

B GRUBU METALLERİ (GEÇİŞ METALLERİ)

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

VIIIB GRUBU METALLERİ

26 Fe Demir 55.8457	27 Co Kobalt 58.933200	28 Ni Nikel 58.6934
44 Ru Rutenyum 101.07	45 Rh Rodyum 102.90550	46 Pd Palladyum 106.42
76 Os Osmiyum 190.23	77 Ir İridyum 192.227	78 Pt Platin 195.078
108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)

VIIIB grubu metallerinin kimyasal özellikleri, periyodik çizelgede daha çok yana doğru benzerlik gösterdiğinden diğer grup elementlerinden farklı olarak yukarıdan aşağıya değil, yana doğru incelenmektedir. Bu nedenle bu gruptaki metaller topluca VIIIB grubu metalleri olarak göze alınmaktadır. 4. Periyottaki Fe, Co ve Ni demir triadı (demir üçlüsü), 5. periyottaki Ru, Rh ve Pd hafif platin triadı ve 6. periyottaki Os, Ir ve Pt ağır platin triadı olarak adlandırılmaktadır. Co ve Ni'nin fiziksel özellikleri Fe'den çok birbirine benzemektedir. Bu benzer özellik, Co ve Ni'nin kimyasal özelliklerinde de görülmektedir. Her üç element de paramagnetik özellik göstermekle birlikte Fe'deki paramagnetiklik daha kuvvetlidir. Demir triadı oldukça aktifken hafif ve ağır platin triadı tepkimelere karşı ilgisizdir. Bu nedenle bu metallere Cu, Ag ve

Au da dahil olmak üzere soy metaller denilmektedir. Fe, yerkabuğunda Al'den sonra en fazla bulunan metal ve O, Si ve Al'den sonra en fazla bulunan elementtir. Fe'nin ilk kullanımına dair işaretler, mızrak uçları, bıçak ve süs eşyası şeklinde olup Sümerlere ve eski Mısırlılara kadar dayanmaktadır. MÖ 2000 yıllarında özellikle Mezopotamya ve Anadolu'da Fe'den yapılmış objeler daha çok görülmeye başlanmıştır. Orta Doğu'da MÖ 1600 ile MÖ 1200 yıllarında Fe'nin yaygın bir şekilde kullanıldığı görülmüş ve MÖ 1200-1000 yıllarında araç-gereç ve silah yapımında bronzdan demire hızlı bir geçiş olmuştur. Çin'de MÖ 550'de yüksek fırın yapılarak, döküm demir elde edilmiştir. Döküm demirin Avrupa'da ilk ortaya çıkışı, 1150 ve 1350 yıllarında İsveç'in Lapphyttan ve Vinarhyttan bölgelerinde olmuştur. MÖ 3000 yıllarında Mısır heykellerinde ve Pers kolye boncuklarında, Pompei kalıntılarına, Çin'de Tang Hanedanı döneminde camlarda, Ming Hanedanı döneminde mavi porselenlerde Co'a rastlanmıştır. Co ismi, ilk kez 16. yüzyılda bakır minerali olduğu sanılan ancak daha sonra As ve Co içerdiği anlaşılan mineraller için kullanılmıştır. Co, 1735 yılında İsveçli kimyacı ve mineralojist George Brandt tarafından keşfedilmiş ve bu minerallerin mavi renginin Co'dan kaynaklandığını bildirmiştir. Ni, 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmesine karşın, antik çağlardan beri alaşımları halinde kullanılmıştır. Çin, Almanya, İskandinavya'da hazırlanan alaşımlarda Ni'ye rastlanmıştır. 19. yüzyılda pek çok ülkede Cu-Ni alaşımlarından metal paralar yapılmıştır. Ru, Rus kimyacı Kari Karloviç Klaus tarafından 1844'de Kazan'da bulunmuştur. İsmi, Latince Rusya anlamına gelen ruthenia'dan almıştır. Rh, 1805 yılında William Hyde Wollaston tarafından Pt mineralinde Pd ile birlikte belirlenmiştir. Yunanca'da rhodon Türkçe'de gül anlamına gelmektedir. Pd, 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından bulunmuştur. Os, 1803 yılında İngiliz kimyacı Smithson Tenant tarafından bulunmuştur ve ismini OsO₄'ün kokusunda almıştır Yunanca osmi koku anlamına gelmektedir. Yine Tenant tarafından Ir, 1804 yılında Pt minerallerinin asit ile çözünmeyen artıklarında bulunmuştur. Bileşiklerinin çok çeşitli renklerde olmasından dolayı, ismini yanardöner anlamına iridescent'den almıştır. Pt, 1735 yılında Kolombiya'daki altın madenlerinde İspanyol bilim adamı Antonio de Ulan tarafından keşfedilmiş ve 1803 yılında İngiliz kimyacı William Wollaston tarafından saf olarak elde edilmiştir

