

Araştırma Makalesi / Research Article

NaCl-NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O Dörtlü Sisteminin 333.15K'de Katı-Sıvı Faz Dengelerinin İncelenmesi

Sevilay DEMİRCİ^{1*}, Vedat ADIGÜZEL¹, Ömer ŞAHİN²

¹Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars

²Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

Öz

Katı-sıvı faz dengeleri yardımıyla ayrılmak istenilen kimyasal, hiçbir reaksiyon ve katkı olmadan sadece çözünürlüğün bileşimle değişimiyle kolayca elde edilebilir. NaCl-NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O dörtlü sisteminin katı-sıvı faz dengeleri 333.15K'de izotermal çözünürlük metoduna göre yapılmıştır. Bu tuzların doymuş çözeltideki çözünürlük verileri tespit edilmiştir. Bu dörtlü sistemin NaCl, NaH₂PO₂.H₂O ve Zn(H₂PO₂)₂.H₂O'den oluşan üç kristallenme alanlı, tek ötonik noktalı basit ötonik tipli olduğu bulunmuştur. Çalışılan bu dörtlü sistemin ötonik noktasının bileşimi %6.79 Zn(H₂PO₂)₂, % 43.13 NaH₂PO₂,%6.71 NaCl ve %43.37 H₂O olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ötonik noktanın 100 mol tuz bileşimi 5.44 mol Zn(H₂PO₂)₂, 76.62 mol NaH₂PO₂ ve 17.94 mol NaCl olarak hesaplanmıştır. Zn(H₂PO₂)₂'in kristallenme alanı en geniştir, aynı zamanda çözünürlüğü en düşük olandır ve kristalizasyonla kolayca ayrılabilir.

Anahtar kelimeler: Katı Sıvı Faz Dengeleri, Sodyumhipofosfit, Çinkohipofosfit, Dörtlü Sistem.

Measurement of Solid Liquid Phase Equilibria For The Quaternary System NaCl-NaH₂PO₂- Zn(H₂PO₂)₂-H₂O at 333.15K

Abstract

With the aid of solids-liquid phase equilibria, the desired chemical can be obtained simply by changing the solubility of the compound without any reaction or addition. Solid-liquid phase equilibria in the NaCl-NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O quaternary system at 333.15K were measured by isothermal solution saturation method. The solubilities of this salts in the saturated solution were determined. This quaternary system belongs to simple invariant type, which consist one invariant point and three crystallization area corresponding to NaCl, NaH₂PO₂.H₂O and Zn(H₂PO₂)₂.H₂O. Invariant point composition of this quaternary system were found as %6.79 Zn(H₂PO₂)₂, % 43.13 NaH₂PO₂,%6.71 NaCl ve %43.37 H₂O. Furthermore, the 100 mole salt composition of the invariant point was calculated as 5.44 mole Zn(H₂PO₂)₂, 76.62 mole NaH₂PO₂ and 17.94 mole NaCl. The area of crystallization region of Zn(H₂PO₂)₂.H₂O is the largest, which indicates that the solubility of Zn(H₂PO₂)₂ in this quaternary system is the lowest and more easily to separate by crystallization.

Keywords: Solid-liquid Equilibria, Natrium Hypophosphite, Zinc Hypophosphite, Quaternary System.

1. Giriş

Faz diyagramları tuz endüstrisinde, yeşil kimya uygulamalarında geri dönüşüm ve atık bertaraf sistemlerinde atıkların geri kazanımında, laboratuarda ise değerli kimyasalların daha az reaksiyon basamağına sahip ve ekonomik sentezinde geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir [1-3]. Faz diyagramlarının ilk olarak W. Gibbs tarafından ortaya atılan grafik ve hesap yöntemlerine dayalı denge şartlarının belirlenmesi ve uygulanmasında kullanılmaya başlanmıştır [1]. Faz diyagramları tuz endüstrisinde, kurulan üçlü sistemlerle silvinitten ve karnalitten KCl üretiminde, NaNO₃-NaSO₄-H₂O üçlü sistemi yardımıyla NaNO₃ üretiminde, çeşitli üçlü sistemler kullanılarak solvay yöntemiyle soda üretiminde ve yine sodyum boratların üretiminde yaygın olarak kullanılan bir üretim yöntemidir [1,4].

*Sorumlu yazar: incesevilay@gmail.com

Geliş Tarihi: 12/04/2018 Kabul Tarihi: 05/06/2018

Günümüzde fizikokimyasal analiz yöntemi kullanılarak karasularında araştırma yapan özel enstitüler bile kurulmuştur Çin'de bulunan Qinghai Institute Of Salt Lakes Chinese Academy Of Science örnek olarak verilebilir [5].

