

Ein neues, unkompliziertes Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische

Heinz Langhals

Chem. Laboratorium der Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

A New, Uncomplicated Procedure for the Determination of the Composition of Binary Liquid Mixtures

Summary. A new procedure for the determination of the composition of binary liquid mixtures by the use of solvatochromic dyes is described. The analysis, which consists of a simple UV/VIS absorption measurement in combination with a two parameter equation, provides an exact and rapid test.

Zusammenfassung. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische mit Hilfe solvatochromer Farbstoffe wird beschrieben. Die Analyse erfolgt durch einfache UV/VIS-Absorptionsmessung und ist unter Verwendung einer Zwei-Parameter-Gleichung ein exakter Schnelltest.

Key words: Analyse von binären Flüssigkeitsgemischen, Best. von Wasser in Organ. Lösungsmitteln; Spektralphotometrie; solvatochrome Farbstoffe

Einleitung

In vorangehenden Arbeiten [8, 9] ist ein einfaches Verfahren beschrieben worden, mit dem man quantitativ (auch in Spuren) den Wassergehalt organischer Lösungsmittel bestimmen kann. Die Analysenmethode beruht auf einer Polaritätsmessung der zu untersuchen-

den Probe mit Hilfe des solvatochromen Farbstoffs **1**. Die Polarität einer organischen Flüssigkeit als Funktion ihres molaren Gehaltes an Wasser (c_p) wird von der Zwei-Parameter-Formel (1) beschrieben [7], worin c^*

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

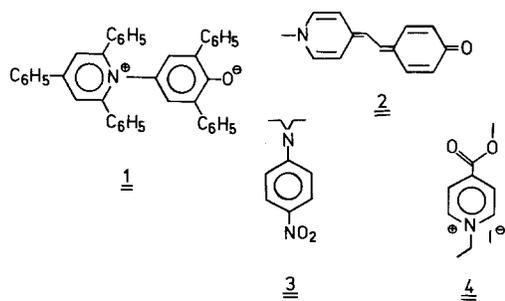
und E_D die empirisch zu bestimmenden Parameter der Gleichung sind. E_T ist die molare Anregungsenergie des verwendeten Farbstoffs [für **1** gilt $E_T = E_T(30)$] in der zu untersuchenden Probe und E_T^0 ist der E_T -Wert des reinen, wasserfreien Lösungsmittels. Die E_T -Werte werden aus λ_{\max} , der Absorptionswellenlänge der Solvatochromiebande in der Probe, nach Formel (2) berechnet [13].

$$E_T = 28590 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot \lambda_{\max}^{-1} \quad (2)$$

Wie in vorangegangenen Arbeiten [7, 10, 11] gezeigt werden konnte, ist die Gültigkeit von Gl. (1) nicht auf Mischungen mit Wasser beschränkt. Sie beschreibt ebenfalls das Verhalten binärer Gemische organischer Lösungsmittel. c_p ist hierbei jeweils die Konzentration der polareren Komponente (das ist die Komponente, die nach der Polaritätsskala von Dimroth u. Reichardt [3, 13] den größeren $E_T(30)$ -Wert besitzt). Dies gestattet, das beschriebene Analysenverfahren generell bei binären Flüssigkeitsgemischen anzuwenden.

Ergebnisse

Die Gültigkeit von Gl. (1) auch für nicht wäßrige Gemische läßt sich leicht zeigen, indem man die E_T -Werte von Gl. (2) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ über mehrere Zehnerpotenzen an c_p aufträgt. In Abb. 1 ist dieser Zusammenhang für das typische Gemisch Methanol/Dioxan dargestellt.



