

Na₂Cl₂ - BaCl₂ - 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 dörtlü karşılıklı sistemin bünyesinde yer alan Na₂Cl₂ - BaCl₂ - 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): NaCl - 15.17, BaCl₂ - 12.43 ve H₂O - 72.40.

Tespit edilen bu ötonik noktada sıvı faz ile iki katı faz dengede bulunmaktadır : NaCl ve BaCl₂.2H₂O.

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

Investigation of The Solubility, Density, Conductivity and Phases in The Equilibrium in The Na₂Cl₂ - BaCl₂ - H₂O Ternary Systems by The Isothermal Method at 0 °C

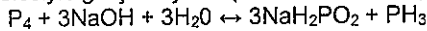
Abstract: The solubility and phase equilibrium in the Na₂Cl₂- BaCl₂ -H₂O system has been investigated by the isothermal method at 0°C. For the system in question, an invariant ternary point has been determined as following : NaCl - 15.17, BaCl₂ - 12.43 and H₂O- 72.40 %.

In this point invariant two phase solid following are in equilibrium : NaCl and BaCl₂.2H₂O .

Key word: ternary system, hypophosphite, barium, crystallization field, saturated solution.

Giriş

Hipofosfitlerin elde edilmesi için klasik yöntemlere göre beyaz fosforun, kuvvetli bazların (alkali ve alkali toprak metallerin hidroksitleri) sıcak çözeltileriyle muamelesiyle gerçekleştirilir (Van Wazer, 1962):



Hidroksitleri suda çözünmeyen elementlerin hipofosfitlerinin elde edilişi çok basamaklı tepkimelerden geçirilerek gerçekleştirilir. Hipofosfitlerin daha kolay ve pratik olabilecek yöntemlerle elde edilmesinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması için M⁺, M⁺⁺ // X⁻, (H₂PO₂)⁻ // H₂O (M⁺:Na⁺, K⁺, NH₄⁺ vs.); (M⁺⁺:Ba²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ vs.); (X=Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ vs.) dörtlü karşılıklı su-tuz sistemlerinin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüklerinin ve faz dengelerinin araştırılmaları belli bir teorik ve pratik önem taşımaktadır (Dolinina ve ark., 1989; Alişoğlu, 1998; 2005).

Yaptığımız çalışmada yukarıda gösterilen dörtlü karşılıklı su-tuz sistemine ait olan Na⁺, Ba²⁺/ Cl⁻, (H₂PO₂)⁻ // H₂O bünyesinde yer alan Na₂Cl₂- BaCl₂- H₂O üçlü sistemin 0°C de elde edilen deneysel sonuçları ve onların esasında çizilen faz diyagramları gösterilmiştir.

Materyal Ve Yöntem

Na₂Cl₂- BaCl₂-H₂O üçlü sistemin 0°C de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması için Riedel-de Haen ve Merck'in tuzları kullanılmıştır.

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

Sistemde çözünürlüğün, yoğunluğun, iletkenliğin ve dengede bulunan fazların araştırılması için elektro-termostata yerleştirilmiş özel cam kap kullanıldı.

Sistemin sıvı fazının yoğunluğunun tayini 5 ml hacmi olan piknometre kullanılarak, iletkenlik ise "JENWAY" kondüktometri cihazı kullanılarak yapılmıştır.

