

**T.C.**  
**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SODYUM VE ÇİNKONUN KLORÜRLERİ VE HİPOFOSFİTLERİNİ İÇEREN**  
**DÖRTLÜ KARŞILIKLI SU-TUZ SİSTEMİNİN İZOTERMİK YÖNTEMLE**  
**FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**VEDAT ADIGÜZEL**

**DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**Prof.Dr. HACALİ NECEFOĞLU**

**NİSAN-2010**

**KARS**

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SODYUM VE ÇİNKONUN KLORÜRLERİ VE HİPOFOSFİTLERİNİ İÇEREN  
DÖRTLÜ KARŞILIKLI SU-TUZ SİSTEMİNİN İZOTERMİK YÖNTEMLE  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**VEDAT ADIGÜZEL**

**DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN  
Prof.Dr. HACALİ NECEFOĞLU**

**NİSAN-2010  
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencisi Vedat ADIGÜZEL'in Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'nun danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı “**Sodyum ve Çinkonun Klorürleri ve Hipofosfitlerini İçeren Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **BİRLİĞİ.** ile kabul edilmiştir.

.... / ..... /2010

Adı ve Soyadı	İmza
Başkan : Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU	.....
Üye : Prof. Dr. Arif EYNULLAYEV	.....
Üye : Doç.Dr. Muzaffer ALKAN	.....
Üye : Yrd.Doç.Dr. Ali ARSLANTAŞ	.....
Üye : Yrd.Doç.Dr.Hasan ERGE	.....

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../.....gün ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof.Dr. Abdullah DOĞAN  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta izotermik yöntemle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. İki tane dörtlü sistemin invariant (ötonik) noktası tayin edilmiştir. Birinci dörtlü sistemin ötonik noktasının bileşimi (yüzde kütle olarak);  $\text{NaCl}$  - %1,09,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  - % 43,99,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0,49 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 54,43 şeklinde bulunmuştur. Söz konusu ötonik noktada  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları saptanmıştır. Bunlar  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. İkinci dörtlü sistemin ötonik noktasının bileşimi ise (yüzde kütle olarak);  $\text{NaCl}$  - %5,14,  $\text{ZnCl}_2$  - % 54,82,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 6,78 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 33,26 şeklinde bulunmuştur. Söz konusu ötonik noktada  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları saptanmıştır. Bunlar  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'dir.

Araştırılan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde diğerlerine göre en az çözünürlüğü olan bileşen  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzudur. Bu tuzun kristallenme alanı diğerlerine göre en büyük olmak üzere genel kristallenme alanının % 70'ini oluşturmaktadır.

**2010,152 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Hipofosfit, Su-Tuz Sistemi, Dörtlü Karşılıklı Sistemler, Çözünürlük, Ötonik Nokta, Faz Dengeleri, İletkenlik, Yoğunluk, Rozeboum Diyagramı, Yeneke-Le Chatelier Yöntemi, Doygun Çözelti.

## ABSTRACT

In this study, the solubility, density, viscosity, conductivity, salinity and phases equilibrium of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  were investigated at  $0^\circ\text{C}$  degrees using isothermal method. Invariant points of two quaternary systems were determined. The composition of invariant point of the first (as a weight) quaternary system was determined as following;  $\text{NaCl}$  - %1,09,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  - % 43,99,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0,49 and  $\text{H}_2\text{O}$  - % 54,43. It was determined that the liquid phase and the following three solid phases were in equilibrium at the invariant point mentioned at  $0^\circ\text{C}$  degrees. These are  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

As for the second quaternary system, the composition was determined (as a weight) as follows;  $\text{NaCl}$  - %5,14,  $\text{ZnCl}_2$  - % 54,82,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 6,78 and  $\text{H}_2\text{O}$  - % 33,26. According to results, the least soluble salt was  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The crystallization field of this salt, being the largest in comparison with those of other salts, occupied 70 % of the general crystallization field.

**2010, 152 pages**

**Key words:** Hypophosphite, Water-Salt System, Quaternary Systems, Solubility, Invariant Point, Phase Equilibrium, Conductivity, Density, Rozeboum Diagram, Method of Yeneke-Le Chatelier and Solution Saturated.

## ÖNSÖZ

Bu doktora tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı doktora programında yapılmıştır. Bu tezde fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dördümlü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinin ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  ile  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördümlü sistemlerinin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır.

Çalışmalarında bana desteklerini esirgemeyen danışman hocam Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na, çalışmalarımı planlayan çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan Prof.Dr. Vahit ALIŞOĞLU'na, beni çalışmalarımda yalnız bırakmayan Yrd. Doç. Dr. Hasan ERGE'ye, mesai arkadaşlarım Arş. Gör. Sevilay DEMİRCİ ve Arş. Gör. F. Elif ÖZBEK'e ve desteklerini sürekli arkamda hissettiğim eşim Nurşen ADIGÜZEL, annem ve babama teşekkür ederim.

Kars-2010

Vedat ADIGÜZEL

Deneysel alışmalar Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimyasal Analiz Araştırma Laboratuarında yapılmıştır.



**Resim 1:** alışmaların Yapıldığı Laboratuar Ortamı

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZET</b>	iii
<b>ABSTRACT</b>	iv
<b>ÖNSÖZ</b>	v
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	xiv
<b>RESİMLER DİZİNİ</b>	xvi
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	xvii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	4
2.1. Çözünürlük Diyagramları	4
2.1.1. İkili Sulu Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları	4
2.1.2. Üçlü Sulu Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları	5
2.1.2.1. Gibbs Yöntemi	5
2.1.2.2. Rozeboum Yöntemi	6
2.1.2.3. Şreynemahers Yöntemi	7
2.1.2.4. Yeneke Le-Chatelier Yöntemi	8
2.1.2.5. Üçlü Sistemlerin Çözünürlük Politermleri	9
2.1.3. Üçlü Karşılıklı Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları	10
2.1.4. Dörtlü Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları	11
2.1.4.1. Yeneke Yöntemi	11
2.1.4.2. Levingerts Yöntemi	11
2.1.4.3. Gibbs-Rozeboum Yöntemi	12
2.2. AX-BX-H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sistemlerin Faz Diyagramları	13
2.2.1. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminin Hidratlar ve Çift Tuz Oluşmamış Hali	14
2.2.2. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) Tuzu Hem Hidrat Hem de Hidratsız İki Faz Oluşturmuş Hali	15



2.2.3. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) Tuzu Hidrat Oluşturmuş Hali	16
2.2.4. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) ve c (BX) Tuzları Çift Tuz Oluşturmuş Halleri	17
2.2.5. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) İle c (BX) Tuzların Meydana Getirdikleri Çift Tuz Hidrat Oluşturmuş Halleri	18
2.2.6. AX – BX - H <sub>2</sub> O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) İle c (BX) Tuzların Meydana Getirdikleri Çift Tuz ve b (AX) Tuzu Hidratlar Oluşturmuş Halleri	19
2.3. Su-Tuz Sistemlerinin Araştırılmasında Kullanılan Fizikokimyasal Yöntemler	20
2.3.1. İzotermal Yöntem	20
2.3.2. Müşahide-Politermal (MP) Yöntem	22
2.3.3. Diğer Yöntemler	23
2.3.3.1. Termografik Metot	23
2.3.3.2. Elektrik İletkenliği Metodu	23
2.3.3.3. Viskozimetre Yöntemi	24
2.3.3.4. Yoğunluk Tayin Yöntemi	24
2.3.3.5. Tuzluluk Tayin Yöntemi	25
2.4. Çinko(II) İyonunun Analiz Yöntemleri	25
2.5. Hipofosfit İyonunun Titrimetrik Yöntemle Tayini	27
2.6. Klor İyonunun Analiz Yöntemleri	29
2.6.1. Volhard Yöntemi İle Klorür İyonunun (Cl <sup>-</sup> ) Analizi	29
2.6.2. Mohr Metodu İle Klorür İyonunun (Cl <sup>-</sup> ) Tayini	31
2.6.3. Fajans Metodu İle Klorür İyonunun (Cl <sup>-</sup> ) Tayini	32
2.7. Bazı Çinko Bileşikleri ve Özellikleri	33
2.7.1. Bazı Çinko Tuzları	35
2.7.1.1. Çinko Asetat	35
2.7.1.2. Çinko Bromür	35
2.7.1.3. Çinko Karbonat	36
2.7.1.4. Çinko Klorür	36
2.7.1.5. Çinko Siyanür	37

2.7.1.6. Çinko Florür	37
2.7.1.7. Çinko Hidroksit	38
2.7.1.8. Çinko Nitrat	38
2.7.1.9. Çinko Oksit	39
2.7.1.10. Çinko Sülfat	40
2.8. Hipofosfitlerin Genel Özellikleri	41
2.8.1. Çinkohipofosfitlerin Kristal Yapıları	41
2.8.2. Hipofosforöz Asidin ( $H_3PO_2$ ) Sentezi ve Özellikleri	45
2.8.3. Hipofosfitlerin Genel Kullanım Alanları	46
2.9. Kaynak Bildirişleri	48
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	68
3.1. Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Tuzlar ve Araçlar	68
3.2. Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Yöntemler	72
3.2.1. Piknometre ve Viskozimetre Yöntemi	72
3.2.2. İletkenlik ve Tuzluluk Yöntemi	72
3.2.3. Klorür İyonu Tayini	73
3.2.4. Çinko(II) İyonunun EDTA İle Tayini	74
3.2.5. Katı Fazın Schreinemakers'in "Kalıklar" Yöntemiyle Tayin Edilmesi	74
<b>4. BULGULAR</b>	76
4.1. $Zn(H_2PO_2)_2$ - $NaH_2PO_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri	76
4.2. $NaCl$ - $Zn(H_2PO_2)_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin (Köşegen Kesit) $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri	84
4.3. $Zn(H_2PO_2)_2$ - $ZnCl_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri	92
4.4. $NaCl$ - $ZnCl_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi ve Faz Dengeleri	100
4.5. $NaCl$ - $NaH_2PO_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi ve Faz Dengeleri	107

4.6. $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{ZnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Su-Tuz Sistemin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü	114
4.7. $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Su-Tuz Sistemin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü	117
4.8. $\text{Na}^+$ , $\text{Zn}^{+2}$ // $\text{Cl}^-$ , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ / $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıktaki Çözünürlüğü ve Faz Dengelerinin Yeneke Yöntemi İle İfadesi	120
4.9. $\text{Na}^+$ , $\text{Zn}^{+2}$ // $\text{Cl}^-$ , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ / $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıktaki Çözünürlüğü ve Faz Dengelerinin Levengerts Yöntemi İle İfadesi	124
4.10. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun TG/DTA verileri	129
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	130
<b>6. KAYNAKLAR</b>	142
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	150

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1: İkili sistemin çözünürlüğünün politermi	4
Şekil 2: Üçlü sistemin bileşiminin Gibbs yöntemiyle gösterimi	5
Şekil 3: Üçlü sistemin bileşiminin Rozeboum yöntemiyle gösterimi	6
Şekil 4: Üçlü sistemin bileşiminin Şreynemahers yöntemiyle gösterimi	7
Şekil 5: Üçlü sistemin bileşiminin Yeneke yöntemiyle gösterimi	8
Şekil 6: Üçlü sistemin politerminin gösterimi	9
Şekil 7: Üçlü karşılıklı sistemin bileşiminin dörtgen prizma yöntemiyle gösterimi	10
Şekil 8: Üç bileşenli sistemlerin Gibbs-Rozeboum yöntemiyle ifadesi	12
Şekil 9: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin hidratlar ve çift tuz oluşmamış halinin diyagramı	14
Şekil 10: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminde b(AX) tuzu hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali diyagramı	15
Şekil 11: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminde b(AX) tuzu hidrat oluşturmuş hali diyagramı	16
Şekil 12: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminde b(AX) ve c(BX) tuzları çift tuz oluşturmuş hallerinin diyagramı	17
Şekil 13: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminde b(AX) ile c(BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş halleri diyagramı	18
Şekil 14: AX-BX-H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminde b(AX) ile c(BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz ve b(AX) tuzu hidratlar oluşturmuş halleri diyagramı	19
Şekil 15: Su tuz sistemin MP yöntemiyle araştırılması için kullanılan düzenek	22
Şekil 16: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 'in geometrik yapısı	42
Şekil 17: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O'nun geometrik yapısı	43
Şekil 18: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (a) ve Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (b)'in üç boyutlu görünümü	44

Şekil 19: KOH + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + KCl + H <sub>2</sub> O sisteminin 20 °C’de faz çözünürlüğü	53
Şekil 20: KOH + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + KCl + H <sub>2</sub> O sisteminin 80 °C’de faz çözünürlüğü	54
Şekil 21: Katı fazın bileşiminin Şreynemahers’in ‘‘kalık’’ yöntemiyle tayini	75
Şekil 22: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı	80
Şekil 23: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı	81
Şekil 24: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de çözünürlük dengeleri diyagramı	82
Şekil 25: Rozeboum yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı	83
Şekil 26: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı	88
Şekil 27: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı	89
Şekil 28: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de çözünürlük dengeleri diyagramı	90
Şekil 29: Rozeboum yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı	91
Şekil 30: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı	96
Şekil 31: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı	97
Şekil 32: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0 °C’de çözünürlük dengeleri diyagramı	98
Şekil 33: Rozeboum yöntemiyle Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz diyagramı	99
Şekil 34: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı	104
Şekil 35: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C’de çözünürlük dengeleri diyagramı	105

Şekil 36: Rozeboom yöntemiyle NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C'de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı	106
Şekil 37: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C'de yoğunluk ve viskozite diyagramı	111
Şekil 38: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C'de çözünürlük dengeleri diyagramı	112
Şekil 39: Rozeboom yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O üçlü sisteminin 0°C'de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı	113
Şekil 40: Gibbs-Rozeboom yöntemiyle Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O dörtlü sistemin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz diyagramı	116
Şekil 41: Gibbs-Rozeboom yöntemiyle NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O dörtlü sistemin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı	119
Şekil 42: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> // Cl <sup>-</sup> , (H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin 0 °C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengelerinin Yeneke yöntemiyle gösterimi	123
Şekil 43: Levengerts yöntemiyle Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> // Cl <sup>-</sup> , (H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin 0 °C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı	128
Şekil 44: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O'nun TG/DTA verileri	129

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1: Deneysel ve hesaplamalarla NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O dördlü sistemi ve bu sisteme ait üçlü sistemlerin ötonik nokta verileri	49
Çizelge 2: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi	77
Çizelge 3: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	78
Çizelge 4: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu	79
Çizelge 5: NaCl-Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi	85
Çizelge 6: NaCl-Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	86
Çizelge 7: NaCl-Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu	87
Çizelge 8: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi	93
Çizelge 9: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	94
Çizelge 10: Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu	95
Çizelge 11: NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi	101
Çizelge 12: NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	102
Çizelge 13: NaCl-ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluk ve viskozite değerleri	103

Çizelge 14: NaCl-NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi	108
Çizelge 15: NaCl-NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	109
Çizelge 16: NaCl-NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluk ve viskozite değerleri	110
Çizelge 17: 0°C'de Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O dördü sistem çözünürlüğü ve faz dengeleri	115
Çizelge 18: 0°C'de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O dördü sistemin çözünürlüğü ve faz dengeleri	118
Çizelge 19: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> //Cl <sup>-</sup> ,(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O dördü karşılıklı su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri (Yeneke yöntemi için)	121
Çizelge 20: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> //Cl <sup>-</sup> ,(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O dördü karşılıklı su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri devamı (Yeneke yöntemi için)	122
Çizelge 21: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> //Cl <sup>-</sup> ,(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O dördü karşılıklı su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri (Levengerts yöntemi için)	125
Çizelge 22: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> //Cl <sup>-</sup> ,(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O dördü karşılıklı su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri devamı 1 (Levengerts yöntemi için)	126
Çizelge 23: Na <sup>+</sup> , Zn <sup>+2</sup> //Cl <sup>-</sup> ,(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O dördü karşılıklı su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri devamı 2 (Levengerts Yöntemi için)	127



## RESİMLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Resim 1: Çalışmaların yapıldığı laboratuvar ortamı	vi
Resim 2: Sistemin araştırılmasında kullanılan özel cam düzenek	68
Resim 3: Sistemin araştırılmasında kullanılan piknometre	69
Resim 4: Cond 315İ/SET kondüktometri cihazı	69
Resim 5: Ultra termostatik banyolar	70
Resim 6: Otomaotik büretler	70
Resim 7: Ostwald viskozimetresi	71

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Sıcaklığı
t	: Sıcaklık
E	: Ötonik nokta
A, B, A <sup>1</sup> , B <sup>1</sup>	: İlgili tuza ait ikili sistemin viskozite, yoğunluk, tuzluluk, iletkenlik ve ötonik noktaları
MP	: Müşahide-Politermal yöntem
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
$\mu\text{S}$	: mikrosiemens
cm	: Santimetre
$\text{cm}^3$	: Santimetreküp
d	: Yoğunluk
dak	: Dakika
$\text{dm}^3$	: Desimetreküp
g	: Gram
K	: Kelvin Sıcaklığı
kg	: Kilogram
l	: Litre
M	: Molarite
$\text{m}^3$	: Metreküp
meg	: Milieşdeğergram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
mS	: Mikrosaniye

N	: Normalite
Pa	: Paskal
s	: Saniye
V	: Hacim
$\mu\text{g}$	: Mikrogram
nm	: Nanometre
$\mu$	: Viskozite
TGA	: Termogravimetrik Analiz
$\text{N.S./m}^2$	: Newton.saniye/metre-kare

## 1. GİRİŞ

Bileşimler ile fizikokimyasal özellikler arasındaki orantılara dayanılarak bir ve polibileşenli sistemlerin içinde yer alan kimyasal dönüşümlerin ve faz dengelerinin araştırılmasını amaçlayan fizikokimyasal analizin esasını 1913 yılında N.S. KURNAKOV ve S.F. JEMÇUJNİY ortaya koymuştur [1].

Ayrıca fizikokimyasal analizin teorik esasının geliştirilmesinde Gibbs'in fazlar kuralı, V.F.ALEKSEYEV'in sıvıların karşılıklı çözünürlükleri [2], I.F. ŞREDER'in katıların erime sıcaklıkları, erime öz ısıları ve sıvılardaki çözünürlükleri arasındaki bağlantılar [2,3] ve diğer araştırmaların çok büyük rolü olmuştur.

Jeokimya alanında doğal suların, organik kimyada organik moleküler bileşiklerin problemleri, tuz madenlerinin ve doğal minerallerin meydana gelmesinde denge hallerinin araştırılmasında fizikokimyasal analizin kullanıldığı gözlemlenmiştir. Kimyanın fizikokimyasal analiz kullanılmayan alanı yoktur diyebiliriz [4].

Van't Hoff [5], V.V. Markovnikov [6], Kablukov ve V.P. İlyinski başta olmak üzere birçok bilim adamının yaptığı çalışmaların tuz yataklarının araştırılmasındaki rolü büyük olmuştur [7].

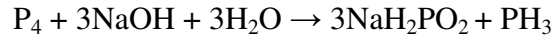
Fizikokimyasal analiz terimi, sistemin herhangi bir özelliğine dayanılarak (çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik vb.) söz konusu sistemin bileşenlerinin birbirlerini karşılıklı etkileşimlerini ortaya çıkarmak için kullanılan araştırma yöntemlerinden meydana gelmiştir.

Fizikokimyasal analiz yöntemleriyle birçok göl, deniz ve yeraltı su kaynaklarının ihtiva ettikleri tuzlar esasında 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.

Hazar denizi Kara-Boğazgöl sularından mirabilit kristal hidratın  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin ayrılması,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  //  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde çözünürlüğün ve denge fazlarının fizikokimyasal yöntemlerle araştırılması sonucu mümkün olmuştur [4].

Ayrıca, kimya endüstrisinde Solvay teknolojik süreci adı ile bilinen sodanın  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  üretiminde son ürünün verimini yükseltebilmek için  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+ / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{HCO}_3)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sistemi üzerinde fizikokimyasal yöntemler kullanılarak bir araştırma gerçekleştirilmiştir [8,9].

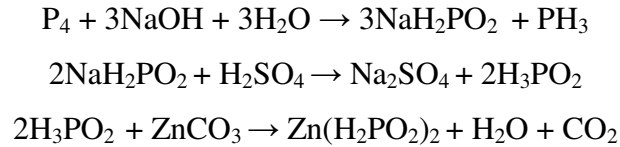
Son araştırmalar fizikokimyasal analiz yöntemlerinin bir başka yönde kullanıldığını ortaya çıkarmıştır. Bilindiği gibi Anorganik Kimya'da bazı elementlerin bazı kimyasal bileşiklerinin elde edilişi çok basamaktır ve bundan dolayı da pahalı olduklarından kullanım alanları pek gelişmemiştir. Hipofosfitler de böyle bileşiklerdendir. Hipofosfitler, hipofosforöz asidin tuzları olmak üzere kuvvetli bazların sıcak çözeltileri ile fosforun karşılıklı etkileşmesi sonucu elde edilmektedir [10].



Bu yöntem hidroksitleri suda çözünebilir diğer elementler için de geçerlidir:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$  gibi [11-16].

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  veya  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gibi hidroksitleri suda çözünmeyen elementlerin hipofosfitlerinin elde edilişi genel olarak çok basamaklı yöntemle gerçekleştirilir [17].



Bu şekilde, çok basamaklı yöntemlerle elde edilen hipofosfitler pahalı olup, kullanım alanları pek gelişmiş değildir. Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için, daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntemin hazırlanması gerekmektedir. Bunun için,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  veya  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  gibi ucuz hipofosfitler ile  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  gibi çinkonun iyi çözünebilir ve ucuz olan tuzları arasındaki yer değiştirme tepkimelerine dayanan, daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntem hazırlanabilir. Böyle bir yöntemin fizikokimyasal esaslarının hazırlanabilmesi için dörtlü karşılıklı  $\text{A}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2} // \text{X}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  su-tuz sistemleri

üzerinde fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak faz dengelerinin araştırılması yapılmıştır [10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26].

Önerilen bu tez çalışmasında  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{++} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinin,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dörtlü sistemlerinin, fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü ve faz dengeleri, sıvı fazların yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğunun araştırılması amaçlanmıştır.

Elde edilen sonuçlara ait diyagramlar sistemdeki tuzların daha kısa sürede ve daha ekonomik olarak elde edilmesi amacıyla kullanılabileceği ve ayrıca bu tuzları içeren atık suların arıtılmasında, sanayi atıklarına ait katı ve sıvı atıklarının arıtılmasında, bahsi geçen tuzların geri kazanımında kullanılabileceği öngörülmüştür.

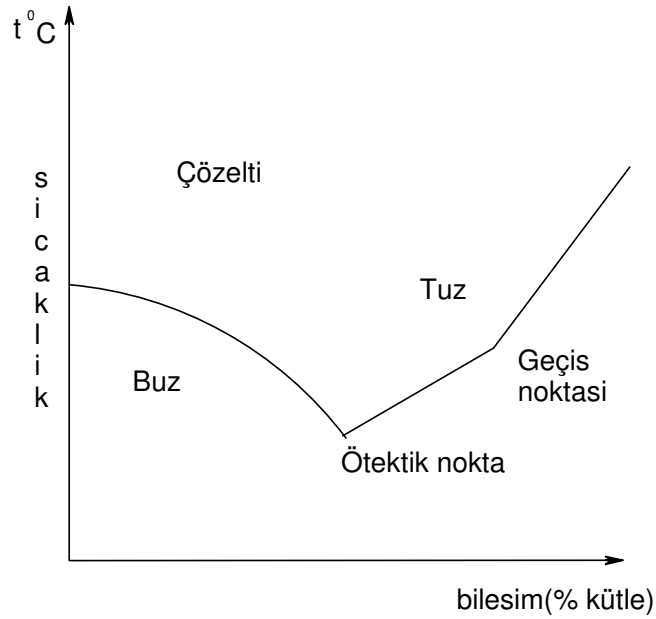
## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1. Çözünürlük Diyagramları

Sulu çözeltilerde tuzların meydana getirdikleri katı fazların denge halleri ile ilgili çalışmaların en iyi ifade şekli diyagramlar ile gösterilebilmektedir. Bileşim-özellik diyagramları aşağıda belirtilen yöntemlerle grafiğe aktarılır [2].

#### 2.1.1. İkili Sulu Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları

İkili sistemlerin denge halleri düzlem üzerinde; apsis oku üzerinde % bileşim, ordinat oku üzerinde ise sıcaklık gösterilerek çizilir (Şekil 1).

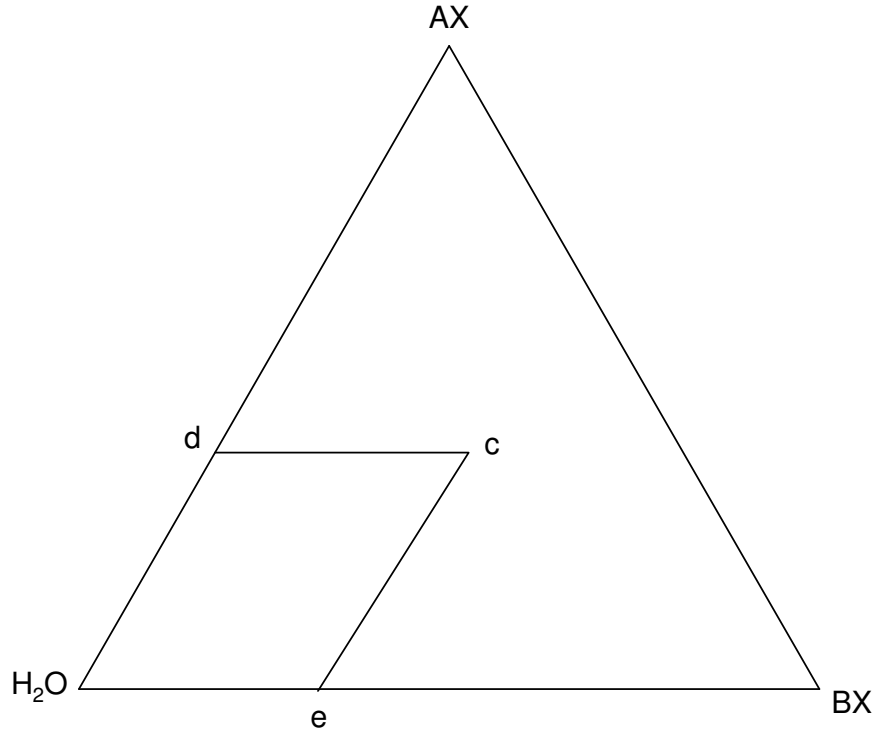


Şekil 1: İkili sistemin çözünürlüğünün politermi

## 2.1.2. Üçlü Sulu Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları

### 2.1.2.1. Gibbs Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Gibbs yöntemi ile gösterebilmek için  $H_2O$  ve iki tuz AX ve BX yer alan eşkenar üçgen kullanılır (Şekil 2). AX tuzun miktarı  $H_2O$  - AX kenarı üzerindeki **d** ile, BX tuzun miktarı ise  $H_2O$  - BX kenarına paralel olan ve diyagram üzerinde yer almış olan **d** noktasından başlayan doğru hat üzerindeki **e** ile gösterilir. Üçgen içinde verilmiş olan herhangi bir **c** test noktasına uygun gelen sistemin bileşimini gösterebilmek için bu noktadan sistemin kenarlarına paralel hatlar çizilir ve elde edilen kesişme noktaları olan **d** noktası AX tuzunun **e** noktası ise BX tuzunun çözünürlüklerini gösterir [3].



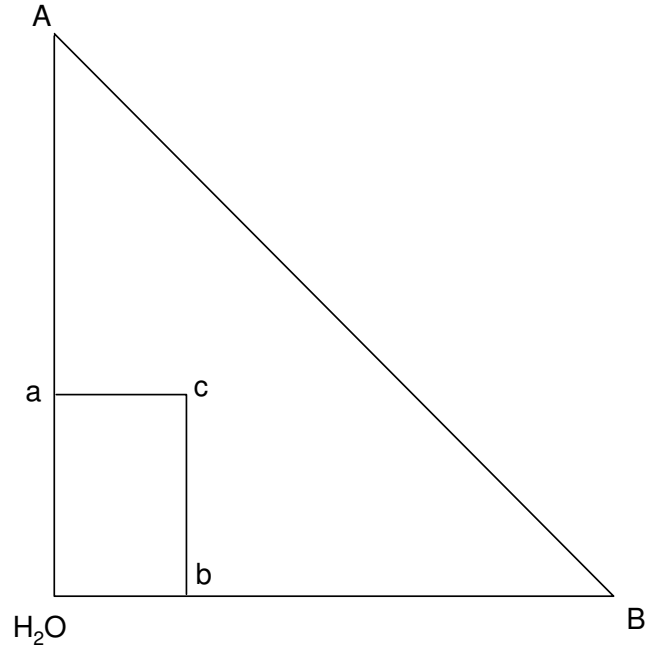
**Şekil 2:** Üçlü sistemin bileşiminin Gibbs yöntemiyle gösterimi



### 2.1.2.2. Rozeboom Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Rozeboom yöntemi ile gösterebilmek için, eşkenar üçgen değil dik üçgen kullanılır. Diyagramın  $90^\circ$  olan köşesinde  $H_2O$  yer almakta,  $H_2O - AX$  ve  $H_2O - BX$  kenarları üzerinde ise sırasıyla  $AX$  ve  $BX$  tuzlarının saf sudaki çözünürlükleri yer almaktadır (Şekil 3).

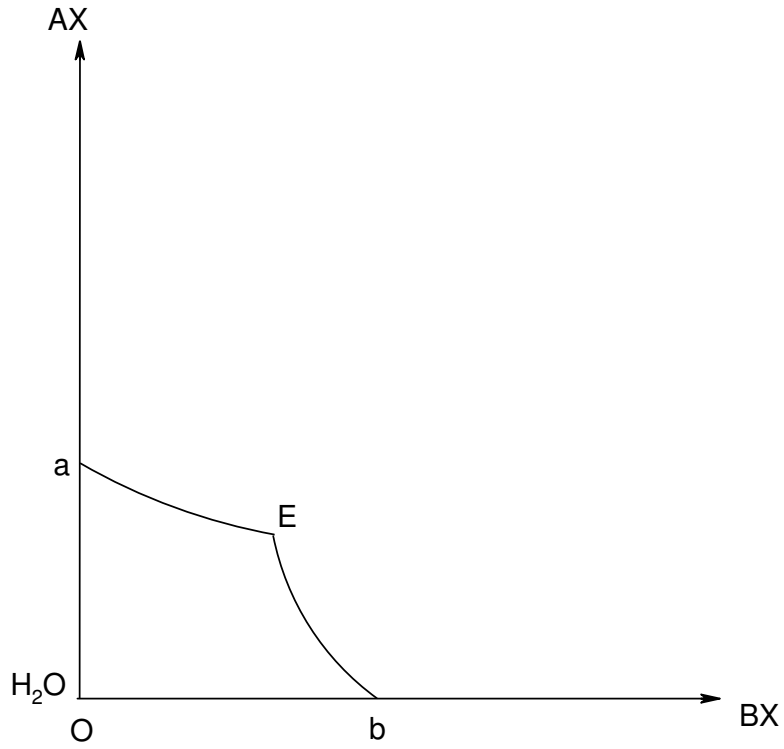
$AX$  tuzunun miktarı  $H_2O - AX$  kenarı üzerindeki  $a$  ile,  $BX$  tuzunun miktarı ise  $H_2O - BX$  kenarı üzerindeki  $b$  noktası ile, üçgen içindeki  $c$  noktası ise  $AX - BX - H_2O$  sisteminin bileşimini göstermektedir [3].



Şekil 3: Üçlü sistemin bileşiminin Rozeboom yöntemi ile gösterimi

### 2.1.2.3. Şreynemahers Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Şreynemahers yöntemi ile gösterebilmek için, apsis-ordinat koordinat sistemi kullanılır. Apsis oku üzerindeki **b** noktası BX tuzunun derişimini, ordinat oku üzerindeki **a** noktası ise AX tuzunun derişimini göstermektedir. Bu yöntemde AX ve BX tuzlarının miktarları 100 mol suya denk gelen tuzların mol sayıları şeklinde ifade edilmektedir (Şekil 4).



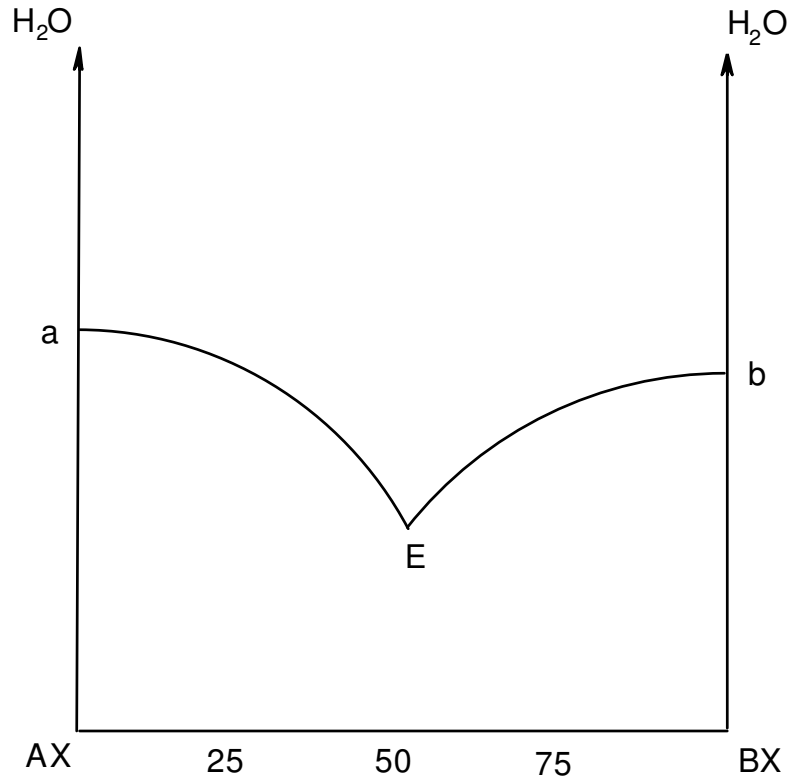
**Şekil 4:** Üçlü sistemin bileşiminin Şreynemahers yöntemiyle gösterimi

Bu diyagramda ötonik nokta olarak belirtilen E noktası, sistemin sıvı fazının, AX ve BX tuzlarının her ikisi ile de doymuş durumda olduğunu gösterirken, her iki tuzun katı faz ile de dengede bulunduğunu göstermektedir [3].

#### 2.1.2.4. Yeneke Le-Chatelier Yöntemi

Yeneke-Le Chatelier yönteminde araştırılan AX – BX - H<sub>2</sub>O sisteminin bileşimi apsis oku üzerinde çözülmüş tuzların toplam miktarı 100 mol alınarak belirlenir. Bunun için AX noktasından BX noktasına doğru BX tuzunun miktarı, BX noktasından AX noktasına doğru ise AX tuzunun miktarı gösterilir.

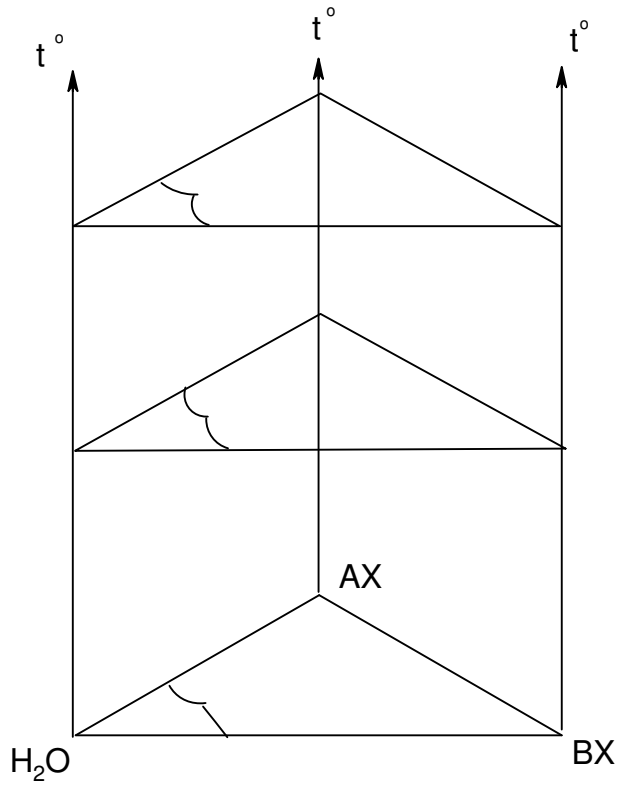
Ordinat oku üzerinde sistemin her bir test noktası 100 mol tuz karışımına uygun gelen suyun mol sayısını, a-E-b çözünürlük eğrisi ile apsis oku arasındaki saha katı faz ile dengede bulunan çözeltileri, a-E-b çözünürlük eğrisinin yukarı kısmında kalan alan ise tuzlarla doymun olmayan çözeltilerini göstermektedir (Şekil 5) [3].



**Şekil 5:** Üçlü sistemin bileşiminin Yeneke yöntemiyle gösterimi

### 2.1.2.5. Üçlü Sistemlerin Çözünürlük Politermleri

Bu tür politermlerin düzlem üzerinde gösterilmesi olanaksızlığından dolayı, değişik sıcaklıklarda iki tuzun oluşturdukları sulu çözeltilerde denge halini gösterebilmek için uzay diyagramlarından yararlanmak gerekir. Bunun için mevcut iki ok üzerine sıcaklığı gösteren üçüncü bir ok da ilave edilmelidir. Sonuçta bir üç kenarlı prizma elde edilir. Bu prizmanın tabanı bileşimi dikey oklar ise sıcaklık oklarını ifade eder (Şekil 6).

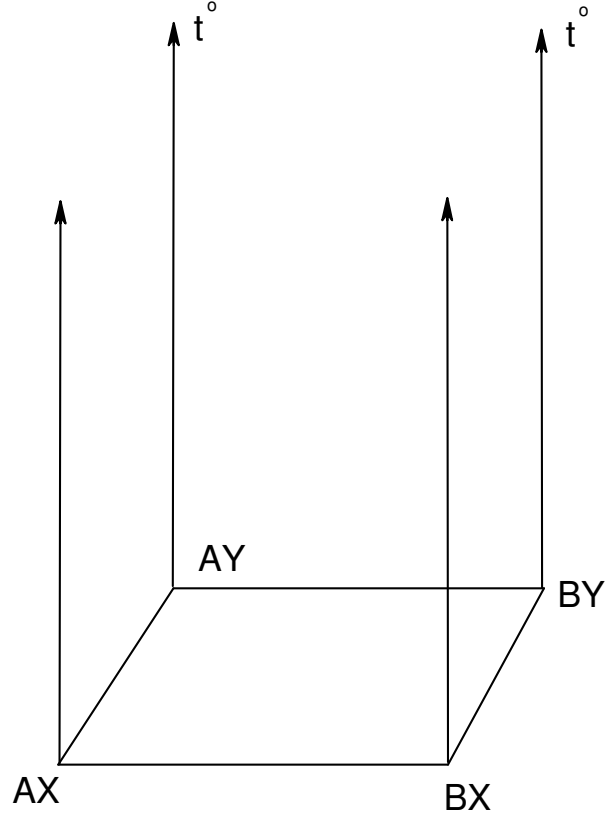


Şekil 6: Üçlü sistemin politerminin gösterimi

Üçlü sistemin belli sıcaklık aralıklarındaki izotermi araştırarak ve elde edilen bu izotermi prizma içerisinde yerleştirerek üç boyutlu bir diyagram oluşturulur. Ancak kolaylık sağlamak açısından genellikle çözünürlük eğrilerinin kristallenme alanlarının ve geçiş noktalarının prizmanın tabanı üzerine yapılan izdüşümleri kullanılır [2].

### 2.1.3. Üçlü Karşılıklı Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları

$AX+BY$  ve  $AY+BX$  karşılıklı çift tuzların bileşenlerinin karşılıklı etkileşmesini yansıtan üçlü karşılıklı sistemler dörtgen prizma şeklinde gösterilir (Şekil 7).



**Şekil 7:** Üçlü karşılıklı sistemin bileşiminin dörtgen prizma yöntemiyle gösterimi

Bu prizmanın tabanı karşılıklı sistemin bileşimini, dikey oklar ise sıcaklığı göstermektedir [2].

## **2.1.4. Dörtlü Sistemlerin Çözünürlük Diyagramları**

### **2.1.4.1. Yeneke Yöntemi**

Bu yöntemde deneysel verilerden yararlanılarak bütün test noktalarının 100 mol tuz karışımının bileşimi hesaplanır. 100 mol tuz karışımının bileşiminden yararlanılarak 100 mol katyon karışımı ve 100 mol anyon karışımları hesaplanır. Daha sonra her bir köşesi 100 eşit birime bölünmüş bir kare düzlem çizilir. Katyonlar yatay kesitlere anyonlar ise dikey kesitlere yazılır. Önce katyonların test noktası dikey hat üzerinde bulunarak işaretlenir. Sonra anyonların test noktası yatay hat üzerinde bulunarak işaretlenir. En son olarak da bu iki nokta kare düzlem üzerinde kesiştirilerek nokta tayin edilir. Bu şekilde elde edilen bütün test noktaları yardımıyla grafik oluşturulur [26].

