リン酸-水-メチル *n*-プロピルケトン系の液液平衡*

諸 戸 定 正**・渡 辺 昭**

工業技術院 名古屋工業技術試験所

緒 言

リン酸-水-有機溶媒系の液液平衡は、あまり調べられていないようである^{1,3)}。リン酸-水-メチル *n*-プロピルケトン系についても、その液液平衡データは文献中に見あたらなかったため、今回この系の 25°C における平衡を測定した。

1. 溶解度曲線

試 料： リン酸は試薬特級品をそのまま使用した。メチル *n*-プロピルケトンは特級品を無水炭酸カリウムで脱水後精留したものである。3 成分組成の計算は、リン酸は分析の結果その含量³⁾は 86.03% であったので、残りの 13.97% はすべて水分として計算した。メチル *n*-プロピルケトンの純度は 100% とみなした。

装置と方法： リン酸-水-メチル *n*-プロピルケトン系の溶解度は白濁法⁴⁾によって求めた。

容量 100 ml のガラス製共栓付き三角フラスコ中に重量既知の 2 成分（リン酸とメチル *n*-プロピルケトンまたは水）を入れ、25.0°C の恒温水槽中でふりまぜた後、約 1 時間静置した。これにビューレットより他の 1 成分（水またはメチル *n*-プロピルケトン）を徐々に滴下し、この滴下成分を加えるたびに激しくしんとうして液が白濁する点を求めた。Table 1 がその結果である。

2. 対応線

対応線決定のために用いた装置および方法は既報^{5,6)}のものと同一である。3 成分のいろいろな割合の混合溶液をふりまぜた後、25.0°C の恒温水槽中に 2~3 時間浸漬した。この間約 30 分ごとに激しくふりまぜた後、約 1 時間静置した。分離した両相内のリン酸の濃度はメチルオレンジ-キシレンシアノール FF-フェノールフタレインの混合指示薬を用いて標準酸化ナトリウムによる

中和滴定法^{7,8)}で求めた。その値を Table 2 に示す。溶解度曲線と対応線は Fig. 1 のように表される。この図で、プレイトポイント近くの対応線は若干省略してある。

分配曲線は Fig. 2 のようになる。

3. データの相関

Fig. 3 は Othmer-Tobias のプロット⁹⁾を行った図である。屈折点を有する直線関係が成立する。

Table 1 Solubilities in ternary systems phosphoric acid-water-methyl *n*-propyl ketone (25°C)

Methyl <i>n</i> -propyl ketone [wt %]	Phosphoric acid [wt %]	Water [wt %]
96.37	0	3.63
91.58	4.01	4.41
85.97	7.82	6.21
72.55	16.37	11.08
64.56	21.66	13.78
57.15	25.58	17.27
39.05	35.11	25.84
29.42	39.56	31.02
23.42	42.14	34.44
12.97	46.48	40.55
6.78	48.42	44.80
5.55	48.28	49.17
4.61	42.03	53.36
4.56	0	95.44
4.48	6.44	89.08
4.26	14.28	81.46
4.10	37.63	58.27
3.88	31.97	64.15
3.83	24.45	71.72

Table 2 Tie-line data at 25°C

Run No.	Organic layer			Water layer		
	x_A^*	x_B^{***}	x_C^{**}	x_A^*	x_B^{**}	x_C^{***}
1	0.18	3.6	96.2	18.17	77.5	4.3
2	0.34	3.6	96.1	24.55	71.1	4.3
3	1.80	4.0	94.2	37.62	58.1	4.3
4	2.83	4.1	93.1	39.64	56.1	4.3
5	4.91	5.0	90.1	41.70	53.9	4.4
6	10.51	7.2	82.3	44.40	50.6	5.0
7	16.41	10.5	73.1	45.77	49.0	5.2
8	21.68	13.8	64.5	46.46	48.1	5.4
9	24.42	16.0	59.6	46.86	47.4	5.7
10	28.43	19.0	52.6	47.03	47.0	6.0
11	33.76	24.0	42.2	46.32	40.2	13.5
12	41.0(estm)	32.8	26.2	41.0(estm)	32.8	26.2

* <Liquid-Liquid Equilibria of the System Phosphoric Acid-Water-Methyl *n*-Propyl Ketone>

Received on June 6, 1973

** Sadamasa Moroto (正会員) and Akira Watanabe (正会員)
Gov. Ind. Research Inst., Nagoya, Nagoya, Japan

* Measured data ** From Fig. 1 *** Balanced values

Fig. 1 Solubility curve and tie-lines for phosphoric acid-water-methyl *n*-propyl ketone (25°C)

Fig. 2 Distribution curve for phosphoric acid-water-methyl *n*-propyl ketone

Run No. 8, 9, 10, 11 のようにブレイトポイントに近いところでは、

$$\log y_A : (x_A - y_A) / y_A$$

のプロット²²⁾が Fig. 4 のように良好な直線となる。この相関直線を外挿してブレイトポイントを推定すると、

$$x_A = 41.0$$

という値を得る。

Fig. 3 Othmer-Tobias plot of tie-line data for phosphoric acid-water-methyl *n*-propyl ketone

Fig. 4 Correlation for the high concentration region by Iguchi's plots

結 言

メチル *n*-プロピルケトン-リン酸-水系の相平衡を 25 °C で測り、相互溶解度曲線と対応線データを得た。ブレイトポイントを井口のプロット²²⁾から推定した。

この系は、水相内のリン酸の濃度と有機相内のリン酸濃度の比が 1 より大きく、対応線の傾きは Fig. 1 のような表し方では右さがりとなる。その傾斜はブレイトポイント近くでは、互いにほぼ平行となる。そして水相内のリン酸濃度が約 47~37 wt% と減るにつれて、有機相内のリン酸の濃度が大きくかわることが確かめられた。

Nomenclature

x = wt % of component in water-rich layer
 y = wt % of component in organic solvent-rich layer
 z = wt % of component at plait point

<Subscripts>

A = phosphoric acid
 B = water
 C = methyl *n*-propyl ketone

Literature cited

- Hirata, M. and T. Shiotsuka: "Chūshutsu Kōgaku", Nikkankōgyō-shinbun-sha, p. 389 (1964)
- Iguchi, A.: *Kagaku Kōgaku*, 34, 41 (1970)
- "Kagaku Kōgaku-benran", 3rd ed., Maruzen, p. 712 (1968)
- Kotera, A.: "Butsurikagaku-jikkenhō", Asakura-shoten, p. 147 (1963)
- Moroto, S. and A. Watanabe: *Kagaku Kōgaku*, 35, 370 (1971)
- Moroto, S. and A. Watanabe: *Kagaku Kōgaku*, 36, 323 (1972)
- Moroto, S. and A. Watanabe: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1972, 2317
- JIS, K 9005, Nippon-kikaku-kyōkai (1961)
- Othmer, D.F. and P.E. Tobias: *Ind. Eng. Chem.*, 34, 693 (1942)