Bilindiği gibi anorganik kimyada bazı elementlerin bazı kimyasal bileşiklerinin elde edilişi çok basamaktır ve bundan dolayı da pahalı olduklarından kullanım alanları pek gelişmemiştir. Hipofosfitler de böyle bileşiklerdendir. Suda hidroksitleri çözünmeyen bileşiklerden hipofosfit tuzlarının eldesi çok basamaklı olduğundan hem pahalı hem de zordur. Fizikokimyasal özellikler kullanılarak bahsi geçen hipofosfit tuzlarının eldesi daha kolay ve ekonomiktir [6,7]. Genel olarak hipofosfit tuzları indirgen olarak kimyasal reaksiyonlarda, yangın söndürmede, mekanik ve elektriksel uygulamalarda, elektrokimyada, korozyon önlemede, hayvan besin takviyesinde, adsorbsiyon uygulamalarında, ilaç sanayide, toprak iyileştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır [8-15].

Erge ve arkadaşları fizikokimyasal analiz yöntemiyle hipofosfit ve klor iyonlarını içeren baryum ve sodyum tuzlarına ait 273.15K'de üçlü ve dördü sistemlerin faz dengelerini araştırmışlardır [16].

273.15K'de yapılan başka bir çalışmada Adıgüzel ve arkadaşları NaH_2PO_2 , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, ZnCl_2 ve NaCl tuzlarına ait üçlü ve dördü sistemleri incelemişlerdir [17].

Tan ve çalışma grubu Ca , Na/Cl , $\text{H}_2\text{PO}_2//\text{H}_2\text{O}$ dördü sistemini ve alt sistemlerini 298.15K'de çalışmışlardır [18].

2016 yılında ise hipofosfitlerle ilgili Cao ve arkadaşları 323.15K'de kalsiyum ve sodyum hipofosfitlere ait [10], Gao ve diğerleri magnezyum ve sodyum hipofosfitlere ait [12] ve çalışma grubumuz çinko ve sodyum hipofosfitlere ait üçlü sistemleri [19] araştırmışlardır.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sistemleri 273.15K'de araştırılıp faz dengeleri oluşturulmuştur [11].

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ üçlü sistemlerinin 323.15K'de çözünürlük değişimleri çalışılmıştır [13].

2. Materyal ve Metot

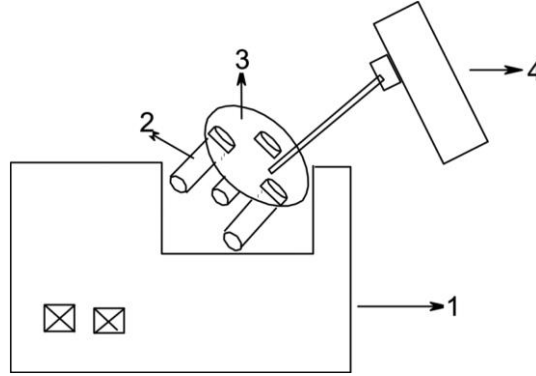
Bu çalışmada stabil sıcaklık sağlamak için Polyscience marka (accuracy:±0.05 K) ısıtmalı soğutmalı sirkülatör, titrasyon deneyleri için 50 mL'lik Hirschmann Solarus marka (accuracy: 0.2%) otomatik büret kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin kaynağı ve saflık dereceleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Deneyler kullanılan kimyasalların kaynağı ve saflığı

Kullanılan Kimyasal	Kaynağı	Saflığı
NaCl	Merck	0.99
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	0.99
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	0.98
HCl	Riedel-de Haen	0.37
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Merck	0.98
K_2CrO_4	Merck	0.98
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haen	0.98

Yapılan çalışmada ikili, üçlü ve dördü sistemlerin ihtiva ettikleri tuzların bileşimlerinin değişmediği denge hali olan ötonik noktaların tespiti amaçlanmaktadır.

NaCl-NaH₂PO₂-H₂O, NaCl-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O, Zn(H₂PO₂)₂-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sistemlerinin ötonik nokta bileşimlerine göre hesaplanan çözeltiler 333,15 K'de izole tüplere yerleştirildi ve artan miktarlarda sırasıyla Zn(H₂PO₂)₂, NaH₂PO₂ ve NaCl tuzları tüplere ilave edildi. Bütün tüpler 333,15 K'de stabil hale getirilmiş ısıtmalı soğutmalı sirkülatöre yerleştirilip bir gün süreyle karıştırıldı. Faz ayrımı net olarak görülünceye kadar bekletildi. Daha sonra bütün tüplerden sıvı ve katı faz numuneleri alınarak tuz bileşimleri analitik titrasyon yöntemleriyle incelendi. Aynı işlemler bütün tüplerde her üç tuzun doygun çözelti bileşimine ait ötonik noktaya kadar devam edildi (Şekil 1).



