

CHROM. 11,571

ÉTUDE DES SYSTÈMES MIXTES SQUALANE-TRICYANO-1,3,5 PENTANE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

COMPARAISON DE LA DISSOLUTION DE PLUSIEURS SOLUTÉS DANS LES PHASES NITRILES

M. LAFOSSE et M. DURAND

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Chromatographie (Chimie No. 7), U.E.R. Sciences,
F.45045-Orléans-Cedex (France)

(Reçu le 5 octobre 1978)

SUMMARY

Squalane - 1,3,5-tricyanopentane mixtures in gas-liquid chromatography. Partition of several solutes in nitrile phases

Two different packing methods for gas-liquid chromatography are compared, using squalane and 1,3,5-tricyanopentane as stationary phases. In one case the support material was coated with either squalane or 1,3,5-tricyanopentane and then mixed; in the other case the support material was coated with a mixture of the two compounds.

We have compared the interactions (partition coefficient K_L) of several solutes with the bulk of tricyanopentane and tricyanoethoxypropane.

INTRODUCTION

La recherche d'une phase stationnaire permettant la résolution d'un mélange est souvent empreinte d'empirisme tel que l'exprime l'ancien adage: "le semblable dissout le semblable". L'utilisateur se heurte très vite à un choix difficile à cause du trop grand nombre de phases stationnaires et du fait que les renseignements relatifs à ces phases ne sont pas facilement accessibles à la plupart des utilisateurs.

C'est pourquoi une meilleure connaissance des interactions entre les groupes fonctionnels des solutés et des solvants permettrait d'améliorer le choix de la phase stationnaire.

Il ne suffira pas, par exemple, de rechercher les phases stationnaires les plus polaires pour améliorer les séparations. Ainsi des phases apolaires comme le squalane ou moyennement polaires comme les carbowax permettent d'excellentes séparations de dibromo et méthoxybromoalcane isomères¹.

On peut cependant remarquer que des phases très polaires contiennent des groupes nitriles²⁻⁵, ceci étant en relation avec le moment dipolaire très élevé du groupe nitrile (3.6 à 4 debyes).

Le comportement des phases polaires nitriles n'est pas toujours très clair. Parfois considérées comme accepteurs d'électrons^{6,7} ou comme donneurs d'électrons⁸, un auteur comme Tijssen *et al.*⁹ insiste sur l'importance du moment dipolaire. Par ailleurs, deux phases nitriles tricyanopentane et tricyanoéthoxypropane commercial (TCEP) permettent de séparer deux hydrocarbures aussi voisins que les décalines *cis* et *trans*¹⁰ ce qui est à priori étonnant. Malgré ces possibilités, il semble bien que la principale utilisation actuelle des phases nitriles est surtout de retarder les composés aromatiques dans les séparations de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques^{11,12}.

Nous avons cherché à étudier les interactions des groupes nitriles-CN avec de nombreux solutés, étude commencée par Littlewood et Willmott¹³ avec le lauro-nitrile et les alcools mais élargissant cette étude à d'autres phases nitriles et à de nombreux solutés. Des phases mono, di et trinitriles alkylées sont mélangées en différentes proportions au squalane, solvant inerte. Dans le présent travail, nous abordons le système tricyano-1,3,5 pentane (TCP)-squalane.

L'influence des phases peut être modifiée d'une manière importante par le taux d'imprégnation et la nature du support. Ces facteurs peuvent changer la sélectivité en favorisant l'une ou l'autre de la dissolution ou de l'adsorption sur le film liquide^{14,15}. Ainsi nous avons diminué la rétention des aromatiques sur Porapak Q par dépôt de phase nitrile¹⁶, celle-ci modifiant en sens inverse l'adsorption du soluté sur le support.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

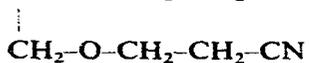
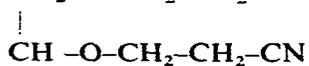
Appareillage

Un chromatographe en phase gazeuse Varian 1200 a été utilisé pour l'ensemble des analyses. La détection est réalisée par ionisation de flamme. Les colonnes sont thermostatées par un bain d'eau maintenue à $60 \pm 0.2^\circ$ (thermostat Julabo, vendu par Touzart et Matignon). La température est lue sur un galvanomètre reliée à un thermocouple. Les colonnes sont connectées par des tubes d'acier inoxydable (diamètre extérieur 1/16 pouce).

Le gaz vecteur est de l'azote U séché sur silica gel et tamis moléculaire 3 Å. Le débit est mesuré par un débitmètre à film de savon raccordé à la sortie du détecteur par un tube de PTFE, après coupure de l'hydrogène. La régulation de pression est assurée par deux mano-jauges et un régulateur de pression Negretti-Zambra (SEDERE) avec référence au vide entretenu par une pompe à palette à double étage. La pression absolue d'entrée est lue sur un manomètre à mercure relié à une aiguille introduite dans le septum.

