

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $Mn(H_2PO_2)_2 - Na_2(H_2PO_2)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$

Азербайджанский Архитектурно-строительный Университет

Резюме. Ранее нами [1] изучено изотермическое исследование системы $NaCl - NaH_2PO_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$ при 25^0C . В данной статье исследована четверная система $Mn(H_2PO_2)_2 - Na_2(H_2PO_2)_2 \rightarrow Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ при 25^0C .

Методика изучения системы заключается в следующем. После того, как было установлено, что диагональное сечение $Mn(H_2PO_2)_2 - Na_2(H_2PO_2)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ является стабильным диагональным сечением четверной взаимной системы $Na^+, Mn^{2+} // H_2PO_2^- - NO_3^- - H_2O$, к эвтоническим точкам тройных составляющих систем $Na_2(NO_3)_2 - Mn(NO_3)_2 - H_2O$, $Mn(NO_3)_2 - Mn(H_2PO_2)_2 - H_2O$ и квазитройной системы $Mn(H_2PO_2)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ добавляется во всевозрастающих количествах недостающий компонент до насыщения и выпадения его в твердую фазу.

Для исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе $Na^+, Mn^{2+} // H_2PO_2^- - NO_3^-$ при 0 и 25^0C использовали изометрический метод. При этом

использовали химически чистые реактивы. Состав жидкой и твердой фаз системы определяли классическими физико-химическими методами. При этом содержание ионов Mn^{2+} определяли трилонометрическим титрованием в присутствии триэаноламина, индикатора эрихрома черного. Т.Гипофосфит-ион $H_2PO_2^-$ определяли титрометрическим титрованием, а содержание ионов NO_3^- определяли по разности.

Процентное содержание ионов натрия вычисляли тоже по разности. Для этого определенная навеска раствора исследуемой системы (или данной фазы, предварительно высушенной между фильтровальной бумагой) высушивали при температуре $130-140^0C$ до установления постоянного веса, а затем сухой остаток растворяли в мерной колбе в дистиллированной воде и подвергали химическому анализу по методу [2].

Плотность насыщенных растворов исследуемой системы определяли пикно-

метром с капиллярной крышкой и объемом 10 мл, а вязкость с помощью вискозиметра Освальда.

Растворимость изучали изотермическим методом Скрейнемакера в стеклянных сосудах с мешалками емкостью до 100 мл. Сосуды с исследуемым солевым раствором с избытком твердой фазы помещали в водяной термостат, температуру которого регулировали контактным термометром с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Равновесие устанавливали в течение 7-8 часов. Все пробы выдерживали в термостате около суток.

Состав твердой фазы определяли графически по методу «остатков» Скрейнемакера.

При изотермическом исследовании данной четверной системы $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ по вышеуказанной методике были определены 12 и 15 экспериментальных точек, которые приведены в таб. 1, рис. 1, 2. Как следует из полученных экспериментальных данных, в системе $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ образуются следующие твердые фазы: $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Na_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $NaNO_3$. Поля этих твердых фаз сходятся в эвтонической точке, отвечающей следующему составу жидкой фазы (масс. %): $Mn(H_2PO_4)_2 - 0,15$; $Na_2(H_2PO_4)_2 - 46,19$; $NaNO_3 - 14,71$ и $H_2O - 38,95$ (25°C).

Таблица 1.

Фазовые равновесия в четверной системе $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$