KİM 433 METALLER KİMYASI

PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

VIII B GRUBU METALLERİNİN MİNERALLERİ

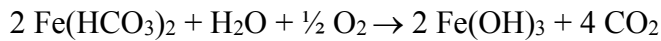
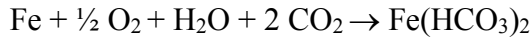
Fe	<i>Magnetit</i> Fe ₃ O ₄ <i>Hematit</i> Fe ₂ O ₃ <i>Limonit</i> Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O	<i>Pirit</i> FeS ₂ <i>Kalkoprit</i> CuFeS ₂ <i>Siderit</i> FeCO ₃	<i>Siderazot</i> Fe ₅ N ₂ <i>Olivin</i> (MgFe) ₂ SiO ₄ <i>Wustit</i> FeO	<i>İlmenit</i> FeTiO ₃ <i>Kromit</i> FeCr ₂ O ₄
Co	<i>Katierit</i> CoS ₂ <i>Linnalit</i> Co ₃ S ₄	<i>Kobaltit</i> CoAsS <i>Karolit</i> Co ₂ CuS ₄	<i>Eritrit</i> Co ₃ (AsO ₄) ₂ <i>Saflorit</i> CoAs ₂	<i>Skuterudit</i> (Co,Ni)As ₂ <i>Ulmanit</i> (Ni,Co)(Sb,As)S
Ni	<i>Nikelin</i> NiAs <i>Millerit</i> NiS	<i>Pentlantit</i> NiS.2FeS <i>Garniyerit</i> (Ni,Mg)SiO ₃ .xH ₂ O	<i>Moşerit</i> Ni ₁₁ As ₈ <i>Bunsenit</i> NiO	<i>Heazlewoodit</i> Ni ₃ S ₂
Ru	<i>İridosmin</i> (Ru,Os)S ₂ <i>Anduoit</i> (Ru,Os)As ₂	<i>Laurit</i> RuS ₂	<i>Ruarsit</i> RuAsS	<i>Rutherarsenit</i> (Ru,Ni)As
Rh	<i>Miassite</i> Rh ₁₇ S ₁₅	<i>Çerepanovit</i> RhAs	<i>Kapırorhadsit</i> CuRh ₂ S ₄	<i>Kingstonit</i> (Rh,Ir,Pt) ₃ S ₄
Pd	<i>Stilwaterit</i> Pd ₈ As ₃	<i>Palladoarsenid</i> Pd ₂ As	<i>Stibiopalladinit</i> Pd ₅ Sb ₂	<i>Paolovit</i> Pd ₂ Sn
Os	<i>Erlikhmanit</i> OsS ₂	<i>Osarsit</i> OsAsS	<i>Omeiit</i> OsAs ₂	
Ir	<i>Chengdeit</i> Ir ₃ Fe	<i>Kaproiridsit</i> CuIr ₂ S ₄	<i>Kaşinit</i> Ir ₂ S ₃	<i>Tolovkit</i> IrSbS
Pt	<i>Siperlit</i> PtAs ₂	<i>Luberoit</i> Pt ₅ Se ₄	<i>Sudovikovit</i> PtSe ₂	<i>Niggliit</i> PtSn

DEMİR TRIADININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

1. Fe' nin α , β ve γ olmak üzere üç allotropu bulunmaktadır. α ve γ Fe iç merkezli kübik, β Fe yüzey merkezli kübik sistemde kristallenmektedir. Çok ferromagnetik olan α -Fe, 950 °C' de β - ve 1400 °C' de γ -Fe' ye dönüşmektedir.
2. Co' nun iki allotropu bulunmaktadır. 417°C' nin altında kararlı olan allotropu basit kübik ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan allotropu yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir.
3. Fe' nin ferromagnetik özelliği, 769 °C' de paramagnetikliğe dönüşmektedir. Saf Fe, mıknatısın uzaklaştırılmasından veya mıknatıslayan akımın kesilmesinden sonra geçici mıknatıslık özelliğini kaybettiği halde çelik mıknatıslığını korumaktadır.

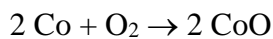
4. Co, 1121°C' ye kadar ferromagnetiktir.

5. Fe nemli havada paslandığı halde Co ve Ni havada ısıtılınca oksitlenmektedir. Normal sıcaklıkta kuru hava ve hava ve CO₂ içermeyen su Fe' ye etki etmemektedir. Fe, nemli havada CO₂' nin etkisi ile korozyona uğramakta ve yüzeyinde pas adı verilen kırmızı renkli Fe₂O₃.xH₂O oluşmaktadır. Paslanma sırasında öncelikle demir bikarbonat oluşmaktadır. Demir bikarbonata, su ve havanın oksijeninin etkisi ile CO₂ açığa çıkarak pas oluşmaktadır.



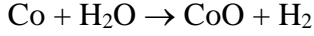
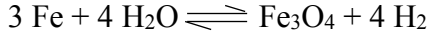
Demiri paslanmaktan korumak için üç yöntem uygulanabilmektedir: 1) Katodik koruma: Zn veya Mg levhalar ile korumadır. Özellikle deniz suyunda korozyon çok şiddetli olduğundan gemilerin çelik kısımları, kendileri ile temasta bulunan Zn veya Mg levhalar ile korunmaktadır. Zn ve Mg, Fe' den daha aktif metaller olduğundan yani elektrot potansiyelleri Fe' den daha düşük olduğundan (Çizelge 11), Fe yerine Zn veya Mg anot olarak davranarak yükseltgenmektedir, Fe' de katot olarak davranmaktadır. 2) Galvanizleme: Fe' nin Cr, Sn veya Zn ile kaplanmasıdır. Bu şekilde kaplanan Fe' ye galvanize demir denilmektedir. 3) Boyama: Fe yüzeyine yapışkan yağlı boyaların sürülmesi ile Fe yüzeyinde koruyucu bir fosfat tabakası oluşturulmaktadır.

6. Co, havadan etkilenmemektedir. Ancak, kızıl dereceye kadar ısıtılırsa oksijen ile tepkime vermektedir.



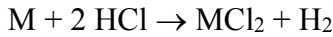
KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

7. Ni, kuru havadan etkilenmemektedir. Ancak, nemli ortamda yüzeyi ince bir tabaka halinde oksitlenmektedir. Oksit sağlam ve gözeneksiz olduğundan Ni' nin iç kısımlarını korumaktadır.
8. Kızıl dereceye ısıtılmış Fe üzerinden su buharı geçirilirse hidrojen vererek manyetik demir oksit Fe₃O₄ oluşmaktadır. Diğer taraftan Co ve Ni, Co (+2) oksit ve Ni (+2) oksit oluşturmaktadır.

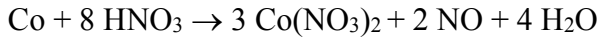
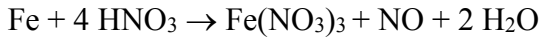


9. Üç metalin de toz hali, katalizör olarak önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin Fe, NH₃' ün yükseltgenmesinde Ni ise doymamış hidrokarbonların hidrojenlenmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

10. Seyreltik asitler demir tiradına etki ederek H₂ açığa çıkartmaktadır. Tepkime Fe' de en hızlı, Ni de ise en yavaştır. M demir triadını göstermek üzere,



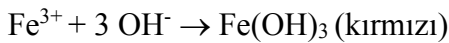
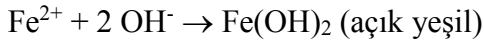
Yükseltgen asitler Fe' yi Fe (+3)' e yükseltirken Co ve Ni' yi (+2)' ye yükseltmektedir.