### **2.1.4.2. Levengerts Yöntemi**

Bu yöntemde deneysel verilerden faydalanılarak 100 mol tuz karışımının bileşimi, 100 mol tuz karışımına denk gelen  $H_2O$ 'nun mol sayısı ve 100 mol  $H_2O$ 'ya denk gelen tuzların mol sayıları hesaplanır. Tuzlar grafiğin her bir köşesine yerleştirilerek miktarları grafik üzerinde bulunup hepsinin ortak noktası olan nokta tespit edilerek işaretlenir. Bu işlem bütün test noktaları için ayrı ayrı gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen bütün test noktaları yardımıyla grafik oluşturulur [26].

### 2.1.4.3. Gibbs-Rozeboum Yöntemi

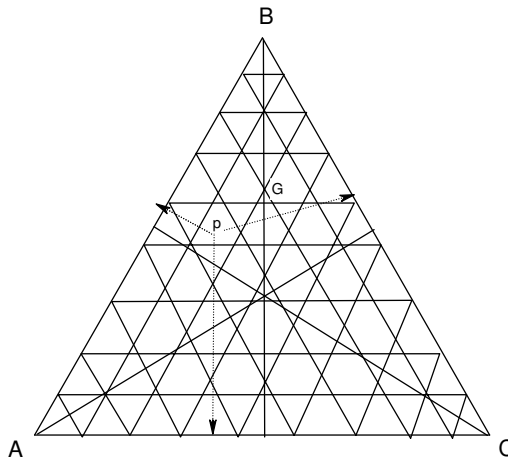
Üç bileşenli sistemlerin hal diyagramlarını Gibbs-Rozeboum yöntemiyle oluşturmak için üçgen ağı kullanılır. Oluşturulan üçgen ağının kenarları 100 eşit birime bölünür. Elde edilen bu noktalardan paralel hatlar çizilir. Üçgenin tepe noktaları A,B,C bileşenlerine, kenarları ise A-B, B-C, A-C ikili sistemlerine denk gelmektedir. Gerçekten bir üçgenin tepe noktasından karşı kenara dik bir çizgi çizilirse bu dik hat üçgenin yüksekliğine denk gelecektir. Bu da %100 o tepe noktasındaki bileşene denk gelmektedir. Bu test noktası üçgenin bir kenarı üzerindeyse bu noktadan aynı kenara çizilmiş dikey hattın uzunluğu sıfır olacaktır. Yani o bileşenin miktarı sıfır olacaktır.

Gibbs-Rozeboum yöntemiyle oluşturulan üç bileşenli sistemin diyagramı aşağıdaki özelliklere sahiptir.

Üçgenin kenarlarından birine paralel olan doğru parçası üzerinde yerleşen noktalar aynı kenarın karşısında yerleşen üçgenin tepesine denk gelen bileşenlerin miktarını gösterir.

Üçgenin herhangi bir tepe noktasından örneğin B noktasından geçen doğru üzerinde yerleşen noktalar üçgenin diğer iki tepe noktası olan A ve C noktalarına denk gelen bileşenlerin derişimleri oranları sabit olan üçlü karışımlara denk gelmektedir.

Verilen ABC üçgeninin B tepesinden geçen herhangi bir P ve G noktalarını alıp kenarlara dik indirilirse A,B,C bileşenlerinin miktarları tespit edilmiş olur [27].



**Şekil 8:** Üç bileşenli sistemlerin Gibbs-Rozeboum yöntemiyle ifadesi

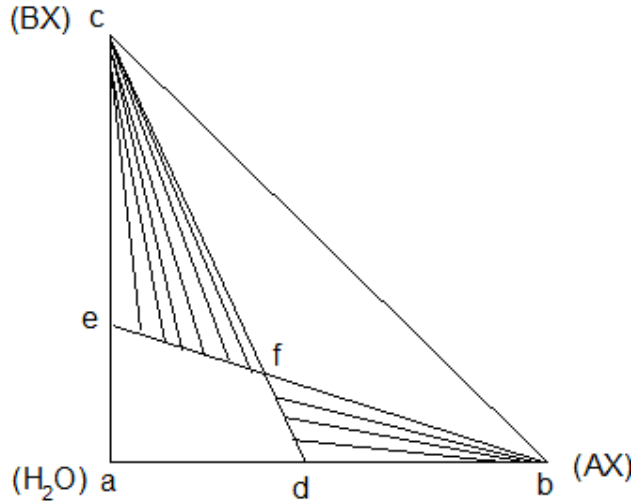
## 2.2. AX-BX-H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sistemlerin Faz Diyagramları

Her tuz doygunluk derişimine ulaşıncaya kadar az veya çok su içinde çözüdür. Çözünürlük adı verilen doygunluk derişimine ulaşıldığında daha fazla eklenen tuz çözünmeyerek saf katı faz olarak kabın dibine çöker. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözümlüdeki tuzun kimyasal potansiyeli saf katı tuzun kimyasal potansiyeline eşit olduğunda çözünürlük dengesi kurulur. Karışıma eklenen ikinci bir tuz birinci tuzun sudaki çözünürlüğünü etkilemektedir. Birinci tuz ile doygun bir çözeltiye ikinci tuz eklenmeye devam edildiğinde belli bir süre sonra çözelti ikinci tuz ile doygun hale gelir. Tersine, karışıma eklenen birinci tuz da ikinci tuzun sudaki çözünürlüğünü değiştirmektedir. Tuzlardan biri ile doygun çözelti yalnız bu tuzun kristalleri ile termodinamik denge halinde bulunduğu halde, tuzlardan ikisi ile de doygun çözelti iki tuzun kristalleri ile termodinamik denge halindedir. Karışan tuzların anyon ve kasyonlarının benzerlik ya da farklılıklarına bağlı olarak karışımın bazı bileşimlerinde hidrat, çift tuz ve hidrat halindeki çift tuz oluşumlarına rastlanır. Hidrat, tuzlardan biri ile su arasındaki bir kimyasal bileşik; çift tuz, iki tuz arasındaki bir kimyasal bileşik; hidrat halindeki çift tuz ise çift tuz ile su arasındaki bir kimyasal bileşiktir. Özellikleri yukarıda sıralanan bu türden bazı üçlü su-tuz sistemlerin diyagram türleri aşağıda gösterilmiştir. Bu faz diyagramlarında **a** suyu (H<sub>2</sub>O) **b** ve **c** ise (AX) ve (BX) tuzları simgelemektedir. Aynı diyagramlardaki **h** noktaları oluşan hidratları, **k** noktası oluşan çift tuzu, **m** noktası ise hidrat halindeki çift tuzları göstermektedir [26]. Diyagramların sırasıyla daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi aşağıda gösterilmiştir.



### 2.2.1. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminin Hidratlar ve Çift Tuz Oluşmamış Hali

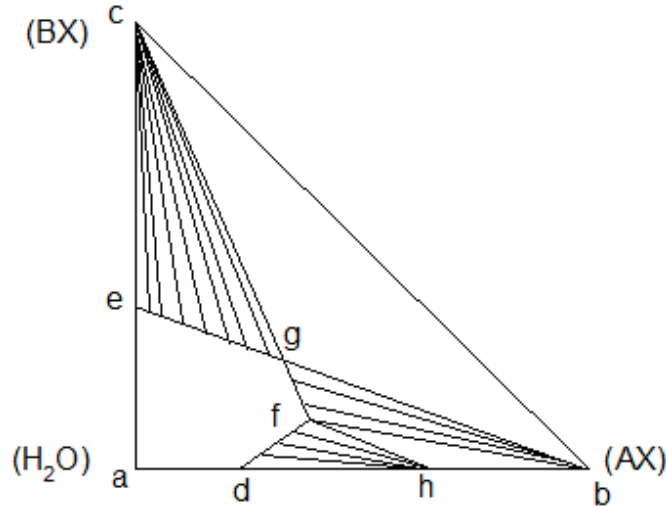
Bu faz diyagramında görülen **d** noktası saf **b** (AX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** (BX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi **b** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **ef** eğrisi **c** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **f** noktası ise her iki tuz ile doymuş çözeltiyi göstermektedir. Buna göre **bdfb** bölgesinde saf **b** tuzu ve bu tuz ile doymuş çözelti olmak üzere iki faz, **cefc** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve bu tuz ile doymuş çözelti olmak üzere yine iki faz bulunmaktadır. Bu iki faz arasındaki denge doğruları bir yelpaze görünümündedir. Diyagramdaki **fbcf** bölgesinde her iki tuz ile doymuş olan **f** çözeltisi ile saf **b** ve saf **c** tuzlarının heterojen karışımı bulunmaktadır. Su oranının yüksek olduğu **adfea** bölgesinde ne **b** tuzu ne de **c** tuzu ile henüz doymamış çözelti bulunmaktadır.



**Şekil 9:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin hidratlar ve çift tuz oluşmamış halinin diyagramı

### 2.2.2. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) Tuzu Hem Hidrat Hem de Hidratsız İki Faz Oluşturmuş Hali

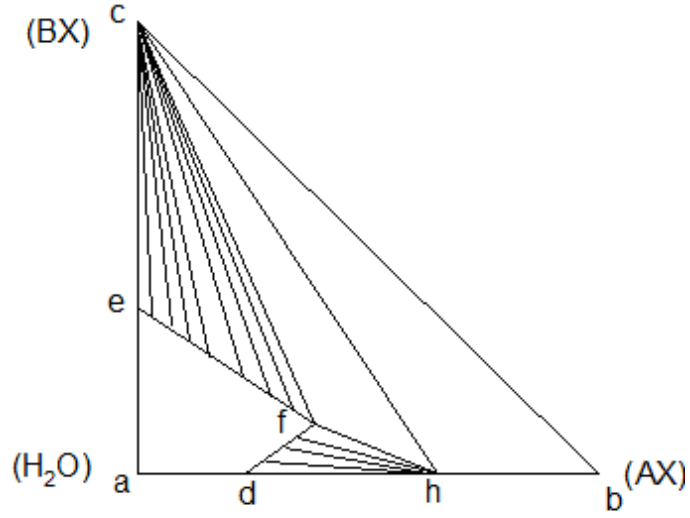
Diyagramın **ab** kenarı üzerindeki **h** kutup noktası **b** tuzunun su ile hidrat oluşturduğunu gösterir. Bu noktadan okunan su ve tuz miktarlarından sabit oranlar yasası uyarınca **h** hidratının kimyasal formülü bulunur. Buna göre **d** noktası saf hidratın sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi yalnızca **h** hidratı ile doymuş çözeltiyi, **fg** eğrisi yalnızca **b** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **eg** eğrisi yalnızca **c** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **f** noktası hem **h** hidratı ve hem de **b** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **g** noktası ise hem **b** tuzu ve hem de **c** tuzu ile doymuş çözeltiyi göstermektedir. Su oranının yüksek olduğu **adfge** bölgesinde ne **h** hidratı; ne **b** tuzu ve ne de **c** tuzu ile henüz doymamış çözelti bulunmaktadır. İki fazlı olan **hdfh** bölgesinde **h** hidratı ve yalnızca bu hidratla doymuş olan **df** çözeltisi, **bfgb** bölgesinde saf **b** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doymuş olan **fg** çözeltisi, **cegc** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doymuş olan **eg** çözeltisi bulunmaktadır. Üç fazlı olan **bhfb** bölgesinde saf **b** tuzu, saf **h** hidratı ve bunların ikisi ile de doymuş olan **f** çözeltisi, **bcgb** bölgesinde ise saf **b** tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymuş olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



**Şekil 10:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali diyagramı

### 2.2.3. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) Tuzu Hidrat Oluşturmuş Hali

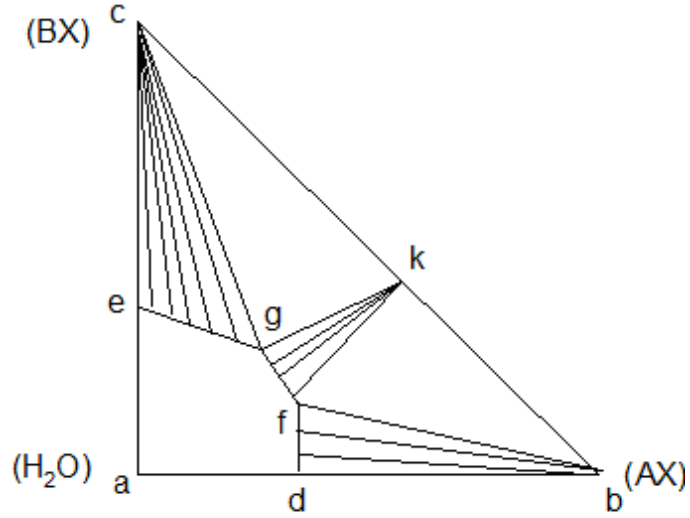
Bir öncekine çok benzeyen bu diyagramdaki **f** noktası hem **h** hidrati ve hem de **c** tuzu ile doymun çözeltiliyi göstermektedir. Diğer bölgeleri önceki diyagramlardaki gibi değerlendirilen bu diyagramın öncekilerde bulunmayan **fhcf** bölgesinde saf **h** hidrati, saf **c** katısı ve bunların ikisi ile doymun **f** çözeltilisi, **hbch** bölgesinde ise saf **h** hidrati, saf **b** katısı ve saf **c** katısının heterojen karışımı bulunmaktadır.



**Şekil 11:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hidrat oluşturmuş hali diyagramı

#### 2.2.4. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) ve c (BX) Tuzları Çift Tuz Oluşturmuş Halleri

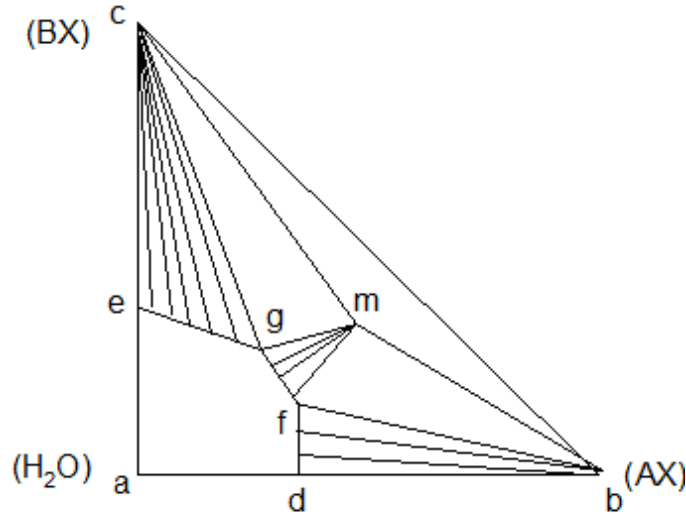
Diyagramın **bc** ekseninde görülen **k** noktasındaki kutuptan **b** ve **c** tuzları arasında çift tuz adı verilen yeni bir kimyasal bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır. Tuzların kütlelerinin birbirine oranı **k** noktasından okunarak sabit oranlar yasası uyarınca çift tuzun formülü bulunur. Önceki faz diyagramlarından farklı olarak ortaya çıkan iki fazlı **kfgk** bölgesindeki saf **k** çift tuzu bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi, diğer üç fazlı **gkcg** bölgesinde ise saf **k** çift tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



**Şekil 12:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ve c (BX) tuzları çift tuz oluşturmuş hallerinin diyagramı

### 2.2.5. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) İle c (BX) Tuzların Meydana Getirdikleri Çift Tuz Hidrat Oluşturmuş Halleri

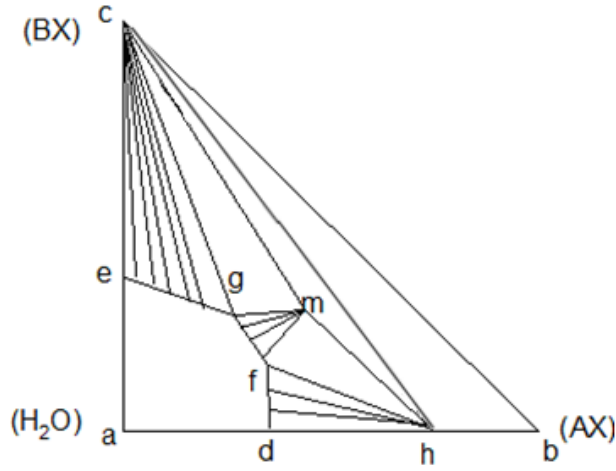
Üçgenin içindeki **m** noktası hidratı halinde bir çift tuzun oluştuğunu göstermektedir. İncelenen diyagramlardakilerden farklı görünen iki fazlı **mfgm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı ve yalnızca bununla doymun olan **fg** çözeltisi vardır. Üç fazlı olan **fbmf** bölgesinde saf **b** katısı, saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuz ve bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi; **gmcg** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **g** çözeltisi; **mbcm** bölgesinde ise saf **m** çift tuz hidratı, saf **b** tuzu ve saf **c** tuzu bulunmaktadır. Diyagramda **m** ile simgelenen çift tuz hidratının bileşen analizinden sabit oranlar yasası ile kimyasal formülüne gidilebilir.



**Şekil 13:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ile c (BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş halleri diyagramı

### 2.2.6. AX – BX - H<sub>2</sub>O Üçlü Su-Tuz Sisteminde b (AX) İle c (BX) Tuzların Meydana Getirdikleri Çift Tuz ve b (AX) Tuzu Hidratlar Oluşturmuş Halleri

Diyagramdaki **h** ve **m** noktaları yukarıda değinildiği gibi sırayla **b** tuz ve çift tuzun hidratlarının oluştuğunu göstermektedir. Diğerlerinden biraz farklı görülen **mhcm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı, saf **h** ve saf **c** tuzu, **fhmf** bölgesinde ise saf **h** hidratı ve saf **m** çift tuz hidratı ile bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi bulunmaktadır. Çözünürlük sıcaklığa bağlı olduğundan sıcaklık değıştiğinde faz diyagramında görülen **d**, **e**, **f** ve **g** noktalarının yerleri de değışir. Değışen sıcaklıkla hidrat, çift tuz, çift tuz hidratları oluşmayabilir ya da ortadan kalkabilir. Bu nedenle faz diyagramlarının hangi sıcaklıkta çizildiği kesin olarak belirtilmelidir. Bu tür sistemlerde basıncın önemli bir etkisi olmamaktadır.



**Şekil 14:** AX – BX - H<sub>2</sub>O üçlü su tuz sisteminde b (AX) ile c (BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz ve b (AX) tuzu hidratlar oluşturmuş halleri diyagramı

## **2.3. Su-Tuz Sistemlerinin Araştırılmasında Kullanılan Fizikokimyasal Yöntemler**

Denge halinde bulunan su-tuz sistemlerinde çözünürlüğün, sıvı fazın viskozite, yoğunluk, iletkenlik ve tuzluluk gibi özelliklerini, dengede bulunan katı fazların bileşimini ve fazların sınırlarını araştırmak için aşağıdaki fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

### **2.3.1. İzotermal Yöntem**

İzotermal yöntem Rozeboom'un, Şreynemahers ve Van't Hoff'un yaptıkları çalışmaların sonucu olarak meydana gelmiştir. Bu yöntem N.S. Kurnakov'un, S.F. Jemchujnaya'nın ve diğerlerinin çalışmaları ve araştırmaları esasında daha da geliştirilerek geniş sıcaklık aralığında uygulanmıştır [2,3].

Çözünürlüğün bu yöntemle tayini için, elektro termostat ve söz konusu su-tuz sistemi içeren cam malzemelerden hazırlanmış olan özel bir düzenek kullanılır [1, 3, 29].

Çözeltinin, katı faz ile denge haline daha kısa bir süre içerisinde getirilebilmesi için 600-900 devir/dakika hızla dönen elektro-karıştırıcı ile karıştırılması gerekir.

Sıcaklığı sürekli olarak sabit tutabilmek için sisteme ısı verilerek/alınarak çözelti karıştırılır.

Termostat genel olarak aşağı sıcaklıklar için su ile yüksek sıcaklıklar için ise mineral yağ ile doldurulur. Su-tuz sisteminin araştırılmasında kullanılan cam kabın iki kısmı vardır; 100 -150 ml hacminde olan aşağı kısmına araştırılan su-tuz karışımı konulur ve yukarı kısmına çözeltinin hava ile temasını kaldırmak için civa veya mineral yağ konulur.

Çözünürlüğün tayininde karıştırma süresi, tuzların fizikokimyasal özelliklerine ve sistemin denge haline varma süresine bağlı olarak değişir. Genel olarak karıştırma süresi birkaç saat, bazen birkaç gün veya hafta olabilir. Su-tuz sisteminin araştırılması genel olarak aşağıdaki gibi yapılır, kabın aşağı kısmına 50-70 ml saf su konulur ve sonra iki tuzdan birinin kristalleri ilave edilerek, sistem denge haline varana kadar karıştırılır.

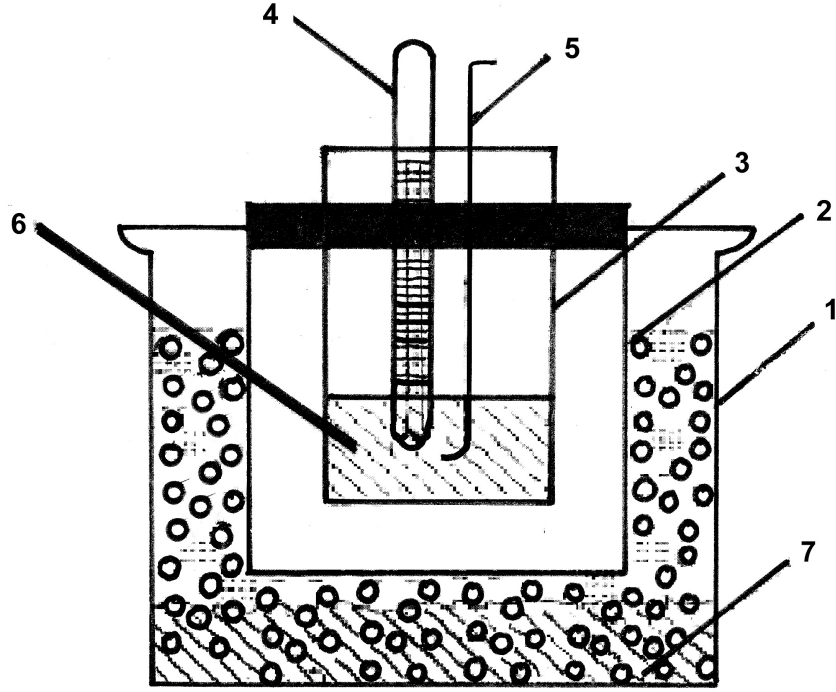
Belli bir süre sonra tuzun çözünürlüğünün tayini için kaptaki çözeltilerden numune alınır, üzerinde gereken tayinler ve ölçümler yapıldıktan sonra kaptaki çözeltilere ikinci tuzun kristalleri ilave edilip, sabit sıcaklıkta sistem denge haline gelene kadar karıştırılır ve

katı fazın sıvı fazdan ayrılıp çökebilmesi için 20-30 dakika bekletilir. Sonra kaptaki sıvı fazdan pipetle 2-3 ml numune alınıp uygun analitik yöntemlerle çözeltinin bileşimi tayin edilir. Bununla beraber elektro termostatta aynı sıcaklıkta bulunan söz konusu sıvı fazın viskozite, yoğunluk, iletkenlik ve tuzluluk ölçümleri de gerçekleştirilir. Daha sonra sıvı faz ile dengede bulunan katı fazdan bir miktar numune alınıp, süzgeç kağıdı arasında kurutulup tartıldıktan sonra kimyasal analizi yapılarak bileşimi tayin edilir. Bu işlemlerden sonra, sisteme ikinci bileşenin kristallerinden bir miktarı ilave edilip kullanılan analiz, ölçüm ve tayinler yeniden tekrarlanır. Bu işlemler sistemin sıvı fazının her iki bileşenle doymuş hale gelmesiyle yani ötonik noktaya ulaşmasıyla son bulur.



### 2.3.2. Müşahide-Politermal (MP) Yöntem

MP yöntemi çözeltinin soğutulması sırasında çözülmüş olan tuzun ilk kristallerinin meydana gelmesinin ve çözeltinin ısıtılması sırasında ise son kristallerinin kaybolmasının gözlenmesine dayanmaktadır. MP yönteminin gerçekleştirilmesi için aşağıda gösterilen düzenek kullanılır (Şekil 15).



**Şekil 15:** Su-tuz sistemin MP yöntemiyle araştırılması için kullanılan düzenek

Burada, **1-** Termostat, **2-** Çözelti konulan kabın dış tüpü, **3-** Çözelti konulan kabın iç tüpü, **4-** Termometre, **5-** Cam veya platinden hazırlanmış karıştırıcı, **6-** Araştırılan su-tuz sistemi, **7-** Soğutucu karışımıdır.

İç-içe yerleştirilmiş olan iki tüpten (tüpler arasındaki hava tabakası, soğuma ve ısınma

sürecinin yavaş ve sabit bir hızla yürümesini sağlar) oluşturulan çözelti kabının iç tüpüne cam karıştırıcı ile 0.1–0.2°C hassasiyetinde bir termometre yerleştirilir. Cihaz soğutulmak üzere soğutucu karışım ile doldurulmuş olan termostata yerleştirilir.

Sıcaklığı -15°C ye kadar düşürebilmek için soğutucu karışım olarak “buz + sodyum klorür kristalleri” ve daha düşük sıcaklıklar elde edebilmek için ise sıvı hava, sıvı azot, “aseton + katı karbondioksit” ve diğer soğutucu karışımlar kullanılmaktadır. Çözeltinin hazırlanması sırasında gereken su ve tuz miktarları 0.0001 g hassaslığı ile analitik terazilerde tartılır. Çözelti devamlı olarak soğutulduğunda ve sürekli olarak karıştırıldığında çok küçük kristallerin meydana gelmesi sonucu denge haline kısa bir zamanda varılabilir. Bu tür kristaller denge veya sıcaklık değişimine daha hassas olduklarından dolayı bir deneysel noktanın tayini 20-30 dakikadan fazla sürmez. Buna göre MP yöntemin kullanılmasıyla araştırma için harcanacak olan süre “izotermal” yöntemine göre 10-15 defa kısaltılabilir.

MP yöntemle elde edilmiş deneysel sonuçlar (ilk kristallerin meydana gelmesi veya son kristallerin kayıp olması sıcaklıkları) çözeltinin derişimlerine uygun bir şekilde milimetrik kağıt üzerine aktarılarak bir “Bileşim-Özellik” diyagramı kurulabilir [3].

### **2.3.3. Diğer Yöntemler**

#### **2.3.3.1. Termografik Metot**

Bu metotla katı-katı sistemlerin eriyiklerinin soğuma eğrileri elde edilir. Bu eğriler üzerindeki ötektik ve geçiş noktalarında sıcaklık durakları meydana gelir. Daha sonra, elde edilmiş soğuma veya ısınma eğrilerine dayanarak sistemin bileşim-sıcaklık diyagramı kurulur [28].

#### **2.3.3.2. Elektrik İletkenliği Metodu**

Bu metot çözeltinin elektrik iletkenliğinin veya elektrik direncinin ölçümüne dayanır.

### 2.3.3.3. Viskozimetre Yöntemi

Bu yöntem ile derişimin ve bileşimin değişimine bağlı olarak dengede bulunan çözeltilerin viskoziteleri tayin edilir. Genel olarak Ostwald viskozimetresi kullanılır. Tayini yapmak için viskozimetre araştırılan çözelti ile aynı sıcaklık da bulunan termostata yerleştirilir. Aynı sıcaklıkta önce saf suyun sonrada numunenin akış süresi tayin edilir. Hesaplama Poise formülüne dayanarak yapılır.

$$N_x = \frac{N_{H_2O} \cdot t_x \cdot d_x}{t_{H_2O} \cdot d_{H_2O}}$$

burada  $N$ = viskozite katsayısı (santipuaaz)  
 $t$ = akma süresi (saniye)  
 $d$ = yoğunluk ( $g/cm^3$ )

### 2.3.3.4. Yoğunluk Tayin Yöntemi

Bu metot dengedeki çözeltinin yoğunluğu tayinine dayanmaktadır. Tayini yapmak için 5-10 ml hacmi olan piknometre kullanılır. Piknometreye hacminden az fazla saf su alınıp çalışılan sıcaklığa getirilerek hacim çizgisine kadar ayarlandıktan sonra tartılır. Daha sonra aynı işlem çözelti için gerçekleştirilir. Hesaplama aşağıdaki formüle göre yapılır.

$$d_{\text{çöz}} = \left( \frac{m_{\text{çöz}} - m_0}{m_{H_2O} - m_0} \right) \cdot d_{H_2O}$$

$m_{\text{çöz}}$  = çözelti ile dolu piknometrenin tartısı

$m_{H_2O}$  = distile su ile dolu piknometrenin tartısı

$m_o$ =boş piknometrenin tartısı

$$d_{H_2O}^{(t)} = (t) \text{ sıcaklığındaki suyun yoğunluğu (g/ml)}$$

#### 2.3.3.5. Tuzluluk Tayin Yöntemi

Bu metod çözeltinin tuzluluğunun ölçülmesine dayanır.

Tuzluluk: 1 kilogram numunedeki tüm karbonatlar okside bromür ve iyodürler klorüre dönüştürüldükten, maddeler yükseltgendikten sonra geriye kalan maddenin 480 °C'de sabit tartıma getirildikten sonra elde edilen kütlenin gram olarak ağırlığıdır [29].

#### 2.4. Çinko(II) İyonunun Analiz Yöntemleri

Çinko aşağıdaki metotlarla tayin edilebilir;

**a) Kinaldinle, Çinko Kinaldinat Halinde Çöktürülüp Çinko Kinaldinat Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

**b) Antranilik Asitle, Çinko Antranilat Halinde Çöktürülüp Çinko Antranilat Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

**c) 8-Hidroksikinaldinle, Çinko 8-Hidroksikinaldinat Halinde Çöktürülüp Çinko 8-Hidroksikinaldinat Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

**d) Civa-II ve Sülfosiyanürle (Rodanürle) Çöktürülüp, Çinko-Civa Sülfosiyanat Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

Konsantrasyonu % 0,05'e kadar çinko bu metotla tayin edilebilir. Böyle bir çözeltiliye 100 ml başına yaklaşık 0,7 ml nitrik asit ilave edilir. Bundan sonra çözelti devamlı olarak karıştırılır. Daha sonra damla damla potasyum civa siyanür çözeltisi eklenir. Çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığını, kendi haline bırakılan çökeleğin üstündeki

berrak kısma birkaç damla daha ayıraç koymakla anlaşılır. Herhangi bir bulanma yoksa çökme tamam demektir. Aksi halde çökme tamamlanıncaya kadar ayıraç ilave edilir. Bir saat kadar, zaman zaman karıştırılan çökelek bir süzgeç krozesinden süzülür. 7-8 °C'ye kadar soğutulmuş 1:50'lik ayıraçla birkaç defa yıkanır. 100-110 °C'de  $Zn[Hg(SCN)_4]$  halinde sabit tartıma getirilir. Çökeleğin 0,1312 faktörüyle çarpılmasıyla Zn gram olarak bulunur [96].

#### **e) Sülfürle, Çinkosülfür Halinde Çöktürülüp, Çinko Sülfür Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

#### **f) Çinko Amonyum Fosfat Halinde Çöktürülüp, Çinko Pirofosfat Halinde Sabit Tartıma Getirilmesiyle Tayini**

Çinko çözeltisine 5 ml derişik HCl konup ısıtılır ve hacmi 100 ml'ye seyreltilir. Çözeltiye 5 gram  $NH_4Cl$  ve 20 ml normal sodyum asetat konur ve su banyosunda ısıtılır. Sıcak çözeltiye bir büret veya pipetten karıştırarak 10 ml % 10'luk diamonyumfosfat, birkaç damla metil kırmızısı ve çözeltinin rengi sarıya dönene kadar 1:3 seyreltilmiş amonyak konur. Bu arada hacimli çinko amonyum fosfat çökeleği meydana gelir. Çökelek 2 saat kadar su banyosunda bekletilir. Kristalin hale gelen çökelek sık dokulu bir süzgeç kağıdından süzülür. Soğuk suyla 4-5 defa yıkanır. Sabit tartıma getirilmiş bir krozede önce düşük sonra yüksek (900 °C) sıcaklıkta pirofosfat ( $Zn_2P_2O_7$ ) sabit tartıma getirilir. Çinko pirofosfatın gramı 0,4291 faktörüyle çarpılarak çinko miktarı gram olarak bulunur [96].

#### **g) Permanganatla Çinko Tayini**

Çinko bazik ortamda okzalat iyonu ile çözünmeyen tuz oluşturur. Oluşan çökelek permanganatla titre edilir. Harcanan permanganat miktarına göre çinkonun miktarı gram olarak hesaplanır [96].

## h) Kompleksometrik Olarak EDTA İle Çinko Tayini

EDTA diye kısaltılan madde, etilendiamin tetra asetik asittir. Gerek asidin kendisi ve gerekse tuzları saf olarak elde edilebildiklerinden primer standart olarak kullanılırlar. Yalnız asidin kendisinin suda çözünürlüğü oldukça sınırlı olduğundan onun yerine suda ondan daha çok çözünen disodyum tuzu kullanılır. Disodyum tuzu, formül başına iki molekül su içerir.

Maddenin formülü çok büyük olduğundan, genellikle  $H_4Y$  şeklinde kısaltılır. Buna göre disodyum tuzu  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ 'dır.

EDTA çözeltisi mol üzerine yapıldığından bu maddeyle yapılan titrasyonlarda miliekivalent sayısı ve miliekivalent gram yerine milimol sayısı ve milimol gram kullanılır. Çünkü maddenin bir formül-gramı bir formül gram tuzla kompleks verir.

EDTA ile tayini yapılacak çinkonun konsantrasyonu yaklaşık 0,02M olmalıdır. Bunun için ilk önce bir titrasyonla yaklaşık konsantrasyonu analiz edilir ve ondan sonra esas analize geçilir.

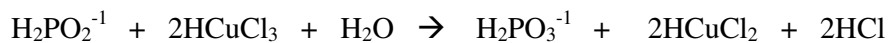
Konsantrasyonu yaklaşık olarak 0,02 M olan çözeltilerden 100 ml kadar 250 ml'lik bir erlene alınır ve üzerine 2 ml tampon çözelti ilave edilir. Birkaç damla da Eriochrome Black T konduktan sonra renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre edilir.

Tampon çözelti daha önceden hazırlanmış olan amonyak amonyum klorür çözeltisidir (pH=10).

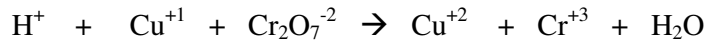
Harcanan EDTA miktarına göre çinkonun miktarı gram olarak tespit edilir [96].

## 2.5. Hipofosfit İyonunun Titrimetrik Yöntemle Tayini

**Teori:** Oda sıcaklığında derişik HCl ortamında Cu(II) tuzunun fazlası kullanıldığında, çinkohipofosfit yukarıda gösterilen ortamda çabuk ve tam olarak fosfite kadar ( $H_2PO_3^{-1}$ ) yükseltgendiği ve bu sırada eşdeğer miktarda  $CuCl_2^{-1}$  iyonu oluştuğu gösterilmiştir. Sonuncunun hemen titrasyonu yapılarak  $H_2PO_2^{-1}$  iyonu miktarı olarak tayini yapılabilir.



**Titrasyonun yapılması:** 3-10 ml  $\text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$  ihtiva eden örnek çözelti üzerine ( $a \text{ mg} \leq 1 \text{ mmol } \text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$ ) eşit hacimde derişik HCl asidi ve 0,5-1 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ilave edilir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında iyice karıştırıldıktan sonra üzerine bir damla 0,025 M ferroin çözeltisi ( $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6$ ) $\text{FeSO}_4$ , ( $E=1,14\text{v}$ ,  $692,54\text{g/mol}$ ) indikatör olarak ilave edilir ve 2-3 dk'dan sonra  $\text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$ 'nin miktarına karşı oluşan Cu(I) sürekli karıştırılarak 0,1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sonucu (dönüm noktası) kırmızımtirakyeşil rengin saf yeşil renge dönmesiyle dönüm noktası tayin edilir [2].



$\text{Cu}^{+1}$  ve ferroin  $\rightarrow$  kırmızı-yeşil

$\text{Cu}^{+2}$  ferroin  $\rightarrow$  yeşil

Hipofosfitin miktarı:  $A=a*H$

$A=$  Örnekteki hipofosfitin mg olarak miktarı

$a=$  0,1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin ml olarak miktarı

$H=$  0,1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin  $\text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$ 'ye göre titrini gösterir.

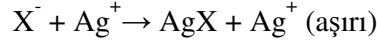
Titre: 1ml 0,1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çözeltisi 3,2888 mg  $\text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$ 'ye denk gelir.

A/m (g/l) hipofosfitin miktarı olarak hesaplanabilir. Burada m analiz için alınan örnek çözeltinin hacmidir.

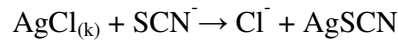
## 2.6. Klor İyonunun Analiz Yöntemleri

### 2.6.1. Volhard Yöntemi İle Klorür İyonunun (Cl<sup>-</sup>) Analizi

Volhard yöntemi bazı halojenür iyonlarının analizini sağlayan dolaylı bir titrasyondur. Bunun belirli miktarında aşırı AgNO<sub>3</sub> çözeltisi analiz çözeltisine eklenir, aşırı Ag standart SCN<sup>-</sup> çözeltisi ile geri titre edilir.



Volhard yönteminin dolaylı kullanımında tepkime ortamında oluşan AgI, AgBr, AgSCN çökeleklerinin, geri titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Fakat AgCl çökeleğinin geri titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılması gerekir; çünkü AgCl, AgSCN'den daha çok çözünür. Dolayısıyla geri titrasyon sırasında aşağıdaki tepkime gerçekleşir.



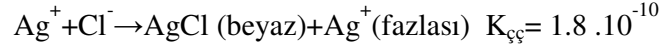
AgCl geri titrasyondan önce ya ortamdan süzülerek ayrılır ya da çökeleğin üzeri bir organik madde ile örtülerek çözeltiyle teması önlenir. Bu amaçla en çok nitrobenzen ve karbon tetraklorür kullanılır, organik faz geri titrasyondan önce birkaç ml olarak ortama ilave edilir.

Eğer analiz yapılacak madde katı ise 100 -110 °C'de bir saat kadar kurutulur ve 0.5 -0.6 g arasında 0.1 mg duyarlıkta tartılır. Dikkatle erlene alınır ve yaklaşık 100 ml saf suda çözülür. Eğer örnek sıvı ise analizi yapılacak numuneden 10 ml alınır 5 ml HNO<sub>3</sub> ilave edilir. Daha sonra çözeltiye hacmi tam olarak V<sub>Ag</sub> (yaklaşık 15 ml) bilinen ayarlı AgNO<sub>3</sub> çözeltisi, 5 ml demir (III) amonyum sülfat belirteci ve 5 ml klorsuz nitrobenzen



eklenir. Çözelti kuvvetlice çalkalanır. Ortamdaki  $Ag^+$  iyonunun fazlası ayarlı KSCN çözeltisi ile dönüm noktasında oluşan  $FeSCN^{+2}$  kompleksinin kırmızı-kahverengi rengi bir dakika kalıcı olana kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi ( $V_{KSCN}$ ) not edilir [96].

Titrasyondan önce;



Titrasyon tepkimesi



Dönüm noktasında



Elde edilen sonuçlara dayanılarak klorür iyonunun miktarı (% kütle) aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\% Cl^- = (V_{Ag} \cdot N_{Ag} - V_{KSCN} \cdot N_{KSCN}) \cdot \text{meg} \cdot 100/T$$

$$N_{Ag} = \text{ayarlı } AgNO_3 \text{ çözeltisinin normalitesi,}$$

$$N_{KSCN} = \text{ayarlı KSCN çözeltisinin normalitesi,}$$

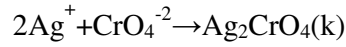
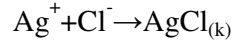
$$V_{Ag} = \text{eklenen } AgNO_3 \text{ hacmi, ml}$$

$$\text{meg} = \text{klorür iyonunun mili eşdeğer gramı (0.003547),}$$

$$T = \text{klorür iyonu bulunduran numunenin tartımı (gram olarak)}$$

## 2.6.2. Mohr Metodu İle Klorür İyonunun (Cl<sup>-</sup>) Tayini

Bu yöntem en çok Cl<sup>-</sup> ve Br<sup>-</sup> iyonlarının analizinde kullanılır, eşdeğer nokta titrant (AgNO<sub>3</sub>) ile indikatör (CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) arasında oluşan tuğla kırmızısı renkli Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çökeleğinin oluşumu ile belirlenir.

