

B GRUBU METALLERİ (GEÇİŞ METALLERİ)

VIB grubu metallerinin özellikleri, doğada bulunuşu, elde edilme metotları, tepkimeleri, diğer elementler ile olan bileşiklerinin özellikleri ve kullanım alanları

VİB GRUBU METALLERİ

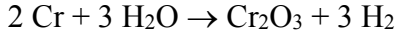
24 Cr Krom 51.9961
42 Mo Molibden 95.94
74 W Volfram 183.84
106 Sg Seaborgium (266)

Cr, 1762 yılında Johan Gottlob Lehman tarafından kırmızı renkli krokoit minerali ($PbCrO_4$) olarak tanımlanmış, 1797 yılında Sibirya' daki bir maden yatağında Louis Vauquelin tarafından bulunmuş, 1854 yılında Bunsen tarafından $CrCl_2$ ' nin elektrolizinden saf olarak elde edilmiştir. Yakutun kırmızı rengi ve zümrütün yeşil rengi Cr' den kaynaklanmaktadır. Kromit hâlinde Balıkesir, Bursa, Elazığ, İçel, Konya, Kütahya ve Muğla illerinde zengin Cr yataklarına sahip olan ülkemiz, dünya Cr ihtiyacının yaklaşık %20' sini karşılamaktadır. Önemli bir Mo minerali olan molibdenit, uzun yıllar bir Pb minerali veya grafit sanılmıştır. Bu mineralin MoS_2 olduğu, 1778 yılında İsveç asıllı Alman eczacı ve kimyacı Carl Wilhelm Scheele tarafından gösterilmiştir. 1782 yılında İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm, Mo' yu metal olarak ayırmış ve Yunanca' da Pb anlamına gelen molybdos sözcüğünden esinlenerek molibden adını vermiştir. W, 1871 yılında yine Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiş ve 1858 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından elde edilmiştir. İsveç dilinde ağır taş anlamına gelmektedir.

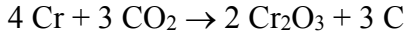
VİB GRUBU METALLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

1. Cr, havada ve suda oksitlenmemektedir.

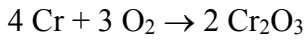
2. Yüksek sıcaklıklarda su buharı ile etkileşmektedir.



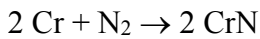
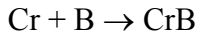
3. Cr, CO₂ ortamında atmosferinde Cr₂O₃ vermektedir.



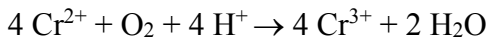
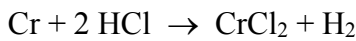
4. Cr, oksijen alevinde yanarak Cr₂O₃ vermektedir.



5. Cr; B, C, N₂ ve Si ile bileşikler oluşturmaktadır.

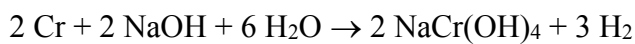


6. Cr, seyreltik HCl' de H₂ çıkararak çözünmektedir. Ancak oluşan mavi renkli Cr²⁺ iyonu, hava oksijeni ile hemen yeşil renkteki Cr³⁺ iyonuna dönüşmektedir.



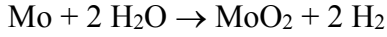
7. Cr, seyreltik H₂SO₄ ve HNO₃' de çözünmektedir. Ancak, derişik HNO₃ veya H₂O₂ gibi bir yükseltgen ile etkileştirilmesi, uzun süre havada bırakılması veya NO₃⁻, SO₄²⁻ veya OH⁻ iyonu içeren bir elektroliz hücresinde anot olarak kullanılması durumunda seyreltik asitlerde çözünmemektedir. Cr' nin bu pasif durumu kalıcı değildir. Isıtılması, bir elektroliz hücresinde katot olarak kullanılması veya bir indirgen çözeltide bırakılması sonrasında tekrar seyreltik asitlerde çözünmeye başlamaktadır.

8. NaOH, Cr' ye etki ederek sodyum kromit ve hidrojen vermektedir.



KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

9. Mo, havadan etkilenmemektedir ancak, yüksek sıcaklıklarda hava oksijeni ile oksitlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda su buharı ile etkileşmektedir.



