

CHROM. 9647

Note

Détermination par chromatographie en phase gazeuse des chaleurs d'adsorption du benzène et de ses dérivés monohalogénés adsorbés sur de la montmorillonite-pyridinium

T. GONZALEZ CARREÑO et J. A. MARTIN RUBI

Departamento de Físico-Química, Instituto de Edafología y Biología Vegetal C.S.I.C., Serrano 115 bis, Madrid (Espagne)

(Reçu le 28 juillet 1976)

L'orientation que prend l'ion pyridinium adsorbé dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite et le changement que subit cette orientation lors de l'adsorption de molécules neutres de chlorobenzène, ont été étudiés par Serratos¹⁻³ par les techniques de spectroscopie infra-rouge (IR) et de diffraction des rayons X.

La faible stabilité que présente le chlorobenzène dans l'espace interlamellaire nous a incités à réaliser ce recherche sur l'adsorption de benzène et de ses dérivés monohalogénés dans le complexe montmorillonite-pyridinium par détermination des chaleurs d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse.

DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE

Le travail de Greene et Pust⁴ en appliquant les techniques de la chromatographie en phase gazeuse à la détermination des chaleurs d'adsorption et les expériences de Arita *et al.*⁵ dans ce domaine ont été le point de départ théorique pour la résolution de ce problème.

Si on part de l'équation 1:

$$\Delta H_A = -2.303R \frac{d(^{10}\log V_g)}{d(1/T)} \quad (1)$$

et représente les valeurs de $^{10}\log V_g$ en fonction de l'inverse de la température T , on obtient une droite dont la pente est $-(\Delta H_A/2.303R)$ d'où on peut tirer la valeur de ΔH_A (V_g est le volume spécifique de rétention). Le calcul de V_g s'effectue selon l'équation 2:

$$V_g = \frac{V_{RI}}{W_A} = \frac{t_{RI} \cdot F_c \cdot J}{W_A} \quad (2)$$

en désignant par V_{RI} le volume réel de rétention, W_A le poids d'adsorbant dans la colonne, t_{RI} le temps de rétention initial et F_c le flux de gaz porteur, corrigé pour température de la colonne (T_c) et pression de sortie (P_0).

$$F_c = F \left(\frac{T_c}{T_A} \right) \left(1 - \frac{P_w}{P_A} \right) \quad (3)$$

où F est le flux de gaz porteur à température et pression ambiantes (T_A , P_A), P_W la pression de vapeur d'eau (lors de la mesure du flux à l'aide de pellicule de savon) et J le facteur de compressibilité de James et Martin⁶.

$$J = \frac{3 [(P_1/P_0)^2 - 1]}{2 [(P_1/P_0)^3 - 1]} \quad (4)$$

où P_1 est la pression d'entrée.

Les valeurs ainsi trouvées pour le volume de rétention V_g pour chaque température, nous donneront, comme nous l'avons déjà indiqué, les chaleurs d'adsorption.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le minéral argileux choisi a été la montmorillonite sodique (Wyoming) dont on n'a gardé que les particules de tailles inférieures à $2 \mu\text{m}$. L'échantillon est traité avec le chlorure de pyridine et lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'excès de chlorure. Après avoir séché le complexe, on le broie et on choisit les particules comprenant entre 40 et 60 mailles, avec lesquelles on remplit la colonne de chromatographie préalablement désactivée.

Le chromatographe utilisé est un Perkin-Elmer 990 avec détecteur de flamme air-hydrogène et azote comme gaz porteur. La colonne utilisée était en verre, de $1.25 \text{ m} \times 2.80 \text{ mm}$ (diamètre intérieur). Le poids de montmorillonite-pyridinium remplissant la colonne W_A était de 7.4 g. Le flux de gaz porteur de 2 ml/sec. $P_1 = 2.275 \text{ g/cm}^2$, $T_A = 293 \text{ }^\circ\text{K}$, $P_W = 23 \text{ g/cm}^2$, $P_A = 1000 \text{ g/cm}^2$, $R = 1.98$.

Le benzène et ses dérivés monohalogéné sont été injectés dans une colonne aux températures indiquées en Tableau I.