Colonnes

Les colonnes en acier inoxydable (1/8 pouce) sont remplies de façon classique par vibrations en créant le vide en bas du tube. Le squalane acheté commercialement est exempt de squalène. Le TCEP (a) est commercial.



(a)



(b)

Le TCP (b) est synthétisé au laboratoire¹⁷. Ces deux phases sont dissoutes dans du dichlorométhane. Sur cette solution on verse en pluie du Gas-Chrom Q (80–100 mesh). Après un brassage d'une heure à l'évaporateur rotatif, on chasse le solvant en chauffant doucement à pression réduite.

Le taux d'imprégnation en régime permanent de fonctionnement est très important à connaître. Il s'obtient à partir de l'analyse élémentaire en carbone, hydrogène et éventuellement azote pour les supports recouverts de phases pures, squalane ou TCP.

Cette méthode s'est avérée imprécise pour les supports recouverts du mélange squalane-TCP parce qu'il faut obligatoirement passer par le taux d'azote et que celui-ci est trop faible. Une masse connue de support imprégné et conditionné, est donc extraite au Kumagawa toujours par le dichlorométhane. La pesée du support après traitement permet d'obtenir le taux d'imprégnation. L'analyse de l'extrait par chromatographie gaz-liquide (CPG) sur Versamid 900, imprégnation 1%, sur billes de verre (100–140 mesh) à 190°, donne la proportion de chaque phase.

Nous aurons à considérer également des colonnes remplies d'un mélange de supports imprégnés ou "colonnes à lits mélangés". Les poudres correspondant à chacune des phases pures ont été conditionnées à 120°, avant de faire le mélange. La connaissance des taux d'imprégnation des poudres de phases pures avant le mélange et les pesées précises de ces poudres au moment du mélange permettent de connaître la proportion de squalane et de TCP.

Tous les solutés sont commerciaux.

Grandeurs chromatographiques

Les temps de rétention brut sont obtenus en secondes par un intégrateur LTT 8735.

Nous désignons par V_N^0 le volume de rétention corrigé rapporté à 1 g de remplissage.

$$V_N^0 = \frac{j}{m} \cdot \frac{D}{60} (t_R - t_m) \frac{p_s - p_0}{p_s} \cdot \frac{T_c}{T_a}$$

m = masse de remplissage, D = débit mesuré au débitmètre à film de savon, p_s = pression de sortie = pression atmosphérique lue au baromètre de Fortin, p_0 = pression de vapeur saturante de l'eau à T_a , T_c et T_a températures de la colonne et ambiante.

Il faut remarquer que nous n'utilisons pas le paramètre classique V_g , volume de rétention spécifique, qui est rapporté à 1 g de phase stationnaire et en plus à la température 0°.

Pour que la grandeur de rétention soit utilisable dans cette étude il faut que la quantité injectée soit minimale. Sans aller jusqu'à l'extrapolation à volume injecté nul, nous prélevons le soluté pur avec une seringue d'un microlitre et nous injectons la quantité résiduelle après avoir chassé le liquide.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Étude du mélange squalane-tricyanopentane

Les mesures de la grandeur de rétention V_N^0 choisie précédemment sont données dans les Tableaux I et II et permettent de construire les courbes de variation de V_N^0 en fonction du taux de phase nitrile pour chaque soluté. On constate que ces courbes sont des droites (voir Figs. 1-5). On pourra les représenter par une expression linéaire comme le font Pilgrim et Keller¹⁸:

$$V_N^0 = V_N^{0A} + (V_N^{0P} - V_N^{0A})x$$

V_N^{0A} et V_N^{0P} volumes de rétention dans les phases pures apolaire A (squalane) et polaire P (TCP). x est le taux de TCP.

