

Communication / Preliminary communication

Étude de la solubilité et des phases en équilibre dans le système quaternaire réciproque K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$

Vahit Alısođlu*, Vedat Adıguzel

Département de chimie, université de Kafkase, 36100 Kars, Turquie

Reçu le 23 août 2007 ; accepté après révision le 11 décembre 2007

Available online 4 March 2008

Résumé

Les phases en équilibre et leur solubilité dans le système quaternaire K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$ sont étudiées par la méthode isotherme à la température de 25 °C, dans le but d'élaborer une méthode pratique de préparation de l'hypophosphite de manganèse $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$, par réaction d'échange. Deux points invariants quaternaires sont déterminés dans le système considéré, dont les compositions sont les suivantes (% en masse) : $E_1 - KBr$ 10,21, $MnBr_2$ 57,37, $Mn(H_2PO_2)_2$ 1,35 et H_2O 31,07 ; $E_2 - KBr$ 3,12, KH_2PO_2 72,22, $Mn(H_2PO_2)_2$ 0,12 et H_2O 24,54. Le domaine de cristallisation de $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ est égal à 91,6% de la surface totale. **Pour citer cet article :** V. Alısođlu, V. Adıguzel, C. R. Chimie 11 (2008).

© 2008 Published by Elsevier Masson SAS on behalf of Académie des sciences.

Abstract

Study of solubility and of phases at equilibrium in the K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$ system. To elaborate a new method of synthesis of manganese hypophosphite $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ based on an exchange reaction, the solubility of the phases at equilibrium in the K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$ system has been investigated by the isothermal method at 25 °C. For the system under investigation, the two invariants quartets points have been determined, of which compositions are: $E_1 - KBr$ 10.21, $MnBr_2$ 57.37, $Mn(H_2PO_2)_2$ 1.35 and H_2O 31.07; $E_2 - KBr$ 3.12, KH_2PO_2 72.22, $Mn(H_2PO_2)_2$ 0.12 and H_2O 24.54. The crystallization field of the $Mn(H_2PO_2)_2$ occupies 91.6% of the total area. **To cite this article:** V. Alısođlu, V. Adıguzel, C. R. Chimie 11 (2008).

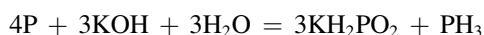
© 2008 Published by Elsevier Masson SAS on behalf of Académie des sciences.

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

Keywords: Manganese; Hypophosphite; Crystallization; Viscosity; System

1. Introduction

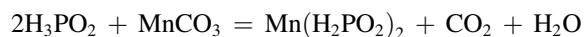
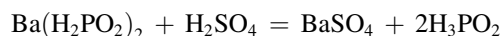
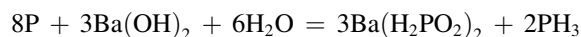
Les hypophosphites des éléments alcalins sont préparés en traitant les solutions chaudes des hydroxydes alcalins par du phosphore blanc :



* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : vahitalisoglu@mymet.com (V. Alısođlu).

On obtient, de la même manière, les hypophosphites à partir des éléments dont les hydroxydes sont suffisamment solubles, par exemple : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, etc. [1]. L'obtention des hypophosphites d'éléments (tels que les éléments de transition) 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 préparé 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 [3–8], l'importance de l'étude physicochimique des systèmes quaternaires réciproques A^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{X}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{Br}$) a été soulignée. 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 K^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C pour préparer ce sel.

2. Partie expérimentale

L'étude du système quaternaire K^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ 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 sel non dissous ; 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 KBr , KH_2PO_2 , MnBr_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 solides en équilibre est réalisée par la méthode des « restes » de Schreinemakers [9]. Les ions constituant le système étudié, parmi lesquels figurent K^+ , Mn^{2+} , Br^- et H_2PO_2^- , sont dosés par les méthodes analytiques classiques [10–12].

Nous avons étudié les quatre systèmes ternaires $\text{KBr}/\text{KH}_2\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KBr}/\text{MnBr}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}_2\text{PO}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/$

Tableau 1
Système quaternaire réciproque K^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C

