

22727

MANGAN(III)ASETATIN YENİ BİR  
YONTEMLE HAZIRLANMASI, SAFLIĞININ VE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

İffet ŞAKIYAN

Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
1992

ANKARA UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

MANGAN(III)ASETATIN YENİ BİR YÖNTEMLE HAZIRLANMASI,  
SAFLIĞININ VE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

İffet ŞAKIYAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 6.10.1992 tarihinde Aşağıdaki Jüri  
Tarafından 90 ( Doksan ) Not Takdir Edilerek Oybirliği  
ile Kabul Edilmiştir.

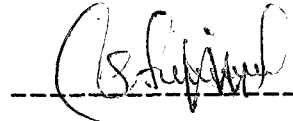


Prof.Dr.  
Necla GUNDUZ

Danışman



Prof.Dr.  
Meral KIZILYALLI



Prof.Dr.  
Ali Osman SOLAK

iii

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**MANGAN(III)ASETATIN YENİ BİR YÖNTEMLE HAZIRLANMASI,  
SAFLIĞININ VE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**İffet ŞAKIYAN**

**Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman ; Prof.Dr.Necla GUNDÜZ**

**1992, Sayfa : 38**

**Jüri : Prof.Dr.Necla GUNDÜZ  
Prof.Dr.Meral KIZILYALLI  
Prof.Dr.Ali Osman SOLAK**

Bu çalışmada Mangan bileşikleri arasında bilimsel ve teknik yönden önemli büyük olan Mangan(III)asetat yeni bir metod geliştirilerek sentezlendi. Mangan(II)asetat susuz asetik asit ortamında  $PbO_2$  ile yükseltgenerek Mangan(III)asetata dönüştürüldü ve kararlı bir madde olarak ayrılması sağlandı.

Susuz ortam çalışmalarında organik maddelerin potansiyometrik metodlarla kantitatif tayinlerinde titrant olarak kullanılmasına ve Mangan(III) komplekslerinin sentezine yönelik hazırlanan Mangan(III)asetatın saflığı potansiyometrik metodlardan yararlanılarak tayin edildi ve % 99 un üzerinde bulundu. Yapısında 2 mol su bulunduğu Karl Fischer Metodu, hidrokinon titrasyonu ve element analizi sonuçlarıyla anlaşıldı.

Elde edilen Mangan(III)asetatın susuz ortamlarda titrant olarak kullanılabilirliğini göstermek üzere Mangan(III)asetat ile 4-nitrofenilhidrazin, difenilkarbazit ve semikarbazithidroklorür titre edildi ve çok iyi sonuç alındı.

**Anahtar Kelimeler; Mangan(III)asetat, Redoksimetrik Susuz Ortam Titrasyonları, Mangan**

ABSTRACT

Masters Thesis

THE SYNTHESIS OF MANGANESE(III)ACETATE BY A NEW  
METHOD AND THE INVESTIGATION OF ITS PURITY AND  
POSSIBILITY OF UTILIZATION

İffet ŞAKIYAN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied  
Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Neclâ GÜNDOZ

1992, Page : 38

Jurry : Prof.Dr.Neclâ GÜNDOZ  
Prof.Dr.Meral KIZILYALLI  
Prof.Dr.Ali Osman SOLAK

In this work, Manganese(III)acetate, which is very important among the Manganese compounds from the scientific and technical aspects was synthesized using a new method. Manganese(II)acetate was oxidized to Manganese(III)acetate by  $PbO_2$  in glacial acetic acid and isolated.

In order to use it as a titrant in non-aqueous medium studies and to determine organic substances quantitatively with potentiometric method, it was tried to obtain it in high purity. Its purity was found 99 per cent (% 99) and also was found that there are 2 moles of  $H_2O$  in its structure by Karl Fischer Method, titration of hydroquinon and elemental analyses.

This pure Manganese(III)acetate was used as a titrant to titrate 4-nitrophenylhydrazine, diphenylcarbazid and semicarbazidhydrochlorid in non-aqueous media and obtained very good results.

Key Words : Manganese(III)acetate, Redoximetric Non-aqueous Medium Titration, Manganese

**TEŞEKKÜR**

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak planlayan, çalışmalarım esnasında çok yakın ilgi ve desteği ile büyük emeği geçen Değerli Hocam Kimya Bölümü ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı başkanı Sayın Prof.Dr. Neclâ GÜNÜZ'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Arastirmalarım yürütülmesi esnasında her konuda yardımını esirgemeyen ve daha iyiye yönelmemi sağlayan Sayın Hocam Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof.Dr.Turgut GÜNÜZ'e şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hocalarım Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç.Dr.Zeynel KILIÇ ve Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç.Dr. Esma KILIÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca Analitik Kimya Anabilim Dalı Ars.Gör. Dr. Selma Gül ÖZTAŞ, Biyoloji Bölümü Ars.Gör. Kardeşim Nazmiye ŞAKIYAN, Türk Standartları Enstitüsünden Kimyager Ülkü SEZER ve Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden Ars.Gör.Metin GÜRÜ'ye çalışmalarım esnasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

1992, iffet ŞAKIYAN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET. . . . .	iii
ABSTRACT. . . . .	iv
TEŞEKKÜR. . . . .	v
İÇİNDEKİLER . . . . .	vi
SİMGELER. . . . .	vii
ÇİZELGELER. . . . .	viii
1. GİRİŞ. . . . .	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI . . . . .	3
2.1. Mangan(III)'ün Kimyası. . . . .	3
2.2. Mangan(III)asetatın Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılması . . . . .	6
2.3. Mangan(III)asetatın Organik Bileşik- lerin Sentezlerinde Kullanılması. . . . .	9
3. MATERYAL VE METOD. . . . .	12
3.1. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler. . . . .	12
3.1.1. Mangan(II)asetat . . . . .	12
3.1.2. Kurşundioksit. . . . .	12
3.1.3. Glacial Asetik Asit. . . . .	12
3.2. Kullanılan Titre Edici Maddeler . . . . .	12
3.2.1. Hidrokinon . . . . .	12
3.3. Kullanılan Titre Edilen Maddeler. . . . .	13
3.3.1. 4-nitrofenilhidrazin . . . . .	13
3.3.2. Difenilkarbazit. . . . .	13
3.3.3. Semikarbazithidroklorür. . . . .	13
3.4. Kullanılan Aletler. . . . .	13
3.5. Kullanılan Metodlar . . . . .	13
3.5.1. Mangan(III)asetatın PbO <sub>2</sub> ile sentezi. . . . .	13

3.5.2. Mangan(III)asetatın $KMnO_4$ ile sentezi . . . . .	14
3.5.3. Potansiyometrik Metod. . . . .	14
3.5.4. Titrasyon Tekniği. . . . .	17
3.5.5. Hidrokinon ile Mangan(III)asetatın Titrasyonu . . . . .	17
3.5.6. Mangan(III)asetat ile 4-nitrofenilhidrazin titrasyonu . . . . .	17
3.5.7. Mangan(III)asetat ile Difenilkarbazid titrasyonu . . . . .	18
3.5.8. Mangan(III)asetat ile Semikarbazidhidroklorid titrasyonu . . . . .	18
3.5.9. Karl Fischer Metodu. . . . .	18
4. DENEL BÖLÜM. . . . .	20
4.1. Mangan(III)asetatın $PbO_2$ ile Sentezi. . . . .	20
4.2. Mangan(III)asetatın $KMnO_4$ ile Sentezi. . . . .	20
4.3. Karl Fischer Metoduyla Su Tayini . . . . .	21
4.4. Element Analizi. . . . .	22
4.5. Mangan(III)asetatın Hidrokinon ile Titrasyonu . . . . .	22
4.6. Mangan(III)asetat ile 4-nitrofenilhidrazin Titrasyonu. . . . .	25
4.7. Mangan(III)asetat ile Difenilkarbazid Titrasyonu . . . . .	25
4.8. Mangan(III)asetat ile Semikarbazid Titrasyonu . . . . .	28
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA . . . . .	31
KAYNAKLAR . . . . .	36

**SİNGELER**

E	:	Elektrod Potansiyeli
E°	:	Standart elektrod potansiyeli
F	:	Faraday sabiti
$\Delta G$	:	Serbest enerji deęiřimi
$\Delta G^\circ$	:	Standart serbest enerji deęiřimi
mV	:	Çözeltinin potansiyeli
R	:	ideal gaz sabiti
Yük	:	Yükseltgen
ind	:	indirgen
a	:	Aktiflik
S	:	Standart sapma
$\bar{X}$	:	Ortalama değer
EDTA	:	Etilendiamintetraasetikasit
K	:	Denge sabiti



**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

Çizelge 4.1. Element analizi sonuçlarına göre Mangan(III)asetatta bulunan C ve H yüzdelerinin teorik değerlerle karşılaştırılması

Çizelge 4.2. Mangan(III)asetatın asetik asit ortamındaki 0.03 N Hidrokinon ile potansiyometrik titrasyonundan elde edilen sonuçlar

Çizelge 4.3. 4-nitrofenilhidrazinin 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonunda elde edilen sonuçlar

Çizelge 4.4. Difenilkarbazitin 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar

Çizelge 4.5. Semikarbazidhidroklorürün 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar

## 1. GİRİŞ

Mangan çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Ancak +3 yükseltgenme basamağındaki bileşikler son derece kararsızdır. Bu nedenle çok az sayıda kararlı bileşikler elde edilebilmiştir. Bunlardan biri de Mangan(III)asetattır. Mangan(III) iyonunun kullanılması gereken birçok çalışmada çıkış maddesi olarak bu bileşikten yararlanılmaktadır. Ayrıca Mangan(III) iyonunun susuz ortamlarda iyi bir yükseltgen olarak kullanılması bu bileşiğin önemini arttırmaktadır.

