

CHROM. 12,640

## ÉTUDE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES INTERACTIONS SOLUTÉ-GROUPES NITRILES NON ASSOCIÉS ENTRE EUX

M. LAFOSSE et M. DREUX

*Laboratoire de Chimie Organique Physique et Chromatographie, U.E.R. Sciences, F. 45045-Orléans-Cedex (France)*

(Reçu le 24 octobre 1979; manuscrit modifié reçu le 27 décembre 1979)

---

### SUMMARY

*Gas-liquid chromatographic determination of equilibrium constants of interactions between solutes and free nitrile groups*

The equilibrium constants of interactions between some solutes and free nitrile groups isolated in the methylene matrix have been determined by gas-liquid chromatography. These constants take into account the molar volumes of solutes and of two mixed liquid stationary phases (squalane and stearonitrile). These interactions have been characterized to be of the dipole-dipole type.

---

### INTRODUCTION

Dans une récente étude<sup>1</sup> en chromatographie en phase gazeuse (CPG) portant sur les phases stationnaires qui possèdent une forte concentration de groupe nitriles, nous avons montré que les molécules de ces phases sont très auto-associées. Ce phénomène se traduit en pratique par une adsorption des solutés à l'interface gaz-liquide sur support de grande surface spécifique, ce qui peut rendre service à l'analyste si ce phénomène est habilement combiné au phénomène de partage<sup>2</sup>.

Parallèlement nous avons étudié les interactions entre les solutés et les groupes -CN en très faible concentration dans des groupes méthylène. Nous avons montré que les molécules de stearonitrile dissoutes dans le squalane s'associent entre elles pour une concentration supérieure à 0.6 M (ref. 3). Cette association ralentit la croissance de la constante diélectrique du mélange. Par contre en dessous de cette concentration, les groupes nitriles se trouvent suffisamment dispersés dans le solvant inerte (squalane) pour que l'on puisse apprécier les interactions qui ont lieu entre les solutés et les groupes nitriles non associés. Le présent travail tente de corréler ces interactions avec le caractère polaire des solutés et de la phase stationnaire.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les volumes de rétention spécifique  $V_r$  donnés au Tableau I ont été mesurés sur un appareil décrit précédemment<sup>1</sup>. Les colonnes ont été fabriquées de façon classique avec des mélanges squalane-stearonitrile déposés sur Gas-Chrom Q. Le squalane est fourni par Merck (Darmstadt, Allemagne de l'Ouest) et le stearonitrile (Aldrich-Europe, Beerse, Belgique) a été redistillé pour obtenir un solide blanc fondant à 40 °C. Le taux d'imprégnation (environ 20%) est connu par extraction à chaud au Kumagawa d'une masse de support imprégné et conditionné. La proportion des deux phases stationnaires est déterminée par analyse de l'extrait par CPG sur colonne XE-60.

TABLEAU I

VOLUME DE RÉTENTION SPÉCIFIQUE  $V_r$  EN  $\text{cm}^3$  DE SOLUTÉS EN FONCTION DU TAUX DE STEARONITRILE DANS LE MÉLANGE SQUALANE-STEARONITRILE À 60 °C

	Taux d'imprégnation									
	21.02	18.08	20.02	20.63	20.21	20.18	20.13	20.18	20.50	20.48
	$X_A$									
	0	0.023	0.052	0.055	0.064	0.078	0.110	0.243	0.469	1
Bromure d'allyle	77.8	81.7	84.9	88.5	90.4	90.2	88.8	94.2	110.6	148.1
Iodure d'allyle	198.6	208.3	218.1	226.1	231.3	231.3	226.1	240.8	279.7	370.0
Cyanure d'allyle	58.4	68.9	73.2	78.1	79.6	83.2	82.0	105.3	176.9	388.8
Benzène	137.6	144.0	148.1	152.7	158.5	157.5	153.7	159.7	179.1	222.9
Toluène	369.0	386.9	399.7	408.5	425.9	426.7	410.4	431.5	479.5	589.0
Chlorobenzène	674.5	719.9	747.6	760.9	794.7	800.1	768.0	825.4	957.4	1288.3
Benzonitrile	1202.2	1292.1	1456.0	1541.4	1529.1	1650.8	1626.3	1990.8	3223.8	6622.2
Cyclohexène	186.4	195.4	197.3	203.8	207.8	207.7	200.6	199.6	197.1	188.1

Les masses spécifiques des phases stationnaires et de certains solutés ont été mesurés à 60 °C au pycnomètre (Tableau IV).