TABLEAU I

VOLUME DE RÉTENTION V_N^0 (ml/g) SUR LES MÉLANGES DE PHASES TRICYANO-PENTANE ET SQUALANE À 60°

Solutés	Masse phases × 100					
	Masse remplissage					
	20.40	20.11	20.19	20.10	19.98	19.72
	$m_{TCP} \times 100$					
	$m_{TCP} \times m_{sq}$					
	0	19.9	50.0	79.5	91.4	100
Octène-1	124.1	99.1	63.1	29.5	15.3	2.6
Méthanol	0.9*	5.5**	9.7	11.4	16.6	17.8
Propanol	8.6	11.3	19.9	27.8	29.3	32.5
Butanol	19.6	25.9	38.5	50.4	52.6	57.5
Pentanol	52.1	59.5	76.0	91.3	92.5	98.0
Bromo-propane	23.1	19.7	15.7	11.6	9.0	7.9
Bromo-butane	60.2	50.1	36.9	24.0	17.7	13.1
Benzène	33.5	31.1**	25.1	20.3	18.4	16.2
Toluène	90.8	80.5**	60.1	43.3	36.5	29.3
Éthylbenzène	207.8	176.7**	124.6	80.0	62.7	44.4
<i>o</i> -Xylène	258.8	245.1**	177.5	120.7	97.3	74.3
<i>m</i> -Xylène	240.4	205.8**	144.8	92.9	71.1	51.7
<i>p</i> -Xylène	235.1	203.6**	143.3	93.2	71.7	54.6
Acétonitrile	2.7	16.9**	35.8	55.3	64.3	69.1
Nitrométhane	5.9	36.6**	77.6	121.9	142.8	151.7
Nitropropane	36.0	73.3**	122.8	177.5	201.1	210.5
Iodobutane	152.0	125.5**	85.2	52.7		25.2
Octyne-2	208.8*	176.9	116.1	60.3	34.8	13.8
Méthyl-2 pentanol-2	52.9	49.9**	44.4	43.1	41.2	39.8
Pyridine	50.4	69.2**	89.2	112.5	122.7	129.1
1,4-Dioxanne	35.0	50.1**	65.6	84.8	92.3	97.6
Acétate de propyle	35.5	34.1	30.0	27.6	26.8	25.9
Propionate de méthyle	16.8	17.8**	18.2	19.3		21.6
Propionate d'éthyle	35.5	33.1**	28.3	24.6	22.9	21.6

* Taux d'imprégnation 20.05%.

** Mélanges de 20% TCP et 80% de squalane.

TABLEAU II

VOLUME DE RÉTENTION V_N^0 (ml/g) SUR LES MÉLANGES DE SUPPORTS IMPRÉGNÉS: GAS-CHROM Q + (TCP) ET GAS-CHROM Q + (SQUALANE) À 60°

Solutés	Masse phases $\times 100$			
	Masse remplissage			
	20.40	19.89	19.81	19.72
	$m_{TCP} \times 100$			
	$m_{TCP} \times m_{sa}$			
	0	49.66	73.64	100
Octène-1	124.1	63.7	35.3	2.6
Méthanol	0.9	10.1	13.0	17.8
Propanol	8.6	19.9	26.1	32.5
Butanol	19.6	38.3	47.9	57.5
Pentanol	52.1	75.2	87.3	98.0
Bromo-propane	23.1	15.7	12.1	7.9
Bromo-butane	60.2	37.1	26.2	13.1
Benzène	33.5	25.2	21.5	16.2
Toluène	90.8	60.2	46.7	29.3
Éthylbenzène	207.8	128.0	88.8	44.4
<i>o</i> -Xylène	285.8	179.3	131.9	74.3
<i>m</i> -Xylène	240.4	143.6	103.3	51.7
<i>p</i> -Xylène	235.1	143.2	102.5	54.6
Acétonitrile	2.7	36.9	52.8	69.1
Nitrométhane	5.9	80.6	116.6	151.7
Nitropropane	36.0	123.1	170.3	210.5
Iodobutane	152.0	87.9	58.0	25.2
Octyne-2	208.8	115.1	76.4	13.8
Méthyl-2 pentanol-2	52.9	45.5	42.5	39.8
Pyridine	50.4	93.7	108.1	129.1
1,4-Dioxanne	35.0	66.7	81.6	97.6
Acétate de propyle	35.5	29.5	28.1	25.9
Propionate de méthyle	16.8	17.9	19.1	21.6
Propionate d'éthyle	35.5	27.9	25.2	21.6

Nous constatons qu'en "essayant" de mélanger le squalane et le TCP au moment de la dissolution dans le dichlorométhane et en procédant à l'imprégnation et au conditionnement du remplissage à la manière habituelle, nous obtenons des courbes qui se superposent exactement à celles obtenues en mélangeant les supports imprégnés de phases pures ayant le même taux d'imprégnation en l'une et l'autre des deux phases.

Puisque pour les colonnes à poudres imprégnées préalablement au mélange le conditionnement à 120° —température supérieure à celle de l'utilisation 60°— a eu lieu avant le mélange, il est improbable que les deux phases déposées sur deux grains se remélagent.

Dans ce cas, les deux phases agissent indépendamment l'une de l'autre. V_N^0 représente la somme des effets des deux phases stationnaires proportionnellement à la quantité de chacune.

