

Х. Я. ЛЕВИТМАН, Р. П. ДЕЙЧ, Л. В. ЛАПТЕВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ:
АЦЕТОН — МЕТАНОЛ — ВОДА
И АЦЕТОН — Н. ПРОПАНОЛ — ВОДА
РЕФРАКТОДЕНСИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Обычные химические методы анализа смесей органических соединений, требующие разделения сложной системы на составные части с дальнейшим количественным определением каждой из них в отдельности, очень трудоемки и длительны. Вот почему определенным интерес представляют более простые и ускоренные физико-химические методы, основанные на зависимости физических свойств системы от ее химического состава. В литературе известны работы в данном направлении по анализу смесей как неорганических, так и органических соединений [1—4].

Целью настоящего исследования являлась разработка метода определения состава трехкомпонентных систем: ацетон — метанол — вода и ацетон — н. пропанол — вода по показателю преломления и плотности.

Для построения диаграмм применен графический метод прямоугольного треугольника *, на который нанесены изоденсы и изорефракты при 20° С.

Изучение зависимости плотности d и показателя преломления n от состава осуществлялось по разрезам — линиям, проведенным из вершины прямого угла треугольника на противоположную сторону. Смесей, принадлежащие одному разрезу, характеризуются одинаковым соотношением в содержании компонентов, лежащих в острых углах, т. е. ацетона и метанола (н. пропанола), в то время как процент третьего компонента (воды) возрастает по отношению к общему количеству двух первых от 0 до 100% по мере приближения точки на этой линии к вершине прямого угла. Совокупность смесей одного разреза составляет серию.

Исследование обеих тройных систем проведено по одиннадцати разрезам. Первая и одиннадцатая серии каждой исследованной системы представляют собой бинарные смеси ацетона или соответствующего спирта с водой, содержание которой меняется от смеси к смеси через интервалы, близкие к 10%. В трехкомпонентных системах 2—10 серий соотношение в количествах ацетона и метанола (н. пропанола) в пределах каждой серии остается постоянным, а количество воды возрастает от 0 до 100% опять-таки примерно через 10%.

Для всех приготовленных смесей определены плотность и показатель преломления.

* Построение диаграмм на базе прямоугольного треугольника дает возможность пользоваться миллиметровой бумагой.

Плотность устанавливалась пикнометрическим методом по общепринятой методике и рассчитывалась по формуле

$$d_4^{20} = \frac{P-p}{Q-p} (E_4^{20} - \lambda) \div \lambda,$$

где P — вес пикнометра с исследуемым раствором;

p — вес пустого пикнометра;

Q — вес пикнометра с водой;

E_4^{20} — плотность воды при 20° С (=0,998229);

λ — плотность воздуха.

Показатели преломления определялись при 20° С по рефрактометру ИРФ-22.

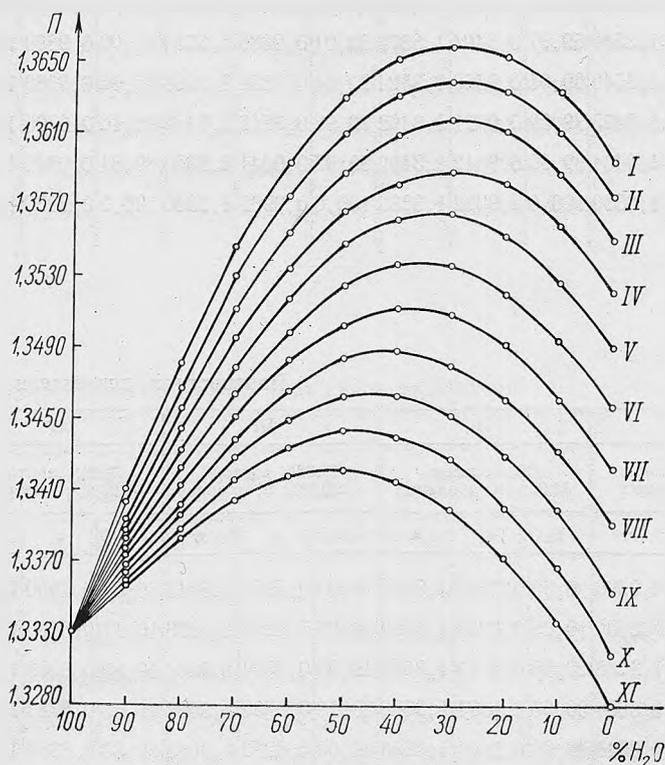


Рис. 1. Изменение показателя преломления по разрезам в зависимости от содержания воды в системе ацетон — метанол — вода.