Les moments dipolaires ont été mesurés à 25 °C avec un dipolmètre W.T.W. Type DM 01.

Les solutés pyridine, tétrahydrofuranne, nitrobenzène et *o*-dichlorotoluène ont été chromatographiés sur des colonnes ayant un mélange de phases stationnaires, dont la concentration en stearonitrile est inférieure à 0.15 *M*.

## RÉSULTATS

L'observation du Tableau I montre que le volume de rétention spécifique  $V_r$  des solutés ne varie pas linéairement avec la composition de la phase stationnaire mixte.  $V_r$  croît lorsque la fraction molaire  $X_A$  ( $A = \text{stearonitrile}$ ) augmente de 0 à 0.1. Par contre la pente de la variation de  $V_r$  change lorsque  $X_A$  est supérieur à 0.1. Dans ce cas  $V_r$  augmente pour des composés moyennement polaires (chlorobenzène) et plus fortement pour des composés très polaires (benzonitrile). Au contraire  $V_r$  décroît pour les solutés très peu polaires (cyclohexène, Fig. 1).

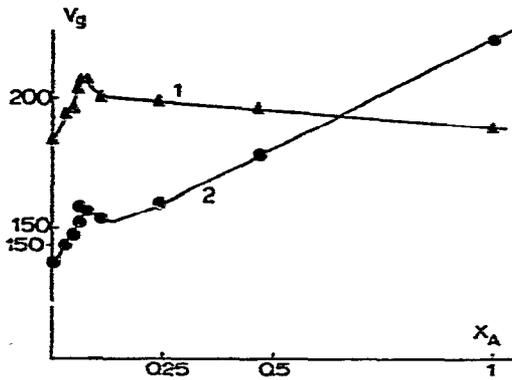


Fig. 1. Variation de  $V_g$  en fonction de la fraction molaire  $X_A$  en stearonitrile dans le mélange de phases. 1 = Cyclohexène, 2 = benzène.

Au delà de  $X_A = 0.2$ , nous avons considéré que les groupes nitriles sont auto-associés<sup>3</sup>. En effet la pente de la variation de la polarisation moléculaire du milieu en fonction de  $X_A$  s'infléchit à partir de cette valeur. Dans ce milieu ( $X_A > 0.2$ ), la cohésion des molécules de stearonitrile serait due à une association micellaire où seuls les solutés polaires pourraient interagir et non les molécules peu polaires (benzène, cyclohexène).

Lorsque  $X_A$  est inférieur à 0.1, on peut considérer que les groupes nitriles n'interagissent pas entre eux. En effet la proportion massique des groupes CN dans le mélange de solvants est 0.0064 (masse des groupes CN/masse totale des deux solvants) pour  $X_A = 0.1$ , ce qui est beaucoup plus faible que dans les mélanges employés par Littlewood et Willmott<sup>4</sup>. L'équilibre d'association soluté-groupe nitrile s'établit ainsi:



où B est le soluté et A le stearonitrile avec comme constante d'équilibre:

$$K_1 = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \quad (2)$$

si l'on ne tient pas compte des coefficients d'activité.

D'autre part le coefficient de partage du soluté B entre le gaz vecteur et la phase liquide mixte s'écrit en fonction de la masse volumique  $\rho$  de la phase liquide:

$$K_R = \frac{V_g T \rho}{273} = \frac{(C_B')_1}{(C_B)_g} \quad (3)$$

où  $(C_B)_g$  est la concentration de B dans le gaz vecteur et  $(C_B')_1$  la concentration de B complexé et non complexé dans la phase liquide.

Le coefficient de partage  $K_R$  et la constante d'équilibre  $K_1$ , sont liés par la relation classique:

$$K_R = K_R^0 (1 + K_1 C_A) \quad (4)$$

où  $K_R^0$  est le coefficient de partage de B dans le solvant inerte S (squalane).  $K_1$  s'exprime en moie/l.

Cette constante d'équilibre  $K_1$  simple à obtenir ne tient pas compte des coefficients d'activité propres aux éléments AB, A, et B dans la phase liquide et des différences des volumes molaires de A, B et S. Le coefficient de partage  $K_R^0$  qui est le rapport des concentrations de B non complexé dans le liquide et de B dans le gaz, peut varier lorsque la concentration de A augmente. D'autre part le soluté dissous dans le mélange A-S se trouve en partie dans le solvant inerte et en interaction avec les groupes nitriles. La paire AB peut être arbitrairement divisée en deux classes<sup>5</sup>: "Complexes 1:1" dont la durée de vie est plus grande que pour les "paires de contact"<sup>6</sup> qui durent le temps des collisions moléculaires. La proportion relative des deux est différente selon que l'on a un complexe fort ou faible. Les interactions du type complexe 1:1 sont liées à l'énergie des échanges chimiques entre les molécules alors que les paires de contact sont associées aux effets physiques dus à la différence de taille entre molécule.

C'est pourquoi de nombreux travaux ont entrepris de modifier l'éqn. 4. Gil-Av<sup>7</sup> et Herling<sup>7</sup> tout d'abord ont calculé des constantes d'équilibre de complexation en employant l'éqn. 4 où  $K_R^0$  et  $K_R$  sont les coefficients de partage du soluté sur deux phases ayant la même concentration en additif,  $K_R^0$  correspondant à un additif semblable mais inactif et servant de référence et  $K_R$  correspondant à l'additif réagissant avec le soluté. Ensuite trois méthodes parallèles ont été proposées<sup>8-14</sup>. Dans ces méthodes les équations précédentes prennent en compte à la fois les coefficients d'activité de A, B et AB variables comme  $K_R^0$  avec la concentration  $C_A$ , et également les différences des volumes molaires de A, B et S, par une correction d'entropie basée sur l'expression de Flory-Huggins.

Considérons la constante d'équilibre  $K$  tenant compte des coefficients d'activité  $\gamma_i$  définis selon  $\gamma_i \rightarrow 1$  lorsque  $X_i \rightarrow 1$  avec comme état de référence le produit  $i$  pur:

$$K = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (5)$$

$X_i$  est la fraction molaire de  $i$  dans la solution A, S et s'exprime en fonction de la concentration molaire  $C_i$  et du volume molaire de la solution  $\bar{V}_{A,S}$  selon:

$$C_i = \frac{X_i}{\bar{V}_{A,S}} \quad (6)$$

En considérant à la fois l'éqn. 5 et la variation possible du coefficient de partage de B non complexé dans le mélange A, S on établit que:

$$K_R = \frac{RT}{P_B^0 \bar{V}_{A,S} \gamma_B} \left( 1 + K X_A \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} \right) \quad (7)$$

A partir de l'éqn. 7, en tenant compte de l'effet de taille des différentes molé-

cules à l'aide de l'équation de Flory-Huggins, Eon *et al.*<sup>12-14</sup> ont établi l'équation suivante:

$$\bar{V}_{A,S}K_R = \bar{V}_S K_R^0 \{1 + (\psi + K^*)X_A\} \quad (8)$$

où le paramètre correcteur des volumes molaires est:

$$\psi = \frac{\bar{V}_A \exp\{\bar{V}_B/\bar{V}_A\}}{\bar{V}_S \exp\{\bar{V}_B/\bar{V}_S\}} - 1 \quad (9)$$

et  $K^*$  est la constante d'équilibre avec les coefficients d'activité  $\gamma_i^*$  tel que:

$$K^* = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \frac{\gamma_{AB}^*}{\gamma_A^* \gamma_B^*} \quad (10)$$

Les coefficients d'activité  $\gamma_i^*$  sont définis selon  $\gamma_i \rightarrow 1$  lorsque  $X_i \rightarrow 0$ , l'état de référence étant la solution de  $i$  à l'état infiniment dilué, ce qui tient compte de la nature du solvant.

