

BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, İletkenliği ve Faz Dengelerinin Araştırılması

Hasan ERGE¹, Vedat ADIGÜZEL², Ali Rıza KUL¹

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü, 65080 Van
²Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümü, 36100 Kars

Özet: Na⁺, Ba²⁺//Cl⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O dördü karşılıklı sistemin bünyesinde yer alan BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin 0°C de çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengeleri araştırılmıştır. Araştırma sırasında söz konusu sistemin aşağıdaki bileşime sahip bir ötonik noktası tespit edilmiştir (% kütle olarak): BaCl₂-22.53, Ba(H₂PO₂)₂-7.85 ve H₂O-69.62. Tespit edilen bu ötonik noktada sıvı faz ile iki katı faz dengede bulunmaktadır : BaCl₂.2H₂O ve Ba(H₂PO₂)₂.H₂O.

Anahtar kelimeler: sistem, hipofosfit, baryum, kristallenme alanı, doymun çözelti.

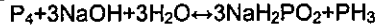
Investigation of The Solubility, Density, Conductivity and Phases in The Equilibrium in The BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Ternary Systems by The Isothermal Method at 0°C

Abstract: The solubility and phase equilibrium in the BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O system has been investigated by the isothermal method at 0°C. For the system in question, an invariant thereir point has been determined as following : BaCl₂-22.53, Ba(H₂PO₂)₂-7.85 ve H₂O-69.62%. In this point invariant two phase solid following are in equilibrium : BaCl₂.2H₂O and Ba(H₂PO₂)₂.H₂O.

Key world: system, hypophosphate, barium, crystallisation field, solution saturated.

Giriş

Hipofosfitlerin elde edilmesi için klasik yöntemle göre beyaz fosforun, kuvvetli bazların (alkali ve alkali toprak metallerin hidroksitleri) sıcak çözeltileriyle muamelesiyle gerçekleştirilir. (Van Wazer, 1953)



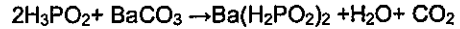
Hidroksitleri suda çözünmeyen elementlerin hipofosfitlerinin elde edilmesi için çok basamaklı tepkimelerden geçirilerek gerçekleştirilir. Hipofosfitlerin daha kolay ve pratik olabilecek yöntemlerle elde edilmesinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması için M⁺, M²⁺ // X⁻, (H₂PO₂)⁻ // H₂O (M⁺: Na⁺, K⁺, NH₄⁺ vs.); (M²⁺: Ba²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ vs.); (X⁻: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ vs.) dördü karşılıklı su-tuz sistemlerinin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüklerinin ve faz dengelerinin araştırılmaları belli bir teorik pratik önem taşımaktadır (Dolinina ve ark., 1998; Alişoğlu, 1998; Anosov, 1987).

Yaptığımız çalışmada yukarıda gösterilen dördü karşılıklı su-tuz sistemine ait olan Na⁺, Ba²⁺//Cl⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O bünyesinde yer alan BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin 0°C de elde edilen deneysel sonuçları ve onların esasında çizilen faz diyagramları gösterilmiştir.

Materyal ve Yöntem

BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin 0°C de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması için

Riedel-de Haen ve Merk'in tuzları kullanılmıştır. Ba(H₂PO₂)₂ tuzu ise;



reaksiyonu ile laboratuarda saf olarak ve iki defa kristallendirilerek elde edilmiştir.

Sistemin sıvı fazının analizi çözeltilerde bulunan Ba²⁺, Cl⁻ ve (H₂PO₂)⁻ iyonlarının tayinine dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Ba²⁺ iyonu; kompleksometri yöntemiyle (ve de gravimetrik yöntemle), Cl⁻ iyonu ise; arjentometrik yöntemle tayin edilmiştir (Prshibil, 1960; Verbitskaya ve Romanova, 1960; Gillebrant, 1957).

Sistemin katı fazının bileşiminin tayini ise Schreinemakers'in kuru kalıt yöntemiyle yapılmıştır.

BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O tarafından BaCl₂ yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 9 deneysel nokta ve BaCl₂.2H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 4 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

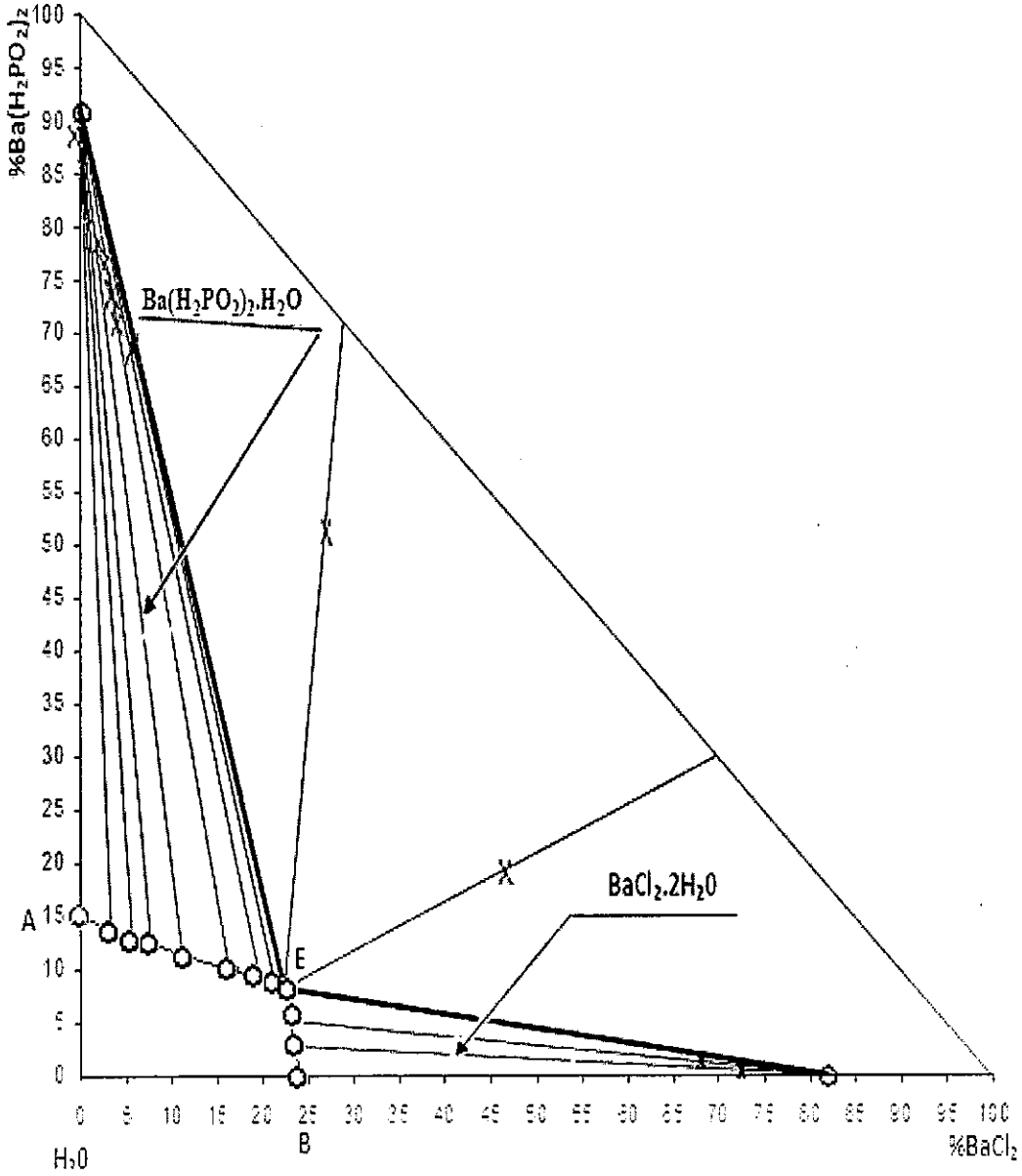
Çizelge 1'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin Rozeboom yöntemiyle faz diyagramı çizilmiştir (Rozeboom, 1887). (Şekil 1).