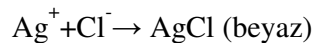


Titrasyon işleminde analiz çözeltisine K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> eklendiğinde, çözeltinin rengi sarı olur. Titrasyon başladığında tuğla renkli Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çökeleği oluşsa bile çabucak kaybolur, çünkü Ag Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>'dan daha az çözünen AgCl haline döner. Eşdeğer noktada ise ortamda Cl<sup>-</sup> bulunmadığından Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> oluşumu gözlenir.

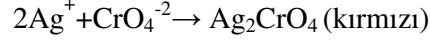
Bu titrasyonda iki önemli faktör vardır. Bunlardan biri CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> derişimi, ikincisi ise çözelti pH'sıdır. Analizi yapılacak katı numune, 100 -110 °C da bir saat kadar kurutulur ve 0.20-0.25 g arasında 0.1 mg duyarlıkla tartılır. Dikkatle erlene aktarılır ve yaklaşık 50 ml damıtık suda çözülür. % 5 lik K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 1.0 ml eklenir. Çözelti ayarlı 0.1 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>'ın kırmızı rengi kalıcı olana kadar titre edilir. Dönüm noktasına yaklaşılrken titrant çok yavaş eklenmelidir. Öncelikle çözeltide oluşan kırmızı renk gidene kadar çözelti çalkalanmalı daha sonra titrant damla damla eklenmelidir. Harcanan titrant hacmi (V<sub>Ag</sub>) not edilir.

Verilen numune çözelti halinde ise, % 5'lik K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 1.0 ml eklenir ve doğrudan AgNO<sub>3</sub> ile yukarıda anlatıldığı şekilde titre edilir.

Titrasyon tepkimesi



Dönüm noktasında



Elde edilen sonuçlara dayanılarak klorür iyonunun miktarı (% kütle) aşağıdaki formüle göre hesaplanır [96].

$$\% \text{Cl}^- = \frac{\text{N} \cdot \text{V} \cdot \text{meg} \cdot 100}{\text{T}}$$

$\text{N}_{\text{Ag}}$  - gümüş nitrat çözeltisinin normalitesi,

$\text{V}_{\text{Ag}}$  - gümüş nitrat çözeltisinin titrasyon sırasında harcanmış olan hacmi (ml),

**meg** - klorür iyonunun mili eşdeğer gramı (0.03547)

**T** - klorür iyonu bulunduran numunenin tartımı (gram olarak)

### 2.6.3. Fajans Metodu İle Klorür İyonunun ( $\text{Cl}^-$ ) Tayini

Adsorpsiyon indikatörleri kullanılarak yapılan titrasyon yöntemine Fajans yöntemi denir. Adsorpsiyon indikatörü, organik bir bileşik olup çökelme titrasyonunda oluşan katının yüzeyinde adsorplanma eğilimi gösterir. İdeal olarak adsorpsiyon, eşdeğer noktada oluşur ve renk, çözeltinin renginden farklı bir renge dönüşür. Tipik bir adsorpsiyon indikatörü flüoressein'dir ve  $\text{Cl}^-$  nin  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonunda kullanılır.

**%0.2'lik Flüoressein İndikatör Çözeltisi:** 0.2 g flüoressein bir miktar % 70'lik alkol içerisinde çözüldükten sonra son hacim 100 ml'ye % 70'lik alkol ile tamamlanır. Eğer analiz edilecek örnek katı ise 100-110 °C da bir saat kadar kurutulur ve 0.20-0.25 g arasında dördüncü hanesine kadar hassas olarak tartılır. Üzerine 50 ml saf su ilave edilir. Eğer örnek sıvı ise üzerine bir miktar saf su eklenerek deneye başlanır. Çözeltinin pH'sı 7 oluncaya kadar duruma göre klorsuz nitrik asit veya klorsuz kalsiyum karbonat eklenir. pH'sı ayarlanan çözeltiliye flüoressein indikatör çözeltisinden 6-7 damla ve dekstrin çözeltisinden 4-5 damla eklenir. Erlendeki çözeltinin rengi kırmızı olduğu ana kadar 0.1 N ayarlı gümüş nitrat ile titre edilir. Titrasyon sırasında harcanan gümüş nitrat hacmi not edilir (V) [96].

$$\% \text{Cl}^- = \frac{\text{N} \cdot \text{V} \cdot \text{meg} \cdot 100}{\text{T}}$$

$\text{N}_{\text{Ag}}$  = ayarlı  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin normalitesi

$\text{V}_{\text{Ag}}$  = harcanan  $\text{AgNO}_3$  hacmi, ml

**meg** = klorür iyonunun mili eşdeğer gramı (0.003547)

T = klorür iyonunu bulduran numunenin tartımı (gram olarak)

## 2.7. Bazı Çinko Bileşikleri ve Özellikleri

Çinko ilk bilinen metallerden biridir. Alaşımlarının kullanımı tarih öncesine dayanmaktadır. 13. yüzyılda Hindistan'da kalaminin (çinkonun bir silikat minerali) indirgenmesiyle metal olarak elde edilmiştir. Çinko metali 1746 yılında kalaminin kömürle indirgenmesiyle elde edilmiştir. Element adını Almandada kökeni belli olmayan anlamına gelen Zink kelimesinden almıştır. İlk olarak 1697 yılında Kohneyes bu adı kullanmıştır.

Çinko doğada bolca bulunmaktadır. Çinko cevherlerinde  $ZnS$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnCO_3$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $ZnO$  şeklinde bulunurlar. Yerkabuğunda yaklaşık olarak 70 mg/kg ve deniz suyunda 10 mg/l oranında bulunur.

Çinko boya ve kauçuk sanayisinde kullanılır. Pil hücrelerinde indirgenme alanı olarak kullanılır. Çeliğin korozyondan korunmasında üzerinin ince bir tabakayla kaplanmasında kullanılır. Yüksek safılıkta çinko alüminyumla alaşımlar oluşturur. Bu alaşımlarda az miktarda bakır ve magnezyum da bulunmaktadır. Genellikle otomotiv, hırdavat ve elektrik endüstrisinde bu alaşımlar kullanılmaktadır. Çinkonun pirinç, nikel ve gümüşle alaşımlarından alman gümüşü, bronz, hafif lehim, alüminyum lehim ve kaynak elde edilir.

Çinko laboratuarda hidrojen gazı eldesinde ve çeşitli reaksiyonlarda indirgen olarak kullanılır. Çinkonun birçok tuzu vardır.

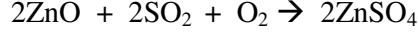
Mavimsi beyaz parlak metaldir. Oda sıcaklığında kırılımandır. 100-150 °C arasında dövülebilir. Yoğunluğu 7,14 g/cm<sup>3</sup>'dür. Erime noktası 419 °C, buharlaşma noktası 907°C'dir. 1 tor basınç altında buharlaşması 487 °C, 5 tor basınç altında 558 °C, 60 Tor basınç altında 700 °C'dir. Elektriği iyi iletir. Elektrik direnci 0 °C'de 5,46 mikroohm-cm, 25 °C'de 6,01 mikroohm-cm, yüzey gerilimi 600 °C'de 768 dyne/cm'dir. Viskozitesi 450 °C ve 600 °C'de sırasıyla 3,17 ve 2,24 santipuazdır.

Çinko, çinkosülfid cevherlerinden elde edilir.

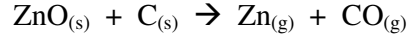
Çinko oksit ise sülfürün asitlenmesinden elde edilir.



Çinko sülfat ise aşağıdaki reaksiyondaki gibi elde edilir.

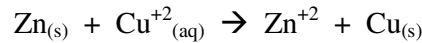


Çinko oksidin aşırı karbon ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan da elde edilebilir.



İndirgenme sıcaklığı 1300 °C civarındadır. Buhar olarak elde edilen çinko yoğunlaştırılarak toplanır. Çinko, çinko sülfat çözeltisinin elektrolizi ile de üretilir. Elde edilen yoğunlaşmış çinko oksit sülfürik asitle yıkanır. Çinko oksit çözünebilen çinko sülfata dönüştürülür. Saflaştırma işleminde çöktürme, flogulasyon ve diğer yöntemler kullanılır.

Çinko tüm bileşiklerinde +2 değerlik alır. Yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Daha az elektronegatif metallerle onların sulu tuz çözeltileriyle veya eriyikleriyle yerdeğiştirme reaksiyonu verir. Örneğin bir çinko metali  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinde bakır üzerine kahverengi siyah bir tabaka oluşturur. Bu arada çözeltinin mavi rengi açılır. Çinko  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunu bakır metaline indirger. Reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Bu reaksiyon 1830 yılında voltaj hücresi oluşturmak için kullanılmıştır.

Çinko metal kostik alkalilerin sıcak çözeltileriyle aşağıdaki reaksiyonu verir.



Çinko canlılar için gerekli bir besindir. Bu yüzden toksik açıdan incelenmemiştir. Fakat metalin, oksidinin ve klorürünün dumanı solunduğunda mide bulantısı etkisi yarattığı gözlemlenmiştir [30].

### 2.7.1. Bazı Çinko Tuzları

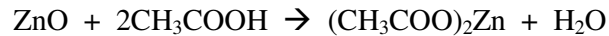
#### 2.7.1.1. Çinko Asetat

Formülü  $Zn(C_2H_3O_2)_2$ 'dir. Molekül ağırlığı 183,46 gramdır. Sulu ortamda  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  şeklinde bulunur.

Tekstil boyalarında renk koruyucu olarak kullanılır. Seramik boyalarına parlaklık verici olarak kullanılır. Albumin, tanin ve fosfatın analizinde kullanılır. Çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılır. Bir besin kaynağıdır. İlaç sanayisinde kanamayı durdurmak için kullanılır.

$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  parlak beyaz bir tuzdur. Hafif asetik asit kokusu verir. Kötü bir tadı vardır. Monoklinik kristaller verir. Yoğunluğu  $1,735 \text{ g/cm}^3$ 'dür.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de suyunu kaybeder.  $273 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunmaya başlar.  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sudaki çözünürlüğü  $43 \text{ g/100 ml}$ 'dir. Ayrıca alkolde de çözünebilir.

Asetik asidin çinko oksitle reaksiyonundan elde edilir [30].

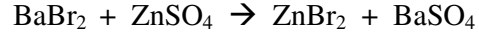


#### 2.7.1.2. Çinko Bromür

$ZnBr_2$  fotoğrafçılıkta ve yapay ipek üretiminde kullanılır. Nükleer reaksiyonlarda koruyucu cam olarak kullanılır.

Beyaz renkli kristal tozudur. Keskin metal tadındadır. Ortorombik yapıdadır. Kırılma indisi  $1,5452$ 'dir. Yoğunluğu  $4,20 \text{ g/cm}^3$ 'dür.  $394 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de higroskopiktir.  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buharlaşır. Suda çözünürlüğü  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $447\text{g/100 ml}$ 'dir. Sulu çözeltisi asidik özellik gösterir. Alkol, eter, aseton, alkali hidroksitler ve amonyakta iyi çözünür.

Baryum bromürle çinko sülfatın reaksiyonundan elde edilir. Baryum sülfat süzülerek  $ZnBr_2$ 'den ayrılır.



Çinko bromür çinkonun hidrobromik asitle reaksiyonundan da elde edilebilir [30].

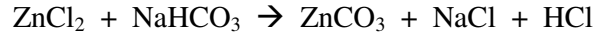
### 2.7.1.3. Çinko Karbonat

Çinko karbonat smithsonit ve zinkspar minerallerinde bulunur.

Çinko karbonat seramik, plastik ve kauçuk üretiminde ateşe dayanıklılığı artırmak için kullanılır. Ayrıca losyonlarda merhemlerde ve kozmetik ürünlerde kullanılır. Lokal antiseptik olarak da kullanılır.

Beyaz kristalin katıdır. Ortorombik yapıdadır. Kırılma indisi 1,818, mohs sertliği 4,3, yoğunluğu 4,398 g/cm<sup>3</sup>'dür. 300 °C'de bozunarak çinko okside dönüşür. 15 °C'de suda 10 mg/l çözünürlüğe sahiptir. Asitlerde, alkalilerde ve amonyum tuzlarında çözünür.

Smithsonit mineralinden elde edilir. Sodyum bikarbonat ile çözünebilir çinko tuzlarının reaksiyonundan elde edilir [30].



### 2.7.1.4. Çinko Klorür

Ahşap koruyucu olarak ve ateşe dayanıklı kereste üretiminde kullanılır. Dezenfektan sıvılarda deodorant olarak kullanılır. Diş dolgularında kullanılır. Lehimlerde akışkanlık vermek amacıyla kullanılır. Tekstil boyalarında, matbaalarda renk koruyucu olarak kullanılır. Kuru pil yapımında kullanılır. Kauçukta, parşömen üretiminde, yapay ipek üretiminde, petrol rafinerilerinde, organik sentezlerde dehidratlaştırıcı olarak ve antiseptik olarak kullanılır.

Beyaz toz veya granül kristallere sahiptir. Higroskopiktir. Yoğunluğu 2,904 g/cm<sup>3</sup>'dür. Erime noktası 290 °C'dir. 732 °C'de buharlaşır. 428 °C'de 1 Tor basınçta ve 536 °C'de 20 Tor basınçta buharlaşır. Suda çözünürlüğü 25 °C'de 432 g/100 ml'dir. Sulu çözeltisi asidiktir. Etanol, gliserol ve asetonda çözünür.

Çinko klorür çinko metali veya çinko oksidin seyreltik hidroklorik asitle reaksiyonuyla elde edilir.



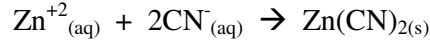
Çinko klorür buharlarının solunması akciğerlere ve solunum sistemine zarar verebilir. Tozları veya buharları deri hastalıkları, konjiktivit, mide ve bağırsak rahatsızlıklarına sebep olabilir [30].

#### 2.7.1.5. Çinko Siyanür

ZnCN<sub>2</sub> elektroliz ve kaplamada kullanılır. Böcek öldürücü olarak kullanılır.

Beyaz renkli tozdur. Ortorombik kristaller verir. Yoğunluğu 1,852 g/cm<sup>3</sup>'dür. 800°C'de bozunmaya başlar. Suda çözünürlüğü 20 °C'de 5 mg/l'dir. Alkolde, potasyum siyanür ve amonyakta çözünür.

Çinko siyanür çözünebilir ZnCl<sub>2</sub> veya ZnSO<sub>4</sub> gibi bir tuz ile KCN çözeltisinin reaksiyonundan çöktürülerek elde edilir.



Zehirlidir. Farelerdeki öldürücü doz 100 mg/kg'dır [30].

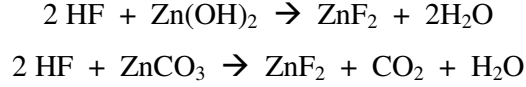
#### 2.7.1.6. Çinko Florür

ZnF<sub>2</sub> elektroforezde, kaplama boyalarında, odunların korunmasında, seramiklerin parlatılmasında, emayelendirilmesinde ve organik maddelerin florlanmasında kullanılır. Susuz ZnF<sub>2</sub> beyaz higroskopik bir katıdır. Tetragonal iğnemi kristallere sahiptir. Yoğunluğu 4,9 g/cm<sup>3</sup>'dür. 872 °C'de erir ve 1500 °C'de buharlaşır. Suda çözünürlüğü 5,2 mg/l'dir. HCl, HNO<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinde çözünmemektedir. Hidratlaşmış tuzu olan ZnF<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O beyaz kristalin katıdır. Rombohedral kristaller verir. Yoğunluğu 2,30

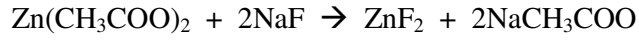


g/cm<sup>3</sup>'dür. 100 °C'de kristal suyunu kaybeder. Suda 20°C'deki çözünürlüğü 1,52g/100 ml'dir.

ZnF<sub>2</sub> HF ile Zn(OH)<sub>2</sub> veya ZnCO<sub>3</sub>'ün ısıtılmasıyla elde edilir.



Ayrıca ZnF<sub>2</sub>, NaF çözeltisinin Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> eklenmesiyle de elde edilir [30].

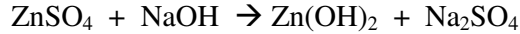


#### 2.7.1.7. Çinko Hidroksit

Çinko hidroksit diğer çinko tuzlarının sentezinde kullanılır. Bir diğer uygulaması da tıbbi elbiselerde absorbant olarak kullanılmasıdır.

Renksiz Ortorombik kristalleri vardır. Yoğunluğu 3,053 g/cm<sup>3</sup>'dür. 125 °C'de bozunmaya uğrar. Suda çözünürlüğü çok azdır.

Çinko hidroksit çinko sülfat veya çinko klorür çözeltisine kuvvetli bir bazın eklenmesiyle elde edilir [30].



#### 2.7.1.8. Çinko Nitrat

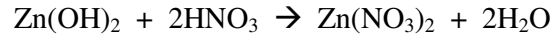
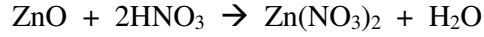
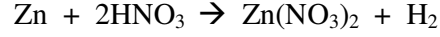
Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hegzahidrat olarak ve trihidrat olarak bulunmaktadır.

Bileşik boyalarda renk koruyucu olarak kullanılır. Analitik çinko için analitik standart olarak kullanılır. Asit katalizörü olarak kullanılır.

Hekzahidratlı olanı renksiz, kokusuz kristalin katıdır. Tetragonal yapıya sahiptir. Yoğunluğu 15 °C'de 2,065 g/cm<sup>3</sup>'dür. 36,4 °C'de erir. 105-131 °C arasında kristal suyunun tamamını kaybeder. 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 184 g/100 ml'dir. Sudaki çözeltisi asidiktir. %5'lik çözeltinin pH değeri yaklaşık 5,1'dir. Alkolde de çok iyi çözünebilmektedir.

Trihidratlı olanı renksiz iğnemsî kristallere sahiptir. 45,5 °C’de erir. 40 °C’deki sudaki çözünürlüğü 327g/ 100 ml’dir.

Çinko nitrat; çinko metalinin, çinko oksidin, çinko hidroksidin nitrik asitle reaksiyonundan elde edilir [30].



### 2.7.1.9. Çinko Oksit

ZnO çinko beyazı, zingit, çinko çiçekleri olarak da adlandırılır.

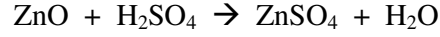
Çinko oksit zingit minarelinde bulunmaktadır. Çinko oksit, çinkonun en önemli bileşimidir ve endüstriyel uygulamaları bulunmaktadır. Beyaz boyalarda pigment olarak kullanılır. Beyaz mürekkep, opak camlar, kauçuk ve zemin fayanslarının üretiminde kullanılır. Kozmetik, sabun, farmokoloji, diş dolguları, depolama bataryaları, elektrik ekipmanları sanayisinde kullanılır. Temel uygulaması çoğu önemli çinko tuzlarının sentezidir.

Tıpta ise antiseptik, kanamayı durdurucu ve lokal koruyucu olarak kullanılır.

Beyaz veya sarımsı beyaz tozudur. Kokusuzdur. Acı bir tadı vardır. Hekzagonal kristallere sahiptir. Kırılma indisi 2,008’dir. Yoğunluğu ise 5,606 g/cm<sup>3</sup>’dür. 1975 °C’de erir. Suda 30 °C’deki çözünürlüğü 1,6 mg/l’dir. Seyreltik asitlerde, amonyakta ve alkali hidroksitlerde çözünmektedir.

Minerallerden çinkonun kazanımında yan ürün olarak elde edilmektedir. Çinko oksit çinko metalinin buharlaştırılmasıyla ve çinko buharlarının önceden ısıtılmış hava ortamında oksidasyonu ile elde edilmektedir (Fransız prosesi). Bir diğer yöntem ise franklinin aşırı ısıtılmasından sonra oksitlenmesidir.

Çinko oksit çözeltisi buharlaştırıldığında uygun çinko tuzları vermek üzere mineral asitlerle reaksiyona girer. Yani H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ZnSO<sub>4</sub> oluşması gibi.



Asetik asit, propionik asit gibi organik asitlerle reaksiyonundan çinko asetat, çinko propionat oluşur. Yüksek sıcaklıkta yağ asitleriyle çinko oksidin birleşmesi yağ tuzlarını verir.

Oleik veya linoleik asitle çinko olead ( $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$ ) veya çinko linolead ( $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_2$ ) meydana gelir. Baz çözeltilisinde tellür ile reaksiyonundan ZnTe oluşur.

Çinko oksit buharları ateş, titreme, öksürük ve göğüs kafesinde sıkışmaya neden olabilir [30].

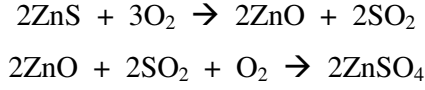
#### 2.7.1.10. Çinko Sülfat

$\text{ZnSO}_4$  bileşiğinin çeşitli hidrat formları mevcuttur. En sık rastlananları  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur.

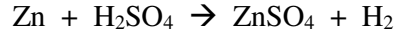
Doğada zinkosit minerallerinde bulunur.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  goslarit mineralidir. Boya koruyucu olarak kullanılır. Hayvan yiyecelerinde bulunur. Odun koruyucu ve yapay ipek üretiminde, elektroforezle toplama ve bir çok çinko bileşiğinin sentezinde kullanılır.

Susuz olanı renksiz rombohedral kristalin katıdır. Kırılma indisi 1,658, yoğunluğu  $3,54 \text{ g/cm}^3$ 'dür.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunur. Suda, metanolde ve gliserolda çözünür. Heptahidrat olanı ise renksiz kristalin katıdır. Metalik tadı vardır. Rombohedral sistemde kristallenir. Kırılma indisi 1,457, yoğunluğu  $1,957 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Suyunun tamamını  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaybeder.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozular.  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ki sudaki çözünürlüğü  $96,5 \text{ g/100 ml}$ 'dir. Gliserolde ise  $40 \text{ g/100 ml}$ 'dir. Alkolde çözünmez. Altı mol kristal suyuna sahip olanı renksiz monoklinik veya tetragonal sistemde kristallenir.  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ki yoğunluğu  $2,072 \text{ g/ml}$ 'dir. Beş mol kristal suyunu  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaybeder ve suda çözünür.

Çinkoblend mineralinden çinkonun eldesi sırasında yan ürün olarak elde edilir. Mineralin  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla ZnO ve  $\text{SO}_2$  elde edilir. Aşırı hava ortamında uzun süre ısıtılmasıyla  $\text{ZnSO}_4$ 'e dönüşür.



Çinko geri kazanım prosesinde ısıtılan ürün  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile reaksiyona sokularak  $\text{ZnSO}_4$  elde edilir [30].

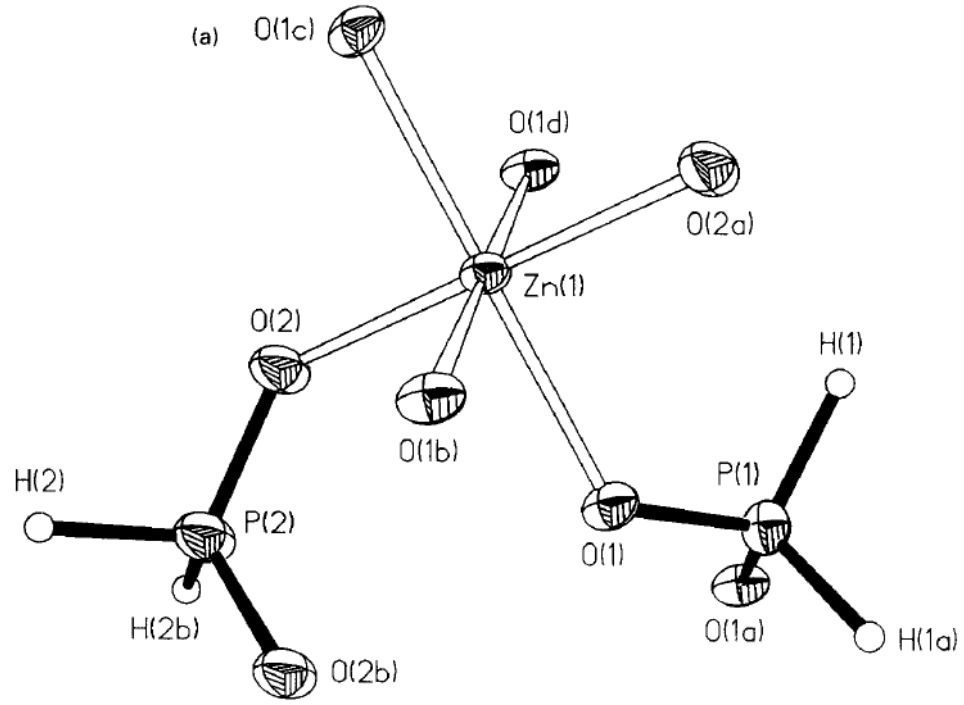


## 2.8. Hipofosfitlerin Genel Özellikleri

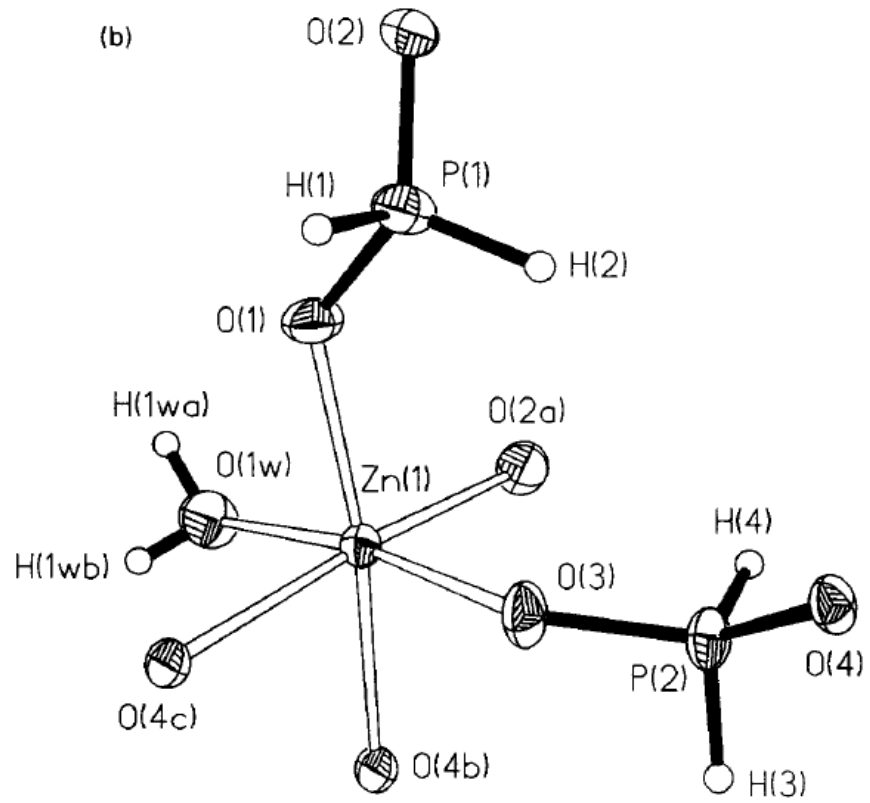
### 2.8.1. Çinkohipofosfitlerin Kristal Yapıları

Tanner ve arkadaşları çinko hipofosfitlerin sentezi, kristal yapıları, infrared ve raman spektroskopilerini araştırmışlardır.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  yapılarının polimerik ve oktahedral koordinasyon geometrisine sahip oldukları tespit edilmiştir.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'in geometrik yapısı hipofosfit gruplarının altı oksijen atomuyla oktahedral koordinasyonunu tamamlamaktadır.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'da ise bir su molekülünden gelen bir oksijen atomu ve beş hipofosfite ait oksijen atomlarıyla oktahedral koordinasyonunu tamamlamaktadır. Hipofosfitin infrared ve raman spektrumlarının titreşim pikleri, kristalografik veriler birim hücre grup seçim kurallarına göre yorumlanmıştır. 1940-2350  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki infrared spektrum alanında görülen bantların şiddeti P-H gerilim titreşimlerinin oluşturduğu fermi rezonansı etkisiyle artmaktadır.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın titreşim spektroskopisinde gözlenen sudan ileri gelen piklerin genişliği ve dalga boyu hipofosfit oksijen atomlarıyla orta kuvvette hidrojen bağının varlığını gösterir.

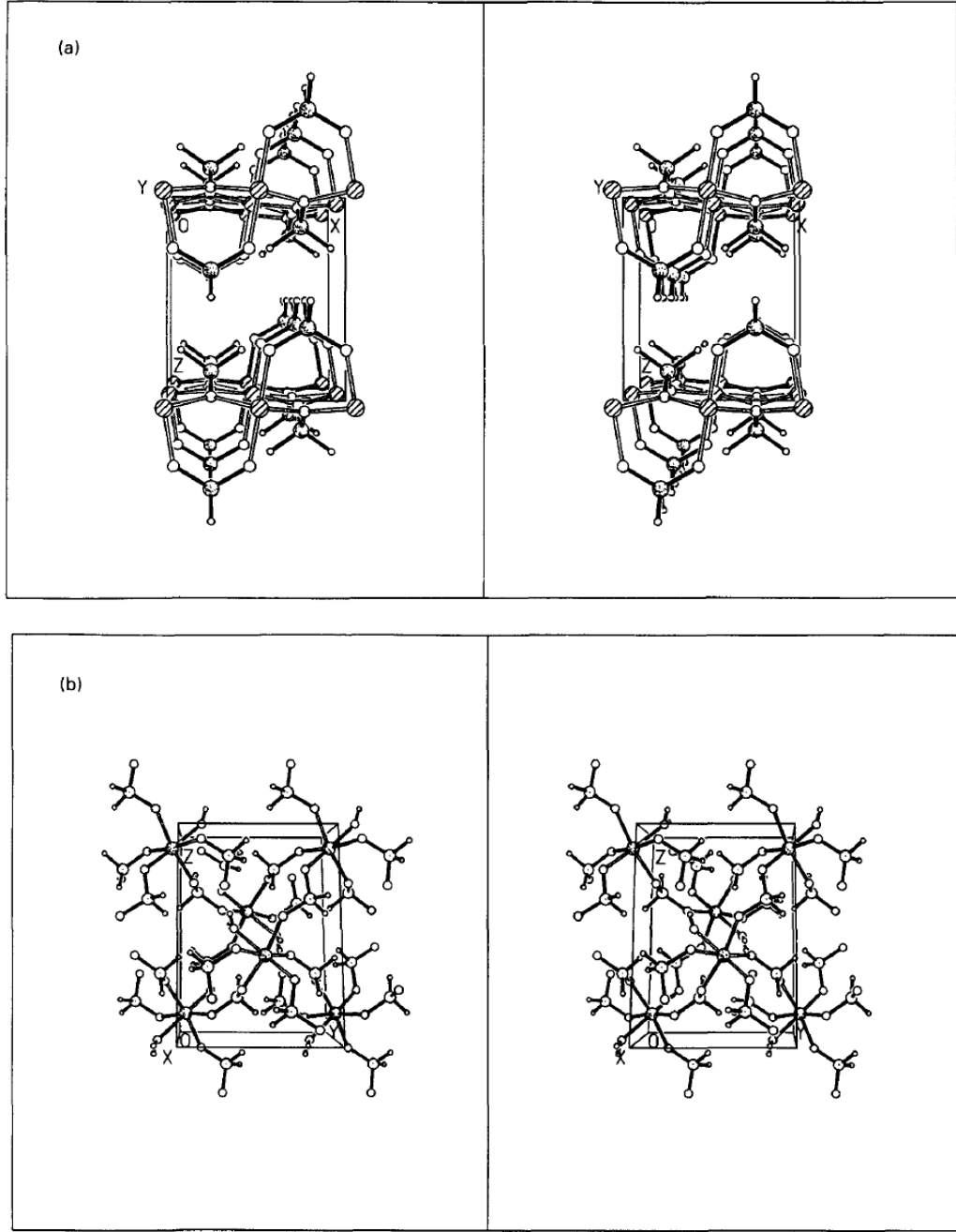
Hidratlaşmış bileşik için X-ray verilerine göre P-H bağının daha kısa P-O bağının ise daha uzun olduğunu göstermektedir. Oysaki iki bileşik arasındaki  $\text{PH}_2$  gerilmesi ve  $\text{PH}_2$  ve  $\text{PO}_2$  eğilmesinin dalga boylarının değişiminin bundan kaynaklandığı düşünülmüştür.  $\text{PO}_2$  gerilme titreşimi birim hücre grup simetrisinin değiştiğini göstermektedir. Her iki bileşikte de Zn-O bağ uzunluğu benzerdir ve infrared spektrumunda Zn-O asimetric gerilme titreşimi sırasıyla 328 ve 320  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir [31].



Şekil 16:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'in geometrik yapısı



Şekil 17:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun geometrik yapısı



Şekil 18:  $Zn(H_2PO_2)_2$  (a) ve  $Zn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$  (b)'in üç boyutlu görünümü

### 2.8.2. Hipofosforöz Asidin ( $H_3PO_2$ ) Sentezi ve Özellikleri

$H_3PO_2$  asidin hazırlanması için, ilk önce Karyagin'in önerdiği yöntemle göre beyaz fosfor ile  $Zn(OH)_2$  maddeleri 1:3 oranında alınıp, kendiliğinden tutuşan bir gaz olan fosfinin ( $PH_3$ ) açığa çıkması bitene kadar suda kaynatılır.

Meydana gelen  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunun çözeltisi titre edilir ve çözeltiden  $CO_2$  gazı geçirilerek tepkimeye girmeyen  $Zn(OH)_2$ 'in çinko karbonata dönüştürülmesi sonucu oluşan çökelekten ayırmak için  $Zn(H_2PO_2)_2$  çözeltisi yeniden filtre edilir. Sonra elde edilen söz konusu çözelti buharlaştırılarak  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunun kristalleri elde edilir [11].

Daha sonra,  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunu suda çözülerek %100'lük  $H_2SO_4$  asidi ile muamele edilir. Elde edilen çözelti karışımı iyice karıştırıldıktan sonra meydana gelen  $ZnSO_4$ 'ın tam çökebilmesi için yaklaşık bir gün (24 saat) bekletilir.  $ZnSO_4$  çökeleği üzerindeki berrak çözelti dekante edilerek ayrılır ve porselen bir kaptaki buharlaştırılarak başlangıç hacmi  $\frac{1}{4}$ 'ne kadar getirilir. Sonra çözelti platin bir kaba aktarılıp ısıtılarak buharlaştırmaya devam edilir. Bu sırada çözelti termometre ile karıştırılır (termometre sıvıya civa bulunan kısmı dibe değmeyecek şekilde daldırılır). Bu işlem sıcaklık  $105^\circ C$ 'ye kadar devam ettirilir. Daha sonra sıvı sıcak halde filtre edilir ve kaynama noktasına gelmeden buharlaştırma devam ettirilir. Sıcaklık  $110^\circ C$ 'ye geldiğinde  $\frac{1}{4}$  saat süreyle ısıtarak yavaş yavaş sıcaklık  $130^\circ C$ 'ye kadar artırılır (kaynama olmamasına dikkat edilir). Bu durumda ki  $H_3PO_2$  asidin çözeltisinde hava kabarcığı bulunmamakta ve  $PH_3$  gazının kokusu hissedilmemektedir (fakat kısmen buharlaştığı zaman tütsülenmektedir). Çok dikkatli olarak buharlaştırıldığında sıcaklık bileşik bozunmaksızın  $138^\circ C$ 'ye kadar ısıtılabilir. Isıtma 10 dk daha devam ettirildikten sonra soğutulur.

Çalışma çok dikkatli bir şekilde yapıldığında safsızlık olarak çok az miktarda  $H_3PO_3$  ve  $H_3PO_4$  ihtiva eden hemen hemen saf bir  $H_3PO_2$  asidi elde edilir [2,3].



### 2.8.3. Hipofosfitlerin Genel Kullanım Alanları

Hipofosfitler 1800'lü yıllarda tüberküloz tedavisi amaçlı kullanılmıştır. Churchill tarafından akciğer tüberkülozuna çare olarak kullanılmıştır. Churchill tüberkülozun dokuda oksijen eksikliğine sebep olduğunu fark etmiş ve oksidasyonu artıracak bir yapı aramıştır. Organizmada var olan fosfor fosfattan daha düşük oksidasyona sahip olduğundan hipofosfitleri önermiştir [32].

Hipofosfitlerin ilk uygulaması plastik ve çeliğin üzerine nikel kaplamada indirgeyici olarak kullanılmasıdır. Özellikle tek şekilli objelerde ve demiryolu araçlarında kullanılmıştır. İndirgenme sodyumhipofosfitin fosfite,  $Ni^{+2}$  iyonunun Ni metaline dönüşmesiyle olmaktadır [33, 34, 35].

Hipofosfitler antioksidant olarak ve farmokolojide düzenleyici olarak da kullanılmıştır [36].

Daha sonraki yıllarda sodyumhipofosfitin yiyeceklerdeki antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır. Van Dolah ve Christenson [37], E.coli, Streptococcus aureus, Bacillus Subtilis üzerine çeşitli bileşiklerin Streptomisin aktivitesindeki rolünü incelemişlerdir. Onlar Streptomisin sodyum hipofosfit tarafından indirgendiğinde ya da başka indirgenler kullanıldığında b. subtilisin bakteristik etkisini azalttığını bulmuşlardır. Sjostrom [38], yağsız süte % 0.001-0.008 oranında sodyumhipofosfit eklendiğinde enterobakter aerogenus fermantasyonun (mayalanma) birkaç gün engellendiğini fakat sonradan fermantasyonun başladığını gözlemlemiştir.

Pierson ve arkadaşları, domuzlarda yalnız sodyum hipofosfitin veya sodyum hipofosfitin sodyum nitritle kombinasyonunda büyümesini ve toksik etkisini araştırdılar. Onlar domuzlara C. Botulinum A tipli ve B tipli sporları aşılandığında sodyum hipofosfitin antibotulinal etkisi olduğunu bulmuşlar ve serbest nitrit bulunan domuzlarda % 0.1 ve 0.3 oranında ağırlıkça artış olduğunu toksik özelliğinde azaldığını gözlemlemiştir [39].

Leifer, C. Botulinumun toksik özelliği ve büyümeyi engelleyici özelliğine karşı sodyumhipofosfitin ve sodyum nitritin etkilerini araştırmıştır. Onun araştırmaları; Pierson ve arkadaşlarının araştırmalarını destekliyordu. O sodyum hipofosfitin yalnız olarak ya da 50 µg/g sodyum nitritle kombinasyonunun antibotulinal etkisinin olduğunu tespit etmiştir.

Leifer, hipofosfit anyonunun inhibitsiyondan sorumlu olduğunu katyonun hiçbir etkisi olmadığını kanıtlamıştır [40].

Rhodehamel ve Pierson, hipofosfitlerin patolojik ve çürütücü bakterilerin bazılarının büyümesini engellediğini göstermişlerdir. pH yükseldiği zaman antimikrobiyaller etkisiz olduğu için nötral pH'da sodyumhipofosfitin etkisi daha fazladır. Bugün kullanılan koruyucuların geniş pH aralığında aktiviteleri vardır. Onlar maya ve küflerde de etkilidirler. Fakat gram negatif bakterilere karşı etkileri azdır [42]. Bu yüzden bir antimikrobiyal yiyecek koruyucu olarak sodyumhipofosfitin düşük asitli yiyeceklerde koruyucu olarak kullanılması mümkündür [41].

Şu anki dondurulmuş yiyeceklere karşı olan tüketici eğilimi sodyumhipofosfit kullanımı açısından ilave uygun ortamlar sağlayabilir. Hipofosfitin yiyeceklerdeki diğer fonksiyonları kadar antimikrobiyal özellikleri bu bileşiğin çok fonksiyonlu bir yiyecek katkı maddesi olarak bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, hipofosfitlerin toksik etkisi görülmemektedir. Hipofosfitlerin yiyeceklerde kullanımı bir fonksiyonla sınırlı değildir. Hipofosfitler antioksidant olarak, düzenleyici olarak, yiyeceklerin akışkanlığını sağlayıcı olarak da kullanılabilir [36, 43-46]. Bazı çalışmalar sodyum hipofosfitin yiyecek sisteminde etkili bir inhibitör olduğunu göstermiştir [39, 47,48].

## 2.9. Kaynak Bildirişleri

Christov NaCl - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O sisteminin 298,15 K'de termodinamik özelliklerini incelemiş ve NaCl - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O sistemi ve onun alt sistemleri olan üçlü sistemler Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin kullanılmasında ve üretiminde büyük önem taşıdığı sonucuna varmıştır. Benzer olarak Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> içeren sistemler geniş sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

Robertson [50], Gerassimov [51] ve Jukow ve Shutova [52] 298,15 ve 293,15 K'de NaCl - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O sistemini incelemişler ve ince kristalli Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O ve iri kristalli NaCl katı fazını izotermik olarak bulmuşlardır [3,5]. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O sisteminde katı fazda Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10 H<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallerini gözlemlemişlerdir. Jukow ve Shutova [52] 293,15 K'de NaCl - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O dördümlü sisteminin ötonik noktasında NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O katı fazını gözlemlemişlerdir. Fakat literatürde Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> içeren sistemlerin termodinamik özelliklerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Önceki çalışmada Pitzer modeli 298,15 K'de üçlü KCl - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O sisteminde uygulanmış ve Pitzer modelinin kromat tuzlarının sistemlerinde de uygulanabilirliği tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir [49].