Le Tableau II rassemble les valeurs  $\bar{V}_{A,S} K_R$  pour les différentes valeurs de  $X_A$  à 60 °C. Il est à noter que  $\bar{V}_{A,S}$  mesuré suit la variation:

$$\bar{V}_{A,S} = \bar{V}_S + X_A (\bar{V}_A - \bar{V}_S) \quad (11)$$

où  $\bar{V}_S = 0.5404$  l/mole et  $\bar{V}_A = 0.3239$  l/mole.

TABLEAU II

VALEURS DU PRODUIT  $\bar{V}_{A,S}K_R$  (dm<sup>3</sup>) DU VOLUME MOLAIRE  $\bar{V}_{A,S}$  PAR LE COEFFICIENT DE PARTAGE  $K_R$  EN FONCTION DU TAUX DE STEARONITRILE DANS LE MÉLANGE

		$C_A$ (M)					
		0	0.043	0.098	0.104	0.122	0.149
		$X_A$					
		0	0.023	0.052	0.055	0.064	0.078
1	Bromure d'allyle	40	42	43	45	46	45
2	Iodure d'allyle	102	106	110	114	116	116
3	Cyanure d'allyle	30	35	37	39	40	42
4	Benzène	71	74	75	77	80	79
5	Toluène	190	198	202	206	214	214
6	Chlorobenzène	348	368	378	384	400	401
7	Benzonitrile	620	661	736	778	770	826.5
8	Cyclohexène	96	97	100	103	105	104

A l'aide des éqns. 4 et 8 nous avons calculé les constantes  $K_1$  et  $K^*$  (Tableau III). Il faut remarquer d'abord que les valeurs de ces constantes avec le stearonitrile comme additif, sont beaucoup plus grandes que celles obtenues avec le dibutyltétrachlorophthalate<sup>12</sup> et le dipropyltétrachlorophthalate<sup>8</sup> à la même température pour les mêmes solutés.  $K_1$  s'exprime linéairement en fonction de  $K^*$  (Fig. 2). Cette

TABLEAU III

VALEURS À 60 °C DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE  $K_1$  ET  $K^*$ , DE L'ENTHALPIE LIBRE  $\Delta G^*$  DE L'INTERACTION DES SOLUTÉS AVEC LES GROUPES NITRILES NON ASSOCIÉS ET DES VOLUMES MOLAIRES DES SOLUTÉS

Solutés	$K_1$	$K^*$	$\Delta G^*$ (kcal/mole)	$\bar{V}$ (ml/mole)
Bromure d'allyle	1.20	2.14	-0.50	89
Iodure d'allyle	1.25	2.24	-0.53	96
Cyanure d'allyle	2.75	5.12	-1.08	84
Benzène	1.08	1.86	-0.41	93
Toluène	1.10	1.96	-0.44	111
Chlorobenzène	1.28	2.27	-0.54	106
Benzonitrile	2.57	4.67	-1.02	106
Cyclohexène	0.90	1.60	-0.31	106
Pyridine	1.41	2.56	-0.62	84
Tetrahydrofuranne	1.20	2.18	-0.51	85
Nitrobenzène	2.18	3.94	-0.90	106
<i>o</i> -Dichlorobenzène	1.22	2.16	-0.51	117

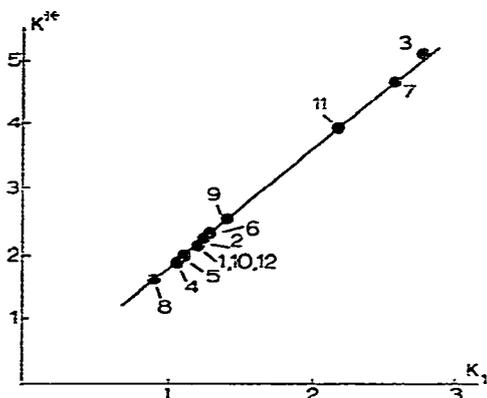


Fig. 2. Variation de  $K^*$  en fonction de  $K_1$  à 60 °C, pour les solutés suivants: 1 = bromure d'allyle, 2 = iodure d'allyle, 3 = cyanure d'allyle, 4 = benzène, 5 = toluène, 6 = chlorobenzène, 7 = benzonitrile, 8 = cyclohexène, 9 = pyridine, 10 = tétrahydrofuranne, 11 = nitrobenzène, 12 = *o*-dichlorobenzène.