La variation de V_N^0 en fonction de x étant la même, lorsqu'on fait "le mélange" des phases préalablement à l'imprégnation, on peut supposer, mais sans en avoir la

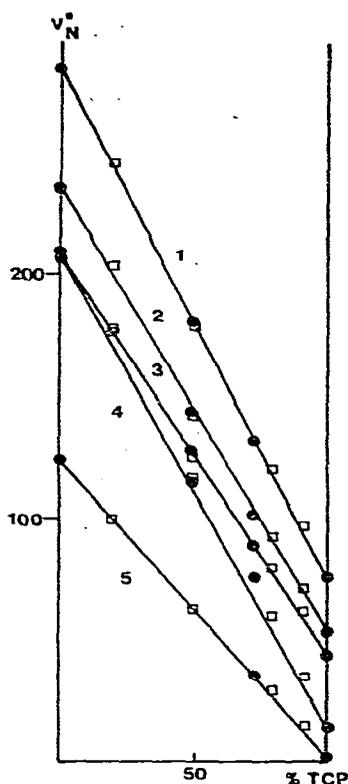


Fig. 1. Variation de V_N^0 (ml/g) en fonction du pourcentage de TCP dans le mélange squalane-TCP. Solutés: 1 = *o*-xylène; 2 = *p*-xylène; 3 = éthylbenzène; 4 = octyne-2; 5 = octène-1. ●, Mélange de supports imprégnés; □, supports recouverts de mélange de phases.

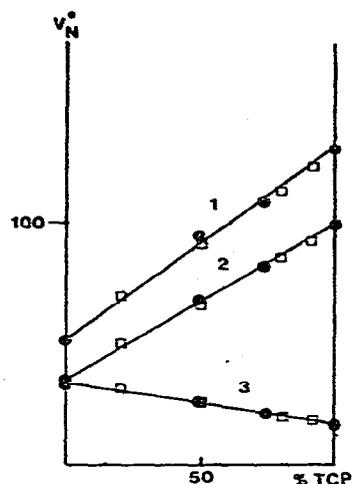


Fig. 2. Voir fig. 1. Solutés: 1 = pyridine; 2 = dioxanne; 3 = benzène.

certitude, que la structure des deux types de colonne est la même et que les phases sont adjacentes sur le support ou, plus clairement dit, qu'elles sont non miscibles. La variation d'un volume de rétention en fonction du taux d'un constituant dans un mélange de deux phases est linéaire dans au moins deux cas: les phases sont non miscibles ou bien, au contraire, elles sont miscibles et leur mélange se comporte comme une solution idéale.

Dans le cas qui nous occupe (squalane, TCP) nous observons dans un tube à essai constamment deux phases liquides dont les volumes respectifs ne changent pas même après une longue agitation à 60°. Cette observation exclut la possibilité d'un mélange idéal et nous considérons que le squalane et le TCP ne sont pas miscibles. Ceci rejoint la remarque faite par Hansen¹⁹ que les solvants ayant un paramètre de solubilité δ , du type Hildebrand, très différent sont non miscibles. On sait que le squalane a un paramètre $\delta = 7.1$ à 25° (Bibl. 20). Nous n'avons pu mesurer le paramètre δ du TCP mais le β, β' -oxodipropionitrile a un δ de 14.31 (Bibl. 9).

D'après les Figs. 1 à 5 on note que les deux phases non miscibles déposées sur le support agissent indépendamment l'une de l'autre comme lorsqu'elles sont déposées sur des grains différents. La rétention interfaciale est donc inexistante car elle s'ajouterait aux phénomènes de partage et d'adsorption gaz-liquide. Ceci s'explique par