11. Kuvvetli bazlar, Fe' ye etki etmektedir.



Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları bazlar ile çökelek vermektedir.



Fe(OH)₂, çok kararlı değildir. Havada Fe(OH)₃' e dönüşmektedir.



Fe(OH)₃, bazın aşırısında kompleks oluşturmaktadır.

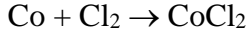


12. Co, eritilmiş alkalilerden ve alkali çözeltilerinden etkilenmemektedir.

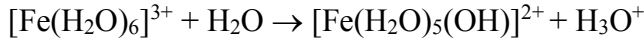
13. Co, Hidrojen ve azot ile tepkime vermemektedir. Bu nedenle, kobalt hidrür ve kobalt nitrür bilinmemektedir.

KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

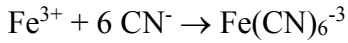
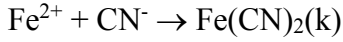
14. Halojenler oda sıcaklığında üç metale de etki etmemektedir. Ancak, 200 °C’ de klor Fe ile FeCl₃, Co ile CoCl₂ ve Ni ile NiCl₂ vermektedir. Flor dışındaki diğer halojenler, Co (+2) halojenürleri; flor ise CoF₃’ ü vermektedir.



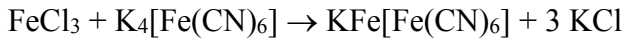
15. Fe³⁺ tuzları çözeltilerinde [Fe(H₂O)₆]³⁺ iyonu bulundurmaktadır. Hidratlaşmış iyon, Fe³⁺ iyonunun küçük yarıçapı ve büyük yükü nedeni ile proton vererek asidik çözelti oluşturmaktadır.



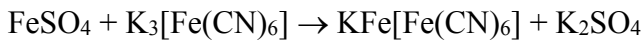
16. Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları siyanür ile sırası ile ferrosiyanür ve ferrisiyanür kompleksleri oluşturmaktadır. Siyanürün aşırısında Fe(CN)₆⁻⁴ kompleksi oluşmaktadır.



Fe (+3) tuzu çözeltisi potasyum ferrosiyanür [K₄Fe(CN)₆] çözeltisi ile karıştırılırsa, Prusya mavisi (Berlin mavisi) adı verilen koyu mavi renkli potasyum ferri ferrosiyanür çökeleği KFe[Fe(CN)₆] elde edilmektedir. Fe (+2) tuzu çözeltisi potasyum ferrisiyanür K₃[Fe(CN)₆] çözeltisi ile karıştırılırsa trumbol mavisi adı verilen yine koyu mavi renkte potasyum ferri ferrosiyanür KFe[Fe(CN)₆] çökeleği oluşmaktadır.



Prusya mavisi



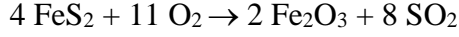
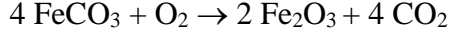
Trumbol mavisi

17. Co’ nun magnetik özelliği, sıcaklığın 1000 °C’ ye yükselmesi ile Co’ nun allotropik bir değişime uğramasından dolayı kaybolmaktadır.

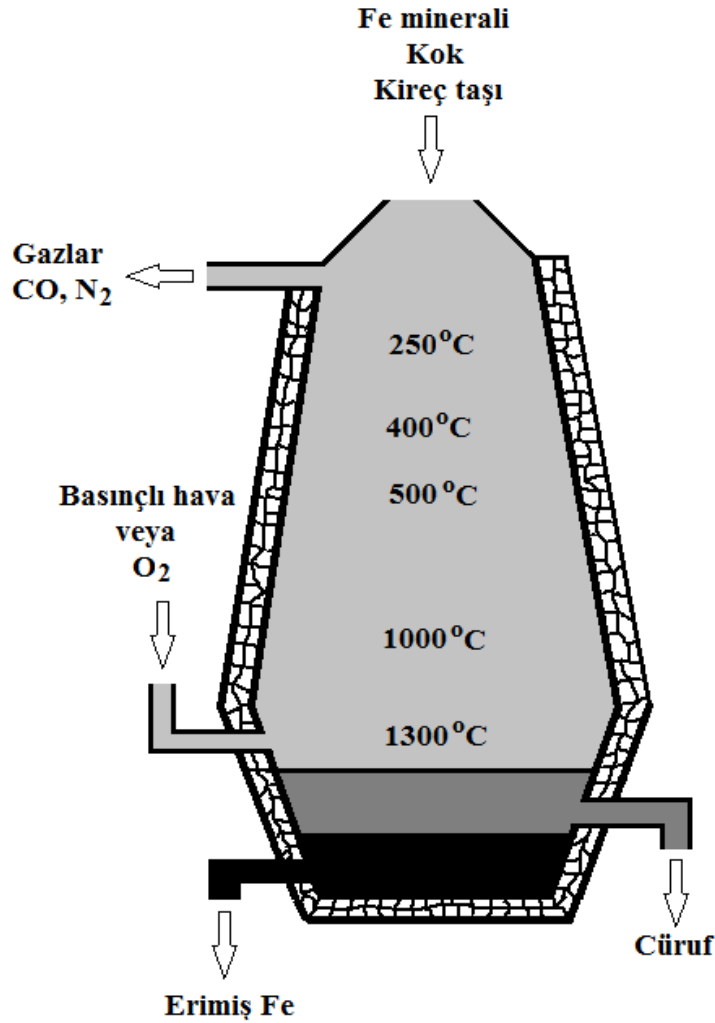
18. NH₃, toz halindeki Ni’ yi çözerek nikel hegzamin kompleksini [Ni(NH₃)₆]²⁺ oluşturmaktadır.

