

Vereinfachung der Analyse binärer Flüssigkeitsgemische unter Verwendung des Brechungsindex oder der Dichte

Heinz Langhals

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i.Br., Bundesrepublik Deutschland

A Simplification of the Analysis of Binary Liquid Mixtures by Use of the Index of Refraction or the Density

Summary. The non-linear calibrating plots which are necessary for the analysis of binary liquid mixtures by use of the density are linearized by a two-parameter equation ($r > 0.9998$, $N = 30 \dots 70$). With the index of refraction, corrected by density, an analogous linearization is possible. The latter gives a complementary method when the densities of both components are similar.

Zusammenfassung. Die bei der Analyse binärer Flüssigkeitsgemische mit Hilfe der Dichte erforderlichen nichtlinearen Eichkurven werden mit einer Zwei-Parameter-Gleichung linearisiert ($r > 0.9998$, $N = 30 \dots 70$). Das Analysenverfahren läßt sich dadurch wesentlich vereinfachen. Bei Verwendung des mit der Dichte korrigierten Brechungsindex ist eine analoge Linearisierung möglich. Die letztere Methode ist besonders dann als Komplementärverfahren einsetzbar, wenn die Dichten beider Komponenten ähnlich sind.

Einleitung

Die Analyse binärer Flüssigkeitsgemische wird häufig routinemäßig über eine Messung des Brechungsindex oder der Dichte ausgeführt (siehe z.B. die Verwendung von Spindeln). Der Unkompliziertheit der Messungen steht bei diesem Verfahren aber die Notwendigkeit entgegen, nichtlineare Eichkurven verwenden zu müssen. Eine Linearisierung der Eichkurven brächte eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens.

Wie an anderer Stelle erwähnt [1], wird die Polarität P_G eines binären Gemisches als Funktion seiner Zusammensetzung quantitativ von der Zwei-Parameter-Gleichung (1) beschrieben, in der c_p die molare Konzentration an stärker polarer Komponente und P_G^0 der P_G -Wert der reinen, weniger polaren Komponente bedeuten. E_D und c^* sind die Parameter der Gleichung. Auf der Basis von Gl. (1) unter Verwendung solvatochromer Farbstoffe ist ein empfindliches Verfahren zur Analyse binärer Gemische entwickelt worden [2–4].

$$P_G = E_D \cdot \ln(c_p/c^* + 1) + P_G^0 \quad (1)$$

Da die Dichte eines binären Gemisches auch von seiner Polarität beeinflusst wird und andererseits der Brechungsindex mit der Polarisierbarkeit in Zusammenhang steht, ist zu

fragen, in wieweit diese physikalischen Eigenschaften eines Gemisches von Gl. (1) erfaßt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst soll die Dichte von binären Gemischen in bezug auf die Anwendung von Gl. (1) untersucht werden. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, besteht bei dem typischen Gemisch Methanol/Wasser direkt ein Zusammenhang zwischen der Dichte ρ und $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gl. (1) ($P_G = \rho$; Korrelationskoeffizient $r = 0.99995$ bei 71 Meßwerten). Wasser mit der größeren Dichte ist die stärker polare Komponente (c_p). Durch Umformen von Gl. (1) wird die für die Analyse binärer Gemische benötigte Zwei-Parameter-Gleichung (2) erhalten, mit ρ^0 als Dichte der weniger polaren Komponente. Im genannten Beispiel ist dies die Dichte des reinen Methanols.

$$c_p = c^* \cdot \exp\left(\frac{\rho - \rho^0}{E_D}\right) - c^* \quad (2)$$

Gleichung (2) stellt den direkten Zusammenhang zwischen der Dichte und der molaren Konzentration an Wasser dar. Die beiden Parameter E_D und c^* werden nach den üblichen Verfahren bestimmt.

