

B GRUBU METALLERİ (GEÇİŞ METALLERİ)

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

VIIB GRUBU METALLERİ (MANGAN ALT GRUBU METALLERİ)

25
Mn
Mangan
54.938049

43
Tc
Teknesyum
(98)

75
Re
Renyum
186.207

107
Bh
Bohrium
(264)

Carl Wilhelm Scheele' nin 1774 yılında piroluzitte belirlediği Mn, Johan Gottlieb Gahn tarafından, aynı mineralin C ile indirgenmesinden elde edilmiştir. Tc, 1937 yılında Carlo Perrier ve Emilio Segrè tarafından İtalya' da keşfedilmiştir. Yapay olarak elde edilmiş olan ilk radyoaktif element olduğu için dını Yunanca' da 'yapma'' anlamına gelen technetos' tan almıştır. U' nun parçalanma ürünleri arasında yer aldığı gibi Mo' nun hızlandırılmış döteryum çekirdekleri ile bombardımanından da elde edilebilmektedir. Re ise 1925 yılında Alman kimyager ve fizikçi Ida Noddack ve eşi Walter Noddack tarafından bulunmuştur. Ülkemizde Eskişehir, Fethiye, Ereğli, Afyon ve Kütahya çevresinde zengin Mn yatakları bulunmaktadır. Buralardan elde edilen Mn' nin büyük kısmı ihraç edilmektedir. Mn, vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan bir metaldir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı ve çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler görülmektedir. Mn, bitkiler için de çok önemlidir ve tarım sektöründe vazgeçilmez bir gübre içeriğidir.

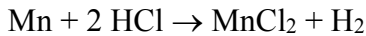
VIIB GRUBU METALLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

1. Mn bileşiklerinde (+2), (+3), (+4), (+6) ve (+7) yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır. Bu bileşiklerin özellikleri Çizelge 14' te görülmektedir.

Çizelge 14. Mn bileşikleri ve özellikleri

Yükseltgenme basamağı	Asitler ve Bazlar		Tuzlar		
	Bileşik	Özelliği	Bileşik	Adı	Rengi
+2	Mn(OH) ₂	Bazik	MnCl ₂	Mn (+2)	Pembe
+3	Mn ₂ O ₃ .xH ₂ O	Zayıf bazik	MnCl ₃	Mn (+3)	Mor
+4	MnO ₃ .xH ₂ O	Amfoter	MnCl ₄	Mn (+4)	Yeşil
			CoMnO ₃	Manganit	Kahverengi
+6	H ₂ MnO ₄	Zayıf asidik	K ₂ MnO ₄	Manganat	Yeşil
+7	HMnO ₄	Güçlü asidik	KMnO ₄	Permanganat	Mor

2. Mn, halojenler ile hemen, diğer ametaller ile sıcakta bileşikler vermektedir. Örneğin oksijen ile oksitlerini, azot ile birleşerek mangan nitrür, fosfor ile mangan fosfür, karbon ile mangan karbür, kükürt ile mangan sülfür bileşiklerini vermektedir.
3. Mn' nin α , β ve γ olmak üzere üç allotropu bulunmaktadır.
4. Mn, geçiş metalleri içerisinde 100 °C' de suda hidrojen açığa çıkarabilen tek metaldir. Bunun nedeni, aktifliğinin yüksek olması ve oluşan hidroksitin koruyucu özellikte olmamasıdır.
5. HCl ve seyreltik H₂SO₄ hidrojen çıkışı ile Mn' ye etki ederek Mn²⁺ iyonlarını vermektedir. Soğuk ve çok seyreltik HNO₃ de hidrojen çıkışı ile Mn' ye etki etmektedir. Derişik HNO₃, azot oksitleri çıkışı ve sıcak H₂SO₄, SO₂ çıkışı ile tepkime vermektedir.



6. Alkali baz çözeltilerinin Mn' ye hiçbir etkisi yoktur ya da çok az etki etmektedir.

KİM 433 METALLER KİMYASI

PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

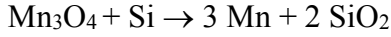
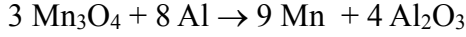
7. VIIB grup elementlerinin hiçbirisi ferromagnetik özelliğe sahip olmadığı hâlde alaşımları ferromagnetik özellik göstermektedir. Bu durum, alaşımı oluşturan metal bağlarındaki elektron bantlarının Fe, Co ve Ni gibi ferromagnetik elementlerdeki elektron yapısında olduğunu göstermektedir.
8. Re' nin bazik (Re_2O_3), amfoter (ReO_2) ve asidik (ReO_3 ve Re_2O_7) oksitlerinin bulunması bakımından Mn' ye benzemektedir.
9. Re, havada ısıtıldığında uçucu bir katı olan renyumheptaoksit (Re_2O_7) meydana gelmekte ve açık sarı renkli bir bulut oluşmaktadır. Re_2O_7 , Mn_2O_7 ' nin aksine patlayıcı değildir.