DEMİR TRIADININ ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Fe; (i) Minerallerinden Fe' nin elde edilebilmesi için, minerallerinin oksit halinde olması gerekmektedir. Oksit halinde olmayan mineraller, kavurma işlemi ile oksidine dönüştürülmektedir.



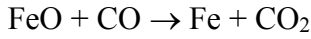
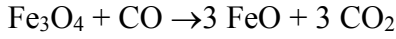
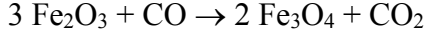
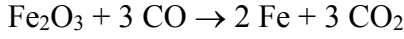
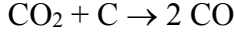
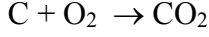
Ham demir (pik demir), yüksek fırında oksiti haline dönüştürülmüş Fe minerallerinin [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \% 10 \text{SiO}_2 +$ daha az oranlarda S, P, Al ve Mn] C ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Yüksek fırın (Şekil 23), 30-40 m yüksekliğinde, alt tarafında iç çapı 8-10 m olan ve iki parçanın geniş taraflarından birleştirilmesi ile yapılmış koni şeklinde bir fırındır. Fırının orta kısmı, gazların oluşması ve gaz oluşumu nedeni ile meydana gelen yüksek basıncın daha geniş bir hacme yayılarak azaltılması için geniştir. Fırının iç tarafı 2000°C ' ye kadar dayanıklı ateş tuğlaları ile kaplıdır. Kok kömürünün yanmasını sağlamak için havanın içeriye doğru üflendiği mazgal bulunmaktadır.



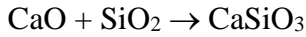
Şekil 23. Yüksek fırın

KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

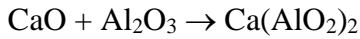
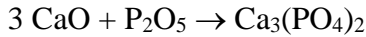
İndirgeme işlemi kireçtaşı ile karıştırılmış kok ile yapılmaktadır. Isıtılmış basınçlı hava veya O₂, fırının altından gönderilmekte ve C ile verdiği ekzotermik tepkime sonucunda CO₂ oluşmaktadır. CO₂ kok ile etkileşerek indirgeme işlemini gerçekleştiren CO'yu oluşturmakta ve CO, Fe₂O₃'ü basamak basamak Fe'ye indirgemektedir.



Fırının altındaki sıcaklık yaklaşık 1500 °C'dir. Bu sıcaklık ham demirin erime noktasından daha yüksek olduğundan ve fırındaki sıcaklık yukarıdan aşağıya doğru arttığından, Fe sıvı halde yüksek fırının altındaki potada toplanmaktadır. Karışım içindeki kireç taşı 900 °C'de bozularak CaO ve CO₂ vermektedir. CaO ise mineraldeki SiO₂ ile etkileşerek CaSiO₃'ü oluşturmaktadır.



Fe minerallerinin içinde safsızlık olarak bulunan P, Al ve Mn fırının içerisinde oksitlenmekte, S ise sülfüre dönüşmektedir. P₂O₅ ve Al₂O₃'ün CaO ile ve MnO'nun SiO₂ ile etkileşmesinden oluşan bileşikler ve CaSiO₃ cüruf olarak sıvı haldeki Fe'nin üstünde toplanmakta ve zaman zaman dışarıya alınmaktadır.



Curuf oluşumu ile bir taraftan Fe mineralinin içerisindeki safsızlıklar giderilirken bir taraftan da cüruf erimiş Fe'nin üzerini örtterek oksitlenmesi önlenmektedir. Ayrıca CaCO₃'ün bozunmasından oluşan CO₂, C ile etkileşerek fırındaki CO oranını arttırmaktadır. Buradan alınan cüruf çimento yapımında kullanılmaktadır. Baca gazı ise % 20-30 CO, % 8-12 CO₂, % 13 CH₄, % 2-3 H₂ ve % 50-55 N₂ içermektedir ve fırına gönderilen havayı ısıtmada kullanılmaktadır. Yüksek fırından alınan ham demir (pik demir), % 95 Fe, % 4 C ve % 1.7 Mn, % 0.3 P ve % 0.04 S içermektedir.

KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

Döküm demir: Pik demirin parça Fe' ler ile karıştırılıp eritilmesi ve kalıplara dökülmesinden elde edilmektedir. Parça Fe' lerin katılması ile C miktarı %2' ye düşürülmektedir. Döküm demir, soğutulma hızına bağlı olarak gri (yavaş soğutma) veya beyaz (hızlı soğutma) renklerde olabilmektedir. Yavaş soğutma ile C, grafit halinde ayrılırken hızlı soğutma ile C ayrılmamakta ve sementit Fe₃C halinde Fe' de kalmaktadır. Beyaz döküm demir, gri döküm demirden daha sert ve kırılıgandır.

Demir aynası: Pik demirde çözünen C miktarı, Mn' nin katkısı ile artmaktadır. % 6-10 Mn içeren Fe, % 5 C çözebilmektedir. Bu demire demir aynası denir.