Die Gültigkeit von Gl. (1) bzw. Gl. (2) ist nicht auf das Gemisch Methanol/Wasser beschränkt, sondern ist auch für andere Lösungsmittel-Kombinationen erfüllt. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Gemische, bei denen die Dichten mit

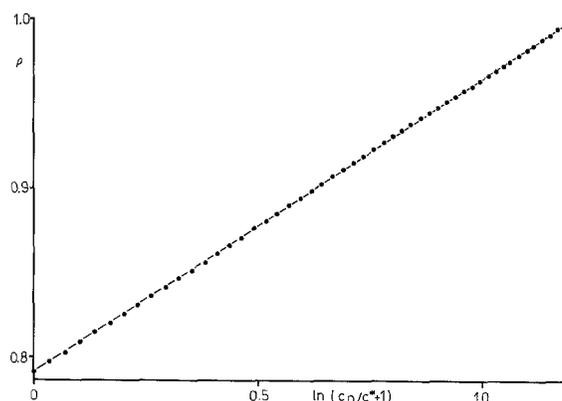


Abb. 1. Linearer Zusammenhang zwischen der Dichte und $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gl. (1) für das Gemisch Methanol/Wasser. (Wegen besserer Übersichtlichkeit sind nicht alle Punkte eingezeichnet)

Tabelle 1. E_D und c^* nach Gl. (1) für verschiedene binäre Gemische^a

Nr. Gemisch ^b	Dichte			Brechungsindex		
	$E_D^c (c^*)^g$	ρ^{0d}	$r^e (N)^h$	$E_D^f (c^*)^g$	$\frac{n_D^{20d}}{\rho^0}$	$r^e (N)^h$
1 Wasser – Methanol	0,17432 (24,535)	0,79093	0,999947 (71)	-0,25744 (19,878)	1,6797	-0,999977 (71)
2 Wasser – Ethanol ⁱ	0,23803 (37,274)	0,79012	0,999966 (37)	-0,35559 (27,219)	1,7243	-0,999986 (37)
3 Glycerin – Wasser	0,95448 (42,598)	0,99726	0,999956 (36)	-0,20182 (10,318)	1,3367	-0,999875 (36)
4 Glucose – Wasser	8,4073 (125,22)	0,99893	0,999809 (51)	-0,35706 (4,8216)	1,3357	-0,999998 (51)
5 Fructose – Wasser	5,1000 (74,056)	0,99906	> 0,999999 (56)	-0,34061 (4,8345)	1,3358	-0,999993 (56)
6 Saccharose – Wasser	3,4721 (26,058)	0,99801	> 0,999999 (63)	-0,33664 (2,5294)	1,3361	-0,999985 (63)
7 Ameisensäure – Wasser	0,37367 (32,973)	0,99810	0,999973 (30)	-0,23455 (18,426)	1,3358	-0,999960 (30)
8 Essigsäure – Wasser ^j	0,07828 (7,9921)	0,99748	0,999715 (53)	-0,04147 (4,8385)	1,33618	-0,999369 (53)

^a Die Berechnung erfolgt auf der Basis der Werte von Lit. [6]; die errechneten Parameter von Gl. (1) sind mit großer Stellenzahl angegeben, um bei der Analyse Rundungsfehler auszuschließen

^b Die zu c_p gehörende Komponente ist zuerst aufgeführt

^c in $g \cdot ml^{-1}$ nach Gl. (1) bzw. Gl. (2); 20° C

^d Berechnet mit Gl. (1) für $c_p = 0$

^e Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl. (1)

^f In $ml \cdot g^{-1}$ nach Gl. (1) bzw. Gl. (3)

