

Analyse physico-chimique du système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$

Vahit Alisoğlu*

Département de chimie, université de Kafkase, Kars, Turquie

Reçu le 14 mai 2002 ; accepté le 28 août 2002

Abstract – Physicochemical analysis of the system $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$. To elaborate a new method of synthesis of manganese hypophosphite based on an exchange reaction, the solubility in the $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ system has been investigated by the isothermal method at 25 °C. For the system in question, an invariant quartet point has been determined. Its composition has been determined as following: NaCl 4.12, MnCl_2 41.50, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 2.06 and H_2O 52.32 (wt.%). The crystallisation field of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ occupies 82.9% of the total. **To cite this article: Vahit Alisoğlu, C. R. Chimie 5 (2002) 547–549** © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

sodium / manganese / hypophosphite / crystallisation field / viscosity / system

Résumé – La solubilité et les phases en équilibre dans le système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ sont étudiées par la méthode isothermique à 25 °C, dans le but d'élaborer une méthode pratique de préparation de l'hypophosphite de manganèse par réaction d'échange. Un point invariant quaternaire est déterminé dans le système considéré, dont la composition est la suivante : NaCl 4,12, MnCl_2 41,50, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 2,06 et H_2O 52,32 (% massique). Le domaine de cristallisation de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est égal à 82,9% de la surface totale. **Pour citer cet article : Vahit Alisoğlu, C. R. Chimie 5 (2002) 547–549** © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

sodium / manganèse / hypophosphite / domaines de cristallisation / viscosité / système

1. Introduction

Les hypophosphites des éléments alcalins sont préparés en traitant les solutions chaudes des hydroxydes alcalins par du phosphore blanc :



On obtient, de la même manière, les hypophosphites des éléments dont les hydroxydes sont suffisamment solubles, par exemple : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, etc. [1].

L'obtention de l'hypophosphite d'éléments (tels que les éléments *d*) dont l'hydroxyde n'est pas soluble est réalisée par une autre méthode, plus compliquée et plus coûteuse. Dans les articles précédents, on a souligné l'importance de l'étude physico-chimique des systèmes quaternaires réciproques $\text{A}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$,

$\text{X}^-//\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{Br}$), dont les résultats peuvent être utilisés afin de préparer de l'hypophosphite de manganèse en se basant sur la réaction d'échange [2–4].

Nous présentons dans cet article les résultats de l'étude du système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C.

2. Partie expérimentale

Pour la partie expérimentale de cette étude, nous avons utilisé les sels NaCl, MnCl_2 et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, cristallisés deux fois. Nous avons également mesuré la viscosité et la densité du liquide en équilibre. La viscosité est mesurée par la méthode d'Ostwald et la densité par pycnométrie. La caractérisation des phases

* Correspondance et tirés à part.

Tableau 1. Le système $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C.

Phase liquide (% en masse)			d (kg m ⁻³)	η (10 ⁻³ Pa s)	Phase liquide (% molaire de sels)			Phase solide (*)
Na_2Cl_2	MnCl_2	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$			Na_2Cl_2	MnCl_2	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	
26,42	0,00	0,00	1199	1,50	100	0,00	0,00	A
0,00	43,60	0,00	1491	8,38	0,00	0,00	100	B
0,00	0,00	12,48	1086	1,45	0,00	0,00	100	C
22,68	0,00	6,63	1247	2,08	84,41	0,00	15,59	(A+C)**
4,89	40,43	0,00	1509	15,75	11,53	88,47	0,00	(A+B)**
0,00	42,14	3,85	1516	12,91	0,00	94,15	5,85	(B+C)**
20,69	3,75	6,31	1262	2,80	73,46	12,33	14,21	A+C
18,59	8,26	5,91	1286	3,82	61,95	25,57	12,48	A+C
16,48	13,12	5,52	1314	5,12	51,25	37,89	10,86	A+C
14,17	17,83	4,95	1340	6,55	41,86	48,91	9,23	A+C
12,33	21,85	4,57	1368	8,31	34,74	57,12	8,14	A+C
10,38	26,31	4,02	1395	9,52	27,78	65,42	6,80	A+C
8,16	31,42	3,34	1433	11,83	20,69	73,94	5,37	A+C
6,42	35,46	2,78	1462	13,79	15,60	80,12	4,28	A+C
2,10	41,82	2,96	1519	14,53	4,92	90,71	4,37	B+C
4,12	41,50	2,06	1552	16,20	9,37	87,67	2,96	(A+B+C)***

* A : NaCl, B : $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, C : $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ** point invariant ternaire; *** point invariant quaternaire.

solides en équilibre est réalisée par la méthode des restes de Schreinemakers [5].

