

NaCl+NaH₂PO₂+H₂O Üçlü Sisteminin 333 K’de Çözünürlük ve Fizikokimyasal Özellik Değişimlerinin 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

Geliş / Received: 01/02/2018, Kabul / Accepted: 28/06/2018

Öz

NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminin 333 K’de katı-sıvı denge verileri ve fizikokimyasal özellikleri izotermal yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Katı faz bileşimleri Schreinemaker yöntemi ile belirlenmiştir. NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminin basit ötonik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Faz eğrisinde, bir ötonik nokta, iki invariant eğrisi ve iki kristallenme bölgesi görülmüştür. Kristallenme bölgelerinde NaCl ve NaH₂PO₂.H₂O yapıları tespit edilmiştir. NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminde NaH₂PO₂’in NaCl üzerine salting-out (çözültiden tuz uzaklaştırma) etkisi gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fizikokimyasal özellik, Katı-sıvı faz dengeleri, NaCl, NaH₂PO₂, Üçlü sistem

An Investigation of the Solubility and Changes in Physicochemical Properties of NaCl+NaH₂PO₂+H₂O Ternary System at 333 K

Abstract

Solid-liquid equilibria and physicochemical properties of NaCl+NaH₂PO₂+H₂O ternary system were investigated using isothermal method at 333 K. Solid phase compositions were obtained via Schreinemaker method. NaCl+NaH₂PO₂+H₂O ternary system is simple eutectic type. One eutectic point, two invariant curves and two crystallization areas were seen in phase diagram. NaCl and NaH₂PO₂.H₂O salts were determined in solid phase. It has been observed that NaH₂PO₂ has salting-out effect on NaCl in NaCl+NaH₂PO₂+H₂O ternary system.

Keywords: Physicochemical properties, Solid liquid phase equilibria, NaCl, NaH₂PO₂, Ternary system

1. Giriş

Faz diyagramları (1) tuz endüstrisinde ürünün veriminin artırılması ve değerli kimyasalların kazanımının sağlanmasında, (2) geri dönüşüm ve atık bertaraf sistemlerinde çevresel açıdan atığın daha zararsız seviyeye düşürülmesinde, (3) laboratuarda değerli kimyasalların daha az basamaklı reaksiyonla ve ekonomik sentezinde geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir (Civelekoğlu vd., 1987; Olcay, 1998; Mastai, 2012). NaH₂PO₂’nin de içinde bulunduğu hipofosfit tuzları farmakolojide, tekstil sanayiinde, tıpta, gıda ve kimya alanında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Noisong vd., 2008; Deya vd., 2009; Ma vd., 2013; Dehabadi vd., 2014; Chu vd., 2014; Tang vd., 2014; Mitsunashi vd., 2000; Robertson, 2006). Bu kadar yaygın kullanılmalarına rağmen, suda çözünmeyen

metal hidroksitlerden elde edilen bazı hipofosfitlerin sentezi hem çok basamaklı hem de maliyetlidir. Bahsi geçen hipofosfitlerin üretimi faz dengeleri yardımıyla daha ekonomik ve kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir (Alişoğlu ve Adıgüzel, 2008; Erge vd., 2013; Adıgüzel vd., 2014; Demirci vd., 2016). Hipofosfit iyonu içeren değişik sıcaklıklardaki SLE (katı-sıvı faz dengeleri) sistemlerine ait yakın zamanda yapılmış başlıca çalışmalar aşağıda sıralanmıştır: Shi vd. (2017) 323,15K’de Mg(H₂PO₂)₂ ve NaH₂PO₂ içeren üçlü sistemleri çalışmışlardır. Yin vd (2017) 373,15 ve 273,15 K’de Ca(H₂PO₂)₂ ve NaH₂PO₂ içeren üçlü sistemleri incelemişlerdir.