^g In $mol \cdot l^{-1}$

^h Anzahl der Meßpunkte

ⁱ $c_p < 39 mol \cdot l^{-1}$

^j $c_p < 12 mol \cdot l^{-1}$

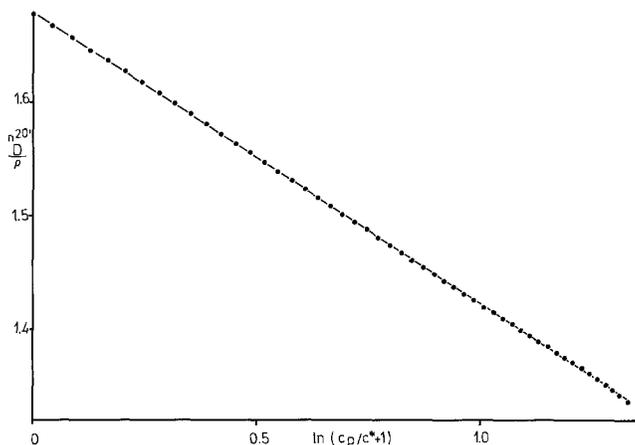


Abb. 2. Linearer Zusammenhang zwischen n_D^{20}/ρ und $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gl. (1) für das Gemisch Methanol/Wasser

hoher Präzision bekannt sind. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, gilt Gl. (1) bzw. Gl. (2) nicht nur bei Gemischen zwischen Flüssigkeiten, sondern auch bei Gemischen zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten (Nr. 4 und 6). Es muß lediglich das Gemisch selbst flüssig sein.

Bei einigen Gemischen, z.B. zwischen Ethanol und Wasser, treten die bekannten Besonderheiten auf, daß sich bei einer bestimmten Konzentration c_k an polarer Komponente die Solvensstruktur abrupt ändert [1]. Bei Auftragung von ρ gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ tritt dann bei c_k ein Knick auf. Für $c_p < c_k$ und $c_p > c_k$ gilt jeweils Gl. (1), allerdings mit unterschiedlichen Parametern E_D und c^* . Für das Analysenverfahren stellen diese Besonderheiten aber keine Einschränkung dar.

Der Brechungsindex als Funktion von c_p läßt sich nicht direkt mit Hilfe von Gl. (1) linearisieren, wie ebenfalls am Beispiel Methanol/Wasser gezeigt werden kann. Es fällt aber

auf, daß im Bereich großer Dichten auch große Brechungsindices beobachtet werden. Korrigiert man nun den Brechungsindex mit der Dichte, setzt man also $P_G = n_D^{20}/\rho$, so erhält man, wie in Abb. 2 dargestellt, nach Gl. (1) eine lineare Beziehung ($r = -0,99998$ bei 71 Meßwerten). Noch geringfügig besser wird die Korrelation, wenn man die um die Dichte korrigierte Debye-Funktion

$$[(n_D^{20})^2 - 1]/\{\rho \cdot [(n_D^{20})^2 + 2]\}$$

verwendet [5]. Für ein Analysenverfahren ist jedoch die einfachere Funktion n_D^{20}/ρ vorzuziehen, die eine hinreichend große Genauigkeit bietet. Die letztere Funktion geht zudem aus der Debye-Funktion durch eine Taylor-Reihenentwicklung hervor.

Durch Umformen von Gl. (1) folgt Gl. (3), die die Grundlage für

$$c_p = c^* \cdot \exp\left(\frac{n_D^{20}}{E_D \cdot \rho} - \frac{n_D^{20}}{E_D \cdot \rho^0}\right) - c^* \quad (3)$$

das Analysenverfahren unter Verwendung des Brechungsindex bildet.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, läßt sich dieses Analysenverfahren ebenfalls breit anwenden. Es muß allerdings außer dem Brechungsindex auch die Dichte des Gemisches bekannt sein. Die Dichte läßt sich zwar mit Gl. (1) bzw. Gl. (2) substituieren, es wird dann aber kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und c_p erhalten.

Für Routineuntersuchungen sind daher die Dichtemesungen vorzuziehen, da hier der Zusammenhang mit c_p einfacher ist als beim Brechungsindex. Die Verwendung des Brechungsindex bietet dabei allerdings eine komplementäre Methode, die immer dann eingesetzt werden sollte, wenn die Dichten der beiden Komponenten ähnlich sind. Gegebenenfalls kann sogar auf die Korrektur der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte verzichtet werden.

