

## Zu Fragen der Polarität

### Die Methode der Linearkombination der Wechselwirkungskräfte (LKWW)\*

Von E. SZ. KOVÁTS

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne

#### Summary

It is proposed that an organic molecule can be characterised by a «property vector» of the following form:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} D & P & H_a & E_a & L_a \\ & & H_d & E_d & L_d \end{pmatrix} [\sqrt{\text{energy/mole}}] \quad (1)$$

The terms of this vector show the ability of the molecule to attract other organic molecules: D: by dispersion forces and P: by the inhomogeneity of its electrical field. The remaining terms symbolise properties in which forces between two molecules exist only if one of them is an acceptor, the other a donor:  $H_a/H_d$ : interaction by displacement of a nucleus of the donor towards the acceptor («hydrogen bridge»),  $E_a/E_d$ : by displacement of «one» electron in one molecule towards the other («charge transfer») and  $L_a/L_d$ : Lewis acid-base type interaction.

All terms beside D should be small and in any case not greatly exceed the magnitude of  $\sqrt{RT}$ . In this case a linear combination of the interaction forces (LCIF) is admissible as approximation to calculate the resulting force as shown by the equations (2), (3), (4) and (5). Note that P is defined to represent an additional effect to D furthermore H, E and L represent additional effects over D + P.

Existing polarity scales are discussed in the light of the method of LCIF in a qualitative manner.

Die heute noch vorherrschende dualistische Aufteilung der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte ist von zwei Arbeiten geprägt worden: im Jahre 1921 zeigte DEBYE<sup>1</sup>, daß zwischen elektrisch ungeladenen «polaren» Molekeln, d. h. zwischen Molekeln mit permanent-inhomogenem elektrischem Feld, Kräfte auftreten; neun Jahre später fanden EISENSCHNITZ und LONDON<sup>2</sup> die Erklärung dafür, daß auch «apolare» Partikeln einander durch momentane Fluktuation ihrer elektrischen Felder anziehen vermögen. Organische Molekeln werden dabei vor allem durch Dispersionskräfte (London-Kräfte) zusammengehalten, der Debye-Anteil bewirkt meistens nur eine relativ kleine, zusätzliche Wechselwirkung, deren Energie in der Größenordnung der thermischen Energie  $kT$  bleibt. Die Wirkung der Dispersionskräfte hängt nicht von einer spezifischen Orientierung

\* Vorgetragen anlässlich des VI. Symposium über Gas-Chromatographie in Berlin, Mai 1968, organisiert durch die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

<sup>1</sup> P. DEBYE, *Physik. Z.* 22 (1921) 302.

<sup>2</sup> R. EISENSCHNITZ und F. LONDON, *Z. physik. Chem. B* 11 (1930) 222; *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 8.

der Molekeln ab, und somit wird in Flüssigkeiten durch die thermische Energie eine freie Rotation bewirkt. MARTIN<sup>3</sup> erkannte, daß in einem solchen System eine Additivität der beiden Kräfteanteile zu erwarten ist: Der Dispersionsanteil und der zusätzliche «polare» Anteil geben zusammen additiv die zwischen den Molekeln auftretende Kraft. Definiert man diesen zusätzlichen Kräfteanteil als Polaritätsmaß, dann erlaubt dieses einfache Modell, die «Polarität» einer Molekel zu messen, falls es gelingt, die beiden Anteile durch geeignete Meßanordnung gesondert zu erfassen.

In den folgenden Jahren hat es sich jedoch gezeigt, daß die London-und-Debye-Kräfte allein zur Erklärung von zwischenmolekularen Anziehungskräften nicht ausreichen. Die durch spezifische Molekeleigenschaften hervorgerufenen äußerst schwachen chemischen Bindungen zwischen Molekeln müssen ebenfalls zu den Wechselwirkungskräften gezählt werden, wenn die Bindungsenergie in der Größenordnung von  $kT$  bleibt. Diese zusätzlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten werden für diese Arbeit vorteilhaft in folgende drei Gruppen eingeteilt<sup>4</sup>:

1. Wechselwirkung, bedingt durch die Verschiebung eines geeigneten Kernes der einen Molekel (Donator) gegen eine elektronenreiche Gegend (meistens ein einsames Elektronenpaar) der anderen Molekel (Akzeptor)\*.
2. Ladungstransfer: Wechselwirkung, bedingt durch die Verschiebung «eines» Elektrons der einen Molekel (Elektronendonator) gegen die andere elektronenaffine Molekel (Elektronenakzeptor).
3. Lewis-Salze: Überlappung eines mit zwei Elektronen besetzten Orbits der einen Molekel (Base, Donator) mit einem leeren Orbit des Akzeptors (Säure).

Diese Wechselwirkungsterme werden im allgemeinen in die Polarität der Molekel miteinbezogen. Es erscheint jedoch wenig sinnvoll, Terme, die neben der Polarität für die Wechselwirkung verantwortlich sind und von dieser unabhängig wirken, wieder zur Polarität zu rechnen, auch wenn sie immer zusätzliche Eigenschaften polarer Molekeln darstellen. Das eingangs erwähnte Modell zur Aufteilung der Wechselwirkungskräfte kann jedoch logisch erweitert werden: Die Molekeln (elektrisch neutral) werden durch Dispersionskräfte plus «polare» Kräfte angezogen, zusätzlich zu beiden können jedoch die unter 1 bis 3 aufgezählten Wechselwirkungskräfte auftreten.

Die Messung der Polarität wird auf diese Weise auf die Messung eines spezifischen Wechselwirkungstermes zurückgeführt, wobei durch eine einzelne Messung meistens nur die Summe aller Terme erfaßt werden kann.

\* Ist dieser Kern ein Proton, so spricht man von Wasserstoffbrücke, Protonendonator und Protonenakzeptor.

<sup>3</sup> A. J. P. MARTIN, *Biochemical Society, Symposia, Cambridge 1949*, Vol. 3, S. 4.