Özellikle teknikte önemli hammaddeler arasında bulunan hidrazin ve türevleri, antrasen ve türevleri, alifatik ve aromatik aldehitler asetik asit ortamında Mangan(III)asetat ile redoksimetrik olarak titre edilmiş ve kantitatif tayinleri yapılmıştır. Ayrıca ketoasit esterlerin radikalik halkalama reaksiyonlarıyla laktonlara dönüştürülmesinde Mangan(III)asetatın yükseltgen özelliğinden yararlanıldığı son yılların literatürlerinde rastlanmıştır.

Mangan(III)asetatın sentezi daha önceki yıllarda yapılmış ve kullanım alanlarında bu metodlardan yararlanılmıştır. Ancak susuz ortamlardaki çalışmalarda saflığı daha yüksek Mangan(III)asetata ihtiyaç vardır. Bu çalışmamızda Mangan(II)asetat asetik asit ortamında katı kursundioksit ilavesiyle reaksiyona sokularak Mangan(III)asetat elde edilmeye çalışıldı ve maddenin kararlı bir halde ayrılması için çalışmalar yapıldı.

Reaksiyon ortamının kuvvetli asidik olması Mangan(III) iyonlarının disproporsinasyonunu önleyici bir faktör olmasına rağmen, denemelerimizde ortamda Mangan(II) iyonlarının fazlası bulundurulması kararlı bir halde ayrılması sağlandı.

Bu yeni yöntemle elde edilen Mangan(III)asetatın içerebileceği safsızlıkları tayin etmek için potansiyometrik metodlardan yararlanıldı. Primer standart hidrokinon, difenilkarbazid 4-nitrofenilhidrazin ve semikarbazidhidroklorit çözeltileriyle potansiyometrik titrasyonlar yapıldı.

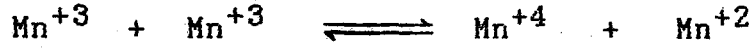
Literatürde farklı metodla elde edilen Mangan(III)asetatın bünyesinde iki mol su bulunmaktadır. Elde ettiğimiz Mangan(III)asetatın yapısındaki suyun tayini için analitik metodlardan yararlanılarak Karl Fischer Metodu ile su tayini yapıldı. % 99.55 saflıkta elde ettiğimiz Mangan(III)asetatın yapısında 2 mol su bulunduğu sonucuna varıldı.

Ayrıca element analizi sonuçları bu yapıyı doğruladı ve Mangan(III)asetatın yapısında % H oranı ve % C oranının teorik değerlere uygun olduğu görüldü.

## 2- KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2-1. Mangan(III) İyon Kimyası :

Mangan(III) iyonu hidroliz ve disproporsinasyona uğrayacak şekilde kararsızdır (Yamaguchi vd.1985).



$$K=1 \times 10^9$$

Mangan(III)/ Mangan(II) iyon çifti standart redoks potansiyeli  $E^\circ = 1.59$  dur. Dolayısıyla Mangan(III) iyonu kolaylıkla Mangan(II) ye indirgenmektedir. Redoks potansiyeli pH'a bağlı olup asidik ortamda azalmaktadır.

Mangan(III) iyonu, çözelti ortamında asitlik arttırılarak, Mangan(II) konsantrasyonunu arttırılarak ve de kompleksleştirilerek stabilize edilebilmiştir.

Mangan(III)'ü perklorat ortamında kompleksleştirmenin kolay olduğu literatür çalışmalarında da görülmektedir. Farklı ortamlardaki  $\text{Mn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+3}$  elektrod potansiyeli değerleri şu şekilde verilmektedir (Davies 1969).

Ortam	$E^\circ$ (volt)
Perklorat	
(3M $\text{HClO}_4$ )	1.56
(1M $\text{HClO}_4$ )	1.51
Sülfat	1.49
Pirofosfat	1.15
EDTA, $\text{ClO}_4^-$	0.824

Bu değerlerden de görüldüğü gibi  $\text{Mn}^{+3} / \text{Mn}^{+2}$  çifti redoks potansiyeli genellikle kompleksleşmeyle azalmaktadır.

Çözelti ortamında Mangan(III) iyonu elde etmek için değişik metodlar kullanılmıştır. Bunlar Mangan(II)-nin yükseltgenmesi, Mangan(IV) veya Mangan(VII) nin indirgenmesi şeklindedir.

i) Mangan(II)'nin yükseltgenmesi: Hem kimyasal hem de elektrolitik metodlarla Mn(II), Mn(III)'e yükseltgenmiştir.

Yükseltgen olarak  $S_2O_8^{-2}$ ,  $Cr_2O_7^{-2}$ ,  $Ag_2O$ ,  $H_2SO_5$  ve  $H_2O_2$  karışımı,  $NO_3^-$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Ce^{+4}$  ve  $Mn^{+7}$  bileşikleri kullanılmıştır. Perklorat, nitrat, fosfat ve pirofosfat ve asetik asit ortamlarında bu yükseltgenlerle çalışılmıştır.

ii) Mangan(IV)'ün indirgenmesiyle : Mangan(IV)-hidroksidin indirgenmesiyle Mangan(III)'ün poliaminokarboksilat ve oksalat kompleksleri hazırlanmıştır.

iii) Mangan(VII)'nin indirgenmesiyle: Mangan(II) ve  $H_2O_2$  ile Mangan(VII) nin indirgenmesi sağlanmış ve uygun koşullarda Mangan(III) kompleksleri hazırlanmıştır.

Sulu ortamda Mangan(III) iyonunu en çok stabilize edici iyonlar  $F^-$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $C_2O_4^{-2}$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $P_2O_7^{-4}$  ve EDTA olarak bulunmuştur. Diğer kompleksleri daha çok organik çözücü ortamlarında hazırlanmıştır (Davies 1969).

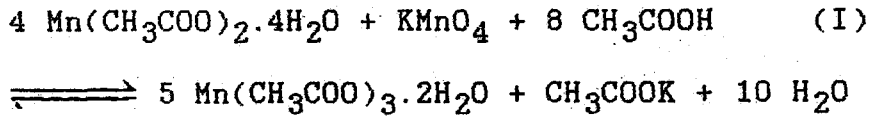
Bir elektronla reaksiyona katılan yükseltgenler Co(III), Ce(IV) ve V(V) gibi Mangan(III) iyonunun da enol ve keto gruplarına etki ettiğini Mangan(III)sülfatın sikloheksanda ketonik forma etkili olduğu Mangan(III)pirofosfatın ise enolik forma etkili olduğu bilinmektedir (Nagori vd. 1981).

Nagori vd.1981 Perklorik ortamında Aquamangan(III) iyonu ile sikloheksanın yükseltgenmesini sağlayarak reaksiyonun kinetiğini incelemişlerdir. Sonuçta Aquamangan(III) iyonunun elektron transferini

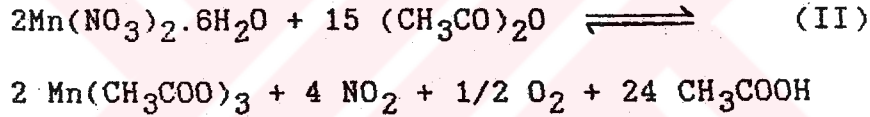
enol grubuyla değil keto grubu ile yaptığını belirlemişlerdir (Nagori vd. 1981).

Mangan(III) ün katı halde elde edilebilen bileşiği olan Mangan(III)asetat aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmıştır.

2 mol su ihtiva eden Mangan(III)asetat bileşiği Cristiensene tarafından asetik asitli ortamda Mangan(II)asetatın  $\text{KMnO}_4$  ile yükseltgenmesiyle sentezlenmiştir (Brauer 1954).



Ayrıca  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nin asetanhidritli ortamda parçalanmasıyla susuz Mangan(III)asetat güçlkle elde edilebilmiştir (Brauer 1954).

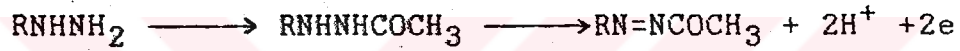


Oldukça zor yürüyen bu (II) reaksiyon yerine Mangan(II)asetatın  $\text{KMnO}_4$  ile yükseltgenmesi reaksiyonu (I) daha çok kullanılmıştır ve Mangan(III) iyonuna gereksinim duyulan birçok çalışmada bu metodla sentezlenmeye çalışılmıştır.

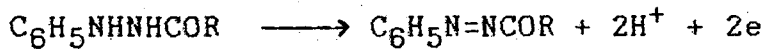
$\text{Mn}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Mangan(III) ün bilinen en kararlı bileşikleridir. Mangan(III) ün halojenlerle  $\text{MnF}_6^{-3}$ ,  $\text{MnF}_5^{-2}$ ,  $\text{MnF}_4^-$ ,  $\text{MnCl}_6^{-3}$  ve  $\text{MnCl}_5^{-2}$  kompleks anyonları hazırlanmıştır. Malonate ( $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ ) kompleksleri, EDTA ( $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{OH}_2)]^{-2}$ ) kompleksleri, asetilasetonato ( $\text{Mn}(\text{aac})_3$ ) kompleksleri, schiff baz kompleksleri, phthalocyanine kompleksleri, porfirin kompleksleri ve siyano ( $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$ ) kompleksleri gibi çeşitli kompleksleri elde edilip üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Cotton vd. 1967).

