

## EMPIRISCHE POLARITÄTSSKALEN UND BINÄRE SOLVENS-GEMISCHE

Heinz Langhals

*Chemisches Laboratorium der Universität,  
Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br. (R.F.A.).*

*Eingegangen am 26.1.82*

Beim Kommentar <sup>1</sup> zu »Eine quantitative Beschreibung der Solvatochromie in binären Flüssigkeitsgemischen« <sup>2</sup> wird bemerkt, daß ein polarer Farbstoff die Zusammensetzung eines binären Solvensgemisches in seiner direkten Umgebung verändert. Hierbei handelt es sich jedoch um die generell gültige Tatsache, daß eine Meßsonde immer eine Störung des zu messenden Systems darstellt und ist damit nicht auf Solvensgemische beschränkt. Auch in reinen, polaren Flüssigkeiten z. B. wird die Orientierung von Solvens-Dipolen durch ein gelöstes Farbstoff-Molekül in dessen direkter Umgebung verändert. Des weiteren erfolgt u. a. Elektrostriktion, verbunden mit lokalen Dichteschwankungen, wie dies etwa aus V\*-Untersuchungen bekannt ist <sup>3</sup>. Umso erstaunlicher ist die experimentell gefundene lineare Korrelation <sup>4</sup> der empirischen Polaritätsskalen.

Bei binären Flüssigkeitsgemischen läßt sich zeigen, daß die Polarität der Mischung nach einer empirischen Polaritätsskala als Funktion seiner Zusammensetzung quantitativ von der Zwei-Parameter-Gleichung (1) :

$$P_G = E_D \cdot \ln \left( \frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^0, \quad (1)$$

beschrieben wird <sup>2,5</sup>, in der  $c_p$  die molare Konzentration an stärker polarer Komponente und  $P_G$  die Polarität der Mischung nach einer empirischen Polaritätsskala (z. B.  $E_T(30)$  <sup>4</sup>) bedeuten.  $P_G^0$  ist der  $P_G$ -Wert der reinen, weniger polaren Komponente.  $E_D$  und  $c^*$  sind die Parameter der Gleichung. Die Gültigkeit von Gl. (1) ist bisher bei 50 binären Gemischen <sup>2,5,6</sup> verschiedenartiger Solventien unter Verwendung von 10 Polaritätsskalen <sup>5,7</sup> auf reaktionskinetischer und spektroskopischer Basis nachgewiesen worden. Dielektrische Anreicherungen <sup>1,8</sup> lassen sich ebenfalls mit Hilfe von Gl. (1) untersuchen <sup>9</sup>. Dem absoluten Wert von  $c^*$  kommt dabei möglicherweise eine Schlüsselfunktion zu.

Eine dielektrische Anreicherung kann jedoch nicht für die breite Gültigkeit von Gl. (1) verantwortlich sein, wie eine Untersuchung an organischen Gläsern zeigt <sup>10</sup>. Bei einem festen Copolymerisat aus einer polaren und einer weniger polaren Komponente ist eine dielektrische Anreicherung wie in einem binären Flüssigkeitsgemisch nicht möglich; sogar eine

Orientierung von Dipolen ist behindert. Trotzdem konnte die Gültigkeit von Gl. (1) in fester Phase z. B. bei den Copolymerisaten aus Methacrylsäuremethylester mit dem -2-hydroxyethyl bzw. -2-hydroxypropylester nachgewiesen werden. Organische Gläser sollten daher als Modelle für die weitere Untersuchung des Polaritäts-Phänomens besonders geeignet sein. Bei der empirisch zu bestimmenden Polarität handelt es sich um eine makroskopische Eigenschaft eines Mediums, an der verschiedene Wechselwirkungen<sup>5</sup> wie Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und dipolare Anreicherungen beteiligt sein können. Die lineare Korrelation der Polaritätsskalen stellt eine Äußerung dieser makroskopischen Eigenschaft dar.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> P. Suppan, *Nouv. J. Chim.*, **6**, 285 (1982).
- <sup>2</sup> H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 97 (1981).
- <sup>3</sup> K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 135 (1971).
- <sup>4</sup> C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
- <sup>5</sup> H. Langhals, *Chem. Ber.*, **114**, 2907 (1981).
- <sup>6</sup> H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.*, **308**, 441 (1981).
- <sup>7</sup> H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 511 (1981).
- <sup>8</sup> J. Midwinter und P. Suppan, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 953 (1969).
- <sup>9</sup> H. Langhals, *Zeitschr. Phys. Chem., N. F.*, **127**, 45 (1981).
- <sup>10</sup> H. Langhals, *Angew. Chem.*, eingereicht.