

BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Üçlü Su-Tuz Sisteminin +50⁰C Sıcaklıkta İncelenmesi

Hasan ERGE¹, Vedat ADIGÜZEL², Onur KARATAY¹, Ali Rıza KUL¹

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Van, 65080, Türkiye

².Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya Bölümü, Kars, 36100, Türkiye
e-posta:herge@yyu.edu.tr

Özet : Ba⁺⁺ , Na⁺ , // Cl⁻ , (H₂PO₂)⁻ //H₂O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50⁰C'de çözünürlüğü , yoğunluğu , iletkenliği ve faz dengeleri araştırılmıştır. Söz konusu sistemin aşağıdaki bileşime sahip bir ötonik noktası tayin edilmiştir (% kütle olarak) : BaCl₂ - 28.91 , Ba(H₂PO₂)₂ - 8.79 , H₂O - 62.30. Tayin edilen bu ötonik noktada sıvı faz ile dengede bulunan katı fazın bileşimi BaCl₂.2H₂O ve Ba(H₂PO₂)₂.H₂O'dır.

Anahtar Kelimeler: Su-tuz sistemi, çözünürlük, iletkenlik, yoğunluk, faz dengesi.

Investigation of the BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Water-Salt Ternary System at +50⁰C

Abstract : The solubility and phase equilibrium in the BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O water-salt ternary system has been investigated by the isothermal method at +50⁰C. For the system in question , an invariant therneir point has been determined as following (as percent of mass) : BaCl₂ - 28.91 , Ba(H₂PO₂)₂ - 8.79 , H₂O - 62.30. In this point invariant solid phase following are in equilibrium : BaCl₂.2H₂O ve Ba(H₂PO₂)₂.H₂O

Key Words: Salt-water system, solubility, conductivity, density, phase equilibria

Giriş

Hipofosfitlerin daha kolay ve pratik olacak yöntemlerle elde edilmesinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması için A⁺, M⁺⁺ / X⁻, (H₂PO₂)⁻ // H₂O (A⁺= Na⁺, K⁺, NH₄⁺ vs.) ; (M⁺⁺= Ba⁺⁺, Mn⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺ vs.) ; (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ vs.) dörtlü karşılıklı su – tuz sistemlerinin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüklerinin ve faz dengelerinin araştırılmaları belirli bir teorik ve pratik önem taşımaktadır (Aliev ve Ark. 1985; Erge, 2009).

Çünkü fizikokimyasal analiz yöntemleriyle bir çok deniz, göl ve yeraltı su kaynaklarının ihtiva ettikleri tuzlar için kurulmuş olan üçlü, dörtlü ve beşli su-tuz sistemlerinin araştırılması yapılarak çizilen "Bileşim-Özellik" diyagramları esas alınıp birçok değerli kimyasal maddelerin elde edilişi, geri kazanılması, karışımlardan

ayrılması ve teknolojik üretimi gerçekleştirilmiştir (Adıgüzel, 2010).

Yaptığımız bu çalışmada Na⁺, Ba⁺⁺ / Cl⁻ , (H₂PO₂)⁻ // H₂O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50⁰C'de elde edilen deneysel sonuçları ve onların esasında çizilen faz diyagramları gösterilmiştir.

Materyal ve Yöntem

BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su- tuz sisteminin +50⁰C'de çözünürlüğü ve faz dengelerinin araştırılması için Riedel-de Haen ve Merck'in tuzları kullanılmıştır. Ba(H₂PO₂)₂ tuzu ise 2H₃PO₂ + BaCO₃ Ba(H₂PO₂)₂ + H₂O + CO₂ ↑ reaksiyonu ile saf olarak ve iki defa kristallendirilerek elde edilmiştir (Erge, 2011).

Bu üçlü sistemde çözünürlüğün ve dengede bulunan fazların araştırılması işlemi elektro termostata yerleştirilmiş özel bir cam

kullanılarak yapılmıştır. Sistemin sıvı fazının analizi, çözelti içerisinde bulunan Ba^{++} , Cl^- , $(H_2PO_2)^-$ iyonlarının tayin edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu iyonlardan Ba^{++} iyonu; kompleksometri yöntemiyle (ve de gravimetrik yöntemle) , Cl^- iyonu; arjantimetrik yöntemle, $(H_2PO_2)^-$ iyonu ise spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir (Gülensoy, 2003).