<sup>4</sup> Vgl. dazu: J. O. HIRSCHFELDER, CH. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

Diese Summe muß dann durch geeignete Methoden unterteilt werden, wobei das benützte Modell für die Unterteilung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Im Rahmen unseres Modells ist eine Molekel durch folgende Zahlenreihe charakterisiert, deren Gesamtheit wir Eigenschaftsvektor nennen wollen:

$$\begin{pmatrix} D & P & H_a & E_a & L_a \\ & & H_d & E_d & L_d \end{pmatrix} \equiv E, \quad (1)$$

wobei die einzelnen Zahlen die Fähigkeit der Molekel angeben sollen, eine spezifische Wechselwirkung einzugehen (D: Dispersionskraft; P: Polarität;  $H_a$  und  $H_d$ : Akzeptor- und Donatorfähigkeit für Wasserstoffbrücken\*;  $E_a$  und  $E_d$ : Elektronentransferfähigkeit und  $L_a$  und  $L_d$ : Lewis-Salzbildungsfähigkeit). Beharrt man nun auf der eingangs beschriebenen dualistischen Aufteilung und korrigiert man die gemessene Wechselwirkungssumme nur um den Term D, so wird eine Linearkombination aller übrigen Terme als «zusätzliches Wechselwirkungsmaß» erhalten. Solche Summen stellen die meisten heute eingeführten Polaritätsmaße dar: Die angegebene eine Zahl charakterisiert die zusätzliche Wechselwirkungsfähigkeit der Molekel gegen eine spezifische andere Molekel, da bei der Messung von Wechselwirkungskräften sowohl das Meßinstrument als auch die zu charakterisierende Substanz ein Ensemble von Molekeln ist. Offensichtlich hängt die gemessene eine Zahl ebenfalls von der spezifischen Wechselwirkungsfähigkeit der als Meßinstrument benützten Substanz ab, d. h. es ist kaum zu erwarten, daß diese Zahl auch die Wechselwirkungskraft gegen andere Molekeln zu berechnen erlaubt.

Es ist üblich, besonders für die Wechselwirkungsterme H, E und L, sich vorzustellen, daß der Ort der Wechselwirkung auf einen spezifischen Teil der Molekel konzentriert ist. Diese Vorstellung kann verallgemeinert werden, indem man annimmt, daß alle Wechselwirkungen außer D durch «Haftzonen»<sup>5,6</sup> hervorgerufen werden, die über der Oberfläche der Molekel wie Inseln verteilt sind. Dabei kann eine Haftzone durch Polarität allein wirken, kann aber auch mehrere Hafteigenschaften gleichzeitig aufweisen, z. B. ein einsames Elektronenpaar wird durch seine permanente Polarität P eine Kraft bewirken, aber gleichzeitig als Protonenakzeptor ( $H_a$ ) und Lewis-Base ( $L_d$ ) dienen.

Aus dieser einleitenden Diskussion folgt, daß sich für die Berechnung der Wechselwirkungskräfte zwei Wege eröffnen:

a) Aufgrund der chemischen Struktur werden die Haftzonen der beiden in Wechselwirkung tretenden Molekeln aufgesucht. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung jeder Haftzone der einen Molekel mit jeder

\* Im folgenden soll «Wasserstoffbrücke» als Sammelbegriff für die unter 1 beschriebene Wechselwirkung dienen.

<sup>5</sup> A. WEHRLI, Diss. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1959; A. WEHRLI und E. SZ. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2709.

<sup>6</sup> H. K. SCHAUER und R. BULRISCH, *Z. Naturforsch.* 10b (1955) 683, 13b (1958) 328; *Naturwiss.* 43 (1956) 34.

Haftzone der anderen Molekel einen unabhängigen Anteil gibt, und unter der Annahme der Additivität kann die Gesamtkraft leicht errechnet werden. Die von WEHRLI<sup>5</sup> tabellarisch zusammengestellten Inkremente für die Wechselwirkung einer größeren Anzahl Haftzonen mit der Äther-Haftzone des Polyäthylenglykols erlaubt eine erstaunlich gute Voraussage der zusätzlichen Wechselwirkungsenergie. Der Effekt der sterischen Hinderung konnte dabei auch additiv als negativer Beitrag in Rechnung gesetzt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, daß jede chemische Eigenschaft einer Molekel als Haftzone definiert werden muß (z. B. die Haftzonen «Sechsring», «Benzol», «Alkohol» usw.), wodurch die Rechnungen etwas umständlich werden, und daß eine anschauliche Charakterisierung einer mittleren Wechselwirkungsfähigkeit der Molekel schwierig ist. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Beiträge aus der chemischen Struktur selbst berechnet werden können.

b) Aus den Messungen werden für jede Substanz die acht Koeffizienten des Eigenschaftsvektors, wie unter (1) angeführt, gesucht. Diese charakterisieren die spezifischen Fähigkeiten einer Substanz, Wechselwirkungen einzugehen. Will man für die Summe aller Wechselwirkungen den einfachsten linearen Ansatz suchen, so ist zunächst der grundsätzliche Unterschied zwischen D (Dispersionskräfte) und P (permanente Polarität) einerseits und H (Wasserstoffbrücke), E (Elektronentransfer) und L (Lewis-Salze) andererseits zu beachten: Die Intensität von D und P kann durch je eine Zahl charakterisiert werden, dagegen sind für die Angabe von H, E und L zwei Zahlen nötig, wobei die eine die Donatorfähigkeit, die andere die Akzeptorfähigkeit der Molekel angibt. Ein Akzeptor kann nur mit einem Donator in Wechselwirkung treten. Selbstverständlich kann die gleiche Molekel beide Eigenschaften aufweisen, man denke an die Protonen-Donator-Akzeptor-Fähigkeit eines Alkohols.