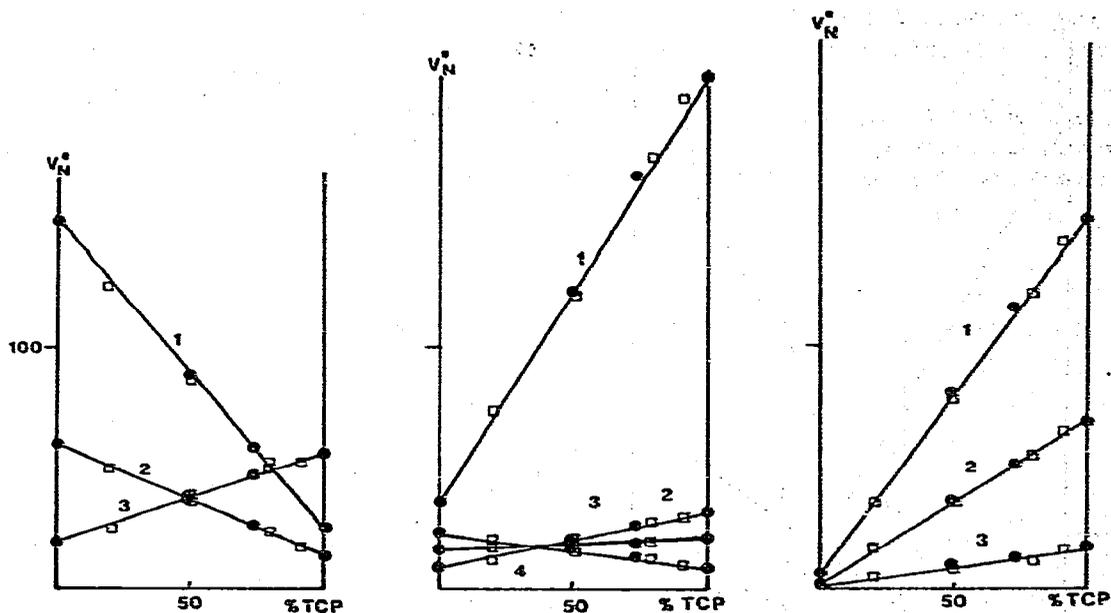


Fig. 3. Voir fig. 1. Solutés: 1 = iodo-1 butane; 2 = bromo-1 butane; 3 = butanol-1.

Fig. 4. Voir fig. 1. Solutés: 1 = nitropropane, 2 = propanol; 3 = acétate de propyle; 4 = bromo-propane.

Fig. 5. Voir fig. 1. Solutés: 1 = nitrométhane; 2 = acétonitrile; 3 = méthanol.

une distribution, après évaporation du dichlorométhane, en petits lots de phases juxtaposées sans localisation privilégiée du squalane sur le support. En effet, comme le signale Serpinet²¹, les phases stationnaires (même les squalane) mouillent mal les supports silanisés comme le Gas-Chrom Q dont la surface peut être assimilée à un polyméthylsiloxane dont la tension superficielle critique γ^c est de l'ordre de 20–21 dynes/cm (Bibl. 21–23). Grushka²⁴ et plus récemment Riedo *et al.*²⁵ ont montré que, pour des raisons stériques, la silanisation ne permet pas un recouvrement complet de la surface du support qui reste aussi mal mouillée par les produits polarisables que par le squalane (γ^c du support = 21 dynes/cm, Bibl. 25). Ce dépôt juxtaposé des deux phases non miscibles offre donc un système identique au mélange de supports imprégnés: lorsqu'une séparation est mauvaise ou même impossible à la fois sur l'une et l'autre de deux phases, on peut améliorer cette séparation par l'usage d'un mélange judicieux des deux phases.

Plaçons-nous dans le cas assez général suivant: un mélange de plusieurs solutés supposés connus. Nous avons par ailleurs des poudres imprégnées de phase apolaire, squalane par exemple, et polaire avec lesquelles nous construisons deux colonnes qui ne résolvent pas le mélange mais qui permettent la construction d'un diagramme tel que celui de la Fig. 6. Ce dernier fixe la composition du meilleur mélange; dans notre cas la séparation des divers solutés est réalisée convenablement avec un taux de 38% de TCP.

Il est plus simple d'employer des phases non miscibles plutôt que miscibles car il faut dans ce dernier cas construire point par point la courbe V_N^0 fonction de x , puisqu'on ignore si la variation est linéaire. Elle est bien linéaire dans le cas des mé-

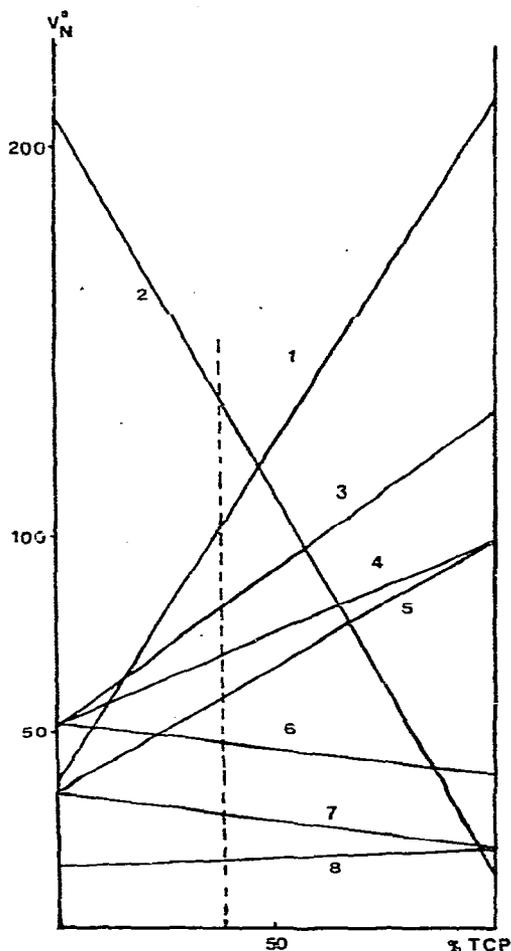


Fig. 6. Diagramme montrant la séparation des 8 solutés avec le mélange 38% de TCP (ligne en pointillé). Solutés: 1 = nitropropane; 2 = octyne-2; 3 = pyridine; 4 = pentanol; 5 = dioxanne; 6 = méthyl-2 pentanol-2; 7 = propionate d'éthyle; 8 = propionate de méthyle.