Demirci vd. (2016) 298, 15K’de NaH₂PO₂, Zn(H₂PO₂)₂’leri içeren üçlü ve dördütlü sistemlerin çözünürlüğünü ve fizikokimyasal

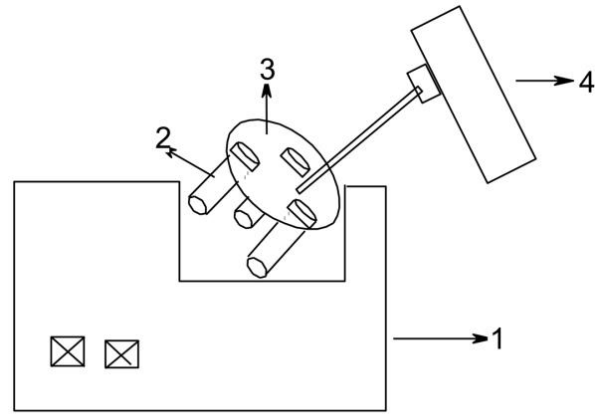
özelliklerini araştırmışlardır. Tan vd. (2015) 298,15K'de Ca(H₂PO₂)₂ ve NaH₂PO₂ içerikli üçlü sistemleri çalışmışlardır. Adıgüzel vd. (2014) 273,15K'de NaH₂PO₂ ve Zn(H₂PO₂)₂ tuzlarını ihtiva eden üçlü ve dördütlü sistemlerin vizkozite, yoğunluk ve çözünürlük dengelerini incelemişlerdir. Erge vd. (2013) baryum ve sodyumun hipofosfit tuzlarını içeren üçlü ve dördütlü sistemleri 0°C'de araştırmışlardır. Alişoğlu ve Adıgüzel (2008) potasyum ve mangan hipofosfitlerini 273,15 K'de incelemişlerdir. Mevcut çalışmada NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sistemine ait 333 K'de çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik ve tuzluluk değişimleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, oluşturulan grafik ve tablolar esas alınarak bu tuzları içeren bir çözelti için bir ayırma yöntemi önerilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmalarda NaCl (≥99.5%, Merck) ve NaH₂PO₂ (≥99%, Aldrich) tuzları herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Çözelti ortamı, pH'sı 6.6 ve iletkenliği < 10-4 S m-1 olan saf su kullanılarak sağlanmıştır. Sıvı fazların viskozite ölçümleri Brookfield DV2T marka viskozimetre (kesinlik 1%), yoğunlukları Mettler Toledo 30PX marka yoğunluk ölçer (kesinlik ±0.001 g/cm³), iletkenlik ve tuzluluk değerleri ise Cond 315İ/SET kondüktometri (kesinlik ± 0.5 % , ± 0.1 K) cihazları ile yapılmıştır. İyonların titrimetrik analizi, Hirschmann Solarus otomatik büret (kesinlik 0.2%) kullanılarak yapılmıştır. Polyscience marka ısıtmalı soğutmalı karıştırıcılı su banyosu (kesinlik ± 0.05K) ile deney sıcaklığı kararlı kılınmıştır.

SLE deneyleri klasik izotermal çözünürlük dengesi metoduna göre yapılmıştır (Alişoğlu ve Adıgüzel, 2008; Erge vd., 2013; Adıgüzel vd., 2014; Demirci vd., 2016). NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sitemini oluşturmak için istenilen sıcaklıklarda izole tüplere 40 mL saf su ve doymuş oluncaya kadar NaCl eklenip şekildeki diske yerleştirildi (Şekil 1.) ve sırasıyla artan

miktarlarda NaH₂PO₂ tüplere ilave edildi. Bütün tüpler istenilen sıcaklıkta kararlı hale getirilmiş ısıtmalı soğutmalı karıştırıcıya yerleştirilip bir gün süreyle karıştırıldı ve fazlar ayrılınca kadar bekletildi. Aynı şekilde doymuş NaH₂PO₂ çözeltisi tüpleri üzerine artan miktarlarda NaCl eklenerek ötonik noktaya kadar bu işleme devam edildi. Daha sonra bütün tüplerin sıvı ve katı fazından numuneler alınarak tuz bileşimleri ve yoğunlukları incelendi. Katı faz bileşimleri Schreinemaker yöntemine göre tespit edildi (Alişoğlu ve Adıgüzel, 2008; Erge vd., 2013; Adıgüzel vd., 2014; Demirci vd., 2016). Bütün testler üç kez tekrarlandı. Sonuçlar ± standart sapma değeri olarak ifade edildi. Elde edilen verilerden gerekli matematiksel işlemler yapıldıktan sonra ilgili grafikler çizilip yorumlandı (Şekil 2-4, Tablo 1,2). Cl⁻ ve H₂PO₂⁻ iyon konsantrasyonları sırasıyla AgNO₃ ve K₂Cr₂O₇ standart çözeltileri yardımıyla belirlenmiştir (Alişoğlu ve Adıgüzel, 2008; Erge vd., 2013; Adıgüzel vd., 2014; Demirci vd., 2016; Gündüz, 1999).



