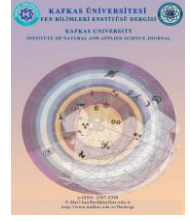




Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Institute of Natural and Applied Science Journal

Dergi ana sayfası/ Journal home page: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kujs>



E-ISSN: 2587-2389

Na⁺, Mn⁺⁺/ H₂PO₂⁻, Cl⁻/H₂O Üçlü Sisteminin 323K'de Çözünürlük ve Faz Dengeleri

Vedat ADIGÜZEL¹, Sevilay DEMİRCİ¹, Hasan ERGE^{2*}, Ali Rıza KUL²

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

² Van Yüzcü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Van, Türkiye

(İlk Gönderim / Received: 25. 08. 2023, Kabul / Accepted: 12. 12. 2024, Online Yayın / Published Online: 24.12.2024)

Anahtar Kelimeler:

Hipofosfit,
Yoğunluk,
Faz dengesi,
Çözünürlük,
Ötonik nokta.

Özet: Bu çalışmada, Mn(H₂PO₂)₂ ve NaCl'ün sulu ortamda yoğunluk ve faz dengesi üzerine değerlendirilmesi araştırılmıştır. Tüm deneyler atmosferik basıncı altında gerçekleştirildi. Çalışılan üçlü sistemin basit ötonik nokta sistemine uygun yani karışım sisteminde bileşenin belirli bir oranı, sistemin en düşük donma noktasına sahip olduğu noktada bileşenler birlikte katılır ve tek bir sıcaklıkta faz değişimi olduğu ve herhangi bir ikili tuz barındırmadığı görülmüştür. H₂O-Mn(H₂PO₂)₂-NaCl sisteminin alt sistemleri olan Mn(H₂PO₂)₂-H₂O ve NaCl-H₂O ikili sistemlerinin çözünürlük ve yoğunluk değerleri 323 K'de sırasıyla %11,14 Mn(H₂PO₂)₂ ve %26,86 NaCl, 1067 kg/m³ ve 1189 kg/m³ olarak tespit edildi. Bileşimin ötonik nokta bileşimi ise % 24,46 NaCl ve % 6,02 Mn(H₂PO₂)₂ içerdiği ve yoğunluğunun 1279 kg/m³ olduğu tespit edilmiştir.

Solubility and Phase Equilibrium of Na⁺, Mn⁺⁺/ H₂PO₂⁻, Cl⁻/H₂O Ternary System at 323K

Keywords:

Hypophosphite,
Density,
Phase equilibria,
Solubility,
Eutonic point.

Abstract: In this study, the density and phase changes of Mn(H₂PO₂)₂ and NaCl in aqueous medium were investigated. All experiments were carried out under atmospheric pressure. It was observed that the studied ternary system was in accordance with the simple eutonic point system, that is, a certain ratio of the component in the mixture system, the components solidify together at the point where the system has the lowest freezing point and there is a phase change at a single temperature and it does not contain any binary salt. The solubility and density values of the Mn(H₂PO₂)₂-H₂O and NaCl-H₂O binary systems, which are subsystems of the H₂O- Mn(H₂PO₂)₂-NaCl system, were determined as 11.14 % Mn(H₂PO₂)₂ and 26.86 % NaCl, 1067 kg/m³ and 1189 kg/m³ at 323 K, respectively. The eutonic point composition of the composition was determined to contain 24.46% NaCl and 6.02 % Mn(H₂PO₂)₂ and its density was determined to be 1279 kg/m³.