Çizelge 1. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü su- tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan fazların bileşimi.

No	Sıvı Faz(% Kütle)			Kuru Kalık(%Kütle)		Katı Fazın Bileşimi
	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	H ₂ O	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	
1	0.00	15.03	84.97	0.00	92.38	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
2	3.51	12.98	83.51	0.85	87.15	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
3	5.64	12.93	81.43	1.12	83.14	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
4	7.94	12.39	79.67	1.95	78.05	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
5	11.37	10.85	77.78	2.78	75.14	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
6	16.19	10.09	73.72	3.95	73.02	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
7	20.35	9.06	70.59	4.86	71.23	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
8	21.23	8.93	69.84	5.12	68.75	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O
9	22.53	7.85	69.62	23.65	57.95	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O+BaCl ₂ .2H ₂ O
10	22.53	7.85	69.62	47.13	18.56	Ba(H ₂ PO ₂) ₂ . H ₂ O+BaCl ₂ .2H ₂ O
11	22.93	5.27	71.80	68.13	1.55	BaCl ₂ .2H ₂ O
12	23.52	2.63	73.85	72.02	0.85	BaCl ₂ .2H ₂ O
13	24.12	0.00	75.88	83.12	0.00	BaCl ₂ .2H ₂ O

Çizelge 2. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü,yoğunluğu ve iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi.