langes squalane-phthalate de dinonyl²⁶ mais elle ne l'est pas dans celui des mélanges squalane-lauronitrite¹³ et squalane-dodécanol¹³. Dans ce dernier cas, la non-linéarité s'interprète par les interactions des groupes hydroxyles du dodécanol plus ou moins associé dans le squalane. Le mélange squalane-tétrachlorophthalate de dibutyle²⁷ donne une variation linéaire pour les solutés dérivés du thiophène et non linéaire pour le pyrrole.

Étude comparative des phases TCP et TCEP

Montrons tout d'abord que la rétention n'est due qu'à la dissolution. La rétention des solutés est évidemment liée à la solubilité de ceux-ci dans les phases stationnaires mais peut aussi dépendre de l'adsorption sur le film liquide. Martin²⁸ a formulé ce phénomène selon :

$$V_N^0 = K_L V_L + K_A A_L$$

K_L et K_A sont respectivement les coefficients de partage et d'adsorption à l'interface gaz-liquide. V_L et A_L sont le volume et la surface de phase liquide rapportés à un gramme de remplissage.

Nous avons porté les volumes V_N^0 , mesurés sur TCEP recouvrant le Gas-Chrom Q, en fonction de V_L (Bibl. 29). Nous obtenons des droites passant par l'origine. Nous en déduisons que l'adsorption ($K_A A_L$) à l'interface est négligeable et nous déterminons les coefficients de partage K_L par la pente de ces droites (Tableau III).

TABLEAU III

COEFFICIENTS DE PARTAGE K_L À 60° SUR TCP ET TCEP SUR GAS-CHROM Q ET SUR SPHEROSIL XOB-015

Solutés	TCEP* (Gas-Chrom Q)	TCEP** (Spherosil)	TCP** (Spherosil)
Benzène	115.9 ± 3.0	121.9 ± 4.9	94.5 ± 3.8
Toluène	200.8 ± 7.6	220.9 ± 8.8	171.1 ± 6.8
Éthylbenzène	—	347.3 ± 13.9	261.7 ± 10.5
<i>o</i> -Xylène	508.4 ± 16.4	542.2 ± 21.7	438.9 ± 17.6
<i>m</i> -Xylène	356.8 ± 10.9	396.8 ± 15.9	303.0 ± 12.1
<i>p</i> -Xylène	350.2 ± 10.7	395.3 ± 15.8	308.3 ± 12.3
Méthanol	110.0 ± 3.5	121.3 ± 4.9	130.0 ± 5.2
Acétonitrile	343.0 ± 10.3	380.7 ± 15.2	411.2 ± 16.4
Nitrométhane	727.0 ± 29.5	799.4 ± 32.0	756.0 ± 30.2

* Bibl. 29.

** Bibl. 30.

Nous avons calculé par ailleurs³⁰ les coefficients de partage K_L de nombreux composés polaires ou aromatiques sur Sphérosil XOB-015 recouvert de TCP et de TCEP (Tableau III).

Sachant que le coefficient de partage varie très peu suivant le support³¹ ou le taux d'imprégnation³², on utilise ces valeurs pour estimer la part $K_L V_L$ due à la dissolution des solutés considérés sur Gas-Chrom Q recouvert de TCP. Les valeurs de $K_L V_L$ ainsi obtenues sont un peu plus grandes que celles des volumes de rétention V_N^0 mesurées (Tableau IV). Nous concluons que sur supports silanisés de très petite surface (0.3 m²/g) l'adsorption des solutés à l'interface gaz-liquide est négligeable. Il est à noter que les valeurs de K_L mesurées sur Sphérosil XOB-015 (31.1 m²/g) sont supérieures d'environ 10% à celles mesurées sur Gas-Chrom Q de surface très faible.

L'explication de cette prédominance de la dissolution serait la suivante: sur les supports silanisés la phase stationnaire se loge de préférence dans les pores où cette phase à l'état de liquide capillaire a les mêmes propriétés que le liquide pur^{21,33} et ceci quel que soit le taux d'imprégnation.

Comparons maintenant les constantes de partage dans les deux phases TCP et TCEP.