observation va dans le même sens que celle faite par Eon *et al.*<sup>12</sup>. En effet en combinant les éqs. 4 et 8,  $K^*$  s'exprime en fonction de  $K_1$  selon:

$$K^* = \frac{K_1}{\bar{V}_s} + \frac{\bar{V}_A - \bar{V}_s}{\bar{V}_s} - \psi \quad (12)$$

La relation linéaire s'écrit  $K^* = 1.881 K_1 - 0.118$  ( $r^2 = 0.999$ ). La pente de la droite est sensiblement l'inverse de  $\bar{V}_s$  (valeur expérimentale  $1/\bar{V}_s = 1.850$ ) et l'ordonnée à l'origine est l'écart relatif des volumes molaires  $(\bar{V}_A - \bar{V}_s)/\bar{V}_s$  corrigé d'un facteur d'entropie  $\psi$  moyen pour tous les solutés ( $\psi_{\text{moyen}} = -0.283$ ) (à titre de comparaison  $\psi = -0.312$  pour le toluène et  $\psi = -0.307$  pour *o*-dichlorobenzène).

## DISCUSSION

Nous avons cherché à relier l'enthalpie libre d'interaction  $\Delta G^* = -RT \log K^*$  à un paramètre qui rende compte de la nature de l'association des molécules A et B. Or les groupes nitriles présentent à la fois un moment dipolaire élevé (3.6 mesuré à 60 °C pour le stearonitrile dans le squalane) dû à la délocalisation des électrons le long de la liaison  $-\text{CN}$  vers l'azote et un doublet libre sur l'azote susceptible de jouer un rôle donneur d'électrons. Aucune corrélation n'a pu être établie avec les potentiels d'ionisation donnés au Tableau IV. On peut donc en conclure que les interactions du type donneur-accepteur n'interviennent pas ou peu dans l'association  $A + B \rightleftharpoons AB$ . C'est pourquoi nous avons pris d'autres paramètres pour caractériser ces interactions.

TABLEAU IV  
CONSTANTES PHYSIQUES DES SOLUTÉS À 20 °C

P.I. = Potentiel d'ionisation,  $\mu$  = moment dipolaire,  $\bar{V}$  = volume molaire,  $\mu^2/\bar{V}^2 \times 10^6$ .

Solutés	P.I.*	$\mu$ (Debye)**	$\bar{V}$ (ml)	$\mu^2/\bar{V}^2 \times 10^6$
Bromure d'allyle	—	1.79	87	425
Iodure d'allyle	—	1.62	91	317
Cyanure d'allyle	10.39	3.49***	81	1856
Benzène	9.24	0	89	0
Toluène	8.82	0.4	107	14
Chlorobenzène	9.07	1.55	102	235
Benzonitrile	9.70	3.90	103	1434
Pyridine	9.3	2.21	81	741
Tetrahydrofuranne	9.42	1.75	82	451
Nitrobenzène	9.92	3.97	103	1486
<i>o</i> -Dichlorobenzène	9.06	2.27	113	407

\* Réf. 18.

\*\* Réf. 19.

\*\*\*  $\mu = 3.49$  calculé au laboratoire à 20 °C dans benzène;  $\mu = 3.48$  à 25 °C dans  $\text{CCl}_4$ , réf. 20.

L'énergie de vaporisation  $E_v$  d'une molécule représente l'énergie par mole nécessaire pour vaincre les interactions entre les molécules voisines dans le liquide pur pour sa vaporisation. Cette énergie  $E_v$  est liée au paramètre de solubilité  $\delta$  de Hildebrand et Scott<sup>15</sup> selon :

$$\delta^2 = \frac{E_v}{\bar{V}} \quad (13)$$

où  $\bar{V}$  est le volume molaire du soluté. Ce paramètre de solubilité  $\delta$  se divise en trois parties :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (14)$$

où  $\delta_d$  est le paramètre correspondant aux interactions de dispersion,  $\delta_h$  correspond aux interactions par liaison hydrogène et  $\delta_p$  recouvre les interactions dipole-dipole. L'énergie  $E_p = \bar{V}\delta_p$  correspond au paramètre  $\delta_p$ . A l'aide des valeurs  $E_p$  (Tableau

