



Communication / Preliminary communication

# Étude de la solubilité des phases en équilibre dans le système $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$

Vahit Alisoğlu

Département de Chimie, université de Kafkase, Kars, Turquie

Reçu le 3 février 2003 ; accepté après révision le 23 novembre 2004

Disponible sur internet le 01 juillet 2005

## Résumé

Les phases en équilibre et leur solubilité dans le système quaternaire  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$  sont étudiées par la méthode isothermique à la température de 25 °C, dans le but d'élaborer une méthode pratique de préparation de l'hypophosphite de manganèse  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , par réaction d'échange. Deux points invariants quaternaires sont déterminés dans le système considéré, dont les compositions sont les suivantes (% en masse) :  $E_1 - \text{NaBr } 13,72, \text{MnBr}_2 \text{ } 58,36, \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \text{ } 1,28$  et  $\text{H}_2\text{O } 26,64$  ;  $E_2 - \text{NaBr } 22,00, \text{NaH}_2\text{PO}_2 \text{ } 40,22, \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \text{ } 0,39$  et  $\text{H}_2\text{O } 17,39$ . Le domaine de cristallisation de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est égal à 92,0% de la surface totale. *Pour citer cet article : V. Alisoğlu, C. R. Chimie 8 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

## Abstract

**Study of solubility and of phases in the equilibrium in the  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$  system.** To elaborate a new method of synthesis of manganese hypophosphite  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  based on an exchange reaction, the solubility of the phases in the equilibrium in the  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$  system has been investigated by the isothermal method at 25°C. For the system in question, the two invariants quartets points have been determined, of which compositions are:  $E_1 - \text{NaBr } 13.72, \text{MnBr}_2 \text{ } 58.36, \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \text{ } 1.28$  and  $\text{H}_2\text{O } 26.64$ ;  $E_2 - \text{NaBr } 22.00, \text{NaH}_2\text{PO}_2 \text{ } 40.22, \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \text{ } 0.39$  and  $\text{H}_2\text{O } 17.39$ . The crystallization field of the  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  occupies 92,0% of the total area. *To cite this article : V. Alisoğlu, C. R. Chimie 8 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots-clés :** Manganèse ; Hypophosphite ; Domaines de cristallisation ; Viscosité ; Système

**Keywords:** Manganese; Hypophosphite; Crystallization field; Viscosity; System

## 1. Introduction

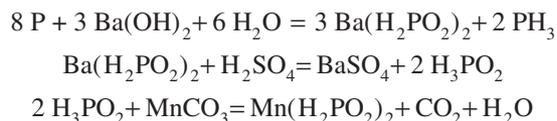
Les hypophosphites des éléments alcalins sont préparés en traitant les solutions chaudes des hydroxydes alcalins par du phosphore blanc :



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 des hypophosphites 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. À cet effet, l'acide hypophosphoreux est pré-

paré par réaction de l'hypophosphite de baryum avec l'acide sulfurique à 100% [2]; on le fait agir ensuite sur l'oxyde ou sur le carbonate du métal. Par exemple, l'obtention de l'hypophosphite de manganèse peut être représentée par les réactions suivantes :



Dans les articles précédents [3–6], l'importance de l'étude physicochimique des systèmes quaternaires réciproques  $\text{A}^+, \text{Mn}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-, \text{X}^-/\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Na, K, NH}_4$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl, Br}$ ) a été souligné. Leurs caractéristiques peuvent être utilisées pour préparer de l'hypophosphite de manganèse en se basant sur une réaction d'échange entre anions et cations.

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

## 2. Partie expérimentale

L'étude du système quaternaire  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  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 et le quatrième constituant est alors ajouté jusqu'à saturation et apparition de celui-ci à l'état solide.

Pour réaliser la partie expérimentale de cette étude, on a utilisé les sels  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$  et  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$ , 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 solides en équilibre est réalisée par la méthode des restes de Schreinemakers [7].

Les ions constituant le système étudié, parmi lesquels figurent  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , sont dosés par les méthodes analytiques classiques [8–10].

Nous avons étudié les quatre systèmes ternaires  $\text{NaBr}/\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr}/\text{MnBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$  et la coupe diagonale  $\text{NaBr}/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$  du système

quaternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  par la méthode isothermique à la température 25°C.