Полученные экспериментальные данные для системы ацетон — метанол — вода представлены в табл. 1, для системы ацетон — н. пропанол — вода — в табл. 2.

По табличным данным были вычерчены изотермы плотности и показателя преломления изученных разрезов в зависимости от процентного содержания воды.

Плотности и показатели преломления

| Смесь | Плотности и показатели преломления | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------|
| | I | | | II | | | III | | | IV | | | V | | |
| | 100% ацетон 0% метанол | | | 89,99% ацетон 10,01% метанол | | | 80,00% ацетон 20,00% метанол | | | 70,01% ацетон 29,99% метанол | | | 60,04% ацетон 39,96% метанол | | |
| % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | |
| 1 | 0,00 | 0,7920 | 1,3590 | 0,00 | 0,7947 | 1,3572 | 0,00 | 0,7951 | 1,3548 | 0,00 | 0,7960 | 1,3520 | 0,00 | 0,7964 | 1,3488 |
| 2 | 9,99 | 0,8226 | 1,3630 | 10,00 | 0,8200 | 1,3608 | 9,94 | 0,8231 | 1,3585 | 10,05 | 0,8252 | 1,3555 | 9,76 | 0,8233 | 1,3523 |
| 3 | 19,99 | 0,8498 | 1,3650 | 20,12 | 0,8519 | 1,3630 | 20,03 | 0,8507 | 1,3610 | 20,06 | 0,8520 | 1,3580 | 20,02 | 0,8512 | 1,3550 |
| 4 | 30,01 | 0,8752 | 1,3653 | 30,06 | 0,8767 | 1,3636 | 29,97 | 0,8759 | 1,3615 | 30,06 | 0,8772 | 1,3585 | 29,98 | 0,8746 | 1,3562 |
| 5 | 40,01 | 0,8989 | 1,3648 | 40,18 | 0,8997 | 1,3628 | 39,99 | 0,8976 | 1,3605 | 40,12 | 0,9001 | 1,3578 | 40,07 | 0,8980 | 1,3558 |
| 6 | 49,99 | 0,9209 | 1,3626 | 49,82 | 0,9203 | 1,3606 | 49,89 | 0,9199 | 1,3583 | 50,09 | 0,9209 | 1,3563 | 49,92 | 0,9183 | 1,3545 |
| 7 | 59,98 | 0,9400 | 1,3588 | 59,97 | 0,9404 | 1,3570 | 60,01 | 0,9386 | 1,3550 | 60,00 | 0,9399 | 1,3530 | 59,85 | 0,9373 | 1,3514 |
| 8 | 70,00 | 0,9580 | 1,3540 | 69,95 | 0,9563 | 1,3524 | 70,04 | 0,9566 | 1,3508 | 70,06 | 0,9560 | 1,3490 | 69,89 | 0,9549 | 1,3474 |
| 9 | 80,00 | 0,9724 | 1,3475 | 79,99 | 0,9721 | 1,3462 | 79,97 | 0,9716 | 1,3452 | 80,16 | 0,9705 | 1,3440 | 79,94 | 0,9702 | 1,3428 |
| 10 | 90,07 | 0,9858 | 1,3404 | 89,69 | 0,9842 | 1,3402 | 89,97 | 0,9841 | 1,3390 | 89,81 | 0,9840 | 1,3385 | 89,93 | 0,9828 | 1,3380 |
| 11 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 |