Der lineare Ansatz nullter Näherung für die Wechselwirkungskraft zwischen den Molekeln 1 und 2 ist somit gegeben durch

$$E_{WW} = D_1 D_2 + P_1 P_2 + (H_{a,1} H_{d,2} + H_{d,1} H_{a,2}) + (E_{a,1} E_{d,2} + E_{d,1} E_{a,2}) + (L_{a,1} L_{d,2} + L_{d,1} L_{a,2}), \quad (2)$$

wobei gemischte Terme wie z. B.  $D_1 P_2 + D_2 P_1$  vernachlässigt wurden. Der Effekt der sterischen Hinderung ist in den Zahlen D, P, H, E und L inbegriffen. Eine äquivalente, jedoch etwas übersichtlichere Schreibweise der Gleichung (2) mit Hilfe von Determinanten ist:

$$E_{WW} = \begin{vmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} P_1 & 0 \\ 0 & P_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} H_{a,1} & -H_{a,2} \\ H_{d,1} & H_{d,2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} E_{a,1} & -E_{a,2} \\ E_{d,1} & E_{d,2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{a,1} & -L_{a,2} \\ L_{d,1} & L_{d,2} \end{vmatrix}, \quad (3)$$

\* Entspricht der unter 1 β) angeführten Wechselwirkung (vgl. S. 462).

Akzeptiert man diese spezifische Art der Multiplikation der einzelnen Terme als Definition der Multiplikation der Eigenschaftsvektoren, so kann (3) wie folgt symbolisiert werden:

$$E_{WW} = E_1 E_2. \quad (4)$$

Die Verdampfungsenthalpie der reinen Substanz 1 ist dann gegeben durch:

$$H_{V,1} = E_1^2. \quad (5)$$

Die am Schluß dieser Arbeit diskutierte Methode von ROHRSCHEIDER<sup>8</sup> zur Berechnung der Wechselwirkungskräfte ist eine Variante der in Gleichung (4) zusammengefaßten Methode der LKWW, mit dem Unterschied, daß die fünf Koeffizienten von ROHRSCHEIDER rein empirische, physikalisch schwer zu deutende Größen darstellen.

Wechselwirkungskräfte werden in binären Gemischen gemessen, wobei die eine Substanz willkürlich als Meßinstrument definiert wird. Von diesem Gesichtspunkt aus kann man sich die Messung wie folgt vorstellen:

Ein Punktmolekel wird als Meßinstrument über die Oberfläche der zu charakterisierenden Molekel vorbeigeführt. Die als Meßinstrument benützte Molekel wird durch Dispersionskräfte angezogen. Es kann jedoch Zonen geben, über welche zusätzliche Kräfte wirken. Übersteigt die zusätzliche Kraft die Größenordnung von  $kT$  bei der Temperatur  $T$  des Experiments nicht, so wird die Umlaufbewegung des Meßinstrumentes nicht wesentlich gestört, d. h. das Instrument wird nicht an einer «Haftzone» gebunden, was einer chemischen Bindung entspräche. Diese durch thermische Energie bewirkte freie Bewegung wird das Meßinstrument nach Abtasten aller Positionen über der Molekel eine resultierende Anziehungskraft anzeigen, die sich in guter Näherung *additiv* aus den Dispersionskräften und aus der zusätzlichen Anziehung durch die Haftzonen, z. B.  $A$  und  $B$ , zusammensetzt. Dabei ist angenommen worden, daß sich über den Haftzonen der Anteil der Dispersionskräfte nicht ändert. Die Form des Oberflächenpotentials ist jedoch eine Funktion der Eigenschaften der als Meßinstrument benützten Molekel. Diese kann ihrerseits auch mehrere Haftzonen aufweisen, z. B.  $C$  und  $D$ . Offensichtlich können die Rollen: Meßmolekel und zu charakterisierende Molekel, vertauscht werden. Die resultierende zusätzliche Kraft zwischen den beiden Molekeln ist dann gegeben durch Zusammenzählen der Wirkungen der Haftzonen  $A-C$ ,  $A-D$ ,  $B-C$  und  $B-D$ .

Aus dieser Diskussion folgt folgendes Modell der Wechselwirkungen in binären Gemischen<sup>5</sup>.

\* Vgl. dazu<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR und P. E. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2989.

<sup>8</sup> P. CHOVIN und J. LEBBE, *Avant-Édition des Conférences aux Journées d'Étude de Séparation Immédiate*, Paris 1961, S. 30.

- a) Die Substanz und Meßsubstanz bilden «reguläre Lösungen» idealer Lösungsentropie.
- b) In einem «apolaren Lösungsmittel» wirken auf die gelösten Molekeln *nur* Dispersionskräfte, und eine apolare Molekel wird in jedem Lösungsmittel *nur* durch solche Kräfte zurückgehalten.
- c) In einem nicht-apolaren Lösungsmittel wirken auf die gelösten Molekeln *zusätzliche* kleine Kräfte, die wie folgt eingeteilt werden:
  - a) Polarität: Anziehung, bedingt durch die permanente Inhomogenität der elektrischen Felder der wechselwirkenden Molekeln.
  - 1 α) Polarität: Anziehung, bedingt durch die permanente Inhomogenität der elektrischen Felder der wechselwirkenden Molekeln.
  - β) Anziehung der polarisierbaren Zonen, in welchen infolge Induktion durch das permanent-inhomogene Feld der einen Molekel eine Ladungsverschiebung hervorgerufen wurde.
  2. «Wasserstoffbrücke.»
  3. «Ladungstransfer.»
  4. «Lewis-Salze.»
- d) Sterische Effekte, die die unter b) und c 1) bis c 4) angeführten Kräfte beeinflussen (vermindern).

Sind die unter c 1) bis c 4) angeführten Kräfte in der Größenordnung von  $kT$ , so ist die unter a) angeführte Bedingung erfüllt.