Çelik: Pik demirin işlenmesi ile elde edilmektedir. % 0.1-1.7 kadar C içeren bir Fe alaşımıdır. C miktarı % 0.6' dan daha düşük ise erime noktası çok yükselmektedir. (1450-1500 °C) Döküme elverişli olmadığı halde erime noktasının altında yumuşadığı için dövülerek ve preslenerek kolaylıkla işlenebilmektedir. Pik demirin çeliğe dönüştürülmesi için yapısındaki C, S, P yakılarak uzaklaştırılmakta ve sonra istenen miktarda C ve diğer elementler katılmaktadır. Çeliğin elde edilmesi için kullanılan yöntemler üç ana grupta toplanabilir: 1) Basınçlı hava veya oksijenin alttan sisteme verildiği Bessemer ve Thomas yöntemleri, 2) alevin ham demirin üstünden yayılarak geçirildiği Siemens Martin yöntemi ve 3) ısının elektrik arkıyla sağlandığı elektrik fırını yöntemidir. Çelik, içindeki karbon oranına göre değişik isimler almaktadır: (a) Yumuşak çelik: Karbon oranı % 0.25' ten azdır. Kolayca çekilebilmekte ve levha hâline getirilebilmektedir. Kızıl dereceye kadar ısıtılıp hızla soğutulduğunda (su verildiğinde) sertleşmemektedir. Geçici olarak mıknatıslanmaktadır. (b) Orta karbonlu çelik: Karbon oranı % 0.25-0.70 arasındadır. Su verildiğinde sertleşmektedir. Sert ve kırılıgandır. Şekil verilebilmektedir. Kalıcı mıknatıslanma özelliği göstermektedir. (c) Yüksek karbonlu çelik: Karbon oranı % 0.7-1.5 arasındadır. Su verildiğinde sertleşmektedir. Sert ve kırılıgandır. Şekil verilebilmektedir. Kalıcı mıknatıslanma özelliği göstermektedir. Su verildiğinde sertleşen çeliğin kırılıgancılığını kısmen gidermek için tavlama yapılmaktadır. Tavlama, 723 °C' nin altındaki bir sıcaklıkta (genellikle 200-300 °C) çeliği ısıtıp birdenbire soğutma işlemidir.

Alaşımlı çelik: Çeliğe Cu, Ni, Cr, V, W, Mn ve Si' nin katılması ile elde edilen alaşımdır.

(ii) FeSO₄ çözeltilisinin elektrolizi ile elde edilmektedir.

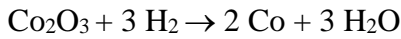
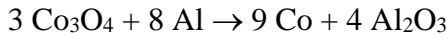
(iii) Saf Fe₂O₃' ün H₂ ile indirgenmesinden elde edilmektedir.

KİM 433 METALLER KİMYASI
PROF. DR. SELEN BİLGE KOÇAK

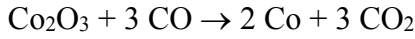
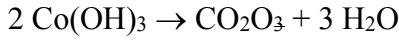
Co; (i) Ni, Cu, Fe ve Pb' nin elde edilmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir.

(ii) Co, Cu ve Ni içeren arsenikli ve kükürlü mineraller yüksek fırında kavrularak metal sülfürlerini ve arsenürlerini içeren ham taş elde edilmektedir. Ham taş, soda (Na_2CO_3) ve küherçile (NaNO_3) ile kızdırılmaktadır. Oluşan sülfat ve arsenatlar suda çözülerek ayrılmakta, Co, Ni, ve Cu oksitleri HCl' de çözülerek kireç sütü [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve H_2O karışımı] ile ayrimsal çöktürülmektedir. Elde edilen Co_2O_3 ' ün C ile indirgenmesinden Co elde edilmektedir.

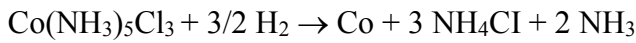
(iii) Minerallerinden çeşitli kimyasal işlemlerden sonra diğer metallere Co_2O_3 halinde ayrılan Co, Co_2O_3 ' ün alüminotermi yöntemi ile veya H_2 ile indirgenmesinden elde edilmektedir.



(iv) Çöktürülmüş $\text{Co}(\text{OH})_3$ ' ün oksit haline getirildikten sonra karbon monoksit akımında indirgenmesinden elde edilmektedir.

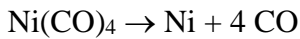


(v) Amonyaklı kobalt 3 klorür $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ ' ün hidrojen ile indirgenmesinden elde edilmektedir.



Ni; (i) Ni mineralleri kavrulmasından sonra Ni, Cu ve Fe sülfürlerini ve Fe_2O_3 ' ü içeren karışım, kum ve kok ile indirgenmektedir. Fe_2O_3 ' ün bir kısmı silikat halinde ayrılmaktadır. Oluşan Cu-Ni ham aşısı, bir konvertörde oksitlenmekte ve kum ile safsızlıklar cürufa alınmaktadır. Geride NiS ve CuS içeren Cu-Ni taşı kalmaktadır. Bu taş Na_2S ile eritilerek iki tabaka elde edilmektedir. Üstteki tabakada $\text{CuS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ ve alttaki tabakada NiS bulunmaktadır. Altteki tabakanın kavrulması ile elde edilen oksitin C ile indirgenmesinden Ni elde edilmektedir.

(ii) Mond yöntemine göre elde edilmektedir. Bunun için Cu-Ni taşı kavrularak oksitlerine dönüştürülmekte ve su gazı ($\text{H}_2 + \text{CO}$) ile 300°C ' de indirgenmektedir. Metal karışımından $50-100^\circ\text{C}$ ' de CO gazının geçirilmesi ile $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kompleksi oluşmakta ve bu kompleksin 180°C ' de ayrışmasından Ni elde edilmektedir.



DEMİR TRIADININ ÖNEMLİ BİLEŞİKLERİ

Fe' nin (+2) yükseltgenme basamağındaki bileşiklerine ferro, (+3) yükseltgenme basamağındaki bileşiklerine ferri bileşikleri adı verilmektedir. Fe²⁺ iyonu ancak asitli ortamda kararlıdır, diğer ortamlarda havadaki oksijenin etkisi ile kolayca Fe³⁺ iyonuna yükseltgenmektedir. Ferro bileşiklerinin sudaki çözeltisi yeşil renktedir.

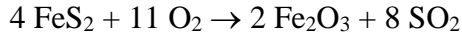
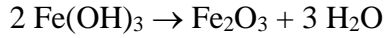
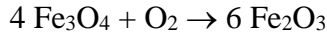
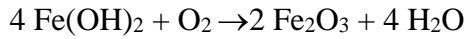
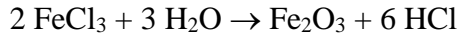
FeO (Ferro Oksit)

Fe(COO)₂' nin vakumda yüksek sıcaklığa kadar ısıtılıp hızla soğutulması ile siyah toz halinde elde edilmektedir.