TABLEAU I
TEMPÉRATURES DE LA COLONNE

<i>Temperature (°K)</i>			
<i>Benzène</i>	<i>Fluorobenzène</i>	<i>Chlorobenzène</i>	<i>Bromobenzène</i>
373	363	363	393
378	368	368	398
383	373	373	403
388	378	378	408
393	383	383	413

L'adsorption de ces composés sur le complexe montmorillonite-pyridinium, a été étudié en parallèle par spectroscopie IR, permettant d'observer l'orientation des molécules dans l'espace interlamellaire. Pour cette étude, nous avons préparé des films de montmorillonite-pyridinium de 3 mg/cm^2 environ, que nous avons immergés durant quelques heures dans le benzène et ses dérivés monohalogénés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les mesures de chaleurs d'adsorption par la méthode déjà décrite ont donné les résultats indiqués sur la Fig. 1. Par ordre croissant de chaleur d'adsorption sur la montmorillonite-pyridinium, les produits étudiés se rangent ainsi: bromobenzène, benzène, fluorobenzène, chlorobenzène.

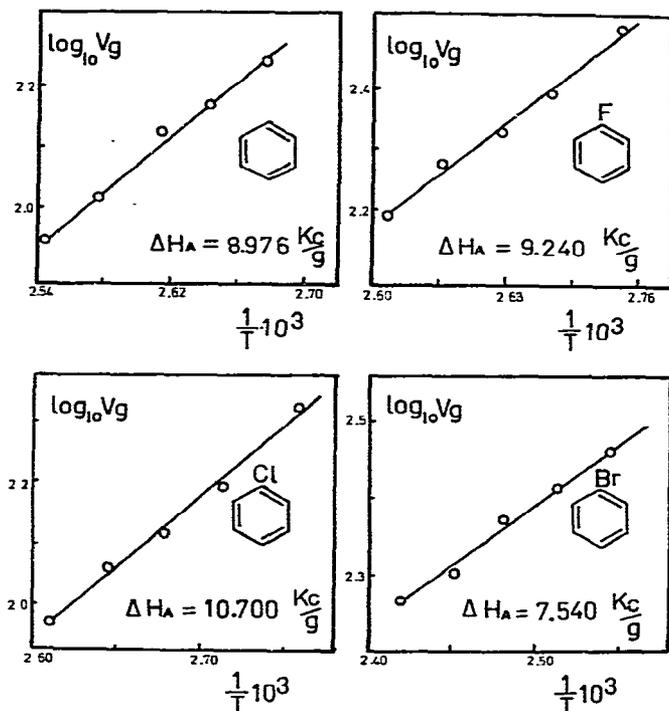


Fig. 1. Variation du volume spécifique de rétention en fonction de l'inverse de la température.

De tous les composés étudiés, c'est le bromobenzène qui présente donc la plus faible stabilité à l'état adsorbé. Ceci a pu être vérifié d'une part lors des mesures de chaleurs d'adsorption: le pic d'adsorption ne peut pas pratiquement se séparer du pic de désorption, celle-ci se produisant presque instantanément après celle-là; d'autre part, lors des mesures d'IR du complexe obtenu avec ce même bromobenzène, les bandes de l'adsorbat disparaissent par désorption en quelques minutes alors que dans le cas du chlorobenzène, le spectre reste inchangé pendant plusieurs heures.

Parallèlement à ces mesures de chaleurs d'adsorption, nous avons vérifié la pénétration de l'ion pyridinium dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite, et l'adsorption du benzène et de ses dérivés monohalogénés, par analyse de spectroscopie IR. Ces complexes ont été étudiés dans la gamme 1800–1400 cm^{-1} où il n'y a pas d'absorption par le silicate.

L'ion pyridinium comme les dérivés monohalogénés du benzène appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} . Ces molécules possèdent 30 modes normaux de vibration (11 appartenant à la classe de symétrie A_1 , 10 à la B_1 , 3 à la A_2 et 6 à la B_2).

TABLEAU II

FRÉQUENCES d'IR OBSERVÉES (cm⁻¹)

Mont = montmorillonite; Py = pyridinium.

Mont-Py	Mont-Py avec							Classe de symétrie	
	Benzène		Fluorobenzène		Chlorobenzène		Bromobenzène		
	Py	Benzène	Py	Fluorobenzène	Py	Chlorobenzène	Py		Bromobenzène
1490	1488	1480	1490	1458	1490	1448	1488	1444	B ₁
1545	1540		1542	1488	1542	1480	1488	1476	A ₁
			1592			1584	1540	1572	B ₁
1615	1608		1610		1610		1610		A ₁
1638	1632		1635		1635		1631		B ₁

Whiffen⁷ a étudié les dérivés monohalogénés du benzène par spectroscopie infra-rouge et a assigné les fréquences observées aux différents modes de vibration.