Sistemin katı fazının bileşiminin tayini ise Schreinemakers'in kuru kalıt yöntemiyle yapılmıştır (Erge, 2008).

$BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz

sisteminin $+50^{\circ}C$ 'de çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması sırasında toplam 12 deneysel nokta tespit edilmiştir. Sistemin $BaCl_2$ - H_2O tarafından $Ba(H_2PO_2)_2$ yönüne doğru ötonik noktaya ulaşıncaya kadar 7 deneysel nokta ve $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ yönünde gidildiğinde ise ötonik noktaya varıncaya kadar 5 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazının ve dengede bulunan katı fazının bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin $+50^{\circ}C$ sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan fazların bileşimi.

No	Sıvı Faz(% Kütle)			Kuru Kalık(%Kütle)		Katı Fazın Bileşimi
	$BaCl_2$	$Ba(H_2PO_2)_2$	H_2O	$BaCl_2$	$Ba(H_2PO_2)_2$	
1	0,00	18,24	81,76	0,00	92,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$
2	7,87	15,21	76,92	1,20	85,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$
3	14,07	12,89	73,04	4,20	82,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$
4	20,25	10,98	68,77	6,20	78,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$
5	28,91	8,79	62,30	41,00	40,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O + BaCl_2 \cdot 2H_2O$
6	28,91	8,79	62,30	52,00	18,00	$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O + BaCl_2 \cdot 2H_2O$
7	28,74	8,53	62,72	55,00	8,20	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
8	29,80	6,48	63,72	58,00	6,30	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
9	30,25	5,94	63,81	62,00	5,10	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
10	30,40	2,82	66,78	65,00	2,70	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
11	30,90	1,94	67,15	72,00	1,10	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
12	31,50	0,00	68,79	84,00	0,00	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Çizelge 2. $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin $+50^{\circ}C$ sıcaklıktaki çözünürlüğü, yoğunluğu ve iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi

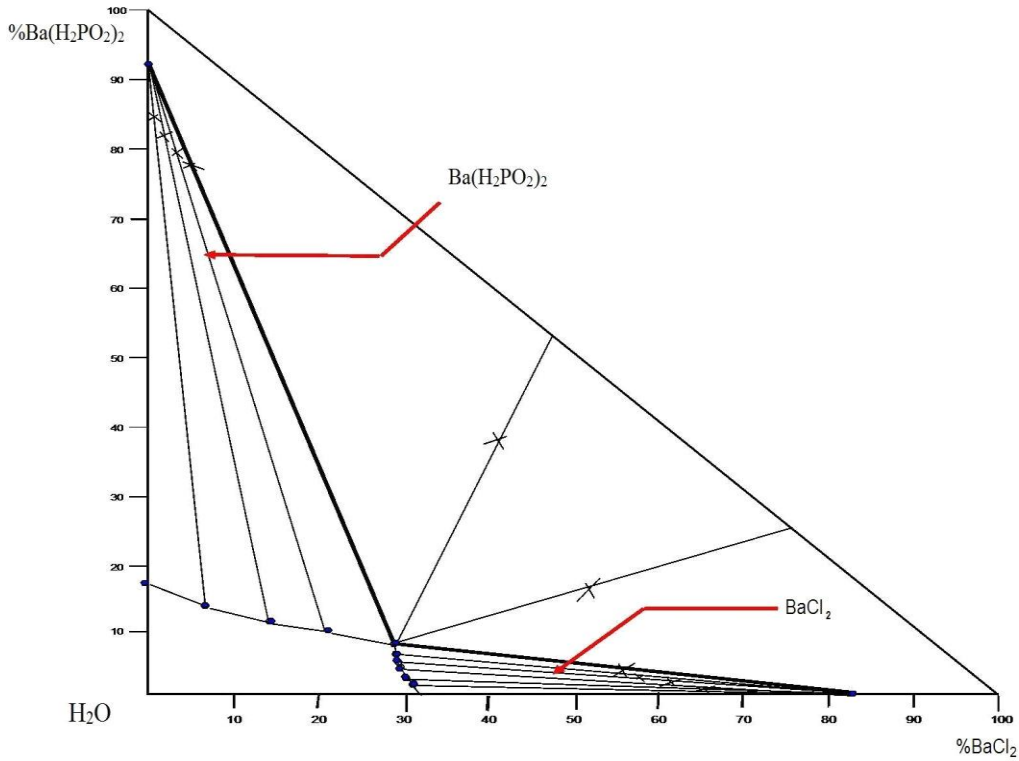
No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H_2O Mol Sayısı	d ($kg \cdot m^{-3}$)	İletkenlik ($mS \cdot cm^{-1}$)
	$BaCl_2$	$Ba(H_2PO_2)_2$	H_2O	$BaCl_2$	$Ba(H_2PO_2)_2$			
1	0,00	18,24	81,76	0,00	100,00	6649	1200	1305
2	7,87	15,21	76,92	39,91	60,09	4508	1308	2640
3	14,07	12,89	73,04	58,35	41,65	3500	1350	3420
4	20,25	10,98	68,77	70,31	29,70	2759	1380	3840
5	28,91	8,79	62,30	80,85	19,15	2013	1402	4250
6	28,91	8,79	62,30	80,85	19,15	2013	1402	4250
7	28,74	8,53	62,72	81,22	18,78	2048	1401	4150
8	29,80	6,48	63,72	85,52	14,48	2112	1352	4000
9	30,25	5,94	63,81	86,73	13,27	2114	1338	3910
10	30,40	2,82	66,78	93,26	6,74	2367	1270	3700
11	30,90	1,94	67,15	95,33	4,67	2394	1252	3584
12	31,50	0,00	68,79	100,00	0,00	2547	1201	3400