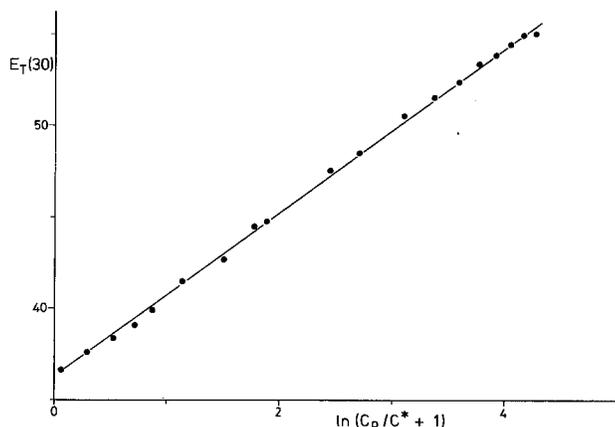


Abb. 1. $E_T(30)$ als Funktion von $\ln(c_p/c^* + 1)$ für das Gemisch Methanol/Dioxan (Farbstoff 1)

Abweichungen von der erhaltenen Geraden sind rein statistischer Natur und liegen außerdem im Bereich der experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung von λ_{\max} bzw. bei der Einstellung der Eichlösungen. Die Breite der Anwendbarkeit von Gl. (1) ist aus Tabelle 1 zu ersehen, in der die E_D - und c^* -Werte sowie die Korrelationskoeffizienten für eine Reihe häufig verwendeter binärer Gemische zusammengestellt sind. Für weitere Lösungsmittelgemische können die Parameter mit Hilfe einer Eichmessung leicht bestimmt werden. Bemerkenswert ist, daß Gl. (1) nicht einmal auf Gemische zweier Flüssigkeiten beschränkt ist, wie z. B. der Fall Dodecanol/Pyridin zeigt. Die Mischung selbst muß lediglich im Meßbereich flüssig sein.

Durch Einsetzen von Gl. (2) in Gl. (1) und Umformen erhält man Gl. (3)

$$c_p = c^* \exp\left(\left(\frac{28590}{\lambda_{\max}} - E_T^0\right) \cdot \frac{1}{E_D}\right) - c^* \quad (3)$$

mit der die Zusammensetzung des binären Gemisches berechnet wird.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wird wie folgt verfahren: wenig 1 wird in der Probe gelöst und λ_{\max} , das Absorptionsmaximum seiner Solvatochromiebande, bestimmt. Mit Hilfe von Gl. (3) und den Werten E_D , c^* und E_T^0 von Tabelle 1 wird c_p , die Konzentration der polaren Komponente, berechnet. Die Bestimmung von c_p kann damit auf eine einfache UV/VIS-Absorptionsmessung zurückgeführt werden. Eine überschlägige Gehaltsbestimmung ist sogar ohne Spektrometer, rein visuell, über einen Vergleich mit einer Farbskala [5] möglich. Für die praktische Ausführung der c_p -Bestimmung ist der Farbstoff 1 besonders geeignet, da er in einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln löslich ist und eine der stärksten bekannten Solvatochromien [13, 14] aufweist, die sich zudem über den sichtbaren Bereich erstreckt. Er ist jedoch z. Zt.

leider nur auf einem vielstufigen Syntheseweg zugänglich. Für Routine-Untersuchungen von binären Gemischen wäre es daher von Interesse, wenn sie mit leichter zugänglichen solvatochromen Farbstoffen ausgeführt werden könnten. Wie an anderer Stelle berichtet worden ist [11], beschreibt Gl. (1) das polare Verhalten binärer Gemische nach allen bisher untersuchten Polaritätsskalen. Deshalb sind auch die solvatochromen Farbstoffe 1-Methyl-4-(oxocyclohexadienyliden) ethyliden-1,4-dihydropyridin (MOED, 2) [2, 12], 4-Diethylamino-nitrobenzol (π_1^* , 3) [4] und N-Ethyl-4-carbomethoxypyridiniumiodid (Z, 4) [6] für die Analyse binärer Gemische geeignet. Sie weisen den Vorteil auf, daß sie synthetisch wesentlich leichter zugänglich sind als 1. Farbstoff 2 absorbiert in den gebräuchlichen Lösungsmitteln hinreichend langwellig, so daß die Bestimmung von c_p auch hier visuell mit Hilfe einer Farbskala möglich ist. Bei den Farbstoffen 3 und 4 wird für die Bestimmung von λ_{\max} ein Spektrometer benötigt. Die E_D - und c^* -Werte, die unter Verwendung von 2, 3 und 4 in verschiedenen binären Gemischen erhalten werden, sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Diskussion der Ergebnisse