Wie bereits erwähnt, muß die in Lösungen gemessene Wechselwirkungskraft zunächst in Dispersionsanteil und Rest unterteilt werden. Dazu wäre ein apolares Lösungsmittel mit dem Eigenschaftsvektor

$$E_{ap} = \begin{pmatrix} D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

nötig. In einem solchen Lösungsmittel könnte der Dispersionsanteil direkt gemessen werden. Solche apolare Substanzen gibt es streng genommen nicht. Man ist deshalb gezwungen, die «apolarste» Substanz auszuwählen und diese als apolaren Standard zu definieren. Unter den organischen Substanzen hat sich die Wahl der Paraffine als der apolarsten Substanzen verschiedentlich bewährt<sup>5, 8, 9, 10</sup>, und deshalb wird auch in dieser Arbeit die Definition verwendet: *Geradkettige oder verzweigte Paraffine der Elementarformel  $C_nH_{2n+2}$  (und nur solche) sind apolare Substanzen.* – Apolare Lösungsmittel sind also reine Paraffinkohlenwasserstoffe oder deren Gemische. Es wird angenommen, daß die Wechselwirkungskraft zwischen einem Paraffin und einer beliebigen Substanz Y durch Gleichung (6) gegeben ist:

$$E_{WW} = E_{Paraffin} E_Y = D_{Paraffin} D_Y. \quad (6)$$

<sup>9</sup> L. ROHRSCHEIDER, Z. Anal. Chem. 170 (1959) 256.

<sup>10</sup> L. ROHRSCHEIDER, J. Chromatogr. 22 (1966) 6.

Im folgenden wird versucht, die heute existierenden Polaritätsmaße mit Hilfe der Methode der LKWW qualitativ zu verstehen. Diese Polaritätsmaße können in drei Gruppen eingeteilt werden: kinetischer, spektroskopischer und gas-chromatographischer Herkunft. Die Polaritätsmaße der ersten zwei Gruppen werden an willkürlich gewählten Beispielen diskutiert, für eine vollständige Übersicht sei auf die unter <sup>11</sup> zitierte Arbeit verwiesen.

### 1. Kinetische Polaritätsmasse

Reaktionen, bei denen im Durchlaufen des Übergangszustandes Ionenladungen entstehen, werden beschleunigt, wenn das chemische Potential des aktivierten Komplexes durch Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium erniedrigt wird. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k/k_{ap}$  einer ausgewählten Standardreaktion im apolaren Medium ( $k_{ap}$ ) und im zu charakterisierenden Medium (oder besser  $\ln k/k_{ap}$  bei konstanter Temperatur) dient als Maß für die zusätzlichen Wechselwirkungen des aktivierten Komplexes mit dem umgebenden Medium und wurde zur Charakterisierung von dessen Polarität vorgeschlagen. Der aktivierte Komplex weist meistens ein relativ großes Dipolmoment auf, so daß zunächst erwartet werden sollte, daß die hauptsächlichste Wechselwirkung durch den Term  $P^* P_{Medium}$  bewirkt wird. Es ist jedoch zu bedenken, daß Anionen durch Wasserstoffbrücken stark solvatisiert werden, ebenso können sie auch als Basen mit den entsprechenden Haftzonen des Mediums in Wechselwirkung treten. Für die Charakterisierung der Polarität wählt man eine Standardreaktion erster Ordnung, die folgende Forderungen erfüllen soll:

a) die Ausgangsprodukte (A) sind apolar, ihre Wechselwirkungen mit dem Medium sind nur durch Dispersionskräfte gegeben:

$$E_{WW} = D_A D_{Medium}. \quad (7)$$

b) Der aktivierte Komplex ist aus den Ausgangsprodukten zusammengesetzt, ist jedoch durch eine Ladungstrennung ausgezeichnet. Der Anteil der Dispersionskräfte an der Wechselwirkung des Komplexes mit dem Medium bleibt jedoch gleich der Summe der Wechselwirkungskräfte der Ausgangsprodukte:

$$D^* D_{Medium} = \sum D_A D_{Medium}. \quad (8)$$

Sind diese drastisch vereinfachenden Annahmen erfüllt, so ist die Energie, die als Polaritätsmaß verwendet wird, gegeben durch

$$P_{kin} = P^* P_{Med} + \begin{vmatrix} H_a^* & H_{a, Med} \\ H_d^* & H_{d, Med} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} E_a^* & E_{a, Med} \\ E_d^* & E_{d, Med} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_a^* & L_{a, Med} \\ L_d^* & L_{d, Med} \end{vmatrix}. \quad (9)$$

<sup>11</sup> CHR. REICHARDT, Angew. Chem. 77 (1965) 30.

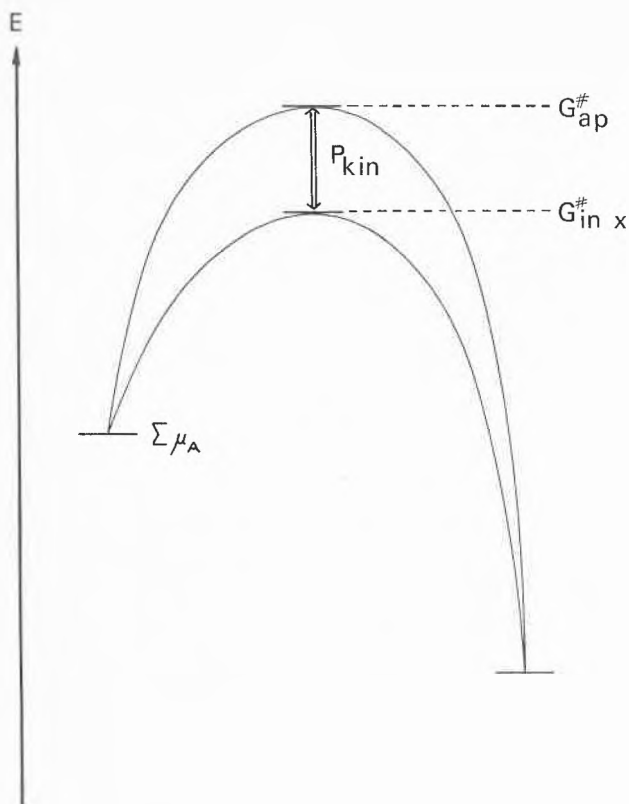


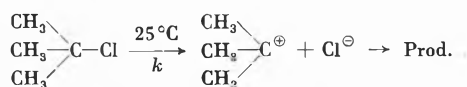
Abb. 1

Diese Größe kann aus experimentellen Daten leicht ermittelt werden, wenn man annimmt, daß die Entropie der Reaktion in den beiden Medien (apolares und zu charakterisierendes Medium) etwa gleich ist, so daß

$$\Delta G_{\text{Medium}}^{\#} - \Delta G_{\text{apolar}}^{\#} \approx \Delta \Delta H \propto P_{\text{kin}}. \quad (10)$$