Çizelge 3. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50°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	18,24	81,76	0,00	100,00	6649	0,00	15,04
2	7,87	15,21	76,92	39,91	60,09	4508	8,85	13,33
3	14,07	12,89	73,04	58,35	41,65	3500	16,67	11,90
4	20,25	10,98	68,77	70,31	29,70	2759	25,48	10,76
5	28,91	8,79	62,30	80,85	19,15	2013	40,16	9,51
6	28,91	8,79	62,30	80,85	19,15	2013	40,16	9,51
7	28,74	8,53	62,72	81,22	18,78	2048	39,66	9,17
8	29,80	6,48	63,72	85,52	14,48	2112	40,48	6,86
9	30,25	5,94	63,81	86,73	13,27	2114	41,03	6,28
10	30,40	2,82	66,78	93,26	6,74	2367	39,40	2,85
11	30,90	1,94	67,15	95,33	4,67	2394	39,82	1,95
12	31,50	0,00	68,79	100,00	0,00	2547	39,26	0,00

Çizelge 1'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü

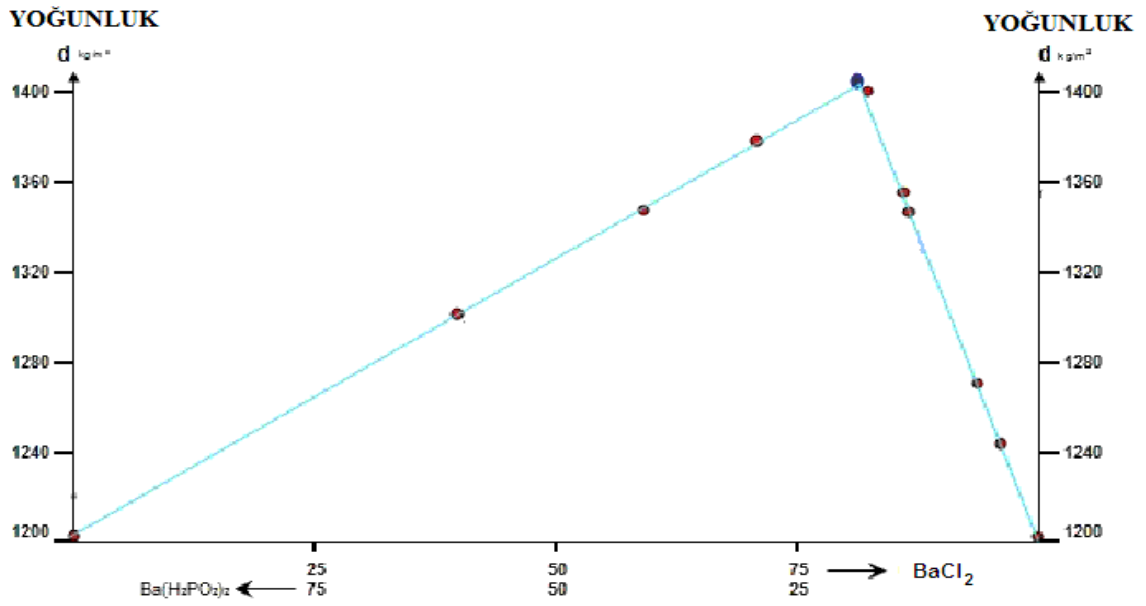
su- tuz sisteminin Rozeboom yöntemiyle faz diyagramı çizilmiştir.