## 2.2. Mangan(III)asetatın Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılması:

Verma ve çalışma arkadaşları (1986) Mangan(II)-asetatın  $KMnO_4$  ile yükseltgenmesi yöntemiyle elde ettikleri Mangan(III)asetatı susuz ortam titrasyonlarında kullanmışlar ve susuz asetik asit içinde fenilhidrazinlerin ve fenilhidrazidlerin potansiyometrik olarak titrasyonlarını yapmışlardır. Çalışmalarında Mangan(III)-asetatla fenilhidrazin, p-nitrofenilhidrazin ve 2,4-dinitrofenilhidrazinin iki elektron ile reaksiyona girdiğini belirtmişlerdir. Bu hidrazin türevlerinin yükseltgenme reaksiyonlarının şu şekilde gerçekleşmekte olduğunu göstermişlerdir.



izobutirik asit fenilhidrazid, n-butirik asit fenilhidrazid, n-propiyonik asit fenilhidrazid, süksinik asit fenilhidrazid, adipik asit difenilhidrazid ve sebazikasit difenilhidrazidin de her hidrazin grubu başına iki elektronla ve aşağıdaki gibi bir yükseltgenme reaksiyonu verdiğini belirtmişlerdir.



Hidrazin ve hidrazidlerin yükseltgenmeleri sonucu yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi diazonyum bileşiği oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir.

Gündüz ve çalışma arkadaşları da (1989) Mangan(II)asetatı  $KMnO_4$  ile yükseltgeyerek elde ettikleri Mangan(III)asetatı susuz ortam titrasyonlarında kullanarak birçok organik bileşiği analitik yönden incelemişler ve kantitatif olarak tayin etmişlerdir. Susuz asetik asit ortamında hidrazin ve türevlerinin potansiyometrik metodla redoksimetrik olarak Mangan(III)asetat ile titre etmişlerdir. Araştırmaların sonunda 4-nitrofe-

nilhidrazin ve 2,4-dinitrofenilhidrazinin susuz asetik asit ortamında Mangan(III)asetatla reaksiyonunda molekül başına bir elektronla fenilhidrazin, hidrazin, 1,2-difenilhidrazin, difenilkarbazonun ise dört elektronla redoks reaksiyonuna girdiğini belirtmişlerdir. Fenilhidrazin ve hidrazinin 2 elektronla reaksiyona girerken nitro grubunun süstitüe olduğu fenilhidrazinlerin bir elektronla reaksiyona girmesini, nitro grubunun elektron çekici bir grup olmasına bağlamışlar ve bu maddelerin asetik asit ortamında perklorik asitle titrasyonunu yapmışlardır. Çalışmacılar perklorik asitle yaptıkları titrasyon sonucu bu maddelerin bazlık sırasının

Hidrazin > Fenilhidrazin > 4-nitrofenilhidrazin >  
>2,4-dinitrofenilhidrazin

olduğunu bulmuşlardır.

Yine Gündüz ve çalışma arkadaşları(1989), antrasen ve bazı türevlerini susuz asetik asit ortamında 60°C de Mangan(III)asetatla redoksimetrik olarak titre etmişlerdir. Platin ve gümüş-gümüşklorür kombine redoks elektrodu kullanarak yaptıkları çalışmada yapılan titrasyonların uzun zaman aldığı görüldüklerinden, geri titrasyon metodunu denemişler ve geri titrasyonlarda hidrokinonun asetik asitteki çözeltisini kullanmışlardır. Titrasyonlar sonucunda antrasen, 9-metil, 9-fenil, 9-kloro, 9-aldehit, 9,10-difenil, 9,10-dibromo, 9,10-ditolil ve 9,10-dialdehit antrasenin 2 elektronla redoks reaksiyonuna girerek, bu maddelerin antrakınon ve türevlerine yükseltgendiklerini ileri sürmüşlerdir.

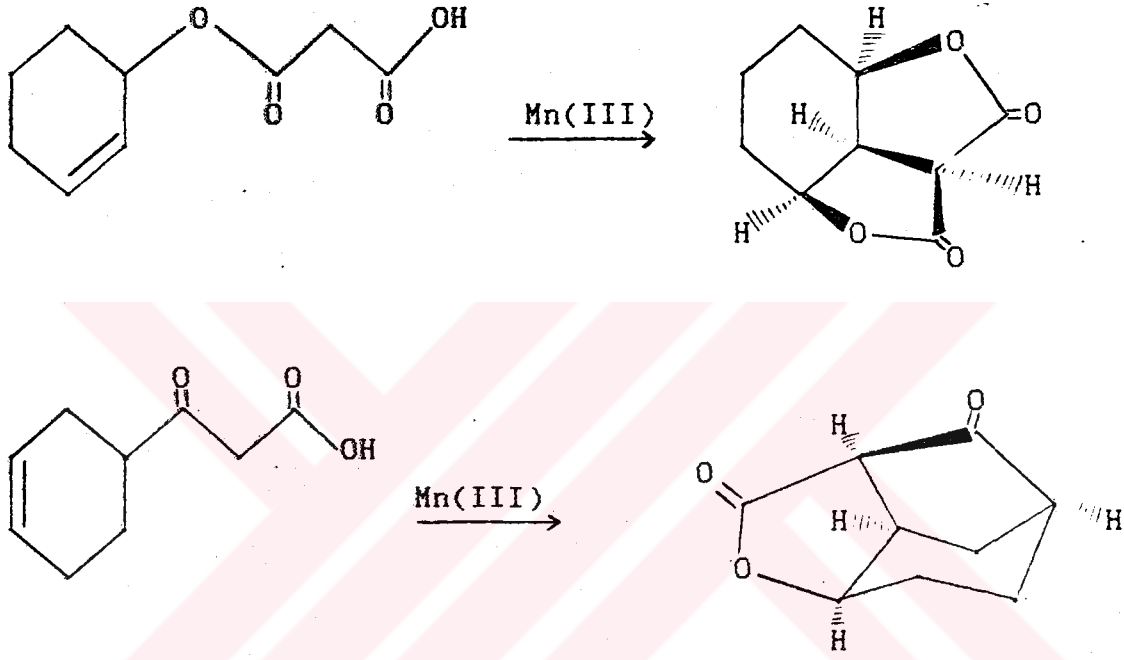
Ayrıca asetik asit ortamında bazı alifatik ve aromatik aldehitleri 60° C de ve azot atmosferinde Mangan(III)asetatla hem direkt hem de geri titrasyon metoduyla redoksimetrik olarak titre etmişlerdir. Geri titrasyonlarda geri titre edici olarak asetik asitteki



hidrokinon çözeltisini kullanmışlardır. Çalışmacılar titre ettikleri 34 aldehitten yalnızca hidroksi grubunun bağlı olduğu benzaldehyitler ve metil, bromo, hidroksi gruplarının süstitüe olduğu hidroksi benzaldehyitlerle 2-hidroksi-1-naftaldehitin Mangan(III)asetatla 2 elektronla redoks reaksiyonuna girdiğini, nitro grubunun süstitüe olduğu hidroksi benzaldehyitlerin ise reaksiyona girmediğini görmüşlerdir. Mangan(III)asetatla hidroksi benzaldehyitlerin redoks reaksiyonunda rol oynayan önemli bir faktörün de bu maddelerin asitlik gücü olduğunu ve nitro grubunun süstitüe olduğu benzaldehyitlerin reaksiyona girmemesinin nedeni olarak da nitro grubunun elektron çekici bir grup olması ve böylece halkanın elektron yoğunluğunun azalması olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunu desteklemek amacıyla, hidroksi benzaldehyitleri piridin ortamında 2-propanoldeki tetrabutylamonyumhidroksit ile titre etmişlerdir.

### 2.3 Mangan(III)asetatın Organik Bileşiklerin Sentezinde Kullanılması:

Mangan(III)asetat'ın enolleşebilen dikarbonil bileşiklerini yükseltgeyerek nükleofilik kapanmaya neden olan radikalik halkalaşma ürünlerini verdiği görülmüştür.



Mangan(III)asetat ile yükseltgenmeye bağlı metodlarla doğal ürünlerin sentezlenmesinde şu özellikler dikkati çekmektedirler.

1- Reaksiyonlar genellikle ılımlı koşullarda yani oda sıcaklığında ve glacial asetik asit içinde gerçekleşmektedir.

2- Enolat veya  $\alpha$ -ketoester dianyonalkillerin kullanıldığı substratlar daha hızla birleşmektedirler.

3- Radikal eklenmeler ve siklik yapı oluşması, uygun C=C veya C-O fonksiyonel gruplarıyla mevcut olabilmektedir.

4- 1,4-Dioxygenated bileşikler hızla oluşmaktadır.

5- Radikal / Radikal veya Radikal / kation etkileşimleri şeklinde reaksiyonlar mümkün olmaktadır.