Als Beispiele seien erwähnt:

Die Y-Werte von GRÜNWARD und WINSTEIN<sup>12</sup>



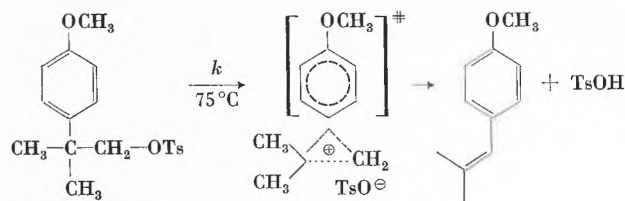
Standard Lösungsmittel: Äthanol-Wasser ( $k_c$ ).  
Temperatur: 25°C

$$Y = \log k - \log k_0. \quad (11)$$

Durch die Wahl des stark wechselwirkenden Standardmediums weichen die Y-Werte vom eingangs diskutierten Wechselwirkungsmaß um einen konstanten Betrag ( $\Delta Y = \log k_{\text{ap}} - \log k_0$ ) ab. Dies entspricht einer einfachen Lineartransformation.

<sup>12</sup> E. GRÜNWARD und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 846.

Die  $\log k_{\text{ion}}$ -Werte von SMITH, FAINBERG und WINSTEIN<sup>13</sup>



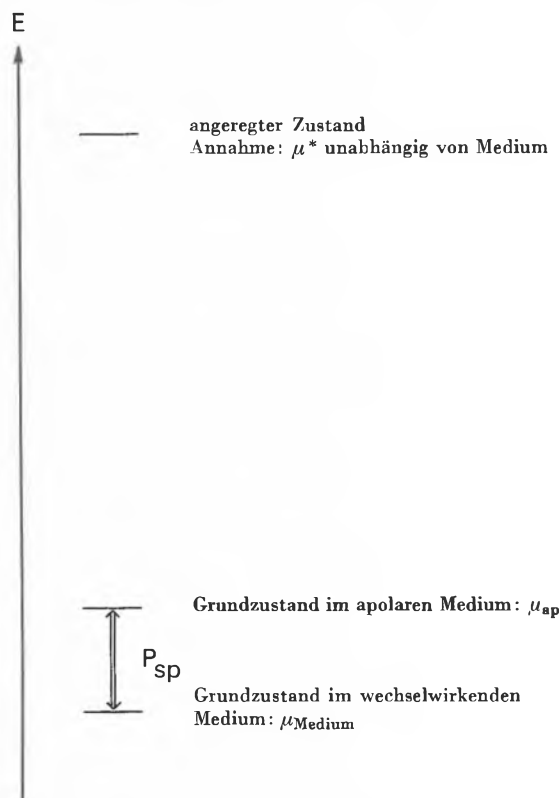
Apolarer Standard: wurde nicht gewählt.  
Temperatur: 75°C.

Der Wert  $\log k_{\text{ion}}$  als Polaritätsmaß ist verglichen mit  $P_{\text{kin}}$  ebenfalls um einen konstanten Betrag verschoben ( $\log k_{\text{ion}} - \log k_{\text{ion, ap}}$ ), wobei jedoch  $\log k_{\text{ion, ap}}$  nicht bekannt ist.

Ähnliche Überlegungen gelten für die X-Werte von GIELEN und NASIELSKI<sup>14</sup> (Reaktion von Halogenen mit Zinntetraalkylen) und ebenso für die  $\Omega$ -Werte von BERSON, HAMLET und MÜLLER<sup>15</sup> (Verhältnis von Endo- und Exo-Produkt bei der Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien an Acrylsäuremethylester).

## 2. Spektroskopische Polaritätsmasse

Solvatochromie werden solche Substanzen in besonders starkem Maße zeigen, bei denen der Grundzustand durch starke Wechselwirkungsfähigkeit ausgezeichnet,



<sup>13</sup> S. G. SMITH, A. H. FAINBERG und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 618.

<sup>14</sup> M. GIELEN und J. NASIELSKI, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 228.

<sup>15</sup> A. BERSON, Z. HAMLET und W. A. MÜLLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 297.

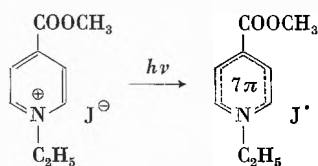
während der angeregte Zustand relativ apolar ist. In einem wechselwirkenden Lösungsmittel wird das chemische Potential einer solchen Substanz im Grundzustand erniedrigt, das chemische Potential des angeregten Zustandes ist dagegen von der Wahl des Lösungsmittels nahezu unabhängig. Somit ist die Lage der Absorption, die einem solchen spektralen Übergang zugeordnet ist, in einem wechselwirkenden Medium, verglichen mit der im apolaren Medium, nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung wird als Polaritätsmaß verwendet. Aufgrund ähnlicher Überlegungen wie für die kinetischen Messungen läßt es sich leicht zeigen, daß die so gemessene spektroskopische Polarität die zusätzliche Wechselwirkungsenergie der Molekel im Grundzustand mit dem wechselwirkenden Medium darstellt. Die entsprechende Energie kann aus der Verschiebung der Lage der Absorption gerechnet werden, seine Bedeutung im Rahmen unseres Modells ist:

$$P_{sp} \propto P^G P_{Med} +$$

$$\left| \frac{H_a^G - H_{a,Med}}{H_d^G - H_{d,Med}} \right| + \left| \frac{E_a^G - E_{a,Med}}{E_d^G - E_{d,Med}} \right| + \left| \frac{L_a^G - L_{a,Med}}{L_d^G - L_{d,Med}} \right|, \quad (12)$$

wobei die Koeffizienten  $P^G \dots L_d^G$  von der «Polarität» des Grundzustandes abhängen, und für einen gegebenen Standardfarbstoff Konstanten darstellen. Es wird angenommen, daß die Dispersionskräfte zwischen Molekeln im Grundzustand/Medium und Molekeln im angeregten Zustand/Medium gleich groß sind und daß der angeregte Zustand nur durch solche Kräfte mit dem Medium in Wechselwirkung tritt. Als Beispiele seien erwähnt:

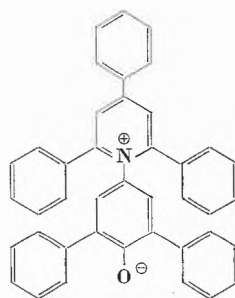
#### Die Z-Werte von KOSOWER<sup>16</sup>



$Z$  (Isooctan) = 60,1 kann zur Konversion der  $Z$ -Werte benutzt werden, um ein der oben diskutierten Wechselwirkungssumme entsprechendes Maß zu erhalten. Somit ist  $Z'$  (Isooctan)  $\equiv 0$  und z. B.  $Z'$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 71,3 – 60,1 = 11,2 und  $Z'$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 34,5 kcal mol<sup>-1</sup>.

#### Die $E_T$ -Werte von DIMROTH, REICHARDT, SIEPMANN und BOHLMANN<sup>17</sup>

Standard-Lösungsmittel wird nicht gewählt.



<sup>16</sup> E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253.

<sup>17</sup> K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 661 (1963) 1.

$E_T$  (Hexan) = 30,9, somit wird  $E_T'$  (Hexan) = 0. Als Beispiele seien angeführt:

$E_T'$  (Pyridin) = 9,3,  $E_T'$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 15,1 und  $E_T'$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 32,2 kcal mol<sup>-1</sup>.

### 3. Gas-chromatographische Polaritätsmasse

Die Polarität von CHOVIN und LEBBE<sup>8</sup>: Trägt man die Logarithmen der Retentionsvolumina der n-Paraffine gegen die C-Anzahl  $z$  auf, so zeigt diese Darstellung, besonders für die höheren Glieder der Reihe, an jeder stationären Phase eine bemerkenswerte Linearität, d. h.

$$\ln \frac{V_N(P_{z+1})}{V_N(P_z)} = \text{const.} \quad (14)$$

Aus der Beziehung (14) und aus der Beziehung des Netto-Retentionsvolumens  $V_N$  mit dem Koeffizienten von HENRY für idealverdünnte Lösungen  $h$ :

$$V_N = \frac{m_{SP} RT_K}{h} \quad (15)$$

folgt, daß

$$RT \ln \frac{h(P_z)}{h(P_{z+1})} = \Delta\mu(P_{z+1}) - \Delta\mu(P_z) = \Delta\mu(\text{CH}_2) \quad (16)$$

auch eine konstante Größe darstellt. Die so errechnete freie Verdampfungsenthalpie einer «apolaren Methylengruppe» ist um so kleiner, je stärkere Wechselwirkungen die Molekeln der stationären Phase miteinander eingehen können. Durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekeln eines Lösungsmittels wird eine Eigenstruktur hervorgerufen. Diese Eigenstruktur wird beim Auflösen einer fremden Molekel gestört, man kann sich vorstellen, daß für diese Molekel im Lösungsmittel ein Loch bereitet werden muß. Die Bildung dieses Loches ist von einem Energieverlust begleitet, der um so höher ist, je strenger die durch Wechselwirkungskräfte bewirkte Eigenstruktur des Lösungsmittels ist. Auf der anderen Seite wird durch die Wechselwirkung Fremdmolekel/stationäre Phase Energie gewonnen. Nimmt man wiederum an, daß die «apolare Methylengruppe» in jeder stationären Phase nur durch Dispersionskräfte zurückgehalten wird, weiterhin, daß diese Dispersionskräfte in jedem Falle die gleiche Größenordnung aufweisen, so ist die Verminderung von  $\Delta\mu(\text{CH}_2)$  ein Maß für die Zerstörung der Eigenstruktur des Lösungsmittels.

Um dieses «Zerstörungsmaß» zahlenmäßig auszudrücken, wird als apolarer Standard Squalan gewählt (die Struktur des Squalans wird nur durch Dispersionskräfte bewirkt, der gleiche Betrag wird also beim Auflösen der Methylengruppe zurückgewonnen): Polarität  $\equiv 0$ . Zur Fixierung der Skala wurde als zweites Lösungsmittel  $\beta\beta'$ -Oxydipropionitril gewählt: Polarität  $\equiv 1$ . Somit errechnet sich diese Polarität durch einfache Interpolation:

$P(\text{CHOVIN und LEBBE}) =$

$$\frac{\Delta\mu(\text{CH}_2 \text{ in X}) - \Delta\mu(\text{CH}_2 \text{ in Squalan})}{\Delta\mu(\text{CH}_2 \text{ in ODP}) - \Delta\mu(\text{CH}_2 \text{ in Squalan})} \quad (17)$$

Im Rahmen unseres Modells ist also diese Polarität ein Maß für

$$P^2 + H_a H_d + E_a E_d + L_a L_d = \text{zusätzliche Wechselwirkung} \quad (18)$$

des Lösungsmittels (stationäre Phase) mit sich selbst und sagt aus: Je strenger die innere Struktur eines Lösungsmittels, um so höher seine «Polarität».