Die Messung kann leicht und schnell ausgeführt werden, da eine bestimmte Konzentration an Farbstoff nicht genau eingehalten werden muß. Es wird lediglich λ_{\max} bestimmt und nicht die Extinktion der Lösung. Die Bestimmung von λ_{\max} kann rein graphisch, ohne weitere Hilfsmittel nach der Mathiasschen Regel [1] erfolgen. Nach allen bisherigen Ergebnissen beschreibt Gl. (1) die lösungsmittelabhängige Lage von λ_{\max} mit hoher Präzision. Eine Fehlerbetrachtung läßt sich daher auf die Untersuchung des Einflusses von Meßunsicherheiten beschränken, die nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz [15] abgeschätzt werden. (Fehler werden im folgenden mit einem Δ gekennzeichnet.) Danach setzt sich der Gesamtfehler (Δc_p) in c_p nach Gl. (4) aus den Einzelbeiträgen der Größen in Gl. (3) zusammen

$$\Delta c_p = \Delta c_p(\lambda) + \Delta c_p(\lambda^0) + \Delta c_p(c^*) + \Delta c_p(E_D) \quad (4)$$

(E_T^0 kann nach Gl. (2) durch λ^0 ersetzt werden.) Die Einzelterme in Gl. (4) werden von den Gln. (5) bis (7) beschrieben. Die Parameter

$$\Delta c_p(\lambda) = \frac{28590}{E_D \cdot \lambda^2} (c_p + c^*) \cdot \Delta \lambda \quad (5)$$

$$\Delta c_p(c^*) = \frac{c_p}{E_D} \cdot \Delta c^* \quad (6)$$

$$\Delta c_p(E_D) = \frac{c_p + c^*}{28590} \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^0}\right) \cdot \Delta E_D \quad (7)$$