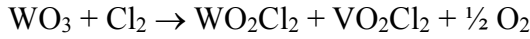
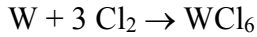
10. Mo, yüksek sıcaklıklarda kükürt ve halojenler ile etkileşmektedir.

11. Mo, yükseltgen olmayan asitlerden etkilenmemekte ancak, HNO₃ ve derişik sıcak H₂SO₄' te çözünmektedir.



12. W, 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hava oksijeni ile oksitlenmektedir.

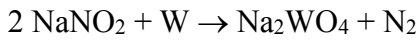
13. W, yüksek sıcaklıklarda su, kükürt ve halojenler ile etkileşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda klor ile heksaklorür verirken, ortamda nemin ve oksijenin bulunması durumunda oksijen klorürünü oluşturmaktadır.



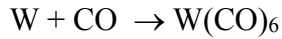
14. W, yükseltgen olmayan seyreltik asitlerden etkilenmemekte ancak, sıcak HCl, HNO₃ ve H₂SO₄' ten etkilenmektedir. HNO₃-HF karışımı hemen etki etmektedir.



15. W, erimiş nitrit, nitrat, peroksitler ile bileşik yapmaktadır.



16. W; B, C, P, Si, CO, CS₂ ve azot oksitleri ile etkileşmektedir.



KİM 433 METALLER KİMYASI

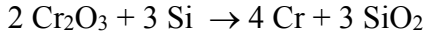
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

VİB GRUBU METALLERİNİN MİNERALLERİ

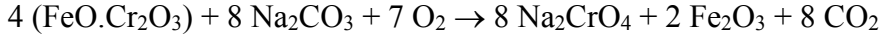
Cr	<i>Kromit</i> FeO.Cr ₂ O ₃	<i>Krokoit</i> PbCrO ₄	<i>Karlsbergit</i> CrN	
Mo	<i>Molibdenit</i> MoS ₂	<i>Tugarinovit</i> MoO ₂	<i>Vulfenit (Sarı kurşun)</i> PbMoO ₄	<i>Sedovit</i> U(MoO ₄) ₂
W	<i>Şelit</i> CaWO ₄ <i>Volframit</i> (Fe,Mn)WO ₄	<i>Elsmoreit</i> W ₂ O ₆ .H ₂ O <i>Tungstenit</i> WS ₂	<i>Tungstit</i> WO ₃ .H ₂ O	<i>Meymasit</i> WO ₃ .2H ₂ O

VİB GRUBU METALLERİNİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

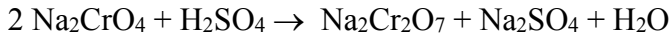
Cr; (i) Cr_2O_3 ' ün Si ile indirgenmesinden elde edilmektedir.



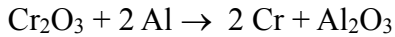
(ii) Goldschmidt yöntemine göre elde edilmektedir. Bu yöntem, Cr_2O_3 ' ün Al ile indirgenmesine dayanmaktadır. Bunun için kromit minerali önce sodyum karbonat ile yüksek sıcaklıkta havada kavrulmaktadır.



Elde edilen Na_2CrO_4 suda kolayca çözünürken Fe_2O_3 suda çözünmemektedir. Bu özellikten yararlanılarak Na_2CrO_4 , Fe_2O_3 ' ten süzülerek ayrılmaktadır. Çözeltiye derişik H_2SO_4 ' ün eklenmesi ile kromat, sodyum bikromata dönüştürülmektedir.

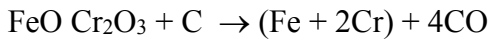


Çözeltinin soğutulması ile Na_2SO_4 kristallenmektedir. Geride kalan çözeltinin buharlaştırılarak deriştirilmesi ile $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kristalleri ayrılmaktadır. Öncelikle $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' nin C ile Cr_2O_3 ' e indirgenmesi ve ardından Cr_2O_3 ' ün Al ile indirgenmesinden saf Cr elde edilmektedir.