Die Fehler des Analysenverfahrens lassen sich analog zu Lit. [4] nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz

Tabelle 2. Analysenbeispiele von Methanol/Wasser-Gemischen unter Verwendung von Gl. (2)

ϱ^a	c_p ber. ^{b,c}	c_p exp. ^{b,d}	% Fehler ^e
0,8518	10,25	10,40	1,4
0,8568	11,27	11,41	1,3
0,9235	27,95	27,67	1,0
0,9273	29,11	28,82	1,0
0,9606	40,40	40,51	0,3
0,9636	41,53	41,71	0,4

^a Dichte des Gemisches in $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ bei 20°C

^b In $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

^c Mit Hilfe von Gl. (2) berechneter Wassergehalt

^d Eingestellter Wassergehalt

^e Bezogen auf den eingestellten Wassergehalt

abschätzen. Der Gesamtfehler von c_p wird in die Einzeltermine von Gl. (4) aufgespalten, für die die Gl. (5) bis Gl. (7) gelten.

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

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

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

$$\Delta c_p(E_D) = \frac{(c_p + c^*)(\varrho - \varrho^0)}{E_D^2} \cdot \Delta E_D \quad (7)$$

Für $\Delta c_p(\varrho^0)$ gilt ein zu Gl. (5) analoger Ausdruck. Den größten Anteil am Gesamtfehler nach Gl. (4) hat $\Delta c_p(\varrho)$ nach Gl. (5), da sich dieser auf eine Einzelmessung bezieht, während die anderen Fehler aus gemittelten Werten stammen. Aus Gl. (5) wird das für die Analyse wichtige Ergebnis erhalten, daß bei Gemischen mit kleinen c^* -Werten der relative Meßfehler über einen großen Konzentrationsbereich konstant ist. Bei großen c^* -Werten im Vergleich zu c_p wächst er mit kleiner werdendem c_p .

Experimenteller Teil

Die verwendeten Werte für die Dichte und die Brechungsindices sind der Lit. [6] entnommen. Die Berechnung der Werte E_D und c^* erfolgt völlig analog zu [4]. In allen untersuchten Fällen ist c_p die Konzentration der Komponente mit der größeren Dichte bzw. dem größeren Brechungsindex. Trägt eine Komponente aber ein Schweratom, so könnte sich dies jedoch umkehren. Bei Vertauschen der Komponenten wird in allen Fällen eine schlechtere Korrelation nach Gl. (1) erhalten.

Die Ausführung der Analyse sei an folgenden Beispielen erläutert:

Zu analysieren sind Gemische zwischen Methanol und Wasser. Für dieses Gemisch hat Gl. (2) die folgenden Parameter: $E_D = 0,17432$ und $c^* = 24,535$. Die Dichte ϱ^0 für reinen Methanol beträgt $0,79093$ [mit Hilfe von Gl. (1) gemittelter Wert; siehe Tabelle 1]. Die eingestellten Konzentrationen an Wasser und die unter Verwendung von Gl. (2) erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Die relativen Analysenfehler liegen zwischen 0,3 und 1,4% je nach Wassergehalt der Lösung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt, sowie Herrn Prof. Dr. C. Rüdhardt für Anregungen.

Literatur

1. Langhals H (1982) Angew Chem 94:739; Angew Chem Int Ed 21:724
2. Langhals H (1981) Fresenius Z Anal Chem 305:26
3. Langhals H (1981) Fresenius Z Anal Chem 308:441
4. Langhals H (1982) Fresenius Z Anal Chem 310:427
5. Langhals H (1984) Z Phys Chem NF eingereicht
6. Weast RC (1982) Handbook of chemistry and physics, 63. Aufl. CRC-Press, Cleveland, Ohio

Eingegangen am 25. November 1983