Le Tableau III montre que les constantes de partage K_L des hydrocarbures aromatiques sont plus petites dans le TCP que dans le TCEP. L'interprétation fait intervenir le coefficient de cohésion, quotient de la tension superficielle σ par la racine cubique du volume molaire V . Ce paramètre exprime l'énergie d'interaction des molécules du solvant³⁴. Plus sa valeur est élevée, plus les solutés pénètrent difficilement

TABLEAU IV

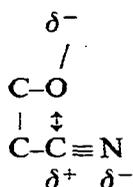
VOLUME DE RÉTENTION V_N^0 À 60° SUR GAS-CHROM Q RECOUVERT DE TCP
COMPARÉ À $K_L V_L$ REPRÉSENTANT LA DISSOLUTION

Solutés	V_N^0	$K_L V_L^*$
Benzène	16.2	18.0
Toluène	29.3	32.7
Éthylbenzène	44.4	50.0
<i>o</i> -Xylène	74.3	83.8
<i>m</i> -Xylène	51.7	57.8
<i>p</i> -Xylène	54.6	58.8
Méthanol	17.8	24.8
Acétonitrile	69.1	78.5
Nitrométhane	151.7	144.3

* K_L pris dans Tableau III.

dans le volume liquide du solvant, toutes choses égales par ailleurs et, par conséquent, se dissolvent mal.

Le coefficient de cohésion du TCP que nous avons estimé à 7.6 est légèrement plus élevé que celui du TCEP également calculé: 6.9 (Tableau V). Cela indique que les associations moléculaires sont un peu plus fortes dans le TCP que dans le TCEP. L'examen des modèles moléculaires apporte une explication à ce fait; chacun des trois groupes nitriles du TCP est disponible pour s'associer à ceux d'une molécule voisine alors que le TCEP admet la possibilité de forces intramoléculaires du type dipôle-dipôle:



On s'explique donc que les molécules aromatiques se dissolvent plus difficilement dans le TCP (K_L plus petit).

Le fait que les constantes de partage K_L des solutés polaires soient sensiblement les mêmes sur les deux phases (Tableau III), nous conduit à la conclusion que le TCP est plus polaire que le TCEP. En effet, si les solutés tests à dipôle d'orientation élevé (méthanol, acétonitrile, nitrométhane) se dissolvent aussi bien dans chaque phase il faudra donc que les interactions soluté-TCP soit supérieures aux interactions

TABLEAU V

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES PHASES STATIONNAIRES À 60°

	Tension de surface σ	Densité	Coefficient de cohésion $\sigma V^{1/3}$
Squalane	25.49	0.7824	3.1
TCP	39.6	1.0331	7.6
TCEP	42.3	1.0803	6.9

soluté-TCEP pour vaincre les associations solvant-solvant plus grandes dans le TCP.

On retrouve ces mêmes remarques si l'on reprend les Figs. 1 à 5 où l'on a comparé les molécules à même condensation en carbone. Lorsque le point V_N^0 relatif à un soluté se déplace de V_N^{0A} à V_N^{0P} , la tension de vapeur du soluté et donc son enthalpie de vaporisation reste constante. Seule intervient l'enthalpie d'excès ou de mélange dans la variation de V_N^0 . C'est pourquoi la pente de la droite peut nous renseigner sur les interactions solutés-phases stationnaires lorsqu'on augmente la quantité de groupes nitriles en diminuant le nombre de groupe méthylène.

Ainsi sur la Fig. 5 les interactions vont croissantes dans l'ordre $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{NO}_2$. Sur la Fig. 4 l'ordre s'établit ainsi $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} < \text{C}_3\text{H}_7\text{O-COCH}_3 < \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ et de même pour la Fig. 3: $\text{C}_4\text{H}_9\text{I} < \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} < \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Sur la Fig. 2 nous avons comparé les trois molécules cycliques: benzène-dioxanne-pyridine. Les pentes relatives aux hydrocarbures à 8 atomes de carbone peuvent être classées dans l'ordre d'affinité croissant: octyne-2, *o*-xylène, *p*-xylène, octène-1 (Fig. 1). Si les phases nitriles étaient "accepteur d'électron" nous aurions une forte affinité de ces phases pour les hydrocarbures ayant des électrons facilement délocalisables, c'est à dire ayant un potentiel d'ionisation bas. Or les premiers potentiels d'ionisation (PI) de ces composés montrent que le caractère accepteur d'électrons définit mal ces phases (PI octyne-2 = 9.302 eV (Bibl. 35), PI octène-1 = 9.420 eV (Bibl. 36), PI *o*-xylène = 8.56 eV et PI *p*-xylène = 8.44 eV (Bibl. 37).