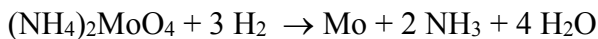
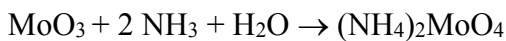
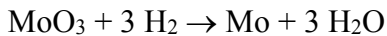
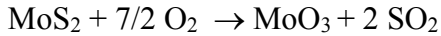


(iii) Elektrolitik yöntem ile elde edilmektedir. Bu yöntem Cr bileşiklerinin H_2SO_4 ortamında elektrolizine dayanmaktadır. Katot olarak Pb kullanılmaktadır..

(iv) Sanayide kromit mineralinin C ile elektrik fırınlarında indirgenmesinden ferrokrom adı verilen ve %60 Cr içeren bir alaşım elde edilmektedir.



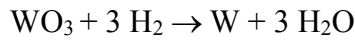
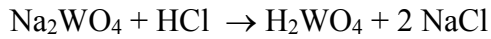
Mo; Molibdenit' in flotasyonla zenginleştirildikten sonra havada kavrulması ile yükseltgenmesinden elde edilen MoO_3 ' ün veya MoO_3 ' ün NH_3 ile etkileştirilmesinden elde edilen $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ' ün 1000 °C' de hidrojen ile indirgenmesinden elde edilmektedir.



KİM 433 METALLER KİMYASI

PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

W; (i) Toz haline getirilen volframit mineralinin flotasyonla zenginleştirildikten sonra H_2WO_4 ' e dönüştürülmesi ve bundan ısıtılarak elde edilen WO_3 ' ün H_2 ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Bunun için mineral Na_2CO_3 ve $NaNO_3$ ile karıştırılarak döner fırınlarda $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmaktadır. $NaNO_3$, volframit içerisindeki Fe ve Mn' yi oksitleri ve W' yi volframat haline geçirmek için kullanılmaktadır. Soğutulan karışımın suda çözünmesi ve çözeltideki Na_2WO_4 ' ün kristallendirilmesi ve HCl ile tepkimesinden çöktürülen volframat asidinin $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılması ile elde edilen WO_3 , hidrojen ile indirgenmektedir.

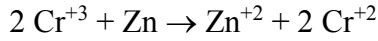


(ii) Zenginleştirilmiş mineralin kok fırınlarında indirgenmesi ile elde edilmektedir (Çeliklere katılan Mo için)

VİB GRUBU METALLERİNİN ÖNEMLİ BİLEŞİKLERİ

Cr Bileşikleri

Cr' nin (+2) yükseltgenme basamağındaki bileşikleri bazik, (+3) yükseltgenme basamağındaki bileşikleri amfoter ve (+6) yükseltgenme basamağındaki bileşikleri asidik özellik göstermektedir (Çizelge 13). (+2) Cr bileşikleri (sudaki çözeltileri mavi) kararsızdır ve havanın oksijeni ile (+3) Cr bileşiklerine (sudaki çözeltileri yeşil) yükseltgenmektedir. (+2) Cr bileşikleri, (+3) Cr bileşiklerinin Zn ile indirgenmesinden elde edilmektedir.

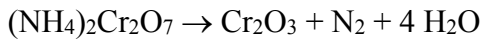
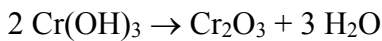


Çizelge 13. Cr bileşikleri ve özellikleri

Yükseltgenme basamağı	Asitler ve Bazlar		Tuzlar		
	Bileşik	Özelliği	Bileşik	Adı	Rengi
+2	Cr(OH) ₂	Bazik	CrCl ₂	Cr (+2)	Mavi
+3	Cr ₂ O ₃ .xH ₂ O	Amfoter	CrCl ₃	Cr (+3)	Yeşil
			NaCr(OH) ₄ [NaCrO ₂]	Kromit	Yeşil
+6	H ₂ CrO ₄	Asidik	K ₂ CrO ₄	Kromat	Sarı
	H ₂ Cr ₂ O ₇	Asidik	K ₂ Cr ₂ O ₇	Bikromat	Turuncu

Cr₂O₃

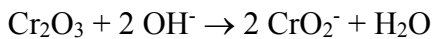
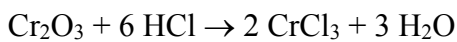
Kron (+3) oksit veya kromik oksit, Cr(OH)₃' ün veya (NH₄)₂Cr₂O₇' nin ısıtılması ile elde edilmektedir.