Ein ähnliches Polaritätsmaß ist der von HILDEBRAND und SCOTT<sup>18, 19</sup> eingeführte und in letzter Zeit von ROHR-SCHNEIDER<sup>20</sup> benutzte «innere Druck» eines Lösungsmittels, der wie folgt definiert ist:

$$\delta^2 = \frac{\text{Verdampfungsenergie}}{\text{Volumeneinheit}} \quad (\text{cal cm}^{-3}). \quad (19)$$

Letzterer könnte für flüchtige Substanzen auch als «Zerstörungsmaß der inneren Struktur» dienen und hat eine ähnliche Bedeutung wie das Polaritätsmaß von CHOVIN und LEBBE, ist jedoch für den Term D nicht korrigiert.

#### Die Polarität von ROHR-SCHNEIDER I<sup>9</sup>

Als Standard-Stationäre-Phasen verwendete ROHR-SCHNEIDER als erster das Paar Squalan ( $P = 0$ )/ $\beta\beta'$ -Oxydipropionitril ( $P = 100$ ). Die Polarität einer stationären Phase wird gefunden, indem das relative Retentionsverhalten des Substanzpaares Butadien-n-Butan in den beiden Standardphasen und in der zu charakterisierenden stationären Phase bestimmt wird

$$RT \ln \frac{V_N(\text{Butadien})}{V_N(\text{Butan})} = RT \ln \frac{h(\text{Butan})}{h(\text{Butadien})} = \Delta\mu'. \quad (19)$$

Daraus wird wiederum die «Polarität» durch einfache Interpolation errechnet:

$P(\text{ROHR-SCHNEIDER I}) =$

$$\frac{\Delta\mu'(\text{in X}) - \Delta\mu'(\text{in Squalan})}{\Delta\mu'(\text{in ODP}) - \Delta\mu'(\text{in Squalan})} \cdot 100. \quad (20)$$

Eine korrekte Analyse dieses Maßes ist schwierig. Nimmt man an, daß für das Butadien der Eigenschaftsvektor wie folgt aussieht:

$$E = \begin{pmatrix} D & P & H_a & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & L_d \end{pmatrix}, \quad (21)$$

<sup>18</sup> J.H.HILDEBRAND und R.L.SCOTT, *Solubility of Nonelectrolytes* 3rd edition, Reinhold, New York 1960.

<sup>19</sup> J.H.HILDEBRAND und R.L.SCOTT, *Regular Solution*, Prentice-Hall, New Jersey 1962.

<sup>20</sup> L.ROHR-SCHNEIDER, *J.Gas Chromatogr.* 6 (1958) 5.

weiterhin, daß Butan mit der stationären Phase die gleichen Dispersionskräfte wie Butadien aufweist, schließlich, daß Butan die innere Struktur der stationären Phase gleich stört wie das Butadien, so könnte diese Polarität etwa folgende Bedeutung haben (Butadien = B):

$P(\text{ROHR-SCHNEIDER I}) =$

$$P_B P_{\text{Medium}} + H_{a,B} H_{d,\text{Med}} + L_{d,B} L_{a,\text{Med}}. \quad (22)$$

#### Das Polaritätsmaß $\Delta I^{\text{Cl, Br 21}}$

Der Retentionsindex einer Verbindung Y an einer stationären Phase X ist definiert als

$$I^X(Y) = 100 \frac{\log V_N(Y) - \log V_N(P_z)}{\log V_N(P_{z+1}) - \log V_N(P_z)} + 100 z. \quad (23)$$

Kombination von (23) mit (14) und (15) ergibt

$$I^X = 100 \frac{\Delta\mu(Y) - \Delta\mu(P_z)}{\Delta\mu(P_{z+1}) - \Delta\mu(P_z)} + 100 z = 100 \frac{\Delta\mu(Y) - \Delta\mu(P_z)}{\Delta\mu(\text{CH}_2)} + 100 z, \quad (24)$$

d.h. die Indexskala ist einer Energieskala proportional: sie mißt die freie Verdampfungsenthalpie der Substanz Y an dem Maßstab der freien Verdampfungsenthalpie der n-Paraffine.

Es wurde angenommen, daß an einer apolaren stationären Phase nur Dispersionskräfte wirksam sind, so daß

$$I^{\text{ap}}(Y) = D_Y D_{\text{ap}}. \quad (25)$$

Aufgrund der weiter oben dargelegten Argumente ist die «freie Verdampfungsenthalpie einer apolaren Methylen-gruppe» ein Maß für den Dispersionsanteil Methylen-gruppe/stationäre Phase, vermindert um den Energiebetrag, der für die Zerstörung der Eigenstruktur der stationären Phase aufgewendet werden muß. Im Retentionsindex wird jedoch dieselbe Größe zur Eichung des Retentionsmaßstabes benützt [Divisor der Gleichung (24) bzw. (23)] und deshalb ist die freie Verdampfungsenthalpie, wie sie durch den Index gemessen wird, für diesen Energieverlust korrigiert. Wegen der spezifischen Art der Korrektur wird der Anteil der Dispersionskräfte an jeder stationären Phase durch den Index  $I^{\text{ap}}$  angegeben. Somit kann der Anteil der zusätzlichen Wechselwirkungen leicht errechnet werden und ist gegeben durch:

$$\Delta I^X(Y) = I^X(Y) - I^{\text{ap}}(Y), \quad (26)$$

d.h. die  $\Delta I$ -Werte sind ein Maß für die zusätzlichen Wechselwirkungen der Substanz Y mit der stationären

<sup>21</sup> E. sz. KOVÁTS und P.B.WEISZ, *Ber. Bunsen-Ges.* 69 (1965) 813.