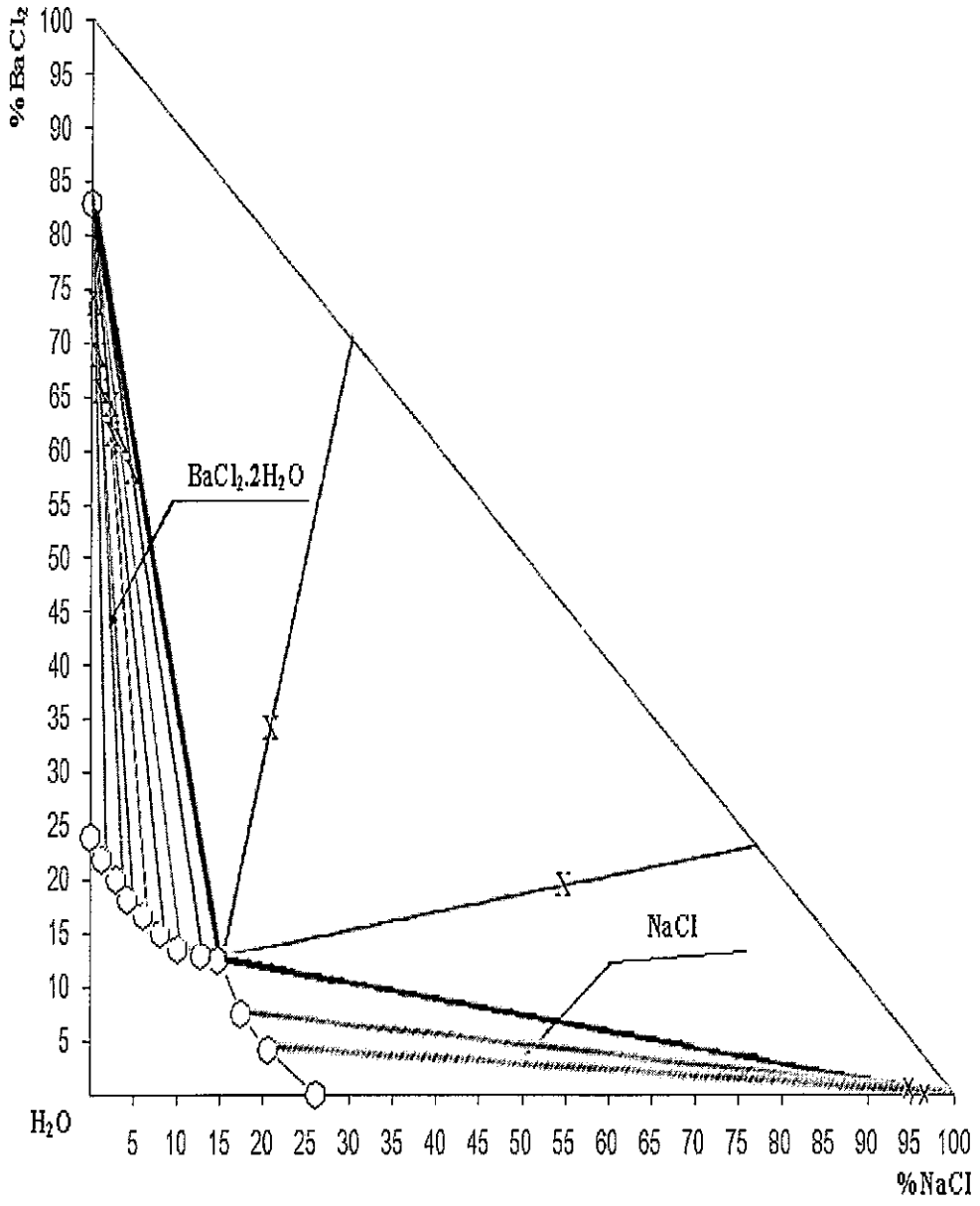
Sistemin katı fazının bileşiminin tayini ise Schreinemakers'in kuru kalıt yöntemiyle yapılmıştır (Anosov ve ark., 1987).

Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin BaCl₂ - H₂O tarafından NaCl yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 9 deneysel nokta ve NaCl-H₂O tarafından BaCl₂ 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 Na₂Cl₂- BaCl₂-H₂O üçlü sistemin Rozeboom yöntemiyle faz diyagramı çizilmiştir (Alişoğlu,1973) (Şekil 1).

Çizelge 1. Na₂Cl₂- BaCl₂-H₂O üçlü su- tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan fazların bileşimi.