On constate que, pour le système  $\text{NaBr}/\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , correspond à la composition suivante (% en masse):  $\text{NaBr}$  22,11,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  40,28 et  $\text{H}_2\text{O}$  37,61. En présence de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , la solubilité de  $\text{NaBr}$  diminue de 49,44 à 22,11% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

Pour le système  $\text{NaBr}/\text{MnBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ , le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , correspond à la composition suivante (% en masse):  $\text{NaBr}$  13,95,  $\text{MnBr}_2$  58,42 et  $\text{H}_2\text{O}$  27,63. En présence de  $\text{MnBr}_2$ , la solubilité de  $\text{NaBr}$  diminue de 49,44 à 13,95% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

La courbe de solubilité mutuelle du système  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$  renferme deux branches de cristallisation, dont l'intersection correspond au point invariant ternaire, de composition (% en masse) :  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  51,25,  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  0,23 et  $\text{H}_2\text{O}$  48,52. En présence de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , la solubilité de  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  diminue de 12,48 à 0,23% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare). Deux phases solides se trouvent en équilibre en ce point, à savoir:  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Pour le système  $\text{MnBr}_2/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ , le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , correspond à la composition suivante (% en masse):  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  1,76,  $\text{MnBr}_2$  59,74 et  $\text{H}_2\text{O}$  38,50. En présence de  $\text{MnBr}_2$ , la solubilité de  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  diminue de 12,48 à 1,76 % au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

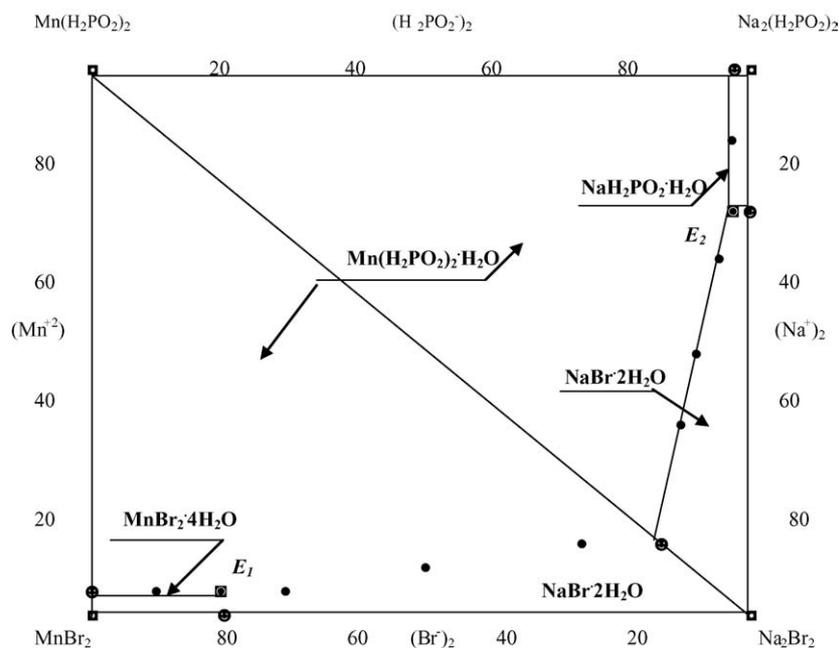
Dans la section diagonale  $\text{NaBr}/\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ , les seules phases solides en équilibre avec le liquide sont  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Un point de double saturation en sels est observé, dont les coordonnées sont:  $\text{NaBr}$  46,62,  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  3,92 et  $\text{H}_2\text{O}$  49,40 (% massique). En présence de  $\text{NaBr}$ , la solubilité de  $\text{Mn(H}_2\text{PO}_2)_2$  diminue de 12,48 à 3,92 % au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

Les caractérisations des points invariants (ternaires et quaternaires) déterminés dans le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  sont présentées dans le Tableau 1 et sur la Fig. 1.

Tableau 1

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

Phase liquide (% en masse)				$d$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$\eta$ ( $10^{-3}$ Pa s)	Phase liquide (% mol. de sel)				Phase solide (*)
NaBr	MnBr <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
49,44	0,00	0,00	0,00	1548	2,05	100,00	0,00	0,00	0,00	A
0,00	60,90	0,00	0,00	1969	13,71	0,00	100,00	0,00	0,00	B
0,00	0,00	51,96	0,00	1394	17,60	0,00	0,00	100,00	0,00	C
0,00	0,00	0,00	12,48	1086	1,45	0,00	0,00	0,00	100,00	D
<b>22,11</b>	<b>0,00</b>	<b>40,28</b>	<b>0,00</b>	<b>1627</b>	<b>26,80</b>	<b>31,92</b>	<b>0,00</b>	<b>68,08</b>	<b>0,00</b>	(A+C)**
<b>13,95</b>	<b>58,42</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>2023</b>	<b>17,10</b>	<b>19,94</b>	<b>80,06</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	(A+B)**
<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>51,25</b>	<b>0,23</b>	<b>1393</b>	<b>16,84</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>99,60</b>	<b>0,40</b>	(C+D)**
<b>0,00</b>	<b>59,74</b>	<b>0,00</b>	<b>1,76</b>	<b>1978</b>	<b>16,25</b>	<b>0,00</b>	<b>96,69</b>	<b>0,00</b>	<b>3,31</b>	(B+D)**
<b>46,62</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>3,92</b>	<b>1576</b>	<b>2,27</b>	<b>91,44</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>8,56</b>	(A+D)**
36,64	14,53	0,00	3,16	1709	6,69	67,73	25,75	0,00	6,52	A+D
26,08	30,98	0,00	2,32	1845	11,22	44,70	50,88	0,00	4,42	A+D
17,22	49,81	0,00	1,58	1985	15,75	25,82	71,56	0,00	2,62	A+D
4,61	59,31	0,00	1,50	2001	16,78	7,27	89,92	0,00	2,81	B+D
<b>13,72</b>	<b>58,36</b>	<b>0,00</b>	<b>1,28</b>	<b>2047</b>	<b>17,85</b>	<b>19,31</b>	<b>78,69</b>	<b>0,00</b>	<b>2,00</b>	(A+B+D)***
36,25	0,00	16,20	1,35	1601	12,23	63,92	0,00	33,42	2,66	A+D
31,14	0,00	24,18	0,86	1613	17,28	51,46	0,00	46,96	1,58	A+D
26,42	0,00	32,76	0,58	1625	22,18	40,42	0,00	58,61	0,97	A+D
7,32	0,00	47,75	0,28	1474	20,17	11,51	0,00	87,99	0,50	C+D
<b>22,00</b>	<b>0,00</b>	<b>40,22</b>	0,39	<b>1635</b>	<b>27,15</b>	<b>31,65</b>	<b>0,00</b>	<b>67,72</b>	<b>0,63</b>	(A+C+D)***