в системе ацетон—метанол—вода в зависимости от состава смеси по разрезам

| Смесь | в системе ацетон—метанол—вода в зависимости от состава смеси по разрезам | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|--------|--------------------|---------------------------|--------|--------|
| | VI | | | VII | | | VIII | | | IX | | | XI | | |
| | 50,00% ацетон 50,00% метанол | | | 40,09% ацетон 59,91% метанол | | | 29,99% ацетон 70,01% метанол | | | 20,07% ацетон 79,93% метанол | | | 0% ацетон 100% метанол | | |
| % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | |
| 1 | 0,00 | 0,7976 | 1,3456 | 0,00 | 0,7972 | 1,3422 | 0,00 | 0,7969 | 1,3390 | 0,00 | 0,7951 | 1,3352 | 0,00 | 0,7904 | 1,3300 |
| 2 | 10,15 | 0,8247 | 1,3488 | 10,03 | 0,8240 | 1,3460 | 10,25 | 0,8247 | 1,3432 | 10,01 | 0,8223 | 1,3400 | 10,00 | 0,8202 | 1,3360 |
| 3 | 20,09 | 0,8518 | 1,3520 | 19,97 | 0,8504 | 1,3492 | 20,16 | 0,8515 | 1,3462 | 20,08 | 0,8498 | 1,3430 | 20,00 | 0,8469 | 1,3390 |
| 4 | 30,86 | 0,8758 | 1,3534 | 29,89 | 0,8756 | 1,3508 | 30,06 | 0,8758 | 1,3480 | 30,01 | 0,8732 | 1,3452 | 30,00 | 0,8715 | 1,3410 |
| 5 | 40,26 | 0,8992 | 1,3534 | 39,94 | 0,8980 | 1,3510 | 39,99 | 0,8982 | 1,3486 | 40,07 | 0,8965 | 1,3462 | 40,00 | 0,8946 | 1,3420 |
| 6 | 50,03 | 0,9201 | 1,3522 | 49,97 | 0,9181 | 1,3500 | 49,97 | 0,9189 | 1,3482 | 50,20 | 0,9171 | 1,3460 | 50,00 | 0,9156 | 1,3420 |
| 7 | 59,88 | 0,9384 | 1,3494 | 59,86 | 0,9377 | 1,3480 | 59,59 | 0,9376 | 1,3462 | 59,90 | 0,9356 | 1,3447 | 60,00 | 0,9345 | 1,3420 |
| 8 | 69,99 | 0,9551 | 1,3460 | 69,78 | 0,9549 | 1,3448 | 69,89 | 0,9539 | 1,3435 | 70,05 | 0,9524 | 1,3425 | 70,00 | 0,9515 | 1,3420 |
| 9 | 79,96 | 0,9697 | 1,3418 | 79,89 | 0,9700 | 1,3408 | 80,31 | 0,9699 | 1,3398 | 80,06 | 0,9685 | 1,3390 | 80,00 | 0,9666 | 1,3380 |
| 10 | 89,77 | 0,9836 | 1,3374 | 89,87 | 0,9836 | 1,3370 | 89,98 | 0,9833 | 1,3366 | 89,81 | 0,9825 | 1,3360 | 90,00 | 0,9815 | 1,3360 |
| 11 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 |