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

3. Bulgular

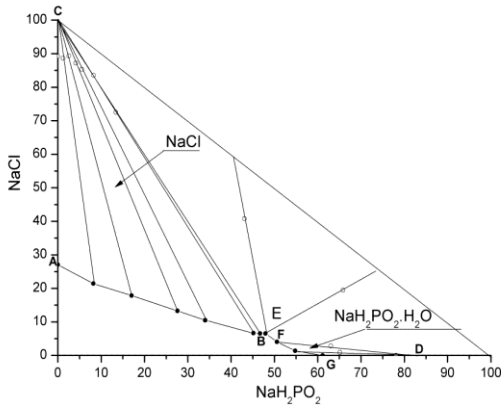
Bu çalışmada toplam 12 test noktasına ait çözünürlük ve fizikokimyasal özellik değişimi incelenmiştir.

Tablo 1: NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminin 333 K'de çözünürlük değerleri.

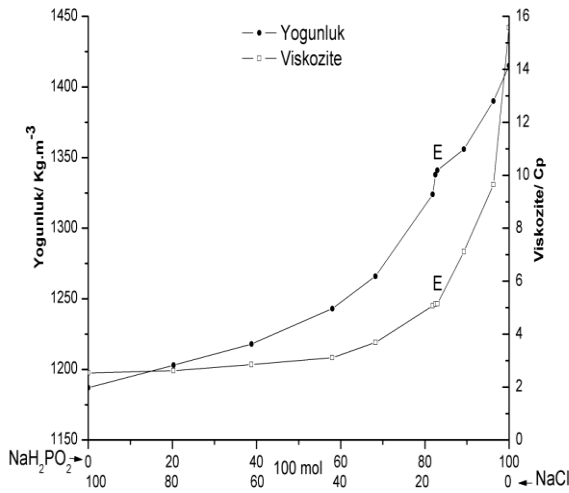
No	Sıvı faz Bileşim (% kütle)			Katı faz Bileşim (% kütle)		Katı faz Kimyasal bileşim
	NaCl	NaH ₂ PO ₂	H ₂ O	NaCl	NaH ₂ PO ₂	
1	27.04	0	72.96	89.22	0	NaCl
2	21.42	8.2	70.38	88.65	1.18	NaCl
3	17.85	17.02	65.13	89.33	2.51	NaCl
4	13.28	27.6	59.12	87.18	4.13	NaCl
5	10.51	34.02	55.47	85.31	5.54	NaCl
6	6.65	45.16	48.19	83.56	8.25	NaCl
7	6.57	46.69	46.74	72.52	12.39	NaCl
8E	6.54	47.94	45.52	40.81	43.09	NaCl+NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
9E	6.54	47.94	45.52	19.47	65.87	NaCl+NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
10	4.05	50.6	45.35	9.15	73	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
11	1.39	54.8	43.81	3.2	81	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
12	0	61.13	38.87	0	93.15	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O

Tablo 2: NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminin 333 K'de elde edilen fizikokimyasal değerleri.

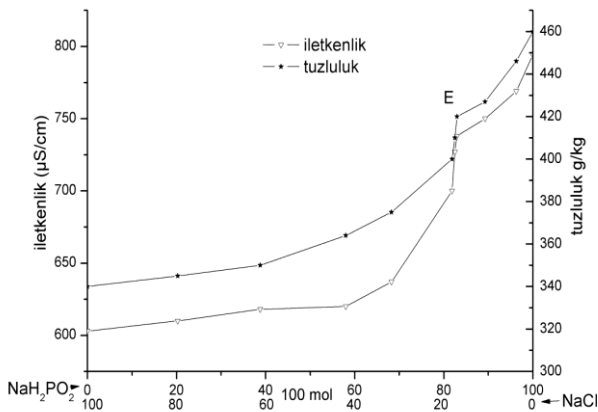
No	Sıvı Faz (% kütle)			Yoğunluk d (kg/m ³)	Viskozite η (cP)	İletkenlik (μS/cm)	Tuzluluk (g/Kg)
	NaCl	NaH ₂ PO ₂	H ₂ O				
1	27.04	0	72.96	1187	2.53	603	340
2	21.42	8.2	70.38	1203	2.62	610	345
3	17.85	17.02	65.13	1218	2.85	618	350
4	13.28	27.6	59.12	1243	3.11	620	364
5	10.51	34.02	55.47	1266	3.68	637	375
6	6.65	45.16	48.19	1324	5.06	700	400
7	6.57	46.69	46.74	1338	7.23	727	410
8	6.54	47.94	45.52	1341	5.14	738	420
9	6.54	47.94	45.52	1341	5.14	738	420
10	4.05	50.6	45.35	1356	7.12	750	427
11	1.39	54.8	43.81	1390	9.65	769	446
12	0	61.13	38.87	1415	15.58	794	460



Şekil 2. NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminin 333 K'de faz dengeleri diyagramı.