Phase liquide (% en masse)				d (kg m^{-3})	η (10^{-3} Pa s)	Phase liquide (% mol. de sel)				Phase solide ^a
KBr	MnBr ₂	KH ₂ PO ₂	Mn(H ₂ PO ₂) ₂			K ₂ Br ₂	MnBr ₂	(K ₂ (H ₂ PO ₂) ₂) ₂	Mn(H ₂ PO ₂) ₂	
40,10	0,00	0,00	0,00	1381	0,81	100	0,00	0,00	0,00	A
0,00	60,90	0,00	0,00	1969	13,71	0,00	100	0,00	0,00	B
0,00	0,00	72,81	0,00	1568	32,64	0,00	0,00	100	0,00	C
0,00	0,00	0,00	12,48	1086	1,45	0,00	0,00	0,00	100	D
10,49	56,81	0,00	0,00	2082	24,11	14,29	85,71	0,00	0,00	(A + B) ^b
3,28	0,00	72,26	0,00	1597	35,72	3,82	0,00	96,18	0,00	(A + C) ^b
39,10	0,00	0,00	3,10	1405	0,98	90,77	0,00	0,00	9,23	(A + D) ^b
0,00	59,74	0,00	1,76	1978	16,25	0,00	96,69	0,00	3,31	(B + D) ^b
0,00	0,00	72,73	0,16	1572	33,25	0,00	0,00	99,74	0,26	(C + D) ^b
35,06	0,00	4,76	2,55	1417	9,23	80,05	0,00	12,44	7,51	A + D
27,78	0,00	14,25	1,73	1439	7,85	60,00	0,00	35,22	4,78	A + D
21,35	0,00	23,11	1,16	1461	12,15	43,31	0,00	53,64	3,05	A + D
15,76	0,00	34,43	0,74	1491	17,68	28,09	0,00	70,21	1,70	A + D
6,92	0,00	56,12	0,28	1544	27,92	9,66	0,00	89,84	0,50	A + D
3,12	0,00	72,22	0,12	1582	35,58	3,63	0,00	96,20	0,17	(A + C + D) ^c
34,82	8,53	0,00	2,86	1506	4,37	72,64	19,67	0,00	7,69	A + D
26,20	25,46	0,00	2,35	1708	11,15	45,65	49,09	0,00	5,26	A + D
17,55	42,50	0,00	1,85	1911	17,93	26,19	70,26	0,00	3,56	A + D
5,08	58,57	0,00	1,55	2043	24,38	7,05	90,17	0,00	2,78	B + D
10,21	57,37	0,00	1,35	2107	24,67	13,53	84,17	0,00	2,30	(A + B + D) ^c

^a A : KBr, B : $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C : KH_2PO_2 , D : $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^b Point invariant ternaire.

^c Point invariant quaternaire.

H_2O , $\text{MnBr}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ et la coupe diagonale $\text{K}_2\text{Br}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ du système quaternaire réciproque K^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ par la méthode isotherme à la température de 25 °C.

On constate que, pour le système $\text{KBr}/\text{KH}_2\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$, le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides KBr et KH_2PO_2 , correspond à la composition suivante (% en masse) : KBr 3,28, KH_2PO_2 72,26 et H_2O 24,46. En présence de KH_2PO_2 , la solubilité de KBr diminue de 40,10 à 3,28% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

Pour le système $\text{KBr}/\text{MnBr}_2/\text{H}_2\text{O}$, le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides KBr et $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, correspond à la composition suivante (% en masse) : KBr 10,49, MnBr_2 56,81 et H_2O 32,70. En présence de MnBr_2 , la solubilité de KBr diminue de 40,10 à 10,49% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

La courbe de solubilité mutuelle du système $\text{KH}_2\text{PO}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$ renferme deux branches de cristallisation, dont l'intersection correspond au point invariant ternaire, de composition (% en masse) : KH_2PO_2 72,73, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 0,16 et H_2O 27,11. En présence de KH_2PO_2 , la solubilité de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

diminue de 12,48 à 0,16% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare). Deux phases solides se trouvent en équilibre en ce point, à savoir KH_2PO_2 et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pour le système $\text{MnBr}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$, le point invariant ternaire, où se trouvent en équilibre les phases solides $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, correspond à la composition suivante (% en masse) : $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 1,76, MnBr_2 59,74 et H_2O 38,50. En présence de MnBr_2 , la solubilité de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ diminue de 12,48 à 1,76% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

Dans la section diagonale $\text{K}_2\text{Br}_2/\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$, 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 KBr . Un point de double saturation en sels est observé, dont les coordonnées sont : KBr 39,10, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 3,10 et H_2O 57,80 (% massique). En présence de KBr , la solubilité de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ diminue de 12,48 à 3,10% au point invariant ternaire (invariant isotherme–isobare).