No	Sıvı Faz(% Kütle)			Kuru Kalık(%Kütle)		Katı Fazın Bileşimi
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	NaCl	BaCl ₂	
1	0.00	24.12	75.88	0.00	83.25	BaCl ₂ .2H ₂ O
2	2.15	21.25	76.60	1.30	73.15	BaCl ₂ .2H ₂ O
3	3.95	19.50	76.55	2.07	68.93	BaCl ₂ .2H ₂ O
4	5.25	18.14	76.61	2.23	66.81	BaCl ₂ .2H ₂ O
5	7.80	16.08	76.12	2.66	64.28	BaCl ₂ .2H ₂ O
6	8.52	15.01	76.47	5.33	63.33	BaCl ₂ .2H ₂ O
7	11.18	13.35	75.47	6.08	62.05	BaCl ₂ .2H ₂ O
8	13.00	13.05	73.95	8.45	58.87	BaCl ₂ .2H ₂ O
9	15.17	12.43	72.40	35.03	35.14	BaCl₂.2H₂O+NaCl
10	15.17	12.43	72.40	55.05	17.33	BaCl₂.2H₂O+NaCl
11	17.64	7.35	75.01	83.27	1.10	NaCl
12	20.83	4.08	75.09	85.11	0.45	NaCl
13	26.25	0.00	73.75	88.02	0.00	NaCl



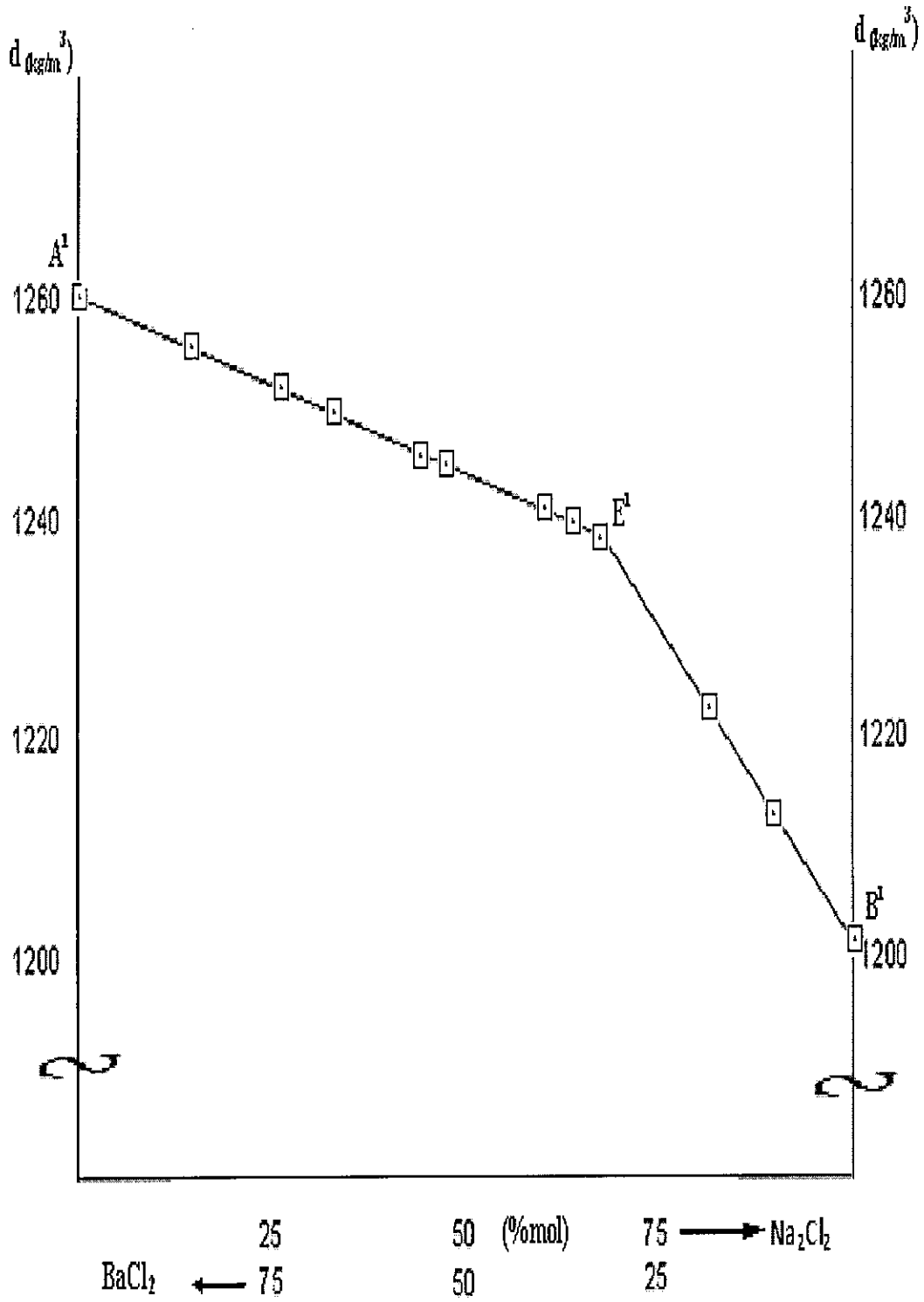
Şekil.1. Na₂Cl₂- BaCl₂-H₂O Üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rozeboom Yöntemi).