Şekil 3. NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminin 333 K'de viskozite ve yoğunluk değişimi.



Şekil 4. NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminin 333 K'de tuzluluk ve iletkenlik değişimi.

333 K'de NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sistemini oluşturmak için hazırlanan ikili sistemlerin verilerine bakıldığında;

NaCl+H₂O ikili sisteminde, NaCl'nin yüzde bileşimi %27.04, yoğunluğu 1187 kg/m³, viskozitesi 2.53 cP, iletkenliği 603 µS/cm ve tuzluluğu ise 340 g/kg olarak ölçülmüştür. NaH₂PO₂+H₂O ikili sisteminde, NaH₂PO₂'nin yüzde bileşimi %61.13, yoğunluğu 1415 kg/m³, viskozitesi 15.58 cP, iletkenliği 794 µS/cm ve tuzluluğu ise 460 g/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 2-4, Tablo 1,2). NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminin ötonik noktasında ise %6.54 NaCl, %47.94 NaH₂PO₂, %45.52 H₂O bileşimi bulunmuştur. Ötonik noktaya ait fizikokimyasal değerler; yoğunluk 1341 kg/m³, viskozite 5.14 cP, iletkenlik 738 µS/cm ve tuzluluk ise 420 g/kg olarak ölçülmüştür. Bu üçlü sistemde sıvı faz ile dengede bulunan katı faz bileşiminde NaCl ve NaH₂PO₂.H₂O tuzları gözlenmiştir (Şekil 2-4, Tablo 1,2).

4. Sonuç ve Tartışma

İkili sistemde %27.04 olan NaCl'nin çözünürlüğünün üçlü sistemin ötonik noktasında %6.54'e düştüğü gözlenmiştir. Benzer şekilde ikili sistemdeki NaH₂PO₂'nin çözünürlüğünün ötonik noktaya kadar %61.13'den %47.94'e düştüğü tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi NaCl'nin çözünürlüğünde NaH₂PO₂'ye göre daha keskin bir düşüş vardır. Buna göre NaH₂PO₂'nin NaCl üzerine bir salting-out yani çözeltiden tuz giderme etkisi görülmüştür. Bu iki tuzu içeren herhangi bir çözelti ortamından, çözeltiye NaH₂PO₂ eklenerek NaCl ayrılması sağlanabilir. Ayrıca fizikokimyasal verilere bakılarak da çözeltinin bileşimi hakkında bir tahminde bulunmak mümkündür.

Şekil 2'deki sıvı ve katı faz bileşimlerinin Schreinemaker yöntemiyle birleştirilerek oluşturulan doğruların kesiştiği noktalara göre NaCl ve NaH₂PO₂.H₂O tuzları şeklinde katı fazda bulunduğu hesaplanmıştır. Şekil 2'deki ABC bölgesi NaCl'nin kristallenme bölgesi, DGF bölgesi ise NaH₂PO₂.H₂O'nun