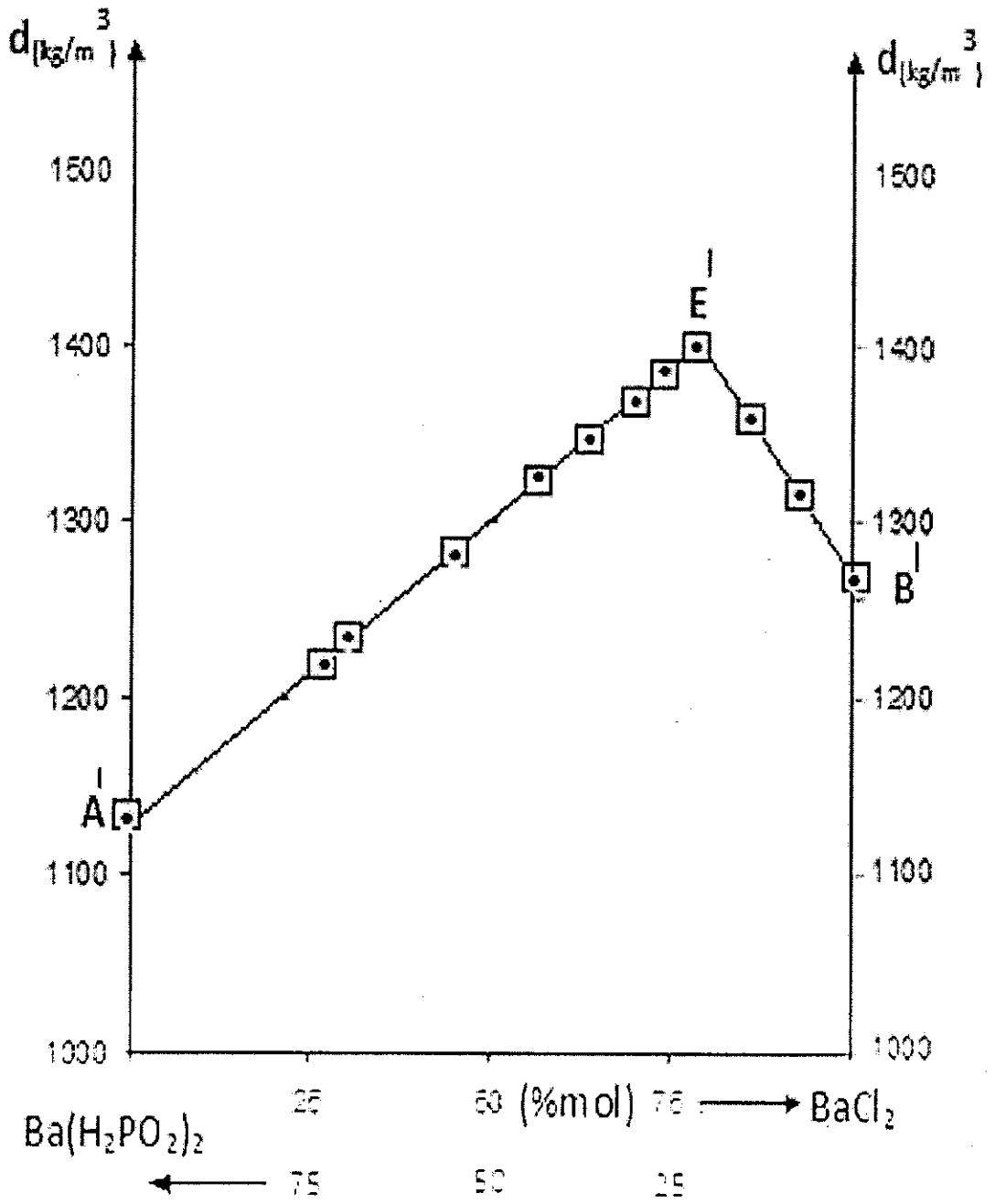
No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100.Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	d (kg.m ⁻³)	İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	H ₂ O	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂			
1	0.00	15.03	84.97	0.00	100	8429	1143	5890
2	3.51	12.98	83.51	25.76	74.24	7030	1185	5570
3	3.64	12.93	81.43	26.15	73.85	6954	1208	5390
4	7.94	12.39	79.67	45.24	54.76	5274	1232	5180
5	11.37	10.85	77.78	56.80	43.20	4547	1272	4880
6	16.19	10.09	73.72	67.24	32.76	3534	1328	4460
7	20.35	9.06	70.59	74.24	25.76	2971	1374	4100
8	21.23	8.93	69.84	76.90	23.10	2917	1385	4010
9	22.53	7.85	69.62	78.60	21.40	2764	1399	3900
10	22.53	7.85	69.62	78.60	21.40	2764	1399	3900
11	22.93	5.27	71.80	84.60	15.40	3069	1360	4210
12	23.52	2.63	73.85	91.70	8.30	3417	1320	4760
13	24.12	0.00	75.88	100	0.00	3517	1260	5300