Таблиц

Плотности и показатели преломления в системе

| Смесь | Плотности и показатели преломления в системе | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|--------|--------------------|----------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| | I | | | II | | | III | | | IV | | | V | | |
| | 100% ацетон 0% н. пропанол | | | 90% ацетон 10,00% н. пропанол | | | 79,82% ацетон 20,18% н. пропанол | | | 70,00% ацетон 30,00% н. пропанол | | | 60,00% ацетон 40,00% н. пропанол | | |
| % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | |
| 1 | 0,00 | 0,7920 | 1,3590 | 0,00 | 0,7937 | 1,3615 | 0,00 | 0,7951 | 1,3642 | 0,00 | 0,7960 | 1,3668 | 0,00 | 0,7967 | 1,3694 |
| 2 | 9,99 | 0,8226 | 1,3630 | 10,09 | 0,8229 | 1,3653 | 10,23 | 0,8250 | 1,3676 | 10,17 | 0,8253 | 1,3698 | 9,90 | 0,8253 | 1,3718 |
| 3 | 19,99 | 0,8498 | 1,3648 | 20,08 | 0,8513 | 1,3666 | 19,90 | 0,8504 | 1,3684 | 19,89 | 0,8509 | 1,3704 | 20,02 | 0,8492 | 1,3722 |
| 4 | 30,01 | 0,8752 | 1,3654 | 30,09 | 0,8771 | 1,3668 | 30,19 | 0,8762 | 1,3683 | 29,83 | 0,8747 | 1,3697 | 30,00 | 0,8720 | 1,3709 |
| 5 | 40,01 | 0,8989 | 1,3648 | 40,09 | 0,9001 | 1,3658 | 40,00 | 0,8986 | 1,3668 | 39,83 | 0,8986 | 1,3678 | 40,19 | 0,8953 | 1,3686 |
| 6 | 49,99 | 0,9209 | 1,3626 | 50,03 | 0,9210 | 1,3633 | 50,52 | 0,9195 | 1,3640 | 49,85 | 0,9183 | 1,3648 | 50,13 | 0,9173 | 1,3653 |
| 7 | 59,98 | 0,9400 | 1,3588 | 60,20 | 0,9403 | 1,3594 | 60,23 | 0,9379 | 1,3600 | 59,96 | 0,9382 | 1,3606 | 60,00 | 0,9356 | 1,3610 |
| 8 | 70,00 | 0,9580 | 1,3540 | 69,94 | 0,9572 | 1,3545 | 70,12 | 0,9560 | 1,3551 | 69,83 | 0,9573 | 1,3556 | 70,09 | 0,9549 | 1,3560 |
| 9 | 80,00 | 0,9724 | 1,3470 | 80,02 | 0,9720 | 1,3474 | 80,24 | 0,9719 | 1,3480 | 80,02 | 0,9718 | 1,3485 | 80,02 | 0,9709 | 1,3489 |
| 10 | 90,07 | 0,9853 | 1,3402 | 89,96 | 0,9853 | 1,3404 | 89,77 | 0,9853 | 1,3406 | 89,84 | 0,9852 | 1,3408 | 89,71 | 0,9841 | 1,3410 |
| 11 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 |

ацетон—н. пропанол—вода в зависимости от состава смеси по разрезам

| Смесь | ацетон—н. пропанол—вода в зависимости от состава смеси по разрезам | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| | VI | | | VII | | | VIII | | | IX | | | XI | | |
| | 50,00% ацетон 50,00% н. пропанол | | | 40,03% ацетон 59,97% н. пропанол | | | 30,09% ацетон 70,00% н. пропанол | | | 20,00% ацетон 80,00% н. пропанол | | | 0,00% ацетон 100,00% н. пропанол | | |
| % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | % H ₂ O | d | n | |
| 1 | 0,00 | 0,7982 | 1,3723 | 0,00 | 0,7999 | 1,3750 | 0,00 | 0,8010 | 1,3776 | 0,00 | 0,8026 | 1,3803 | 0,00 | 0,8043 | 1,3850 |
| 2 | 10,05 | 0,8246 | 1,3740 | 9,98 | 0,8249 | 1,3760 | 9,97 | 0,8262 | 1,3782 | 10,18 | 0,8280 | 1,3802 | 10,09 | 0,8277 | 1,3810 |
| 3 | 20,02 | 0,8503 | 1,3737 | 19,92 | 0,8492 | 1,3754 | 20,01 | 0,8503 | 1,3770 | 20,20 | 0,8532 | 1,3788 | 20,01 | 0,8489 | 1,3810 |
| 4 | 29,95 | 0,8725 | 1,3723 | 29,92 | 0,8712 | 1,3734 | 30,00 | 0,8711 | 1,3747 | 30,01 | 0,8702 | 1,3758 | 30,00 | 0,8709 | 1,3780 |
| 5 | 39,99 | 0,8938 | 1,3694 | 39,90 | 0,8935 | 1,3705 | 40,00 | 0,8975 | 1,3713 | 40,09 | 0,8937 | 1,3722 | 40,02 | 0,8909 | 1,3730 |
| 6 | 49,99 | 0,9169 | 1,3658 | 50,11 | 0,9143 | 1,3665 | 50,01 | 0,9143 | 1,3670 | 50,21 | 0,9139 | 1,3675 | 50,00 | 0,9142 | 1,3680 |
| 7 | 60,00 | 0,9368 | 1,3615 | 60,01 | 0,9400 | 1,3620 | 60,02 | 0,9335 | 1,3623 | 60,14 | 0,9325 | 1,3626 | 60,02 | 0,9344 | 1,3630 |
| 8 | 70,00 | 0,9539 | 1,3563 | 70,17 | 0,9559 | 1,3566 | 70,00 | 0,9527 | 1,3570 | 69,78 | 0,9542 | 1,3573 | 70,00 | 0,9523 | 1,3580 |
| 9 | 80,00 | 0,9711 | 1,3492 | 79,99 | 0,9707 | 1,3496 | 80,04 | 0,9706 | 1,3500 | 80,01 | 0,9714 | 1,3505 | 80,05 | 0,9680 | 1,3510 |
| 10 | 90,00 | 0,9850 | 1,3412 | 89,90 | 0,9849 | 1,3414 | 90,00 | 0,9843 | 1,3416 | 90,22 | 0,9857 | 1,3418 | 90,02 | 0,9848 | 1,3420 |
| 11 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 | 100,00 | 0,9982 | 1,3330 |