*İlgiliyazar: ergehasan@hotmail.com

DOI: 10.58688/kujs.1592997

1. GİRİŞ

Metal hipofosfitler M(H₂PO₂)_n çevre dostu olmasının yanı sıra yüksek termal ve kimyasal stabilite, indirgeyici ve iyi mekanik özelliğinden dolayı çevre dostu, stabilite ve mekanik özellikleri nedeniyle artan bir ilgi görmüştür (Wu ve ark., 2014). Bu tuzlar polimer, ilaç, metal ve gıda endüstrisinde; indirgen, antioksidan, korozyon önleyici, hayvan besin kaynağı, katalizör, yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır (Zeng ve ark., 2005; Noisong ve ark., 2008; Noisong ve ark., 2010; Bhat ve ark., 2015; Suekkhayad ve ark., 2017, Yang ve ark., 2018, Jian ve ark. 2014). Mn(H₂PO₂)₂ naylon fiber üretiminde iplik kalitesini geliştirmek için, eczacılıkta ve polimer teknolojisinde kimyasal ara ürün olarak kullanılmaktadır (Noisong ve ark., 2008; Noisong ve ark., 2010). Laboratuvar şartlarında bu tuzlar genellikle metallerinin sülfat, hidroksit, oksit ve nitratlarından elde edilir. Metal hipofosfitlerin bu yöntemle eldesi çok basamaklı ve yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden zordur (Alisoglu ve ark., 1997; Alisoglu, 1998; Alisoğlu, 2002; Alisoğlu, 2005; Alisoğlu ve ark., 2008; Adiguzel ve ark., 2014; Demirci ve ark., 2016). Faz diyagramları, malzeme bilimi, kimya, fizik ve mühendislik gibi birçok alanda önemli uygulamalara sahiptir. Metal ve alaşımlarının erime noktaları, karışım oranları ve kristal yapıları hakkında bilgi verir. Bu, malzeme özelliklerini optimize etmek için kullanılır. Bir malzemenin ısıtılması ve soğutulması sırasında faz geçişlerini inceleyerek, mekanik ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesi sağlanır. Çözücüler ve çözünmüş maddeler

arasındaki faz ilişkileri, kimyasal reaksiyonların verimliliğini artırmak için kullanılır. Çözücülerdeki çözünen maddelerin nasıl çözüneceği ve çökeltme noktaları belirlenir. Faz diyagramları, çeşitli hidrokarbon bileşenlerinin ayrılması ve distilasyonu için kullanılır. Karışımların hangi koşullarda sıvı ve gaz fazlarında dengeye ulaşacağını anlamak için kullanılır. Proteinlerin saflaştırılması ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Faz diyagramları, biyolojik sistemlerdeki çözücüler ve biyomoleküller arasındaki faz geçişlerini incelemek için kullanılır. Atık suların veya çözeltilerinin faz diyagramları, zararlı bileşiklerin nasıl ayrıştırılacağı ve güvenli şekilde bertaraf edileceği konusunda bilgi sağlar. Faz diyagramları, malzemelerin özelliklerini ve davranışlarını anlamak için temel bir araçtır, böylece endüstriyel süreçler daha verimli ve kontrollü hale gelir. Faz diyagramları; tuz endüstrisinde ürün veriminin artırılmasında, değerli kimyasalların elde edilmesinde, atıkların geri dönüşüm ve atık bertaraf sistemlerinde çevresel açıdan daha az zararlı hale getirilmesinde geniş kullanım alanı olan bir yöntemdir (Mastai, 2012). Literatürde H₂PO₂⁻ iyonu içeren tuzlara ait SLE (katı sıvı faz dengesi) verileri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada H₂O-Mn(H₂PO₂)₂-NaCl üçlü sistemi araştırılmış olup, endüstriyel olarak kullanılan Mn(H₂PO₂)₂ tuzunun ayrılma prosesi için ekonomik bir yöntem önerilmiştir.

Tablo 1. H₂PO₂ iyonu içeren SLE üçlü ve dörtlü sistemler listelenmiştir.

Araştırmacılar	Sistemler
Dolinina ve ark.	NaH ₂ PO ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K NH ₄ H ₂ PO ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K
Alisoglu ve Necefoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //NO ₃ ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K
Alişoglu	K ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alişoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alişoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alisoglu ve Adiguzel	K ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ //H ₂ O at 298.15 K
Erge ve ark.	Na ⁺ , Ba ²⁺ //(H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Na ⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Ba ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Na ⁺ , Ba ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O -H ₂ O at 273.15 K
Adiguzel ve ark.	Na ⁺ , Zn ²⁺ //(H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K Zn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K Na ⁺ , Zn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K
Demirci ve ark.	NaH ₂ PO ₂ -NaCl-H ₂ O at 298.15 K NaH ₂ PO ₂ -Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15K NaCl-Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15 K NaH ₂ PO ₂ -NaCl-Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15K
Tan ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ - CaCl ₂ - H ₂ O at 298.15K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ -NaH ₂ PO ₂ -H ₂ O at 298.15K
Cao ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + CaCl ₂ + H ₂ O at 323.15 K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O at 323.15 K
Gao ve ark.	Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O at 298K Mg(H ₂ PO ₂) ₂ +MgCl ₂ + H ₂ O at 298K
Yin ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ +CaCl ₂ + H ₂ O Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O
Shi ve ark.	Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + MgCl ₂ + H ₂ O

Tablo 2. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özellikleri listelenmiştir.

Kimyasal Madde	CAS No	Kaynak	Bileşim
NaCl	7647-14-5	Merck	%99.9
MnCl ₂ .4H ₂ O	13446-34-9	Merck	%99.9
Mn(H ₂ PO ₂) ₂ .H ₂ O	7783-16-6	Sigma-Aldrich	≥%98.5
[Fe(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃]SO ₄	14634-91-4	Sigma-Aldrich	0.025M
CuCl ₂ .2H ₂ O	10125-13-0	Sigma-Aldrich	%99.99
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	6381-92-6	Riedel-de Haen	%98
HCl	7647-01-0	Riedel-de Haen	%37
K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	Merck	%98
K ₂ CrO ₄	7789-00-6	Merck	%98

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan ticari kimyasallar Tablo 2'de verilmiştir. Çözeltilerde pH 6.6 ve iletkenliği $<10^{-4}$ Sm⁻¹ olan saf su kullanılmıştır.

Yoğunluk analizleri Mettler Toledo 30PX cihazı ile tespit edilmiştir (doğruluk \pm 0.001 g/cm³). Titrasyon ölçümleri Hirschmann Solarus otomatik büret ile yapılmıştır (doğruluk %0.2). Polyscience markalı soğutucu ve çalkalamalı su banyosu ile stabil deneysel sıcaklık sağlanmıştır (doğruluk \pm 0.05 K).

2.2. Deneysel Kısım

Faz dengeleri izotermal çözünürlük yöntemine göre belirlenmiştir. Tüm deneyler atmosfer basıncında (1.025x10⁵Pa) gerçekleştirilmiştir. Genel deney prosedürü aşağıdaki şekildedir.

1. üçlü sistemde, su geçirmez izole tüpe gerekli ikili sistem çözeltisi (NaCl-H₂O ve Mn(H₂PO₂)₂-H₂O) hazırlanır, 323K'de stabil hale getirilmiş su banyosuna yerleştirilir.
2. Bu çözelti üzerine belirlenen miktarda ikinci tuz eklenir. Bir gün süreyle çözelti karıştırılır.
3. Faz ayrımı istenilen sıcaklıkta net olarak gözleninceye kadar çözelti bekletilir.
4. Daha sonra katı ve sıvı fazdan numuneler alınarak ilgili analitik tekniklerle incelenir.
5. 2, 3 ve 4 nolu adımlarda yapılan işlemlere ötonik noktaya ulaşmaya kadar devam edilir.

Katı faz bileşimleri, Schreinemakers'ın kuru kalıntı yöntemine göre saptandı. Test sonuçlarının güvenilirliği için tüm testler üç kez tekrarlanmıştır. Sonuçlar \pm standart sapma değeri olarak ifade edildi. Tüm veriler için gerekli matematiksel hesaplamalar yapıldıktan sonra tablo ve grafikler oluşturulmuş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

2.3. Analitik Yöntemler

Cl⁻, H₂PO₂⁻ ve Mn²⁺ iyon analizleri sırasıyla AgNO₃, K₂Cr₂O₇ ve EDTA standart çözeltileri ile titrasyon yapılarak belirlenmiştir (Van Wazer, 1958). Na⁺ miktarları toplam iyon dengesine göre hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. H₂O- Mn(H₂PO₂)₂-NaCl sisteminin 323 K'de çözünürlüğü

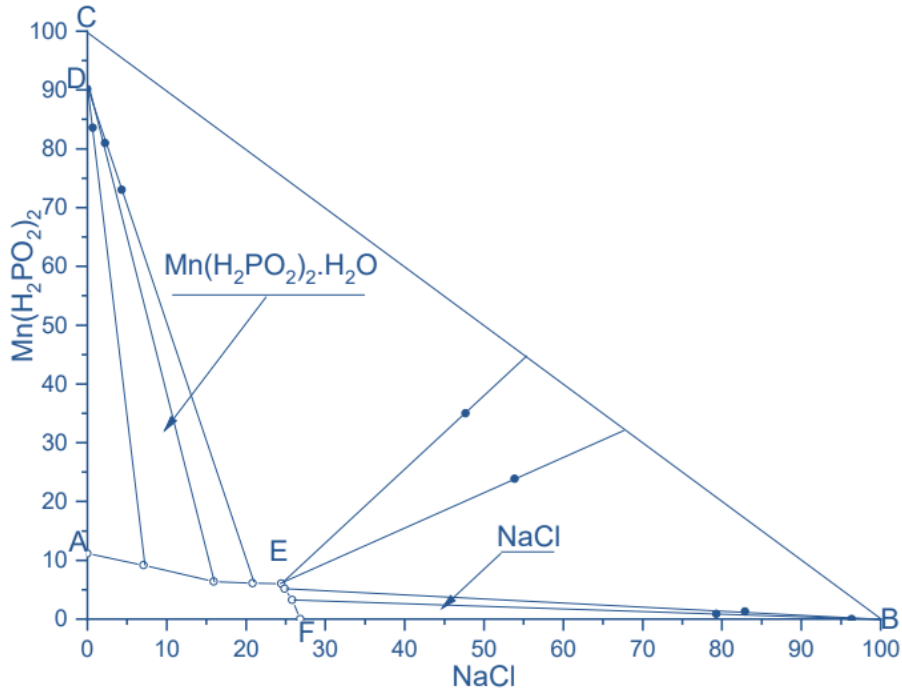
Mn(H₂PO₂)₂-H₂O ve NaCl-H₂O ikili sistemlerinin çözünürlük ve yoğunluk değerleri 323 K'de sırasıyla %11,14 Mn(H₂PO₂)₂ ve %26,86 NaCl, 1067 kg/m³ ve 1189 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. Katı fazlar bileşimleri ise Mn(H₂PO₂)₂.H₂O ve NaCl olarak bulunmuştur. Mn(H₂PO₂)₂, NaCl ve H₂O bileşimleri ve H₂O+ MnCl₂+ Mn(H₂PO₂)₂ sisteminin 323 K'de ötonik noktasındaki çözünürlük ve yoğunluk değerleri sırasıyla %6.02, %24.46, %69.52 ve 1279 kg/m³'tür. Ötonik noktanın katı faz bileşimi Mn(H₂PO₂)₂.H₂O ve NaCl tuzlarından oluşur. Bu üçlü sisteme ait çözünürlük ve yoğunluk verileri Tablo 3 ve Şekil 1, 2'de verilmiştir.

Tablo 3'te, NaCl - Mn(H₂PO₂)₂.H₂O sistemi için sıvı faz ve katı faz bileşimlerini, yoğunlukları ve oluşan katı faz türlerini vermektedir. Katı faz değişimine bakıldığında, Mn(H₂PO₂)₂.H₂O için 1. numaralı noktada %100 katı faz olarak saf Mn(H₂PO₂)₂.H₂O bulunmaktadır. 2-4 numaralı noktalarda ise Mn(H₂PO₂)₂.H₂O katı faz hakimdir. Karışık katı faz (Mn(H₂PO₂)₂.H₂O + NaCl) için 5. ve 6. numaralı noktalarda her iki tuz da katı fazda birlikte bulunmaktadır. Yoğunluk burada en yüksek değere ulaşmıştır (1279 kg/m³). NaCl için 7-9 numaralı noktalarda saf NaCl katı faz hâkimdir. Mn(H₂PO₂)₂ oranı ise sıfıra yaklaşmaktadır. Yoğunluk artışına bakılacak olursa, yoğunluk değerleri, sıvı faz bileşiminde Mn(H₂PO₂)₂'nin oranı azalırken artmış ve maksimum değere (1279 kg/m³) 5. ve 6. noktalarda ulaşmıştır. NaCl oranı arttıkça yoğunluk düşmeye başlamıştır (9. noktada 1189 kg/m³).

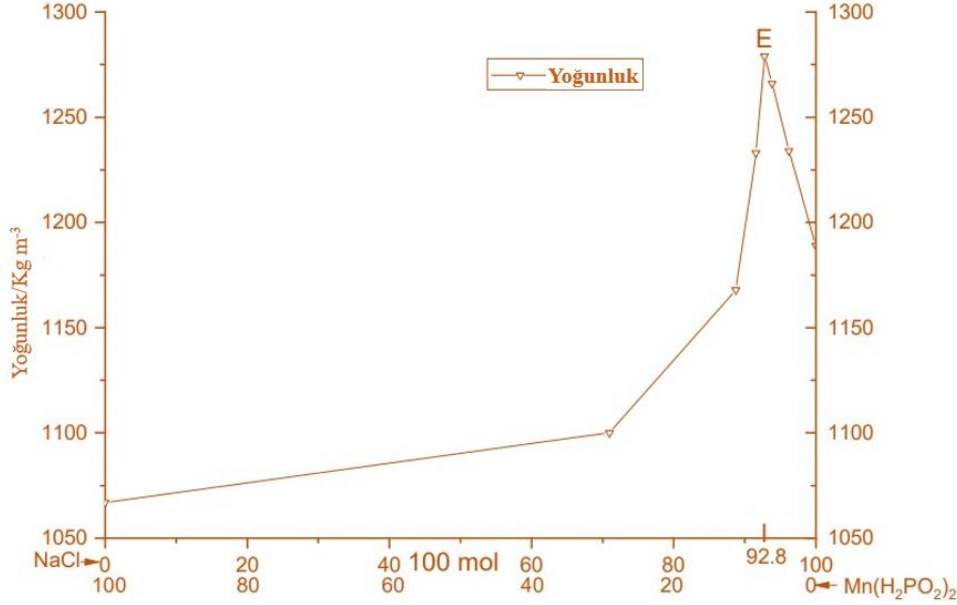
Şekil 1'de iki kristallenme alanı vardır; (1) Mn(H₂PO₂)₂.H₂O'nun kristalizasyon alanına karşılık gelen DAE. (2) NaCl'nin kristalizasyon alanına karşılık gelen BFE. A ve F noktası, Mn(H₂PO₂)₂-H₂O ve NaCl-H₂O ikili sistemlerinin ötonik noktasıdır. E noktası, üçlü sistemin ötoniğini temsil eder. AE ve EF eğrileri sırasıyla Mn(H₂PO₂)₂ ve NaCl'nin doyma eğrilerini temsil eder. Bu üçgen diyagram, üç bileşenli bir sistem olan NaCl - Mn(H₂PO₂)₂-H₂O karışımının faz davranışını göstermektedir. Tepe Noktalar (C, B, A), sırasıyla Mn(H₂PO₂)₂ bileşiği (%100), NaCl bileşiği (%100) ve H₂O (%100)'dur. E noktası, bu nokta sistemin ötonik noktası olabilir. Ötonik noktada üç bileşen belirli oranlarda bulunur ve bu oranlar sisteme en düşük donma noktası veya dengeli faz kompozisyonunu sağlar. Grafik üzerinden E noktasının yaklaşık bileşim oranları gözlemlendi. E noktasından çıkan çizgiler, faz sınırlarını temsil eder. Bu çizgiler, bileşenlerin.

Tablo 3. H₂PO₂⁻ iyonu içeren SLE üçlü ve dörtlü sistemler listelenmiştir.

Araştırmacılar	Sistemler
Dolinina ve ark.	NaH ₂ PO ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K NH ₄ H ₂ PO ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ -Mn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 293.15K
Alışoglu ve Necefoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //NO ₃ ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K
Alışoglu	K ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alışoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alışoglu	Na ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 298.15 K
Alışoglu ve Adıguzel	K ⁺ , Mn ²⁺ //Br ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ //H ₂ O at 298.15 K
Erge ve ark.	Na ⁺ , Ba ²⁺ //(H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Na ⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Ba ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15 K Na ⁺ , Ba ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O -H ₂ O at 273.15 K
Adıguzel ve ark.	Na ⁺ , Zn ²⁺ //(H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K Zn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K Na ⁺ , Zn ²⁺ //Cl ⁻ , (H ₂ PO ₂) ⁻ -H ₂ O at 273.15K
Demirci ve ark.	NaH ₂ PO ₂ -NaCl-H ₂ O at 298.15 K NaH ₂ PO ₂ -Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15K NaCl-Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15 K NaH ₂ PO ₂ -NaCl-Zn(H ₂ PO ₂) ₂ -H ₂ O at 298.15K
Tan ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ - CaCl ₂ - H ₂ O at 298.15K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ -NaH ₂ PO ₂ -H ₂ O at 298.15K
Cao ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + CaCl ₂ + H ₂ O at 323.15 K Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O at 323.15 K
Gao ve ark.	Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O at 298K Mg(H ₂ PO ₂) ₂ +MgCl ₂ + H ₂ O at 298K
Yin ve ark.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ +CaCl ₂ + H ₂ O Ca(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O
Shi ve ark.	Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + NaH ₂ PO ₂ + H ₂ O Mg(H ₂ PO ₂) ₂ + MgCl ₂ + H ₂ O



Şekil 1. H₂O-Mn(H₂PO₂)₂-NaCl sisteminin 323 K'de SLE diyagramı sunulmuştur.



Şekil 2. H₂O-Mn(H₂PO₂)₂-NaCl sisteminin bileşimle yoğunluk değişimi gözlenmiştir.

farklı oranlarındaki kararlı fazların oluşum bölgelerini göstermiştir. Alt bölgeler (diyagramdaki bölgeler), bileşenlerin karışımlarında hangi fazların kararlı olduğunu belirtmektedir. Bu üçlü sistemde E noktası, basit ötonik nokta sistemine uygunluk sağlayan bir bileşimdir. Burada üç bileşen denge halinde bir arada bulunur ve tek sıcaklıkta katılaşır veya yoğunluk/donma noktasında belirgin bir minimum oluşur.

Literatür verilerine bakıldığında Mn(H₂PO₂)₂-H₂O ikili sisteminin 273Kde çözünürlüğü ve yoğunluğu sırasıyla %12.20 ve 1890kg/m³ olduğu Alisoglu ve Necefoglu tarafından bulunmuştur (Alisoglu ve ark., 1997). 298Kde ise çözünürlüğünün %12.48 ve yoğunluğunun 1086 kg/m³ olduğu görülmüştür. MnCl₂-H₂O ikili sisteminin 298Kde çözünürlüğünün %43.60 ve yoğunluğunun 1491kg/m³ olduğu (Alisoğlu, 2002) , 323Kde ise çözünürlüğünün %49.40 olduğu literatürde görülmektedir.

NaCl-H₂O ikili sisteminin 273K, 298K ve 323Kde çözünürlüğünün sırasıyla %26.25, %26.42 ve %26.84 olduğu, yoğunluğunun sırasıyla 1201, 1199, 1191kg/m³ olduğu görülmüştür (Kul ve ark., 2014). H₂O-Mn(H₂PO₂)₂-NaCl üçlü sisteminin ötonik nokta verileri sırasıyla %69.52, %6.02 ve %24.46 olarak bulunmuştur.

Şekil 2'deki grafikte, yatay ekseninde mol (%) oranı, dikey ekseninde ise yoğunluk (kg/m³) verilmiş. Grafik, karışımın yoğunluk değişimini göstermiştir. Sol taraf (NaCl ağırlıklı), yoğunluk başlangıçta daha düşük ve yavaş bir artış göstermiştir. Sağ taraf (H₂O-Mn(H₂PO₂)₂ ağırlıklı), yoğunluk, H₂O-Mn(H₂PO₂)₂'nin oranı arttıkça hızlı bir şekilde yükselmiştir. E noktası, yoğunluğun maksimum olduğu yerdir. Bu nokta ötonik nokta olabilir. Ötonik noktada, karışımın yoğunluğu belirgin şekilde artmıştır. Karışım, iki bileşenin en düşük sıcaklıkta katılaşığı oranı temsil eder. Bu grafik, basit ötonik nokta sistemine uygun olarak değerlendirilebilir, çünkü E noktası, sistemde belirgin bir

yoğunluk zirvesiyle tek bir ötonik bileşim oranını ifade etmiştir.

4. SONUÇ

Bu makalede çalışılan Mn(H₂PO₂)₂-NaCl-H₂O üçlü sistemi incelendiğinde MnCl₂ çözünürlüğü %11.14'den %6.02'ye düşmüştür. NaCl çözünürlüğü ise %26.86den %24.46'ye hafif bir düşüş göstermiştir. Buna göre NaCl'nin Mn(H₂PO₂)₂ üzerine bir salting-out etkisi görülmektedir. Ötonik noktanın yoğunluğu 1279 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma bu iki tuzu ihtiva eden bir çözeltiden Mn(H₂PO₂)₂'in ayrılması için ekonomik bir yöntem önermektedir. Mn(H₂PO₂)₂'in çözünürlüğünün %11,14'den ötonik noktada %6,02'ye düştüğü ve NaCl'nin ise %26,86'dan ötonik noktada %24,46'ya Mn(H₂PO₂)₂e oranla hafif bir düşüş sergilediği görülmüştür. Buna göre çözelti derişimi değiştirilerek Mn(H₂PO₂)₂'nin kolayca ayrılması için bir proses tasarlanabilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar TUBİTAK'a 114Z651 numaralı proje desteği için teşekkür ederler.

5. KAYNAKLAR

Adiguzel V., Erge H., Alisoglu V. ve 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 273.15K. The Journal of Chemical Thermodynamics, 75, 35-44.

Alisoglu V. ve Necefoglu H. (1997). Étude de la solubilité dans le système Na₂(NO₃) VNa₂(H₂PO₂)₂/

- Mn(H₂PO₂)₂/H₂O. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, 324(2), 139-142.
- Alisoğlu V. (2002). Analyse physico-chimique du système quaternaire Na⁺, Mn²⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O. Comptes Rendus Chimie, 5(6), 547-549.
- Alisoğlu V. (2005). Étude de la solubilité des phases en équilibre dans le système Na⁺, Mn²⁺/Br⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O. Comptes Rendus Chimie, 8(9), 1684-1687.
- Alisoğlu V. ve Adıgüzel V. (2008). Étude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque K⁺, Mn²⁺/Br⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O. Comptes Rendus Chimie, 11(8), 938-941.
- Alişoğlu V. (1998). Étude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système K₂Br₂/MnBr₂/Mn(H₂PO₂)₂/H₂O. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 1(12), 781-785.
- Bhat G.A., Vishnoi P., Gupta S.K. and Murugavel R. (2015). Anhydrous manganese hypophosphite dense framework solid: Synthesis, structure and magnetic studies. Inorganic Chemistry Communications, 59, 84-87.
- Demirci S., Adıgüzel V. and Şahin Ö. (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 & Engineering Data, 61(7), 2292-2298.
- Jian R.K., Chen L., Zhao B., Yan Y.W., Li X.F. and Wang Y.Z. (2014). Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer with Metal Hypophosphites: Flame Retardance and Mechanism Research. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(6), 2299-2307.
- Kul A., Erge H. ve MEYDAN, İ. (2014). NaCl-BaCl₂-H₂O Üçlü Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Çözünürlüğünün ve Faz Dengelerinin Araştırılması. Yuzuncu Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences, 19(1-2), 62-69.
- Mastai Y., Advances in crystallization processes, (BoD-Books on Demand, 2012)
- Noisong P. and Danvirutai C. (2010). A new synthetic route, characterization and vibrational studies of manganese hypophosphite monohydrate at ambient temperature. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 77(4), 890-894.
- Noisong P., Danvirutai C., Srithanratana T. and Boonchom B. (2008). Synthesis, characterization and non-isothermal decomposition kinetics of manganese hypophosphite monohydrate. Solid State Sciences, 10(11), 1598-1604.
- Suekkhayad A., Noisong P. and Danvirutai C. (2017). Synthesis, thermodynamic and kinetic studies of the formation of LiMnPO₄ from a new Mn(H₂PO₂)₂·H₂O precursor. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 129(1), 123-134.
- Van Wazer J. R., Phosphorus and Its Compounds [by]John R. Van Wazer, (Interscience, 1958)
- Wu W., Lv S., Liu X., Qu H., Zhang H. and Xu J. (2014). Using TG-FTIR and TG-MS to study thermal degradation of metal hypophosphites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 118(3), 1569-1575.
- Yang W., Yang W.J., Tawiah B., Zhang Y., Wang L.L., Zhu S.E., Chen T.B.Y., Yuen A.C.Y., Yu B., Liu Y.F., Si J.Y., Hu E.Z., Lu H.D., Hu K.H., Chan Q.N. and Yeoh G. H. (2018). Synthesis of anhydrous manganese hypophosphite microtubes for simultaneous flame retardant and mechanical enhancement on poly(lactic acid). Composites Science and Technology, 164, 44-50.
- Zeng Y., Yi J., Wang H., Zhou G. and Liu S. (2005). Theoretical study of H₂PO₂⁻ adsorption on Ni(111) and Cu(111) surfaces. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 724(1), 81-86.