Etant donné la similitude qui existe entre les spectres des dérivés monohalogénés du benzène adsorbés par le complexe et ceux de ces mêmes composés à l'état libre, le travail de Whiffen nous a servi de guide pour l'identification des bandes observées à l'état adsorbé, comme en peut le voir dans le Tableau II et la Fig. 2.

Serratos^{1,2} a montré par spectroscopie IR et mesure de l'espace interlamellaire par diffraction de rayons X, que l'ion pyridinium s'oriente entre les feuillets de la montmorillonite avec son plan moléculaire parallèle à ces feuillets. Nous savons de plus que l'adsorption de molécules neutres de benzène⁸ ou de chlorobenzène³ par le

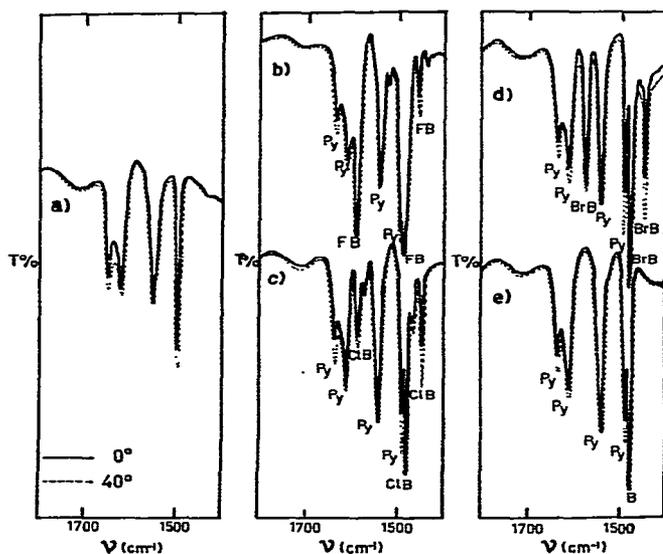


Fig. 2. Spectres d'IR des composés obtenus: a, Montmorillonite-pyridinium; b, Montmorillonite-pyridinium-fluorobenzène; c, Montmorillonite-pyridinium-chlorobenzène; d, Montmorillonite-pyridinium-bromobenzène; e, Montmorillonite-pyridinium-benzène.

complexe montmorillonite-pyridinium, produit un changement d'orientation de l'ion pyridinium: celui-ci se place perpendiculairement aux couches.

Ces résultats ont été généralisés aux autres composés monohalogénés du benzène, le bromo- et le fluorobenzène: l'adsorption de ces deux composés produit également une réorientation de l'ion pyridinium perpendiculairement aux plans du feuillet avec son groupe N-H dirigé vers la surface formée par les oxygènes, mais le benzène monosubstitué qui se place également avec son plan moléculaire perpendiculairement aux couches du phyllosilicate a son groupe C-X situé dans le plan médian (Fig. 3).