Как видно из табл. 1 и 2, плотности смесей обеих исследованных систем закономерно возрастают в пределах каждой серии по мере увеличения процента воды в них. Это дает возможность получить изоденсы для нанесения на треугольную диаграмму методом горизонтальных разрезов на соответствующих графиках по точкам различных серий с одинаковыми значениями плотности [4].

Зависимость между показателем преломления и процентом воды в смесях каждой серии выражается кривыми, проходящими через максимум (рис. 1).

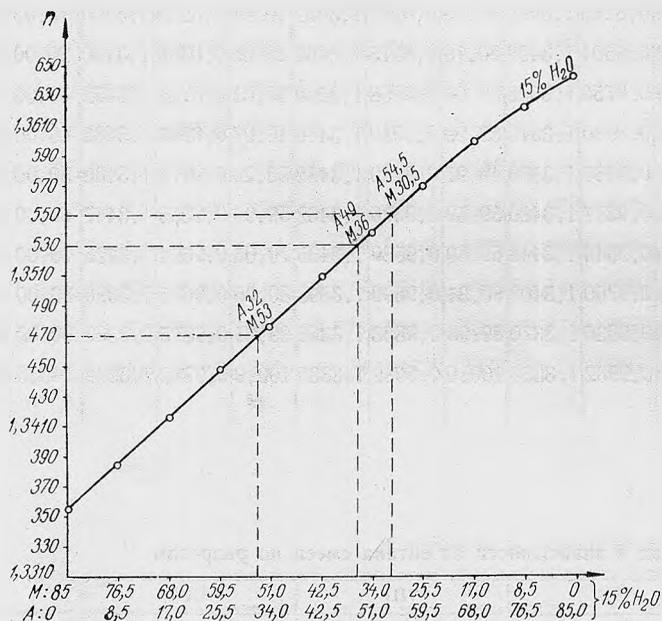


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от соотношения ацетона и метанола в смеси при 15% воды.

Аналогичны по характеру кривые зависимости показателя преломления от процента воды в системе ацетон — н. пропанол — вода.

Горизонтальные сечения изотерм на таких графиках не дают достаточного количества точек для построения изорефракта, что особенно сказывается в областях диаграммы с малым содержанием воды.

Для получения дополнительных данных по вертикальным разрезам изотерм (см. рис. 1) были построены вспомогательные графики зависимости показателя преломления от соотношения между ацетоном и соответствующим спиртом при заданных процентах воды.