VIIB GRUBU METALLERİNİN MİNERALLERİ

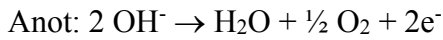
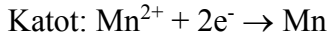
Mn	<i>Pirolusit</i> MnO ₂ <i>Rodonit</i> MnSiO ₃ <i>Manganozit</i> MnO	<i>Rodokrosit</i> MnCO ₃ <i>Brovnit</i> Mn ₂ O ₃	<i>Manganit</i> Mn ₂ O ₃ .H ₂ O <i>Hausmanit (Manganit)</i> Mn ₃ O ₄	<i>Pirokroit</i> Mn(OH) ₂ <i>Manganez blendi</i> MnS
-----------	--	--	--	--

VIIB GRUBU METALLERİNİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Mn; (i) Alüminotermi tepkimesi ile elde edilmektedir. Bu amaçla pirolusit ısıtılarak önce Mn_3O_4 ' e dönüştürülmekte ve ardından Al veya Si ile indirgenmektedir.



(ii) Elektrolitik yöntem ile elde edilmektedir. Bunun için Mn filizleri kavrularak MnO elde edilmektedir. H_2SO_4 ile etkileştirildikten sonra NH_3 ile nötralleştirilmektedir. Katı maddelerin süzülerek ayrılmasından sonra çözeltide var olan As, Cu, Co, Mo ve Zn, H_2S ile çöktürülerek ayrılmaktadır. Çözeltideki kükürt ve organik maddeleri ayırmak için $FeSO_4$ ilave edilip çözeltiden oksijen geçirilmektedir. Oluşan $Fe(OH)_3$, yabancı maddeleri adsorplayarak çökmektedir. Çözelti, Pb anot ve paslanmaz çelik katot ile elektroliz edilmektedir.



Tc; Bileşiklerinin elektrolizi veya Zn ile indirgenmesinden elde edilmektedir.

Re; (i) Bileşiklerinin [Amonyum perrenat (NH_4ReO_4)] yüksek sıcaklıkta H_2 ile indirgenmesinden elde edilmektedir.

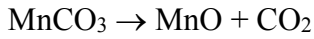
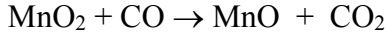
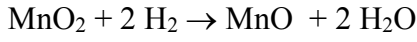
(ii) Molibdenit mineralinin eritilmesi sırasında açığa çıkan baca tozlarındaki uçucu Re_2O_7 ' nin deriştirilmesinden elde edilmektedir.

(iii) Elektrolitik Cu' nun elde edildiği arıtma işlemi sırasında Pt ile birlikte anot çamurunda toplanan karışımın deriştirilmesi ile elde edilmektedir.

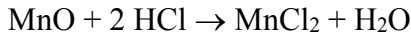
VIIB GRUBU METALLERİNİN ÖNEMLİ BİLEŞİKLERİ

MnO

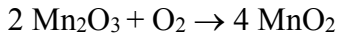
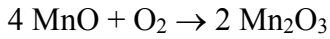
Yeşil renkli suda çözünmeyen bir katıdır. MnO₂ veya Mn' nin daha yüksek yükseltgenme basamağında olduğu oksitlerinin hidrojen akımında veya CO ile indirgenmesinden veya MnCO₃' ün veya MnC₂O₄' ün ısıtılmasından elde edilmektedir.



MnO, bazik özelliğe sahiptir ve seyreltik asitler ile (+2) Mn tuzlarını oluşturmaktadır.

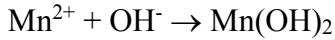


MnO, indirgendir ve havada kolayca Mn₂O₃' e ve zamanla MnO₂' ye yükseltgenmektedir.

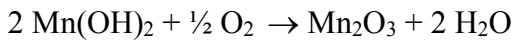


Mn(OH)₂

Beyaz renkli bir katıdır. (+2) Mn tuzu (MnSO₄) çözeltilerine kuvvetli bir bazın (NaOH) ilavesi ile çöktürülerek elde edilmektedir.



Mn(OH)₂ havada Mn₂O₃ ve H₂O oluşturarak siyah renk almaktadır.