#### Moleküller Arası Katılmalar :

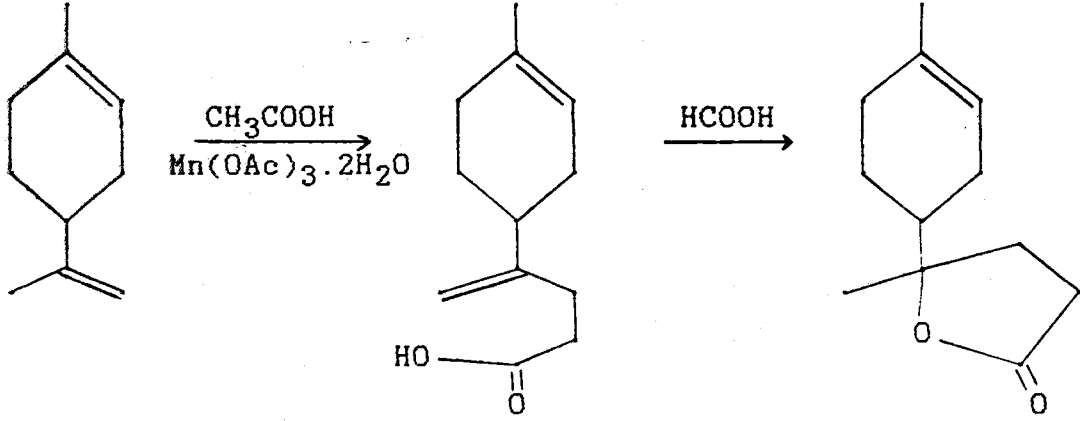
Mangan(III)asetatın katalizörlüğünde oluşan moleküller arası katılmalara şu reaksiyonlar örnek verilebilir.

Mangan(III) e dayanarak doğal ürün sentezlenmesinde moleküller arası radikal katılma türevleri Heibe , Dessau, Bush ve Finkbeiner geliştirmiştir. Bu çalışmacılar şekilde görülen temel reaksiyonu keşfedip geliştirdiler.



Karboksilik asidin Mn(III) ile yükseltgenmesiyle alken uçlarıyla etkileşerek laktonları verirler. Yükseltgenen türler genellikle monokarbonil bileşiklerdir. Çeşitli moleküller arası doğal ürün sentezi metodları geliştirilmiştir.

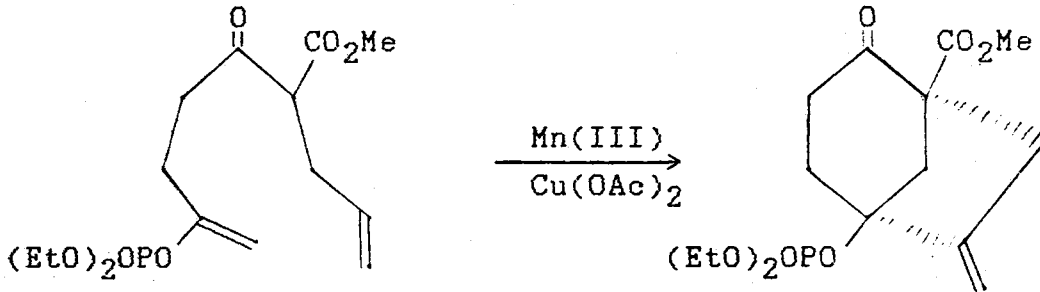
Ayrıca Gardrat Limonene'i C-12 terpenelactona'a dönüştürmüştür.



#### Molekül içi Katılmalar :

Son zamanlarda özellikle doğal ürünlerde Mangan(III) ün molekül içi yükseltgenmeye katılması çalışmaları hızla artmaktadır.

Snider ve çalışma arkadaşları halkalı köprü sistemini gibberallane ve kaurane diterpenlere uygulanması metodunu geliştirdi (Jasperse 1991).



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler :

##### 3.1.1. Mangan(II)asetat tetrahidrat ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ):

Merck firmasından temin edildi. %99 saflıktadır.

##### 3.1.2. Kurşundioksit ( $PbO_2$ ) :

Buchs firmasından temin edilmiş olup % 98 saflıktadır.

##### 3.1.3. Glacial Asetik Asit ( $CH_3COOH$ ) :

Merck firmasından temin edilen % 99-100 lük asetik asit kullanılmadan önce içinde bulunabilecek safsızlıkları ve suyu uzaklaştırmak için bir gece  $CrO_3$  üzerinden bekletildikten sonra destillenerek saflaştırıldı.

#### 3.2. Kullanılan Titre Edici Maddeler :

##### 3.2.1. Hidrokinon :

Riedel-de Haen AG firmasından temin edilmiş olup % 99.5 saflıktadır. Belirli bir tartım alınarak susuz asetik asitte 0.030 N.lik bir çözeltisi hazırlanıp, Mangan(III)asetatın saflığının tayininde kullanıldı.

### 3.3. Kullanılan Titre Edilen Maddeler :

#### 3.3.1. 4-nitrofenilhidrazin :

Merck AG firmasından temin edildi. 4-nitrofenilhidrazin(pure) etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

#### 3.3.2. Difenilkarbazit :

Merck firmasından temin edildi. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

#### 3.3.3. Semikarbazidhidroklorür :

Merck firmasından temin edildi ve etanolden saflaştırıldı.

### 3.4. Kullanılan Aletler :

Potansiyometrik çalışmalar için Chemtrix 60A dijital pH metresi ve platin elektrot kullanıldı. Elektrot kullanılmadığı zamanlar saf suda saklandı. Titrasyondan önce çözeltinin çözücüsüyle yıkandı.

### 3.5. Kullanılan Metodlar :

#### 3.5.1. Mangan(III)asetatın $PbO_2$ ile Sentezi :

Susuz asetik asit içinde Mangan(II)asetat hafif ısıtılarak çözülür, soğutulan çözeltiye karıştırılarak katı Kurşundioksit ( $PbO_2$ ) ilave edilir. Elde edilen koyu kahve renkli çözeltinin üzeri süzgeç kağıdıyla kapatılarak bir gece bekletilir. Ertesi gün beherin cidarında

görülen ince film halindeki koyu kırmızı kristaller kazınır çözelti aynı şekilde kristallendirilmeye bırakılır. Üçüncü günün sonunda ürün tamamen çökmüş ve çözelti berraklaşmış olarak elde edilir. Çökelek nuçe erleninden süzülür ve vakumda kurutulduktan sonra ikinci kez susuz asetik asitten tekrar kristallendirilerek saflaştırılır.

### 3.5.2. Mangan(III)asetatın $KMnO_4$ ile Sentezi:

$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  asetik asitte kaynama sıcaklığında çözülür. Üzerine toz haline getirilmiş katı  $KMnO_4$  ilave edilir. Daha sonra çözelti soğutulularak bir miktar saf su ilave edilir. Ertesi gün henüz bir çökme görülmediyse biraz daha saf su ilave edilerek birkaç gün bekletilir. Yaklaşık dört beş gün sonra tuzun büyük bir kısmı çöker. Süzülerek, asetik asitten tekrar kristallendirilir  $CaO$  üzerinden kurutulur.

### 3.5.3. Potansiyometrik Metod :

Potansiyometrik titrasyon, ayıracın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Potansiyometrik titrasyon nötralleşme, redoks, çöktürme ve kompleks oluşması reaksiyonlarına uygulanabilir. Dielektrik sabiti çok düşük olan benzen, kloroform, dioksan gibi çözücüler hariç pek çok organik çözücüde yapılan tayinlerde kullanılabilir.

Mekanik bir karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözeltiye prensip olarak titrant başlangıçta fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru azaltılır. Susuz ortamlarda yapılan potansiyometrik asit baz titrasyonlarında da pH metrelerin kullanılması mümkündür. pH metreler kullanıldığı zaman pH skalası değil genellikle mV skalası kullanılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından

anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa, dayansın ayıraç özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçüler bir kaç defa tekrarlanır.

Potansiyometrik metotta çözeltiye daldırılan iki elektrotla meydana getirilen hücrenin potansiyeli ölçülür. Elektrotlardan birisi referans elektrot, diğeri ise indikatör elektrotur. Referans elektrodun potansiyeli, daldırıldığı çözeltildeki elektroaktif türlerin aktivitesinden etkilenmez ve sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır. indikatör elektrot ise daldırıldığı çözeltilde bulunan elektroaktif türün aktivitesine bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu potansiyel 25°C için Nernst denklemi ile şöyle verilebilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_i}{a_y}$$

$a_i$ , söz konusu iyonun indirgenmiş,  $a_y$  yükseltgenmiş halinin aktifliklerini gösterir.

Redoks reaksiyonlarında indikatör elektrot olarak inert elektrotlar kullanılır. Altın, platin gibi elektrotlara inert elektrotlar denir. inert elektrotlar farklı yükseltgenme basamağındaki türlerin aktivite oranlarına bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Ancak türler arasındaki reaksiyonun tersinir olması gerekir. Bundan başka  $Cr^{+2}$ ,  $Ti^{+2}$  gibi çok kuvvetli indirgen türlerin titrasyonu söz konusu olduğu zaman platin elektrot kullanılamaz. Çünkü platinin katalizörlük etkisi nedeniyle hidrazin gazı çıkar. Onun için böyle hallerde hidrojene karşı aşırı gerilimi büyük olan civa elektrot kullanılır. Bu amaçla yüzeyi civayla kaplanmış inert bir elektrot da kullanılabilir (Gündüz 1988).



Potansiyometrik ölçümlerin temelinde termodinamik bağıntılar vardır. Seyreltik ortamlarda en çok elektroaktif türlerin aktivitesinin rol oynadığı potansiyele bağlı olan Nernst eşitliğinden yararlanılır. Redoksimetrik reaksiyonlar genellikle iki ayrı reaksiyona ayrılarak incelenirler.



genel bağıntısıyla verilen bir yarı reaksiyon için

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ind}]}{[\text{Yük}]}$$

eşitliği yazılabilir. Bu yarı reaksiyonun serbest enerjisi elektrot potansiyeline aşağıdaki eşitliklerle bağlıdır.