kristallenme bölgesini göstermektedir. Ayrıca ABGF0 bölgesinin her iki tuz için seyreltik çözelti bölgesi olduğu, E ile ifade edilen noktanın ise bu tuzları birlikte içeren sulu bir çözeltide doygunluk derişimlerini barındıran ötonik nokta olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafında 114Z651 No'lu projeye desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Adiguzel, V., Erge, H., Alisoglu, V., Necefoglu, H. 2014. Study of the solubility, viscosity and density in Na⁺, Zn²⁺/Cl⁻-H₂O, Na⁺-Zn²⁺-(H₂PO₂)⁻-H₂O, Na⁺, Cl⁻/(H₂PO₂)⁻-H₂O, and Zn²⁺, Cl⁻/(H₂PO₂)⁻-H₂O ternary systems, and in Na⁺, Zn²⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O reciprocal quaternary system at 273.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 75, 35–44.
- Alisoglu, V., Adiguzel, V. 2008. Etude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque K⁺, Mn²⁺/Br⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O. *Comptes Rendus Chimie*, 11, 938–941.
- Chu, Y., Yu, G., Hu, B., Dong, Q., Zhang, J., Zhang, X. 2014. Effect of hypophosphite on electrodeposition of graphite@copper powders. *Advanced Powder Technology*, 25, 477–482.
- Civelekoglu, H., Tolun, R., Bulutçu, N., 1987. *İnorganik Teknolojiler 1*, İ.T.Ü. Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Dehabadi, V., Buschman, H., Gutmann, J. 2014. Flame-retardant finishing of cotton fabrics using polyamino carboxylic acids and sodium hypophosphite. *Fire and Materials*, 38, 166–173.
- Demirci, S., Adiguzel, V., Sahin, O. 2016. The Solubilities and Physicochemical Properties of NaH₂PO₂-NaCl-H₂O, NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O, and NaCl-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O Ternary Systems and in NaH₂PO₂-NaCl-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O Quaternary System at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61, 2292–2298.
- Deya, M.C., Blustein, G., Romagnoli, R., del Amo, B. 2009. Zinc hypophosphite: a suitable additive for anticorrosive paints to promote pigments synergism. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 369–376.
- Erge, H., Adiguzel, V., Alisoglu, V. 2013. Study of the solubility in Na-Ba-Cl-H₂O, Na-Ba-H₂PO₂-H₂O, Na-Cl-H₂PO₂-H₂O, and Ba-Cl-H₂PO₂-H₂O ternaries and in Na⁺, Ba²⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O reciprocal quaternary system at 0 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 344, 13–18.
- Gündüz, T. 1999. *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara, Turkey.
- Ma, D., Zhao, J., Chu, R., Yang, S., Zhao, Y., Hao, X., Li, L., Zhang, L., Lu, Y., Yu, C. 2013. Novel synthesis and characterization of bismuth nano/microcrystals with sodium hypophosphite as reductant, *Advanced Powder Technology*, 24, 79–85.
- Mastai, Y. 2012. *Advances in Crystallization Processes*. In Tech, Rijeka.
- Mitsuhashi, H., Kawakami, T., Suzuki, H. 2000. A mild one-pot deamination of aromatic amines bearing electron-withdrawing groups. Calcium hypophosphite as a dediazonation reagent in nonaqueous media. *Tetrahedron Letters*, 4, 5567–5569.
- Noisong, P., Danvirutai, C., Srithanratana, T., Boonchom, B. 2008. Synthesis, characterization and non-isothermal decomposition kinetics of manganese hypophosphite monohydrate. *Solid State Sciences*, 10, 1598–1604.
- Olçay, A. 1998. *Kimyasal Teknolojiler*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Robertson, D.S. 2006. Magnesium or calcium hypophosphite could be a treatment for obesity in humans. *Medical Hypotheses*, 66, 439–440.
- Shi, X., Yin, J., Zhou, H., Gu, X., Dai, Y., and Tang, J. 2017. Solid-Liquid Phase Equilibria of (Mg(H₂PO₂)₂+NaH₂PO₂+H₂O) and (Mg(H₂PO₂)₂+MgCl₂+H₂O) Systems at 323.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62, 1011–1017.

- Tan, L., Wang, J., Zhou, H., Wang, L., Wang, P., Bai, X. 2015. Solid–Liquid Phase Equilibria of Ca(H₂PO₂)₂+CaCl₂+H₂O and Ca(H₂PO₂)₂+NaH₂PO₂+H₂O Ternary Systems at 298.15K. Fluid Phase Equilibria, 388, 66-70.
- Tang, G., Huang, X.J., Ding, H.C. 2014. Combustion properties and thermal degradation behaviors of biobased polylactide composites filled with calcium hypophosphite. RSC Advances, 4, 8985–8993.
- Yin, J., Shi, X., Zhou, H., Tang, J., Dai, Y., Bai, X. 2017. Solid–Liquid Phase Equilibria of (Ca(H₂PO₂)₂+H₂O), (Ca(H₂PO₂)₂+CaCl₂+H₂O), and (Ca(H₂PO₂)₂+NaH₂PO₂+H₂O) Systems. Journal of Chemical and Engineering Data, 62-2, 744-751.