Şekil 1. Deney düzeneği (1:sirkülatör, 2:izole deney tüpü, 3: disk, 4: mekanik karıştırıcı)

Elde edilen titrasyon deney verilerine göre oluşturulan % tuz bileşimleri, her tuza ait molekül ağırlığına bölünerek mol sayıları tespit edilmiştir. Toplam mol sayısı 100 mol tuz kabul edilerek, 100 mol tuz bileşimine denk gelen mol sayıları hesaplandıktan sonra grafik çizilerek yorumlanmıştır.

Katı ve sıvı fazın tuz bileşimleri, Zn⁺², Cl⁻ ve H₂PO₂⁻ iyonu analizlerine göre incelenip hesaplanmıştır.

Cl iyonu miktarı Mohr yöntemiyle tespit edilmiştir [20].

H₂PO₂ iyonu miktarı ise asidik ortamda CuCl₂ varlığında 0,025 M ferroin çözeltisi indikatör olarak ilave edilerek 0,1N K₂Cr₂O₇ çözeltisi ile titre edilerek tespit edilmiştir [21].

Zn iyonu miktarı ise EDTA ile kompleksometrik olarak tespit edilmiştir [20].

Na iyon konsantrasyonu ise toplam tuz bileşimine göre hesaplanmıştır.

Katı fazın kimyasal bileşimi Şreynemahers'in "kalıntı" yöntemine göre hesaplanmıştır [21].

3. Bulgular ve Tartışma

DeneySEL verilere göre hesaplanmıştır;

- NaCl- NaH₂PO₂- H₂O üçlü sisteminin ötonik noktasına ait bileşim olan % 47.94 NaH₂PO₂, % 6.54 NaCl ve %45.52 H₂O, üzerine artan miktarda üçüncü tuz olan Zn(H₂PO₂)₂ eklenerek,
- NaCl- Zn(H₂PO₂)₂ - H₂O üçlü sisteminin ötonik noktasına ait bileşim olan % 42.6 Zn(H₂PO₂)₂, %23.34 NaCl ve %34.06 H₂O, [22] üzerine artan miktarda üçüncü tuz olan NaH₂PO₂ eklenerek,
- Zn(H₂PO₂)₂- NaH₂PO₂- H₂O üçlü sisteminin ötonik noktasına ait bileşim olan % 37.94 NaH₂PO₂, %7.05 Zn(H₂PO₂)₂ ve %55.01 H₂O, [23] üzerine artan miktarda üçüncü tuz olan NaCl eklenerek,

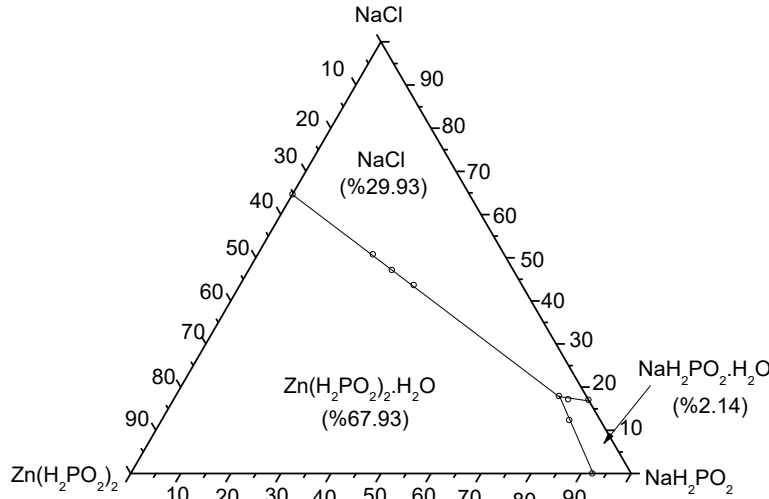
Her üç tuzun birlikte en çok çözünürlüğü olan ötonik nokta bileşimi %6.79 Zn(H₂PO₂)₂, % 43.13 NaH₂PO₂,%6.71 NaCl ve %43.37 H₂O olarak bulundu (Tablo 2).