Koyu yeşil renki bir toz olan Cr(OH)₃ ise (+3) Cr bileşiklerinin alkalilerle çöktürülüp kurutulmasından elde edilmektedir.

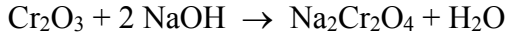
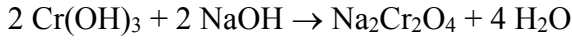


Cr₂O₃ amfoter özellik gösterdiğinden asitler ve bazlar ile tepkime vermektedir. Asitler ile tuzlarını, bazlar ile ise kromitleri vermektedir.



KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

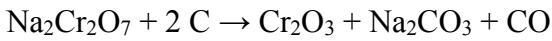
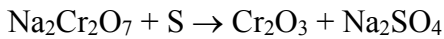
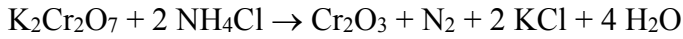
Cr(OH)₃' ün ve Cr₂O₃' ün bazlar ile etkileştirilmesinden kromitler elde edilmektedir.



Cr (+3) iyonlarının bazlar ile etkileştirilmesinden öncelikle Cr(OH)₃ çökmekte aşırı hidroksit eklenmesinde kompleks oluşturarak çözünmektedir.

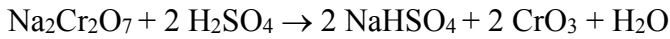


Susuz Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇' nin NH₄Cl ile veya monyum klorürle veya Na₂Cr₂O₇' nin S ile veya C ile yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile elde edilmektedir.

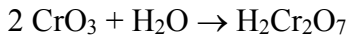
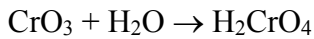


CrO₃

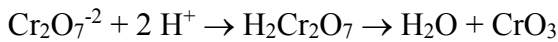
Na₂Cr₂O₇' nin H₂SO₄ ile etkileştirilmesinden elde edilmektedir.



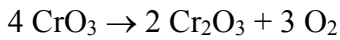
CrO₃ asidik özellik göstermektedir. Suda çözüldüğünde kromat (H₂CrO₄) ve bikromat (H₂Cr₂O₇) asitleri meydana gelmektedir. Kromatlar bazik çözeltilerde, bikromatlar asidik çözeltilerde kararlıdır.



Kromat ile bikromat arasında çözeltilinin pH'ına bağlı olarak bir denge vardır.

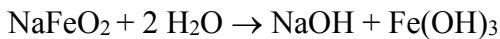
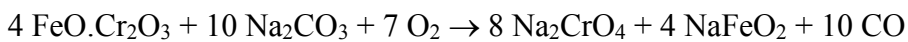


Erime noktasının (197 °C) üstündeki sıcaklıklarda oksijen vererek Cr₂O₃' e dönüşmektedir.



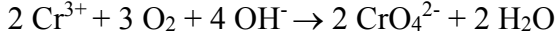
Kromatlar

Na₂CrO₄, kromit mineralinin Na₂CO₃ ile bol oksijenli ortamda döner fırınlarda 1100-1200 °C' de ısıtılması ile elde edilmektedir. Fırının soğutulmasından sonra Na₂CrO₄ suda çözülerek diğer bileşiklerden ayrılmakta ve çözeltildeki Fe Fe(OH)₃ halinde çökmektedir. Na₂CrO₄, diğer kromat ve bikromatların elde edilmesinde kullanılmaktadır.



KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

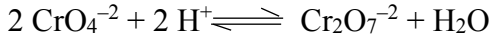
Kromatlar, Cr (+3) tuzlarının yükseltgenmesinden de elde edilmektedir. Yükseltgenme, Na₂O₂ eritisi veya Na₂O₂' nin Cr (+3) tuzu çözeltilerine eklenmesi ile gerçekleştirilmektedir.