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

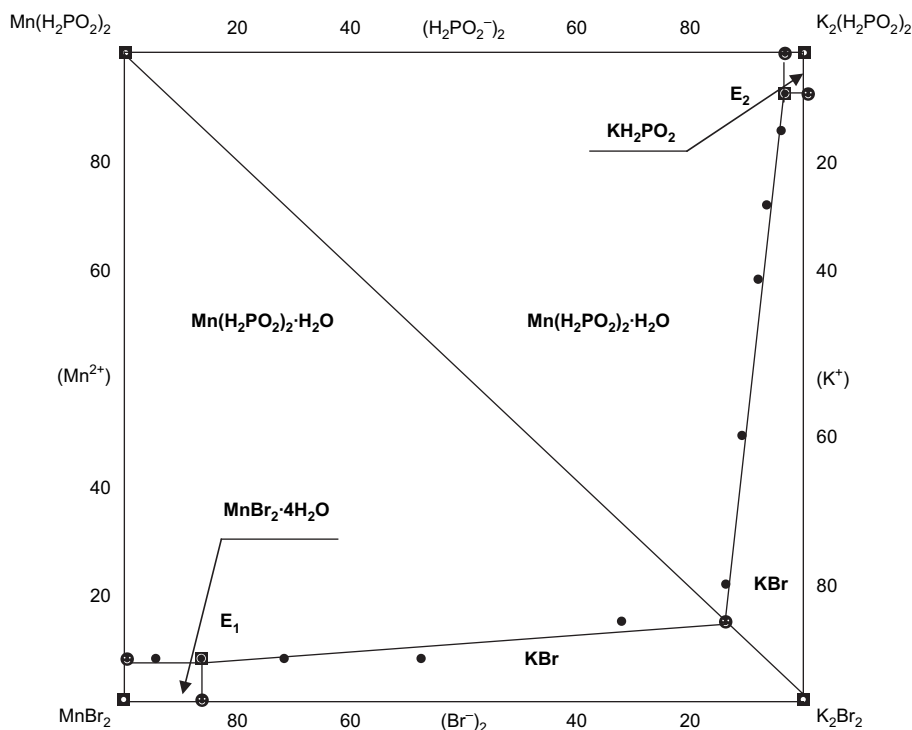


Fig. 1. Domaine de cristallisation des sels KBr , $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_2 et $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le système K^+ , $\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$, $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-//\text{H}_2\text{O}$ à 25 °C. Les compositions sont exprimées en pourcentage molaire de mélange salin.

3. Discussion et conclusion

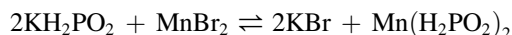
Deux points invariants quaternaires sont déterminés dans le système quaternaire réciproque K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$ étudié à la température de 25 °C.

La composition du premier point invariant quaternaire E_1 (Fig. 1) est la suivante (% en masse) : KBr 10,21, $MnBr_2$ 57,37, $Mn(H_2PO_2)_2$ 1,35 et H_2O 31,07%. Dans ce point invariant, les trois phases solides suivantes se trouvent en équilibre avec la phase liquide : KBr, $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ et $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$. La viscosité et la masse volumique de la phase liquide en équilibre au point en question sont respectivement de $24,67 \times 10^{-3}$ Pa s et 2107 kg m^{-3} .

Dans le deuxième point invariant quaternaire E_2 (Fig. 1), les trois phases solides suivantes se trouvent en équilibre avec la phase liquide : KBr, KH_2PO_2 et $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$. La composition du point invariant considéré est la suivante (% en masse) : KBr 3,12, KH_2PO_2 72,22, $Mn(H_2PO_2)_2$ 0,12 et H_2O 24,54%. La viscosité et la masse volumique de la phase liquide en équilibre au point en question sont respectivement de $35,58 \times 10^{-3}$ Pa s et 1582 kg m^{-3} .

En se basant sur les résultats obtenus, on est conduit à la conclusion suivante : dans le système quaternaire réciproque K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$, étudié à la température de 25 °C, l'hypophosphite de manganèse a la plus faible solubilité des trois constituants et le domaine de cristallisation de $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ sur le diagramme (Fig. 1) est égal à 91,6% de la surface totale. Ainsi, la préparation de l'hypophosphite de manganèse $Mn(H_2PO_2)_2$ peut être réalisée en utilisant la réaction

d'échange entre l'hypophosphite de potassium et le bromure de manganèse, car l'équilibre dans le système quaternaire réciproque K^+ , Mn^{2+}/Br^- , $(H_2PO_2)^-//H_2O$ est déplacé dans le sens de la formation de l'hypophosphite de manganèse $Mn(H_2PO_2)_2$



La solution restante, après en avoir séparé des cristaux d'hypophosphite de manganèse $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$, peut être récupérée et utilisée comme engrais liquide à base de bromure de potassium, contenant des ions Mn(II) comme microcomposants.

Références

- [1] R. Paris, P. Tardy, C. R. Acad. Sci. Paris 223 (1946) 242.
- [2] J.R. Van Wazer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, Interscience Publishers, New York, 1953, p. 488.
- [3] V.A. Aliev, S.M. Velieva, Zh. Neorg. Khim. 30 (1985) 798.
- [4] R.M. Dolinina, V.A. Aliev, I.N. Lepeschkov, Zh. Neorg. Khim. 34 (1990) 1324.
- [5] V. Aliev, R. Dolinina, S. Gadjeiev, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. II 310 (1990) 1191.
- [6] V. Alisoglu, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. IIC 1 (1998) 781.
- [7] V. Alisoglu, J. Soc. Alger. Chim. 14 (1) (2004) 167.
- [8] Vahit Alisoglu, C. R. Chimie 8 (2005) 1684.
- [9] F.F. Pardon, V.W. Slater, in : Aqueous Solutions and the Phase Diagram, London, 1946, p. 25.
- [10] R. Prshibil, Kompleksny vy khimicheskoy analize, Izd. Inost. Lit., 1960, p. 306.
- [11] T.D. Verbitskaya, N.K. Romanova, Zavodskaya Lab. 26 (1960) 818.
- [12] V.F. Gillebrandt, Prakticheskoye rukovodstvo po neorganicheskomu analizu, Goskhimizdat, Moscow, 1957, p. 811.