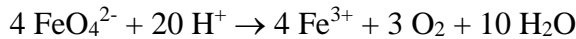
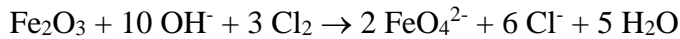


Fe₂O₃ (Ferri Oksit)

FeCl₃ çözeltisinin 200 °C' de ısıtılması, Fe(OH)₂ veya manyetik demir oksit Fe₃O₄' ün yükseltgenmesi, Fe(OH)₃' ün yakılması veya piritin kavrulması ile elde edilmektedir.

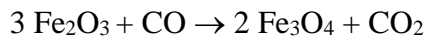
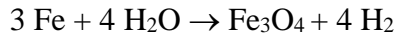


Fe₃O₄, bir miktar amfoter özellik göstermektedir. Çok kuvvetli bazlar ve klorla tepkimeye girerse ferratları FeO₄²⁻ vermektedir. Bazı ortamda kararlı olan ferratlar, nötral ve asitli ortamlarda bozunmaktadır. Ferrat iyonları, permanganattan daha kuvvetli bir yükseltgendir.



Fe₃O₄ (Manyetik Demir Oksit)

Fe üzerinden su buharının geçirilmesi, Fe₂O₃' ün CO ile indirgenmesi veya Fe₂O₃' ün 1400 °C' nin üzerinde yakılması ile elde edilmektedir.

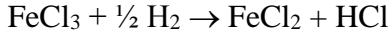
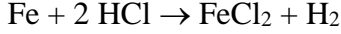


Fe₃O₄' te Fe' nin yükseltgenme basamağı (+8/3) olarak görülmeyle birlikte bu oksitin Fe (+2) oksit ve Fe (+3) oksit karışımı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ferro ferri oksit olarak da

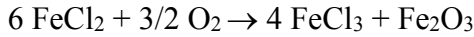
adlandırılmaktadır. Ayrıca bu yapı nedeni ile iletkenliği yüksek ve Fe₂O₃' ün iletkenliğinin 10 katı kadardır.

FeCl₂ (Ferro Klorür)

Fe üzerinden sıcakta HCl gazının geçirilmesi ile veya FeCl₃' ün hidrojenle indirgenmesinden beyaz kristaller halinde elde edilmektedir.



Havada ısıtılırsa FeCl₃ ve Fe₂O₃ vermektedir.



1300-1500 °C' de arasında FeCl₂ yapısında iken düşük sıcaklıklarda Fe₂Cl₄ yapısındadır.

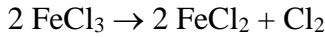
Kristal sulu FeCl₂, Fe'nin oksijensiz ortamda seyreltik HCl ile tepkimesinden elde edilmektedir.

Sulu çözeltilerinde, yeşil renkte FeCl₂.6H₂O ve beyaz renkte FeCl₂.2H₂O kristalleri elde edilmektedir.

FeCl₃ (Ferri Klorür)

Fe' nin klor akımında ısıtılması ile koyu kırmızı pullar halinde elde edilmektedir.

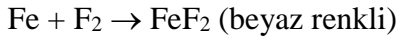
440 °C' ye kadar Fe₂Cl₆, 520 °C' ye kadar FeCl₃ yapısındadır. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunarak FeCl₂ ve Cl₂ vermektedir.



Nem çekici bir maddedir ve suda kolaylıkla çözünmektedir. Değişik sayıda kristal suyu ile kristallenmektedir. Bunlardan en çok bilineni sarı renkli FeCl₃.6H₂O' dur.

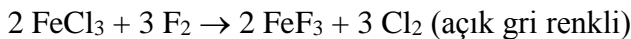
FeF₂ (Ferro Florür)

Fe' nin F₂ gazı ile tepkimesinden elde edilmektedir.

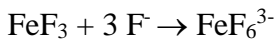


FeF₃ (Ferri Florür)

FeCl₃ üzerinden F₂ gazının geçirilmesi ile elde edilmektedir.

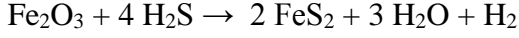


Florür içeren çözeltilerde hekzafloroferrat (III) kompleks iyonunu vererek çözünmektedir.



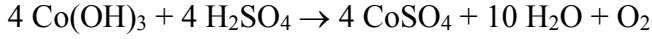
FeS₂ (Pirit)

Metalik parlaklık gösteren ve halk arasında aptalın altını olarak bilinen FeS₂, Fe₂O₃' ün H₂S ile etkileştirilmesinden elde edilmektedir.



Co(OH)₂

Co (+2) tuzu çözeltilerine havasız ortamda baz eklenmesi ile mavi renkte bir çökelek elde edilmektedir. Ancak, bu mavi renk, zamanla maddenin hidrat olması sonucu önce mor sonra pembe renge dönüşmektedir. Co(OH)₂, amfoter özelliğe sahiptir. Seyreltik asitlerde ve derişik bazlarda çözünerek koyu mavi renkteki [Co(OH)₄]²⁻ kompleksini vermektedir. Havada bırakılması sonucunda kahve renkli Co(OH)₃' e yükseltgenmektedir. Co(OH)₃, asitler ile Co (+3) tuzlarını oluşturmayıp Co(+2) tuzlarını oluşturmaktadır.

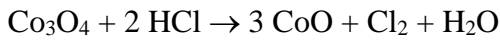


CoO

Co(OH)₂ ve Co(CO₃)' ün ısıtılmasından elde edilmektedir. Suda çözünmeyen, açık pembe-kirli yeşil arasında bir renge sahiptir.

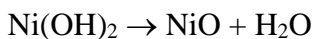
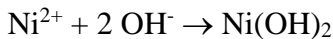
Co₃O₄

CoO ve Co(OH)₂ ile Co(COO)₂, CoCO₃ ve Co(NO₃)₂' nin havada ısıtılmasından siyah renkli bir toz olarak elde edilmektedir. 900 °C' ye kadar ısıtılırsa CoO' ya dönüşmektedir. Asitler ile tepkimeye girmektedir.