Tabelle 1. E_D und c^* nach Formel (1) für verschiedene Lösungsmittelgemische

Nr.	Komponenten ^a	$c_p^{b,c}$	Farbstoff	$E_T^{d,e}$	$c^{*,e,f}$	$E_D^{d,f}$	$\sigma_{E_D}^g$	r^h	n^i	$c_k^{e,f}$
1	1-Butanol-Aceton	0,01–10,9	1	42,2	0,14	1,99	0,013	0,99952	31	—
2	Ethanol-Aceton	0,02–17,1	1	42,2	0,14	2,27	0,019	0,99939	28	—
3	Methanol-Aceton	0,03–24,7	1	42,5	0,10	2,53	0,019	0,99973	29	—
4	Wasser-Aceton	0,06–55,4	1	42,2	0,31	2,83	0,022	0,99963	29	16,5 ^k
5	N-tert.-Butylformamid-Aceton	0,01–9,0	1	46,0	0,27	1,87	0,013	0,99948	31	—
6	Ethanol-Acetonitril	0,01–17,1	1	46,0	0,10	1,83	0,012	0,99972	30	12,0
7	1-Hexanol-Acetonitril	0,01–8,0	1	46,0	0,08	1,08	0,019	0,99876	29	—
8	Methanol-Acetonitril	0,03–24,7	1	46,0	0,06	1,83	0,033	0,99877	31	—
9	Wasser-Acetonitril	0,06–49,8	1	46,0	0,15	2,07	0,024	0,99877	27	—
10	N-tert.-Butylformamid-Benzol	0,01–9,0	1	34,5	0,01	2,27	0,031	0,99851	31	—
11	Wasser-tert.-Butylalkohol	0,06–33,2	1	43,9	1,01	2,82	0,050	0,99666	26	—
12	Wasser-tert.-Butylhydroperoxid	0,4–7,4	1	49,7	0,312	1,40	0,021	0,99922	12	—
13	1-Butanol-Dimethylformamid	0,01–10,9	1	43,8	1,64	3,20	0,02	0,99936	30	8,7
14	Ethanol-Dimethylformamid	0,02–17,1	1	43,8	0,607	2,78	0,04	0,99792	30	13,7
15	Methanol-Dimethylformamid	0,03–24,7	1	43,8	0,696	3,55	0,05	0,99745	31	—
16	Wasser-Dimethylformamid	0,06–38,8	1	43,8	11,43	9,24	0,18	0,99527	27	—
17	1-Butanol-Dimethylsulfoxid	0,01–10,9	1	45,0	4,29	4,93	0,1	0,99475	30	7,7
18	Ethanol-Dimethylsulfoxid	0,02–17,1	1	45,0	2,69	3,95	0,05	0,99794	30	13,7
19	Acetonitril-1,4-Dioxan	0,02–19,1	1	36,0	0,77	3,23	0,031	0,99909	29	—
20	1-Butanol-1,4-Dioxan	0,01–10,1	1	36,0	0,90	5,39	0,026	0,99973	30	—
21	Ethanol-1,4-Dioxan	0,02–17,1	1	36,0	0,72	4,99	0,030	0,99975	30	—
22	Methanol-1,4-Dioxan	0,03–24,7	1	36,0	0,35	4,55	0,037	0,99922	30	—
23	Nitromethan-1,4-Dioxan	0,02–18,6	1	36,0	1,01	3,49	0,026	0,99929	31	—
24	Propionitril-1,4-Dioxan	0,01–14,1	1	36,0	1,41	3,33	0,038	0,99834	30	—
25	Wasser-1,4-Dioxan	0,6–55,4	1	36,0	0,58	4,34	0,054	0,99922	22	22,0 ^l
26	1-Butanol-Nitromethan	0,01–10,9	1	46,3	0,06	1,43	0,015	0,99914	31	6,5
27	Ethanol-Nitromethan	0,02–17,1	1	46,3	0,03	1,41	0,030	0,99704	30	8,5
28	Methanol-Nitromethan	0,03–22,2	1	46,3	0,01	1,66	0,018	0,99947	29	10,0
29	Aceton-Pyridin	0,03–12,2	1	40,2	32,06	4,01	0,13	0,98710	28	—
30	1-Dodecanol-Pyridin	0,004–4,5	1	40,2	0,89	2,90	0,03	0,99901	30	3,0
31	Ethanol-Pyridin	0,02–17,1	1	40,2	12,75	9,64	0,17	0,99554	31	—
32	1-Hexanol-Pyridin	0,01–8,0	1	40,2	1,11	2,90	0,041	0,99763	30	—
33	Methanol-Pyridin	0,03–24,7	1	40,2	5,84	6,92	0,081	0,99802	31	—
34	Nitromethan-Pyridin	0,02–18,6	1	40,2	13,62	6,46	0,14	0,99384	30	—
35	tert.-Pentylalkohol-Pyridin	0,005–8,3	1	40,2	0,95	1,02	0,025	0,99341	29	—
36	Wasser-Pyridin	0,06–49,8	1	40,2	5,48	7,09	0,12	0,99599	29	—
37	1-Butanol-CS ₂	0,01–10,9	1	32,6	0,03	2,42	0,028	0,99906	30	7,5
38	1-Octanol-CS ₂	0,01–6,4	1	32,6	0,06	2,83	0,055	0,99676	30	4,0
39	Pinakolon-CS ₂	0,3–8,0	1	32,6	7,89	9,30	0,26	0,99459	16	—
40	1-Butanol-Tetramethylharnstoff	0,01–10,9	1	41,0	0,91	3,56	0,03	0,99936	31	—
41	Ethanol-Tetramethylharnstoff	0,02–17,1	1	41,0	0,81	3,51	0,03	0,99925	31	—
42	Methanol-Aceton	0,03–24,7	2	49,3	0,31	2,25	0,01	0,99952	30	—
43	Wasser-Ethanol	0,06–55,4	2	55,9	5,47	2,04	0,06	0,99168	24	30
44	Wasser-Ethanol	0,06–55,4	3	72,9	3,08	–1,71	0,02	–0,99846	31	30
45	Ethanol-n-Heptan	0,02–17,1	3	78,7	3,05	–3,19	0,04	–0,99768	31	—
46	Ethanol-Acetonitril	0,02–17,1	4	72,1	0,48	2,15	0,02	0,99866	47	6,8
47	Methanol-Aceton	0,03–24,7	4	66,3	0,65	4,66	0,014	0,99993	31	—
48	Methanol-1,4-Dioxan	0,03–24,7	4	63,7	2,66	8,52	0,18	0,99384	31	—

