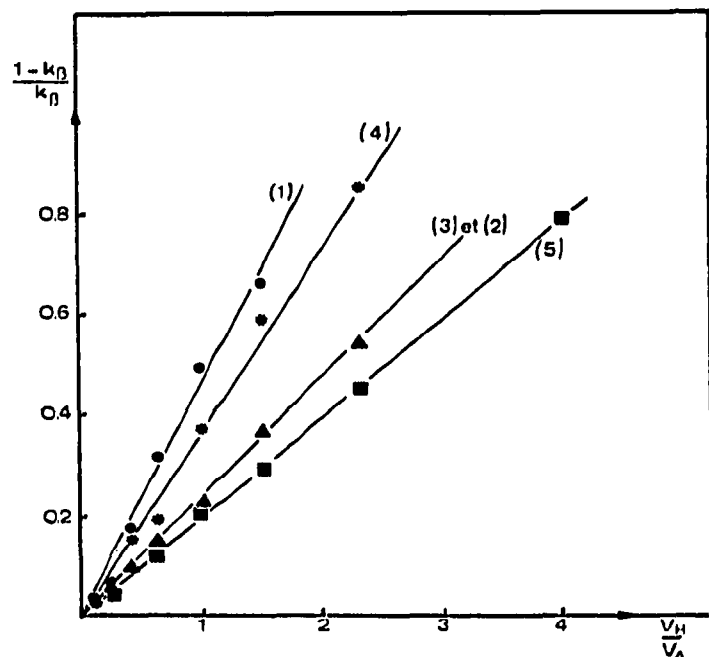


Fig. 3. Rapport entre l'étendue des zones α et β et la composition volumique du solvant d'origine. Essais 1, 2, 3, 4 et 5 décrits dans le Tableau I.

Aux faibles proportions en solvant polaire dans le mélange. Il est permis de supposer que la démixion se poursuit malgré l'impossibilité de localiser la frontière entre les deux zones. Afin d'étudier ce qui se passe, nous avons pensé utiliser la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) qui ne migre pas avec un hydrocarbure et se retrouve au front de solvant avec une cétone, pour repérer la hauteur du deuxième front avec des mélanges hydrocarbure-cétone. Soit β^{**} le deuxième front ainsi repéré. Les valeurs de $(1 - k_{\beta^{**}})/k_{\beta^{**}}$ portées en fonction de V_H/V_A (Fig. 4) montrent une déviation notable par rapport à la droite caractérisant $(1 - k_{\beta})/k_{\beta} = f(V_H/V_A)$. Cette valeur de $d_{\beta^{**}}$ mesurée ainsi est en fait fautive lorsque le pourcentage en cétone est faible car la 2,4-DNPH est alors partiellement retenue quelles que soient les conditions

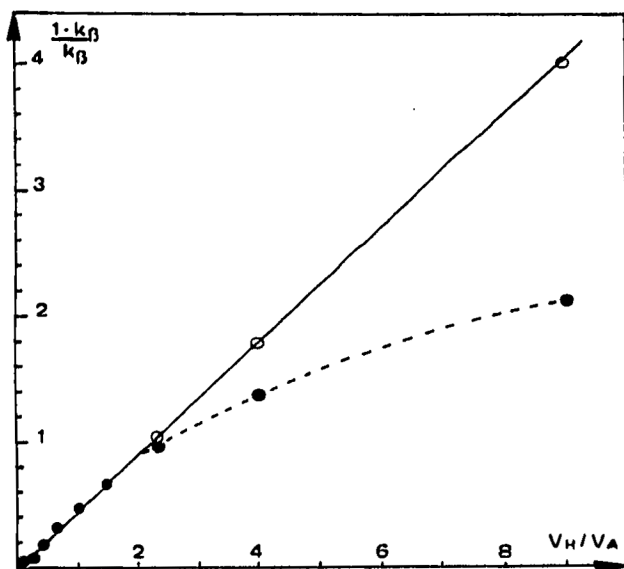


Fig. 4. Relations entre $(1 - k_{\beta})/k_{\beta}$ et V_H/V_A obtenues avec l'essai 1 (Tableau I). ●, Hauteur du deuxième front repérée avec la 2,4-DNPH (k_{β}^{**}); ○, hauteur du deuxième front extrapolée en supposant qu'il n'y a pas d'octane adsorbé dans la zone β (k_{β}).

de développement⁶; la forme des taches révélées est également significative de l'absence d'un deuxième front au niveau de la 2,4-DNPH. Le deuxième front réel, mais non observé, β^* se trouve au-dessus du deuxième front imaginaire β^{**} et la valeur de d_{β^*} ne peut être évaluée avec précision. Donc si d_{β^*} est supérieur à $d_{\beta^{**}}$, nous avons $(1 - k_{\beta^*})/k_{\beta^*} < (1 - k_{\beta^{**}})/k_{\beta^{**}} < (1 - k_{\beta})/k_{\beta}$, d'où une déviation encore plus importante par rapport à la relation linéaire obtenue aux fortes concentrations en cétone. Le deuxième front de solvant est plus haut que celui prévu par la relation linéaire supposant l'absence d'hydrocarbure dans la phase stationnaire B; il y a donc de l'hydrocarbure dans la phase stationnaire de la zone β .

Pour V_H/V_A supérieur à 9 il faut utiliser la relation 3, mais pour V_H/V_A compris entre 3 et 9 il est possible de simplifier cette relation 3 en négligeant $k_{\beta} W V_a (1 - x_A)$ devant $(1 - k_{\beta}) V^0$ car k_{β} est faible en regard de $1 - k_{\beta}$, $W V_a$ est toujours faible comparativement à V^0 et x_H ne devient pas encore trop important. On a alors la relation 6

$$\frac{1 - k_{\beta}}{k_{\beta}} = \frac{W V_a}{V^0} \cdot x_A \cdot \frac{V_H}{V_A} \tag{6}$$

Et en tenant compte des notations précédentes (β^* deuxième front réel dans le cas où il y a adsorption d'hydrocarbure dans la phase stationnaire B et β deuxième front calculé en supposant qu'il n'y a pas adsorption d'hydrocarbure), on aurait dans ce domaine de concentrations

$$x_A = \left(\frac{1 - k_{\beta^*}}{k_{\beta^*}} \right) / \left(\frac{1 - k_{\beta}}{k_{\beta}} \right) \tag{7}$$

S'il était possible de localiser avec précision le deuxième front expérimental, on aurait ainsi une méthode de calcul de x_A .

Adsorption en monocouche ou en multicouches? Calcul de V_a

En nous plaçant dans le domaine de concentrations où la relation entre $(1 - k_\beta)/k_\beta$ et V_H/V_A est linéaire, nous avons étudié la pente WV_a/V^0 des droites obtenues en fonction des solvants utilisés et de l'activité de l'adsorbant. Dans le Tableau II, nous avons réuni un certain nombre de résultats montrant l'importance de la nature des solvants dans le phénomène d'adsorption. Les valeurs de WV_a/V^0 les plus élevées sont obtenues avec des mélanges de solvants de tailles très différentes et impliquent des valeurs de V_a nettement supérieures à celle correspondant à une adsorption en monocouche. L'acétone a déjà été signalé comme ne s'adsorbant pas en monocouche, mais nous n'avons pas d'information sur le mode d'adsorption des autres solvants.

TABLEAU II

VALEURS DE WV_a/V^0 OBTENUES DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS ET AVEC DIFFÉRENTS SOLVANTS BINAIRES HYDROCARBURE-CÉTONE DANS LE RAPPORT VOLUMIQUE 60:40

<i>Solvant</i>	<i>Conditionnement</i>	<i>WV_a/V^0 obtenu à partir de la relation 5</i>
Hexane-acétone	à humidité ambiante	0.10
Heptane-acétone	à humidité ambiante	0.17
Octane-acétone	à humidité ambiante	0.37
Octane-méthyléthylcétone	à humidité ambiante	0.17
Octane-méthylpropylcétone	à humidité ambiante	0.14
Octane-diéthylcétone	à humidité ambiante	0.12
Octane-méthylisobutylcétone	à humidité ambiante	0.08
Octane-acétone	couches activées	0.26
Octane-méthyléthylcétone	couches activées	0.15

L'influence de l'état d'hydratation des couches sur la valeur de WV_a/V^0 est traduite dans le Tableau III avec différents solvants de développement. Alors que les variations de WV_a/V^0 sont très importantes avec l'acétone miscible à l'eau, elles sont très faibles avec les autres cétones qui ont peu d'affinité pour l'eau, ce qui confirme l'influence, déjà signalée dans notre publication précédente, de l'affinité entre le solvant polaire et l'eau sur les valeurs de d_β .

Utilisation des isothermes d'adsorption des composants polaires des mélanges hydrocarbure-cétone

Les concentrations en cétone dans les phases mobile et stationnaire sont respectivement

$$C_M = k_\beta \left(\frac{V^0}{W} - V_a \right) X_A, \text{ en ml/g} \quad (8)$$

et

$$C_S = k_\beta^* V_a X_A, \text{ en ml/g} \quad (9)$$

ou

$$C_S = k_\beta V_a \quad (10)$$

si $x_A = 1$. N'ayant pas accès à la valeur exacte de k_β^* pour les faibles pourcentages en cétone, nous utilisons les valeurs de k_β obtenues d'après la relation 5, même pour les valeurs élevées de V_H/V_A , et calculons ainsi C_S à partir de la relation 10 quelle que soit la concentration en cétone. Nous avons représenté sur la Fig. 5 C_S en fonction de C_M . Nous avons vérifié que les isothermes obtenus sont du type Freundlich ($C_S = k \cdot C_M^n$ ou $\log C_S = \log K + n \log C_M$) et non du type Langmuir ($C_S = k_1 k_2 C_M / (1 + k_1 C_M)$) ou $C_M/C_S = 1/k_1 k_2 + C_M/k_2$) en portant sur la Fig. 6 $\log C_S = f(\log C_M)$ et sur

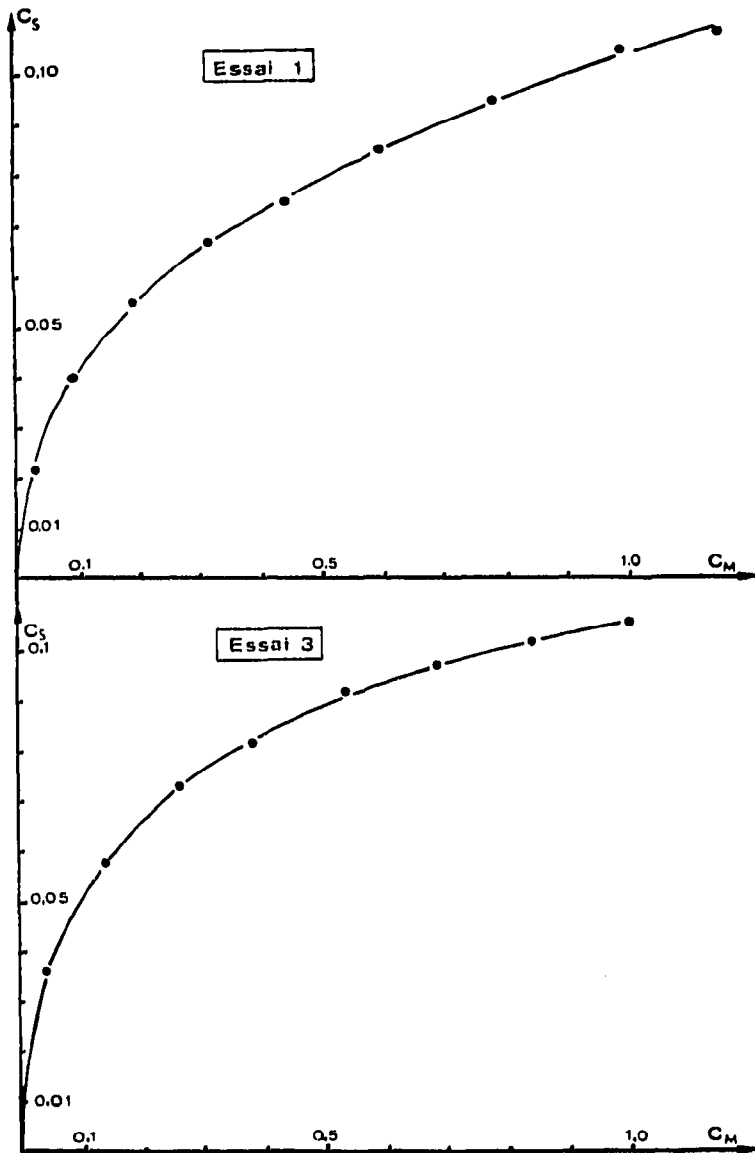


Fig. 5. Isothermes d'adsorption de l'acétone dans le cas de développements avec des mélanges octane-acétone (essais 1 et 3 du Tableau I).

TABLEAU III
 INFLUENCE DE L'ÉTAT D'HYDRATATION DE L'ADSORBANT SUR LE RAPPORT DES VOLUMES DES PHASES ADSORBÉE ET MOBILE
 POUR DIFFÉRENTS MÉLANGES HYDROCARBURE-CÉTONE