Жидкая фаза, масс. %				d_4^{20} кг/м ³	η , сП	Мол. солей на 10000 мол. H ₂ O			М. H ₂ O на 100 м. сол.	Твердая фаза
MnX	MnY ₂	NaY	H ₂ O			Na ₂ X ₂	MnY ₂	Na ₂ Y ₂		
Изотерма 0°C										
41,82	0,00	0,00	58,18	1364	3,53	100	0,00	0,00	1314	A
0,00	12,20	0,00	87,80	1089	1,82	0,00	100	0,00	7390	B
0,00	0,00	47,80	52,20	1384	72,88	0,00	0,00	100	1068	A+B
40,93	1,63	0,00	57,44	1374	3,68	96,47	3,53	0,00	1279	A+C
11,42	0,00	42,94	45,64	1459	78,50	21,59	0,00	78,41	814	B+C
0,00	0,12	47,29	52,59	1383	72,75	0,00	0,23	99,77	1085	A+B
36,07	1,13	5,82	56,98	1378	14,79	84,38	2,43	13,19	1261	A+B
30,37	0,75	13,12	55,76	1391	27,68	69,17	1,99	28,84	1199	A+B
24,12	0,48	21,20	54,20	1405	40,58	53,57	0,98	45,45	1137	A+B
19,08	0,32	29,45	51,15	1427	58,77	39,90	0,61	59,49	1010	A+B
6,23	0,14	45,03	48,60	1462	76,25	12,48	0,25	87,27	921	B+C
11,36	0,13	42,88	45,63	1465	79,65	23,53	0,23	76,24	817	A+B+C
Изотерма 25°C										
0,00	12,48	0,00	87,52	1086	1,45	0,00	100	0,00	7213	B
0,00	0,00	51,96	48,04	1394	17,60	0,00	0,00	100	904	C
47,50	0,00	0,00	52,50	1388	2,37	100	0,00	0,00	1044	A
0,00	0,23	51,25	48,52	1393	16,84	0,00	0,40	99,60	905	B+C
46,63	1,32	0,00	52,05	1396	2,53	97,47	2,53	0,00	1027	A+B
14,87	0,00	46,29	38,84	1496	24,80	24,96	0,00	75,04	616	A+C
39,17	0,85	8,38	51,60	1410	4,61	81,53	1,63	16,84	1014	A+B
32,25	0,56	16,76	50,43	1429	7,68	65,89	1,04	33,07	973	A+B
26,03	0,37	25,14	48,46	1446	11,43	51,40	0,67	47,93	904	A+B
20,16	0,26	33,55	46,03	1464	15,78	38,19	0,45	61,36	823	A+B
14,84	0,17	41,98	43,01	1481	21,42	26,73	0,27	73,00	731	A+B
3,87	0,21	49,65	46,27	1414	18,27	7,45	0,36	92,19	840	B+C
7,65	0,19	48,03	44,13	1441	20,29	13,79	0,31	85,90	771	B+C
11,43	0,17	46,45	41,95	1467	22,41	20,24	0,27	79,49	702	B+C
14,71	0,15	46,19	38,95	1492	24,74	24,74	0,23	75,03	619	A+B+C

A - $NaNO_3$, B - $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, C - $Na_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, X - NO_3 , Y - H_2PO_4

Наименьшей растворимостью в изученной системе обладает гипофосфит марганца, а наибольшей - гипофосфит натрия. Поле кристаллизации $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в системе составляет 95,7% при 0°C и 95,9% при 25°C (в процентах от общей площади) [1,3].

Анализ экспериментальных данных (таб. 2) полученных при изотермическом исследовании (при 0 и 25°C) четверных водно-солевых систем $Mn(H_2PO_4)_2 - Mn$

$X_2 - Na_2X_2 - H_2O$ и $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2X_2 - H_2O$ (где X-Cl и NO_3) показывает, что во всех изученных системах, среди фаз находящихся в равновесии, наименьшей растворимостью обладает гипофосфит марганца. При этом область кристаллизации моногидрата гипофосфита марганца во всех случаях занимает наибольшую площадь (в процентах от общей площади поля кристаллизации всей системы).

Таблица 2.

Составы эвтонических точек, равновесных твердых фаз и площадь кристаллизации гипофосфита марганца (S%) в четверных системах, содержащих гипофосфиты, нитраты и хлориды марганца и натрия при 0 и 25°C .