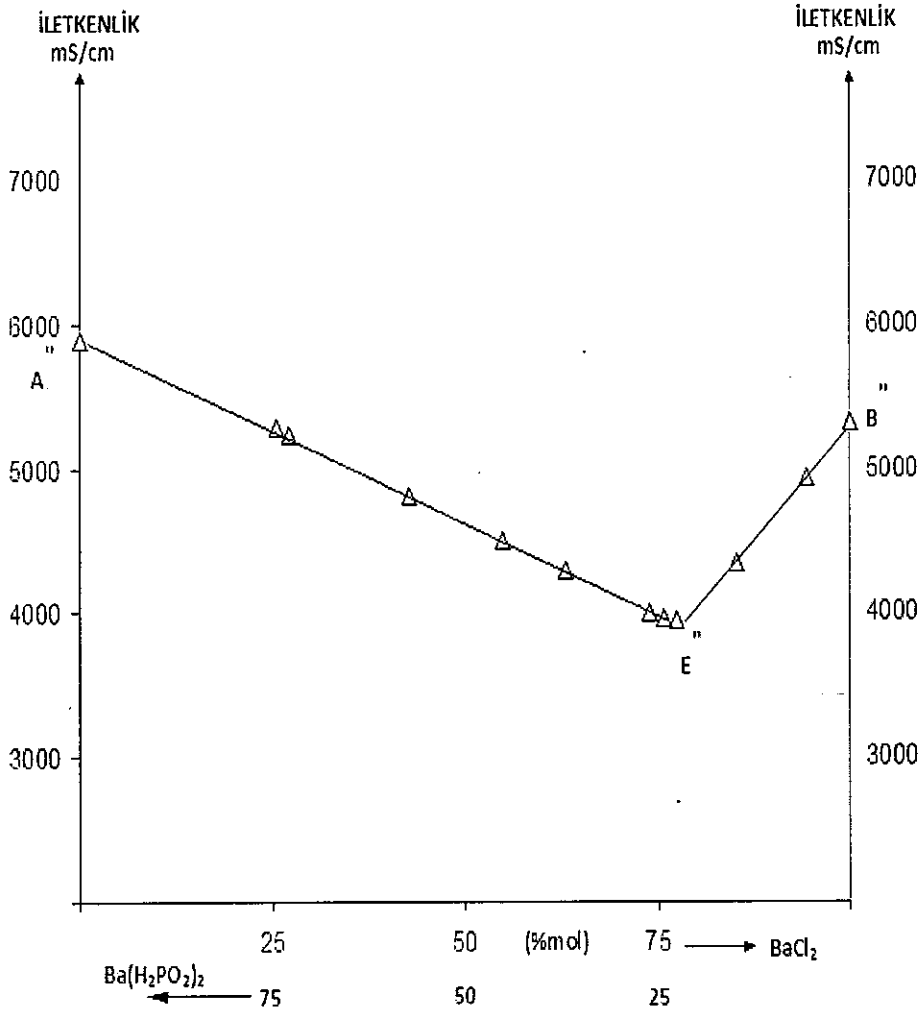
Şekil.1. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rozeboom Yöntemi).

Çizelge 2'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta

sistemin yoğunluğunun ve iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramları çizilmiştir (Şekil 2-3).



Şekil.2. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin yoğunluğunun Yeneke- Le Chatelier diyagramı.