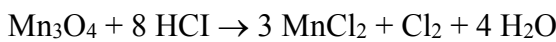
Mn₃O₄

Mn(OH)₂' nin 1000 °C' de havada ısıtılması ile elde edilmektedir.

H₂SO₄ ile Mn (+2) ve Mn(+3) sülfatlarını birlikte vermektedir.

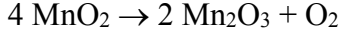


HCl ile MnCl₂ vermektedir.

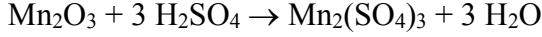


Mn₂O₃

Siyah renkte bir tozdur. MnO₂' nin 700 °C' de uzun süre ısıtılmasında elde edilmektedir.

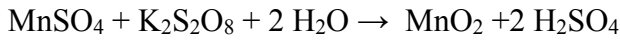
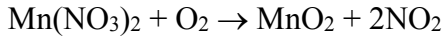


Mn₂O₃' ün derişik H₂SO₄' de çözümlenmesi ile yeşil renkli kararsız Mn₂(SO₄)₃ oluşmaktadır.

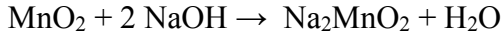


MnO₂

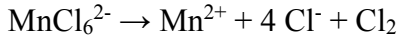
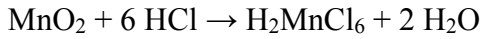
Kahverengli-siyah renktedir. Saf mangan dioksit, Mn(NO₃)₂' nin oksijen akımında 500°C' de ısıtılmasından veya (+2) Mn tuzlarının yükseltgenmesi ile elde edilmektedir.



MnO₂, suda ve seyreltik asitlerde çözümlenmeyen amfoterik bir oksittir. Alkali bazlarda çözümlenerek manganitleri vermektedir



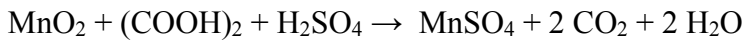
Derişik HCl' de çözümlenerek heksakloro manganatı vermektedir. Heksakloro manganat iyonu, MnCl₄' den elde edilebilmektedir ancak, MnCl₄ kararsız olduğundan ve MnCl₂' ye indirgendiğinden MnCl₄' den elde edilememektedir. Kararlı bir iyon olmayan heksakloro manganat, Cl₂ gazı vererek bozunmaktadır.



MnO₂ kuvvetli asit çözeltilerinde yükseltgendir.

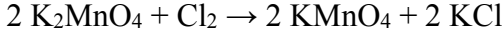
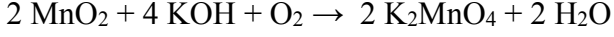


Oksalik asit ile olan yükseltgeme tepkimesi, pirolusit mineralindeki MnO₂ % sini belirlemek için kullanılmaktadır.

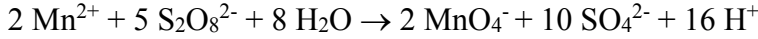


KMnO₄

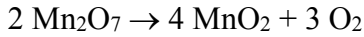
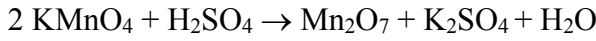
MnO₂' nin KOH ile karıştırılıp eritilmesi, hava oksijeni ile oksitlenmesi ve içinden klor gazının geçirilmesi ile elde edilmektedir.



(+2) Mn tuzu çözeltilerinin Ag⁺ iyonlarının katalizörlüğünde bir yükseltgen (örneğin persülfat iyonu S₂O₈²⁻) ile yükseltgenmesinden de elde edilebilmektedir.



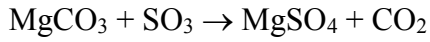
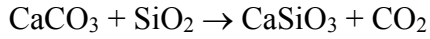
KMnO₄ üzerine derişik H₂SO₄' ün ilavesi ile koyu kahverengi ağır yağimsı bir madde olan Mn₂O₇ elde edilmektedir. Bu bileşik ısıtıldığında patlama şeklinde bozunmaktadır.