Toplamda 11 test noktası çalışılmış, 3., 8. ve 11. noktalarda ötonik noktaya varılmıştır. Sistemin katı fazında NaCl ve $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzlarının varlığı tespit edilmiştir. (Şekil 2, Tablo 2)

Tablo 2: NaCl- NaH_2PO_2 - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O dörtlü sisteminin 333.15K'de çözünürlük değerleri

No	Sıvı Faz (% kütle)				100 mol Tuz Bileşimi			Katı Faz Kimyasal Bileşimi
	NaH_2PO_2	NaCl	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	H_2O	NaH_2PO_2	NaCl	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	
1	47.94	6.54	0	45.52	82.96	17.04	0	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
2	44.84	6.30	5.09	43.77	78.82	17.20	3.98	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
3E*	43.13	6.71	6.79	43.37	76.62	17.94	5.44	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	0	23.34	42.6	34.06	0	64.68	35.32	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	13.88	17.95	25.03	43.14	23.01	50.76	26.23	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	14.42	15.77	27.13	42.68	28.62	47.12	24.26	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	20.20	16.7	24.47	38.63	34.73	43.66	21.61	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8E*	43.13	6.71	6.79	43.37	76.62	17.94	5.44	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	37.94	0	7.05	55.01	92.28	0	7.72	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	40.6	4.1	6.85	48.45	81.43	12.38	6.19	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11E*	43.13	6.71	6.79	43.37	76.62	17.94	5.44	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*E: Ötonik nokta



Şekil 2. NaCl- NaH_2PO_2 - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O dörtlü sisteminin 333.15K'de faz dengeleri ve çökelme alanları

4. Sonuç ve Öneriler

333.15K'de yapılan NaCl- NaH_2PO_2 - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - H_2O sisteminin faz dengeleri izotermal çözünürlük metoduna göre araştırılmıştır. Her üç tuzun birlikte en çok çözüldüğü ötonik nokta değerleri tespit edilmiştir. Buna göre ötonik noktanın kütlece bileşimleri %43.13 NaH_2PO_2 , %6.71 NaCl, %6.79 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ve % 43.37 H_2O olarak tespit edilmiştir. Bu bileşimin katı fazında NaCl, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzları bulunmuştur. Katı fazda herhangi bir ikili tuza rastlanmamıştır. Şekil 2'de görüldüğü gibi en çok kristallenme alanına sahip olan aynı zamanda en az çözünen, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ tuzudur. En az kristallenme alanına sahip ve aynı zamanda en çok çözünen, NaH_2PO_2 tuzudur. Şekil 2'deki kristallenme alanları hesaplandığında toplam alanının %67.93'ünü $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, %29.93'ünü NaCl ve %2.14'ünü NaH_2PO_2 oluşturmaktadır. Dörtlü sistemlerin çözünürlük verilerine bakıldığında NaH_2PO_2 çözünürlüğünün üçüncü tuz olan $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ eklenmesiyle azaldığı, NaCl eklenmesiyle ise arttığı gözlemlenmiştir. NaCl tuzunun çözünürlüğünün ise dörtlü sistemde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ eklenmesiyle hemen hemen değişmediği, NaH_2PO_2 eklenmesiyle azaldığı tespit edilmiştir. Son olarak $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

çözünürlüğü ortama NaH_2PO_2 ilavesiyle ters orantılı olarak azaldığı, NaCl ilavesiyle ise arttığı sonucuna varılmıştır.

Bu üç tuzu ihtiva eden sulu bir çözeltiden, ortama ekonomik ve kolay temin edilebilen bir tuz olan NaCl ilavesiyle $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ayrılması sağlanabilir.