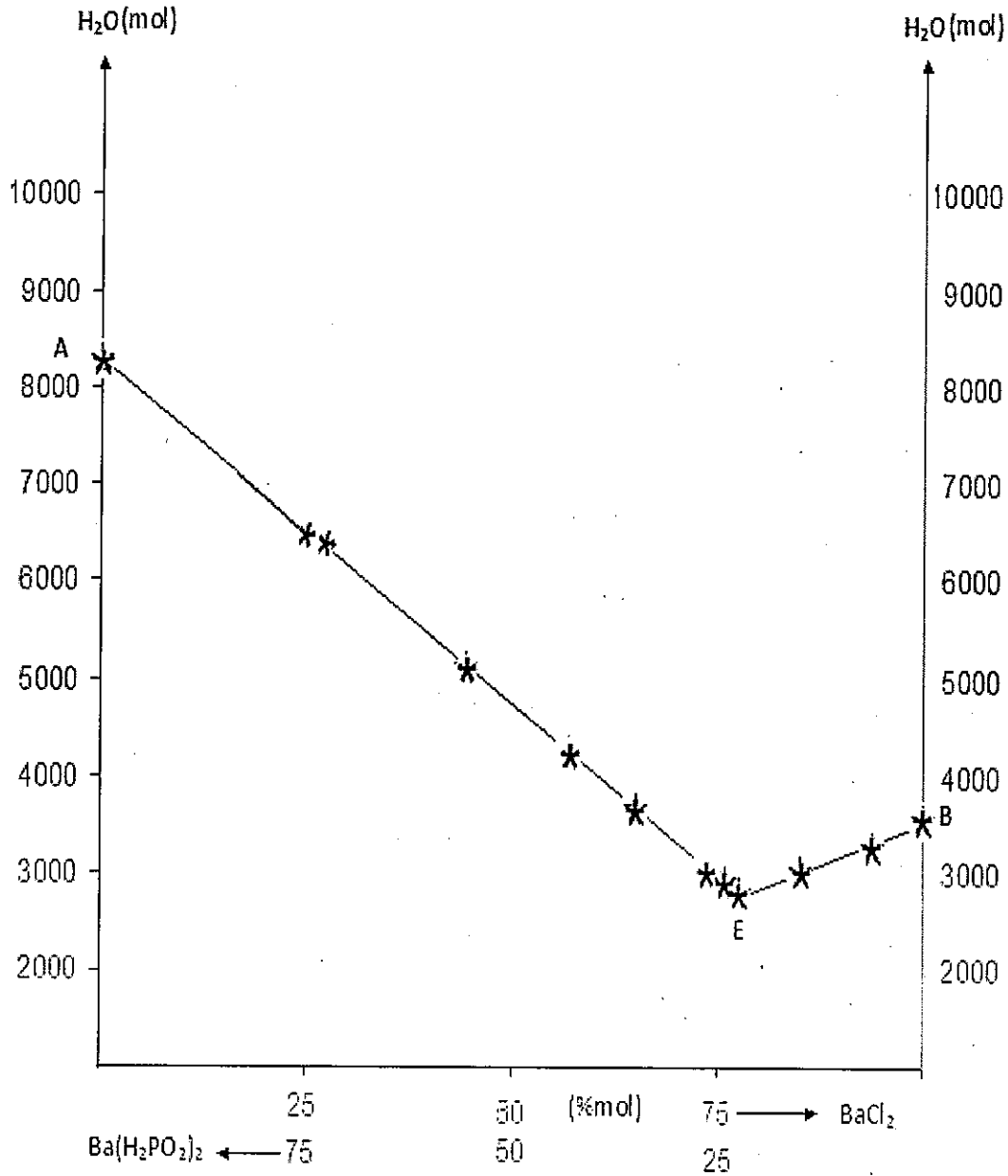
Şekil.3. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin iletkenliğinin Yeneke- Lé Chatelier diyagramı.

BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü su-tuz sisteminin yapılan matematiksel işlemler sonucu % mol olarak 0°C sıcaklıktaki bileşimi % kütle ifadesine dayanılarak çizelge 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü.

No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	1000 Mol H ₂ O'da Tuzun Mol Sayısı	
	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	H ₂ O	BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂		BaCl ₂	Ba(H ₂ PO ₂) ₂
1	0.00	15.03	84.97	0.00	100	8281	0.00	12.80
2	3.51	12.98	83.51	25.76	74.24	7030	3.66	10.56
3	3.64	12.93	81.43	26.15	73.85	6954	3.76	10.62
4	7.94	12.39	79.67	45.24	54.76	5274	8.58	10.38
5	11.37	10.85	77.78	56.80	43.20	4547	12.50	9.49
6	16.19	10.09	73.72	67.24	32.76	3534	19.02	9.27
7	20.35	9.06	70.59	74.24	25.76	2971	24.99	8.67
8	21.23	8.93	69.84	76.90	23.10	2917	25.51	8.42
9	22.53	7.85	69.62	78.60	21.40	2764	28.42	7.75
10	22.53	7.85	69.62	78.60	21.40	2764	28.42	7.75
11	22.93	5.27	71.80	84.60	15.40	3069	27.57	5.01
12	23.52	2.63	73.85	91.70	8.30	3417	26.83	2.44
13	24.12	0.00	75.88	100	0.00	3517	28.44	0.00

Çizelge 3'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta diyagramı çizilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke- Le Chatelier diyagramı.

Tartışma ve Sonuç

Elde edilen deneysel sonuçlara göre (Çizelge 1-3 ve Şekil 1-4) BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin bulundurduğu ötonik noktanın bileşimi (% kütle); % 22.53 BaCl₂, 7.85 Ba(H₂PO₂)₂ ve % 69.62 H₂O olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada

sistemin sıvı fazı ile BaCl₂.2H₂O ve Ba(H₂PO₂)₂. H₂O kristal hidratının dengede bulunduğu saptanmıştır.