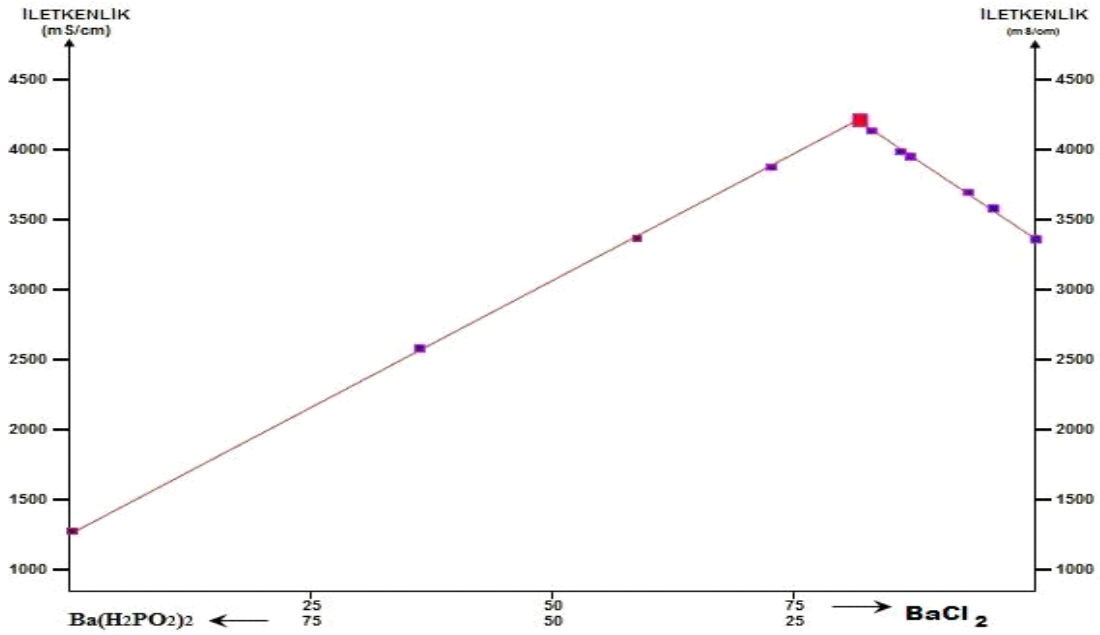
Şekil1. Rozeboom yöntemiyle BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su- tuz sisteminin faz dengeleri diyagramı.

Çizelge 2'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50°C sıcaklıkta sistemin

yoğunluğu ve iletkenliğinin Yeneke-Le Chartelier yöntemi ile diyagramları çizilmiştir.



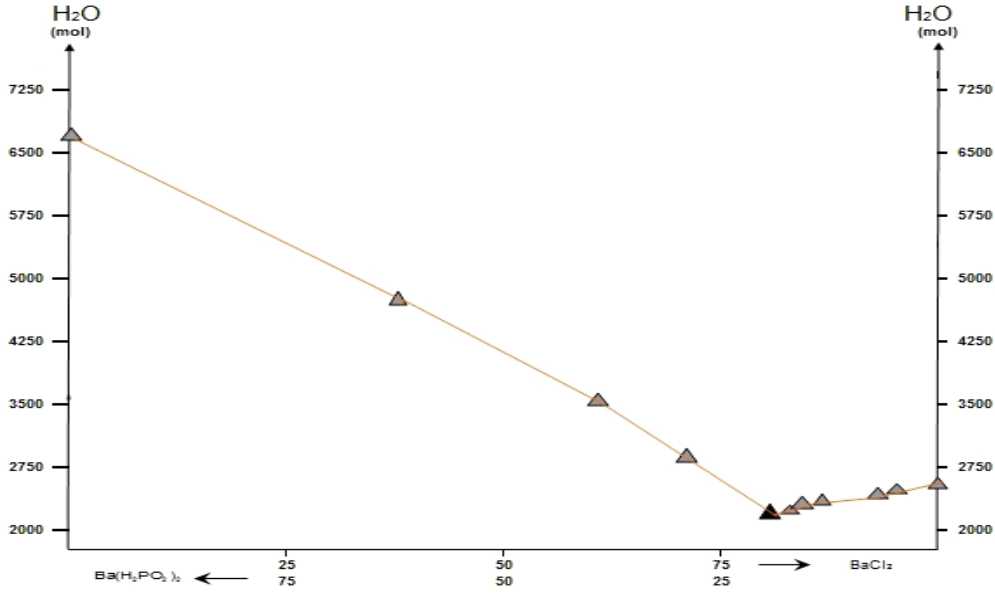
Şekil 2. Yeneke-Le Chartelier yöntemiyle BaCl_2 - $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sistemini $+50^\circ\text{C}$ 'de yoğunluk diyagramı.