VIIB GRUBU METALLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Mn

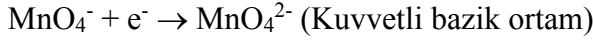
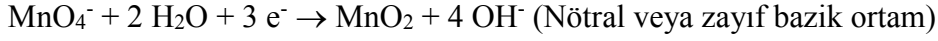
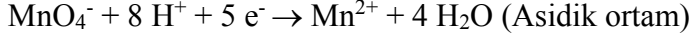
1. Mn mineralleri Mn' ye dönüştürülmeden ayna demiri ve ferromangan olarak bilinen Fe-Mn alaşımlarının (manganlı çelikler) yapılmasında kullanılmaktadır. Parlak görünümlü demir aynası %15-20 Mn içerirken ferromangan %75-85 Mn içermektedir. Ferromangan Fe ve Mn oksitlerinin yüksek fırında C ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Fe ve Mn oksitleri (mineraller), kok, kireç taşı ve dolomit fırına konulduktan sonra ısıtma ve eritme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucunda minerallerdeki Mn, Fe ile birlikte demirle birlikte ferromangan halinde ele geçerken, minerallerdeki SiO₂ ve SO₃ gibi istenmeyen maddeler silikatları ve sülfatları şeklinde daha hafif olmaları nedeni ile fırının üst kısmından toplanarak ferromangandan ayrılmaktadır.



Mn çelikte iki türlü rol oynamaktadır: 1) Fe' den daha aktif olduğu için erimiş Fe içerisinde eser miktarda bulunan oksijen, kükürt ve azot ile etkileşerek onların uzaklaştırılmasını sağlamakta ve çeliğin kalitesini yükseltmektedir. 2) Çeliğe darbelere karşı özel bir sertlik ve dayanıklılık vermektedir.

2. %30 Mn ve %70 Cu içeren mangan tuncu, tuzlu su korozyonuna karşı dayanıklı olduğundan özellikle gemi endüstrisinde gemi pervanelerinin yapımında kullanılmaktadır.
3. Mn-Cu alaşımları, elektrik iletkenliğinin düşük olması nedeni ile ısıtıcı rezistansların yapımında kullanılmaktadır.
4. Mn-Al alaşımları, meşrubat kutularının sertliğini arttırmak için kullanılmaktadır.
5. MnO₂, kuru pillerde anot olarak iletkenliğini artırmak üzere grafit ile karıştırılarak kullanılmaktadır.
6. MnO₂, ferromangan alaşımının ve mangan bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır.
7. MnO₂, seramik endüstrisinde sır yapımında ve camın rengini gidermede kullanılmaktadır. Renk giderici etkisi, yeşil renkteki Fe (+2) silikatları daha az belirgin renkteki Fe (+3) bileşiklerine yükseltmesinden dolayıdır. Ayrıca yükseltgen etkisi nedeni ile kuru pillerde ve yağlı boyaların havada oksitlenip sertleşmesini geciktirmede kurutucu olarak kullanılmaktadır.
8. Mn tuzları (karbonatı, klorürü, oksiti, sülfatı), koloidal halde enfeksiyonlara karşı hücre metabolizmasını hızlandırmak için ve kansızlık tedavisinde kullanılmaktadır.
9. KMnO₄, ilaç yapımında kullanılmaktadır.

10. KMnO₄, kuvvetli bir yükseltgen olduğundan dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Analitik kimya laboratuvarlarında en çok kullanılan maddelerden biridir. İndirgenme ürünleri ortamın asitliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin asidik ortamda Mn²⁺ ye, nötral veya zayıf bazik ortamda MnO₂' ye ve kuvvetli bazik ortamda manganat iyonuna indirgenmektedir.



11. KMnO₄ çözeltisi ile birçok elementin (P, Na, Fe, Cu, Zn, Pb) ve organik bileşiğin miktar tayini yapılmaktadır.

12. İçme suyunda Fe ve Mn iyonlarının fazla olması insan sağlığına zarar vermemektedir. Ancak, suda bulanık bir görüntü oluşturarak suyun kalitesini bozmakta ve yıkama esnasında çamaşırın rengini etkilemektedir. Ayrıca su dağıtım borularındaki demir bakterilerine ait kolonilerin üremesine neden olmaktadır. Bu nedenle içme suyunda Fe 0.3 mg/L' den ve Mn 0.05 mg/L' den fazla olmamalıdır.

Tc

1. Nükleer tıpta kullanılmaktadır. Birçok dokuya tutunabildiğinden kalp boşluklarını ve büyük damarları belirlemede, karaciğer, akciğer ve beyin sintigrafilerinde kullanılmaktadır.

Re

- 1.** Doymamış yağların hidrojenle doyurulmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.
- 2.** Alaşımları; dolmakalem uçları, yüksek sıcaklıkları ölçen ısı çiftleri (Pt ile birlikte), katalizörler, elektrik bağlantı noktaları ve elektrik elemanları yapımında kullanılmaktadır.
- 3.** Re-Mo alaşımları üstün iletkenlerde ve far yansıtıcılarının yapılmasında kullanılmaktadır.
- 4.** Yüksek sıcaklık termometrelerinde, fotoğraf makinelerinin flaşlarında, kütle spektrograflarında ve iyon ölçerlerde kullanılmaktadır.