Les ions constituant le système étudié, parmi lesquels figurent Na^+ , Mn^{2+} , Cl^- , H_2PO_2^- , sont dosés par les méthodes analytiques classiques [6, 7].

Nous avons étudié les deux systèmes ternaires $\text{Na}_2\text{Cl}_2/\text{MnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ et la coupe diagonale $\text{Na}_2\text{Cl}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ du système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$ par la méthode isothermique, à 25 °C.

On constate, à partir des travaux effectués, que, pour le système $\text{Na}_2\text{Cl}_2/\text{MnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides NaCl et $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, correspond à la composition suivante (% en masse) : NaCl 4,89, MnCl_2 40,43 et H_2O 54,68. En présence de MnCl_2 , la solubilité de NaCl diminue de 26,42 à 4,89% au point invariant ternaire (invariant isotherme-isobare).

Pour le système $\text{MnCl}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$, le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, correspond à la composition suivante (% massique) : $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 3,85, MnCl_2 42,14 et H_2O 54,01. En présence de MnCl_2 , la solubilité de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ diminue de 12,48 à 3,85% au point invariant ternaire (invariant isotherme-isobare).

Dans la section diagonale $\text{Na}_2\text{Cl}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$, les seules phases solides en équilibre avec le liquide sont $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et NaCl. Un point de double saturation en sels est observé, dont les coordonnées sont : NaCl 22,68, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 6,63 et H_2O 70,69 (% massique). En présence de NaCl, la solubilité de l'hypophosphite de manganèse diminue de 12,48 à 6,63% au point invariant ternaire (invariant isotherme-isobare).

L'étude du système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$ est réalisée de la manière suivante : un mélange, correspondant au point de double saturation en sels de chaque ternaire constitutif du système quaternaire étudié, est préparé. Ce mélange contient un excès de sels non dissous ; le quatrième constituant est alors ajouté jusqu'à saturation et apparition de celui-ci à l'état solide. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1 et sur la Fig. 1.

On constate, à partir des travaux effectués, que, dans le système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$, les trois phases solides suivantes observées : NaCl, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le point invariant quaternaire dans lequel se trouvent en équilibre les phases solides indiquées ci-dessus correspond à la composition suivante (% massique) : NaCl 4,12, MnCl_2 41,50, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 2,06 et H_2O 52,32. La composition du même point invariant quaternaire peut être exprimée aussi en % molaire de sels : Na_2Cl_2 9,37, MnCl_2 87,67 et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 2,96.

La viscosité et la masse volumique de la phase liquide en équilibre au point invariant quaternaire sont respectivement de $16,20 \times 10^{-3}$ Pa s et 1522 kg m^{-3} .

3. Conclusion

Un point invariant quaternaire est déterminé dans le système quaternaire considéré, dont la composition est la suivante (% en masse) : NaCl 4,12, MnCl_2 41,50, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 2,06 et H_2O 52,32%. Dans ce point invariant quaternaire, les trois phases solides suivantes se trouvent en équilibre avec la phase liquide : NaCl, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En se basant sur les résultats obtenus, on peut déduire la conclusion suivante : dans le système qua-