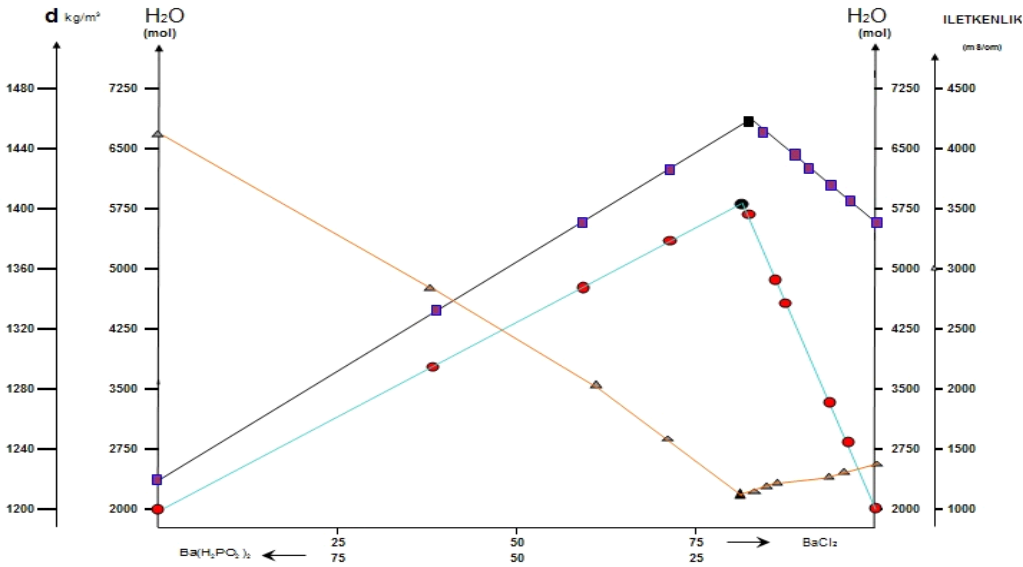
Şekil 3. Yeneke Le-Chartelier yöntemiyle BaCl_2 - $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin $+50^\circ\text{C}$ sıcaklıkta iletkenlik diyagramı.

BaCl_2 - $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin $+50^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bileşimi % kütle ifadesine dayanılarak yapılan

matematiksel işlemler sonucu % mol olarak çizelge 3'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Yeneke-Le Chartelier yöntemiyle BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50°C' sıcaklıktaki çözünürlük diyagramı.



5. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin +50°C sıcaklıktaki üçü bir arada diyagramı.

Tartışma Sonuç

BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminden elde edilen deneysel sonuçlara göre (çizelge 1-3 ve şekil 1-4) sistemin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Araştırılan bu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle olarak) ; 28,91- BaCl₂, Ba(H₂PO₂)₂- 8.79 ve H₂O- 62.30 olarak tayin edilmiştir. Belirtilen ötonik noktada sistemin

sıvı faz ile BaCl₂.2H₂O ve Ba(H₂PO₂)₂.H₂O kristal hidratlarının dengede bulunduğu saptanmıştır.