IV) calculées d'après les tables de Hansen<sup>16</sup> on peut établir la corrélation  $\Delta G^*_{\text{kcal/mole}} = f(E_p)_{\text{kcal/mole}}$  telle que (Fig. 3):

$$-\Delta G^* = 0.132E_p + 0.42 \quad (r^2 = 0.98) \quad (15)$$

pour les solutés figurant au tableau IV, sauf les trois composés allyliques et le cyclohexène car leur  $\delta_p$  n'est pas signalé. On remarque, d'après cette corrélation que plus l'énergie  $E_p$  des solutés est grande, plus les interactions soluté-groupe nitrile sont intenses.

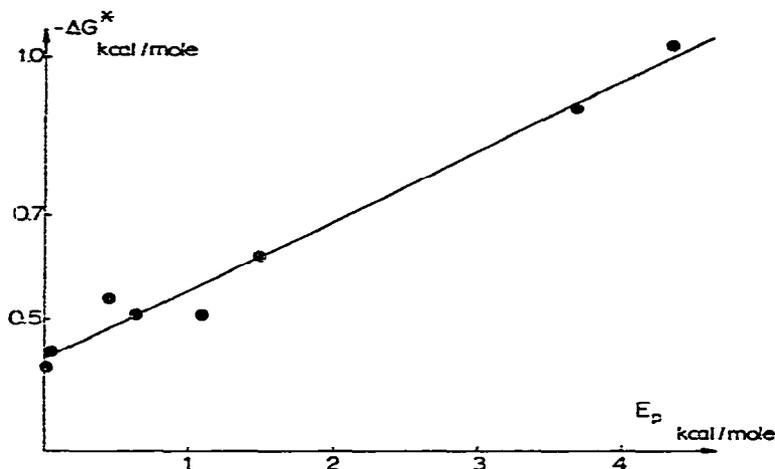


Fig. 3. Variation de  $\Delta G^*$  en fonction de  $E_p$  pour les solutés 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11 et 12 de la Fig. 1.

Comme  $\Delta G^*$  est mesuré à 60 °C et  $E_p$  est établi à température ambiante, on ne peut comparer quantitativement les deux énergies. Mais on peut dire que pour les molécules caractérisées par  $\delta_p$  et  $\delta_h$  négligeables (benzène-cyclohexène), l'énergie d'association  $\Delta G^*$  est uniquement due aux forces de dispersion  $E_d$  qui seules caractérisent ces composés peu polaires. Comme ces forces de dispersions, proportionnelles au carré de la polarisabilité électronique par unité de volume, sont communes aux molécules possédant ou non un moment dipolaire, on peut concevoir que la pente du diagramme de la Fig. 3 est proportionnelle à l'énergie dipole-dipole  $E_p$ . Ainsi l'ordonnée à l'origine sur ce graphique représente  $E_p + E_d$  pour une molécule polaire.

Dans cette représentation, les dérivés allyliques n'ont pu être placés. C'est pourquoi nous avons essayé une autre corrélation en considérant le moment dipolaire élevé du stearonitrile (3.6 Debyes). Quand deux dipoles permanents  $\mu_1$  et  $\mu_2$  interagissent, l'énergie moyenne couvrant les forces d'orientation qui en résultent a été établie par Keesom<sup>17</sup> selon:

$$E_\mu = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 kT} \quad (16)$$

où  $r$  est la distance entre les dipoles,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. La distance  $r$  est plus délicate à déterminer que pour des molécules

diatomiques. C'est pourquoi nous avons relié  $\Delta G^*$  au carré du produit  $(\mu_1/\bar{V}_1)$   $(\mu_2/\bar{V}_2)$  pour tenir compte de l'encombrement des molécules 1 (stearonitrile) et 2 (soluté). Comme le rapport  $(\mu_1/\bar{V}_1)^2$  est commun à tous les solutés, il revient au même d'exprimer l'interaction dipole-dipole entre soluté et stearonitrile par  $\Delta G^* = f(\mu_2/\bar{V}_2)^2$ . Cette corrélation est représentée sur la Fig. 4 ( $r^2 = 0.96$ ). Elle est mieux fondée théoriquement que celle établie avec  $E_p$ , car elle met en jeu les interactions de deux dipôles de molécules différentes en tenant compte de leur encombrement respectif.  $E_p$ , par contre n'exprime que les interactions polaires des molécules de soluté entre elles au sein du liquide pur, laissant envisager des interactions possibles avec d'autres molécules polaires.