**Çizelge 1:** Deneysel ve hesaplamalarla NaCl - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O dörtlü sistemi ve bu sisteme ait üçlü sistemlerin ötonik nokta verileri

	mNaCl/ mol.kg <sup>-1</sup>	mNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / mol.kg <sup>-1</sup>	mNa <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / mol.kg <sup>-1</sup>	Katı Faz
Hesaplanmış	5,58	0,54	-	NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Hesaplanmış	0,69	-	6,87	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O
Deneysel <sup>a</sup>	0,57	-	7,19	+
Deneysel <sup>b</sup>	0,80	-	6,66	NaCl
deneysel <sup>c</sup>	0,83	-	6,67	
Hesaplanmış	-	0,11	7,07	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O
Deneysel <sup>d</sup>	-	0,12	7,12	+
Deneysel <sup>b</sup>	-	0,05	6,92	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Deneysel <sup>c</sup>	-	0,06	7,06	
Hesaplanmış	-	0,82	2,63	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O
Deneysel <sup>d</sup>	-	0,83	2,70	+
Deneysel <sup>c</sup>	-	0,90	2,68	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Hesaplanmış	0,84	0,09	6,57	NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Deneysel <sup>b</sup>	0,79	0,05	6,62	+ Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O

Deneysel<sup>a</sup> (50), Deneysel<sup>b</sup> (52), Deneysel<sup>c</sup> (51), Deneysel<sup>d</sup> (53), Deneysel<sup>e</sup> (53) kaynaklı verilerden elde edilmiştir.

Christov Pitzer modelini kullanarak ikili  $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , üçlü  $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ve dörtlü  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  sistemlerinin 298,15 K'de termodinamik özelliklerini araştırmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak alüminyum çözeltilerinin ikili sistemlerdeki iyon etkileşimleri hesaplamıştır. Yapılan deneyler ile hesaplamaların örtüşüğünü gözlemlemiş bazı katı fazlarda ikili tuzların varlığını da tespit etmiştir. Potasyum, magnezyum ve alüminyumun klorürleri ve sülfatlarını içeren ikili ve çoklu sistemlerin faz diyagramlarının çalışma neticeleri  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ikili tuzunun üretimi için kullanılabileceği tespit edilmiştir [54].

Patel ve Seshardi [55], Malquori [56] 298,15 K'de  $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  sistemini izotermik olarak çalışmışlar ve silvit ve  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Brittonun 298,15 K'deki deney verilerine göre yukarıdaki sistemden  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  tuzu ve  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  ikili tuzu elde etmiştir. Ayrıca oluşan ikili tuzun 298,15 K'de suda çözüldüğü de anlaşılmıştır [57].

Patel ve Seshardi ötonik noktada katı fazın karnalit, bişofit ve  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içerdiğini tespit etmişlerdir.  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  dörtlü sisteminde ise ötonik noktada katı fazın silvit, karnalit ve  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içerdiğini tespit etmişlerdir [55].

Naumov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bis (trimetilsilil) hipofosfit molekülünün konformasyon ve geometrik parametrelerini, gaz-faz elektron ayrımı ve kuantum-kimyasal hesaplamalar ile tanımlamışlardır. Molekülün  $\text{HP}(\text{OSiMe}_3)$  grubu içeren asimetric yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Geometrik parametrelerin aşağıdaki gibi olduğunu bulmuşlardır. Parantez içindeki kısımlar standart sapmaları göstermektedir. Bağ uzunluğu P-O : 1.616 ve 1.633 (1) , Si-O : 1.670(1), Si-C : 1.892 (1), C-H : 1.09713 Å<sup>0</sup>; bağ açıları : OPO : 100.8 (8), POSi : 133.3 ve 138.4 (3) derece, torsiyon açıları P-O bağları 120(2) ve 41 (3) derece, Si-O bağları 145 ve 178 (4) derece[58].

Rozhko ve Ragulin, amonyum ve potasyum hipofosfitin; 2-substituent-2-karboksietil-1-aminoalkil fosfonik asidin sentezlenmesi metodunu araştırmışlardır. Pseudo-alfa dipeptitlerin sentezi için önerilen mekanizmanın akrilik bileşenleri hipofosfitin eklenmesini ve ilk fosfor-karbon bağının takip eden aminoasit fregmanlarının eklenmesini ve ikinci fosfor-karbon bağının oluşumunu içerdiğini gözlemlemişlerdir. Sentezin ana ürünleri olan fosforöz asit ve onun sililik esterlerinin prosesin ilk basamağında bis (trimetilsilil) hipofosfitin uygun bir şekilde değiştirilmiş akrilatlarla eklenmesi ile oluştuğunu grmuşlerdir.

2-substituent-2-alkoksi karboniletil fosforöz asit, asetamid, aşağıdaki hidrolizleri içeren asetik anhidrit içindeki benzaldehitin modifiye edilmiş Kabachnit-Fields reaksiyonunun 2-substituent 2-hidroksi-karboniletil-alfa amino benzil fosfonik asitler (Ia-c) (Pisedo-fenilglisilpeptitler) ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. N-trimetilamin ve takip eden alkolizlerine eklenen bis (trimetilsilil) 2-substituent-2-alkoksi karbonil etil fosfonitlerin 2-sabsitue-2-hidroksi karbonil etil amino metil fosfonik asitler (pisedu-glisil peptidler) verdiğini açıklamışlardır [59].

Christov  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{CuCl}_2$  retimi için kullanılmak üzere  $\text{Na} - \text{Cu} - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  dörtlü sisteminin 298.15 K'de termodinamik özelliklerini incelemiştir.

Druzhinin ile Kosyakina [60] ve Schreinemakers ile De Baat [61] dörtlü karşılıklı sistemin 298,15 K'de znrlğin çalışmışlardır. Druzhinin ile Kosyakina katı fazda  $\text{NaCl.CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$  ikili tuzunu tespit etmişler ve Schreinemakers ile De Baat ise katı fazda  $\text{NaCl}$  ve  $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$  tuzlarının varlığını tespit etmiştir [62] .

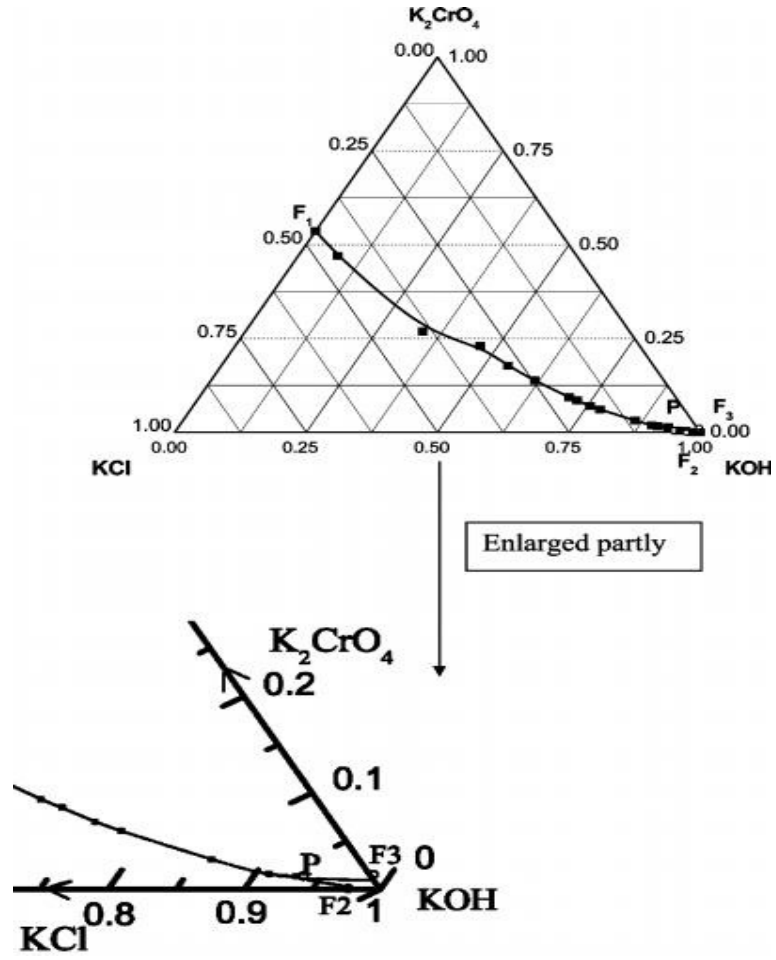
Schreinemakers ve De Baat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  l sisteminde katı fazda  $\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{CuSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  bileşimli ikili tuz elde ederken aynı çalışmayı yapan Druzhinin ve Kosyakina ise katı fazda  $\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{CuSO}_4.2\text{H}_2\text{O}.n\text{Na}_2\text{SO}_4$  bileşimli tuz elde etmişlerdir. Druzhinin ve Kosyakina sıvı fazlarda birbirine yakın değerler elde etmelerine rağmen katı fazlarda  $\text{CuSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuSO}_4.3\text{H}_2\text{O}$  tuzlarını elde etmişlerdir.

Christov 298,15 K'de  $\text{CuCl}_2 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  sisteminin fizikokimyasal analiz metoduyla doymuş çözeltisinin molalitesini hesaplamıştır.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tuzlarını katı fazda tespit etmiştir. Üçlü sistemlerin 298,15 K'de termodinamik olarak teorik hesaplaması yapılmıştır. Karşılıklı dördü sistemden deneysel ve teorik hesaplamaların örtüştüğü görülmüştür [62].

Christov Pitzer Modeli'ni kullanarak  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KBr} - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinin,  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  dördü sisteminin termodinamik özelliklerini çalışmıştır. Bu çalışmada  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 'nin eldesi ayrılması işlemlerinde kullanılması için araştırılmıştır. Bahsedilen üçlü ve dördü sistemlerin çözünürlüğüne ait çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen bu sistemlerin termodinamik özellikleri daha önceden araştırılmamıştır. Bu çalışmada potasyum dikromatın Pitzer modeline uygulanabilirliği ve yapılmış deneysel verilerin doğruluğunun ispatı amacıyla yapılmıştır.

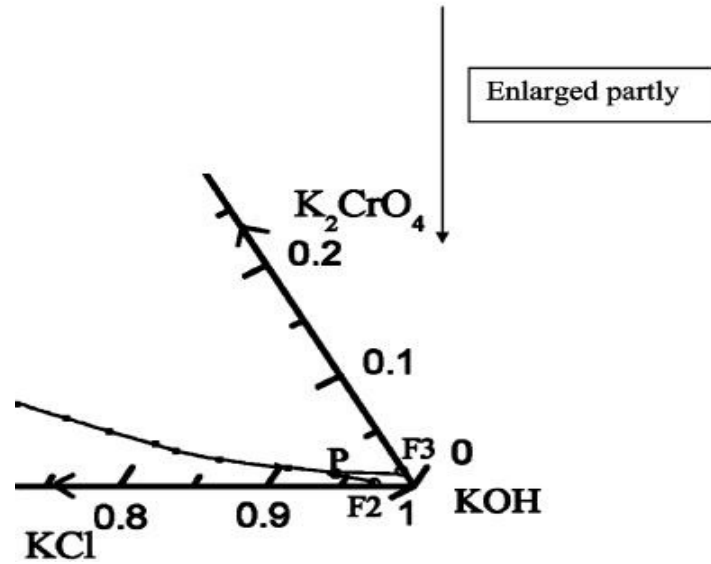
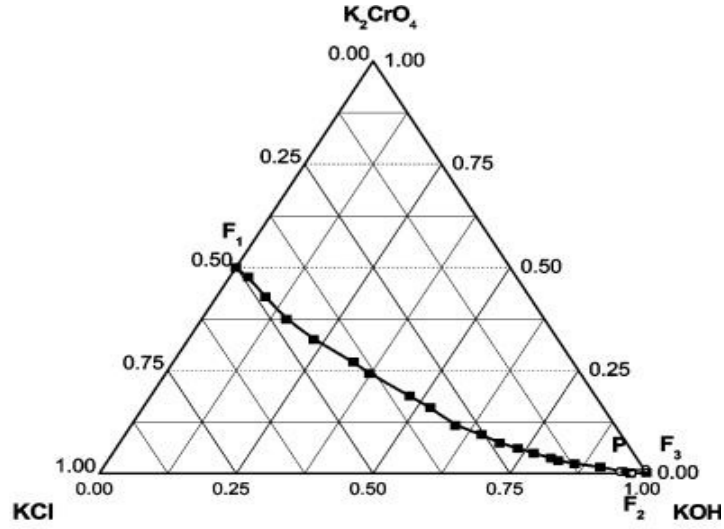
Çalışma sonuçlarına göre yazar teorik değerler ile deneysel değerlerin örtüştüğünü ve kullanılabilirliğinin uygunluğunu teyit etmiştir [63].

Tan ve arkadaşları 20, 40, 60, 80°C'de  $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  dördü sisteminin çözünürlük ve faz dengelerini araştırmıştır. Çözeltiler izotermal metod kullanılarak ağzı kapaklı tüplerde belirli konsantrasyonlar elde edilinceye kadar sabit sıcaklıkta 3-4 gün süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra karıştırma durdurularak çözeltiler 24 saat dinlenmeye bırakılmıştır. Bütün tüplerden 5 er mililitre çözelti alınarak çözeltilerin bileşimleri analitik yöntemlerle tayin edilmiştir. Daha sonra sıvı fazlar kurutulup toz haline getirilerek X-Ray analizleri yapılmıştır. Bu işlem sırasında 20, 40, 60, 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan bazıları aşağıdaki grafiklerde özetlenmiştir.



Şekil 19:  $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  sisteminin  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de faz çözünürlüğü





**Şekil 20:** KOH + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + KCl + H<sub>2</sub>O sisteminin 80 °C’de faz çözünürlüğü

Şekil 19 ve 20’de üç tane kristallenme bölgesi olduğu görülmektedir. Bunlar KOH.2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ve KCl tuzlarıdır. F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> noktaları üçlü sistemlerin çözünürlüğünü P noktaları ise ötonik noktaları göstermektedir.

Bu çalışma potasyum kromatın saflaştırılmasında kullanılmak üzere yapılmıştır [64].

Endoh ve arkadaşı yaptıkları çalışmada testler uygulamak için NaCl, KCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O tuzlarını kullanmışlardır. Her bir tuz saf sudan kristallendirilerek saflaştırılmış Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O tuzu dehidratasyona uğratılmıştır. Her bir tuzun belli bir konsantrasyondaki çözeltisi hazırlanmış ve 5 mg çözelti bir şırıngayla DSP (differential scanning calorimetry) tüpüne konulmuştur. Tüpün üst kısmından küçük bir delik açılarak TG-DTA cihazına konulmuştur. Kuru azot gazı altında ısıtılmıştır. Bu işlem tüm su buharlaşıp tüpten ayrılincaya kadar devam ettirilmiştir.

Böylece değişik sıcaklıklarda oluşan fazlar ve bu fazlardaki konsantrasyonlar tespit edilmiştir [65].

Zeng ve arkadaşları Ni ve Cu yüzeylerine moleküler olarak absorblanmış hipofosfitin (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) yüzey yapısı ve elektrokimyasal özelliklerini B3LYP yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelemişlerdir. H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>'in metal yüzeyindeki geometrik ve oryantasyonu tamamen optimize edilmiş ve Ni ve Cu yüzeylerindeki 6 ve 4 kararlı yapıyı gözlemlemişlerdir. En kararlı H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> yapılarının her iki P-O bağı ile substrata bağlı yapı ve köprü yapısında hiç atom buldurmeyen yapı olduğunu belirlemişlerdir. Ni yüzeyine olan adsorbsiyon enerjisinin Cu yüzeyine olan adsorbsiyon enerjisinden yüksek olduğunu bulmuşlardır. Mulliken populasyon analizleri sonuçlarında, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> yapısındaki O atomlarının substrata verdiği elektronlar ile substrattan H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> ye verilen elektronların önemli bir rol aldığını göstermişlerdir. Bu elektron alışverişinin Ni yüzeyine doğru daha fazla yapıldığını göstermişlerdir. Ni substrat yüzeyine Cu yüzeyinden olandan daha fazla negatif Mulliken yük transferinin olduğu gözlemişler ve daha fazla pozitif Mulliken yükünün Ni<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> deki P'de olduğunu saptamışlardır. Bu değer Ni<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>'den daha yüksek olduğunu ve Ni<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> deki P atomunun nükleofilik OH<sup>-</sup> iyonlarının saldırısına uğradığını ve Ni yüzeyindeki H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>'nin Cu yüzeyindeki H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>'den daha kolay oksitlendiğinin göstergesi olduğunu bulmuşlardır [66].

Nifantsev ve arkadaşları optimal şartlarda 1,2,5,6-O-diizopropilidin-alfa-D-gilokofuran ve sikloheksanalden çıkarak hipofosforik asit esterlerini sentezlemişlerdir. Bu hipofosforik asit esterlerinin yüksek tepki gösterdiğini ve P-C bağlarının düzenlenmesinde proses sonuçları için rol oynadığı ve ürünlerin yapısının spektral metotlarla desteklendiğini bulmuşlardır [67].

Kuratieva ve arkadaşları yaptıkları çalışmada izomorphus monoklinik stronsiyum ve kurşun bis (dihidrojen fosfat),  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ve  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ve ortorombik baryum bis (dihidrojen fosfat),  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'in negatif hipofosfitin tabakalarının çoğunu oluşturduğunu ve O atomları tarafından sergilenen kove antiprizmatik koordinatın metal (katot) tabakasından meydana geldiğini, Sr ve Pb atomlarının 2 simetri noktasındaki yerde yerleştiğini ve Ba atomlarının 222 simetrik noktada yer aldığını ve bu tabakalarla, her bir anot metalinin katotlarla köprü kurduğunu göstermişlerdir [68].

Chevet ve arkadaşları hipofosfit tuzlarının katı-destekli radikal kimyasının uygulanmasını geniş bir şekilde araştırmışlar ve Janjardel (R) reçinesi üzerine siklik ürünler için EPHP ortamlı intramoleküler siklasyonların çok iyi bir verim verdiğini göstermişlerdir [69].

Naumova ve arkadaşları yaptıkları çalışmada anhidrit lityum ve amonyum hipofosfitin kristallerini büyütme için sentez koşulları (sıcaklık ve belirticiler) oluşturarak  $\text{LiH}_2\text{PO}_2$ 'nin kristal yapısını tayin etmişlerdir. 100 K'de ve oda sıcaklığında  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 'in atomik konumlarını ve hücre parametrelerini incelemişlerdir. Hipofosfit anyonunun oksijen atomları tarafından dört katot köprüsü olarak seçildiğini, her bir oksijen atomunun iki katota bağlı olduğunu ve (001) düzlemine paralel kırışıklık gösterdiğini, yapının genel arka kısma çok benzerlik gösterdiğini fakat tetrahedral katot-anot bağlarının tipine ise farklılık gösterdiğini,  $\text{LiH}_2\text{PO}_2$ 'deki Li-O bağının iyonik olduğunu (1,933 Å) ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 'deki N-H...O bağının ise hidrojen bağı (2.846 Å) olduğunu göstermişlerdir [70].

Meshram ve arkadaşları mikrodalga ışık saçılması altında sodyum hipofosfit kullanarak sülfoksitlerin değişik redüksiyonunu tanımlamışlardır. Metodu çözücünün kullanılmasından ve substratların karışımı için uygulanabilirliğinden uzak tutmuşlardır [71].

Kuratieva ve arkadaşları hekzaaquamagnezyum(II)hipofosfit  $[Mg(H_2O)_6](H_2PO_2)_2$ 'in iki modifikasyonunun yapısal karakterizasyonunu aydınlatıp, sentezini yapmışlardır. Hekzaaqua katyonunun, hipofosfit anyonunun, hipofosfit anyonu içindeki hidrojen bağlarının uzunluğunu ve su molekülünün koordinatlarının geometrik karakterizasyonunu analiz etmişlerdir [72].

Zeng ve arkadaşları nikel hidroksitin deaktivasyonu, nikel elektrottaki hipofosfitin elektrooksidasyonu üzerinde, UV-görünür reflaktans spektroskopisi ile çalışmışlardır. Deneysel sonuçlarının, potansiyelin ne zaman -1,0 V (SCE) den küçük çıkarsa, hipofosfitin aktive olduğu durumda nikel elektrotun yüzeyinin nikel hidroksitten bağımsız olduğunu belirttiğini ifade etmişlerdir. Potansiyelin (pozitif olarak) -0.75 V değerini aldığı zaman; iki absorbansın 300 nm ve 550 nm gibi yaklaşık değerlerle bağlandığını görmüşlerdir. Alfa-nikel hidroksitin yapısının yüklendiği durumu da araştırmışlardır. Nikeli, alfa-nikel hidroksitle oksitlemişler ve nikel substrattan hipofosfit iyonlarının parçalandığı durumda ve nikelin yüzeyinin, nikel hidroksitle kaplandığı zaman; yüzeyin şiddetli deaktivasyona uğradığını göstermişlerdir [73].

Naumova ve arkadaşları Cs, Rb, K hipofosfitlerin anhidrit kristallerini araştırmışlar ve bu bileşiklerin yapılarını X-ışınları difraksiyon analizi ile tayin etmişlerdir. Genel yapıyı metal katyonu tabakaları ve hipofosfit anyonlarının düzenlediğini ve bütün bileşiklerdeki hipofosfit anyonunun tabakalardaki 4 katyonun arasındaki köprü fonksiyonunu oluşturduğunu, her bir oksijen atomunun iki katyona bağlı olduğunu ve  $C_sH_2PO_2$  ve  $RbH_2PO_2$  bileşiklerinin de aynı yapıya sahip olduğunu bulmuşlardır [74].

Rozhko ve Ragulin bir-pot metot olarak amonyum hipofosfitten simetrisiz alfa-hidroksi fosfonik asidin hazırlanmasını düşünmüşlerdir. Bis(trimetilsilil) hipofosfitlerin, doyurulmamış bileşiklerin aktif hale gelmesi için bis(trimetilsilil) hipofosfit

eklendiğinde, aldehit ve ketonlarla Abromov reaksiyonu içinde izolasyonsuz oluştuğunu görmüşler ve yeni bir alfa-hidroksi reaksiyonunun fosfonik asidinin serilerini bulmuşlardır [75].

Zhu ve arkadaşları mikrodalga ışık altında etilen glikol içinde  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 'i indirgen olarak kullanarak bakır metal nanopartiküllerinin hazırlanması için bir metot önermişlerdir. Reaksiyonun parametrelerini; indirgen maddelerin konsantrasyonları, mikrodalga ışık saçılmasının zamanı ve bakır nanopartiküllerinin toplamı ve de büyüklüğü gibi etkileri geçiren elektron mikroskobu ve güçlü X-ışınları difraksiyonu ile araştırmışlardır. Metrekarede yaklaşık 10 nm boyutlu bakır nanopartiküllerinin iyi disperse olduğunu görmüşlerdir. Mikrodalga ışık saçılmasının kullanılmasının nanopartiküllerin dağılma boyutlarını ve iyi dispersiyona ve de reaksiyonun hızına olumlu etki ettiğini göstermişlerdir [76].

Naumov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada monoklinik lityum dihidrojenfosfit ve tetragonal berilyum bis(dihidrojenfosfit)'in yapılarını tek-kristal X-ışınları difraksiyonuyla tayin etmişlerdir. Yapıların oksijen atomu tarafından koordine edilen tetrahedral metal katyonu ve hipofosfit anyonu tabakalarından oluştuğunu göstermişlerdir. Tabakaların içinde köprü olarak dört lityum anyonu ve iki berilyum katyonu oluştuğunu, lityum hipofosfit içinde lityum atomunun iki kere köşegene uzandığını ve hipofosfit anyonun üzerinde  $\text{PO}_2$  atomlarının bağlı olduğunu, berilyum hipofosfite ise berilyum atomlarının eksen üzerinde uzandığını ve hipofosfit anyonunun genel bir pozisyonda bulunduğunu tespit etmişlerdir [77].

Polimbetova ve arkadaşları alkol çözeltisindeki Fe(III)'deki oksijenle sodyum hipofosfit'in kinetik oksidasyonunu çalışmışlardır. 50-90 °C'de hipofosfitin, trialkil fosfit  $(\text{RO})_2(\text{OH})\text{PO}$ ,  $(\text{RO})_3(\text{PO})$  ve dialkil fosfit  $(\text{RO})_2\text{HPO}$ 'e di-okside olabilmesi için uğraşmışlardır. Redoks potansiyometresi, IR, UV, EPR, Mossbaer ve P-31 NMR spektroskopisi, güçlü X-ışınları difraksiyonu ve gaz-likid kromatografisi oksijenli Fe(II) redüksiyonu ve fosforöz eterlerinin yapısı için hipofosfit Fe(III) redüksiyon prosesinin anahtar devresinin tayini için de Redoks potansiyometrisi ve güçlü X-ışınlarını

kullanmışlardır. Ürünlerin molar oranlarının Fe(III) koordinasyon hücrelerinin kompozisyonlarına bağlı olduğunu göstermişlerdir [78].

Obraztsova ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sodyum hipofosfit ve hipofosforöz asidin çeşitli tuzlarının indirgenmesi metoduyla bakır tozlarını elde etmişler, sabitlikteki değişik faktörlerin sarf ettiği etkiyi ve bileşiklerin yakın bir kısmındaki elektriksel iletkenliği çalışmışlardır [79].

Lewkowski % 100 stereo seçiciliği olan;  $PM_3$  ve  $AM_1$  gibi yarı deneylere dayanan hesaplamalarla bir aldehite kiral alfa-metilbenzilamonyum hipofosfiti ekleyerek onun sterokimyasını açıklamayı başarmıştır. Her iki mekanizmada da alfa-hidroksi fosforöz asidin orta yapısını göz önünde bulundurarak, bir kiral aminde nükleofilik süstitüsyonu takip ederek ve alfa-hidroksi fosforöz asidin, hipofosforöz asidin azometine ekleyerek oluşan bağları incelemiştir [80].

Caddick ve arkadaşları sabit ve yoğun bir yapı iskelesi olan pentaflorofenil (PFP) akrilatın, aminoliz tarafından başka bir fonksiyonist aktif hassas esterlerin bir çeşidine hızlı bir şekilde N-etilpiperidinyum hipofosfite (EPHP) orta konjuge radikallerin eklenmesi ile oluşacağını göstermişlerdir [81].

Drovosekov ve arkadaşları resistometre ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisini kullanarak; indirgen bir madde olarak hipofosfit iyonlarını içeren çözeltide demirin elektron kaybetme ihtimalini ve demir tabakasının bazı düzenli hallerini tespit etmişlerdir [82].

Martyak nikel hipofosfit tuzlarını kullanarak elektronsuz nikel (EN) depozisyonlarının kaplama yapılan yüzeylerin çoğunu etkilediğini görmüştür. Reaksiyona giren kimyasalları sürekli ilave ederek ve istenmeyen yan ürünlerin temizlenmesini nikel hipofosfitin,  $Ni(H_2PO_2)_2$  sudaki düşük çözeltisiyle engellemiştir. Nikel ve hipofosfit solüsyonlarının ilavesinin; arınma seviyesine ulaşabileceğini, elektrolit hacminin artmasına ve çalışma ısısının dalgalanmasına neden olabileceğini ve de tutarsız depozit niteliklerinin ortaya çıkaracağını belirtmiştir. Hipofosforik asit içindeki nikel iyonlarının

artan konsantrasyonunun bir yandan kesintisiz bir EN süreci sağlarken diğer yandan yan ürünlerin ticari olarak kabul edilebilirlik düzeylerini korumasına olanak sağlayacağını ifade etmiştir [83].

Guo ve arkadaşları ikinci bir çözünümlü olarak hipofosfit ( $H_2PO_2$ ) içeren; ikili sulu bir çözeltiden ortofosfit, ( $H_2PO_3$ ) türleriyle kimyasal bir benzerlik gösteren emilebilir bir anyon geliştirmişlerdir. Poli (kalsiyum akrilat-divinilbenzen)'i [P(CaAc-DVB)] sentezlemişler ve istenilen kimyasal seçiciliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Reçine, iki fosfit türü ile farklı benzerlikler gösteren kalsiyum iyonunun Lewis asiti özelliğini göstermiştir. P (CaAc-DVB) reçinesinin küresel bir şekilde olduğunu ( $d= 0.1- 0.3$  mm) ve bir süspansiyon sisteminde divinilbenzen ve metil akrilatın polimerizasyonundan başlangıçta sentezlenebileceğini belirtmişlerdir. Gözeneklilik ve boncuklardaki gözenek boyu dağılımının DVB/MA molar oranının varyasyonlarını özel bir projen sistem kullanılarak önceden ayarlamışlardır. Gözenekli yapıyı, yüksek emilebilirlik özelliğini, istenen kimyasal seçiciliğin gerçekleşmesinde kesin koşul olarak bulundurmışlardır. Kompetif sorpsiyon reaksiyonunun kinetik değerlendirmesinin temelinde, kinetik verilerin intrapartikül-difizyonu modelinde simüle edilmesiyle sorpsiyon işleminin üç aşamaya bölünebileceğini fark etmişlerdir. Bir psedo-ikinci-sıra reaksiyon modelinin, reaksiyonun hız-sınırlama basamağı olarak düşünen erken sorpsiyon aşamasının kinetik verisine de uyduğunu görmüşlerdir. Bu sorpsiyon işleminin değişik aşamalardaki iki farklı adımla yönlendirildiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmanın teorik verilerinin; harcanan nikel çözeltilerinin eninde sonunda yenilenmesine uygun bir sorbent geliştirilmesine yardımcı olacağını göstermişlerdir [84].

Sotskaya ve arkadaşları sülfür, azot ve oksijen içeren organik bileşiklerin hipofosfit oksidasyonundaki bazı etkilerini kıyaslamışlardır. Kendi özelliklerine dayanan ve değişik konsantrasyon aralıklarında bulunan ek maddelerin katalitik ve tutucu etkilerini araştırıp, denemişlerdir. Çalıştıkları tüm maddelerin bir tutucu etki oluşturduğunu, pozitif yönde durağan potansiyel bir kaymaya eşlik ettiğini ve substituentlerin ve hetero atomların sayısı ile doğanın bir fonksiyonu olan maddelerin soğurulabilirliğini göstermişlerdir. En iyi tutuculuk özelliklerinin bir -S-S- fragmenti ve  $-NH_2$  gruplarını içeren doğal katkı yapılarının olduğunu belirtmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda tipik

olarak sadece sülfür içeren bileşikler için katalitik etkinin negatif yönde bir durağan potansiyel kaymaya eşlik ettiğini ve muhtemelen bir yüzey modifikasyonu ile metal-hidrojen bağ enerjisindeki değişikliklerle ilgili olduğunu bildirmişlerdir [85].

Lewkowski, aldehitlerle kiral alfa-metilbenzilamonyum hipofosfitin reaksiyonunu incelemiş ve sadece bir diastomer için ferrosinkarboksialdehit durumunda daha az stereoseçici bir hale dönüştüğünü göstermiştir [86].

Jiang ve Wu, hipofosfitin elektro-kimyasal oksidasyon mekanizmasını; siklik voltametre olarak iyi sonuçlar veren SNIFTIRS spektroskopisi ile apolikristalin platin elektrodu üzerinde incelemişlerdir. Platin elektrot potansiyellerini 0.5 M sülfürik asit ve 0.1 M sodyum hipofosfit içeren çözelti içinde IR spektroskopisi ile ölçmüşlerdir. Yaklaşık 2100, 1250 ve 1110  $\text{cm}^{-1}$  aralığında karakteristik IR piklerini, Pt atomu ve adsorbe edilmeyen hipofosfit molekülleri üzerinde ve göreceli olarak da fosfat türlerinde adsorbe edilen hidrojen atomunun kanıtı olarak yorumlamışlardır. Hem hidrojen atomunu hem de hipofosfiti; Pt üzerinde adsorbe edilmiş türler olarak göstermişlerdir. Oksidasyon ürünlerini nikel üzerindeki hipofosfitin oksidasyonundan farklı olarak fosfattan çok H, PO olarak belirlemişlerdir. Böylece asidik ortamda Pt elektrotlarındaki hipofosfit oksidasyonu için, yeni bir mekanizma oluşturmayı amaçlamışlardır. 0.8 V (vs.SCE)'den düşük potansiyel alanı içindeki adsorbe edilmiş hipofosfitin, fosfit aracılığı ile direk olarak fosfata okside olduğunu; 0.8 V'dan daha yüksek alanlardaki Pt üzerinde oksijen adsorbe eden türlerin ise fosfattaki fosfitin oksidasyonu içinde yer aldığını belirtmişlerdir [87].

Oliveria, Ni üzerindeki nitrobenzenin elektrokimyasal olarak azalmasındaki hipofosfit iyonlarının etkisini incelemiştir. Sonuçları hipofosfatsız bir çözülden elde edilen verilerle karşılaştırmıştır. Hipofosfit içeren çözeltide nitrobenzenin alışılmadık seçici azalmasını görmüş ve nitrozobenzenin varlığını tespit etmiştir. Bir sulu etanol çözeltisinde nitrobenzen ürününün elektrokimyasal azalması reaksiyonuyla ilk defa nitrozobenzeni bulmuştur. Hipofosfit oksidasyonu üzerinde şekillenen Ni modifiyeli yüzeyin nitrozobenzenin azalmasından sorumlu olduğunu bulmayı amaçlamıştır. Bir Ni modifiyeli elektrottaki nitrobenzen elektrolizinde, elektrot potansiyelinin etkilerini



analiz etmiştir. En yüksek nitrozobenzen kazanımının % 33, - 1.1 V'da selektif % 82 olduğu sonucuna varmıştır. Aynı zamanda nitrozobenzenin varlığının elektroliz işleminde elektrot zehirlenmelerine de neden olduğunu göstermiştir [88].

Singh, elektrokimyasal polarizasyon tekniğini akımsız nikel kaplama (EN)'nin gözenek ölçümlerinde çalışmıştır. Tekniği bimetalik yüzey aşındırılmasında katot veya anot değişken alanı ile elektrokimyasal parametrelerdeki değişikliğin izlenmesi esasına dayandırmıştır. Nikel kaplı deney örneklerini değişik kompleks alanların bulunduğu bir hipofosfit kaplama banyosundan sağlamıştır. Bu tekniği banyoların gözeneklilik üzerindeki etkilerini saptamak için kullanmıştır. Sonuç olarak; diğer eski metotlardan farklı olarak tahrip edici olmayan bir elektrokimyasal metot olarak, bu metodun EN-kaplamada en küçük gözenekleri bile bulduğunu ve bunların sayısını belirlediğini iddia etmiştir [89].

Dubey ve arkadaşları hipofosfitin osmiyum(VIII) katalizörlü oksidasyonunun hekzasiyanoferrat(III) ile orta alkalın içerisindeki kinetiğini çalışmışlardır. Oranı oksidantın konsantrasyonundan bağımsız tutmuşlardır. Hidroksit ile ilgili sıra değişkendir. Oranları kinetik olarak sırasıyla; (21 + / - 5.0), (23 + / - 5.0), (26 + / - 6) ve (32 + / - 6) , 25,30,32 ve 35 °C'de ve I = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup> biçiminde bulmuşlar. Enerji ve aktivasyon entropisini ise sırasıyla; (42 + / - 2.0) kJ.mol<sup>-1</sup> ve (82 + / - 6.0) kJ.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır. Oran yasasının deneysel gözlemlerle uyduğunu göstermişler ve akla yatkın bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir [90].

Chung ve arkadaşları Mn(HPO<sub>3</sub>) formülü ile yeni bir manganez (III) fosfiti ılımlı hidrotermal koşullar ve otojenöz basınç altında sentezlemişlerdir. X- ışınları difraksiyon yapısının çözünürlüğün izin verdiği kadarıyla büyük pembe renkli tekli kristaller verdiğini gözlemlemişlerdir. Mn(HPO<sub>3</sub>)'i , P<sub>2</sub> (t) / °C monoklinik gurubunda; a = 8.036 Å<sup>0</sup>, b = 8.240 Å<sup>0</sup>, c = 10.410 Å<sup>0</sup>, beta = 124.73 derece ve Z = 8 ile kristalize etmişlerdir. Yapının üç boyutlu oksijenler aracılığıyla fosfit guruplarına bağlı MnO<sub>6</sub> oktahedral yapı ile sınırlarını paylaşan kapalı bir çerçeveye sahip olduğunu görmüşlerdir. Fosfit anyonunun varlığını IR spektroskopisi ile tespit etmişlerdir. Mn(HPO<sub>3</sub>)'i yüksek termal stabilite limitinde (580 °C'de) Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hızlı transformasyonundan önce bulmuşlardır.

Fotolimunans ve diffuzreflektans spektroskopisi çalışmalarının  $Dq = 820, B = 910$  ve  $C = 3135 \text{ cm}^{-1}$   $Dq$  ve Racah parametreleri ile önemli bir oktahedral bükülme koordinasyonu olan spinin  $Mn(II)$ 'nin varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Değişik ısılarda uygulanan ESR pikinin  $2.00(I)$  g- değeri ile izotropik olduğunu ve manyetik ölçümlerin antiferromanyetik olarak ayarlı spinlere mal edilen ferromanyetik geçiş ile antiferromanyetik global etkileşimi gösterdiğini işaret etmişlerdir [91].

Yatsenko ve Chudotvortsev bir çalışmada su-tuz sistemlerinin faz diyagramlarını ve bu sistemlerdeki buzun erime ve kristalizasyon davranışları ile grup (I) ve (II) klorit ve sülfatlarının fizikokimyasal özelliklerinin korelasyonlarını (katyon yarı çapı ve sudaki çözeltinin ısısı) analiz etmişlerdir. Eriyen buz üzerindeki kinetik çalışmaların; faz transformasyon mekanizmalarına ve değişik sulu sistemlerdeki komponent dağılımına işaret ettiğini belirtmişlerdir [92].

Aliyev ve arkadaşları İzotermik yöntemle  $Na_2Cl_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  üçlü sistemini  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta araştırmışlardır. Söz konusu sistemin çözünürlük eğrisi üzerinde aşağıdaki bileşimde bir ötonik noktanın bulunduğu saptanmıştır.

$NaCl$  - % 22.91  $Mn(H_2PO_2)_2$  - % 6.84 ve  $H_2O$  - % 70.25. Diğer taraftan söz konusu sistemde  $NaCl$  tuzunun etkisi altında  $Mn(H_2PO_2)_2$  nin çözünürlüğü % 12.41 den % 6.84'e kadar azaldığı izlenmiştir [19].

Aliyev ve arkadaşları izotermik yöntemle  $K_2(NO_3)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  üçlü sistemini  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta araştırmışlardır. Söz konusu sistemin çözünürlük eğrisi üzerinde aşağıdaki bileşimli bir ötonik noktanın bulunduğu tespit edilmiştir:

$KNO_3$  - % 20.12,  $Mn(H_2PO_2)_2$  - % 6.88 ve  $H_2O$  %73.00. Söz konusu ötonik noktada  $KNO_3$  ve  $Mn(H_2PO_2)_2.H_2O$  tuzların kristallerinin sıvı faz ile dengede buldukları gösterilmiştir [20].

Aliyev ve arkadaşları izotermik yöntemle  $Na_2(H_2PO_2)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$ ,  $(NH_4)_2(H_2PO_2)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  ve  $Ca(H_2PO_2)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  sistemlerinin  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlükleri ve faz dengelerini araştırmışlardır. Sonuç olarak birinci sistemin izotermik eğrisi üzerinde  $NaH_2PO_2$  - % 53.40,  $Mn(H_2PO_2)_2$  - % 0.02 ve  $H_2O$  -

% 46.58 bileşime sahip ötonik noktanın, ikinci sistemin izotermik eğrisi üzerinde ise  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$  - % 50.46,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0.63 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 48.91 bileşime sahip bir ötonik noktanın ve üçüncü sistemin izotermik eğrisi üzerinde ise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 8.62,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 7.39 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 83.99 bileşime sahip bir ötonik noktanın olduğu saptanmıştır [21].

Aliyev ve arkadaşları izotermik yöntemle  $\text{NaBr} - \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  sisteminin 25 °C sıcaklıkta çözünürlük ve faz dengeleri araştırılmışlardır. Sonuç olarak sistemin izotermik eğrisi üzerinde ötonik noktaların;  $\text{NaBr}$  - % 46.92,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 2.30 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 50.78 bileşime sahip olduğu saptanmıştır [22].

Aliev ve arkadaşları izotermik yöntemle  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördü sistemine 0 °C sıcaklıkta çözünürlüğü ve faz dengelerini araştırmışlardır. Sonuç olarak araştırılan dördü sistem için bileşimi (% kütle olarak) ;  $\text{NaNO}_3$  - % 11.36,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  - % 42.88,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0.13 ve  $\text{H}_2\text{O}$ - % 45.63 olan dördü ötonik nokta saptanmıştır [23].