% humidité relative	% (w/w) d'eau sur la couche	Hexane-acétone (70:30)		Octane-méthyléthylcétone (70:30)		Octane-méthylisobutylcétone (70:30)		
		d_{β} (cm)	$(1 - k_{\beta})/k_{\beta}$	d_{β} (cm)	$(1 - k_{\beta})/k_{\beta}$	d_{β} (cm)	$(1 - k_{\beta})/k_{\beta}$	WV_d/V^0
0	0	9.5	0.31	9	0.33	9.8	0.22	0.09
35.2	9.3	9.0	0.39	8.35	0.44	9.8	0.22	0.09
45.6	13.3	8.1	0.54	8.7	0.38	—	—	—
56.1	18.6	7.7	0.62	—	—	9.8	0.22	0.09
74.5	38.8	6.5	0.92	9	0.33	10.5	0.14	0.06
88	63.5	5.5	1.27	8.9	0.35	—	—	—

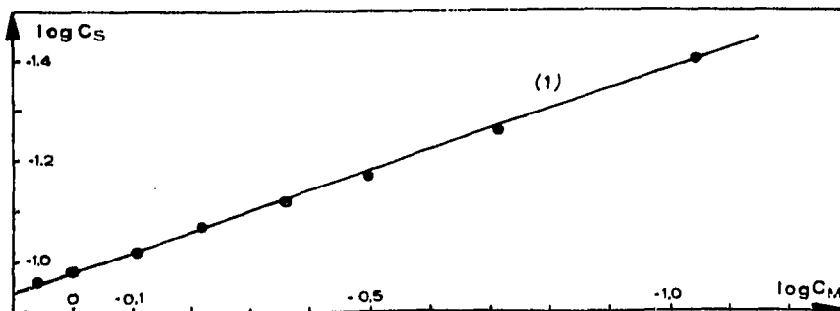
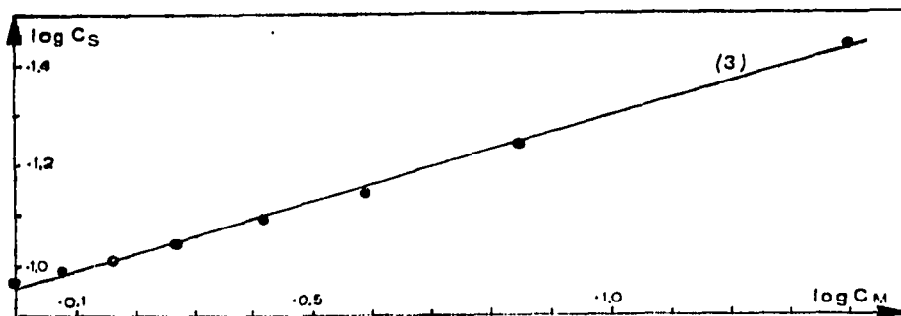


Fig. 6. Représentation de $\log C_S$ en fonction de $\log C_M$ pour les isothermes de la Fig. 5.

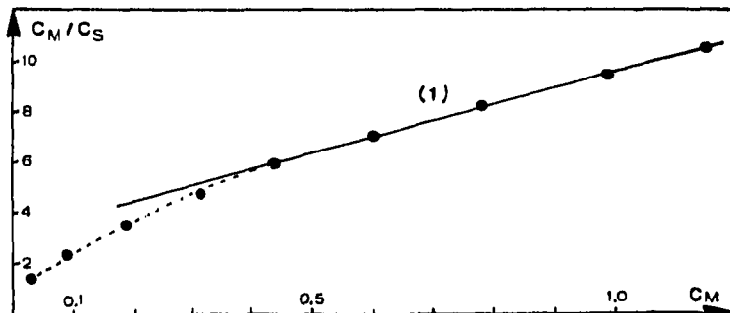
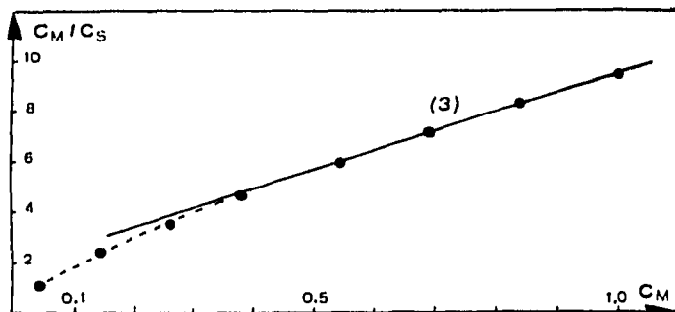


Fig. 7. Représentation de C_M/C_S en fonction de C_M pour les isothermes de la Fig. 5.

la Fig. 7 $C_M/C_S = f(C_M)$. Seule la première représentation donne des droites.