Çizelge 1. ve Şekil 1. de görüldüğü gibi, 0°C sıcaklıkta BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin araştırılması BaCl₂ -H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada, BaCl₂ tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen Ba(H₂PO₂)₂ tuzun etkisi altında %24.12'den (BaCl₂ tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) azalarak %22.53'e kadar (BaCl₂ tuzunun

ötonik noktadaki çözünürlüğü) düştüğü tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise Ba(H₂PO₂)₂ tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen BaCl₂ tuzun etkisi altında %15.03'ten [Ba(H₂PO₂)₂] tuzun saf sudaki çözünürlüğü) değişerek 7.85'e kadar [Ba(H₂PO₂)₂] tuzun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı görülmüştür.

BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin %kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında BaCl₂ ve Ba(H₂PO₂)₂ tuzların mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltideki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Çizelge 3 ve Şekil 4 .

0°C sıcaklıkta BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve yoğunluğun sistemde Ba(H₂PO₂)₂'in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 2'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂ - H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1260 kg/m³'den (BaCl₂ tuzun doymuş çözeltisinin yoğunluğu) sisteme Ba(H₂PO₂)₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1399 kg/m³'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1143 kg/m³'den [Ba(H₂PO₂)₂] tuzun doymuş çözeltisinin yoğunluğu] sisteme BaCl₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1399 kg/m³'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) arttığı saptanmıştır.

0°C sıcaklıkta BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin

sıvı fazın yoğunluğunun ötonik noktadaki değerinin BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂ tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin yoğunluklarından daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözülmüş olan toplam tuz miktarının [BaCl₂ + Ba(H₂PO₂)₂] daha yüksek olmasına bağlıdır.

0°C sıcaklıkta BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazın iletkenliğinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve iletkenliğin sistemde Ba(H₂PO₂)₂'in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 3'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta BaCl₂ - Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂ - H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 5300 mS/cm değerinden (BaCl₂ tuzun doymuş çözeltisinin iletkenliği) sisteme Ba(H₂PO₂)₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 3900 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) azaldığı görülmüştür.

0°C sıcaklıkta BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin Ba(H₂PO₂)₂ - H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 5890 mS/cm değerinden [Ba(H₂PO₂)₂] tuzun doymuş çözeltisinin iletkenliği] sisteme BaCl₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 3900 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) azaldığı görülmüştür.

Bu değerlendirmeler sonucu; 0°C sıcaklıkta Ba(H₂PO₂)₂ - BaCl₂ - H₂O üçlü sisteminin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan faz diyagramlarından yararlanarak doğal tuz karışımlarında ve sanayi atıklarında birlikte buldukları durumda Ba(H₂PO₂)₂ ve BaCl₂ tuzların birbirinden ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması beklenebilir.

Kaynaklar

- Alişoğlu, V., 1998. *C.R.acad. Sci.Ser.II c 1*:781-785.Paris
Anosov, V.Y., Ozerova,M.I., Fialkova.V.Y., 1987. *Osnovy Fizicokhimicheskogo Analiza*:pp.175-357.Nauka,Moscou.
Dolinina, R.M., Aliev, V.A., Lepeschkov, I.N.,1998. *Zr.Neorg.IKhim*(34) : 1324-1326.
Gillebrant, V.F.,1957. *Practicheskoe Rukovodstvo po Neorganicheskou Anaizu*. M.Goskhimizdat:811.
Prshibil, R.,1960. *Kompleksy v Khimicheskom Analize*.İzd.Inost.Lit.:306.
Rozeboom, B., 1887. *Roc. Trav. Chem. Payz-Bas*, pp. 342-344
Van Wazer,J.R., 1953. *In:Encyclopedia of Chemical Techlogy* Vol.10.Interscience Publishers pp.448-492.New York.
Verbitskaya, T.D., Romanova, N.K.,1960. *Zavodskaya Laoratoriya*. 26,818.