Phase X. Im Rahmen der Methode der LKWW ist somit die Bedeutung der  $\Delta I$ -Werte gegeben durch:

$$\Delta I^X(Y) = P_Y P_X +$$

$$\begin{vmatrix} H_{a,X} & H_{a,Y} \\ H_{d,X} & H_{d,Y} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} E_{a,X} & E_{a,Y} \\ E_{d,X} & E_{d,Y} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{a,X} & L_{a,Y} \\ L_{d,X} & L_{d,Y} \end{vmatrix}. \quad (27)$$

Könnte nun eine stationäre Phase gefunden werden, deren Molekel nur durch Inhomogenität ihres Feldes zusätzliche Wechselwirkungen eingehen können, d.h. mit dem Eigenschaftsvektor

$$E = \begin{pmatrix} D & P & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

so würde der an einer solchen stationären Phase erhaltene  $\Delta I$ -Wert die Polarität der Substanz allein erfassen. Unter den organischen Substanzen kommen primäre Chloride und Bromide dieser Bindung nahe, zeigen zugleich eine genügende thermische Stabilität, so daß sie als stationäre Phase verwendet werden können.  $\Delta I$ -Werte an 1-Chlorhexadecan wurden deshalb als Maß für die Polarität vorgeschlagen:

$$\Delta I^{Cl} = I^{C_{16}H_{33}Cl}(Y) - I^{Hexadecan} = P_{C_{16}H_{33}Cl} P_Y. \quad (28)$$

Für den Erfolg obiger Annahme spricht, daß die an 1-Bromhexadecan gemessenen  $\Delta I$ -Werte mit den  $\Delta I^{Cl}$ -Werten gut übereinstimmen.

Die Polarität der beiden Phasen dürfte allein von der Dipolarität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung hervorgerufen werden. Die Dipolmomente der C-Cl- und C-Br-Bindungen sind gleich.

#### Die Polaritätsskala von ROHRSCHEIDER II<sup>10</sup>

Wie bereits gezeigt, stellt der  $\Delta I$ -Wert ein Maß für die Summe aller zusätzlichen Wechselwirkungen dar. ROHRSCHEIDER zeigte, daß diese  $\Delta I$ -Werte vorausberechnet werden können, wenn eine stationäre Phase und eine Substanz mit je fünf Koeffizienten charakterisiert sind. Dann ist:

$$\begin{aligned} \Delta I = & \frac{\Delta I(\text{Benzol})}{100} \cdot b + \frac{\Delta I(\text{Äthanol})}{100} \cdot \ddot{a} \\ & + \frac{\Delta I(\text{Methyläthylketon})}{100} \cdot m + \frac{\Delta I(\text{Nitromethan})}{100} \cdot n \\ & + \frac{\Delta I(\text{Pyridin})}{100} \cdot p. \end{aligned} \quad (29)$$

Die Substanzkoeffizienten b, ä, m, n und p werden aus einer größeren Anzahl gas-chromatographischer Daten mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung berechnet, die Koeffizienten der stationären Phase werden als  $\Delta I$ -Werte von

fünf Referenzsubstanzen ermittelt. Für eine stationäre Phase Z (von noch unbekannten Eigenschaften) können also die Retentionsindizes aller Substanzen (für welche die Substanzkoeffizienten bekannt sind) vorausberechnet werden, wenn die Retentionsindizes (d.h. die  $\Delta I$ -Werte) der fünf Standardsubstanzen an dieser Phase bekannt sind. Dann ist:

$$I^Z = I^{ap} + \Delta I_{\text{ber}}^Z. \quad (30)$$

Der erstaunliche Erfolg dieser Methode ist ein Beweis für die Berechtigung der Annahme der Additivität der zwischenmolekularen Kräfte, aber zugleich auch für die Funktionsfähigkeit der in dieser Arbeit dargelegten Methode der LKWW. Offensichtlich sind die Rohrschneider-Koeffizienten  $\frac{\Delta I}{100}$  sowie b ... p ihrerseits glückliche Linearkombinationen der Koeffizienten P, H, E und L. Im Rahmen unseres Modells wären jedoch für die Berechnung der zusätzlichen Wechselwirkungen sieben Koeffizienten nötig; die Rohrschneider-Methode benützt deren fünf.

Tabelle 1

|                  | P | H |     | E |   | L   |     |
|------------------|---|---|-----|---|---|-----|-----|
|                  |   | a | d   | a | d | a   | d   |
| Benzol           | + | + | 0   | 0 | 0 | 0   | (+) |
| Äthanol          | + | + | +   | 0 | 0 | 0   | +   |
| Methyläthylketon | + | + | 0   | + | 0 | (+) | +   |
| Nitromethan      | + | + | (+) | + | 0 | (+) | +   |
| Pyridin          | + | + | 0   | + | 0 | 0   | +   |

Die Tabelle 1 zeigt einen qualitativen Vergleich der zwei Koeffizientenreihen, der rein spekulativ abgeleitet ist: Bei den Wechselwirkungen, die von der als Standard benützten Substanz zu erwarten sind, wurde ein + -Zeichen gesetzt. So ist z.B. bei Äthanol zu erwarten, daß es polare Wechselwirkungen eingeht (P), daß es sowohl als Protonakzeptor als auch als Donator Wasserstoffbrücken bilden kann ( $H_a$  und  $H_d$ ), daß es eine gute Lewis-Base ist ( $L_d$ ), jedoch, daß es nur unwesentlich durch  $E_d$ ,  $E_a$  und  $L_a$  in Wechselwirkungen zu treten vermag. Die Tabelle zeigt, daß im Rohrschneider-System zwei der LKWW-Faktoren schlecht besetzt sind, nämlich  $E_d$  und  $L_a$ .

Die Zahlen des Rohrschneider-Systems sind die zur Zeit beste Charakterisierung der Wechselwirkungsfähigkeit einer Substanz, allerdings mit dem Nachteil, daß die physikalische Bedeutung der Faktoren schwer zu interpretieren ist. Es ist jedoch leicht vorzustellen, daß durch Auswahl geeigneter stationärer Phasen die einzelnen LKWW-Faktoren separierbar sind. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist die durch den  $\Delta I^{Cl}$ -Wert gemessene Polarität.

An dieser Stelle sei dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4986.2) für die finanzielle Unterstützung gedankt.