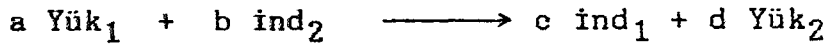
$$\Delta G = -nFE \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Bu eşitliklerden yararlanılarak Nernst eşitliği

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ind}]}{[\text{Yük}]} \quad \text{şeklinde}$$

yazılabilir.

Bir elektrokimyasal hücre daima iki redoks yarı reaksiyonu ile kurulur. Böylece



genel bağıntısı yazılabilir. Böyle bir hücrenin potansiyeli

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Yük}_2]^d [\text{ind}_1]^c}{[\text{ind}_2]^b [\text{Yük}_1]^a}$$

şeklinde yazılabilir (Sawyer 1974).

#### 3.5.4. Titrasyon Tekniği :

Titrasyonlar potansiyometrik olarak oda sıcaklığında yaklaşık 20°C de yapılır. Potansiyometrik titrasyonda her titrasyondan önce elektrot saf su ile yıkanır ve daha sonra titrasyonlarda çözücü olarak kullanılan destile asetik asit ile yıkanır. Elektrot titre edilecek çözeltiye daldırılarak numunenin ilk potansiyel değeri okunur. Daha sonra bir mikro büretten titre edici çözelti 0.05 ml.lik miktarlar halinde numuneye ilave edilip, her ilaveden sonraki potansiyeller (mV değerleri) okunur. Her titrasyon için ml-mV grafiği çizilip dönüm noktalarının stokiyometriye uyup uymadığı kontrol edilir.

#### 3.5.5. Hidrokinon ile Mangan(III)asetatın Titrasyonu:

Elde edilen Mangan(III)asetattan titrasyon kabına değişik miktarlarda tartım alınarak 10 ml susuz asetik asitte çözülür. Bu çözeltiler 0.03 N hidrokinon çözeltisiyle ayrı ayrı titre edilir.

#### 3.5.6. Mangan(III)asetat ile 4-nitrofenilhidrazin Titrasyonu :

Sentezlenen Mangan(III)asetatın titrant olarak 0.015 M lık çözeltisi hazırlanır. Titrasyon kabına değişik miktarlarda 4-nitrofenilhidrazinden tartım alınır. Alınan bu miktarlar 10 ml susuz asetik asitte çözülerek Mangan(III)asetat çözeltisiyle titre edilir.

### 3.5.7. Mangan(III)asetat ile Difenilkarbazid

#### Titrasyonu :

Değişik miktarlarda tartım alınarak hazırlanan Difenilkarbazit çözeltileri Mangan(III)asetat çözeltisi titrant olarak kullanılarak titre edilir.

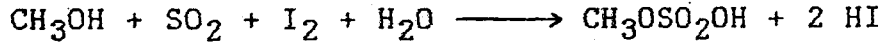
### 3.5.8. Mangan(III)asetat ile Semikarbazidhidroklorür

#### Titrasyonu :

Üç değişik miktarda titrasyon kabına tartım alınarak susuz asetik asitte değişik konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanan Semikarbazidhidroklorür 0.015 M Mangan(III)asetat ile titre edilir.

### 3.5.9. Karl Fischer Metodu :

Bu yöntemde Karl Fischer çözeltisi denen bir çözelti kullanılır. Bu çözelti bol miktarda mutlak piridin ihtiva eden mutlak metanolün SO<sub>2</sub> ile doymuş çözeltisinde belirli miktarda iyot çözülmekle hazırlanır ve suyla şu reaksiyonu verir.



Reaksiyonun sona ermesi iyodun renginin ortamda kalmasıyla anlaşılır. Her ne kadar reaksiyon denkleminde görünmüyorsa da piridin de bu titrasyonda önemli rol oynar.

Bu metodla metanolde çözünen organik ve inorganik maddeler içindeki su tayin edilebilir. Metanolde çözünmeyen bazı maddeler çözeltinin fazlasıyla muamele edilir ve çözeltinin fazlası ayarlı su çözeltisiyle geri titre edilir.

**Karl Fischer Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması:** 85 g. saf iyot, 275 ml susuz piridinde (500 ml piridin 75 ml benzen ilave edilip destillenir, 113-117°C arasında geçen kısım toplanır) çözülür. Üzerine 670 ml mutlak metanol konur. Çözelti 48 saat kendi haline bırakılır. iyice soğutulan çözeltiye 30 ml sıvı saf kükürtdioksit ilave edilir. Çözelti bu andan itibaren 34 saat bekletilir ve ondan sonra kullanılır. Çözelti nem almayan hazneli, otomatik bir bürette muhafaza edilir.

Bu şekilde hazırlanmış olan çözelti, standart su çözeltisiyle ayarlanır. Bu ayarlama da 1 ml Fischer çözeltisinin, kaç miligram suya eşdeğer olduğu bulunur.

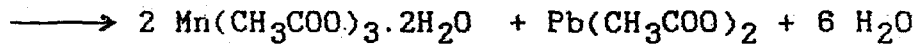
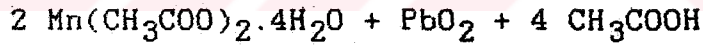
**Ayarlı Su Çözeltisi :** Dördüncü hanesine kadar dikkatle tartılmış yaklaşık 1.5 gram su litrelik bir balon jojeye alınır. Üzerine litreye tamamlanıncaya kadar mutlak metanol konur. Bu standarta karşı Fischer çözeltisi sık sık ayarlanır.

#### 4. DENEL KISIM

##### 4.1. Mangan(III)asetatın PbO<sub>2</sub> ile sentezi :

7.35 g ( 3 mol) Mangan(II)asetat 250 ml.lik beherde 75 ml susuz asetik asit içinde hafifçe ısıtılarak çözüldü. Soğutulan çözeltiye 2.39 g (1 mol) PbO<sub>2</sub> katı halde karıştırılarak ilave edildi. Oluşan koyu kahve renkli çözeltinin üzeri bir süzgeç kağıdıyla kapatılarak bir gece bekletildiğinde koyu kırmızı renkli Mangan(III)asetatın çökmeye başladığı, reaksiyonun üçüncü gününde tamamen çökmüş ve çözeltinin berraklaşmış olduğu görüldü. Çökelek süzüldü ve vakumda kurutularak tekrar susuz asetik asitten kristallendirildi. Tartırılarak 4.824 g geldiği görüldü. Desikatör içersinde muhafaza edildi. Verimi % 90 olarak bulundu. Erime noktası tayin edildiğinde 115° C de bozunmaya uğradığı görüldü.

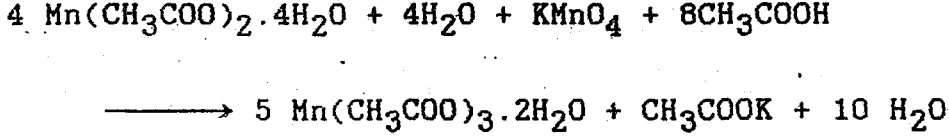
Metodumuzun reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir.



##### 4.2. Mangan(III)asetatın KMnO<sub>4</sub> ile Sentezi:

19.6 g (0.08 mol) Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 200 ml asetik asitte kaynama sıcaklığında çözüldü. Sonra 3.1 g (0.02 mol) toz edilmiş KMnO<sub>4</sub> kısım kısım ancak kısa sürede bu çözeltiye ilave edildi. Daha sonra koyu kahve renkli çözelti soğutuldu. 3 ml saf su ilave edilerek bekletildi. 1-2 gün sonra kabın cidarında ipeksi kristaller oluştu. Bir hafta daha bekletildikten sonra çöken ürün emilerek süzüldü. Asetik asitten tekrar kristallendiril-

di ve CaO üzerinden kurutuldu. Elde edilen ürünün miktarı 13.557 g olarak bulundu ve verimi % 51 olarak hesaplandı. Bozunma noktası: 115°C.



#### 4.3. Karl Fischer Metoduyla Su tayini :

Pratikçe uygulanması çok zor olan Karl Fischer metoduyla su tayini Türk Standartları Enstitüsü bünyesinde bulunan Karl Fischer Metodu (Karl Fischer Titrator AF 5 ) cihazıyla gerçekleştirildi. Ayarlı su çözeltisiyle kalibrasyonu yapılan cihazla yapılan ölçümlerde, susuz metanol ortamına aşağıda verilen miktarlarda Mangan(III)asetat ilave edildi. Standart olarak hazırlanmış ve muhafazalı bir şekilde bulunan Karl Fischer çözeltisiyle ayrı ayrı titre edilen bu miktarların içindeki su oranı yüzdesi, dijital göstergesiyle cihaz üzerinde okundu.

Mangan(III)asetatın yapısında 2 mol su bulunduğu varsayımıyla teorik olarak hesaplanan su oranı % 11.9 olması gerekmektedir. Karl Fischer metodunu uyguladığımızda elde edilen verilerle bu teorik değer in uyum halinde olduğu görülmektedir.

Miktar ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (g)	% $\text{H}_2\text{O}$
0.1288	11.564
0.0788	11.923
0.0922	11.150
0.1345	11.175
0.1012	11.685

#### 4.4. Element Analizi :

Gazi Üniversitesi bünyesinde yaptırılan element analizi sonuçlarına göre Mangan(III)asetatın yapısındaki C ve H yüzdeleri şu şekilde verilmiştir.

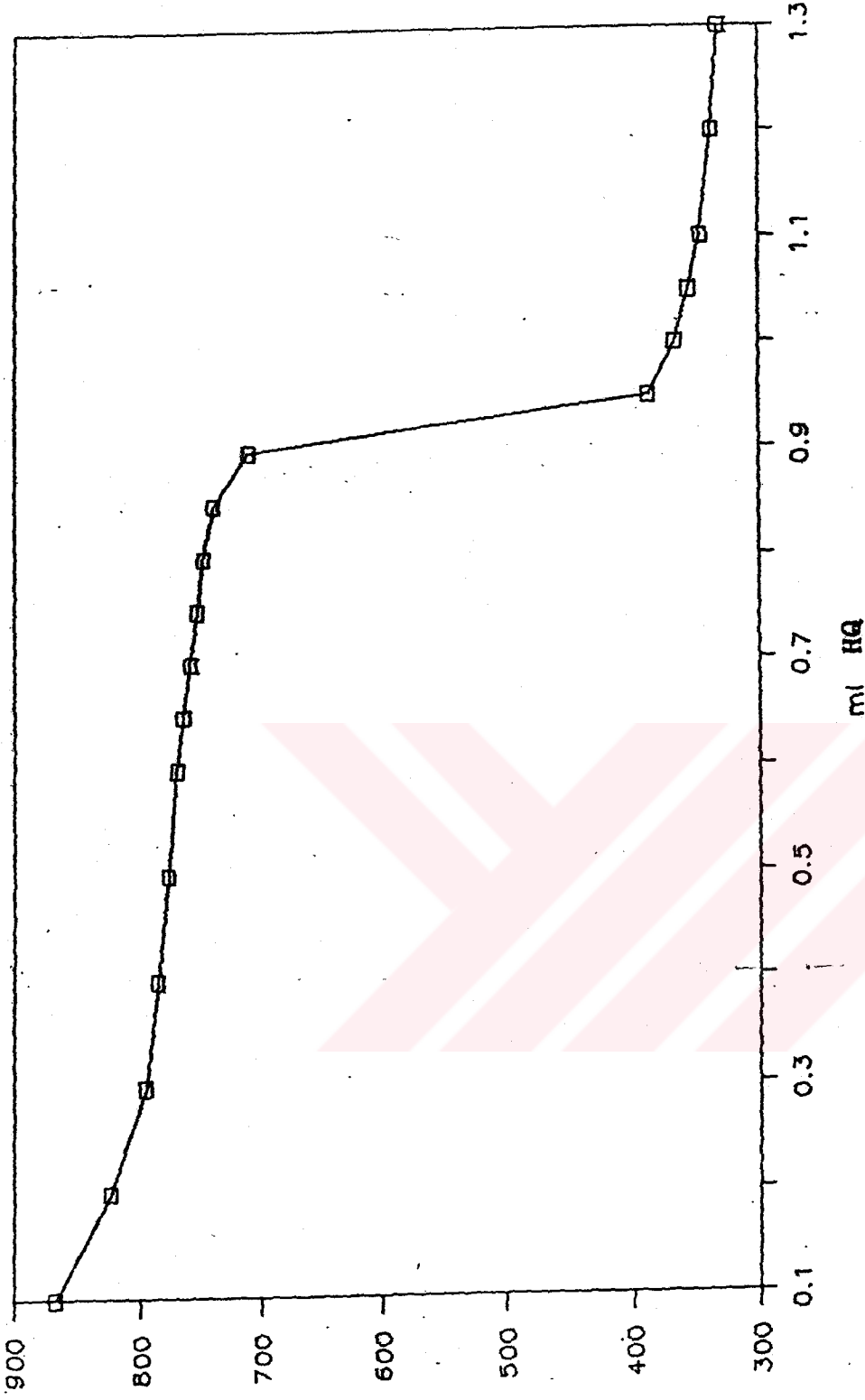
**Çizelge 4.1.** Element analizi sonuçlarına göre Mangan(III)asetatta bulunan C ve H yüzdelerinin teorik değerlerle karşılaştırılması.

	Formül	% C	% H
Hesaplanan	$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 1/2H_2O$	29.89	4.18
	$Mn(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	28.82	4.43
	$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$	27.81	4.67
	$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2 \cdot H_2O$	26.88	4.88
Deneyle Bulunan.	$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$	26.87	4.85

Element analizi sonuçlarına göre Mangan(III)-asetatın yapısında 2 mol su bulunduğu sonucuna varılmıştır. 2 mol su içeren Mangan(III)asetatın formülündeki teorik H yüzdesi 4.88 deneysel bulgudaki 4.85 değeriyle teorik C yüzdesi 26.88 ise deneysel bulgu olan 26.87 ile uyum halindedir.

#### 4.5. Mangan(III)asetatın Hidrokinon ile Titrasyonu :

Vakumda kurutulmuş Mangan(III)asetattan titrasyon kabına Çizelge.4-2 de verilen miktarlarda tartımlar alınarak 10 ml susuz asetik asit içinde  $1 \cdot 10^{-3}$  ile  $2.8 \cdot 10^{-3}$  M lik çözeltileri hazırlandı. 100 ml lik bir balon jöje içinde hazırlanan 0.03 N lik Hidrokinon çözeltisi mikrobürete konularak Mangan(III)asetat çözeltisi



Şekil 4.1.  $2.8 \cdot 10^{-3}$  M Mangan(III)asetatın susuz asetik asit ortamında 0.03 N Hidrokinon ile titrasyonu.  
(Platin ve Gümüş-Gümüşklorür referans elektrodu ile)



tileri titre edildi. Titrasyon esnasında başlangıçta Hidrokinon çözeltisinin her ilavesine karşılık pH metre-den mV değerleri okundu. Alınan değerler grafiğe geçirilerek reaksiyonun dönüm noktaları bulundu ve Mangan(III)asetatın saflığı tayin edildi (Şekil 4.1).

**Çizelge 4.2.** Mangan(III)asetatın asetik asit ortamındaki 0.03 N Hidrokinon ile potansiyometrik titrasyonundan elde edilen sonuçlar.

$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$		
Alınan (mg)	Bulunan (mg)	Yüzdesi (%)
5.4	5.39	99.81
3.9	3.86	98.97
7.0	6.99	99.85
4.2	4.18	99.52
7.5	7.47	99.60

Sonuçların kesinliğini saptamak amacıyla standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

% Mangan(III)asetat

99.81

98.97

99.85

99.52

99.60

$$\bar{X} = 99.55$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

S = 0.35 olarak bulunmuştur.

#### 4.6. Mangan(III)asetat ile 4-nitrofenilhidrazin Titrasyonu :

Elde ettiğimiz Mangan(III)asetattan 100.5 mg 25 ml lik bir balon içinde tartılarak susuz asetik asit ile 0.015 M lık çözeltisi hazırlandı. Mangan(III)asetat çözeltisi titrant olarak bürete yerleştirildi. Diğer taraftan titrasyon kabına 4-nitrofenilhidrazinden 1.4 mg, 1.7 mg ve 0.8 mg tartımlar alınarak 10 ml asetik asit içinde çözüldü.  $9 \cdot 10^{-4}$  M,  $1.11 \cdot 10^{-3}$  M ve  $5 \cdot 10^{-4}$  M lık çözeltileri hazırlanan bu hidrazin türevleri 0.015 M lık Mangan(III)asetat çözeltisiyle titre edildi.

Titrasyonlarda elde edilen sonuçlar grafiklere geçirilerek (Şekil 4.2) elde edilen değerler çizelge halinde aşağıda verilmiştir.

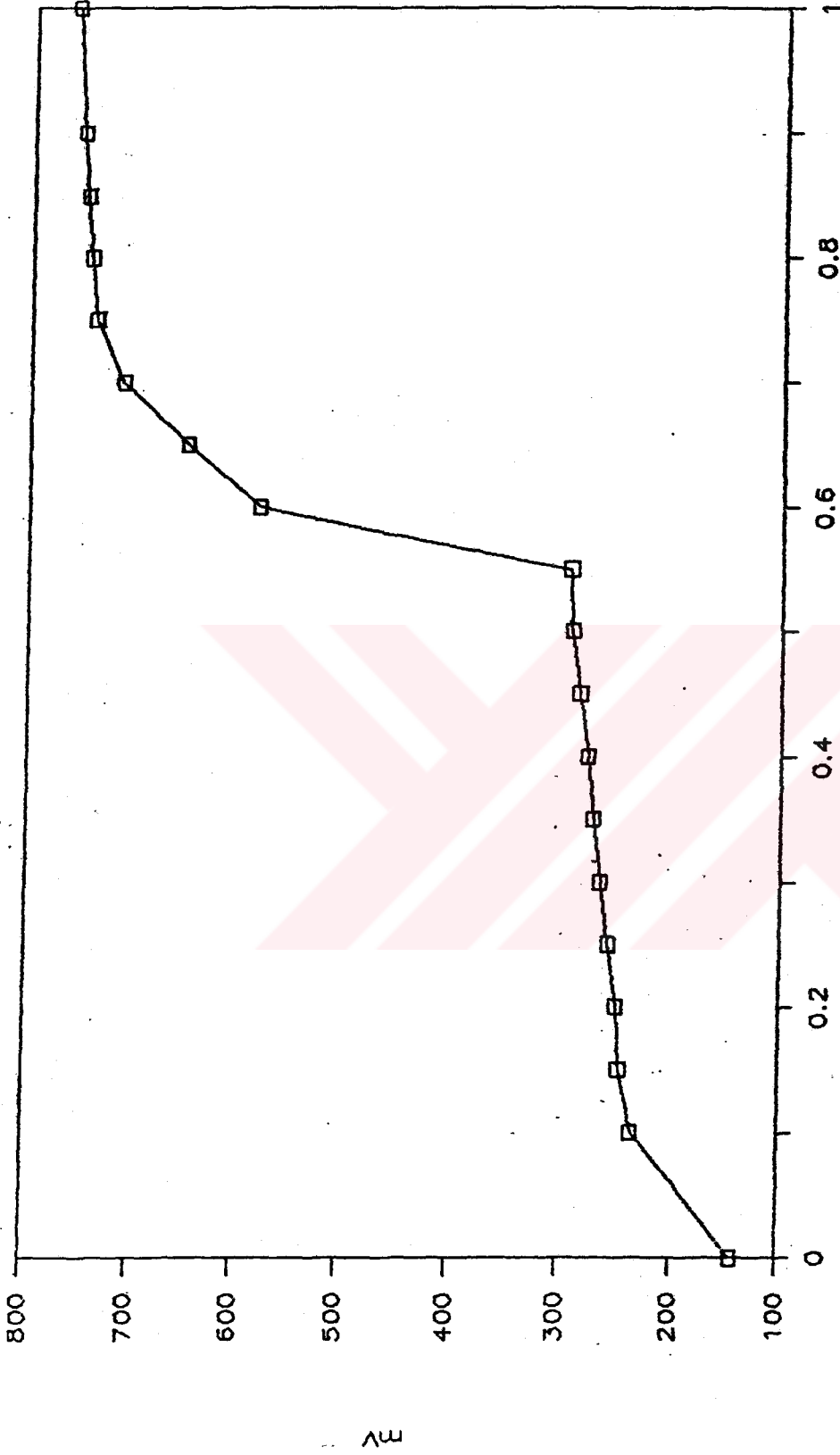
**Çizelge 4.3.** 4-nitrofenilhidrazinin 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonunda elde edilen sonuçlar.

4-nitrofenilhidrazin		
Alınan tartım (mg)	Bulunan (mg)	Yüzdesi (%)
1.4	1.37	97.86
1.7	1.67	98.23
0.8	0.78	97.53

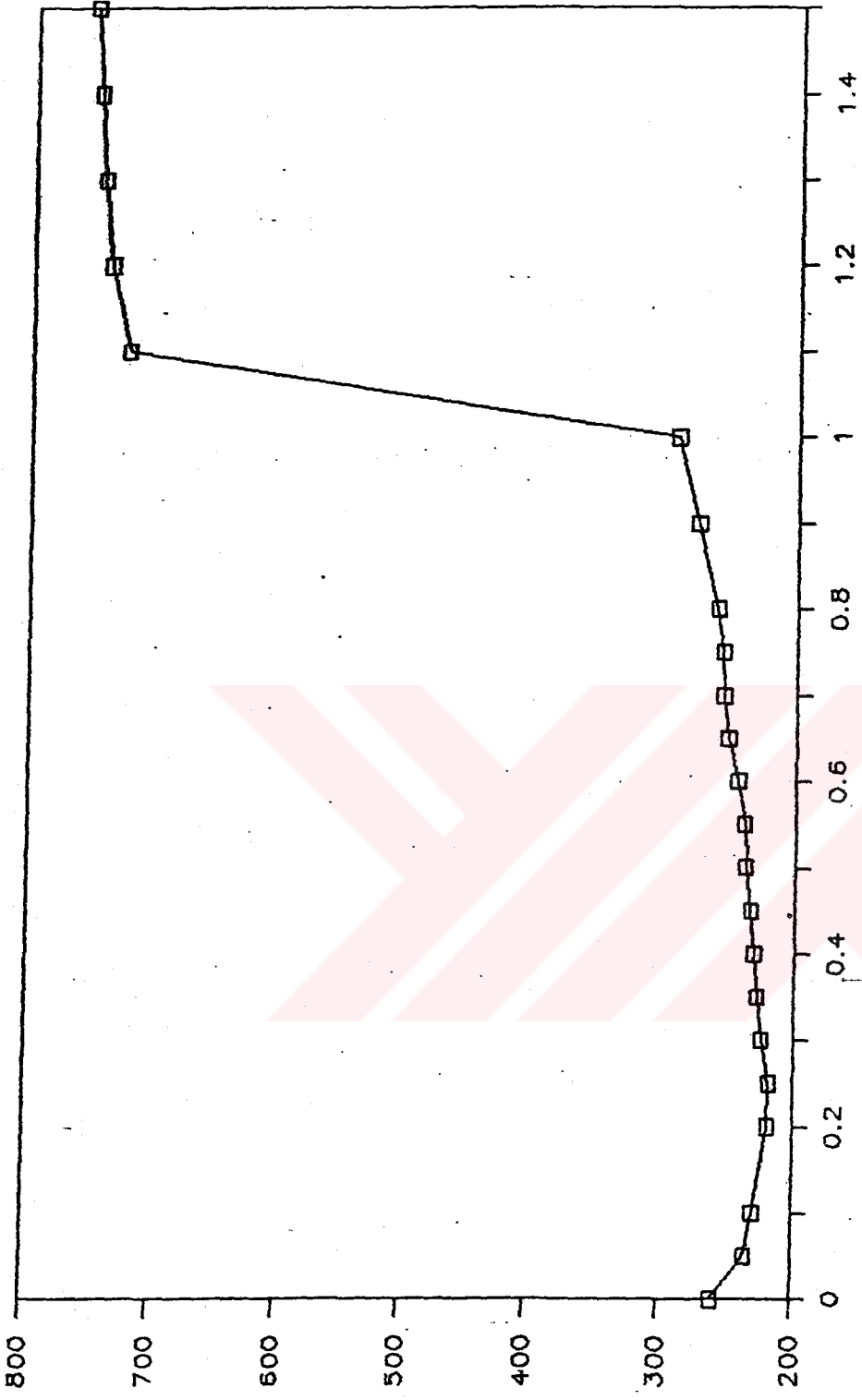
Standart Sapma değeri  $S = 0.35$

#### 4.7. Mangan(III)asetat ile Difenilkarbazit Titrasyonu :

0,015 M lık Mangan(III) asetat çözeltisi titrant olarak bürete yerleştirildi. 1.4 mg, 0.9 mg ve 3.1 mg lık tartımlar alınarak 10 ml susuz asetik asit içinde



Şekil 4.2.  $8 \cdot 10^{-4}$  M 4-nitrofenilhidrazinin susuz asetik asit ortamında 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonu. (Platin ve Gümüş-Gümüşklorür referans elektrodu ile)



Sekil 4.3. 0.67 M Difenilkarbazitin susuz asetik asit ortamında 0.015 M Mangan(III)asetat ile titrasyonu. (Platin ve Gümüş-Gümüşklorür referans elektrodu ile)

çözüldü. 0.57 M, 0.37 M ve 1.28 M lık Difenilkarbazit çözeltileri Mangan(III)asetat çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu alınan değerler grafiğe geçirildi (Şekil 4.3). Yapılan üç titrasyon sonucu alınan değerler Çizelge 4.4 de verilmiştir.

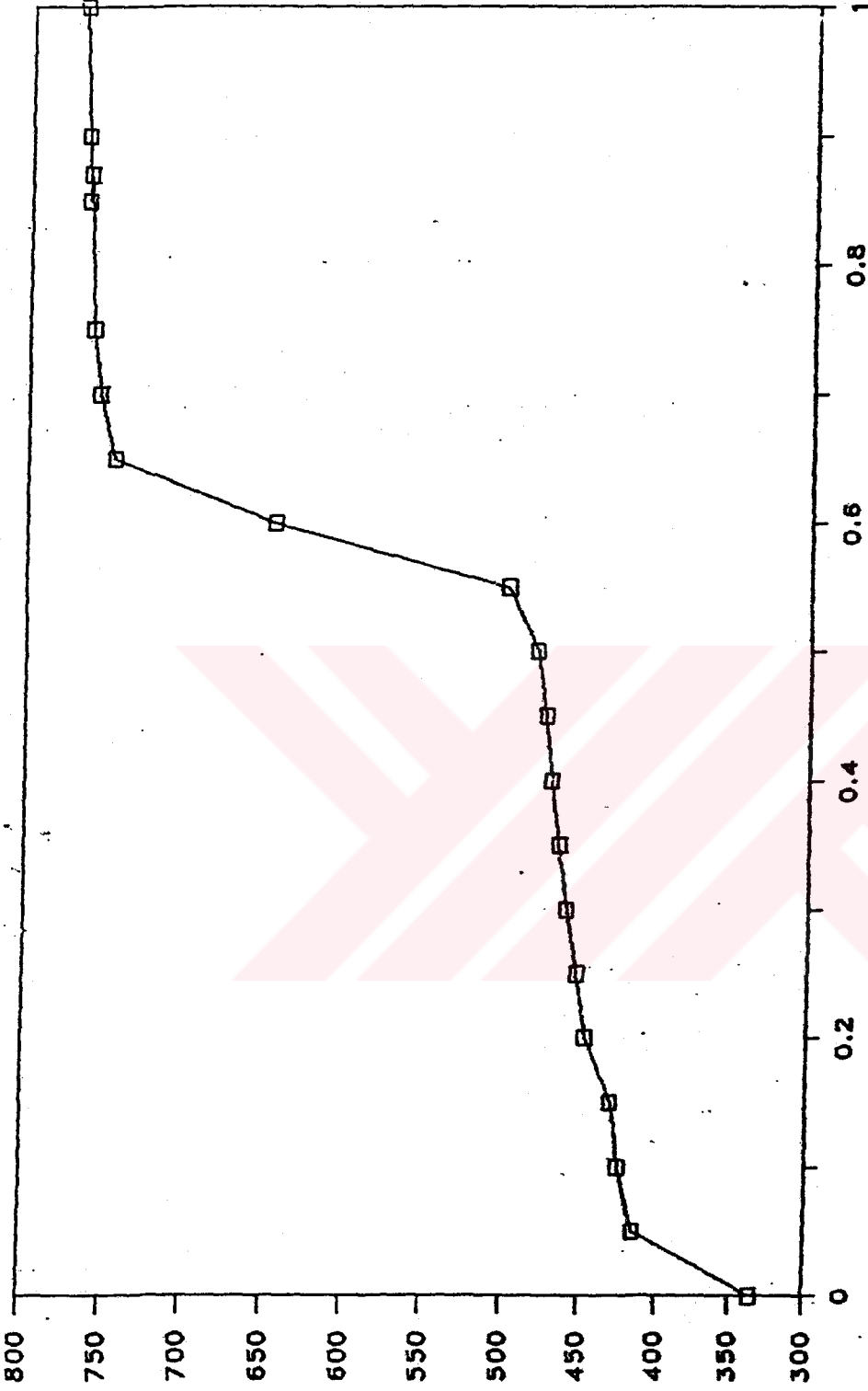
**Çizelge 4.4.** Difenilkarbazitin 0.015 M Mangan(III)-asetat ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar.