(\*) A: NaBr·2 H<sub>2</sub>O, B: MnBr<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, C: NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, D: Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ; \*\* point invariant ternaire ; \*\*\* point invariant quaternaire.Fig. 1. Le domaine de cristallisation des sel NaBr·2 H<sub>2</sub>O, MnBr<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O et Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O dans le système  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  à 25 °C. Les compositions sont exprimées en pourcentage molaire de mélange salin.

### 3. Discussion et conclusion

Deux points invariants quaternaires sont déterminés dans le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  étudié à la température de 25 °C.

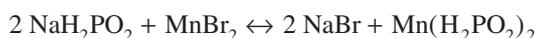
La composition du premier point invariant quaternaire  $E_1$  (Fig. 1) est la suivante (% en masse): NaBr 13,72,  $\text{MnBr}_2$  58,36,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  1,28 et  $\text{H}_2\text{O}$  26,64%. Dans ce point invariant, les trois phases solides suivantes se trouvent en équilibre avec la phase liquide :  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La viscosité et la masse volumique de la phase liquide en équilibre au point en question sont respectivement de  $17,85 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  et  $2047 \text{ kg m}^{-3}$ .

Dans le deuxième point invariant quaternaire  $E_2$  (Fig. 1), trois phases solides suivantes se trouvent en équilibre avec la phase liquide:  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La composition du point invariant considéré est la suivante (% en masse) : NaBr 22,00,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  40,22,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  0,39 et  $\text{H}_2\text{O}$  37,39. La viscosité et la masse volumique de la phase liquide en équilibre pour le point en question sont respectivement de  $27,15 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  et  $1635 \text{ kg m}^{-3}$ .

Se basant sur les résultats obtenus, on peut déduire la conclusion suivante : dans le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$ , étudié à la température de 25 °C, l'hypophosphite de manganèse a la plus faible 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 92,0% de la surface totale.

Finalement, on peut dire que la préparation de l'hypophosphite de manganèse  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  peut être réalisée en se basant sur la réaction d'échange entre l'hypophosphite de sodium et le bromure de manganèse, car l'équilibre dans le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-, (\text{H}_2\text{PO}_2)^-/\text{H}_2\text{O}$  est déplacé dans le sens de formation de l'hypophosphite de manganèse  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$



### Références

- [1] R. Paris, P. Tardy, C. R. Acad. Sci. Paris 223 (1946) 242.
- [2] J.R. Van Wazer, in: Encyclopedia of Chemical Technology Vol.10, Interscience Publishers, New York, 1953, pp. 488–492.
- [3] V.A. Aliev, S.M. Velieva, Zr. Neorg. Khim. 30 (1985) 798.
- [4] R.M. Dolinina, V.A. Aliev, I.N. Lepeschkov, Zr. Neorg. Khim. 34 (1990) 1324.
- [5] V. Aliev, R. Dolinina, S. Gadjiev, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II 310 (1990) 1191–1194.
- [6] V. Alisoğlu, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC 1 (1998) 781.
- [7] F.F. Pardon, V.W. Slater, in: Aqueous Solutions and the Phase Diagram, London, 1946, pp. 25–31.
- [8] R. Prshibil, Kompleksy v khimicheskom analize, Izd. Inost. Lit. (1960) 306.
- [9] T.D. Verbitskaya, N.K. Romanova, Zavodskaya Laboratoriya 26 (1960) 818.
- [10] V.F. Gillebrandt, Prakticheskoye Rukovodstvo po Neorganicheskomu Analizu, M., Goskhimizdat (1957) 811.