En reprenant l'équation de l'isotherme de Freundlich, $C_S = k \cdot C_M^n$, nous pouvons écrire:

$$k_\beta V_a = K \left[k_\beta \left(\frac{V^0}{W} - V_a \right) X_A \right]^n$$

d'où

$$k_\beta^{1-n} = \frac{K}{V_a} \left(\frac{V^0}{W} - V_a \right)^n X_A^n$$

relation qui peut se mettre sous la forme

$$k_\beta^{1-n} = K' X_A^n \text{ ou } (1-n) \log k_\beta = \log K' + n \log X_A$$

d'où la relation simple entre $\log k_\beta$ et $\log X_A$

$$\log k_\beta = K'' + \frac{n}{1-n} \log X_A$$

mais, si $X_A = 1$ on a $k_\beta = 1$ d'où $K'' = 0$ et

$$\log k_\beta = \frac{n}{1-n} \log X_A \quad (11)$$

Nous avons ainsi une nouvelle relation simple entre l'étendue de la démixion et la composition du solvant. La Fig. 8 montre la validité de cette relation.

CONCLUSION

Les phénomènes d'adsorption sont très complexes en raison de la diversité des systèmes chromatographiques et des nombreuses possibilités d'interactions adsorbant-solvant, adsorbant-eau, adsorbant-eau-solvant, eau-solvant, solvant-solvant, sans compter celles avec le soluté. Il est donc très difficile d'étudier le mécanisme de l'adsorption sur couches minces, particulièrement avec des solvants mixtes. Nous avons cependant pu montrer que les hypothèses proposées par Snyder, bien que ne rendant compte que partiellement des phénomènes observés, permettent de les décrire simplement. Notre principal but a été d'établir des relations permettant de prévoir une possible démixion des solvants et d'expliquer ainsi certaines anomalies ou des différences importantes entre des essais. Il est en effet fréquent d'utiliser des solvants mixtes pouvant subir une démixion sans que celle-ci apparaisse dans les conditions usuelles de la chromatographie.

Nous avons étudié le rôle du solvant dans les cas les plus complexes: utilisation de la silice dont la surface n'a pas une activité uniforme, avec des mélanges de solvants dont l'adsorption ne se fait généralement pas en monocouche et de dimensions moléculaires parfois très différentes, solvants polaires ayant plus ou moins d'affinité pour l'eau. Dans une récente publication Snyder⁷ a montré que dans de telles conditions il est très difficile de proposer un modèle simple d'adsorption expliquant le rôle du solvant.

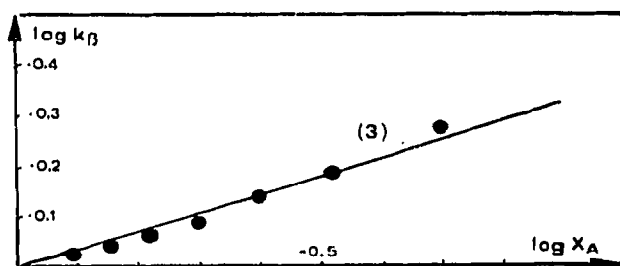
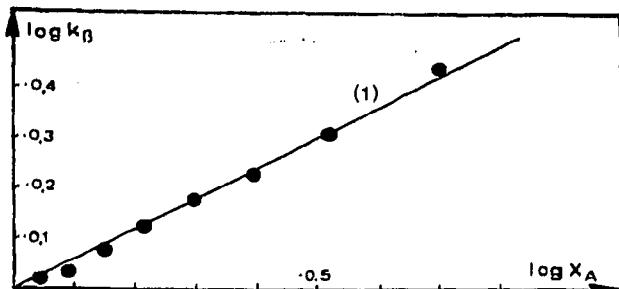


Fig. 8. Relation entre $\log k_B$ et $\log X_A$ pour les essais 1 et 3 du Tableau I.

RÉSUMÉ

En chromatographie d'adsorption sur couches minces de silice, l'importance du phénomène de démixion dû à une différence de polarité des composants du solvant dépend de l'activité de l'adsorbant et des conditions de développement. Il est possible d'établir des relations simples entre l'étendue des zones de démixion et la composition de solvants binaires. Les résultats obtenus permettent également de discuter des adsorptions relatives des composants polaires et non polaires du solvant et de montrer que ces adsorptions ne se font généralement pas en monocouche.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Viricel, C. Gonnet et A. Lamotte, *Chromatographia*, 7 (1974) 345.
- 2 H. Naghizadeh et A. Lamotte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1971) 1515.
- 3 L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, M. Dekker, New York, 1968.
- 4 F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, Vieweg, Braunschweig, 1972.
- 5 A. Niederwieser et C. C. Honegger, *Advan. Chromatogr.*, 2 (1966) 123.
- 6 M. Viricel, *Thèse Doctorat ès-sciences*, Lyon, 1975.
- 7 L. R. Snyder, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1384.