CONCLUSIONS

Les groupes nitriles "condensés" ont toujours suscité de l'intérêt en chromatographie phase gazeuse et phase liquide. Mais leur comportement n'est pas toujours ce que l'on attendrait. Parfois retardateur de composés aromatiques en CPG, ces groupes polaires nitriles ne sont d'aucun intérêt comme greffon en chromatographie phase liquide pour les mêmes solutés. Il existe au sein du système une auto-association très forte (polymérisation comme le disent Littlewood et Willmott¹³), qui peut provoquer sur des supports non silanisés une adsorption à l'interface assez importante. Cette adsorption ne semble pas exister pour les supports de petite surface en ce qui concerne les molécules non paraffiniques. Cette cohésion élevée rend des nitriles non miscibles au squalane et les résultats que nous avons fournis permettent de conclure que les groupes nitriles "condensés" interagissent plus avec les solutés à dipôle d'orientation élevé qu'avec les alcools aliphatiques et beaucoup moins avec les molécules polarisables tel que les aromatiques.

L'étude des groupes nitriles non associés et distribués dans une matrice de $-\text{CH}_2-$ prolongera ce travail et sera publié ultérieurement.

RÉSUMÉ

Nous avons comparé deux types de remplissage en chromatographie gazeuse-liquide en employant les phases stationnaires squalane et tricyano-1,3,5 pentane: l'un consiste en un mélange de supports imprégnés par chacune des phases, dans l'autre le support est recouvert du mélange des deux phases. Ces deux types de remplissage sont équivalents parce que les phases stationnaires ne sont pas miscibles et que la mauvaise mouillabilité du support silanisé ne donne pas de dépôt préférentiel d'une des phases,

ce qui risquerait d'entraîner une adsorption à l'interface liquide-liquide. L'adsorption interfaciale gaz-liquide est négligeable sur les supports silanisés de petite surface.

Nous avons comparé les interactions de plusieurs solutés avec la phase liquide du tricyano-1,3,5 pentane et du tricyanoéthoxypropane.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Lafosse et N. Thuaud-Chourrout, *Chromatographia*, 8 (1975) 195.
- 2 P. Chovin, *Bull. Soc. Chim.*, (1964) 1800.
- 3 W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 685.
- 4 B. Reinhold et T. Risby, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 372.
- 5 L. Snyder, *J. Chromatogr.*, 92 (1974) 223.
- 6 L. Snyder, dans J. J. Kirkland (Rédacteur), *Modern Practice of Liquid Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 7 J. Rose, *Les complexes moléculaires*, Dunod, Paris, 1971.
- 8 B. Karger, *An Introduction to Separation Science*, Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 222.
- 9 R. Tijssen, H. Billiet et P. Schoenmakers, *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 185.
- 10 M. Lafosse, résultats non-publiés.
- 11 C. Stuckey, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 177.
- 12 R. Kuchhal, H. Mathur, Pradeep Kumar et P. Gupta, *Chromatographia*, 1 (1978) 30.
- 13 A. Littlewood et F. Willmott, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1031.
- 14 M. Rogozinski et I. Kaufman, *J. Gas Chromatogr.*, 4 (1966) 413.
- 15 G. Baiulescu et V. Ilie, *Stationary Phases in Gas Chromatography*, Pergamon, Elmsford, N.Y., Oxford, 1975, p. 50.
- 16 M. Lafosse, *J. Chromatogr.*, 166 (1978) 623.
- 17 H. Zahn et P. Schafer, *Chem. Ber.*, 52 (1959) 736.
- 18 G. Pilgrim et R. Keller, *J. Chromatogr. Sci.*, 11 (1973) 206.
- 19 C. Hansen, *Ind. Eng. Chem.*, 8, No. 1 (1969) 2.
- 20 F. Fowkes, in Koza Shinoda (Rédacteur) *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 68.
- 21 J. Serpinet, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 2264.
- 22 J. Serpinet, *Thèse de Docteur en Sciences*, 1974.
- 23 H. Fox et W. Zisman, *J. Colloid Sci.*, 5 (1950) 514.
- 24 E. Grushka, *Bonded Stationary Phases in Chromatography*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 1974, p. 204.
- 25 F. Riedo, M. Czencz, O. Liardon et E.sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 1912.
- 26 R. Laub et J. Purnell, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 71.
- 27 C. Eon, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Phys. Chem.*, 75, (1975) 2632.
- 28 R. Martin, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 347.
- 29 M. Lafosse, soumis pour publication.
- 30 M. Lafosse et C. Eon, soumis pour publication.
- 31 C. Eon et G. Guiochon, *J. Colloid. Surfa. Sci.*, 45 (1973) 521.
- 32 R. Fontaine, C. Pommier, C. Eon et G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 104 (1975) 1.
- 33 A. Korol, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 213.
- 34 J. Gordon, *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, Wiley-Interscience, New York, 1975, p. 158.
- 35 P. Carlier, J. Dubois, P. Masclet et G. Mouvier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7 (1975) 55.
- 36 P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier et J. Dubois, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2 (1973) 225.
- 37 R. C. Weast (Rédacteur), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, Ohio, 55th éd., 1974-1975.