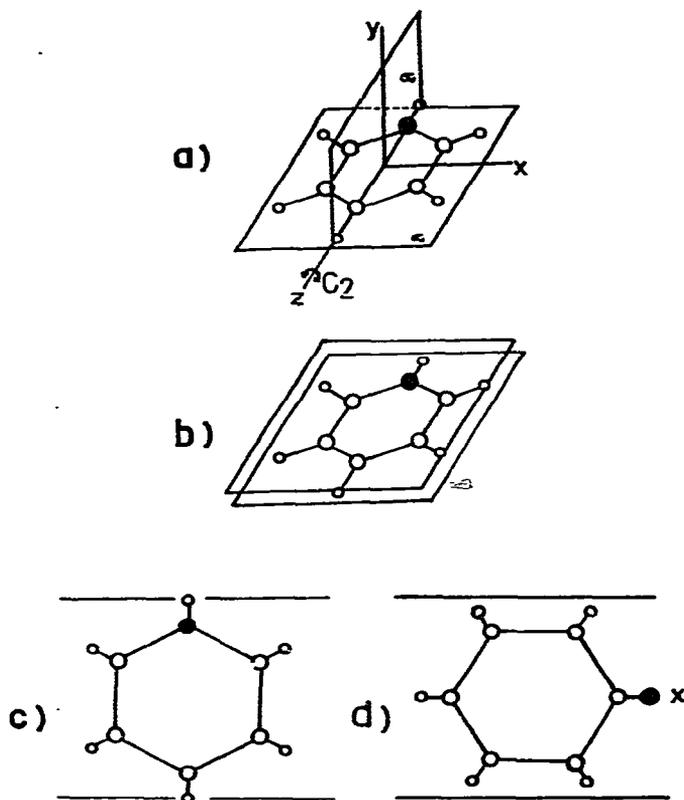


Fig. 3. Schéma pour l'orientation de l'ion pyridinium dans l'espace interlamellaire du phyllosilicate: a, Symétrie de l'ion pyridinium; b, orientation de l'ion pyridinium entre les couches du phyllosilicate; c, changement de l'orientation de l'ion pyridinium lors de l'adsorption de benzène ou de ses dérivés monohalogénés; d, orientation du dérivé monohalogéné du benzène.

En effet certaines bandes d'IR présentent un dichroïsme, c'est-à-dire que leur intensité varie lorsque l'on change l'orientation du film dans le faisceau incident. Connaissant l'identification des bandes et les vibrations auxquelles elles correspondent, on peut connaître l'orientation vibrations de la molécule par rapport au plan du film donc des feuillet du phyllosilicate.

Ainsi le changement d'orientation de l'ion pyridinium lors de l'adsorption de benzène ou de ses dérivés monohalogénés se traduit par l'augmentation de l'intensité

des bandes d'absorption IR à 1490–1488 et 1635–1632 cm^{-1} quand on oriente l'échantillon à 40° par rapport à l'axe du faisceau incident. Ces bandes correspondent au changement du moment dipolaire le long de l'axe de symétrie C_2 . De même lorsque l'on fait varier l'inclinaison de l'échantillon, on observe des variations d'intensité des bandes 1458–1448–1444 cm^{-1} des molécules des dérivés monosubstitués du benzène, ce qui indique que celles-ci ont bien leur plan perpendiculaire au plan des feuillets avec leur liaison C–X dans le plan median.

Une étude des fréquences des bandes (Tableau II) qui présentent un certain dichroïsme, permet de déceler qu'il y a une légère augmentation de cette fréquence quand on classe les composés dans l'ordre déjà indiqué de chaleurs d'adsorption croissante: bromobenzène, benzène, fluorobenzène, chlorobenzène. Il est bien évident que les variations sont faibles, pratiquement dans la limite des erreurs expérimentales possibles, mais la tendance est générale pour toutes ces bandes et est en accord avec nos observations mentionnées plus haut.

L'adsorption des dérivés monohalogénés du benzène ou de celui-ci même dans le complexe montmorillonite–pyridinium semble être due à une interaction entre les électrons π des groupes benzéniques de l'ion pyridinium d'une part, du benzène ou de ses dérivés d'autre part.

La stabilité du complexe ainsi formé pourrait donc être conditionnée entre autres par des considérations d'encombrement stérique au sein de l'espace interlamellaire du phyllosilicate. Parmi les trois dérivés étudiés, c'est le bromé qui occupe le plus grand volume atomique, et qui de ce fait pourrait donner lieu au plus grand empêchement stérique, d'où à la plus faible stabilité et par suite à la chaleur d'adsorption la plus basse. C'est bien ce qu'on observe. Par contre, ce sont les molécules de chlorobenzène qui présentent la plus grande valeur de chaleur d'adsorption et donc la plus grande stabilité: elles occupent au mieux l'espace interlamellaire disponible.

Enfin des considérations de symétrie pourraient expliquer que les deux dérivés monosubstitués du benzène qui ne présentent pas de problème d'encombrement stérique fluoro- et chlorobenzène soient plus stables que le benzène lui-même puisqu'ils ont exactement la même symétrie que l'ion pyridinium lui-même: leur orientation parallèle à celui-ci avec leur axe C_2 perpendiculaire au même axe de l'ion présente sans doute une énergie plus faible que dans le cas du benzène non substitué.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. M. Serratosa, *Nature (London)*, 208 (1965) 679.
- 2 J. M. Serratosa, *Clays Clay Minerals*, 14 (1966) 385.
- 3 J. M. Serratosa, *Clays Clay Minerals*, 16 (1968) 93.
- 4 S. A. Greene et H. Pust, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 55.
- 5 K. Arita, Y. Kuge et Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38 (1965) 632.
- 6 A. T. James et A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- 7 D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 2 (1956) 1350.
- 8 R. Green-Kelly, *J. Colloid Sci.*, 11 (1956) 77.