Alişoğlu fizikokimyasal yöntemlerle  $\text{K}_2\text{Br}_2 - \text{MnBr}_2 - \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördü sisteminin 25 °C sıcaklıkta çözünürlüğü ve faz dengelerini araştırmıştır. Sonuç olarak araştırılan dördü sistem için bileşimi (%kütle olarak);  $\text{KBr}$  - % 10.21,  $\text{MnBr}_2$  - % 57.37  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - % 1.35 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 31.07 olan dördü ötonik nokta saptanmıştır.

Mangan hipofosfitin kristalleşme alanı, diğer katı fazların kristalleşme alanlarına göre, en büyük olmak üzere % 90.7'dir. Bu sonuca dayanılarak potasyum hipofosfit ile mangan bromür arasında gerçekleşen tepkimeden dolayı mangan hipofosfitin daha kolay ve pratik olarak yeni bir yöntemle eldesinin yapılabileceği gösterilmiştir [24].

Alişoğlu fizikokimyasal analiz yöntemleriyle 25 °C sıcaklıkta  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MnCl}_2 - \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördü sistemin çözünürlük ve faz dengeleri araştırmıştır. Sonuç olarak (%kütle olarak);  $\text{NaCl}$  - % 4.12,  $\text{MnCl}_2$  - % 41.50,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 2.06 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 52.32 bileşime sahip dördü ötonik nokta saptanmıştır.

Söz konusu noktada üç katı fazın  $\text{NaCl}$  ün  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzların kristallerinin 25 °C sıcaklıkta sıvı fazla dengede buldukları gösterilmiştir.

$Mn(H_2PO_2)_2$  in kristalleşme alanı sistemde bulunan diğer bileşenlerin kristalleşme alanlarına göre en büyük olduğu (% 82.9) gösterilmiştir [10].

Alishogly ve Ilyasly izotermik yöntemle  $K_2(NO_3)_2 - Mn(NO_3)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  dörtlü sistemin 25 °C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengelerini araştırmışlardır. Araştırma sonucu sistemin çözünürlük eğrisi üzerinde; % 2.65  $Mn(H_2PO_2)_2$ , % 19.82  $KNO_3$ , % 50.85  $Mn(NO_3)_2$  ve % 26.68  $H_2O$  bileşimine sahip dörtlü ötonik nokta saptanmıştır.

Bahsi geçen dörtlü noktada 25°C sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları tespit edilmiştir:  $KNO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  ve  $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ .

Bundan başka sistemi oluşturan bileşenlerden  $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$  kristal hidratın kristalleşme alanının genel alanının % 79.4'ünü oluşturduğu yani en büyük olduğu gösterilmiştir [93].

Alişoğlu fizikokimyasal analiz yöntemleriyle  $Na^+$ ,  $Mn^{++} / Cl^-$ ,  $(H_2PO_2)^- // H_2O$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin 25 °C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengeleri araştırmıştır. Sonuç olarak iki invariant(ötonik) dörtlü noktalar tayin edilmiştir. Birinci ötonik noktanın bileşimi (%kütle olarak);  $NaCl$  - % 4.12,  $MnCl_2$  - % 41.50,  $Mn(H_2PO_2)_2$  - % 2.06 ve  $H_2O$  - % 52.32 şeklinde saptanmıştır.

Söz konusu ötonik noktada 25 °C sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları saptanmıştır:  $NaCl$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ . Yukarıda gösterilen katı fazlarla dengede bulunan sıvı fazın viskozitesi ve yoğunluğu sırasıyla  $16.20 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$  ve  $1522 kg \cdot m^{-3}$  olarak gösterilmiştir.

İkinci ötonik noktada sıvı faz ile dengede olan üç katı fazın  $NaCl$ ,  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  ve  $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$  oldukları tespit edilmiştir. Bu ötonik noktanın bileşimi ise  $NaCl$  - % 1.80,  $NaH_2PO_2$  - % 46.38,  $Mn(H_2PO_2)_2$  - % 0.10 ve  $H_2O$  - % 51.72 olarak gösterilmiştir. İkinci ötonik noktadaki dengede bulunan sıvı fazın viskozitesi ve yoğunluğu ise sırasıyla  $14.42 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$  ve  $1365 kg \cdot m^{-3}$  olarak tayin edilmiştir [94].

Alişoğlu izotermik yöntemle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{++} / \text{Br}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin 25 °C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengelerini araştırmıştır. Sonuç olarak iki invariant (ötonik) dörtlü noktalar tayin edilmiştir. Birinci ötonik noktanın bileşimi (% kütle olarak); NaBr - % 13.72,  $\text{MnBr}_2$  - % 58.36  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 1.28 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 26.64 şeklinde saptanmıştır.

Söz konusu ötonik noktada 25 °C sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları saptanmıştır. NaBr.2 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2.4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$ . Bahsi geçen katı fazlarla dengede bulunan sıvı fazın viskozitesi ve yoğunluğu sırasıyla;  $17.85 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $2047 \text{ kg.m}^{-3}$  olarak gösterilmiştir.

İkinci ötonik noktada sıvı faz ile dengede olan üç katı fazın ise NaBr.2 $\text{H}_2\text{O}$ , Na $\text{H}_2\text{PO}_2.\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$  oldukları tespit edilmiştir. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi ise NaBr - % 22.00, Na $\text{H}_2\text{PO}_2$  - % 40.22  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0.39 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 37.39 olarak gösterilmiştir. İkinci ötonik noktadaki dengede bulunan sıvı fazın viskozitesi ve yoğunluğu sırasıyla  $27.15 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $1635 \text{ kg.m}^{-3}$  olarak tayin edilmiştir. Söz konusu dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$  kristal hidratın kristalleşme alanının diğer bileşenlere göre en büyük olduğu (genel kristalleşme alanın % 92.00'sini) gösterilmiştir [95].

Alişoğlu ve Adıgüzel izotermik yöntemle  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{++} / \text{Br}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin 25 °C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengelerini araştırmışlardır. Sonuç olarak iki invariant (ötonik) dörtlü noktalar tayin edilmiştir.

Birinci ötonik noktanın bileşimi (% kütle olarak); KBr - % 10,21,  $\text{MnBr}_2$  - % 57,37  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 1.35 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 31,07 şeklinde saptanmıştır. Söz konusu ötonik noktada 25 °C sıcaklıkta sıvı faz ile aşağıdaki üç katı fazın dengede buldukları saptanmıştır. KBr,  $\text{MnBr}_2.4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$ . Yukarıda gösterilen katı fazlarla dengede bulunan sıvı fazın viskozitesi ve yoğunluğu sırasıyla;  $24,67 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $2107 \text{ kg.m}^{-3}$  olarak gösterilmiştir.

İkinci ötonik noktada sıvı faz ile dengede olan üç katı fazın ise NaBr.2 $\text{H}_2\text{O}$ , Na $\text{H}_2\text{PO}_2.\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$  oldukları tespit edilmiştir. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi ise KBr - % 3,12,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  - % 72.22  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0.12 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 24,54 olarak gösterilmiştir. İkinci ötonik noktadaki dengede bulunan sıvı fazın

viskozitesi ve yoğunluğu sırasıyla  $35,58 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $1582 \text{ kg.m}^{-3}$  olarak tayin edilmiştir. Söz konusu dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristal hidratın kristalleşme alanının diğer bileşenlere göre en büyük olduğu (genel kristalleşme alanın % 91,60'ını) gösterilmiştir [25].

Erge,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta izotermik yöntemle çözünürlük, yoğunluk, iletkenlik ve faz dengelerini araştırmıştır. İki invariant (ötonik) dörtlü nokta tayin etmiştir. Birinci ötonik noktanın bileşimini (yüzde kütle olarak);  $\text{NaCl}$  - %17.70,  $\text{BaCl}_2$  - % 15.46,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 2.28 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 64.56 şeklinde bulmuştur. Söz konusu ötonik noktada  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sıvı faz ile  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  katı fazlarının dengede bulduklarını saptamıştır. İkinci ötonik noktada ise sıvı faz ile dengede olan üç katı fazın  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  şeklinde olduğunu tespit etmiştir. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi ise  $\text{NaCl}$  - % 10.37,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  - % 32.37,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  - % 0.27 ve  $\text{H}_2\text{O}$  - % 56.99 olarak tespit etmiştir [3].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Tuzlar ve Araçlar

Sistemde çözünürlüğün, yoğunluğun, iletkenliğin ve dengede bulunan fazların araştırılması için elektro- termostata yerleştirilmiş özel cam kap kullanıldı.



**Resim 2:** Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Özel Cam Düzenek

Sistemin sıvı fazının yoğunluğunun tayini için 5 mL hacmi olan piknometre kullanıldı.



**Resim 3:** Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Piknometre

İletkenlik ve tuzluluk ise “Cond 315İ/SET” kondüktometri cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.



**Resim 4:** Cond 315İ/SET Kondüktometri Cihazı



Çalışmalarda izotermik ortam oluşturmak için ultra termostatik banyolar kullanıldı.



**Resim 5:** Ultra Termostatik Banyolar

Sistemde bulunan katyon ve anyonların analitik olarak analizini yapmak için otomatik büretler kullanıldı.



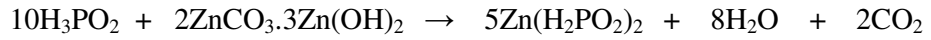
**Resim 6:** Otomatik Büretler

Sistemlerdeki sıvı fazların viskozite değerleri Ostwald viskozimetresi ile ölçüldü.



**Resim 7:** Ostwald Viskozimetresi

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin oluşturulması için; Riedel-de Haen ve Fluka'nın tuzları kullanılmıştır.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu ise ;



reaksiyonu ile laboratuarda saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen tuzlar iki kez kristallendirme işlemine tabi tutulmuştur.

## 3.2. Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Yöntemler

### 3.2.1. Piknometre ve Viskozimetre Yöntemi

Piknometrik yöntem denge halinde bulunan çözeltinin (sıvı fazın) yoğunluğunun tayinine dayanmaktadır. Yoğunluk ölçümünü gerçekleştirmek için 5-10 mL hacmi olan piknometre kullanılır. Pipet ile araştırılan sistemin sıvı fazından numune alınıp piknometreye aktarılır (gereken hacimden biraz fazlası alınır) ve termostatta çözeltinin bulunduğu aynı sıcaklıkta 15-20 dakika bekletilir. Daha sonra süzgeç kağıdının küçük bir parçası kullanılarak piknometredeki çözelti tam olarak çizgiye kadar getirilir. Piknometre bir süzgeç kağıdı arasında kurutulduktan sonra tartılıp aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılır:

$$d^{(t)}_{\text{çöz.}} = \frac{(m_{\text{çöz.}} - m_0) \cdot (m_{\text{H}_2\text{O}} - m_0)}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_0} \times D_{\text{H}_2\text{O}}^{(t)}$$

burada;

$m_{\text{çöz.}}$  - piknometrenin çözelti ile tartısı,

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  - piknometrenin destile su ile tartısı,

$m_0$  - boş piknometrenin tartısı,

$$d_{\text{H}_2\text{O}}^{(t)} = (t) \text{ sıcaklığındaki suyun yoğunluğu (g/ml)}$$

Viskozimetre yöntemiyle tayini yapmak için viskozimetre araştırılan çözelti ile aynı sıcaklık da bulunan termostata yerleştirilir. Aynı sıcaklıkta önce saf suyun sonrada numunenin akış süresi tayin edilir. Hesaplama Poise formülüne dayanarak yapılır.

### 3.2.2. İletkenlik ve Tuzluluk Yöntemi

Bir çözeltinin iletkenliği, çözeltinin iyon konsantrasyonuna, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır.

Tuzluluk ise 1 kilogram numunedeki tüm karbonatlar okside bromür ve iyodürler klorüre dönüştürüldükten, maddeler yükseltgendikten sonra geriye kalan maddenin

480°C’de sabit tartıma getirildikten sonra elde edilen kütlenin gram olarak ağırlığıdır.

Bu yöntem ile çözeltinin sabit sıcaklıkta farklı iyon konsantrasyonlarında iletkenlik ve tuzluluk ölçümü yapılmıştır. İletkenlik ve tuzluluk ölçümleri “Cond 315İ/SET” kondüktometri cihazı kullanılarak yapılmıştır.

İletkenlik ve tuzluluk ölçümünü gerçekleştirmek için 1 ml araştırılan çözeltilerden alınarak saf su ile 100 ml’ye tamamlanır. Daha sonra iletkenlik ve tuzluluk ölçümünün yapılacağı kaba hazırlanmış olan çözeltilerden konular ve termostat içerisinde soğutulur. Soğutma işlemi istenen değere ulaştığında kondüktometri ile iletkenlik ve tuzluluk değerleri ölçülür.

Bulunan değerler, çözelti 100 ml’ye tamamlandığı için 100 ile çarpılır.

### **3.2.3. Klorür İyonu Tayini**

Klorür iyonu Mohr yöntemiyle tayin edilir. İndikatör olarak kromat indikatörü ve ayarlı gümüş nitrat çözeltisi kullanılır. Dönüm noktası, koyu kırmızı renkli  $Ag_2CrO_4$  çökeleğinin meydana gelmesi ile anlaşılır.

Tayin yapmak için, doymuş çözeltilerden numune alınarak tartılır, bir balon jöje’de 100 mL’lik bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerden 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 çökeleğinin kaybolması çok yavaş olur. Onun için kap iyice çalkalanır ve ikinci damla düşmeden kırmızı çökeleğinin gözden kaybolması beklenir. Renk değişikliğinin devamlı ve hafif farklı olduğu ana kadar titrasyona devam edilir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak klorür iyonunun miktarı (% kütle) hesaplanır.

### 3.2.4. Çinko(II) İyonunun EDTA İle Tayini

0.2 M EDTA çözeltisinin hazırlanması için bu maddenin sodyum tuzundan  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  7.4448 gram tartılarak oda sıcaklığında bir miktar suda çözünüp daha sonra çözeltinin hacmi 1 litreye tamamlanır.

İndikatör olarak Eriochrome Black T ( 1 gram eriochrome black T katısı alınıp üzerine 100 gram NaCl karıştırılarak hazırlanır ) ve pH 10 tamponu kullanılır. pH 10 tamponu 54 gram  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , % 25'lik 350 ml  $\text{NH}_3$  'te çözülür ve hacmi 1 litre oluncaya kadar saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

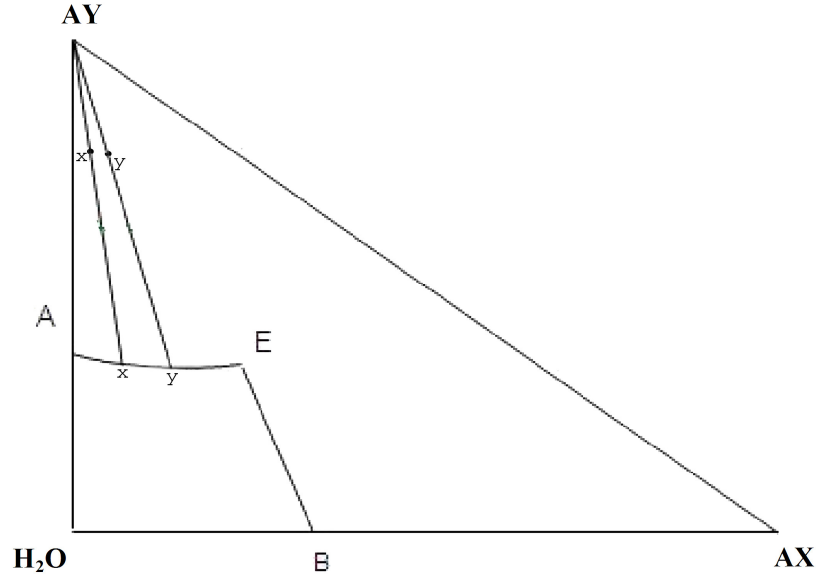
$\text{Zn}^{2+}$  iyonunun tayinini yapmak için, analizi yapılacak olan karışımdan belli miktarda bir numune alınarak tartılır ve bir miktar suda çözülerek 100 ml ye tamamlanır. Bu çözeltiden pipetle 10 ml alınıp üzerine 2-3 ml pH 10 tamponu ilave edilir. Bundan sonra çözeltiye bir spatül ucu kadar Eriochrome Black T eklendikten sonra ayarlı EDTA çözeltisi ile titrasyona başlanır, renk şarap kırmızısından deniz mavisine dönünceye kadar titre edilir ve harcanan hacim kaydedilir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak çinko (II) iyonunun miktarı (% kütle olarak) göre hesaplanır.

### 3.2.5. Katı Fazın Şreynemahers'in "Kalıklar" Yöntemiyle Tayin Edilmesi

Bu yöntemin esası "kaldıraç" kuralına dayanmaktadır. Söz konusu kurala göre, iki üçlü karışımın (sistemin) karıştırılmasıyla meydana gelen üçüncü bir sistemin test noktası, kullanılan iki üçlü sistemlerin test noktalarını birleştiren doğru hat üzerinde yer almaktadır [2].

Bu yaklaşımdan yola çıkarak, aynı katı faz ile dengede bulunan doygun çözeltilerin bileşimleri tayin edilir sonra, onlarla dengede bulunan katı fazdan da bir miktar alınıp süzgeç kağıdı arasında kurutulup tartıldıktan sonra uygun analitik yöntemler uygulanarak bileşimleri analiz edilir. Bundan sonra, elde edilen deneysel sonuçlar diyagram üzerine aktarılıp, söz konusu katı fazın kimyasal formülünü gösteren test noktası saptanabilir. Bunun için, doygun çözeltinin ve "kalığın" bileşimlerini gösteren test noktalarından geçen hat (Şreynemahers ışını) çizilir. Katı fazla dengede bulunan iki çözelti üzerinde aynı işlemler yapılarak iki Şreynemahers ışını çizilir.

Elde edilen bu iki hattın kesişme noktası, sıvı faz ile dengede bulunan katı fazın bileşimini veya başka bir ifade ile kimyasal formülünü gösteren test noktasını belirtmiş olur.



**Şekil 21:** Katı fazın bileşiminin Şreynemahers'in "kalık" yöntemiyle tayini.

Şekil 21 'de alttaki x ve y test noktaları sıvı fazın bileşimlerini, üstteki x ve y test noktaları söz konusu sıvı faz ile dengede bulunan katı fazın Şreynemahers'in "kalık" yöntemiyle tayin edilmiş bileşimlerini, AY noktası ise xx ve yy hatların (Şreynemahers ışınların) kesişme noktası olup, katı fazın kimyasal formülüne uygun gelen test noktasını göstermektedir.

Katı fazın bileşiminin tayininde Şreynemahers'in "kalık" yöntemi uygulandığında, katı fazı oluşturan kristaller karışımından numune alınırken daha az miktarda çözeltinin sürüklenmesine özen göstermek gerekir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. $Zn(H_2PO_2)_2$ - $NaH_2PO_2$ - $H_2O$ Üçlü Sistemin $0^\circ C$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri

$Zn(H_2PO_2)_2$  -  $NaH_2PO_2$  -  $H_2O$  üçlü sistemin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin  $Zn(H_2PO_2)_2$  -  $H_2O$  tarafından  $NaH_2PO_2$  yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 9 deneysel nokta ve  $NaH_2PO_2$  -  $H_2O$  tarafından  $Zn(H_2PO_2)_2$  yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 3 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 2-4'de verilmiştir. Çizelgelerde verilmiş olan bilgilere dayanılarak  $Zn(H_2PO_2)_2$  -  $NaH_2PO_2$  -  $H_2O$  üçlü sistemin Yeneke-Le Chatelier Yöntemine göre viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk diyagramları çizilmiş ve Yeneke-Le Chatelier Yöntemi ve Rozeboom Yöntemlerine göre de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 22-25).

**Çizelge 2.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ			KATI FAZ		KATI FAZ
	BİLEŞİM % KÜTLE			BİLEŞİM %		KİMYASAL
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	BİLEŞİM
1	13,79	0,00	86,21	88,12	0,00	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	9,38	4,45	86,17	82,34	0,35	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	6,02	9,38	84,60	77,62	1,16	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	4,34	14,29	81,37	74,38	2,03	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	2,98	20,05	76,97	72,54	4,52	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	2,46	28,51	69,03	69,13	7,38	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	2,01	36,42	61,57	66,35	10,23	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	1,86	43,86	54,28	62,43	14,16	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>44,25</b>	<b>35,12</b>	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>11,34</b>	<b>66,73</b>	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	0,27	47,61	52,12	0,23	79,54	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	0,00	47,80	52,20	0,00	81,12	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

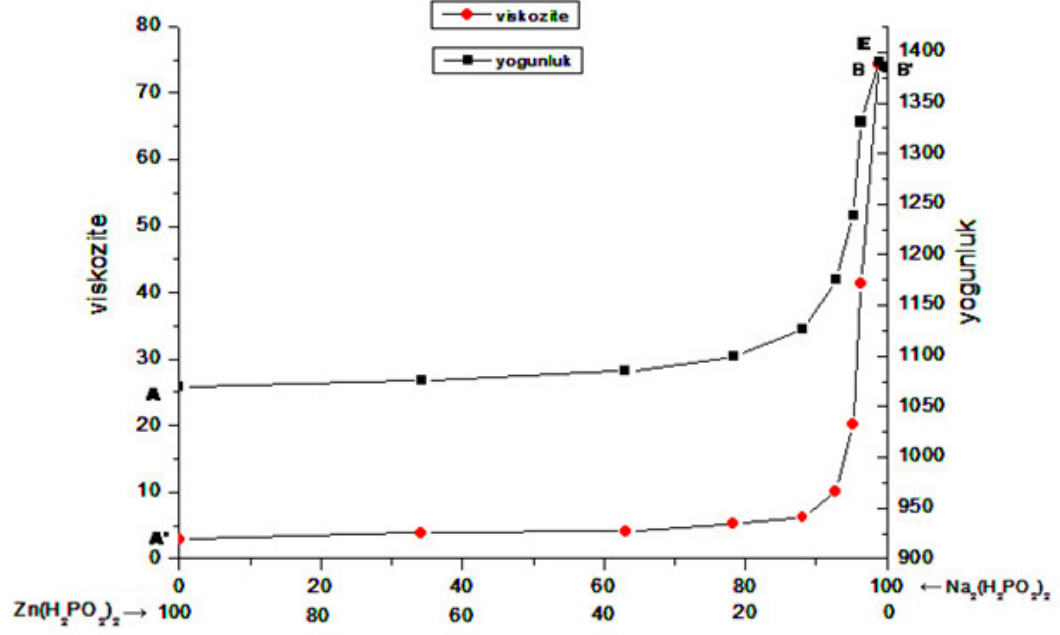


**Çizelge 3.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun mol sayısı.

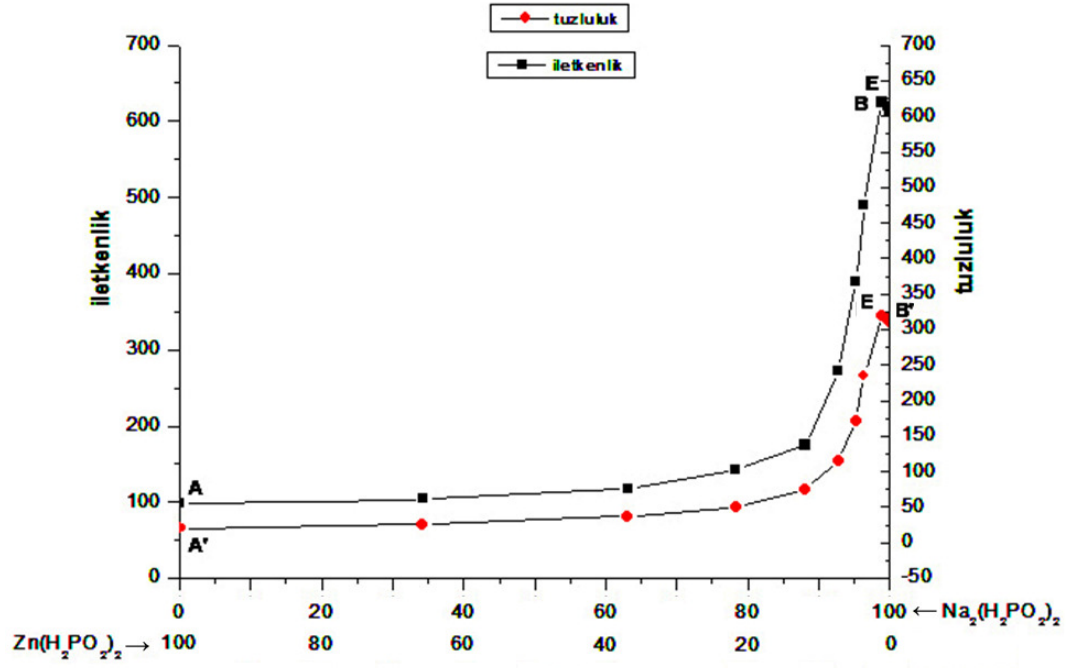
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN $\text{H}_2\text{O}$ 'NUN MOL SAYISI
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	
1	13,79	0,00	86,21	100	0,00	6792
2	9,38	4,45	86,17	65,76	34,24	6478
3	6,02	9,38	84,60	36,92	63,08	5562
4	4,34	14,29	81,37	21,69	78,31	4359
5	2,98	20,05	76,97	11,91	88,09	3307
6	2,46	28,51	69,03	7,22	92,78	2196
7	2,01	36,42	61,57	4,74	95,26	1574
8	1,86	43,86	54,28	3,67	96,33	1166
<b>9</b>	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>1,10</b>	<b>98,90</b>	<b>1057</b>
<b>10</b>	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>1,10</b>	<b>98,90</b>	<b>1057</b>
11	0,27	47,61	52,12	0,30	99,70	1064
12	0,00	47,80	52,20	0,00	100	1068

**Çizelge 4.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.

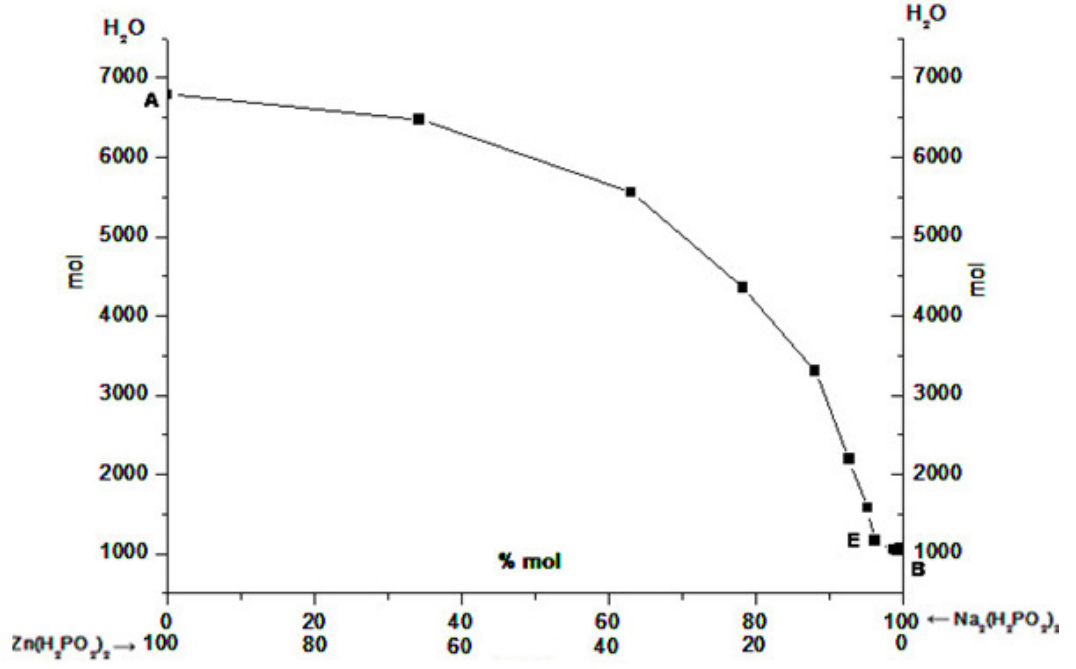
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	Viskozite $\eta$ ( $\text{N.S.}10^3/\text{m}^2$ )	İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ )	Tuzluluk g/Kg
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$				
1	13,79	0,00	86,21	1069	2,95	99	20
2	9,38	4,45	86,17	1076	3,93	104	26
3	6,02	9,38	84,60	1085	4,12	118	37
4	4,34	14,29	81,37	1099	5,15	142	50
5	2,98	20,05	76,97	1126	6,14	175	74
6	2,46	28,51	69,03	1175	10,18	272	115
7	2,01	36,42	61,57	1238	20,11	390	172
8	1,86	43,86	54,28	1331	41,32	529	255
<b>9</b>	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>1390</b>	<b>74,25</b>	<b>625</b>	<b>320</b>
<b>10</b>	<b>0,59</b>	<b>47,48</b>	<b>51,93</b>	<b>1390</b>	<b>74,25</b>	<b>625</b>	<b>320</b>
11	0,27	47,61	52,12	1386	73,92	619	315
12	0,00	47,80	52,20	1384	73,88	613	310



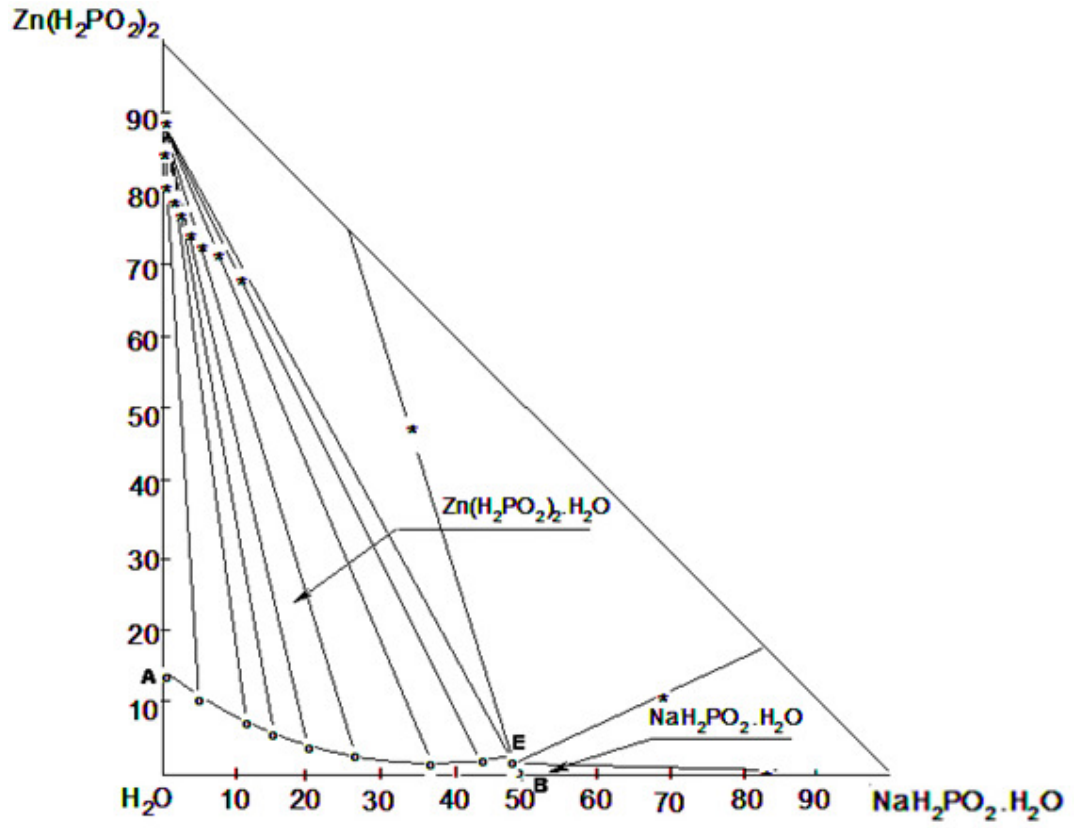
Şekil 22: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C'de yoğunluk ve viskozite diyagramı.



**Şekil 23:** Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı.



**Şekil 24:** Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



Şekil 25: Rozeboum Yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### **4.2. NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O Üçlü Sistemin (Köşegen Kesit) 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri**

NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin (köşegen kesit) 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O tarafından NaCl yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 11 deneysel nokta ve NaCl - H<sub>2</sub>O tarafından Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 6 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 5-7'de verilmiştir.

Çizelgelerde verilmiş olan bilgilere dayanılarak NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin Yeneke-Le Chatelier Yöntemine göre viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk diyagramları çizilmiş ve Yeneke-Le Chatelier Yöntemi ve Rozeboom Yöntemlerine göre de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 26-29).

**Çizelge 5.** NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	89,52	0,00	NaCl
2	25,41	2,34	72,25	82,43	0,28	NaCl
3	24,67	3,98	71,35	79,94	1,54	NaCl
4	23,94	6,74	69,32	76,11	2,78	NaCl
5	23,89	10,39	65,72	61,35	5,86	NaCl
<b>6</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>58,14</b>	<b>21,08</b>	NaCl + Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
<b>7</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>30,12</b>	<b>51,78</b>	NaCl + Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
8	21,84	13,78	64,48	8,13	60,43	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
9	19,26	12,96	67,78	7,09	62,47	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
10	17,14	12,45	70,41	5,23	65,12	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
11	14,98	11,57	73,45	4,59	67,83	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
12	12,94	10,86	72,20	3,91	70,32	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
13	10,52	10,52	78,96	2,86	72,13	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
14	8,13	10,89	80,98	1,58	76,34	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
15	5,88	11,35	82,77	0,94	82,48	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
16	2,95	12,48	84,57	0,42	85,20	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
17	0,00	13,79	86,21	0,00	88,12	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O

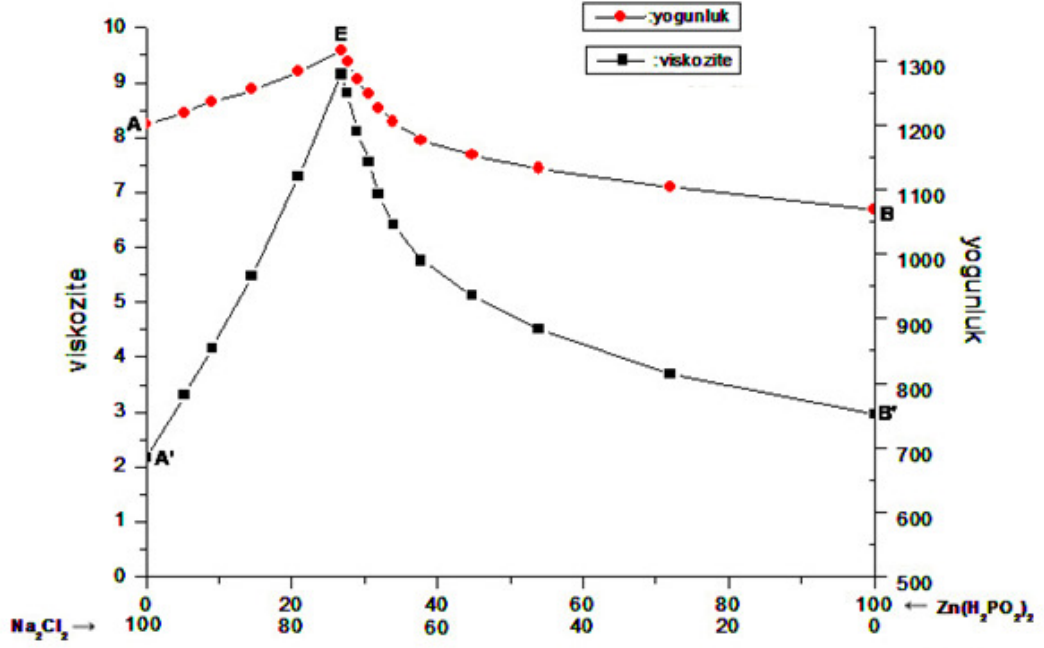


**Çizelge 6.** NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H<sub>2</sub>O'nun mol sayısı.

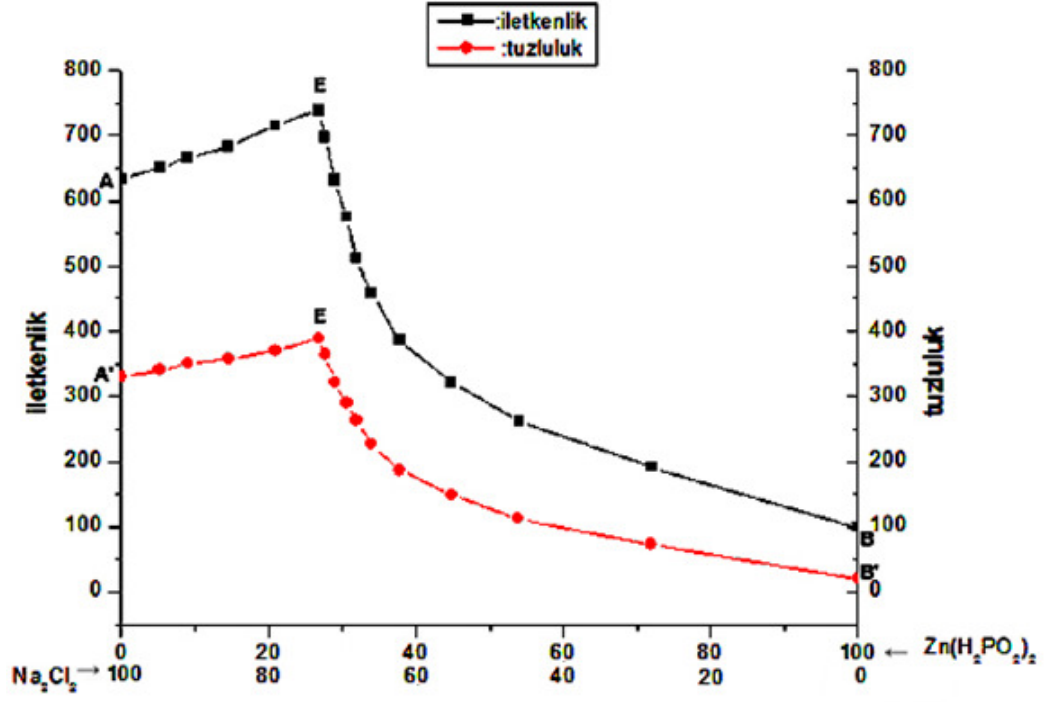
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN H <sub>2</sub> O'NUN MOL SAYISI
	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	100	0,00	1826
2	25,41	2,34	72,25	94,76	5,24	1753
3	24,67	3,98	71,35	90,95	9,05	1708
4	23,94	6,74	69,32	85,46	14,54	1609
5	23,89	10,39	65,72	79,07	20,93	1415
<b>6</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>73,18</b>	<b>26,82</b>	<b>1273</b>
<b>7</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>73,18</b>	<b>26,82</b>	<b>1273</b>
8	21,84	13,78	64,48	72,37	27,63	1386
9	19,26	12,96	67,78	71,04	28,96	1625
10	17,14	12,45	70,41	69,43	30,57	1854
11	14,98	11,57	73,45	68,08	31,92	2170
12	12,94	10,86	72,20	66,31	33,69	2407
13	10,52	10,52	78,96	62,26	37,74	3309
14	8,13	10,89	80,98	55,20	44,80	35,74
15	5,88	11,35	82,77	46,06	53,94	4211
16	2,95	12,48	84,57	28,04	71,96	5226
17	0,00	13,79	86,21	0,00	100	6792

**Çizelge 7.** NaCl - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.

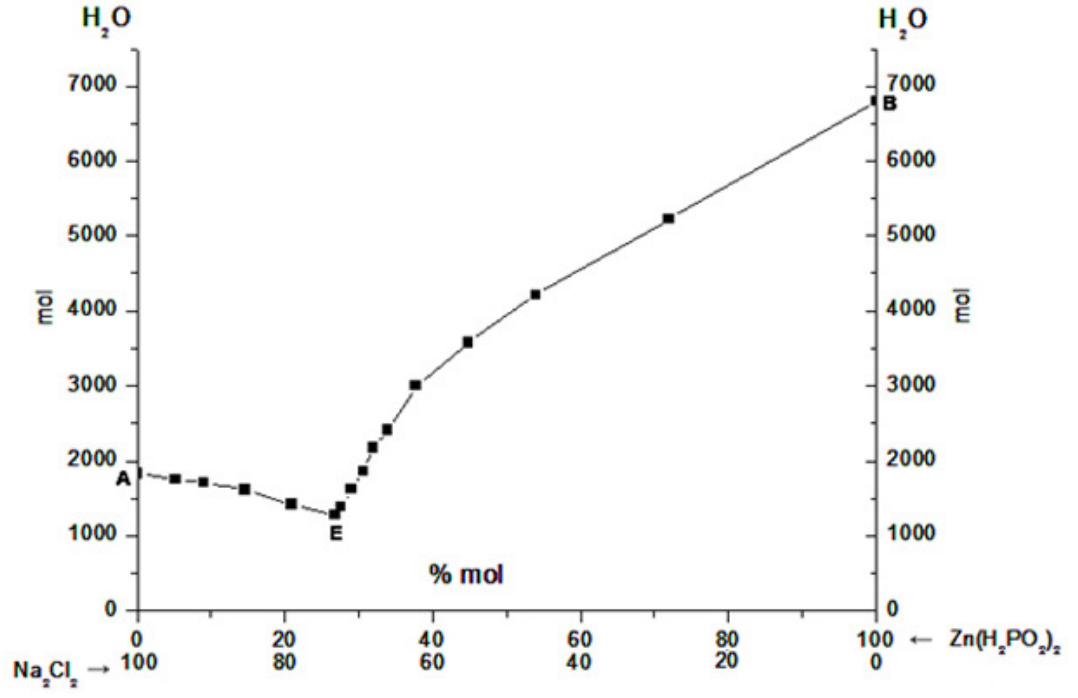
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk d (kg/m <sup>3</sup> )	Viskozite η (N.S.10 <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	İletkenlik (μS/cm)	Tuzluluk g/Kg
	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
1	26,25	0,00	73,75	1201	2,16	633	330
2	25,41	2,34	72,25	1219	3,31	651	340
3	24,67	3,98	71,35	1235	4,16	666	350
4	23,94	6,74	69,32	1254	5,48	683	358
5	23,89	10,39	65,72	1282	7,29	716	370
<b>6</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>1314</b>	<b>9,15</b>	<b>739</b>	<b>390</b>
<b>7</b>	<b>23,36</b>	<b>14,12</b>	<b>62,52</b>	<b>1314</b>	<b>9,15</b>	<b>739</b>	<b>390</b>
8	21,84	13,78	64,48	1297	8,81	697	364
9	19,26	12,96	67,78	1271	8,12	632	321
10	17,14	12,45	70,41	1247	7,55	575	290
11	14,98	11,57	73,45	1226	6,97	512	263
12	12,94	10,86	72,20	1204	6,42	458	226
13	10,52	10,52	78,96	1176	5,75	387	187
14	8,13	10,89	80,98	1153	5,12	321	149
15	5,88	11,35	82,77	1132	4,51	262	112
16	2,95	12,48	84,57	1104	3,69	191	73
17	0,00	13,79	86,21	1069	2,95	99	20



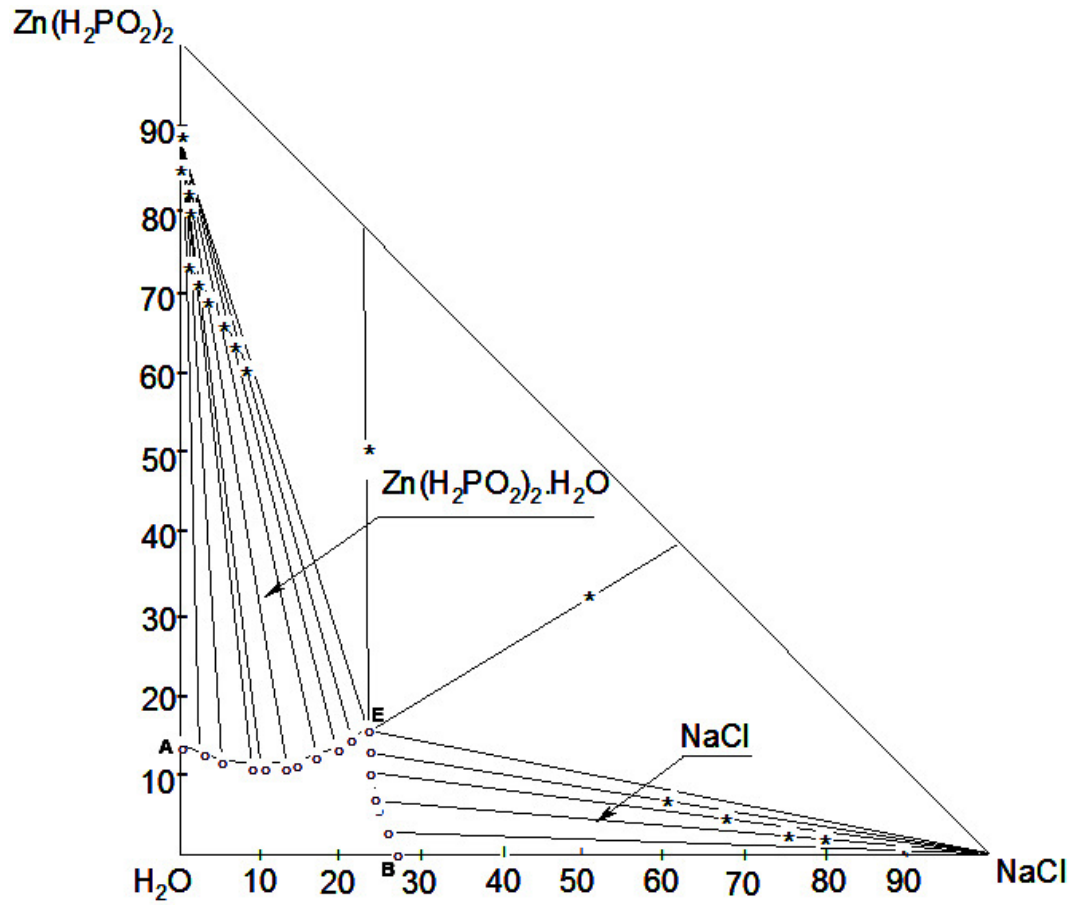
Şekil 26: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de yoğunluk ve viskozite diyagramı.