Çizelge 1 ve şekil 1'de görüldüğü gibi, +50°C sıcaklıkta BaCl₂- Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü su-tuz sisteminin araştırılması sırasında üçgenin BaCl₂- H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ köşesine doğru ilerlerken BaCl₂ tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen Ba(H₂PO₂)₂ tuzunun etkisi altında

Şekil

%31.50'den ($BaCl_2$ tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) %2.59 azalarak %28.91'e kadar ($BaCl_2$ tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) düştüğü tayin edilmiştir. +50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin araştırılması sırasında üçgenin $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ köşesine doğru ilerlerken $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen $BaCl_2$ tuzunun etkisi altında %18.24'ten [$Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun saf sudaki çözünürlüğü] %9.45 değişerek %8.79'a kadar [$Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü] azaldığı görülmüştür.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin yoğunluğunun araştırılması sırasında üçgenin $BaCl_2$ - H_2O tarafından $Ba(H_2PO_2)_2$ köşesine doğru ilerlediğimiz sırada sıvı fazın yoğunluğu 1201 kg/m^3 'den ($BaCl_2$ doymuş çözeltisinin yoğunluğu) , sisteme $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun ilavesi sonucu değişerek 1402 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazının ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği görülmüştür.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin yoğunluğunun araştırılması sırasında üçgenin $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ köşesine doğru ilerlediğimiz sırada sıvı fazın yoğunluğu 1200 kg/m^3 'den [$Ba(H_2PO_2)_2$ doymuş çözeltisinin yoğunluğu) , sisteme $BaCl_2$ tuzunun ilavesi sonucu değişerek 1402 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazının ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği görülmüştür.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin sıvı fazının yoğunluğunun ötonik noktadaki değişiminin $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin yoğunluklarından daha yüksek olmasının sebebi sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözünmüş olan toplam tuz miktarının [$BaCl_2$ + $Ba(H_2PO_2)_2$] daha yüksek olmasına bağlıdır.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin sıvı fazının iletkenliğinin araştırılması sonucunda elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 2'de ve iletkenliğin sistemde $Ba(H_2PO_2)_2$ bileşimi ile değişimi diyagramı şekil 3'te gösterilmiştir.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin araştırılması sırasında üçgenin $BaCl_2$ - H_2O tarafından

$Ba(H_2PO_2)_2$ köşesine ilerlediği sırada sıvı fazın iletkenliği 3400 mS/cm değerinden ($BaCl_2$ tuzunun doymuş çözeltisinin iletkenliği) , sisteme $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek 4250 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazının ötonik noktadaki iletkenliği) arttığı görülmüştür.

+50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin araştırılması sırasında üçgenini $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O tarafından $BaCl_2$ köşesine doğru ilerlendiğinde sıvı fazın iletkenliği 1305 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazının ötonik noktadaki iletkenliği) arttığı görülmüştür.

Öyleyse her iki tuzda beraber buldukları sulu çözeltilerde birbirlerinin çözünürlüklerini azaltmakta, iletkenlik ve yoğunluklarını karşılıklı etkileyerek arttırmaktadırlar.

Bu değerlendirmeler sonucu +50°C sıcaklıkta $BaCl_2$ - $Ba(H_2PO_2)_2$ - H_2O üçlü su-tuz sisteminin çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin fizikokimyasal yöntemlerle incelenmesi sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan faz diyagramlarının kullanılmasıyla, çeşitli atıklarda birlikte buldukları durumda ve doğal tuz karışımlarında $BaCl_2$ ve $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzlarının birbirinden ayrılması metotlarının fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması beklenebilir.

Kaynaklar

- Adıgüzel, V., 2010. Sodyum ve Çinkonun Klorürleri ve Hipofosfitlerini İçeren Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sistemini İzotermik Yöntemle Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (doktora tezi, basılmamış). Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Aliev, V.A., Velieva, S.M., 1985. Sodium Chloride Manganese-Hypophosphate-Water System at 20-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 30, N°3, pp. 798-800.
- Erge, H., Adıgüzel, V., Kul, A.R., Alişoğlu, V., 2008. $Na_2Cl_2/BaCl_2/ Ba(H_2PO_2)_2/ H_2O$ Sisteminin Fizikokimyasal Analizi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1: 33-36, Kars.
- Erge, H., 2009. Sodyum ve Baryumun Klorürleri ve Hipofosfitlerini İçeren Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Fizikokimyasal

- Özelliklerinin İncelenmesi (doktora tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erge, H., Adıgüzel, V., Kul, A.R., Karatay, O., Yenigün, A., 2011. BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂- H₂O üçlü sisteminin 0⁰C ve +25⁰C'de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması. 25. Ulusal Kimya Kongresi. 27 Haziran-2 Temmuz 2011, Erzurum.
- Gülensoy, H., 2003. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar Kitabı, 255: 126-131. Türkiye Kimya Derneği Yayınları No:16. İstanbul.