T °C	Система Ic. – IIc. – IIIc. – H_2O 12,20	Состав эвтонической точки, мол. %			Твердая фаза	S%
		Ic.	IIc.	IIIc.		
0	$Mn(H_2PO_4)_2 - Mn(NO_3)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$	1,73	80,7	17,90	A+B+C	94,0
0	$Mn(H_2PO_4)_2 - MnCl_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$	2,93	88,27	8,80	A+Г+Ж	80,9
0	$Mn(H_2PO_4)_2 - Na(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$	0,23	76,24	23,53	A+C+M	95,7
0	$Mn(H_2PO_4)_2 - Na(H_2PO_4)_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$	0,15	96,42	3,43	A+Ж+M	89,7
25	$Mn(H_2PO_4)_2 - Mn(NO_3)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$	1,51	75,95	22,54	A+B+C	95,4
25	$Mn(H_2PO_4)_2 - MnCl_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$	2,95	87,67	9,37	A+Г+Ж	82,9
25	$Mn(H_2PO_4)_2 - Na(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$	0,23	75,03	24,74	A+C+M	95,9
25	$Mn(H_2PO_4)_2 - Na(H_2PO_4)_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$	0,18	94,31	5,51	A+Ж+M	91,8

A - $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, B - $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, C - Na_2NO_3 , Ж - $NaCl$, Г - $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, M - NaH_2PO_4

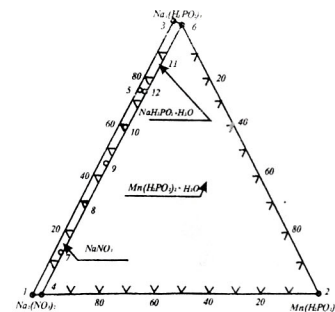


Рис. 1. Поля кристаллизации системы $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ при 0°C

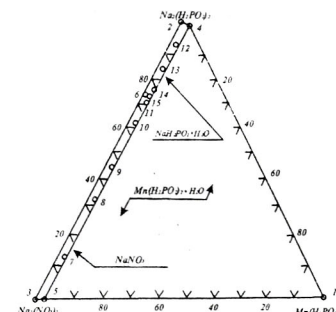


Рис. 2. Поля кристаллизации системы $Mn(H_2PO_4)_2 - Na_2(H_2PO_4)_2 - Na_2(NO_3)_2 - H_2O$ при 25°C

Практическая ценность результатов, полученных при исследовании вышеуказанных четверных водно-солевых систем, заключается в том, что как следует из уравнения обменных реакций, имеющих

место в четверных взаимных системах $NaH_2PO_4 + MnX_2 \rightleftharpoons 2NaX + Mn(H_2PO_4)_2 - H_2O$, растворимость продуктов реакции $Mn(H_2PO_4)_2$ и AX в рассматриваемой системе оказались всегда меньше раствори-

мостей исходных продуктов реакции (AH_2PO_2 и Mn X_2) в состоянии равновесия как при 0°C , так и при 25°C .

Вышеуказанное положение позволяет нам сделать следующее очень важное заключение о том, что равновесие во всех изученных четверных водно-солевых системах при 0 и 25°C смещено в сторону образования гипофосфита марганца.

Кроме того, исходя из составов эвтонических точек и растворимостей отдельных твердых фаз, находящихся в равновесии при 0 и 25°C , можно предполагать, что самой удобной и выгодной (в смысле максимального выхода выпавших кристаллов моногидрата гипофосфита марганца) являются четверные водно-солевые системы, содержащие гипофосфиты, а также нитраты натрия и марганца, так как в этих системах моногидрат гипофосфита марганца обладает самой большой площадью кристаллизации – от 94 до 95,9% (в процентах от общей площади).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кязимова Е.М. Система $\text{NaCl}-\text{NaH}_2\text{PO}_2-\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Азерб.хим. жур. №4, 2003, с.181
2. Schreinemakers Z. AH and de Boot W.C.Z. Anorg. Chem. 6 p. 586
3. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы,

их построение и методы исследования. Изд.-во Моск. Универ., 1987, с.70-78

The system of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Summary

There are three solid phases in the investigated fourfold system at the temperature 25°C $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Fields of the above-mentioned solid phases join in eutonical point on the triangle of composition, at the composition of liquid phase $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - 0.15$, $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - 46.19$, $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - 14.76$.

Xülasə

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemin təyin edilməsi

Təqdim edilmiş dördqollu sistem 25°C üç bərk fazadan ibarətdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu sahədə bərk və maye fazanın evtonika nöqtəsi, % $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - 0.15$, $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - 46.19$, $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 - 14.76$ tərkibinə malikdir.

Məqaləyə AzMİU-nun
"Kimya" kafedrasının müdiri,
prof. Ə.B. Əliyev rəy vermişdir.