Şekil 27: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle  $Zn(H_2PO_2)_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$ 'de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı.



**Şekil 28:** Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



**Şekil 29:** Rozeboom Yöntemiyle  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

### **4.3. Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu ve Faz Dengeleri**

Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O tarafından ZnCl<sub>2</sub> yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 9 deneysel nokta ve ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O tarafından Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 5 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 8-10'da verilmiştir.

Çizelgelerde verilmiş olan bilgilere dayanılarak Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin Yeneke-Le Chatelier Yöntemine göre viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk diyagramları çizilmiş ve Yeneke-Le Chatelier Yöntemi ve Rozeboom Yöntemlerine göre de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 30-33).

**Çizelge 8.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	
1	13,79	0,00	86,21	90,12	0,00	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	12,53	4,25	83,22	85,64	0,36	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	11,06	8,98	79,96	82,16	1,18	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	9,44	13,76	76,80	80,05	1,65	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	8,40	16,71	74,89	78,37	2,03	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
6	10,85	22,63	66,52	74,36	6,11	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
7	13,62	29,84	56,54	73,22	9,14	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
8	16,88	37,85	45,27	71,13	12,09	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
9	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>64,14</b>	<b>25,36</b>	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
10	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>18,73</b>	<b>59,42</b>	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
11	15,47	48,94	35,59	6,86	66,15	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
12	10,35	54,92	34,73	4,15	69,34	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
13	4,86	61,10	34,04	1,78	73,21	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
14	0,00	66,60	33,40	0,00	75,86	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

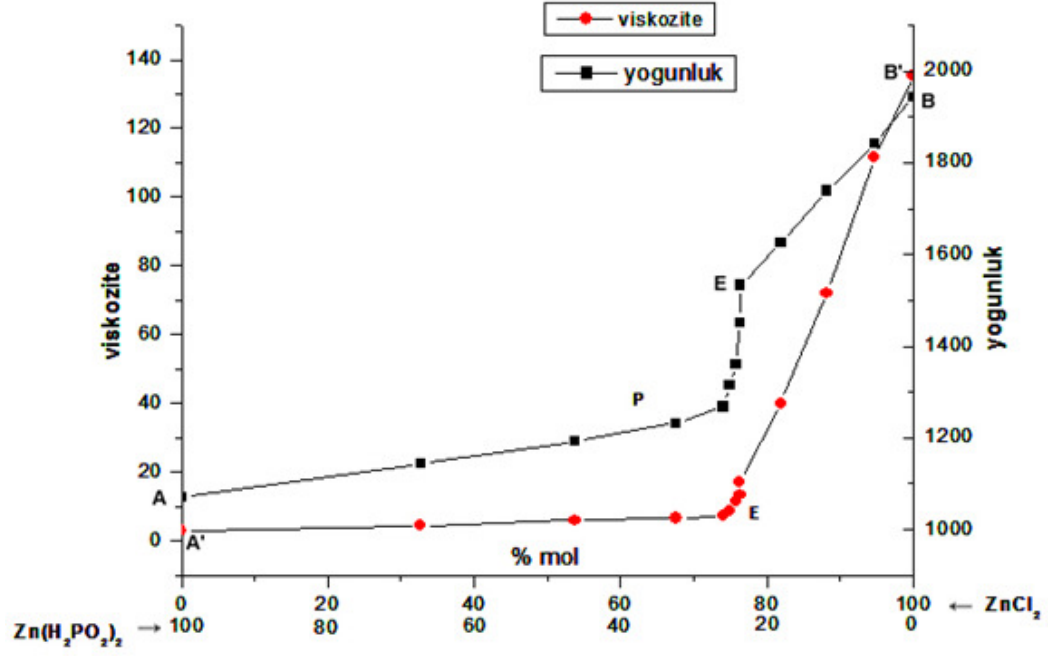


**Çizelge 9.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun mol sayısı.

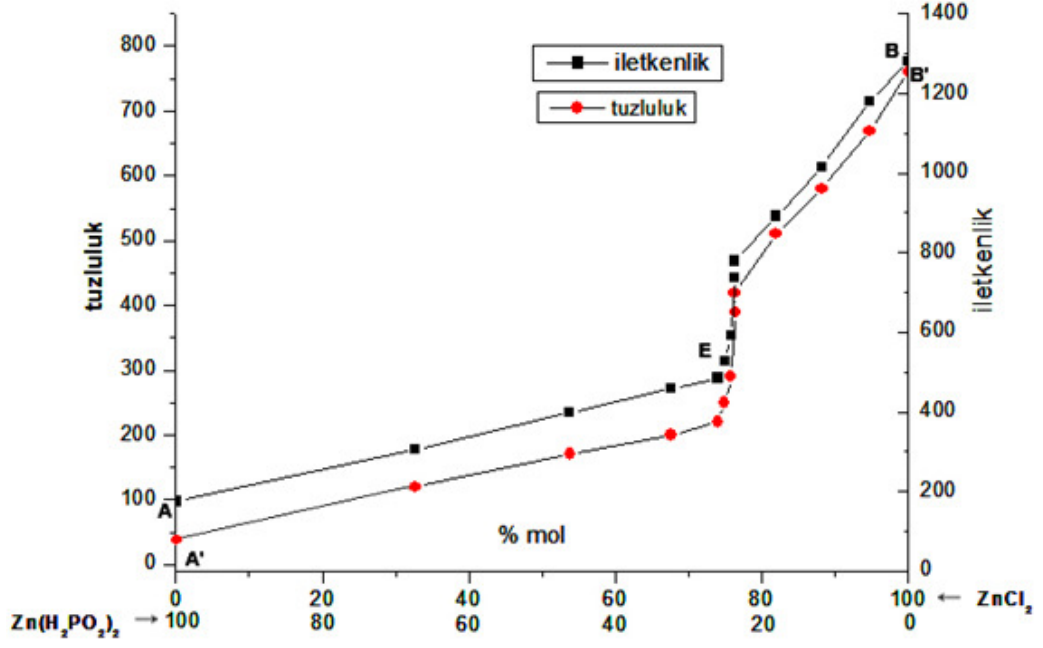
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN $\text{H}_2\text{O}$ 'NUN MOL SAYISI
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	
1	13,79	0,00	86,21	100	0,00	6792
2	12,53	4,25	83,22	67,29	32,71	4849
3	11,06	8,98	79,96	46,22	53,78	3625
4	9,44	13,76	76,80	32,37	67,63	2857
5	8,40	16,71	74,89	25,96	74,04	2512
6	10,85	22,63	66,52	25,06	74,94	1667
7	13,62	29,84	56,54	24,15	75,85	1088
8	16,88	37,85	45,27	23,66	76,34	687
<b>9</b>	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>23,70</b>	<b>76,30</b>	<b>471</b>
<b>10</b>	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>23,70</b>	<b>76,30</b>	<b>471</b>
11	15,47	48,94	35,59	18,07	81,93	451
12	10,35	54,92	34,73	11,80	88,20	420
13	4,86	61,10	34,04	5,26	94,74	399
14	0,00	66,60	33,40	0,00	100	252

**Çizelge 10.**  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.

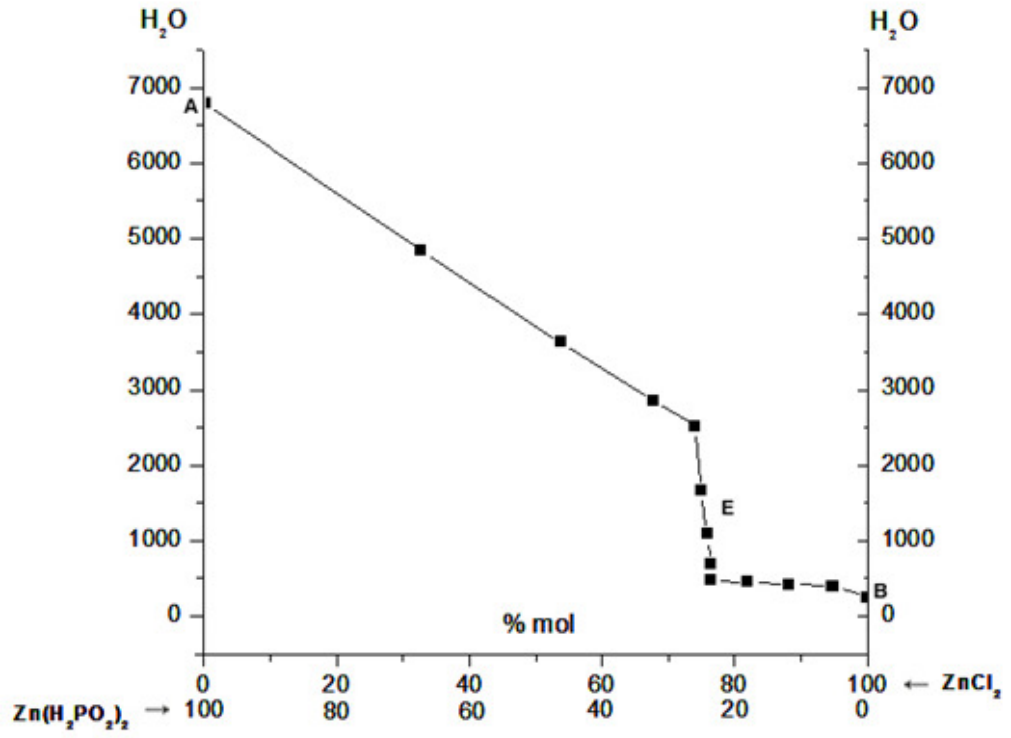
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	Viskozite $\eta$ ( $\text{N.S.10}^3/\text{m}^2$ )	İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ )	Tuzluluk ( $\text{g/Kg}$ )
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$				
1	13,79	0,00	86,21	1069	2,95	99	20
2	12,53	4,25	83,22	1143	4,46	249	120
3	11,06	8,98	79,96	1193	6,12	355	170
4	9,44	13,76	76,80	1232	6,66	424	200
5	8,40	16,71	74,89	1267	7,15	455	220
6	10,85	22,63	66,52	1315	8,67	502	250
7	13,62	29,84	56,54	1359	11,78	575	290
8	16,88	37,85	42,17	1452	13,47	742	390
9	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>1532</b>	<b>17,03</b>	<b>791</b>	<b>420</b>
10	<b>19,69</b>	<b>44,22</b>	<b>36,09</b>	<b>1532</b>	<b>17,03</b>	<b>791</b>	<b>420</b>
11	15,47	48,94	35,59	1624	40,12	919	510
12	10,35	54,92	34,73	1738	72,16	1061	580
13	4,86	61,10	34,04	1842	111,45	1271	670
14	0,00	66,60	33,40	1943	135,40	1365	760



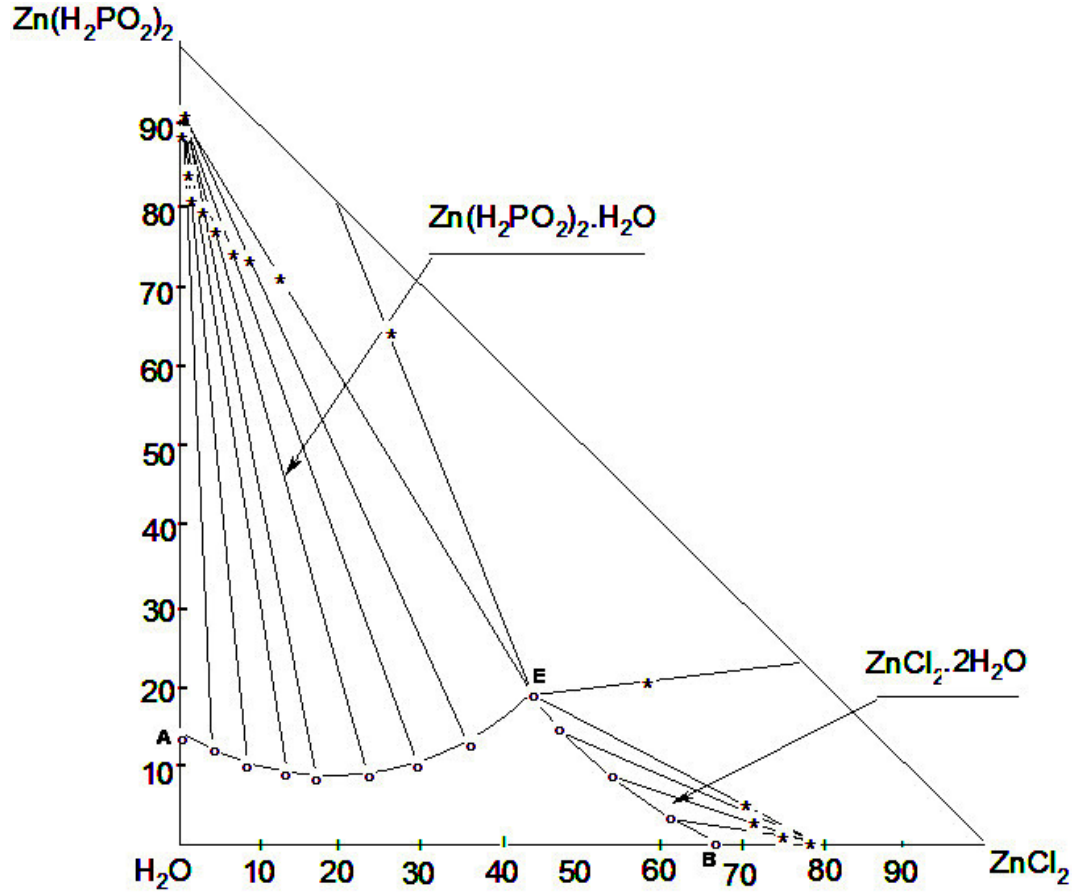
Şekil 30: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı.



Şekil 31: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de iletkenlik ve tuzluluk diyagramı.



Şekil 32: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



Şekil 33: Rozeboom Yöntemiyle Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### **4.4. NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi ve Faz Dengeleri**

NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin NaCl - H<sub>2</sub>O tarafından ZnCl<sub>2</sub> yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 16 deneysel nokta ve ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O tarafından NaCl yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 3 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 11-13'de verilmiştir.

Çizelgelerde verilmiş olan bilgilere dayanılarak NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin Yeneke-Le Chatelier Yöntemine göre viskozite, yoğunluk diyagramları çizilmiş ve Yeneke-Le Chatelier Yöntemi ve Rozeboom Yöntemlerine göre de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 34-36).

**Çizelge 11.** NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	92,35	0,00	NaCl
2	25,00	3,39	71,61	86,24	0,80	NaCl
3	24,26	6,21	69,53	83,35	1,36	NaCl
4	23,08	10,22	66,70	82,26	2,73	NaCl
5	22,92	13,72	63,36	81,19	3,56	NaCl
6	22,81	17,52	59,67	80,20	4,45	NaCl
7	21,95	20,06	57,99	79,42	5,38	NaCl
8	21,65	23,14	55,21	77,65	6,49	NaCl
9	21,34	27,06	51,60	75,48	7,86	NaCl
10	21,00	31,05	47,95	71,62	12,43	NaCl
11	19,83	32,27	47,90	31,43	41,86	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
12	16,45	38,15	45,40	29,57	43,95	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
13	14,37	43,32	42,31	28,12	46,07	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
14	12,48	46,78	40,74	27,23	48,26	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
15	10,18	52,45	37,37	26,15	51,04	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
16	<b>5,24</b>	<b>60,37</b>	<b>34,39</b>	<b>15,28</b>	<b>64,86</b>	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O + ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
17	<b>5,22</b>	<b>60,39</b>	<b>34,39</b>	<b>10,34</b>	<b>68,45</b>	2 NaCl. ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O + ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
18	3,12	62,96	33,92	0,36	71,12	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
19	0,00	66,60	33,40	0,00	72,18	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O

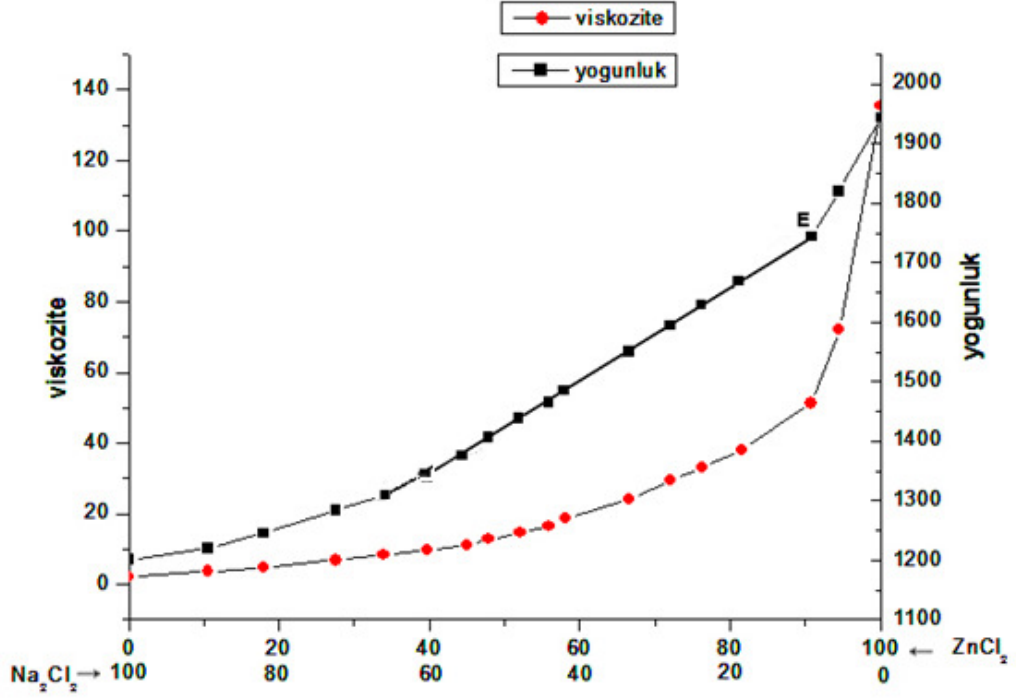


**Çizelge 12.** NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıkta ki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H<sub>2</sub>O'nun mol sayısı.

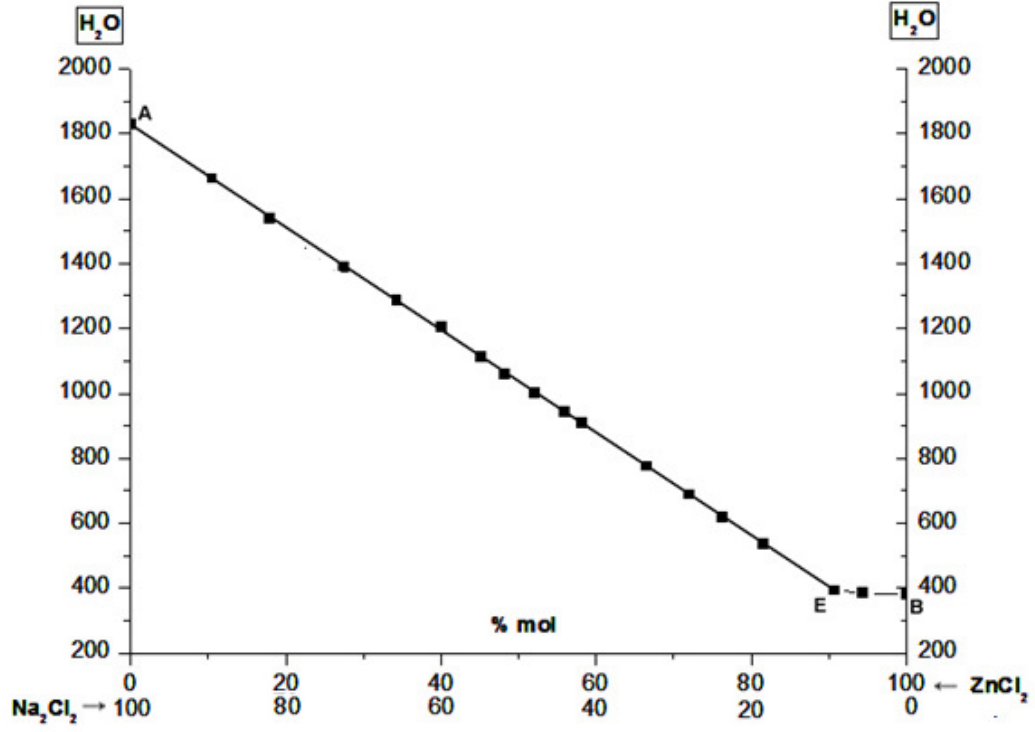
No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN H <sub>2</sub> O'NUN MOL SAYISI
	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	100	0,00	1826
2	25,00	3,39	71,61	89,49	10,51	1671
3	24,26	6,21	69,53	82,00	18,00	1529
4	23,08	10,22	66,70	72,43	27,57	1362
5	22,92	13,72	63,36	66,08	33,92	1187
6	22,81	17,52	59,67	60,30	39,70	1025
7	21,95	20,06	57,99	55,03	44,97	990
8	21,65	23,14	55,21	52,17	47,83	865
9	21,34	27,06	51,60	47,92	52,08	753
10	21,00	31,05	47,95	44,09	55,91	654
11	19,83	32,27	47,90	41,87	58,13	652
12	16,45	38,15	45,40	33,42	66,58	602
13	14,37	43,32	42,31	27,91	72,09	533
14	12,48	46,78	40,74	23,78	76,22	503
15	10,18	52,45	37,37	18,47	81,53	441
<b>16</b>	<b>5,24</b>	<b>60,37</b>	<b>34,39</b>	<b>9,22</b>	<b>90,78</b>	<b>392</b>
<b>17</b>	<b>5,22</b>	<b>60,39</b>	<b>34,39</b>	<b>9,21</b>	<b>90,79</b>	<b>392</b>
18	3,12	62,96	33,92	5,52	94,48	385
19	0,00	66,60	33,40	0,00	100	380

**Çizelge 13.** NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıktaki yoğunluk ve viskozite değerleri.

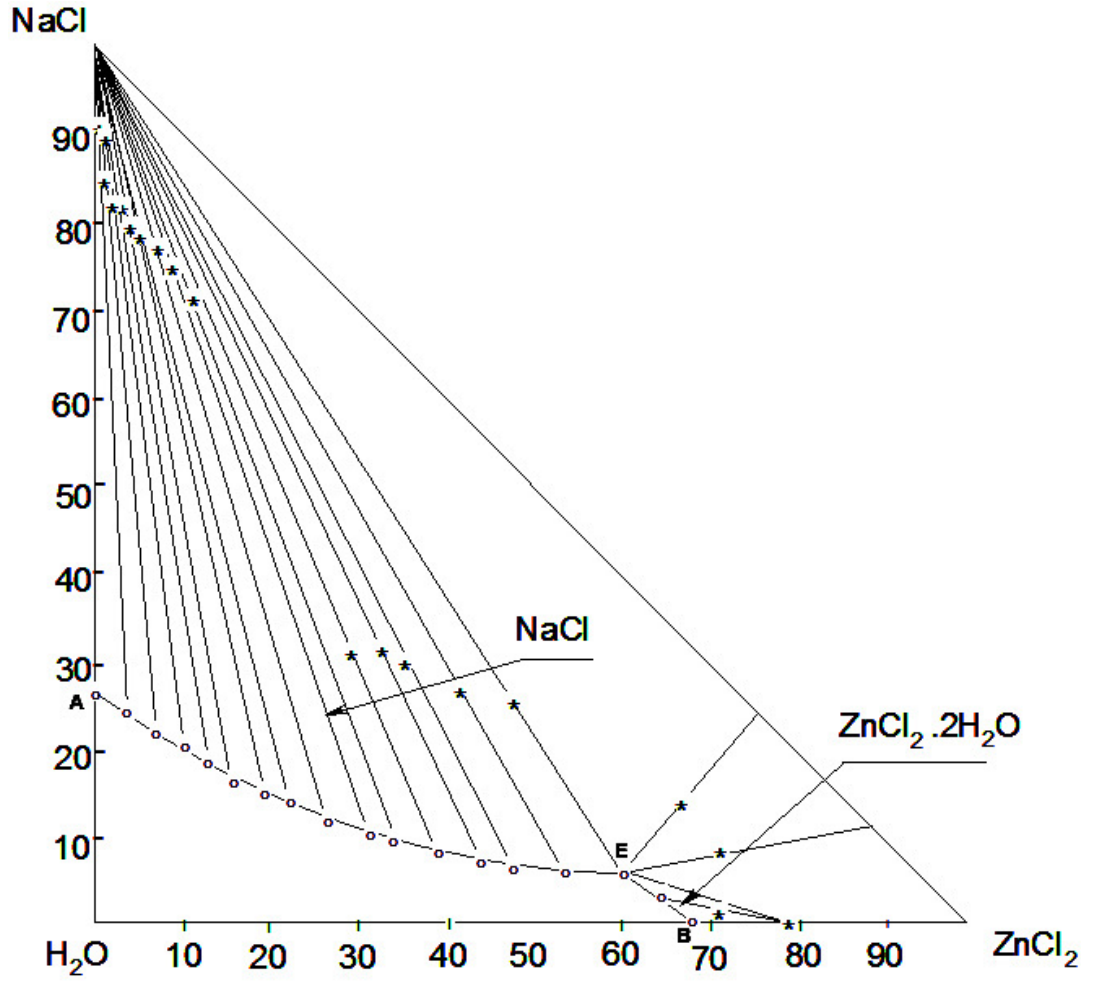
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk d (kg/m <sup>3</sup> )	Viskozite η (N.S.10 <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )
	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	26,25	0,00	73,75	1201	2,16
2	25,00	3,39	71,61	1219	3,60
3	24,26	6,21	69,53	1245	4,73
4	23,08	10,22	66,70	1283	6,83
5	22,92	13,72	63,36	1309	8,25
<b>6</b>	22,81	17,52	59,67	1338	9,58
<b>7</b>	21,95	20,06	57,99	1379	11,15
8	21,65	23,14	55,21	1405	12,70
9	21,34	27,06	51,60	1436	14,56
10	21,00	31,05	47,95	1477	16,45
11	19,83	32,27	47,90	1492	18,54
12	16,45	38,15	45,40	1550	24,15
13	14,37	43,32	42,31	1594	29,43
14	12,48	46,78	40,74	1629	36,12
15	10,18	52,45	37,37	1664	42,00
<b>16</b>	<b>5,24</b>	<b>60,37</b>	<b>34,39</b>	<b>1744</b>	<b>51,25</b>
<b>17</b>	<b>5,22</b>	<b>60,39</b>	<b>34,39</b>	<b>1744</b>	<b>51,25</b>
18	3,12	62,96	33,92	1842	72,18
19	0,00	66,60	33,40	1943	135,40



**Şekil 34:** Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı.



Şekil 35: Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



Şekil 36: Rozeboom Yöntemiyle NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### **4.5. NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi ve Faz Dengeleri**

NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin NaCl - H<sub>2</sub>O tarafından NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 13 deneysel nokta ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O tarafından NaCl yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 3 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 14-16'da verilmiştir.

Çizelgelerde verilmiş olan bilgilere dayanılarak NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin Yeneke-Le Chatelier Yöntemine göre viskozite, yoğunluk diyagramları çizilmiş ve Yeneke-Le Chatelier Yöntemi ve Rozeboom Yöntemlerine göre de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 37-39).

**Çizelge 14.** NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	92,35	0,00	NaCl
2	24,18	2,97	72,85	91,22	0,85	NaCl
3	22,37	5,68	71,95	89,63	1,12	NaCl
4	20,36	9,22	70,42	87,21	2,73	NaCl
5	17,81	12,85	69,34	84,83	4,41	NaCl
6	14,46	19,62	65,92	82,53	6,13	NaCl
7	12,28	23,51	64,21	80,28	7,81	NaCl
8	10,19	27,16	62,65	77,79	9,52	NaCl
9	8,07	31,12	60,81	75,40	11,33	NaCl
10	5,86	35,90	58,24	72,98	12,74	NaCl
11	4,12	38,54	57,34	70,56	13,83	NaCl
12	1,80	42,60	55,60	68,12	14,52	NaCl
<b>13</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>54,53</b>	<b>31,10</b>	NaCl+ NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
<b>14</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>8,54</b>	<b>64,34</b>	NaCl+ NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
15	0,78	45,90	53,32	0,18	72,13	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
16	0,00	47,80	52,20	0,00	75,20	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O

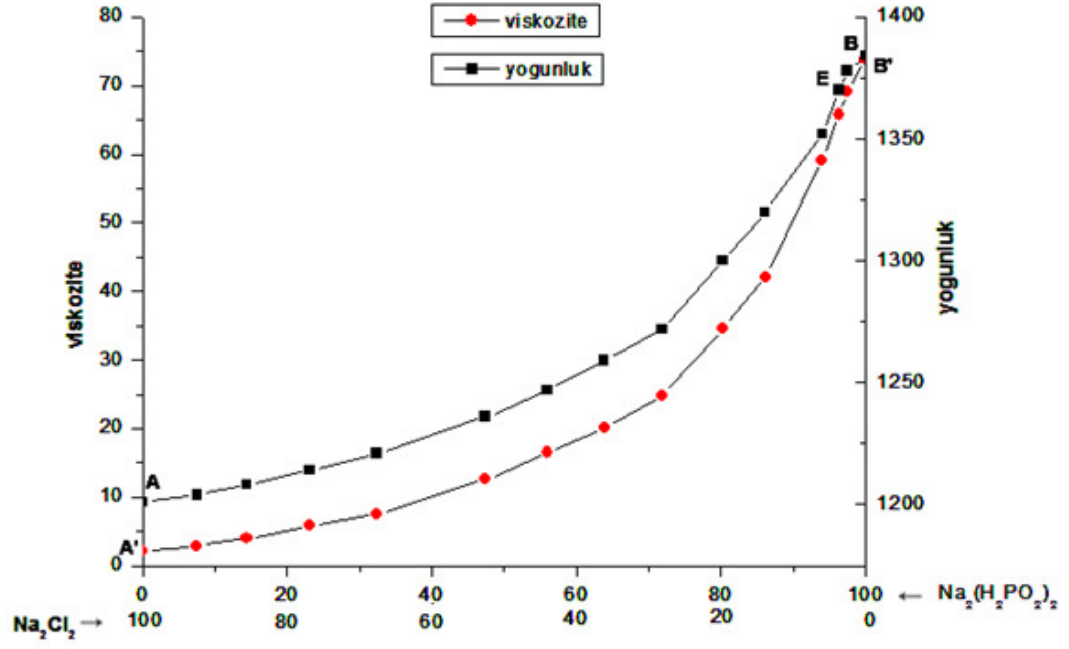
**Çizelge 15.** NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıkta ki 100 mol tuz karışımı ve 100 mol tuza denk gelen H<sub>2</sub>O'nun mol sayısı.

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			100 MOL TUZ KARIŞIMI		100 MOL TUZA DENK GELEN H <sub>2</sub> O'NUN MOL SAYISI
	NaCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	
1	26,25	0,00	73,75	100	0,00	1826
2	24,18	2,97	72,85	92,44	7,56	1810
3	22,37	5,68	71,95	85,58	14,42	1789
4	20,36	9,22	70,42	76,85	23,15	1728
5	17,81	12,85	69,34	67,58	32,42	1710
6	14,46	19,62	65,92	52,57	47,43	1558
7	12,28	23,51	64,21	44,00	56,00	1495
8	10,19	27,16	62,65	36,08	63,92	1442
9	8,07	31,12	60,81	28,07	71,93	1374
10	5,86	35,90	58,24	19,71	80,29	1273
11	4,12	38,54	57,34	13,85	86,15	1253
12	1,80	42,60	55,60	5,98	94,02	1200
<b>13</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>3,66</b>	<b>96,34</b>	<b>1174</b>
<b>14</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>3,66</b>	<b>96,34</b>	<b>1174</b>
15	0,78	45,90	53,32	2,50	97,50	1107
16	0,00	47,80	52,20	0,00	100	1068

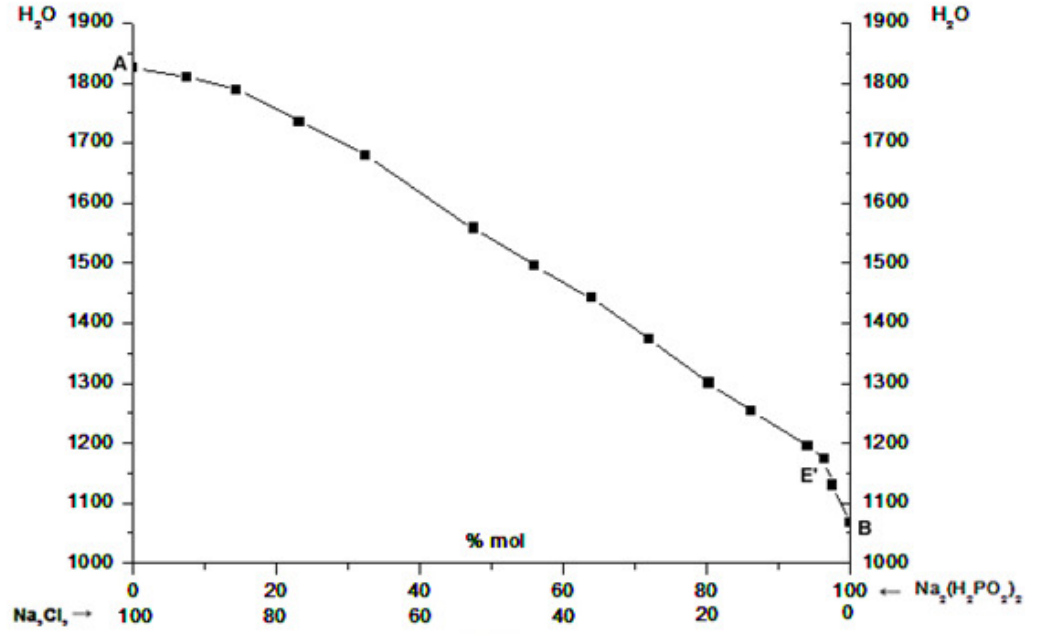


**Çizelge 16.** NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıktaki yoğunluk ve viskozite değerleri.

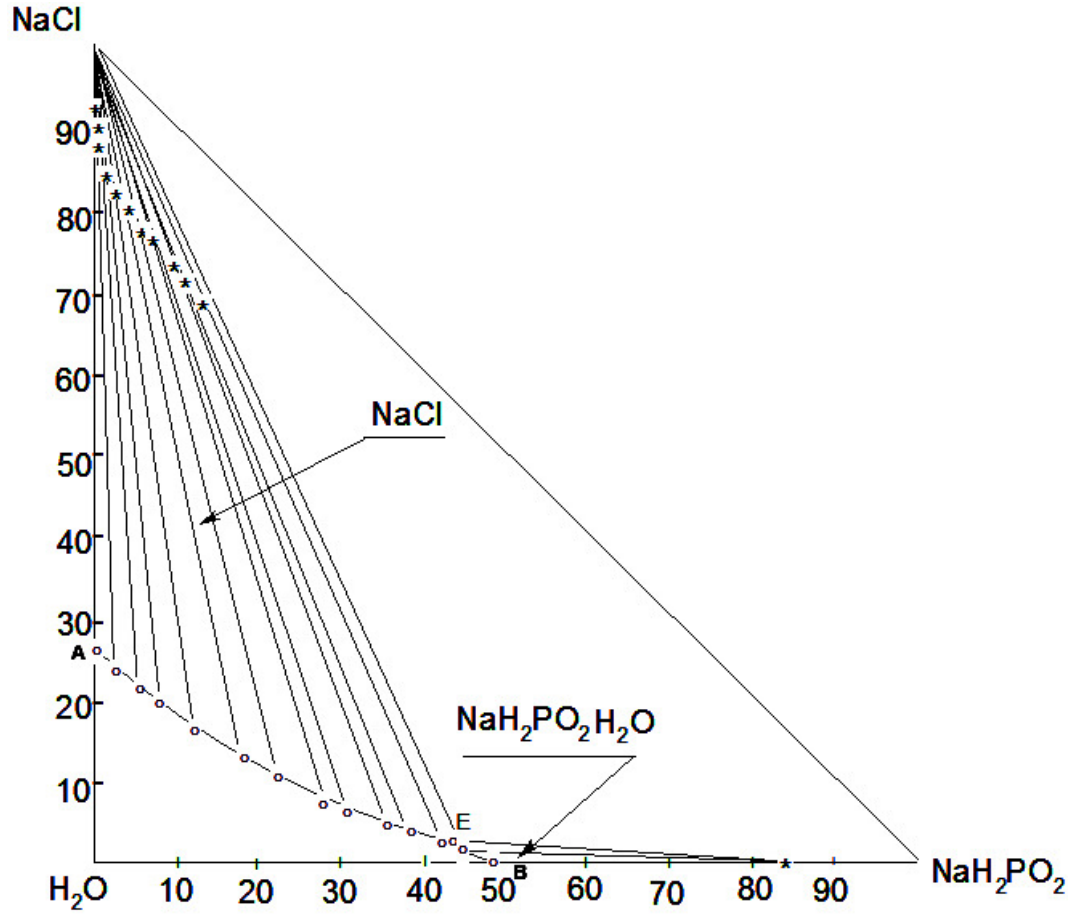
No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk d (kg/m <sup>3</sup> )	Viskozite η (N.S.10 <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )
	NaCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	26,25	0,00	73,75	1201	2,16
2	24,18	2,97	72,85	1204	2,89
3	22,37	5,68	71,95	1208	3,95
4	20,36	9,22	70,42	1214	5,78
5	17,81	12,85	69,34	1221	7,51
6	14,46	19,62	65,92	1236	12,53
7	12,28	23,51	64,21	1247	16,48
8	10,19	27,16	62,65	1259	20,12
9	8,07	31,12	60,81	1272	24,84
10	5,86	35,90	58,24	1298	34,52
11	4,12	38,54	57,34	1312	42,10
12	1,80	42,60	55,60	1352	59,05
<b>13</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>1370</b>	<b>65,70</b>
<b>14</b>	<b>1,12</b>	<b>44,02</b>	<b>54,86</b>	<b>1370</b>	<b>65,70</b>
15	0,78	45,90	53,32	1378	69,10
16	0,00	47,80	52,20	1384	73,88



Şekil 37: Yeneke-Le Chatelier Yöntemiyle NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C’de yoğunluk ve viskozite diyagramı.