Kromatlar asidik ortamda kuvvetli yükseltgendir.

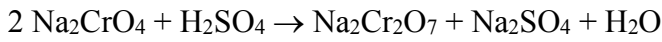
Alkali metal, Mg ve Ca' nin kromatları suda çözünürken diğer kromatlar suda çözünmemektedir.

Kromatlar, asidik ortamda bikromatlara dönüşmektedir

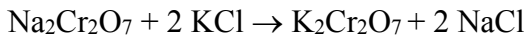


Bikromatlar

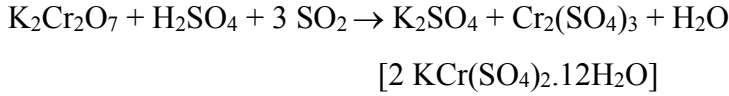
Na₂Cr₂O₇, Na₂CrO₄' ün asit ile tepkimesinden elde edilmektedir.



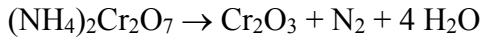
Diğer bikromatlar, Na₂Cr₂O₇' dan elde edilmektedir. Örneğin K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇ çözeltisine KCl' nin eklenmesi ile elde edilmektedir. Çözünürlüğü daha düşük olan K₂Cr₂O₇ çökerek ayrılmaktadır.



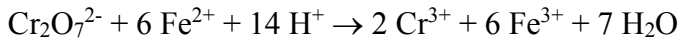
H₂SO₄' lü ortamda Na₂Cr₂O₇ çözeltisi içerisinden SO₂' nin geçirilmesi ile K-Cr şapı elde edilmektedir.



Ekzotermik tepkimeler için örnek gösterilen (NH₄)₂Cr₂O₇' nin kuru kuruya ısıtılması, karanlıkta yanardağ görünümünü andırmakta ve Cr₂O₃ vermektedir.

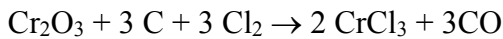


Bikkromatlar, asidik ortamda kuvvetli yükseltgendir.

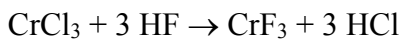


Cr Halojenürleri

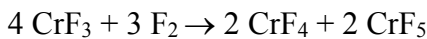
CrCl₃, Cr₂O₃' ün C ve klor gazı ile birlikte ısıtılmasından elde edilmektedir. Kristal suyu ile birlikte [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂·H₂O ve [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl₂·2H₂O yapılarında bulunmaktadır.



CrCl₃' ün HF ile ısıtılmasından CrF₃ elde edilmektedir.



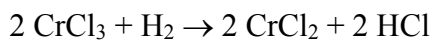
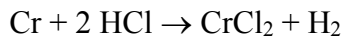
CrF₃' ün flor gazı ile birlikte 350- 500 °C' de ısıtılması Cr (+4) ve Cr (+5) florür vermektedir.



CrCl₂, 600-700 °C' de Cr üzerinden HCl gazının geçirilmesi ile veya CrCl₃' ün 500-600 °C' de H₂ ile indirgenmesinden elde edilmektedir.

KİM 433 METALLER KİMYASI

PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK



VİB GRUBU METALLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Cr

1. Paslanmaya karşı dirençli olduğundan diğer metallerin kaplanmasında (kromaj) kullanılmaktadır. Cr ile kaplama, arzuya göre dekoratif (5×10^{-5} cm kalınlık) veya koruyucu (7.5×10^{-3} cm kalınlık) olabilmektedir. Kaplama işlemi, elektro kaplama ile yapılmakta ve $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve H_2SO_4 ' ün sudaki çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yüzeyinde oluşan ve gözle görülmeyen koruyucu oksit tabakası nedeni ile Cr kaplama parlak görünmektedir. Bu nedenle ev aletleri, dekoratif parçalar, otomobil ve bisiklet aksamaları krom ile kaplanmış çeliklerden yapılmaktadır.
2. En önemli alaşımı olan ve %60-70 Cr ve %30-40 Fe içeren ferrokrom, çelikten daha sert ve dayanıklı olan Cr' li çelik üretiminde kullanılmaktadır.
3. Paslanmaz çelik, %12-14 oranında Cr içermektedir ve korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Özellikle içerisine çok az Ag ilave edilmesi, deniz suyuna karşı dayanıklılığını arttırmaktadır.
4. Cr' nin nikrom alaşımı, % 60 Ni, % 25 Fe ve %15 Cr içermektedir ve kızıl derecede bile dayanıklı olması nedeni ile elektrik fırınlarının yapılmasında kullanılmaktadır.
5. Kromun +6 yükseltgenme basamaklı bileşikleri [potasyum kromat (K_2CrO_4) ve potasyum bikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)] asidik ortamda kuvvetli yükseltgendir. HCl ' den Cl_2 açığa çıkartmakta ve (+2) Fe bileşiklerini (+3) Fe bileşiklerine yükseltmektedir.
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \rightarrow 2 \text{CrCl}_3 + 2 \text{KCl} + 3 \text{Cl}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{FeSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$$
6. Cr_2O_3 , yeşil renkli camların yapımında, seramik endüstrisinde, MeOH ve hidrokarbonların sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır.
7. Kromatların ve bikromatların H_2SO_4 ile karışımı, laboratuvarlarda cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmaktadır Bu karışımda temizleme görevini CrO_3 yapmaktadır.
$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{CrO}_3 + 2 \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
8. CrCl_3 ' ün sudaki çözeltileri hidratları halinde menekşe veya yeşil renklerindedir. Bu nedenle; yün, pamuk ve ipeğin boyanmasında kullanılmaktadır.
9. Cr boya sarı, koyu kırmızı, yeşil renkli olup yünlerin boyanmasında kullanılmaktadır. Yün üzerindeki boyalar soluk renkidir ancak, ışığa, sürtünmelere, yıkamaya, asit ve alkalilere karşı oldukça dayanıklıdır.
10. Cr bileşikleri ve Pb bileşikleri karıştırılarak çeşitli renklerde boyalar yapılmaktadır.
11. Deri tabaklanması, Cr tuzlarının kullanılması ile daha hızlı gerçekleştirilmektedir.
12. $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, tekstil endüstrisinde mordan olarak kullanılmaktadır.

Mo

1. Ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılmaktadır.
2. Az miktarda ilavesi ile çeliğin sertliği artırılabilir.
3. Akkorlu lambaların ve özel elektrotların yapımında kullanılmaktadır.
4. Cr-Ni çeliklerinin korozyona karşı dayanıklılığını arttırmakta, Cr çeliklerinin kırılgenliğini (Kropp hastalığı) azaltmaktadır. Çeliğe, Mo ve Fe oksitlerinin yüksek sıcaklıkta indirgenmesinden hazırlanan ferromolibden halinde katılmaktadır.
5. Döküm demire %0.3-%2.0 oranında katılan Mo, mekanik direncin arttırmakta ve grafit parçacıklarının giderilmesinde kullanılmaktadır.
6. Mo-Cr-Ni çelikleri, yüksek hızla çalışan makine parçalarının yapımında kullanılmaktadır.
7. MoS₂, gres yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.
8. Na₂MoO₄, soya ve bezelyenin büyümesi için eser miktarda kullanılmaktadır. Kullanımında havadaki azotun bitkiler tarafından daha kolay tutulduğu düşünülmektedir. Eser miktardaki Mo, mısır çimlenmesinde de etkilidir. Hayvan yemlerinde Mo fazlalığı, hayvanın iştahını kestiğinden tehlikelidir.

W

1. Elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır.
2. W flamanlar elektrik lambalarında kullanılmaktadır.
3. WC % 6 Co içerdiğinde, elmasın yerine matkap uçlarında kullanılmaktadır.
4. Yüksek miktarda W; Cr, Ni, Co, V ve Mo ile birlikte alaşımli çeliklerin yapımında kullanılmaktadır. Çeliğe FeWO₄' ün indirgenmesi ile elde edilen ferrotungsten şeklinde katılmaktadır.
5. Bileşikleri, evlerin tavanlarının boyanmasında kullanılmaktadır.