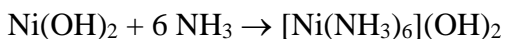
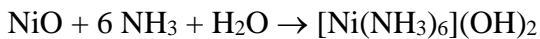


NiO

Ni(OH)₂ ve NiCO₃' ün ısıtılmasından elde edilmektedir. Ni (+2) tuzu çözeltilisine bazın eklenmesi ile çöken açık yeşil renkteki Ni(OH)₂' den suyun uzaklaşması ile oluşmaktadır. Siyah renkidir.

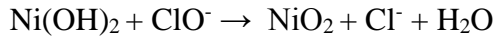


NiO ve Ni(OH)₂, NH₃ amonyak çözeltilisinde çözünerek koyu mavi renkli heksamin nikel (II), hidroksit kompleksini vermektedir.



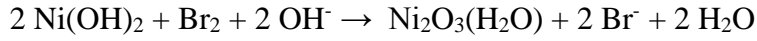
NiO₂

Ni(OH)₂' nin bazik ortamda hipoklorit [ClO⁻], klor veya hidrojen peroksit gibi kuvvetli bir yükseltgen ile yükseltgenmesinden elde edilmektedir.



Ni₂O₃

Ni(OH)₂' nin bazik ortamda orta kuvvette bir yükseltgenle ile yükseltgenmesinden elde edilmektedir. Siyah renklidir.



DEMİR TRIADININ KULLANIM ALANLARI

Fe

1. Çelik yapımında kullanılmaktadır. Yumuşak çelik, saf Fe yerine kullanılabildiği gibi Fe levha ve tel yapımında da kullanılmaktadır. Orta karbonlu çelik, demir yollarının ve buhar kazanlarının yapımında kullanılmaktadır. Yüksek karbonlu çelik; jilet, delici araçlar, ameliyat aletleri ve yay yapımında kullanılmaktadır.
2. Alaşımli çelikler ve kullanım alanları Çizelge 15' te görülmektedir.

Çizelge 15. Alaşımli çelikler ve kullanılma alanları

Alaşımli çeliğin ismi	Eklenen element % si	Kullanıldığı yer
Mn çeliği	Mn 12-14	Demir yolu rayları, kasa, zırh, miğfer, buldozer
Si çeliği	Si 1-5	Dinamo, yay, asit tankları
Ni çeliği	Ni 2-4	Dişli takımı ve kablo
İnvar çeliği	Ni 36, Mn 5	Kronometre, sarkaç, meteoroloji araçları
Permalloy çeliği	Ni 78	Transformatör, okyanuslara döşenen kablolar
Krom çeliği	Cr 1-20	Zırh, dingil, ege ve yay
Krom Vanadyum çeliği	Cr 5-10, V 0-15	Otomobil dingili
Molibden çeliği	Mo 4-5	Hızla dönen makine parçaları, matkap, torna
Volfram çeliği	W 4-8	Hızla dönen makine parçaları, matkap, torna
Cobalt çeliği	Co 2.5-15	Burgu, testere
Vanadyum çeliği	V 0.1-2	Oto yayları, krank, şaft, dingil

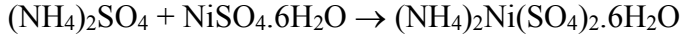
3. Fe' nin siyanür kompleksleri; yazı mürekkeplerinde, sanatsal boyalarda, çamur ağartmada, kozmetikte ve matbaacılıkta kullanılmaktadır.
4. Fe₂O₃ bilgisayarlarda manyetik depolama ünitelerinin yapımında kullanılmaktadır.
5. Manyetik demir oksit Fe₃O₄, manyetik özelliği, yüksek iletkenliği ve klora karşı ilgisizliği nedeni ile NaCl' nin elektrolizinde elektrot olarak ve mıknatıs yapımında kullanılmaktadır.
6. Fe(CH₃COO)₂, basmanın boyanmasında mordan olarak kullanılmaktadır.
7. Fe(CH₃COO)₃, mordan ve farmasötik olarak kullanılmaktadır.
8. Fe(HCOO)₃, silolarda ve taze hayvan yemlerinde istenilen asitlik derecelerinin sağlanmasında kullanılmaktadır.
9. FeCl₂, organik kimyada Friedel-Crafts tepkimelerinde kullanılmaktadır.
10. KFe(SO₄)₂.12H₂O ve NH₄Fe(SO₄)₂.12 H₂O şapları mordan olarak kullanılmaktadır.
11. Demir oksitleri boya yapılmasında kullanılmaktadır.
12. Fe(CO)₅, katalizör olarak kullanılmaktadır.
13. FeSO₄, demir eksikliği anemisinin tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır.