**Şekil 38:** Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük dengeleri diyagramı.



Şekil 39: Rozeboom Yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### 4.6. $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{ZnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Su-Tuz Sistemin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü

Söz konusu dörtlü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün araştırılması için ilk önce  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{NaCl}$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır. Kabın dibinde mutlaka katı fazda bulunan tuzların yeterli bir miktarının bulunması gerekmektedir. Çünkü ilave edilecek üçüncü tuz olan  $\text{ZnCl}_2$  çözüldükçe karşılıklı etkileşme sonucu  $\text{NaCl}$ 'ün veya  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'ün çözünürlükleri değişebileceği düşüncesinden dolayısıyla onların bir miktarının yeniden çözünerek sıvı faza geçebilme ihtimali göz önünde bulundurularak bu önlem alınmış olur. Üçüncü tuzun ilave edilmesi sırasında çözelti ve katı faz üzerinde; üçlü sistemleri araştırdığımız sırada uygulanan tüm yöntemler burada da uygulanır. Bu işlemler sıvı faz, her üç tuz ile doymuş hale gelinceye kadar ve üçüncü tuzun da katı fazda görünmeye başladığı ana kadar devam ettirilir.

Sonra  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır ve yukarıdaki işlemler aynen tekrar edilir.

Son olarak da  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır ve yukarıdaki işlemler aynen tekrar edilir.

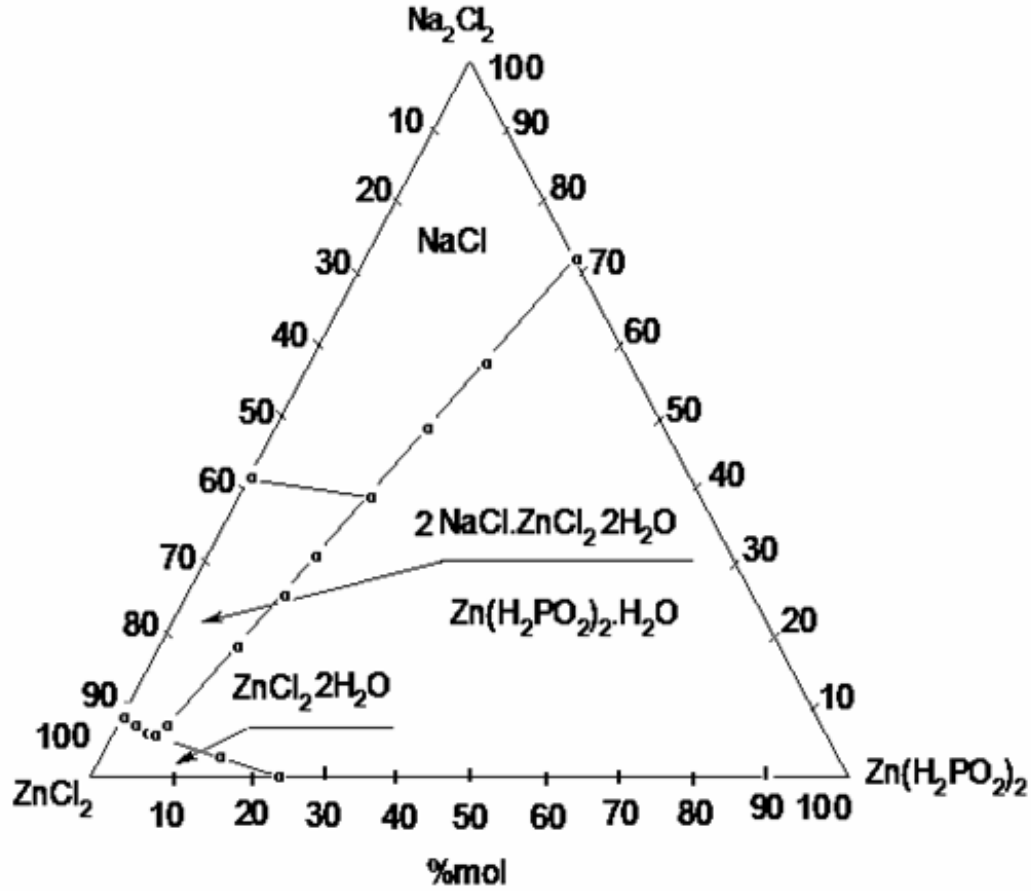
Araştırma sırasında toplam 16 deneysel nokta tayin edilmiştir.

Bu araştırma sonucunda matematiksel hesaplamalar yapılmış elde edilen sonuçlar çizelge 17'de gösterilmiştir. Çizelge verilerinden faydalanılarak Gibbs-Rozeboom yöntemiyle şekil 40'da çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı oluşturulmuştur.

**Çizelge 17:** 0°C’de Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O dörütlü sistemin çözünlüğü ve faz dengeleri

NO	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE				100 MOL TUZA DENK GELEN H <sub>2</sub> O’NUN MOL SAYISI	100 MOL TUZ KARIŞIMI			KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	
<b>1</b>	5,24	0,00	60,37	34,39	392	9,22	0,00	90,78	C+D
<b>2</b>	5,21	2,26	58,53	34,00	388	9,14	2,39	88,47	C+D
<b>3</b>	5,18	4,53	56,69	33,60	385	9,13	4,79	86,08	C+D
<b>4</b>	<b>5,14</b>	<b>6,78</b>	<b>54,82</b>	<b>33,26</b>	<b>383</b>	<b>9,12</b>	<b>7,20</b>	<b>83,68</b>	<b>C+D+E(ötonik nokta)</b>
<b>1</b>	0,00	19,69	44,22	36,09	471	0,00	23,70	76,30	C+E
<b>2</b>	2,71	12,34	49,43	35,52	439	5,14	14,07	80,79	C+E
<b>3</b>	<b>5,14</b>	<b>6,78</b>	<b>54,82</b>	<b>33,26</b>	<b>383</b>	<b>9,12</b>	<b>7,20</b>	<b>83,68</b>	<b>C+D+E(ötonik nokta)</b>
<b>1</b>	23,36	14,12	0,00	62,52	1273	73,18	26,82	0,00	A+B
<b>2</b>	21,06	13,19	7,12	58,63	1085	60,00	22,53	17,47	A+B
<b>3</b>	18,73	12,28	14,36	54,63	923	48,69	19,18	32,13	A+B
<b>4</b>	16,41	11,37	21,48	50,74	716	39,35	16,35	44,30	A+B+D(P geçiş nokta)
<b>5</b>	14,13	10,48	28,56	46,83	677	31,42	13,96	54,62	B+D
<b>6</b>	11,92	9,52	35,74	42,82	575	24,68	11,81	63,51	B+D
<b>7</b>	9,35	8,59	42,29	39,77	508	18,39	10,12	71,49	B+D
<b>8</b>	7,12	7,68	48,43	36,77	451	13,44	7,93	78,63	B+D
<b>9</b>	<b>5,14</b>	<b>6,78</b>	<b>54,82</b>	<b>33,26</b>	<b>383</b>	<b>9,12</b>	<b>7,20</b>	<b>83,68</b>	<b>C+D+E(ötonik nokta)</b>

A: NaCl, B: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O, C: ZnCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O, D: 2 NaCl. ZnCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O, E: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



**Şekil 40:** Gibbs-Rozeboum Yöntemiyle  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### 4.7. $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Su-Tuz Sistemin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıkta Çözünürlüğü

Söz konusu dörtlü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün araştırılması için ilk önce  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{NaCl}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır. Kabin dibinde mutlaka katı fazda bulunan tuzların yeterli bir miktarının bulunması gerekmektedir. Çünkü ilave edilecek üçüncü tuz olan  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  çözüldükçe karşılıklı etkileşme sonucu  $\text{NaCl}$ 'nin veya  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 'nin çözünürlükleri değişebileceği düşüncesinden dolayısıyla onların bir miktarının yeniden çözünerek sıvı faza geçebilme ihtimali göz önünde bulundurularak bu önlem alınmış olur. Üçüncü tuzun ilave edilmesi sırasında çözelti ve katı faz üzerinde, üçlü sistemleri araştırdığımız sırada uygulanan tüm yöntemler burada da uygulanır. Bu işlemler sıvı faz, her üç tuz ile doymuş hale gelinceye kadar ve üçüncü tuzun da katı fazda görünmeye başladığı ana kadar devam ettirilir.

Sonra  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır ve yukarıdaki işlemler aynen tekrar edilir.

Son olarak da  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin ötonik noktasına uygun bileşimde katı fazları ile ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dengede bulunan doymuş çözelti hazırlanır ve yukarıdaki işlemler aynen tekrar edilir.

Araştırma sırasında toplam 16 deneysel nokta tayin edilmiştir.

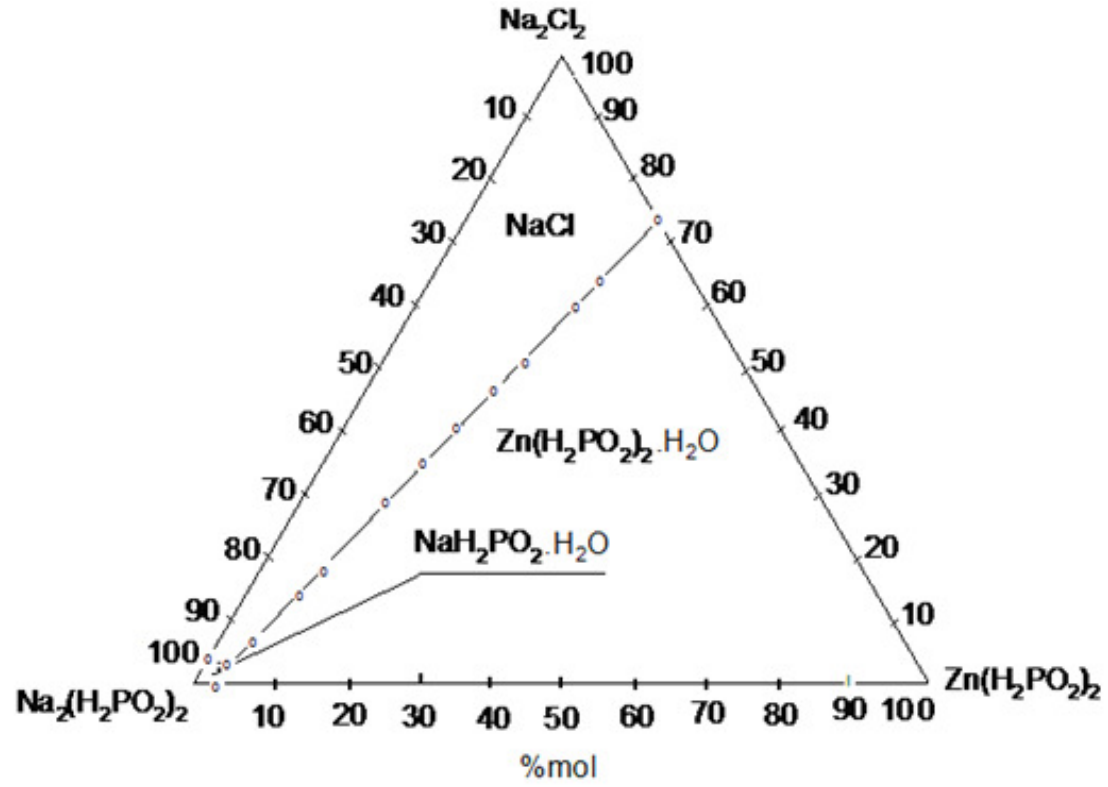
Bu araştırma sonucunda matematiksel hesaplamalar yapılmış elde edilen sonuçlar çizelge 18'de gösterilmiştir. Çizelge verilerinden faydalanılarak Gibbs-Rozeboom yöntemiyle şekil 41'de çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı oluşturulmuştur.



**Çizelge 18:** 0°C’de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O dörütlü sistemin çözünlürlüğü ve faz dengeleri

NO	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE				100 MOL TUZA DENK GELEN H <sub>2</sub> O’NUN MOL SAYISI	100 MOL TUZ KARIŞIMI			KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaCl	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
<b>1</b>	44,02	1,12	0,00	54,86	1174	96,34	3,66	0,00	A+B
<b>2</b>	<b>43,99</b>	<b>1,09</b>	<b>0,49</b>	<b>54,43</b>	<b>1159</b>	<b>95,48</b>	<b>3,56</b>	<b>0,96</b>	<b>A+B+C(ötonik nokta)</b>
<b>1</b>	47,48	0,00	0,59	51,93	1057	98,90	0,00	1,10	A+C
<b>2</b>	<b>43,99</b>	<b>1,09</b>	<b>0,49</b>	<b>54,43</b>	<b>1159</b>	<b>95,48</b>	<b>3,56</b>	<b>0,96</b>	<b>A+B+C(ötonik nokta)</b>
<b>1</b>	0,00	23,36	14,12	62,52	1273	0,00	73,18	26,82	B+C
<b>2</b>	4,05	21,32	12,90	61,73	1265	8,48	67,23	24,29	B+C
<b>3</b>	8,02	19,29	11,60	61,09	1254	16,86	60,98	22,16	B+C
<b>4</b>	12,15	17,25	10,38	60,22	1241	25,59	54,67	19,74	B+C
<b>5</b>	16,12	15,22	9,07	59,59	1237	34,22	48,59	17,19	B+C
<b>6</b>	20,10	13,19	7,64	59,07	1233	42,91	42,35	14,74	B+C
<b>7</b>	24,13	11,17	6,53	58,17	1214	51,52	35,88	12,60	B+C
<b>8</b>	28,06	9,15	5,25	57,54	1208	60,26	29,56	10,18	B+C
<b>9</b>	32,08	7,13	3,96	56,83	1198	69,17	23,12	7,71	B+C
<b>10</b>	36,04	5,11	2,66	56,19	1191	78,13	16,67	5,20	B+C
<b>11</b>	40,01	3,09	1,40	55,50	1182	87,12	10,12	2,76	B+C
<b>12</b>	<b>43,99</b>	<b>1,09</b>	<b>0,49</b>	<b>54,43</b>	<b>1159</b>	<b>95,48</b>	<b>3,56</b>	<b>0,96</b>	<b>A+B+C(ötonik nokta)</b>

A: NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O, B:NaCl, C: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O



**Şekil 41:** Gibbs-Rozeboum Yöntemiyle  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  dördlü sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı.

#### **4.8. Na<sup>+</sup>, Zn<sup>+2</sup> // Cl<sup>-</sup>, (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> / H<sub>2</sub>O Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin 0°C Sıcaklıktaki Çözünürlüğü ve Faz Dengelerinin Yeneke Yöntemi İle İfadesi**

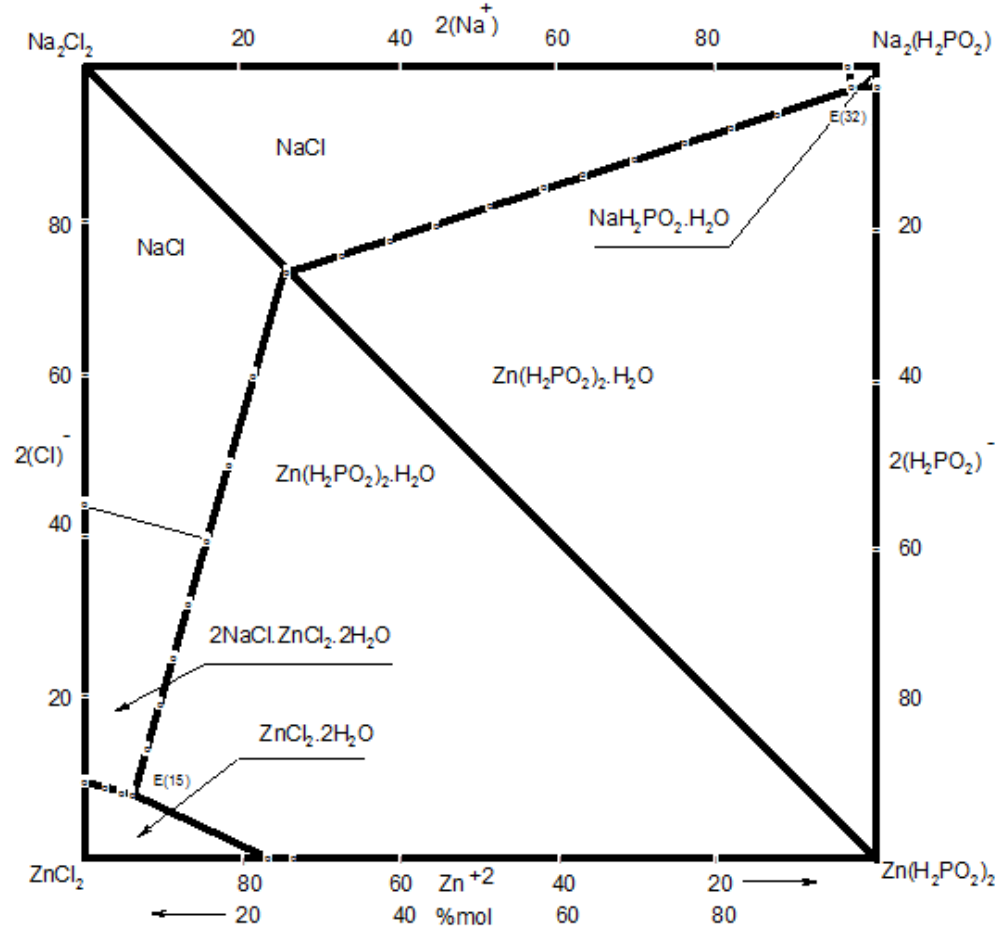
Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O dörtlü su-tuz sistemlerinin deneysel verilerinden yararlanılarak 100 mol tuz karışımının bileşimi, 100 mol kation karışımı ve 100 mol anyon karışımı hesaplanmıştır. Elde edilen veriler çizelge 19 ve çizelge 20'de verilmiştir. Bu verilerden faydalanılarak bahsi geçen dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin Yeneke Yöntemiyle grafiği çizilmiştir (Şekil 42).

**Çizelge 19:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri (Yeneke Yöntemi için)

No	100 mol tuz karışımının bileşimi				100 mol katyon karışımı		100 mol anyon karışımı		Katı fazın kimyasal bileşimi
	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	$2(\text{Na}^+)$	$\text{Zn}^{+2}$	$2(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$	$2(\text{Cl}^-)$	
1	0,00	9,22	0,00	90,78	9,22	90,78	0,00	100	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	0,00	9,14	2,39	88,47	9,14	90,86	2,39	97,61	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	0,00	9,13	4,79	86,08	9,13	90,87	4,79	95,21	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	0,00	0,00	23,70	76,30	0,00	100	23,70	76,30	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
5	0,00	5,14	14,07	80,79	5,14	94,86	14,07	85,93	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
6	0,00	9,12	7,20	83,68	9,12	90,88	7,20	92,80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
7	0,00	73,18	26,82	0,00	73,13	26,87	26,82	83,18	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	0,00	60,00	22,53	17,47	60,00	40,00	22,53	77,47	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	0,00	48,69	19,18	32,13	48,69	51,31	19,18	80,82	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	0,00	39,35	16,35	44,30	39,35	60,65	16,35	83,65	$\text{NaCl} + 2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	0,00	31,42	13,96	54,62	31,42	68,58	13,96	86,04	$2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	0,00	24,68	11,81	63,51	24,68	75,32	11,81	88,19	$2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13	0,00	18,39	10,12	71,49	18,39	81,61	10,12	89,88	$2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	0,00	13,44	7,93	78,63	13,44	86,56	7,93	92,07	$2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
15	0,00	9,12	7,20	83,68	9,12	90,88	7,20	92,80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

**Çizelge 20:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörütlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünlürlüğü ve faz dengeleri devamı (Yeneke Yöntemi için)

No	100 mol tuz karışımının bileşimi				100 mol katyon karışımı		100 mol anyon karışımı		Katı fazın kimyasal bileşimi
	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	$2(\text{Na}^+)$	$\text{Zn}^{+2}$	$2(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$	$2(\text{Cl}^-)$	
16	0,00	0,00	25,96	74,04	0,00	100	25,96	74,04	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
17	96,34	3,66	0,00	0,00	100	0,00	96,34	3,66	$\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
18	95,48	3,56	0,96	0,00	99,04	0,96	96,44	3,56	$\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
19	98,90	0,00	1,10	0,00	98,90	1,10	100	0,00	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20	95,48	3,56	0,96	0,00	99,04	0,96	96,44	3,56	$\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
21	0,00	73,18	26,82	0,00	73,18	26,82	26,82	73,18	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
22	8,48	67,23	24,29	0,00	75,71	24,29	32,77	67,23	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
23	16,86	60,98	22,16	0,00	77,84	22,16	39,02	60,98	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24	25,59	54,67	19,74	0,00	80,26	19,74	45,33	54,67	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
25	34,22	48,59	17,19	0,00	82,81	17,19	51,41	48,59	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
26	42,91	42,35	14,74	0,00	85,26	14,74	57,65	42,35	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
27	51,52	35,88	12,60	0,00	87,40	12,60	64,12	35,88	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
28	60,26	29,56	10,18	0,00	89,82	10,18	70,44	29,56	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
29	69,17	23,12	7,71	0,00	92,29	7,71	76,88	23,12	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
30	78,13	16,67	5,20	0,00	94,80	5,20	83,33	16,67	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
31	87,12	10,12	2,76	0,00	97,24	2,76	89,88	10,12	$\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
32	95,48	3,56	0,96	0,00	99,04	0,96	96,44	3,56	$\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



**Şekil 42:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengelerinin Yeneke Yöntemiyle gösterimi.

#### 4.9. $\text{Na}^+$ , $\text{Zn}^{+2}$ // $\text{Cl}^-$ , $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ / $\text{H}_2\text{O}$ Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin $0^\circ\text{C}$ Sıcaklıktaki Çözünürlüğü ve Faz Dengelerinin Levengerts Yöntemi İle İfadesi

$\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü su-tuz sistemlerinin deneysel verilerinden yararlanılarak 100 mol tuz karışımının bileşimi, 100 mol tuz karışımına denk gelen  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun mol sayısı ve 100 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya denk gelen tuzların mol sayısı değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler çizelge 21-23'de gösterilmiş ve bu değerlere göre de şekil 43 çizilerek  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengelerinin Levengerts yöntemi ile ifadesi gösterilmiştir.

**Çizelge 21:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri (Levengerts Yöntemi için)

No	100 mol tuz karışımının bileşimi				100 mol tuz karışımına denk gelen $\text{H}_2\text{O}$ 'nun mol sayısı	100 mol $\text{H}_2\text{O}$ 'ya denk gelen tuzların mol sayısı				KATI FAZIN KİMYASAL BİLEŞİMİ
	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$		$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	
1	100	0,00	0,00	0,00	1068	93,63	0,00	0,00	0,00	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	0,00	100	0,00	0,00	1826	0,00	54,76	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
3	0,00	0,00	100	0,00	6792	0,00	0,00	14,72	0,00	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	0,00	0,00	0,00	100	252	0,00	0,00	0,00	263,16	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
5	14,42	85,58	0,00	0,00	1789	8,08	47,83	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
6	32,42	67,58	0,00	0,00	1710	18,96	39,52	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
7	56,00	44,00	0,00	0,00	1495	37,46	29,43	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
8	71,93	28,07	0,00	0,00	1374	52,35	20,43	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
9	86,15	13,85	0,00	0,00	1253	68,75	11,05	0,00	0,00	$\text{NaCl}$
10	96,34	3,66	0,00	0,00	1174	82,06	3,12	0,00	0,00	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
11	0,00	0,00	67,29	32,71	4849	0,00	0,00	13,87	6,62	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	0,00	0,00	46,22	53,78	3625	0,00	0,00	12,75	14,83	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13	0,00	0,00	32,37	67,63	2857	0,00	0,00	11,33	23,67	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	0,00	0,00	25,06	74,94	1667	0,00	0,00	15,04	44,96	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
15	0,00	0,00	25,15	75,85	1088	0,00	0,00	23,11	69,71	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
16	0,00	0,00	11,80	88,20	420	0,00	0,00	28,09	210,0	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
17	0,00	0,00	5,26	94,74	399	0,00	0,00	13,18	237,44	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
18	0,00	0,00	23,70	76,30	471	0,00	0,00	50,32	162,0	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
19	34,24	0,00	65,76	0,00	6478	5,30	0,00	10,14	0,00	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

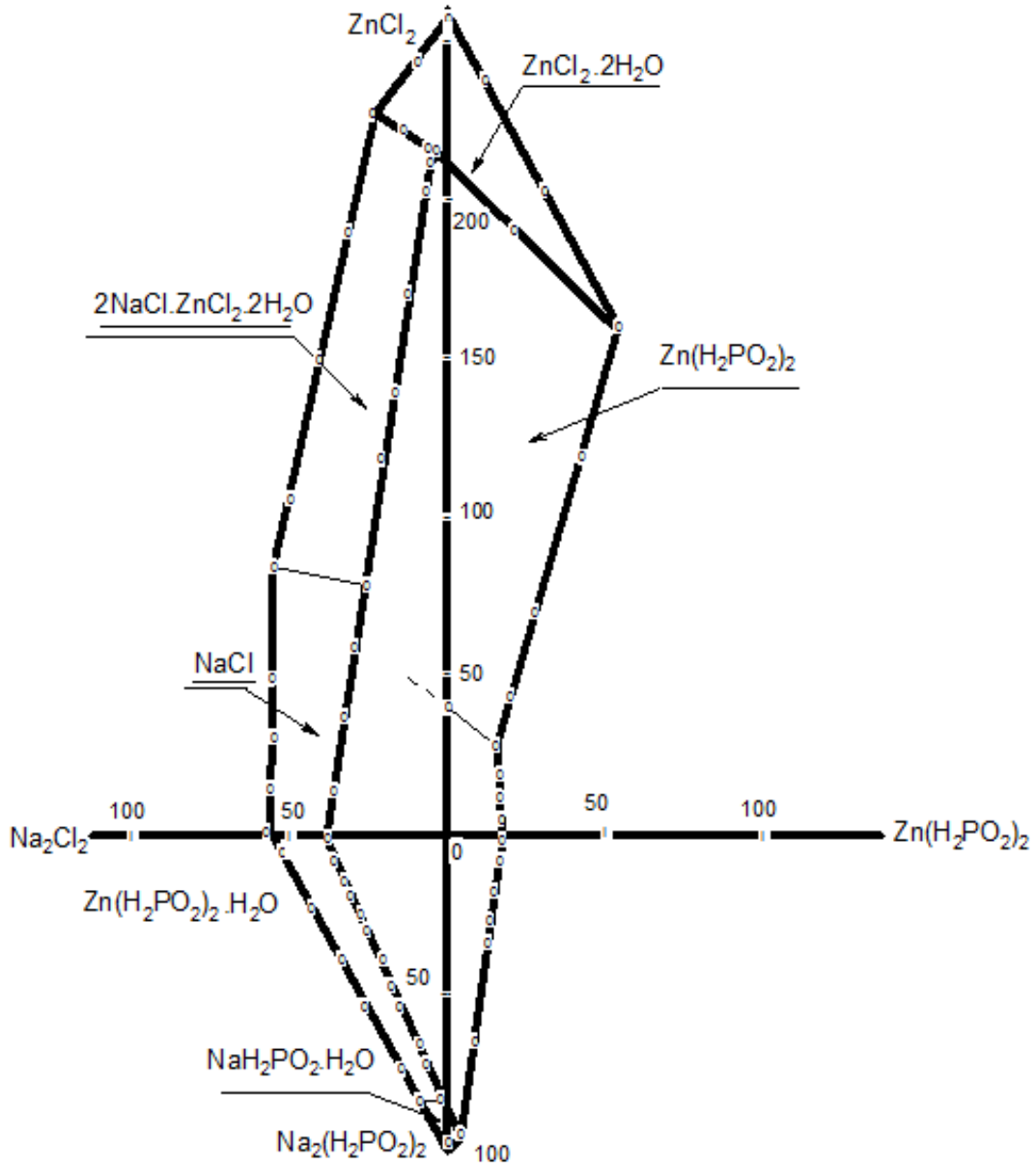


**Çizelge 22:** Na<sup>+</sup>, Zn<sup>+2</sup>//Cl<sup>-</sup>,(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin 0°C Sıcaklıktaki Çözünürlüğü ve Faz Dengeleri devamı 1  
(Levengerts Yöntemi için)

No	100 mol tuz karışımının bileşimi				100mol tuz karışımına denk gelen H <sub>2</sub> O'nun mol sayısı	100 mol H <sub>2</sub> O'ya denk gelen tuzların mol sayısı				KATI FAZIN KİMYASAL BİLEŞİMİ
	Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	
20	63,08	0,00	36,92	0,00	5562	11,34	0,00	6,64	0,00	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
21	78,31	0,00	21,69	0,00	4359	17,96	0,00	4,97	0,00	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
22	88,09	0,00	11,91	0,00	3307	26,64	0,00	3,60	0,00	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
23	95,26	0,00	4,74	0,00	1574	60,52	0,00	3,01	0,00	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
24	98,90	0,00	1,10	0,00	1057	93,57	0,00	1,04	0,00	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O+NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
25	0,00	82,00	0,00	18,00	1529	0,00	53,63	0,00	11,90	NaCl
26	0,00	66,08	0,00	33,92	1187	0,00	55,67	0,00	28,56	NaCl
27	0,00	55,03	0,00	44,97	990	0,00	55,58	0,00	47,33	NaCl
28	0,00	44,09	0,00	55,91	654	0,00	67,42	0,00	87,02	NaCl+ 2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
29	0,00	33,42	0,00	66,58	602	0,00	55,54	0,00	110,6	2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
30	0,00	23,78	0,00	76,22	503	0,00	47,27	0,00	151,53	2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
31	0,00	9,22	0,00	90,78	392	0,00	23,52	0,00	231,58	ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O+2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
32	0,00	9,22	0,00	90,78	392	0,00	23,52	0,00	231,58	ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O+2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
33	0,00	9,14	2,39	88,47	388	0,00	23,56	6,16	228,02	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O+2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
34	0,00	9,13	4,79	86,08	385	0,00	23,71	12,44	223,58	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O+2NaCl.ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
<b>35</b>	<b>0,00</b>	<b>9,12</b>	<b>7,20</b>	<b>83,68</b>	<b>383</b>	<b>0,00</b>	<b>23,86</b>	<b>18,80</b>	<b>218,48</b>	<b>ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O+2NaCl.ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O+ Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>
36	0,00	0,00	23,70	76,30	471	0,00	0,00	50,32	162,0	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O+ Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
37	0,00	5,14	14,07	80,79	439	0,00	11,71	32,05	184,03	ZnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O+ Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<b>38</b>	<b>0,00</b>	<b>9,12</b>	<b>7,20</b>	<b>83,68</b>	<b>383</b>	<b>0,00</b>	<b>23,86</b>	<b>18,80</b>	<b>218,48</b>	<b>ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O+Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+ 2NaCl.ZnCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O</b>

**Çizelge 23:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  /  $\text{H}_2\text{O}$  dörütlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünlüğü ve faz dengeleri devamı 2  
(Levengerts Yöntemi için)

No	100 mol tuz karışımının bileşimi				100mol tuz karışımına denk gelen $\text{H}_2\text{O}$ 'nun mol sayısı	100 mol $\text{H}_2\text{O}$ 'ya denk gelen tuzların mol sayısı				KATI FAZIN KİMYASAL BİLEŞİMİ
	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$		$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Na}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2$	
39	0,00	73,18	26,82	0,00	1273	0,00	57,48	21,07	0,00	$\text{NaCl}+\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
40	0,00	60,00	22,53	17,47	1085	0,00	55,30	20,76	16,10	$\text{NaCl}+\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
41	0,00	48,69	19,18	32,13	923	0,00	52,75	20,79	34,81	$\text{NaCl}+\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
42	0,00	39,35	16,35	44,30	716	0,00	54,96	22,83	61,87	$\text{NaCl}+\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (geçiş)
43	0,00	31,42	13,96	54,62	677	0,00	46,41	20,62	81,69	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
44	0,00	24,68	11,81	63,51	575	0,00	42,92	20,54	110,45	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
45	0,00	18,39	10,12	71,49	508	0,00	36,20	19,92	140,73	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
46	0,00	13,44	7,93	78,63	451	0,00	29,80	17,58	174,35	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
47	0,00	0,00	25,96	74,04	2506	0,00	0,00	10,36	29,54	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
<b>48</b>	<b>95,48</b>	<b>3,56</b>	<b>0,96</b>	<b>0,00</b>	<b>1159</b>	<b>82,38</b>	<b>3,07</b>	<b>0,83</b>	<b>0,00</b>	<b><math>\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}</math></b>
49	0,00	73,18	26,82	0,00	1273	0,00	57,48	21,07	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
50	8,48	67,23	24,29	0,00	1265	6,70	53,14	19,20	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
51	16,86	60,98	22,16	0,00	1254	13,45	48,63	17,67	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
52	25,59	54,67	19,74	0,00	1241	20,62	44,05	15,90	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
53	34,22	48,59	17,19	0,00	1237	27,66	39,28	13,89	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
54	42,91	42,35	14,74	0,00	1233	34,80	34,34	11,95	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
55	51,52	35,88	12,60	0,00	1214	42,44	29,55	10,38	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
56	60,26	29,56	10,18	0,00	1208	49,05	24,47	8,42	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
57	69,17	23,12	7,71	0,00	1198	57,74	19,29	6,43	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
58	78,13	16,67	5,20	0,00	1191	65,60	13,99	4,37	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
59	87,12	10,12	2,76	0,00	1182	73,71	8,56	2,33	0,00	$\text{NaCl}+ \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

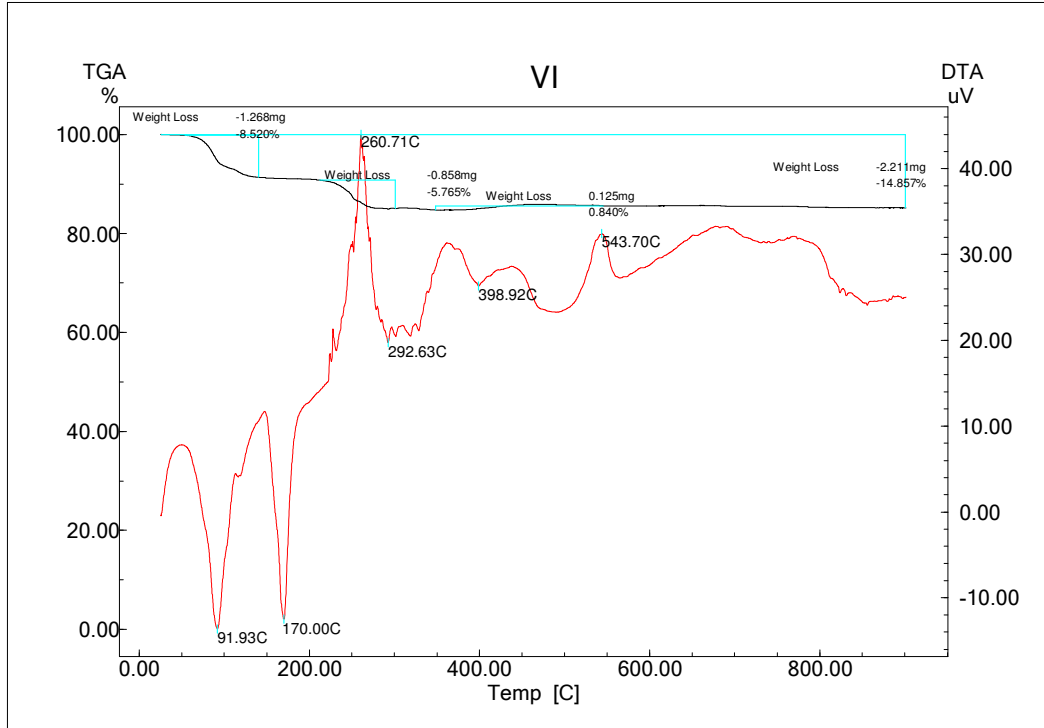
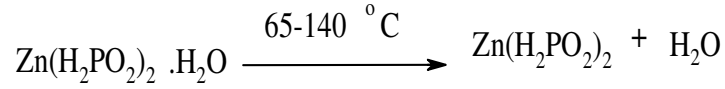


**Şekil 43:** Levengerts Yöntemiyle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2} // \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- / \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı.

#### 4.10. Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O'nun TG/DTA Verileri

Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O'nun TG/DTA eğrilerine bakıldığında, 65-140 °C aralığında 92 °C'de ki (endotermik) DTA pikine uygun gelen TG eğrisi incelendiğinde % 8,52'lik kütle kaybı 1 mol suyun yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan: % 8,44, deneysel: % 8,52).

Daha sonra 210-300 °C aralığında 261 °C (ekzotermik) TG eğrisindeki % 5,76'lık ağırlık kaybından sonra başka bir bozunma olmaması ve bu arada ekzotermik ve endotermik piklerin peşpeşe görülmesi yapının polimerleştiği düşüncesini desteklemektedir.



Şekil 44: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O'nun TG/DTA verileri.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlk olarak;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  dörtdü karşılıklı su - tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 2-4'de ve şekil 22-25'de gösterilmiştir.

Bu deneysel sonuçlara göre (çizelge 2-4 ve şekil 22-25)  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 0,59  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , % 47,48  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ve % 51,93  $\text{H}_2\text{O}$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristal hidratının dengede olduğu saptanmıştır.

Çizelge 2-4 ve şekil 22-25'de görüldüğü gibi,  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun etkisi altında %13,79'dan ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) %0,59'a kadar ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı tespit edilmiştir.

$0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzun etkisi altında %47,80'den ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) %47,48'e kadar ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı gözlemlenmiştir.

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için; sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzlarının mol sayıları olarak ve % mol

tuz karışımına karşın çözeltildeki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen değerler çizelge 3’de gösterilmiş ve şekil 24’de bu değerler kullanılarak diyagram oluşturulmuştur.