^a Das polarere Lösungsmittel wird zuerst genannt. ^b Untersucher Konzentrationsbereich. ^c In mol · l⁻¹. ^d In kcal · mol⁻¹. ^e E_T -Wert der unpolaren Komponente (s. a. Lit. [13]). ^f Siehe Text. ^g Varianz von E_D . ^h Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl. (1). ⁱ Anzahl der Meßpunkte. ^k Für $c_p > c_k$ gilt $E_D = 6,8$ und $c^* = 6,1$. ^l Für $c_p > c_k$ gilt $E_D = 20,0$ und $c^* = 19,1$

von Gl. (3), E_D und c^* , werden als Mittelwerte über eine Meßreihe erhalten, und deshalb sollte der Beitrag ihres Fehlers zu Δc_p verhältnismäßig gering sein. Gleiches gilt für $c_p(\lambda^0)$, dessen Berechnung analog Gl. (5) erfolgt. Den Hauptbeitrag zum Gesamtfehler liefert bei einer Einzelmessung daher Gl. (5), die im folgenden behan-

delt wird. Nach Gl. (5) ist der Fehler in c_p bei konstanter Meßunsicherheit ($\Delta\lambda$) direkt proportional zu der Summe von c_p und c^* und umgekehrt proportional zu E_D und λ^2 . Für $c_p \ll c^*$ ist der absolute Meßfehler in c_p konzentrationsunabhängig, während er für $c_p \gg c^*$ linear abhängig von c_p wird. In diesem Falle ist der

relative Meßfehler in c_p konzentrationsunabhängig. Dies ist für die Praxis besonders wichtig, da der relative Fehler innerhalb des Meßbereichs konstant sein sollte. Ist c^* klein, kann dies sogar über mehrere Zehnerpotenzen an c_p erfüllt sein.

Die umgekehrte Proportionalität zwischen $c_p(\lambda)$ und λ^2 hat für die praktische Auswahl von solvatochromen Farbstoffen Konsequenzen. Zur Erzielung eines minimalen Fehlers in c_p sollte ein solvatochromer Farbstoff mit möglichst langwelliger Absorption verwendet werden (z. B. 1 oder 2). Darüberhinaus sind in wenig polaren Lösungen Farbstoffe mit stark negativer Solvatochromie ($E_D > 0$) vorzuziehen (möglichst langwellige Absorption), während in stark polaren Lösungen solche mit positiver Solvatochromie ($E_D < 0$) günstiger sind.

Für eine genaue Messung von c_p sollten sich die Polaritäten der Komponenten im binären Gemisch hinreichend unterscheiden. Einige Gemische (s. Tabelle 1) weisen Besonderheiten auf: bei hohen Konzentrationen an polarerer Komponente ($c_p > 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) geht die Funktion (1) abrupt in eine andere, analoge mit anderen E_D - und c^* -Werten über. Dies stellt jedoch keine Einschränkung des Analysenverfahrens dar.

Experimenteller Teil

Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem UV-Spektrometer DMR-21 der Fa. Zeiss aufgenommen. Für eine überschlägige Bestimmung von λ_{max} genügt der Farbvergleich mit einer Farbskala: Absorptionswellenlänge-Absorptionsfarbe, z. B. Lit. [5]. Die verwendeten Farbstoffe sind nach Literatur-Angaben [2–4, 11, 12] synthetisiert worden.