Çizelge 2. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ Üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü,yoğunluğu ve iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi.

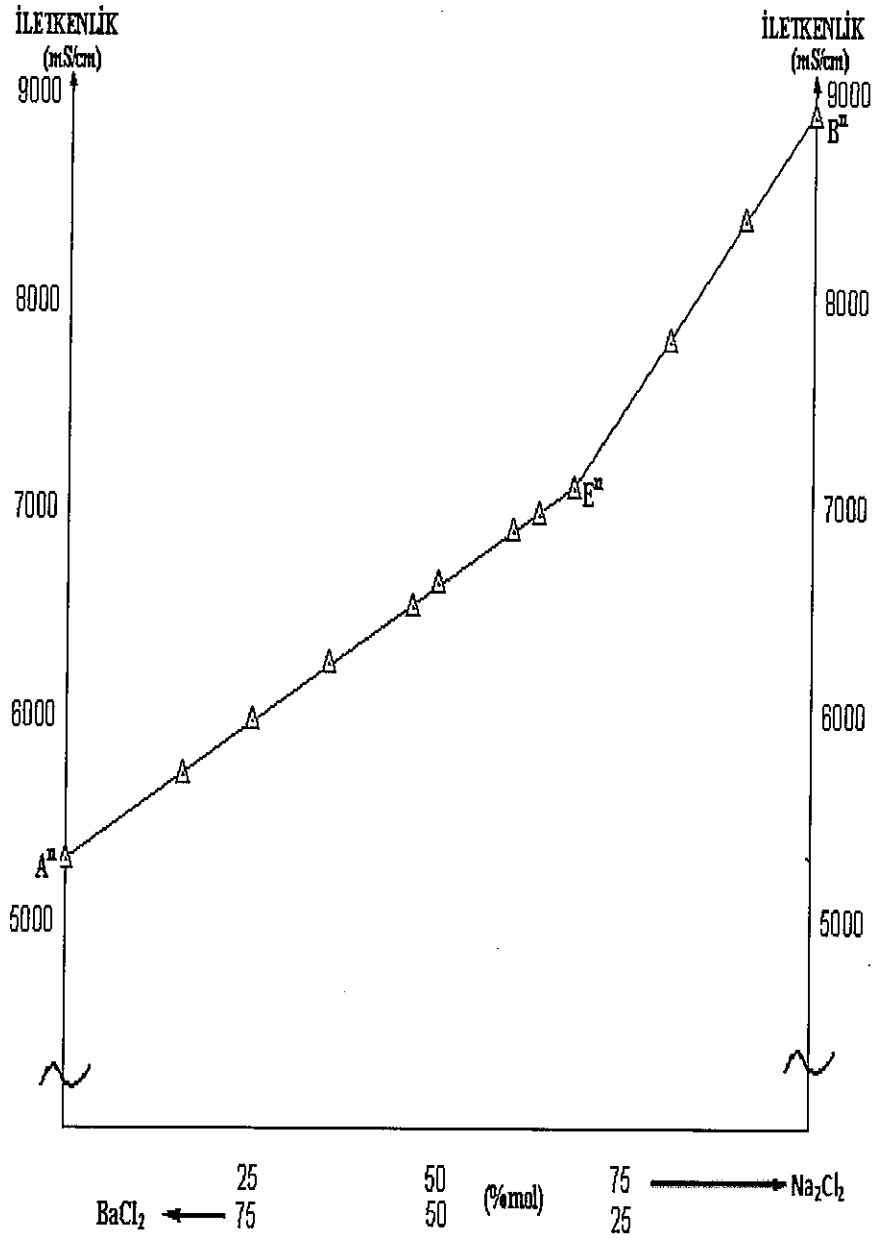
No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	d (kg.m ⁻³)	İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	Na ₂ Cl ₂	BaCl ₂			
1	0.00	24.12	75.88	0.00	100	3638	1260	5300
2	2.15	21.25	76.60	15.26	84.74	3532	1256	5440
3	3.95	19.50	76.55	26.56	73.44	3323	1253	5680
4	5.25	18.14	76.61	34.09	65.91	3224	1252	5800
5	7.80	16.08	76.12	46.53	53.47	2938	1249	6040
6	8.52	15.01	76.47	50.34	49.66	2930	1245	6220
7	11.18	13.35	75.47	60.00	40.00	2621	1241	6580
8	13.00	13.05	73.95	63.79	36.21	2361	1239	6800
9	15.17	12.43	72.40	68.44	31.56	2122	1238	7100
10	15.17	12.43	72.40	68.44	31.56	2122	1238	7100
11	17.64	7.35	75.01	81.18	18.82	2240	1219	7810
12	20.83	4.08	75.09	90.08	9.92	2111	1206	8240
13	26.25	0.00	73.75	100	0.00	1826	1201	8900

Çizelge 2'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta sistemin yoğunluğunun ve iletkenliğinin

Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramları çizilmiştir (Alişoğlu,1973) (Şekil 2-3).



Şekil.2. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin yoğunluğunun Yeneke- Le Chatelier diyagramı.



Şekil.3. Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin iletkenliğinin Yeneke- Le Chatelier diyagramı.

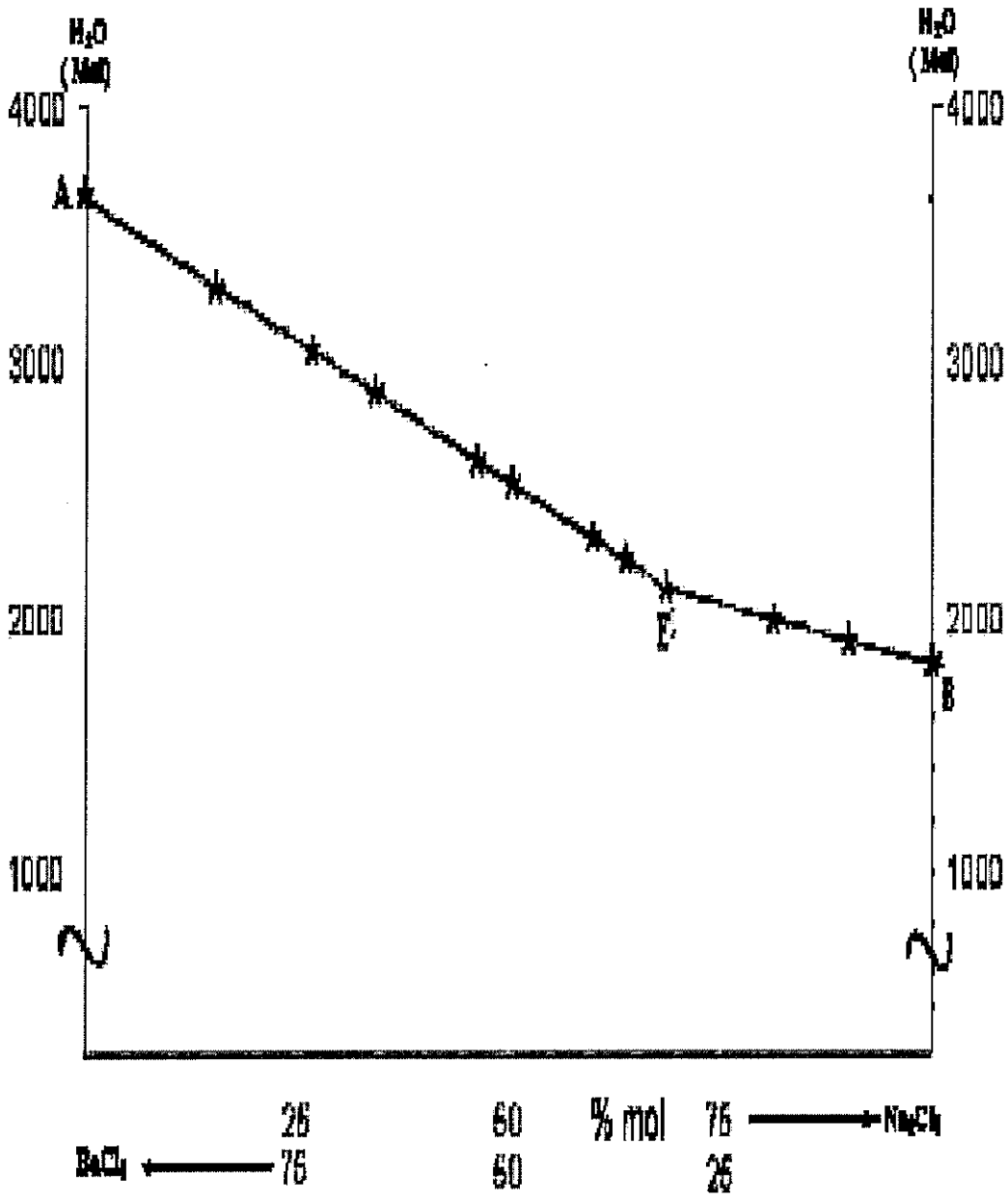
Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki sistemin bileşimi % kütle ifadesine

dayanılarak yapılan matematiksel işlemler sonucu % mol olarak çizelge 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü.

No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H_2O Mol Sayısı	1000 Mol H_2O 'da Tuzun Mol Sayısı	
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	Na ₂ Cl ₂	BaCl ₂		Na ₂ Cl ₂	BaCl ₂
1	0.00	24.12	75.88	0.00	100	3638	0.00	27.49
2	2.15	21.25	76.60	15.26	84.74	3532	4.32	23.99
3	3.95	19.50	76.55	26.56	73.44	3323	7.99	22.10
4	5.25	18.14	76.61	34.09	65.91	3224	10.57	20.44
5	7.80	16.08	76.12	46.53	53.47	2938	15.84	18.20
6	8.52	15.01	76.47	50.34	49.66	2930	17.18	16.95
7	11.18	13.35	75.47	60.00	40.00	2621	22.89	15.26
8	13.00	13.05	73.95	63.79	36.21	2361	27.02	15.34
9	15.17	12.43	72.40	68.44	31.56	2122	32.26	14.87
10	15.17	12.43	72.40	68.44	31.56	2122	32.26	14.87
11	17.64	7.35	75.01	81.18	18.82	2240	36.24	8.40
12	20.83	4.08	75.09	90.08	9.92	2111	42.67	4.70
13	26.25	0.00	73.75	100	0.00	1826	54.76	0.00

Çizelge 3'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramı çizilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke- Le Chatelier diyagramı.

Tartışma ve Sonuç

Elde edilen deneysel sonuçlara göre (Çizelge 1-3 ve Şekil 1-4) Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin bulundurduğu ötonik noktanın bileşimi (% kütle); % 15.17 NaCl, % 12.43 BaCl₂ ve % 72.40 H₂O olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile NaCl ve BaCl₂.2H₂O kristal hidratının dengede bulunduğu saptanmıştır.

Çizelge 1 ve Şekil 1'de görüldüğü gibi, 0°C sıcaklıkta Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin NaCl-H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada, NaCl tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen BaCl₂ tuzun etkisi altında %26.25'den (NaCl tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) azalarak %15.17'e kadar (NaCl tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) düştüğü tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂-H₂O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise BaCl₂ tuzun

karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen NaCl tuzun etkisi altında % 24.12'den ($BaCl_2$ tuzun saf sudaki çözünürlüğü) değişerek % 12.43'e kadar ($BaCl_2$ tuzun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı hesaplanmıştır.

Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin $0^\circ C$ 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 NaCl ve $BaCl_2$ tuzların mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltildeki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir (Çizelge 3 ve Şekil 4).

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve yoğunluğun sistemde $BaCl_2$ 'in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 2'de gösterilmiştir.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin $NaCl$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1260 kg/m^3 'den ($NaCl$ tuzun doygun çözeltilisinin yoğunluğu) sisteme $BaCl_2$ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1238 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) azaldığı tespit edilmiştir.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin $BaCl_2$ - H_2O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1201 kg/m^3 'den ($BaCl_2$ tuzun doygun çözeltilisinin yoğunluğu) sisteme NaCl tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1238 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) arttığı saptanmıştır.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun ötonik noktadaki değerinin $NaCl$ - $BaCl_2$ tuzlarının saf sudaki doygun çözeltililerinin yoğunluklarından daha yüksek olması sistemin ötonik

noktadaki bulundurduğu çözünmüş olan toplam tuz miktarının [$NaCl+BaCl_2$] daha yüksek olmasına bağlıdır.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin sıvı fazın iletkenliğinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve iletkenliğin sistemde $BaCl_2$ 'in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 3'de gösterilmiştir.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin $NaCl$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 5300 mS/cm değerinden ($NaCl$ tuzun doygun çözeltilisinin iletkenliği) sisteme $BaCl_2$ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 7100 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği saptanmıştır.

$0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin $BaCl_2$ - H_2O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 8900 mS/cm değerinden ($BaCl_2$ tuzun doygun çözeltilisinin iletkenliği) sisteme NaCl tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 7100 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) azaldığı bulunmuştur.

Bu değerlendirmeler sonucu; $0^\circ C$ sıcaklıkta Na_2Cl_2 - $BaCl_2$ - H_2O 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 NaCl ve $BaCl_2$ tuzların birbirinden ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması beklenebilir.

Kaynaklar

- Van Vezer, D., 1962. *Fosfor i Ego Soedinenija*. İzd. Inost. Lit., M., pp. 282-285.
- Dolinina R.M., Aliyev, V.A., Lepechkov I.N., 1989. Potassium Nitrate- Manganese Hypophosphite- Water System at 20-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 34, N°5, pp. 1324-1326.
- Alişoğlu, V., 2005. Etude de la Solubilité des Phases en Equilibre Dans le Systeme Na^+ , Mn^{++}/Br^- (H_2PO_2)/ H_2O . C.R Chimie 8 : 1684-1687.
- Alişoğlu, V., 1998. Solubility and Phase in Equilibrium in the $K_2Br_2/MnBr_2/Mn(H_2PO_2)_2/H_2O$ System.

C.R.Acad. Sci. Paris, t.1, Serie IIC, pp.781-785.

- Alişoğlu, V., 1973. *Doktora Tezi*. Bakü.
- Prshibil, R., 1960. *Kompleksy v Khimicheskoy Analize*. İzd. Inost. Lit.:306.
- Gillebrant, V.F., 1957. *Prakticheskoe Rukovodstvo po Neorganicheskoy Analize*. M. Goskhimizdat:811.
- Anosov, V.Y., Ozerova, M.I., Fialkov, V.Y., 1987. *Osnovy Fizikokhimicheskogo Analiza*. İzd. Nauka, M. pp. 175-193.