Fizikokimyasal analiz yöntemi; sentezi zor olan kimyasalların eldesi, çevresel geri dönüşüm ve cevher hazırlama alanlarında hem ekonomik hem de basit proselerle geniş bir kullanım imkânı sunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK tarafında 114Z651 nolu projeye desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Civelekoğlu H. 1987. *İnorganik teknolojiler*. İTÜ Maden Fakültesi ofset Atölyesi, 307s. İstanbul.
2. Olcay A. 1998. *Kimyasal Teknolojiler*. Gazi Kitabevi, 310s. Ankara.
3. Mastai Y. 2012. *Advances In Crystallization Processes*. InTech, 656s. Rijeka.
4. Lu B.L., Zhang M.J. 1994. Study on phase-diagram of the Na^+ , NH_4^+ Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O system at 100-degrees C the fundamental of utilization of NaHCO_3 mother liquid of natural soda brines by ammoniation carbonation process, *Acta Chimica Sinica*, 52 (7): 634-638.
5. <http://english.isl.cas.cn/>. (Erişim tarihi: 23/03/2018).
6. Alisoğlu V. 2002. Analyse Physico-chimique du Systeme Quaternaire Na^+ , Mn^{2+} Cl^- , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ $/\text{H}_2\text{O}$, *Comptes Rendus Chimie*, 5: 547-549.
7. Demirci S., Adıgüzel V., Şahin Ö. 2016. How ZnCl_2 And $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ are separated by using solid-liquid phase equilibria?, International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, April 21-22, Afyonkarahisar, Turkey.
8. Wu W., Lv S., Liu X., Qu H., Zhang H., Xu J. 2014. Using TG-FTIR and TG-MS to study thermal degradation of metal hypophosphites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118: 1569-1575.
9. Suekkhayad A., Noisong P. 2017. Danvirutai C., Synthesis, thermodynamic and kinetic studies of the formation of LiMnPO_4 from a new $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ precursor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129: 123-134.
10. Cao H., Zhou H., Bai X., Ma R., Tan L., Wang J. 2016. (Solid + liquid) phase equilibria of $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ ternary systems at $T = 323.15$ K, *Journal of Chemical Thermodynamics* 93: 255-260.
11. Yin J., Shi X., Zhou H., Tang J., Dai Y., Bai X. 2017. Solid-Liquid Phase Equilibria of $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$, and $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ Systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62: 744-751.
12. Gao S., Shi X., Yin J., Wan Z., Zhou H., Li G. 2016. Solid-liquid phase equilibria of $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O})$, $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$ systems, *Fluid Phase Equilibria* 411: 7-12.
13. Shi X., Yin J., Zhou H., Gu X., Dai Y., Tang J. 2017. Solid-Liquid Phase Equilibria of $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$ Systems at 323.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62: 1011-1017.

14. Deya M.C., Blustein G., Romagnoli R. 2009. Zinc hypophosphite: a suitable additive for anticorrosive paints to promote pigments synergism, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6 (3): 369-376.
15. Zeng Y., Yi J., Wang H., Zhou G., Liu S. 2005. Theoretical study of H_2PO_2^- adsorption on Ni(III) and Cu(III) surfaces, *Journal of Molecular Structure*, 724: 81-86.
16. Erge H., Adıgüzel V., Alisoglu V. 2013. Study of the solubility in Na–Ba–Cl– H_2O , Na–Ba– H_2PO_2^- – H_2O , Na–Cl– H_2PO_2^- – H_2O , and Ba–Cl– H_2PO_2^- – H_2O ternaries, and in Na^+ , $\text{Ba}^{2+}/\text{Cl}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2^-)//\text{H}_2\text{O}$ reciprocal quaternary system at 0 °C, *Fluid Phase Equilibria*, 344: 13-18.
17. Adıgüzel V., Erge H., Alisoglu V., Necefoglu H. 2014. Study of the solubility, viscosity and density in Na^+ , $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^-$ – H_2O , Na^+ – Zn^{2+} – $(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ – H_2O , Na^+ , $\text{Cl}^-/(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ – H_2O , and Zn^{2+} , $\text{Cl}^-/(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ – H_2O ternary systems, and in Na^+ , $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2^-)//\text{H}_2\text{O}$ reciprocal quaternary system at 273.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 75: 35-44.
18. Tan L.N., Wang J.M., Zhou H., et al. 2015. Solid–liquid phase equilibria of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – CaCl_2 – H_2O and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – NaH_2PO_2 – H_2O ternary systems at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 388: 66-70.
19. Demirci S., Adıgüzel V., Şahin Ö. 2016. The Solubilities and Physicochemical Properties of NaH_2PO_2 – NaCl – H_2O , NaH_2PO_2 – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – H_2O , and NaCl – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – H_2O Ternary Systems and in NaH_2PO_2 – NaCl – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – H_2O Quaternary System at 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61 (7): 2292-2298.
20. Gündüz T. 1999. *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*. Gazi Kitabevi, 312s. Ankara.
21. Alişoğlu V. 1973. Potasyum ve Manganın Bromür ve Sülfatlarını İhtiva Eden Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin Fizikokimyasal Araştırılması. Doktora Tezi, 167s, Bakü.
22. Adıgüzel V., Demirci S., Şahin Ö., İzgi M.S. 2017. Solid-Liquid Equilibria (SLE) of Ternary System $\text{NaCl}+\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2+\text{H}_2\text{O}$ at $T=(313.15$ and 333.15 K), *International Conference on Application in Chemistry and Chemical Engineering*, October 11-15, Sarajevo.
23. Demirci S., Adıgüzel V., Şahin Ö., İzgi M.S. 2017. Solubility Behavior of Na^+ , $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-//\text{H}_2\text{O}$ Ternary System At Different Temperatures , *International Conference on Application in Chemistry and Chemical Engineering*, October 11-15, Sarajevo.