На рис. 2 представлен график, построенный по вертикальному разрезу, указанному на рис. 1 пунктирной прямой.

Каждая такая кривая соответствует на треугольной диаграмме разрезу, параллельному гипотенузе.

Таким образом, вспомогательные графики позволяют устанавливать на диаграмме координаты точки, отвечающей заданному показателю преломления, между линиями экспериментально исследованных разрезов.

На рис. 3 представлена диаграмма системы ацетон—метанол—вода,

на которую нанесены изоденсы с интервалом в значении плотности в 0,01 и изорефракты с интервалом в 0,002 показателя преломления.

Аналогичная диаграмма построена для системы ацетон — н. пропанол — вода.

Количественный анализ смесей, состоящих из ацетона, н. пропанола, воды производится следующим образом: при 20° С определяются плотность и показатель преломления исследуемой смеси, по которым на со-

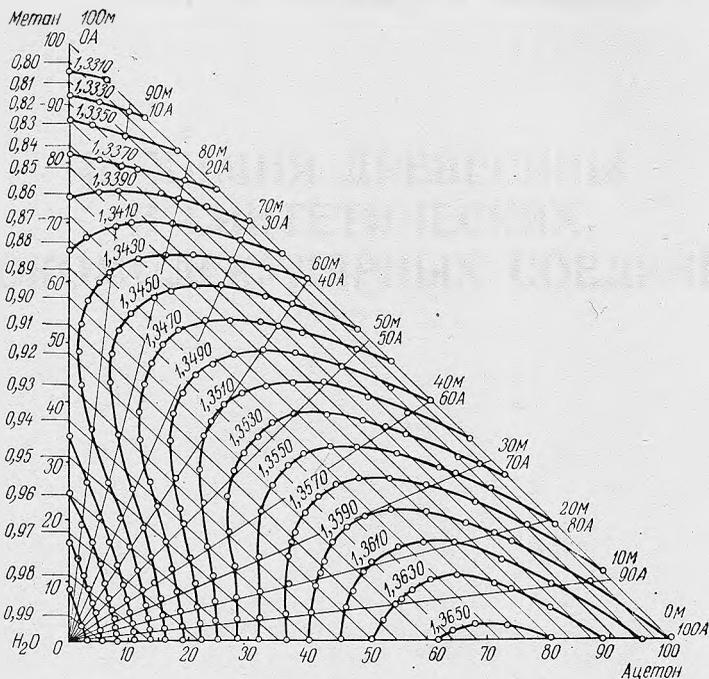


Рис. 3. Диаграмма трехкомпонентной системы ацетон — метанол — вода.

ответствующей диаграмме находят точку пересечения изоденсы с изорефрактой. Последняя дает возможность рассчитать состав смеси в весовых процентах. При отклонении найденных значений d и n от нанесенных изолиний следует прибегнуть к интерполированию.

С целью оценки точности предлагаемого рефрактоденсимметрического метода анализа были произведены расчеты ошибок по величине смещения изоденс и изорефракта на диаграмме при измерении свойств с точностью $\pm 2-3 \cdot 10^{-4}$.

Для системы ацетон — метанол — вода рассчитанная таким образом ошибка не превышает по всему полю диаграммы 1,5% относительных.

На диаграмме системы ацетон — н. пропанол — вода удовлетворительные результаты в пределах двух относительных процентов могут быть получены для смесей, содержащих не более 50% воды.

Выводы

1. Исследованы показатели преломления и плотности систем ацетон—метанол—вода и ацетон—н. пропанол—вода.

2. По полученным значениям указанных величин вычерчены диаграммы трехкомпонентных систем: ацетон — метанол — вода, ацетон — н. пропанол — вода.

Литература

- [1] Н. И. Висячин, В. Н. Ермин. Зав. лаб., 6, 1218 (1937). [2] Д. А. Франк-Каменецкий, Е. Е. Фридман. Зав. лаб., 13, 43 (1947). [3] А. Б. Здановский. Тр. ВНИИГа, 21, 359 (1949). [4] М. А. Усанович, А. И. Мун. ЖПХ, 28, 4 (1955).