Bestimmung von c_p . Eine Glas- oder Quarzküvette von 1 cm Schichtdicke, mit einem Stopfen versehen, wird mit der Flüssigkeitsprobe gegebenenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß gefüllt. Eine geringe Menge des solvatochromen Farbstoffs wird gelöst, bis die Extinktion im Maximum der Solvatochromiebande des Farbstoffs einen Wert zwischen 0,7 und 1,0 erreicht. λ_{max} wird bestimmt. Seine genaue Lokalisierung kann mit der Mathiasschen Regel [1] erfolgen. Der so gefundene Wert wird mit den entsprechenden Konstanten von Tabelle 1 in Gl. (3) eingesetzt und c_p berechnet. c_p kann dann in bekannter Weise in Gew.-% oder Vol.-% der polaren Komponente umgerechnet werden.

Bestimmung der Parameter E_D und c^* für weitere binäre Gemische und solvatochrome Farbstoffe. In einem 10 ml-Meßkolben werden bei 25°C 0,5, 1, 2... 9 ml polarere Komponente einpipettiert und mit der

unpolaren Komponente aufgefüllt. Die Lösung wird mit einem solvatochromen Farbstoff angefärbt und wie oben λ_{max} bestimmt. Nach Umrechnen des Gehalts an polarerer Komponente in c_p wird in einem Diagramm E_T , berechnet nach Gl. (2), gegen $\ln c_p$ aufgetragen. Durch den linearen Teil der Kurve wird eine Gerade gelegt und ihre Steigung (E_D) und der Ordinatenabschnitt (b) bestimmt. Die Berechnung von c^* erfolgt nach Gl. (8).

$$c^* = \exp [(E_T^0 - b)/E_D]. \quad (8)$$

Für diese Prozedur steht das Rechenprogramm POLAR¹ (in FORTRAN V) zur Verfügung, das auch die Meßwerte im nichtlinearen Teil der Kurve berücksichtigt. Die E_D - und c^* -Werte von Tabelle 1 sind mit diesem Rechenprogramm an der Universität Freiburg berechnet worden.

Beispiel für eine c_p -Bestimmung. Der Acetongehalt einer eingestellten Dioxanlösung ($12,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) soll mit Hilfe von Gl. (3) bestimmt werden. Hierfür wird in einer Probe wenig 1 gelöst und λ_{max} bestimmt: 546 nm. Mit Hilfe von Gl. (3) und den E_D - und c^* -Werten von Tabelle 1 wird der Gehalt an Aceton berechnet: $12,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Fehler 0,8%.

Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt und der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

1. Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, 10. Aufl., S. 252, 503. Berlin: VEB 1972
2. Brooker, L. G. S., Keyes, G. H., Heseltine, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 5350 (1951)
3. Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., Bohlmann, F.: Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963)
4. Kamlet, M. J., Hall, T. N., Boykin, J., Taft, R. W.: J. Org. Chem. **44**, 2599 (1979)
5. Klessinger, M.: Chemie in unserer Zeit **12**, 1 (1978)
6. Kosower, E. M.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958)
7. Langhals, H.: Nouv. J. Chimie **5**, 97 (1981)
8. Langhals, H.: Fresenius Z. Anal. Chem. **305**, 26 (1981)
9. Langhals, H.: DOS 30 43 897.2 vom 21. 11. 1980
10. Langhals, H.: DOS 30 43 984.0 vom 21. 11. 1980
11. Langhals, H.: Chem. Ber. (im Druck)
12. Minch, M. J., Shah, S. S.: J. Chem. Educ. **54**, 709 (1976)
13. Reichardt, C.: Angew. Chem. **91**, 119 (1979)
14. Reichardt, C.: Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie 1979
15. Zachmann, H. G.: Mathematik für Chemiker, 2. Aufl., S. 617–619, Weinheim: Verlag Chemie 1974

Eingegangen am 28. Februar 1981

¹ Das Programm wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt