

25°C Sıcaklıkta NaCl - CuCl₂ - H₂O Üçlü Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Çözünürlüğünün ve Faz Dengelerinin Araştırılması

Vedat ADIGÜZEL¹, Hasan ERGE², Çağlar SOYTÜRK¹, Vedat AKTAŞ¹, Ali Rıza KUL²

¹ Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümü, 36100 Kars

² Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü, 65080 Van

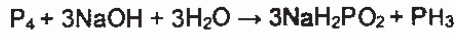
Özet: NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü su-tuz sisteminde 25°C sıcaklıkta İzotermik yöntemle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin basit ötonik sistem türüne ait olduğu ve ötonik noktanın bileşimi (%kütle olarak) % 12,70 NaCl, %35,40 CuCl₂ ve %51,90 H₂O olduğu saptanmıştır. Sistemin bu ötonik noktasında sıvı faz ile NaCl ve CuCl₂.2H₂O kristalhidratlarının dengede buldukları tespit edilmiştir. **Anahtar Kelimeler:** Su-Tuz Sistemi, Üçlü Sistemler, Çözünürlük, Ötonik Nokta, Faz Dengeleri.

Investigation of The Solubility and Phases in The Equilibrium in The NaCl - CuCl₂ - H₂O Ternary Systems by The Isothermal Method at 25°C

Abstract: Solubility, density, viscosity, conductivity, salty and phases in the equilibrium in the NaCl - CuCl₂ - H₂O was investigated by the isothermal method at 25°C. For the NaCl - CuCl₂ - H₂O system, the invariant ternary point have been determined of which composition is as following: NaCl % 12,70, CuCl₂ %35,40 and H₂O %51,90. In this ternary point of system, crystalhydrates, CuCl₂.2H₂O, NaCl with liquid phase was established to be equilibrium. **Keywords:** Ternary Systems, Solubility, Invariant Point, Phase Equilibrium.

Giriş

Hipofosfitlerin elde edilmesi için klasik yöntemle göre beyaz fosforun, kuvvetli bazların (alkali ve alkali toprak metallerin hidroksitleri) sıcak çözeltileriyle muamelesiyle gerçekleştirilir (Van Wazer 1951).



Hidroksitleri suda çözülmeyen elementlerin hipofosfitlerinin elde edilmesi için çok basamaklı tepkimelerden geçirilerek gerçekleştirilir. Hipofosfitlerin daha kolay ve pratik olabilecek yöntemlerle elde edilmesinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanması için $M^+, M^{+2} // X^-, (H_2PO_2)^- // H_2O (M^+ : Na^+, K^+, NH_4^+ \text{ vs.}; (M^{+2} : Ba^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2} \text{ vs.}; (X^- : Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} \text{ vs.})$ dörtlü karşılıklı su-tuz sistemlerinin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüklerinin ve faz dengelerinin araştırılması belli bir teorik ve pratik önem taşımaktadır (Alisoglu ve Adiguzel 2008; Alişoğlu, 1998; Anosov, 1987, Üstebay ve ark. 2007).

Yapılan çalışmada NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Sistemin çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılması için Riedel-de Haen ve Fluka'nın tuzları kullanılmıştır. Çözeltide bulunan iyonların tayini aşağıdaki yöntemlerle yapılmıştır. Bakır (II) iyonunun

kompleksonometri yöntemi ile tayini için, Cu(II) içeren çözeltiden 10 ml örnek alınıp 250 ml lik bir erlene aktarılır. Üzerine koyu mavi renk oluşuncaya kadar piridin ilave edilir ve birkaç damla Pyrocatecol Violet konduktan sonra standart 0,02 M EDTA çözeltisi ile renk koyu maviden yeşile dönünceye kadar titre edilir (Gündüz 1999).

Klorür iyonu tayini ise, klorür iyonu Mohr yöntemiyle tayin edilir. İndikatör olarak kromat indikatörü ve ayarlı gümüş nitrat çözeltisi kullanılır. Dönüm noktası, koyu kırmızı renkli Ag₂CrO₄ çökeleğinin meydana gelmesi ile anlaşılır. Tayin yapmak için, doymuş çözeltiden numune alınarak tartılır, bir balon jöje'de 100 mL'lik bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltiden pipetle alınan 10 mL'lik numune, 1 ml %5'lik potasyum kromat ilave edilerek titre edilir. Titrasyon çözeltinin devamlı karıştırılması ve damla damla gümüş nitrat çözeltisinin ilave edilmesiyle gerçekleştirilir. Tepkimenin sonuna doğru damlanın düştüğü yerde teşekkül eden kırmızı çökeleğin kaybolması çok yavaş olur. Onun için kap iyice çalkalanır ve ikinci damla düşmeden kırmızı çökeleğin gözden kaybolması beklenir. Renk değişikliğinin devamlı ve hafif farklı olduğu ana kadar titrasyona devam edilir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak klorür iyonunun miktarı (% kütle) hesaplanır (Gündüz 1999).

Sistemin çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin NaCl - H₂O tarafından CuCl₂ yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 6 deneysel nokta ve CuCl₂ - H₂O tarafından NaCl yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 4 deneysel nokta tayin edilmiştir.

Çizelge 1. NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü su-tuz sisteminin 25°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

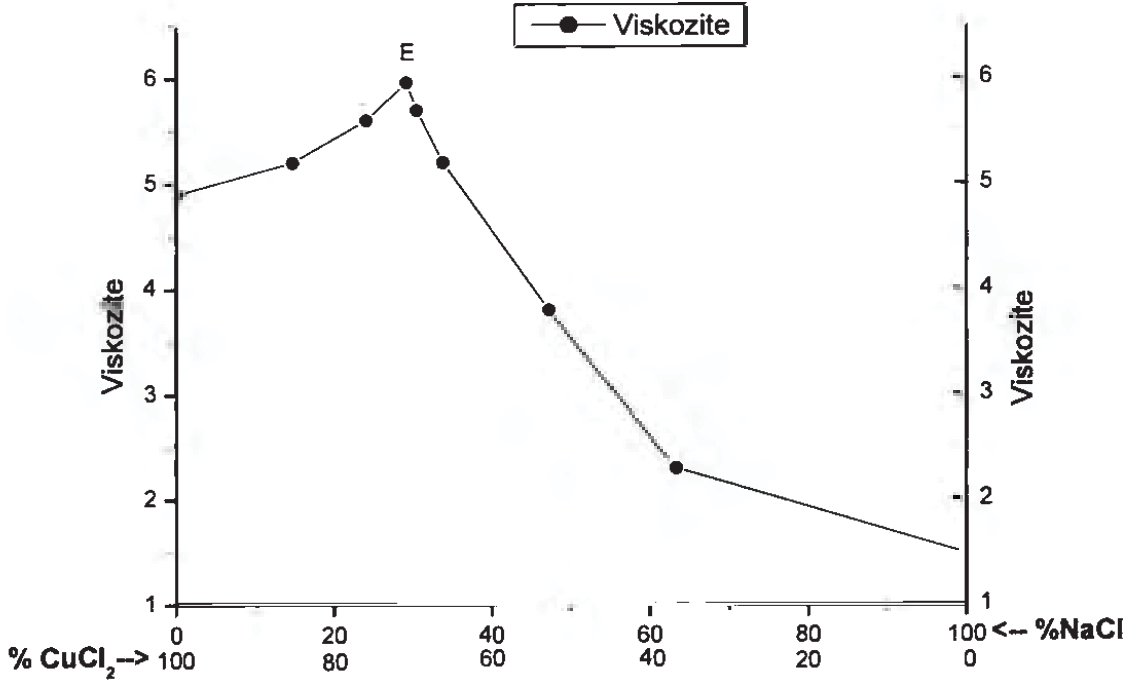
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZIN KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	CuCl ₂	H ₂ O	NaCl	CuCl ₂	
1	26,40	0,00	73,60	89,00	0,00	NaCl
2	21,00	14,00	65,00	86,00	2,41	NaCl
3	17,50	22,50	60,00	85,55	4,15	NaCl
4	14,00	31,50	54,50	84,23	5,62	NaCl
5	13,00	34,00	53,00	83,74	6,85	NaCl
6	12,70	35,40	51,90	55,45	46,14	NaCl + CuCl ₂
7	12,70	35,40	51,90	36,28	63,85	NaCl + CuCl ₂
8	10,20	37,00	52,80	4,35	62,74	CuCl ₂
9	6,00	40,00	54,00	2,03	65,11	CuCl ₂
10	0,00	44,00	56,00	0,00	72,26	CuCl ₂

Çizelge 2. NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü su-tuz sisteminin 25°C sıcaklıkta ki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H₂O'nun mol sayısı.

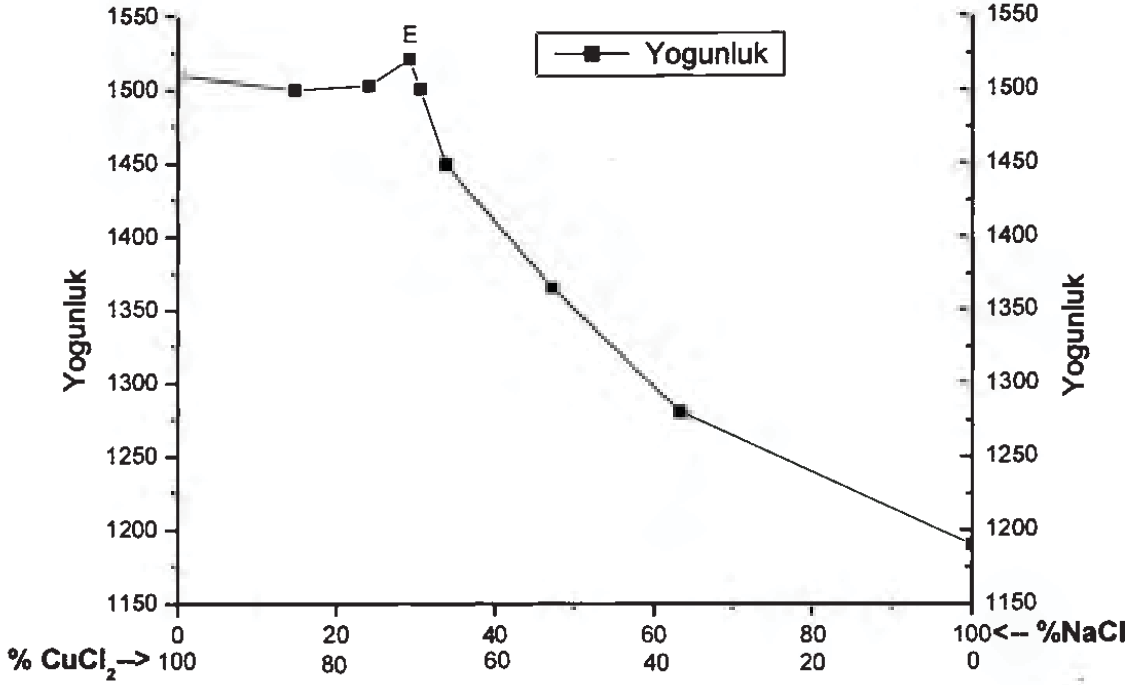
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN H ₂ O'NUN MOL SAYISI
	NaCl	CuCl ₂	H ₂ O	NaCl	CuCl ₂	
1	26,40	0,00	73,60	100	0,00	1810
2	21,00	14,00	65,00	63,32	36,68	1272
3	17,50	22,50	60,00	47,24	52,76	1050
4	14,00	31,50	54,50	33,83	66,17	855
5	13,00	34,00	53,00	30,54	69,46	807
6	12,70	35,40	51,90	29,22	70,78	774
7	12,70	35,40	51,90	29,22	70,78	774
8	10,20	37,00	52,80	24,08	75,92	808
9	6,00	40,00	54,00	14,71	85,29	860
10	0,00	44,00	56,00	0,00	100	950

Çizelge 3. NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü su-tuz sisteminin 25°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.

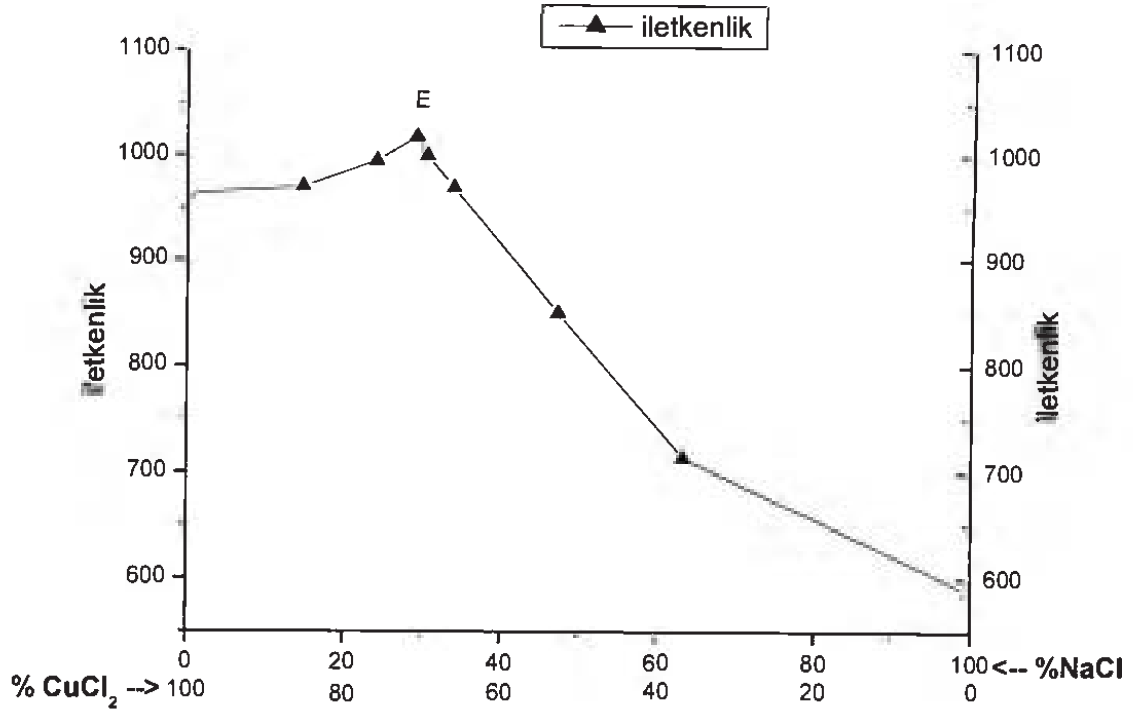
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunlu k d (kg/m ³)	Viskozite η (N.S.10 ³ /m ²)	İletkenlik (μS/cm)	Tuzlu luk g/Kg
	NaCl	CuCl ₂	H ₂ O				
1	26,40	0,00	73,60	1190	1,5	588	320
2	21,00	14,00	65,00	1280	2,3	714	380
3	17,50	22,50	60,00	1365	3,8	850	470
4	14,00	31,50	54,50	1449	5,2	970	580
5	13,00	34,00	53,00	1501	5,7	1000	615
6	12,70	35,40	51,90	1521	5,96	1018	630
7	12,70	35,40	51,90	1521	5,96	1018	630
8	10,20	37,00	52,80	1503	5,6	995	600
9	6,00	40,00	54,00	1500	5,2	970	580
10	0,00	44,00	56,00	1510	4,9	963	550



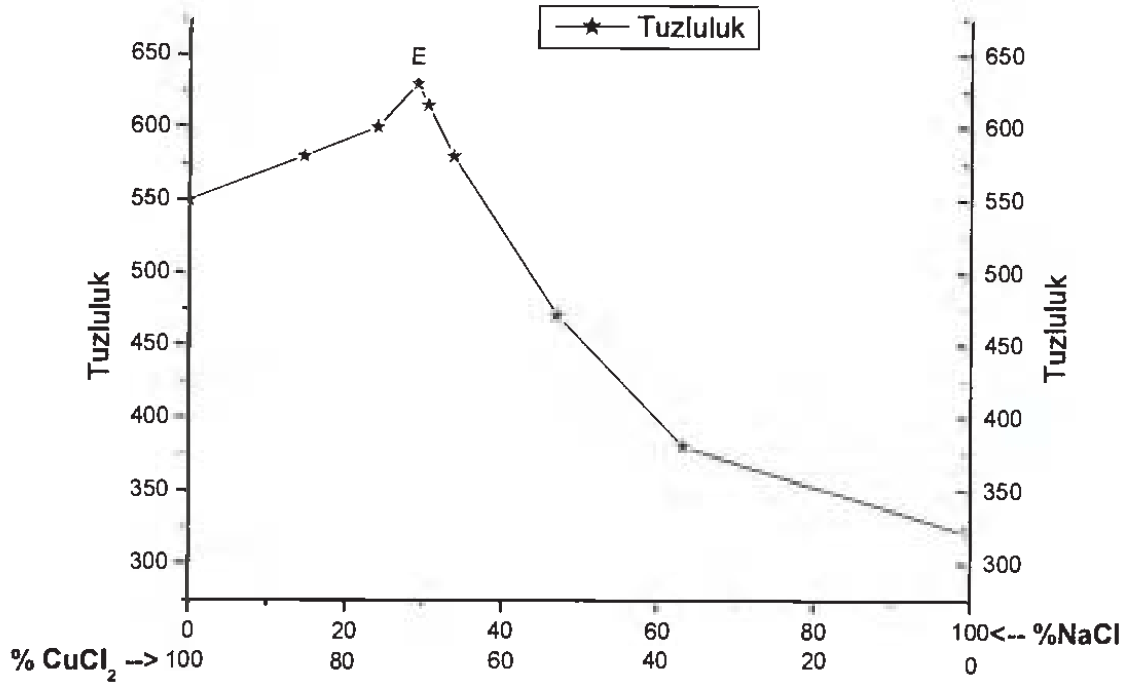
Şekil 1: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de viskozite diyagramı.



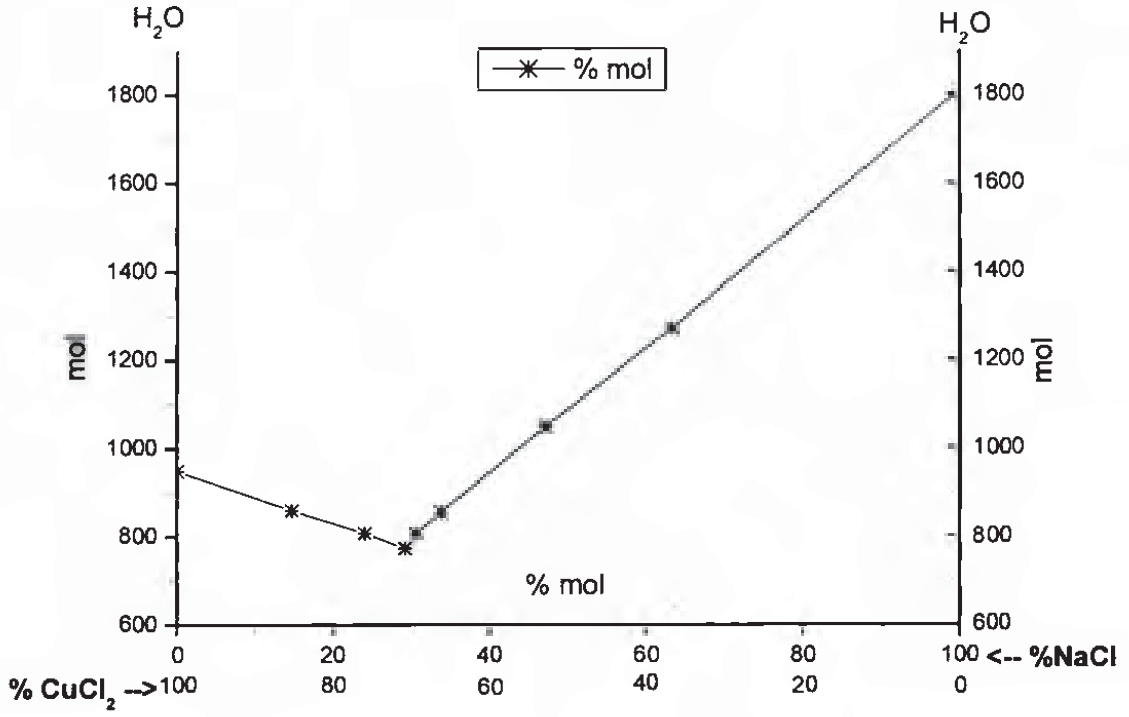
Şekil 2: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de yoğunluk diyagramı.



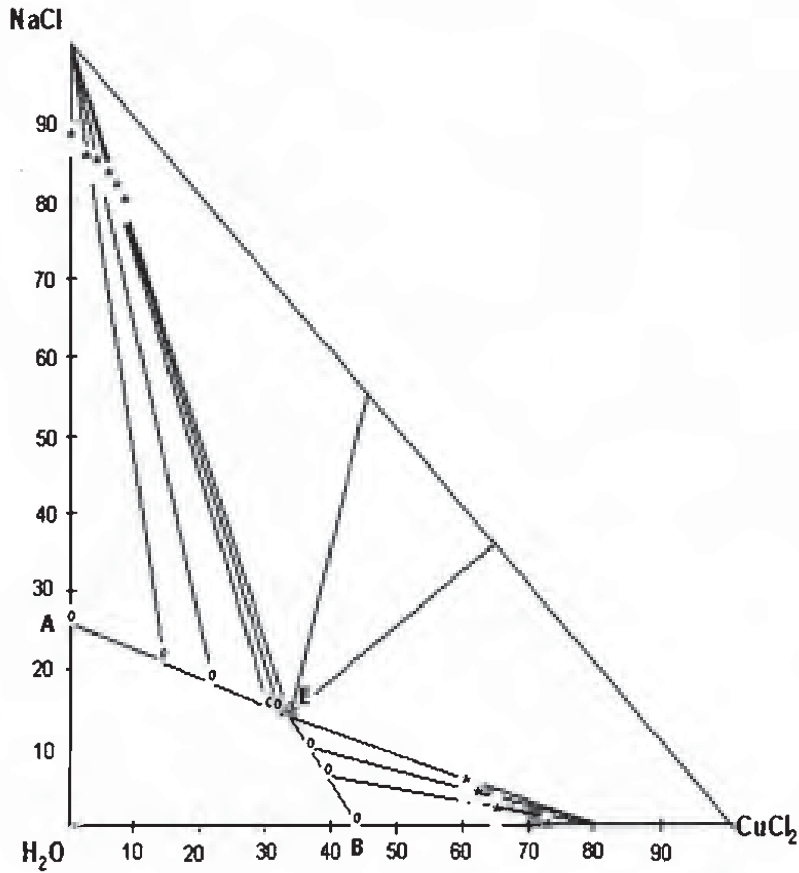
Şekil 3: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de iletkenlik diyagramı.



Şekil 4: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de tuzluluk diyagramı.



Şekil 5: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



Şekil 6: Rozebaum Yöntemiyle NaCl - CuCl₂ - H₂O üçlü sisteminin 25°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

Tartışma ve Sonuç

Na^+ , Cu^{2+} / Cl^- , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ // H_2O dördlü karşılıklı su - tuz sisteminin bünyesinde yer alan $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge (1-3) ve Şekil (1-6)'da gösterilmiştir.

Bu deneysel sonuçlara göre $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 12.70 NaCl , % 35.40 CuCl_2 ve % 51.90 H_2O olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile NaCl ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal hidratının dengede olduğu saptanmıştır. 25°C sıcaklıkta sistemin araştırılması sırasında NaCl tuzunun saf çözünürlüğü olan % 26,40'dır. Ötonik noktanın bileşimi olan % 12,70'e ve CuCl_2 'nin ise % 44,00'dan ötonik noktadaki değer olan % 35,40'a düştüğü gözlemlenmiştir (Çizelge 1-2).

25°C sıcaklıkta sistemin araştırılması sırasında NaCl tuzunun yoğunluğu 1190 kg/m^3 'den (NaCl tuzun doygun çözeltisinin yoğunluğu) sisteme CuCl_2 tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek 1521 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği tespit edilmiştir.

25°C sıcaklıkta sistemin araştırılması sırasında sıvı fazın tuzluluğu 320 g/Kg değerinden (NaCl tuzunun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme CuCl_2 tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek 630 g/Kg değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) arttığı tespit edilmiştir.

25°C sıcaklıkta sistemin araştırılması sırasında sıvı fazın tuzluluğu 550 g/Kg değerinden (CuCl_2 tuzunun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme NaCl tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek 630 g/Kg değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Bu değerlendirmeler sonucu, $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin araştırılmasında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerin, sıvı ve katı fazların bileşimlerinin analizinde uygulanan analitik yöntemlerin ve diğer deneysel çalışmaların doğru ve mümkün olduğu kadarıyla hatasız bir şekilde gerçekleştirildiğinin ve elde edilen sonuçların yüksek derecede sağlam ve güvenilir olduklarının bariz bir göstergesi olarak kabul edilmesi düşünülebilir.

Kaynaklar

- Alişoğlu, V., 1998. Solubility and Phase in Equilibrium in the $\text{K}_2\text{Br}_2/\text{MnBr}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ System. C.R.Acad. Sci., Paris, t.1, Serie IIC, pp.781-785.
- Alişoğlu V., Adıgüzel V., 2008. Etude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque K^+ , Mn^{2+} / Br^- , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ // H_2O . C.R.Chimie 11. pp.938-941.
- Anosov, V.Y., Ozerova, M.I., Fialkov, V.Y., 1987. Osnovy Fizikokhimiçeskogo Analiza", Izd.Nauka M. pp. 175-193.

25°C sıcaklıkta sisteminin araştırılması sırasında sıvı fazın viskozitesi $1,5 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerinden (NaCl tuzunun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme CuCl_2 tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek $5,96 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) arttığı tespit edilmiştir.

25°C sıcaklıkta sisteminin araştırılması sırasında sıvı fazın viskozitesi $4,9 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerinden (CuCl_2 tuzunun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme NaCl tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek $5,96 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 3).

25°C sıcaklıkta sisteminin araştırılması sırasında sıvı fazın iletkenliğinin $588 \mu\text{S/cm}$ değerinden (NaCl tuzunun doygun çözeltisinin iletkenliği) sisteme CuCl_2 tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek $1018 \mu\text{S/cm}$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) arttığı tespit edilmiştir.

25°C sıcaklıkta sisteminin araştırılması sırasında sıvı fazın iletkenliğinin $963 \mu\text{S/cm}$ değerinden (CuCl_2 tuzunun doygun çözeltisinin iletkenliği) sisteme NaCl tuzunun ilave edilmesi sonucu değişerek $1018 \mu\text{S/cm}$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 3).

25°C sıcaklıkta $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan ve çizilen diyagramların " HALLURJI" tuz endüstrisinde uygulanabilecek NaCl ve CuCl_2 tuzların doğal tuz karışımlarından ve sanayi atıklarında bulunan tuz karışımlarından ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanmasında kullanılması beklenebilir.

Gündüz T., 1999. Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Üstebay, N., Adıgüzel, V., Alişoğlu, V., 2007. $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin 0°C 'de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması", Kimya 2007, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Bildiri Özetleri Kitabı, ANO-003.

Van Wazer, J. R., 1951. Phosphorus and Its Compounds", Interscience Publishers Inc.Vol.2, New York.