$Zn(H_2PO_2)_2 - NaH_2PO_2 - H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Rozeboom Yöntemiyle diyagramı, şekil 25’de % bileşimler kullanılarak oluşturulmuştur.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - NaH_2PO_2 - H_2O$  üçlü sistemine ait sıvı fazın yoğunluğunun, viskozitesinin, iletkenliğinin ve tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel veriler çizelge 4’de gösterilmiştir. Yoğunluk, viskozitenin bileşimle değişim ve iletkenlik, tuzluluğun bileşimle değişim diyagramları şekil 22 ve şekil 23’de gösterilmiştir. Sistemin  $Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  tarafından  $NaH_2PO_2$  köşesine doğru gidildikçe sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1069 \text{ kg/m}^3$ ’den  $1390 \text{ kg/m}^3$ ’e, viskozitenin  $2,95 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’den  $74,25 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’ye, iletkenliğin  $99 \text{ mS/cm}$ ’den  $625 \text{ mS/cm}$ ’ye ve son olarak da tuzluluğun  $20 \text{ g/Kg}$ ’dan  $320 \text{ g/Kg}$ ’a arttığı gözlemlenmiştir.

Sistemin  $NaH_2PO_2 - H_2O$  tarafından  $Zn(H_2PO_2)_2$  köşesine doğru gidildiğinde ise sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1384 \text{ kg/m}^3$ ’den  $1390 \text{ kg/m}^3$ ’e, viskozitenin  $73,88 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’den  $74,25 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’ye, iletkenliğin  $613 \text{ mS/cm}$ ’den  $625 \text{ mS/cm}$ ’ye ve son olarak da tuzluluğun  $310 \text{ g/Kg}$ ’dan  $320 \text{ g/Kg}$ ’a arttığı gözlemlenmiştir.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - NaH_2PO_2 - H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun ötonik noktadaki değerinin  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $NaH_2PO_2$  tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin yoğunluklarından daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözülmüş olan toplam tuz miktarının ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $NaH_2PO_2$ ) daha yüksek olmasına bağlıdır.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - NaH_2PO_2 - H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın viskozitesinin de ötonik noktadaki değerinin  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $NaH_2PO_2$  tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin viskozitesinden daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözülmüş olan toplam tuz miktarının ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $NaH_2PO_2$ ) daha yüksek olmasına bağlıdır.

Aynı şekilde iletkenlik ve tuzluluk değerlerinin de ötonik noktada tuzların toplam miktarının fazla olmasından dolayı yüksek olduğu düşünölmektedir.

İkinci olarak;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $\text{NaCl}$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 5-7'de ve şekil 26-29'da gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre  $\text{NaCl}$  -  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 14,12  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , % 23,36  $\text{NaCl}$  ve % 62,52  $\text{H}_2\text{O}$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  kristallerinin dengede olduğu saptanmıştır.

Çizelge 5-7 ve şekil 26-29'da göröldüğü gibi,  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaCl}$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{NaCl}$  tuzunun etkisi altında % 13,79'dan ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 14,12'ye kadar ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) arttığı tespit edilmiştir.

$0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $\text{NaCl}$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzun etkisi altında % 26,25'den ( $\text{NaCl}$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 23,36'ya kadar ( $\text{NaCl}$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı gözlemlenmiştir.

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz

karışımında  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve NaCl tuzlarının mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltildeki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen değerler çizelge 6'da gösterilmiş ve şekil 28'de bu değerler kullanılarak diyagram oluşturulmuştur.

$Zn(H_2PO_2)_2$  - NaCl -  $H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Rozeboom Yöntemiyle diyagramı, şekil 29'da % bileşimler kullanılarak oluşturulmuştur.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2$  - NaCl -  $H_2O$  üçlü sistemine ait sıvı fazın yoğunluğunun, viskozitesinin, iletkenliğinin ve tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel veriler çizelge 7'de gösterilmiştir. Yoğunluk, viskozitenin bileşimle değişim ve iletkenlik, tuzluluğun bileşimle değişim diyagramları şekil 26 ve şekil 27'de gösterilmiştir.

Sistemin  $Zn(H_2PO_2)_2$  -  $H_2O$  tarafından NaCl köşesine doğru gidildikçe sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1069 \text{ kg/m}^3$ 'den  $1314 \text{ kg/m}^3$ 'e, viskozitenin  $2,95 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'den  $9,15 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'ye, iletkenliğin  $99 \text{ mS/cm}$ 'den  $739 \text{ mS/cm}$ 'ye ve son olarak da tuzluluğun  $20 \text{ g/Kg}$ 'dan  $390 \text{ g/Kg}$ 'a arttığı gözlemlenmiştir.

Sistemin NaCl -  $H_2O$  tarafından  $Zn(H_2PO_2)_2$  köşesine doğru gidildiğinde ise sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1201 \text{ kg/m}^3$ 'den  $1314 \text{ kg/m}^3$ 'e, viskozitenin  $2,16 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'den  $9,15 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'ye, iletkenliğin  $633 \text{ mS/cm}$ 'den  $739 \text{ mS/cm}$ 'ye ve son olarak da tuzluluğun  $330 \text{ g/Kg}$ 'dan  $390 \text{ g/Kg}$ 'a arttığı gözlemlenmiştir.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2$  - NaCl -  $H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun ötonik noktadaki değerinin  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve NaCl tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin yoğunluklarından daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözülmüş olan toplam tuz miktarının ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve NaCl) daha yüksek olmasına bağlıdır.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2$  - NaCl -  $H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın viskozitesinin de ötonik noktadaki değerinin  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve NaCl tuzlarının saf sudaki doymuş çözeltilerinin



viskozitesinden daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözünmüş olan toplam tuz miktarının ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $NaCl$ ) daha yüksek olmasına bağlıdır.

Aynı şekilde iletkenlik ve tuzluluk değerleri de ötonik noktada tuzların toplam miktarının fazla olmasından dolayı yüksek olduğu düşünülmektedir.

Üçüncü olarak;  $Na^+$ ,  $Zn^{2+} / Cl^-$ ,  $(H_2PO_2)^- // H_2O$  dörtlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $ZnCl_2 - Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  üçlü sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 8-10'da ve şekil 30-33'de gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre  $ZnCl_2 - Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 19,69  $Zn(H_2PO_2)_2$ , % 44,22  $ZnCl_2$  ve % 36,09  $H_2O$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $Zn(H_2PO_2)_2 + ZnCl_2 \cdot 2H_2O$  kristallerinin dengede olduğu saptanmıştır.

Çizelge 8-10 ve şekil 30-33'de görüldüğü gibi,  $0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sistemin araştırılması sırasında üçgenin  $Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  tarafından  $ZnCl_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen  $ZnCl_2$  tuzunun etkisi altında %13,79'dan ( $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 19,69'a kadar ( $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) arttığı tespit edilmiştir.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sisteminin araştırılması sırasında üçgenin  $ZnCl_2 - H_2O$  tarafından  $Zn(H_2PO_2)_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $ZnCl_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzun etkisi altında % 66,60'dan ( $ZnCl_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 44,22'ye kadar ( $ZnCl_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı gözlemlenmiştir.

$Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında  $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $ZnCl_2$  tuzlarının mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltildeki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen değerler çizelge 9'da gösterilmiş ve şekil 32'de bu değerler kullanılarak diyagram oluşturulmuştur.

$Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Rozeboom Yöntemiyle diyagramı, şekil 33'de % bileşimler kullanılarak oluşturulmuştur.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sistemine ait sıvı fazın yoğunluğunun, viskozitesinin, iletkenliğinin ve tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel veriler çizelge 10'da gösterilmiştir. Yoğunluk, viskozitenin bileşimle değişim ve iletkenlik, tuzluluğun bileşimle değişim diyagramları şekil 30 ve şekil 31'de gösterilmiştir.

Sistemin  $Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  tarafından  $ZnCl_2$  köşesine doğru gidildikçe sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1069 \text{ kg/m}^3$ 'den  $1532 \text{ kg/m}^3$ 'e, viskozitenin  $2,95 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'den  $17,03 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'ye, iletkenliğin  $99 \text{ mS/cm}$ 'den  $791 \text{ mS/cm}$ 'ye ve son olarak da tuzluluğun  $20 \text{ g/Kg}$ 'dan  $420 \text{ g/Kg}$ 'a arttığı gözlemlenmiştir.

Sistemin  $ZnCl_2 - H_2O$  tarafından  $Zn(H_2PO_2)_2$  köşesine doğru gidildiğinde ise sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1943 \text{ kg/m}^3$ 'den  $1532 \text{ kg/m}^3$ 'e, viskozitenin  $135,40 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'den  $17,03 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ 'ye, iletkenliğin  $1365 \text{ mS/cm}$ 'den  $791 \text{ mS/cm}$ 'ye ve son olarak da tuzluluğun  $760 \text{ g/Kg}$ 'dan  $420 \text{ g/Kg}$ 'a azaldığı gözlemlenmiştir.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $Zn(H_2PO_2)_2 - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun, viskozitesinin, iletkenliğinin, tuzluluğunun ötonik noktadaki değerlerinin  $Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  ikili sisteminin değerlerinden büyük çıkması toplam çözünen tuzların ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $ZnCl_2$ ) fazla olmasından dolayıdır. Oysaki  $ZnCl_2 - H_2O$  ikili sisteminin yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk değerleri ötonik noktadankinden büyük çıkmıştır.

Bunun sebebi ise ötonik noktada toplam çözünen tuzların ( $Zn(H_2PO_2)_2$  ve  $ZnCl_2$ ) miktarı  $ZnCl_2$ 'nin çözünen miktarından düşük olmasıdır.

Dördüncü olarak;  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$  /  $Cl^-$ ,  $(H_2PO_2)^-$  //  $H_2O$  dörtlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan  $NaCl - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 11-13'de ve şekil 34-36'da gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre  $NaCl - ZnCl_2 - H_2O$  üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 60,39  $ZnCl_2$ , % 5,24  $NaCl$  ve % 34,39  $H_2O$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O + NaCl + 2NaCl \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O$  kristallerinin dengede olduğu saptanmıştır.

Çizelge 11, 12, 13'de ve Şekil 34, 35, 36'da görüldüğü gibi,  $0^\circ C$  sıcaklıkta  $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$  üçlü sistemin araştırılması sırasında üçgenin  $ZnCl_2 - H_2O$  tarafından  $NaCl$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $ZnCl_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $NaCl$  tuzunun etkisi altında % 66,60'dan ( $ZnCl_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 60,39'a kadar ( $ZnCl_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı tespit edilmiştir.

$0^\circ C$  sıcaklıkta  $ZnCl_2 - NaCl - H_2O$  üçlü sisteminin araştırılması sırasında üçgenin  $NaCl - H_2O$  tarafından  $ZnCl_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $NaCl$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $ZnCl_2$  tuzun etkisi altında % 26,25'den ( $NaCl$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 5,24'e kadar ( $NaCl$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı gözlemlenmiştir.

$ZnCl_2 - NaCl - H_2O$  üçlü sisteminin  $0^\circ C$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında  $ZnCl_2$  ve  $NaCl$  tuzlarının mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın

çözeltildeki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen değerler çizelge 12’de gösterilmiş ve şekil 35’de bu değerler kullanılarak diyagram oluşturulmuştur.

ZnCl<sub>2</sub>- NaCl - H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğünün rozeboom yöntemiyle diyagramı, şekil 36’da % bileşimler kullanılarak oluşturulmuştur.

0°C sıcaklıkta ZnCl<sub>2</sub>- NaCl - H<sub>2</sub>O üçlü sistemine ait sıvı fazın yoğunluğunun ve viskozitesinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel veriler çizelge 13’de gösterilmiştir. Yoğunluk ve viskozitenin bileşimle değişim diyagramı şekil 34’de gösterilmiştir.

Sistemin ZnCl<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O tarafından NaCl köşesine doğru gidildikçe sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun 1201 kg/m<sup>3</sup>’den 1744 kg/m<sup>3</sup>’e, viskozitenin 2,16 N.S.10<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>’den 51,25 N.S.10<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>’ye arttığı gözlemlenmiştir.

Sistemin NaCl - H<sub>2</sub>O tarafından ZnCl<sub>2</sub> köşesine doğru gidildiğinde ise sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun 1943 kg/m<sup>3</sup>’den 1744 kg/m<sup>3</sup>’e, viskozitenin 135,40 N.S.10<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>’den 51,25 N.S.10<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>’ye azaldığı gözlemlenmiştir.

0°C sıcaklıkta NaCl - ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun ve viskozitesinin ötonik noktadaki değerlerinin NaCl - H<sub>2</sub>O ikili sisteminin değerlerinden büyük çıkması toplam çözünen tuzların (NaCl ve ZnCl<sub>2</sub>) fazla olmasından dolayıdır. Oysaki ZnCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O ikili sisteminin yoğunluk ve viskozite değerleri ötonik noktadan büyük çıkmıştır. Bunun sebebi ise ötonik noktada toplam çözünen tuzların (NaCl ve ZnCl<sub>2</sub>) miktarı ZnCl<sub>2</sub>’nin çözünen miktarından düşük olmasıdır.

Beşinci olarak; Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O dördümlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O üçlü sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar çizelge 14- 16’da ve şekil 37- 39’da gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre NaCl - NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin basit ötonik

sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% kütle); % 44,02  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ,% 1,12  $\text{NaCl}$  ve % 54,86  $\text{H}_2\text{O}$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  kristallerinin dengede olduğu saptanmıştır.

Çizelge 14- 16'da ve şekil 37- 39'da görüldüğü gibi,  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaCl}$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{NaCl}$  tuzunun etkisi altında % 47,80'den ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 44,02'ye kadar ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı tespit edilmiştir.

$0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin araştırılması sırasında üçgenin  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $\text{NaCl}$  tuzunun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  tuzun etkisi altında % 26,25'den ( $\text{NaCl}$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) % 1,12'ye kadar ( $\text{NaCl}$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı gözlemlenmiştir.

$\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ve  $\text{NaCl}$  tuzlarının mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltilideki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen değerler çizelge 15'de gösterilmiş ve şekil 38'de bu değerler kullanılarak diyagram oluşturulmuştur.

$\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sisteminin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğünün Rozeboom yöntemiyle diyagramı, şekil 39'da % bileşimler kullanılarak oluşturulmuştur.

$0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemine ait sıvı fazın yoğunluğunun ve viskozitesinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel veriler çizelge 16'da

gösterilmiştir. Yoğunluk ve viskozitenin bileşimle değişim diyagramları şekil 37’de gösterilmiştir.

Sistemin  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaCl}$  köşesine doğru gidildikçe sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1384 \text{ kg/m}^3$ ’den  $1370 \text{ kg/m}^3$ ’e, viskozitenin  $73,88 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’den  $65,70 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’ye azaldığı gözlemlenmiştir.

Sistemin  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  tarafından  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  köşesine doğru gidildiğinde ise sırasıyla ötonik noktaya doğru yoğunluğun  $1201 \text{ kg/m}^3$ ’den  $1370 \text{ kg/m}^3$ ’e , viskozitenin  $2,16 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’den  $65,70 \text{ N.S.} \cdot 10^3/\text{m}^2$ ’ye arttığı gözlemlenmiştir.

$0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{NaCl} - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun ve viskozitesinin ötonik noktadaki değerlerinin  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  ikili sisteminin değerlerinden büyük çıkması toplam çözünen tuzların ( $\text{NaCl}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) fazla olmasından dolayıdır. Oysaki  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ikili sisteminin yoğunluk ve viskozite değerleri ötonik noktanınkinden büyük çıkmıştır. Bunun sebebi ise ötonik noktada toplam çözünen tuzların ( $\text{NaCl}$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) miktarı  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ’nin çözünen miktarından düşük olmasıdır.

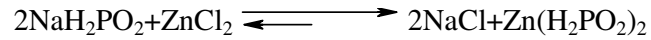
Altıncı olarak;  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğü araştırılmıştır. Çizelge 17 ve şekil 40’ dan da görüldüğü gibi dördü sistemin bir tane invariant dördü ötonik noktasının olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile dengede üç katı fazın:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  buldukları görülmüştür. Gösterilen bu katı fazlarla dengede bulunan sıvı fazın bileşimi ise (% kütle olarak)  $\text{NaCl} - \% 5,14$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \% 6,78$ ,  $\text{ZnCl}_2 - \% 54,82$  ve  $\text{H}_2\text{O} - \% 33,26$  olarak tespit edilmiştir. Çizelge 17’deki verilerden faydalanılarak dördü sistemin 100 mol tuz karışımı değerleri hesaplanmış ve bu değerler kullanılarak şekil 40’daki Gibbs-Rozeboom Yöntemiyle çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı oluşturulmuştur.

Yedinci olarak;  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dördü su-tuz sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğü araştırılmıştır. Çizelge 18 ve şekil 41’den de görüldüğü gibi

dörtlü sistemin bir tane invariant dörtlü ötonik noktasının olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile dengede üç katı fazın  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  buldukları görülmüştür. Gösterilen bu katı fazlarla dengede bulunan sıvı fazın bileşimi ise (% kütle olarak)  $\text{NaCl}$ -% 1,09,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -% 43,99,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ -% 0,49 ve  $\text{H}_2\text{O}$ -% 54,43 olarak tespit edilmiştir. Çizelge 18'deki verilerden faydalanılarak dörtlü sistemin 100 mol tuz karışımı değerleri hesaplanmış ve bu değerler kullanılarak şekil 41'deki Gibbs-Rozeboom Yöntemiyle çözünürlük ve faz dengeleri diyagramı oluşturulmuştur.

Araştırılan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde diğerlerine göre en az çözünürlüğü olan bileşenin  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu olduğu tespit edilmiştir. Bu tuzun kristallenme alanı diğerlerine göre en büyük olmak üzere genel kristallenme alanının % 70'ini oluşturmaktadır.

Söz konusu dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde en düşük çözünürlüğe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  tuzunun sahip olduğu görülmektedir. Öyleyse;



yer değiştirme tepkimesinde denge  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 'in oluşumu yönünde yürüyeceği söylenebilir.

Bu değerlendirmeler sonucu;  $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinin ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  dörtlü sistemlerinin araştırılmasında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerin, sıvı ve katı fazların bileşimlerinin analizinde uygulanan analitik yöntemlerin ve diğer deneysel çalışmaların doğru ve mümkün olduğu kadar hatasız bir şekilde gerçekleştirildiği, elde edilen sonuçların yüksek derecede sağlam ve güvenilir olduklarının bariz bir göstergesi olarak kabul edilmesi düşünülebilir.

Ayrıca  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^- // \text{H}_2\text{O}$  dörtlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan;  $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinin ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 -$

$Zn(H_2PO_2)_2 - H_2O$  dörtlü sistemlerinin fizikokimyasal yöntemlerle znrlg, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan ve çizilen diyagramların, ‘‘Hallurji’de’’ (tuz endüstrisinde) uygulanabilecek  $NaCl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaH_2PO_2$  ve  $Zn(H_2PO_2)_2$  tuzlarının doğal tuz karışımlarından ve sanayi atıklarında bulunan tuz karışımlarından ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanmasında uygulanabileceği ve kullanılabileceği beklenebilir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] Kurnakov, N.S., Jemçujny S.F., “Davleniye isteçeniya i tvyordost plastiçeskikh tel”, Sborn. 1, 324-385, (1913).
- [2] Alişoğlu, V., “ Potasyum ve Manganın Bromür ve Sülfatlarını İhtiva Eden Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin Fizikokimyasal Araştırılması”, Doktora Tezi. Bakü, (1973).
- [3] Erge, H., “Sodyum ve Baryum Klorürleri ve Hipofosfitlerini İçeren Dörtlü Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, 100.Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, (2009).
- [4] Anosov, V.Y., İ Pogodin S.A., “Osnovniye naçala fizikokhimiçeskogo analiza”, M., (1948).
- [5] Van't Hoff., “ Okeaniçeskiye Solyaniye Otlojeniya Khimteoret”. İzd. İnost. Lit. M., pp, 17-23, (1936).
- [6] Solovyov, Y.İ., “Oçerki İ istoriyi fizikokhimiçeskogo analiza”, İzd. AN SSSR, M., (1955).
- [7] Gruşvitskiy, V.E., “Fizikokhimiçeskiy analiz v gallurgiyi”, ONTİ, Khim. Teoret., L., (1937).
- [8] Bergman, A.G., Vlasov, N.A., Dok. Akad. Nauk. SSSR, 36, No: 2, 64, (1942).
- [9] Bergman, A.G., Vlasov, N.A., Dok. Akad. Nauk. SSSR, 35, 308, (1942).
- [10] Alisoğlu, V., “Analyse Physico-chimique du Systeme Quaternaire Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O”, C.R., Chimie 5, 547-549, (2002).
- [11] Karyagin, Y.V., “Chistyje Khimicheskie Reaktivy”, İzd.-vo. Khim. Lit., M.L., 290, (1947).
- [12] Remi, G., “Kurs Neorganicheskoj Khimi”, t.2, M., pp. 237-243, (1966).
- [13] Riss, I.G., Vitukhovskaya, B.S., Jour. Gen. Chem., t.25, N<sup>o</sup>4, pp. 643-652, (1955).
- [14] Schenkin, Y.S., Gorojankin, E.V., Zr. Neorg. Khim., t.XXII, N<sup>o</sup>8, pp. 2293-2297, (1978).

- [15] Zakirov, B.S., Beglov, B.M., Zr. Neorg. Khim., t.XXII, N<sup>o</sup>12, pp. 3395-3399, (1977).
- [16] Yantsiyeva, S.K.H., Namazov, S.H.S., Korotkova, E.G., Kucharov, K.H., Zr. Neorg. Khim., t.37, N<sup>o</sup>6, pp.1371-1375, (1992).
- [17] Beglov, B.M., Tukhtayev, S., Yugay, M.R., Zr. Neorg. Khim., t.25, N<sup>o</sup>8, pp.2283-2287, (1980).
- [18] Zulfugarlı, C.I., Aliyev, V.A., “System of Manganese Hypophosphite, Manganese Chloride- Water at 25-Degrees-c and Manganese Hypophosphate, Sodium Hypophosphate Water at 40-Degrees-c”, Zr. Neorg. Khim., 30, N<sup>o</sup>11, pp.2981-2982, (1983).
- [19] Aliyev, V.A., Velieva, S.M., “Sodium Chloride Manganese-Hypophosphate-Water System at 20-Degrees-c”. Zr. Neorg. Khim., 30, N<sup>o</sup>3, pp. 798-800, (1985).
- [20] Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Lepechkov I.N., “Potassium Nitrate- Manganese Hypophosphite- Water System at 20-Degrees-c”, Zr. Neorg. Khim., 34, N<sup>o</sup>5, pp. 1324-1326, (1989).
- [21] Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Gadjiev, S., “The Solubility in  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ - $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ - $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  Systems”, C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. II 310, pp. 1191-1194, (1990).
- [22] Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Lepechkov, I.N., “Solubility and Physical-Chemical Properties of Saturated Solutions in  $\text{NaBr}$ - $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  System at 25- Degrees-c”, Zr. Neorg. Khim., 36,N<sup>o</sup>8, pp. 2112-2114, (1991).
- [23] Alişoğlu, V., Necefoglu, H., “Solubility in the  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 / \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 / \text{H}_2\text{O}$  System”, C.R.Acad. Sci., Paris, t.324, Serie IB, pp. 139-142, (1997).
- [24] Alişoğlu, V., “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, (1998).
- [25] Alişoğlu V., Adıguzel V., “Etude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+} / \text{Br}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$ ”, C.R.Chimie 11. pp.938-941, (2008).

- [26] Anosov, V.Y., Ozerova, M.I., Fialkov, V.Y., "Osnovy Fizikokhimicheskogo Analiza", İzd.Nauka M. pp. 175-193, (1987).
- [27] T.M. İlyaslı vd., "Fiziki-kimyevi Analiz Praktikum", 26-28, Tİ-MEDİA yayıncılık, Bakü (2008).
- [28] Pozin, M.E., "Tekhnologiya Mineralnikh Soley". İzd. L., pp. 3-15, (1961).
- [29] Egemen, Ö., Sunlu, U., Su Kalitesi ders kitabı, Ege üniversitesi Su ürünleri Fakültesi Yayın no:14 4, S: 67, İzmir, (2003).
- [30] Patnoik, P., Handbook of Inorganic Chemicals, New York, 980-993, (2002).
- [31] Peter A., et al, "Synthesis, crystal structures and vibrational spectra of zinc hypophosphites", Polyhedron Vol.16, No.3, pp. 495-505, (1997).
- [32] Anonymous. "The Hypophosphite Fallacy", J. Am. Med. Assoc., 67, 760-762, (1916).
- [33] Corbride, D.E.C., "Phosphorus-An Outline of Its Chemistry, Biochemistry, and Technology", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, (1980).
- [34] Toy, A.D.F., "Phosphorus Chemisrty in Everday Living", American Chemical Society, Washington DC, (1976).
- [35] Van Wazer, J. R., "Phosphorus and Its Compounds", Interscience Publishers Inc.Vol.2, New York, (1951).
- [36] Nair, P. V., Ramakrishnan, T.A., "Antioxidants for Sharkliver Oil. I. Protective Action of İnhibitol Extracts and Certain İnorganic Compounds on Substrates of Shark-Liver Oil", Bull. Central Res. Inst. Univ. Tranvancore, Ser. A. Phys. Sci. 2, 77-85, (1952).
- [37] Van Dolah, R.W., Christenson, G.I., "Chemical Inactivation of Streptomycin", Arch. Biochem., 12, 7-12, (1974).
- [38] Sjostrom, G., "Some Chemical and Bacteriological Problems Topical for Dairy Science", Svenska Mejeritidan, 41, 605-607, (1949).
- [39] Pierson, M.D., et al, "Sodium Hypophosphite İnhiition of Clostridium Botulinum in Bacon", In Proceedings of the 27th European Meat Research Workers Congress.pp. 651-654. Vol. 2, August 24-28, Vienna, Austria, (1981).
- [40] Leifer, A. M., "Sodium Hypophosphite İnhiition of Clostridium Botulinum in Pasteurized Comminuted Pork. MS", Thesis, Virginia Polytecnic Institute and State University, Blacksburg, (1983).

- [41] Rhodehamel, E. J., Pierson, M.D., "Sodium Hypophosphite Inhibition of the Growth of Selected Gram Negative Foodborne Pathogenic and Spoilage Bacteria", *J. Food Prot.* 53, 56-63, (1990).
- [42] Banwart, G. J., "Basic Food Microbiolog", AVI Publishing Co., Inc., Westport, CT., (1976).
- [43] Barbano, C. A., "Quinine and Iron Elixirs Containing Hypophosphites. Giorn", *Farm. Chim.*, 65, 125-130, (1916).
- [44] Meachem, E. R., "Syrupes Ferri Phosphatis Compositus", *Pharm. J.* 10, 126, (1931).
- [45] Monk, E. H., "Cod-Liver Oil Emulsion with Hypophosphites", *Chemist. And Druggist* 119, 64-65, (1933).
- [46] Calvert, F. E., Atkinson, W.T., "Process for The Preparation of Hydratable Protein Foods", U.S. Patents 3, 498.794. Mar. 3, (1970).
- [47] Pierson, M. D., et al, "Antimicrobials for the Inhibition of Clostridium Botulinum in Smoked Chub and Sable", Paper no.89, presented at 43rd Annual meeting of Ints. of Food Technologists, New Orleans, LA, June, 19-22, (1983).
- [48] Quain, M., "De la Valeur des Hypophosphites de Soude et de Chaux Dans le Traitement de la Phthisie Pulmonaire", *Bull gén. De Therap, Méd. Et chir.* 58, 555-556, (1860).
- [49] Christov, C., "Thermodynamic Study Of The NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O System At The Temperature 298,15 K", *Calphad Vol. 25, No.1*, pp. 11-17, (2001).
- [50] Robertson, J., *J. Sot. Chem. Zmf.* 43, 334, (1924).
- [51] Gerassimow, J., *Z. Anorg. Chem.* 187, 321, (1930).
- [52] Jukow A., Shutova, V., *Trudy Uralskogo Nauchno-Tekhnicheskogo Institutu, Goskhimizdat*, 1, pp. 29-35, (1959).
- [53] Rakovskii, A., and Nikitina, E., *Trudy Institutu Chistykh. Khim. Reaktivov, Gosud. Nauchno-Tekhnich. Izdattelstvo*, 11, pp. 5- 14, (1931).
- [54] Christov, C., "Thermodynamic Study Of The K-Mg-Al-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System At The Temperature 298,15 K", *Calphad vol. 25, no.3*, pp.445-454, (2001).
- [55] Patel, K., Seshardi, K., *Indian J. Chem.*, 6379, (1966).
- [56] Malquori, G., *Atti Accad. Lince*, 5 510, (1927).
- [57] Britton, H., *J. Chem. Soc.*, 121 982, (1922).

- [58] Naumov, V.A., Oberhammer, H., Tafipol'skii, M.A., "Molecular Structure of Bis(trimethylsilyl) hypophospite  $\text{HP}(\text{OSiMe}_3)_2$  by Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemistry", *Russian Journal of General Chemistry*, 75,6, 845-850, (2005).
- [59] Rozhko, L.F., Ragulin, V.V., "Method For The Synthesis Of Phosphinic Acids From Hypophosphites-V The Synthesis Of Pseudo-Alpha,Alpha-Dipeptides", *Amino Acids*, vol. 29, 2, 139-143, (2005).
- [60] Druzhinin, I., Kosyakina, O., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1702-1712, (1961).
- [61] Schreinemakers, F., De Baat, W., *Gedenboek J.M., Van Bemmelen, Helder*, 361-367. (1910).
- [62] Christov, C., "Thermodynamic Study Of The Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System At The Temperature 298,15 K" *J. Chem. Thermodynamics*, , 32, 285-295, (2000).
- [63] Christov, C., "Thermodynamic Study Of The KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O System At The Temperature 298,15 K" *Calphad* vol. 22, no.4, pp. 449-457, (1998).
- [64] Tan, Z., Qu, J., et al., "Phase Diagram For The System KOH + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + KCl + H<sub>2</sub>O" *J. Chem Eng.*, 54,1963-1966, (2009).
- [65] Endoh, K., Suga H., "Phase Diyagram Of Salt-Water System Determinet By TG-DTA", *Thermochimica Acta*, 327 133-137, (1999).
- [66] Zeng, Y., Yi, J.L., Wang, H.X., "Theoretical Study Of H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> Adsorption On Ni and Cu Surfaces", *Journal of Molecular Structure-Theochem*,724(1-3), 81-86, (2005).
- [67] Nifant'ev, E.E., Kukhareva, T.S., Khodarev, D.V., "New Type Of Hypophosphites", *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*,180(2):331-338, (2005).
- [68] Kuratieva, N.V., Naumova, M.I., Podberezkaya, N.V., "The Bivalent Metal Hypophosphites  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  and  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ", *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 61:114-116, (2005).
- [69] Chevet, C., Jackson, T., Santry, B., "A Cleaner Approach To Solid-Supported Radical Chemistry: Application Of Hypophospite Salts To Intramolecular C-C Bond On The Solid- Phase", *Synlett* (3):477-480, (2005).

- [70] Naumova, M.I., Kuratieva, N.V., Naumov, D.Y., "Synthesis And Crystal Structures Of Anhydrous Lithium And Ammonium Hypophosphites", *Journal of Structural Chemistry* 45(3): 465-470, (2004).
- [71] Meshram, H.M., Ganesh, Y.S.S., Babu, K.R., "Mikrowave Thermolysis: Part IX-A Rapid Reduction Of Sulfoxides With  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  In Dry Media", *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* 44(1):193-195, (2005).
- [72] Kuratieva, N.V., Naumova, M.I., Naumov, D.Y., "Synthesis And Crystal Of Two Modifications Of Hexaaquamagnesium (II) Hypophosphite", *Journal of Structural Chemistry*, 45(2): 281-286, (2004).
- [73] Zeng, Y., Mo, M., Yi, J.L., "The Deactivation Of Nickel Hydroxide To Hypophosphite Elektrooxidation On A Nickel Electrode", *Chinese Chemical Letters* 15(12):1483-1486, (2004).
- [74] Naumova, M.I., Kuratieva, N.V., Naumov., "Crystal Structures Of Anhydrous Potassium, Rubidium And Cesium Hypophosphites", *Journal of structural Chemistry*, 45(1):107-113, (2004).
- [75] Rozhko, L.F., Ragulin, V.V., "A Method For Preparing Phosphinic Acids From Hypophosphites: III.Synthesis of Alpha-Hydroxy Phosphinic Acids", *Russian Journal of General Chemistry*, 74(7):1087-1090, (2004).
- [76] Zhu, H.T., Zhang, C.Y., Yin, Y.S., "Rapid Synthesis Of Cupper Nanoparticles By Sodium Hypophosphite Reduction In Ethylene Glycol Under Microwave Irradiation", *Journal of Crystal Growth*, 270 (3-4): 722-728, (2004).
- [77] Naumov, D.Y., Naumova, M.I., Podberezskaya, N.V., "Lithium and Beryllium Hypophosphites", *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 60:173-175, (2004).
- [78] Polimbetova, G.S., Aleshkova, M.M., Bugubaeva, G.O., "Oxidative Alkoxylation Of Hypophosphite In Coordination Sphere Of Iron (III)", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30 (6):407-412, (2004).
- [79] Obratsova, I.I., Simenyuk, G.Y., Eremenko, N.K., "Electrically Conducting Formulations Based On Ultradispersed Powders Of Copper, Obtained By Reduction Of Its Salts With The Hypophosphite Ion", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77 (3): 380-384, (2004).

- [80] Lewkowski, J., "The Semiempirical Study On The Addition Of The Chiral Ammonium Hypophosphite To An Aldehyde", *Heteroatom Chemistry*, 15 (2): 162-168, (2004).
- [81] Caddick, S., Hamza, D., Judd, D.B., "A Novel Route To Functionalized PFP Esters Via Rapid Intermolecular Radical Addition To PFP Acrylate Mediated By Ethylpiperidinium Hypophosphite(EPHP)", *Tetrahedron Letters*, 45 (11):2363-2366, (2004).
- [82] Drovosekov, A.B., Ivanov, M.V., Lubnin, E.N., "Deposition Of Iron By The Method Of Chemical-Catalytic Reduction Using Sodium Hypophosphite", *Protection of Metals*, 40 (1):89-91, (2004).
- [83] Martyak, N.M., "Bath Loading Effects With Nickel Hypophosphite Electroless Nickel Processes", *Plating and Surface Finishing*, 90 (11): 46-51, (2003).
- [84] Guo, B., Hong, L., Jiang, H.X., "Macroporous Poly (calcium acrylate-divinylbenzene) Bead-Selective Orthophosphite Sorbent", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (22): 5559-5567, (2003).
- [85] Sotskaya, N.V., Kravchenko, T.A., Ryabinina, E.I., "Anodic Oxidation Of Hypophosphite On A Nickel-Phosphorus Electrode In The Presence Of Some Organic Compounds", *Russian Journal of Electrochemistry*, 39 (9): 960-966, (2003).
- [86] Lewkowski, J., "The Unusual Stereochemical Behaviour Of Ferrocenecarboxaldehyde In Reaction With Chiral Alkylammonium Hypophosphite", *Journal of Organometallic Chemistry*, 681 (1-2) : 225-227, (2003).
- [87] Jiang, T.X., Wu, H.P., "In-Stu IR Spektroskopik Study Of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  On Pt Electrodes In Acidic Solutions", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 24 (8) : 1464-1467, (2003).
- [88] Oliveria, M.C.F., "Study Of The Hypophosphite Effect On The Electrochemical Reduction Of Nitrobenzene On Ni", *Electrochimica Acta*, 48 (13) : 1829-1835, (2003).
- [89] Singh, R., "The Application Of An Electrochemical Tecnique To Determine The Porosity Of Electroless Nickel Coating Produced In Hypophosphite Baths", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 50 (2) :121-128, (2003).

- [90] Dubey, S., Sharma, N., Khandelwal, C.L., “Kinetics And Mechanism Of Osmium(VIII)- Catalyzed Oxidation Of Hypophosphite By Hexacyanoferrate(III) In Aqueous Alkali”, *Transition Metal Chemistry*, 28 (2) : 176-181, (2003).
- [91] Chung, U.C., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., “Mn(HPO<sub>3</sub>) : A New Manganese (II) Phosphite With A Condensed Structure”, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (9) : 2913-2921, (2005).
- [92] Yatsenko, O.B., Chudotvortsev, I.G., “Ice Melting And Crystallization In Binary Water-Salt Systems”, *Inorganic Materials*, 38 (9) : 907-913, (2002).
- [93] Alishogly, V.A., Ilyasly, T.M., “Phase Equilibria In The K<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Qaternary System At 25 Degrees”, *C.Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 48(11) : 1751-1753, (2003).
- [94] Alişoğlu, V., “Etude De La Solubilite Et Des Phases En Equilibre Dans Le Systeme Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>//H<sub>2</sub>O”, *J. Soc. Alger. Chim.*, 14 (1):167-170, (2004).
- [95] Alişoğlu, V., “Etude De La Solubilite Des Phases En Equilibre Dans Le Systeme Na<sup>+</sup>, Mn<sup>++</sup>/ Br<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>//H<sub>2</sub>O”, *C.R Chimie* 8 : 1684-1687, (2005).
- [96] Gündüz T., *Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara, (1999).



## ÖZGEÇMİŞ

**ADI SOYADI** : VEDAT ADIGÜZEL  
**DOĞUM YERİ** : KARS  
**DOĞUM TARİHİ** : 26.04.1975  
**MEDENİ HALİ** : EVLİ  
**YABANCI DİLİ** : İNGİLİZCE

### Eğitim durumu (Kurum ve Yıl)

**Lise** : KARS ALPASLAN LİSESİ, 1990-1993  
**Lisans** : CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ, 1994-1998  
**Yüksek Lisans** : KAFKAS ÜNİVERSİTESİ, 2001-2004

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kafkas Üniversitesi / 1998-

### Yayımları (SCI ve Diğer)

- 1- Alişoğlu V., Adıguzel V., “Etude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$  /  $Br^-$ ,  $(H_2PO_2)^- // H_2O$ ”, C.R.Chimie 11. pp.938-941, (2008).

## Ulusal Kongrelerde Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- 1- Adıgüzel, V., Alişoğlu, V., “ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin  $0^\circ\text{C}$  ve  $+25^\circ\text{C}$ ’de çözünürlüğün ve faz dengelerinin araştırılması”, Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, ANP-08,2006.
- 2- Adıgüzel, V., Üstebay, N., Alişoğlu, V., “ $\text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin  $0^\circ\text{C}$ ’de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması”, Kimya 2007, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Bildiri Özetleri Kitabı, ANO-002,2007.
- 3- Üstebay, N., Adıgüzel, V., Alişoğlu, V., “ $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin  $0^\circ\text{C}$ ’de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması”, Kimya 2007, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Bildiri Özetleri Kitabı, ANO-003,2007.
- 4- Adıgüzel, V., Erge, H., Kul, A.R., “ $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin  $0^\circ\text{C}$ ’de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması”, Kimya 2009, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Bildiri Özetleri Kitabı, IP-043,2009.
- 5- Kul, A.R., Özdek, U., Erge, H., Adıgüzel, V., “Doğal ve aktivite edilmiş kaolin üzerine nikel ve krom iyonlarının adsorpsiyon kinetiği”, Kimya 2009, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Bildiri Özetleri Kitabı, IP-060,2009.
- 6- Erge, H., Özdek, U., Adıgüzel, V., Kul, A.R., “ $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin  $0^\circ\text{C}$ ’de çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması”, Kimya 2009, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Bildiri Özetleri Kitabı, IP-061,2009.
- 7- Tağıyev, B., Adıgüzel, V., “ $\text{N,N}^1$ -Hekzametilen-1,6-(sakarın-6-karboksilik asit)’in sentezi”, Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars, Bildiri Özetleri Kitabı, 948, 2004.
- 8- Tağıyev, B., Aslanov, T., Adıgüzel, V., “Sakarın-6-karboksilik asidin klorürü ve difenollardan diesterdisakkarinlerin sentezi”, Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars, Bildiri Özetleri Kitabı, 947, 2004.
- 9- Tağıyev, B., Yüksek, H., Adıgüzel, V., “N-(fenil karboksilik)-Sakkarin-6-karboksilli asidin sentezi”, Kimya 2002, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, Bildiri Özetleri Kitabı, OK-P47, 2002.

- 10- Tağıyev, B., Yüksek, H., Adıgüzel, V., nc, O., “N-(β-etilol)-Sakkarin-6-karboksilli asidin sentezi”, Kimya 2002, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, Bildiri zetleri Kitabı, OK-P36, 2002.

**Ulusal Hakemli Dergilerde yayınlanan yayınlar**

- 1- Erge, H., Adıgüzel, V., Kul, A.R., Alişoğlu, V., “physico-chemical analysis of the system  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 / \text{BaCl}_2 / \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 / \text{H}_2\text{O}$ ” Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, Cilt:1, Sayı:2, 2008.
- 2- zbey, ., Erge, H., Adıgüzel, V., Kul, A.R., “ $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  l sistemin  $0\text{ }^\circ\text{C}$  Sıcaklıkta znrlk, Yoğunluk, İletkenlik, Viskozite, Tuzluluk ve Faz Dengelerinin Araştırılması.”, 100. Yıl Üniv. Fen Bil. Dergisi, 13(2), 2008.
- 3- Erge, H., Adıgüzel, V., Kul, A.R., “ $\text{BaCl}_2 - \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  l sistemin  $0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğ, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması” Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt:13, Sayı:1, 2008.