Co

1. Co' nun ferromanyetik özelliği, Fe ve Ni' den fazladır, bu nedenle mıknatıs yapımında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda magnetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapımında kullanılır.
2. Co, alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Bu alaşımlar alnico (Al-Ni-Co), stellite (Co, Cr, Mo, W), hiperko (Co, Fe, Cr), vikalloy (Co, Fe, V)' dur. Bu alaşımlardan sert ve dayanıklı olan stellite, tıpta kullanılan aletlerin yapımında ve alnico devamlı mıknatısların yapımında kullanılmaktadır. Co alaşımları, dişçilikte protez yapımında da kullanılmaktadır.
3. Toz halindeki Co, CO ve CO₂' nin hidrojenlenerek hidrokarbonlara dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır.
4. Parlak ve dayanıklı bir tabaka oluşturduğundan Co, elektrolitik yoldan kaplama işlerinde kullanılmaktadır.
5. Co çeliğinden, alaşım halinde kullanılması için Fe, Cr, Mo ve W ile özel çelikler yapılmaktadır. Bu çelikler, hızlı çalışan torna ve kesme kalemlerinin yapımında işe yarar. Bu alaşımlar kolayca yükseltgenmez. Kobalt alaşımları; dişçilik, modern protez yapımında da kullanılmaktadır.
6. Radyoaktif ⁶⁰Co, kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca yayımladığı γ-ışınları, metallerin yapısının ve çatlağının belirlenmesinde ve sterilizasyon işleminde de kullanılmaktadır.
7. CoO, bazı metal oksitler ile renkli bileşikler oluşturmaktadır. Bileşiklerin rengine bakılarak Mg, Zn ve Al metalleri tanınabilmektedir. Bunun için tanımı yapılacak olan madde bir kömür parçası üzerinde kızdırıldıktan sonra Co(NO₃)₂ çözeltisi ile ıslatılıp tekrar ısıtılmaktadır. Madde Zn içeriyorsa yeşil (Rynman yeşili), Al içeriyorsa mavi (Thenard mavisi) ve Mg içeriyorsa pembe renk ortaya çıkmaktadır. CoO' nun Mg, Zn, Al oksitleri ile eritilmesi sonucunda elde edilen bu renkli bileşikler, ateşe dayanıklı boya olarak seramik ve porselen sanayisinde kullanılmaktadır.
8. Co₃(PO₄)₂ 8H₂O, porselenlerin boyanmasında ve cama renk vermede kullanılmaktadır.
9. Co (+2) kompleksleri [CoCl₂.6H₂O, CoCl₂.H₂O ve Co(NO₃)₂.6H₂O], katalizör ve kurutucuların yapılmasında kullanılmaktadır.
10. Co (+3) komplekslerinden Na₃(Co(NO₂)₆), analitik kimyada potasyumun belirteci olarak kullanılmaktadır. Potasyum iyonları ile sarı renkli K₃[Co(NO₂)₆] kompleksini oluşturmaktadır. Ayrıca sarı boya olarak da kullanılmaktadır.
11. CoSO₄.7H₂O, otlaklara serpilerek gübre olarak kullanılmaktadır.

Ni

1. Sert, korozyona dayanıklı ve parlak olması neden ile metallerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Fe, çelik ve Cu, Ni ile kaplanmaktadır. Ni kaplamaları, otomobil aksamalarında, makinelerde, dekoratif eşya yapımında, deniz içinde kullanılan aletlerin yapılmasında kullanılmaktadır. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çift tuzu, Ni kaplamacılıkta elektrolit olarak kullanılmaktadır.

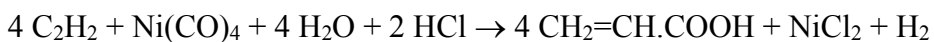


2. Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı nedeni ile laboratuvarlarda kullanılan kroze ve spatül gibi araçların yapımında kullanılmaktadır.
3. Birçok organik tepkimede (örneğin hidrojenleme tepkimeleri) katalizör olarak kullanılmaktadır.
4. Alaşım yapımında kullanılmaktadır. Önemli Ni alaşımları Çizelge 16' te görülmektedir. Bu alaşımlardan Monel metali, korozyona dayanıklılığı nedeni ile kullanılmaktadır. Alman gümüşü, çatal ve bıçak yapımında kullanılmaktadır. Raney-Nikel, hidrojenlenme katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 16. Ni' nin önemli alaşımları

Ni alaşımının ismi	Eklene element
Monel metali	Cu, Fe
Alman gümüşü	Zn, Cu
Alniko	Al, Co
Konsantan	Cu
Permalloy	Fe
Nikrom	Fe, Cr
Para	Cu
Platinnit	Fe, C
Raney-Nikel	Al

5. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, CO taşıyıcısıdır. Uygun ortamlarda asetilenden akrilik asit elde edilmesinde kullanılmaktadır.



6. Mavi yeşil renkli olan $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kumaş boyacılığında mordan olarak kullanılmaktadır.
7. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, metal kaplanmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

8. NiO, Ni bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır.
9. Koyu yeşil renkli olan NiO ve Ni(OH)₂, seramik, cam ve emaye endüstrisinde boya olarak kullanılmaktadır.

DEMİR VE İNSAN HAYATI

Fe, kana kırmızı rengini veren hemoglobinin yapısında bulunmaktadır. Kan içinde hücrelere taşınmaktadır. Kırmızı kan hücreleri içindeki Fe, hücre ölene kadar içinde kalmaktadır. Hücrenin ölmesinden sonra ortaya çıkan Fe, tekrar kan yapılmasında kullanılmaktadır. Bir kısım demir, gerektiğinde kullanılmak üzere depolanmaktadır. Gıdalardan yeteri kadar Fe' nin alınmaması, sindirim sisteminde yeterli emilimin olmaması ve kan kaybı gibi durumlarda demir eksikliği anemisi gözlenmektedir. Demirin yeterli miktarda alınmaması veya alındığından fazla kaybedilmesi durumu olan demir eksikliği bir hastalık değil, başka bir hastalığın belirtisidir. Demir eksikliğinin soluk beniz, çarpıntı, nefes darlığı, yorgunluk, halsizlik gibi genel belirtileri yanında, dudak köşelerinde çatlaklar, tırnak kırılması, saç kırılması, dil yanması, iştahsızlık, kabızlık, çabuk yorulma, çarpıntı, nefes darlığı gibi belirtileri de mevcuttur. Şiddetli demir eksikliğinde, deri mukoza değişiklikleri görülmektedir. Daha ileri düzeydeki eksikliklerde, dilde düzleşme, tırnakların kaşık haline geçmesi ve yutma güçlüğü ortaya çıkmaktadır. Demir eksikliğinin giderilmesinde ağızdan ve damardan verilen ilaçlar kullanılmaktadır. İlaç halinde gereğinden fazla Fe alımı ise siroz, şeker hastalığı, ciltte bronzlaşma ve kalpte büyüme gibi sorunlar yaratmaktadır.

KOBALT VE İNSAN HAYATI

Co, antianemik karaciğer faktörü olan B₁₂ vitamininde yer almaktadır. Co eksikliği, kandaki alyuvarların yeniden oluşumunu önlemektedir (Habis kansızlık). Co, damarları genişleterek damar spazmlarını gidermekte ve yüksek tansiyonu önlemektedir. Sinir sistemini rahatlatarak migreni gidermekte ve kansızlığın giderilerek karaciğer ve pankreasın normal çalışmasında etkili olmaktadır.