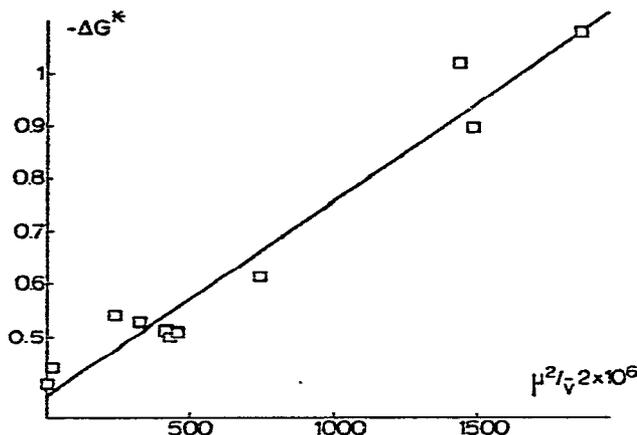


Fig. 4. Variation de  $\Delta G^*$  (kcal/mole) en fonction de  $\mu^2/\bar{V}^2 \times 10^6$  (Debye·mole/ml) $^2 \times 10^6$ .

## CONCLUSIONS

Cette étude a permis d'appliquer aux systèmes possédant des groupes nitriles isolés dans une matrice méthylène, la méthode de calcul de Eon *et al.*<sup>12</sup> pour mesurer par CPG les constantes d'équilibre  $A + B \rightleftharpoons AB$  entre les solutés B et le groupement nitrile A. Ces constantes nous conduisent à des valeurs de  $\Delta G^*$  corrélables dans le cas des solutés polaires aux interactions du type dipôle-dipôle.

Cette méthode tient principalement compte des effets de taille des différentes molécules: soluté, additif, solvant inerte. L'étude du même mélange stearonitrile-squalane à plus forte concentration en stearonitrile a déjà fait l'objet de premiers résultats<sup>3</sup> et seront développés ultérieurement.

## RÉSUMÉ

Nous avons calculé par chromatographie en phase gazeuse les constantes d'équilibre des interactions de divers solutés avec des groupes nitriles dispersés dans une matrice  $-\text{CH}_2-$ . Ces constantes tiennent compte des volumes molaires des solutés et des deux liquides squalane et stearonitrile servant de phase stationnaire mixte. Ces interactions ont été caractérisées comme étant du type dipôle-dipôle.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Lafosse et M. Durand, *J. Chromatogr.*, 171 (1979) 183.
- 2 R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 347.
- 3 M. Lafosse et M. Dreux, *J. Chromatogr.*, 188 (1980) 315.
- 4 A. B. Littlewood et F. W. Willmott, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1031.
- 5 D. E. Martire, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1712.
- 6 L. E. Orgel et R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4839.
- 7 E. Gil-Av et J. Herling, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1208.
- 8 D. F. Cadogan et J. H. Furnell, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2133.
- 9 D. F. Cadogan et J. H. Furnell, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3489.
- 10 D. E. Martire et P. Riedl, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3478.
- 11 J. P. Sheridan, D. E. Martire et Y. B. Tewari, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3294.
- 12 C. Eon, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2632.
- 13 C. Eon et B. L. Karger, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 140.
- 14 C. Eon et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1393.
- 15 J. H. Hildebrand et R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 16 C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 8 (1969) 2.
- 17 W. H. Keesom, *Phys. Z.*, 22 (1921) 129; 23 (1922) 225.
- 18 V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev et Ye. L. Frankevich, *Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities*, Edward Arnolds, London, 1966.
- 19 V. I. Minkin, O. A. Osipov et Y. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Plenum, New York, 1970.
- 20 R. J. W. Lefevre, G. Ritchie et P. J. Stiler, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 819.