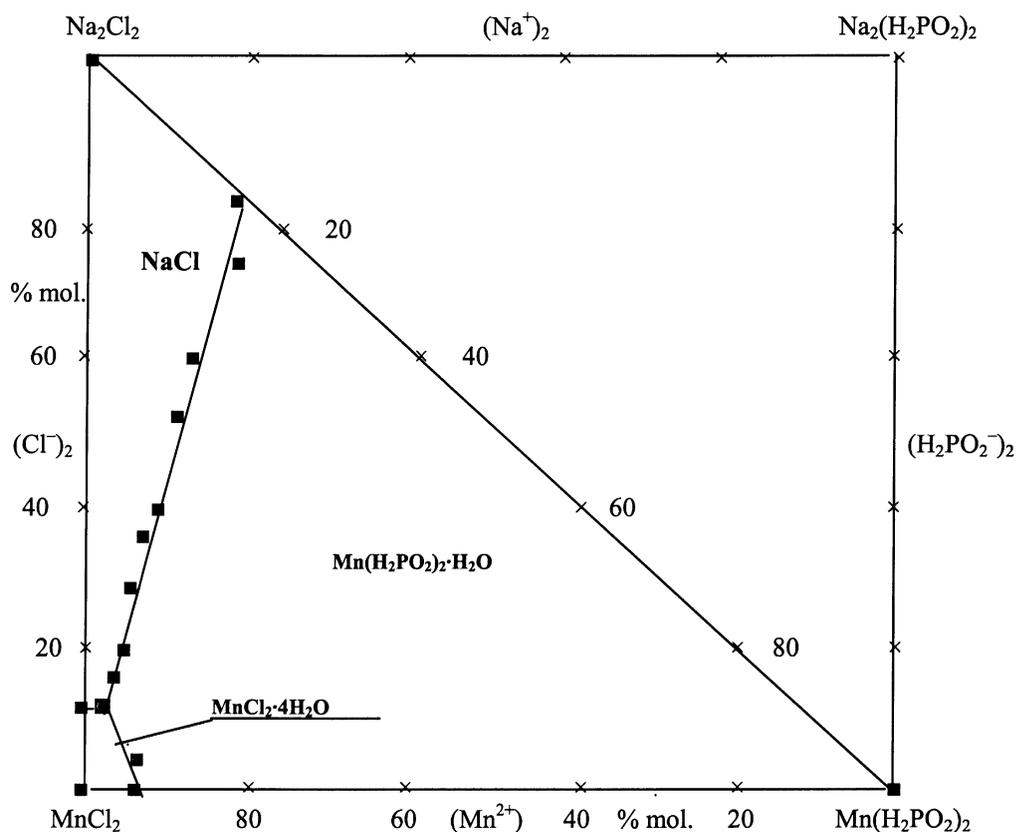
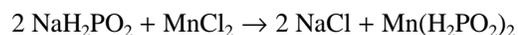


Fig. 1. Le domaine de cristallisation du système $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C. Les compositions sont exprimées en pourcentage molaire de mélange salin.

ternaire $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$, étudié à la température de 25 °C, l'hypophosphite de manganèse présente la plus petite solubilité de tous les constituants et le domaine de cristallisation de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le diagramme (Fig. 1) est égal à 82,9% de la surface totale.

Finalement, on peut dire que la préparation de l'hypophosphite de manganèse peut être réalisée en se

basant sur la réaction d'échange entre l'hypophosphite de sodium et le chlorure de manganèse, car l'équilibre dans le système quaternaire réciproque considéré est déplacé dans le sens de formation de l'hypophosphite de manganèse.



Références

- [1] V.A. Aliev, S.M. Velieva, Zr. Neorg. Khim. 30 (1985) 798–800.
- [2] V. Aliev, R. Dolinina, S. Gadjiev, 1990, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. II 310 (1990) 1191–1194.
- [3] R.M. Dolinina, V.A. Aliev, I.N. Lepschikov, Zr. Neorg. Khim. 34 (1990) 1324–1326.
- [4] V. Alisoglu, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC 1 (1998) 781–785.
- [5] V.Y. Anossov, M.I. Ozerova, V.Y. Fialkova, Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza, Nauk, Moscou, 1978, pp. 175–357.
- [6] R. Prshibil, Kompleksy v khimicheskom analize, Īzd. Inost. Lit. (1960) 306–308.
- [7] T.D. Verbitskaya, N.K. Romanova, Zavodskaya Laboratoriya 26 (1960) 818–820.