Difenilkarbazit		
Alınan tartım (mg)	Bulunan (mg)	Yüzdesi (%)
0.9	0.9	100
1.4	1.4	100
3.0	2.99	99.66

Standart sapma değeri  $S = 0.20$  olarak bulundu.

#### 4.8 Mangan(III)asetat ile Semikarbazidhidroklorür Titrasyonu:

Etanolde saflaştırılan Semikarbazidhidroklorürden direkt titrasyon kabına alınan 1.7 mg, 2.5 ve 0.5 mg lık tartımlar 10 ml lik asetik asitte çözüldü ve her biri ayrı ayrı 0.015 M lık Mangan(III)asetat çözeltisiyle titre edildi. Titrasyonda alınan değerler grafiğe geçirildi (Şekil 4.4). Sonuçlar çizelge 4.5 te aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.4.  $4.4 \cdot 10^{-4}$  M Semikarbazidhidroklorürün susuz asetik asit ortamında 0.015 M Mangan(III)asetatla titrasyonu. (Platin ve Gümüş-Gümüşklorür referans elektrodu ile)

Çizelge 4.5. Semikarbazidhidroklorürün 0.015 M Mangan(III)asetatla titrasyonundan elde edilen sonuçlar.

---

Semikarbazithidroklörür

Alınan tartım (mg)	Bulunan (mg)	Yüzdesi (%)
0.5	0.49	98
1.7	1.67	98.23
2.5	2.47	98.8

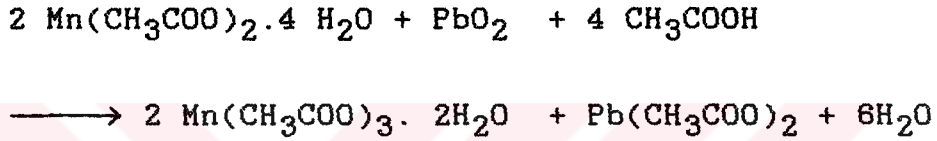
---

Standart sapma değeri  $S = 0.41$  olarak bulunmuştur.

## 5- SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Mangan(III)asetat ilk kez 1900 lü yılların başında sentezlenmiştir. Literatürlerden edindiğimiz bilgilere göre günümüze dek bu maddenin sentezinde aynı yöntem kullanılmıştır. Biz çalışmamızda bu maddeyi daha uygun şartlarda,  $\text{KMnO}_4$  e göre daha ucuz bir madde olan  $\text{PbO}_2$  i yükseltgen olarak kullanarak sentezledik.

Yeni bir yöntem olarak değerlendirdiğimiz sentezimiz şu reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



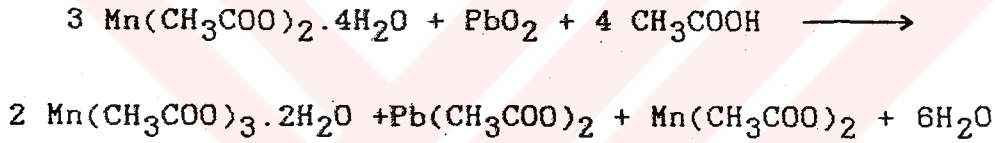
Bu reaksiyona göre oluşturulan Mangan(III)asetatın ortamdan katı ve kararlı bir şekilde ayrılabilmesi için öncelikle çözeltideki  $\text{Pb(II)}$  iyonları  $\text{PbSO}_4$  halinde çöktürülmeye çalışıldı. Homojen bir çöktürme sağlamak amacıyla ortama dimetilsülfat ilave edildi ve  $\text{PbSO}_4$  çöktürüldü. Fakat kırmızımsı-kahve renkteki çözeltinin berrak beyaz bir çözelti haline dönüştüğü gözlemlendi ve Mangan(III) ün Mangan(II) ye indirgendiği düşünüldü.

Daha sonra  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in asetik asitteki çözeltisi ile  $\text{Pb(II)}$  iyonları çöktürülmek istendi. Beyaz bir çökelek meydana geldiyse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in asetik asit içinde çözünürlüğü çok az olduğu için  $\text{Pb(II)}$  iyonları tamamen çöktürülemedi.

Üçüncü bir deneme olarak ortama derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildi. Çözeltinin  $\text{Mn(III)}$  iyonlarından meydana gelen renginde hiç bir değişiklik olmadı ve ortamdaki  $\text{Pb(II)}$  nin  $\text{PbSO}_4$  halinde tamamen ayrılması sağlandı.



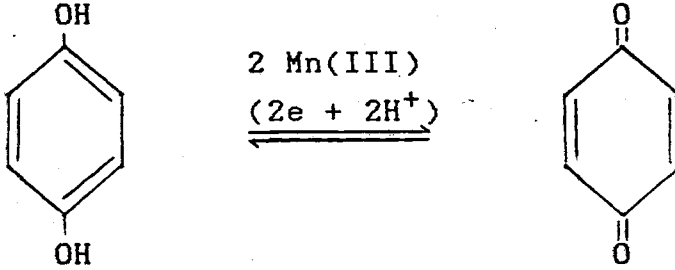
Bu çalışmada ortama Mangan(II) iyonlarının fazlası ilave edilerek bekletildiğinde Mangan(III)asetatın çöktüğü görüldü. Stokiyometrik olarak ortama 1 mol fazla Mangan(II)asetat ilave edildiğinde reaksiyonun beklenildiği oranda yürüdüğü ve 2 mol Mangan(II)asetatın 1 mol  $PbO_2$  ile tamamen yükseltgenip 2 mol Mangan(III)asetata dönüştüğü belirlendi. Çözeltinin kuvvetli asidik olmasının Mangan(III)asetatın kararlılığını artırıcı bir etken olmasının yanında Mn(II) iyonlarının fazlasının Mangan(III)asetatın disproporsinasyonunu önlediği sonucuna varıldı. Böylece yeni yöntemle elde edilen Mangan(III)asetatın sentez reaksiyonu için aşağıdaki formülün önerilebileceği sonucuna varıldı.



Cristiensen (Brauer 1954) metoduna göre Mangan(II)asetatın  $KMnO_4$  ile yükseltgenmesiyle Mangan(III)asetatın elde edilmesinde ortama belirli oranda su katılarak ürünün çökmesi sağlanmaktadır. Buna rağmen ürünün tamamen çökmesi ancak bir haftadan fazla bir süre gerektirmektedir ve aynı zamanda da verim düşük çıkmaktadır (%51). Bu metodla elde edilen Mangan(III)asetatın saflığı en çok % 98 kadardır. Çalışmalarımızdan elde edilen Mangan(III)asetatın veriminin % 91 olduğu ve saflığının da % 99.55 olduğu bulunmuştur. Bu saflıktaki bir maddenin standart çözeltisinin hazırlanabileceği ve titrant olarak bir çok çalışmada kullanılabileceği açıktır.

Yeni yöntemle elde ettiğimiz Mangan(III)asetatın saflığı susuz asetik asit ortamında primer standart hidrokinon ile potansiyometrik titrasyonlarla belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmalar esna-

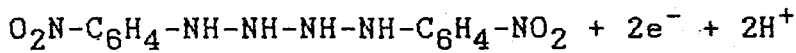
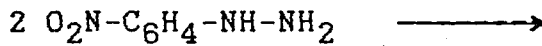
sında kişisel hataların bertaraf edilmesi amacıyla titrasyonlar defalarca tekrar edilmiş olup en hassas düzeyde deneyler gerçekleştirilmiştir. Hidrokinonun Mangan(III)asetat ile yükseltgenme reaksiyonu şu şekilde cereyan etmektedir.



Mangan(III)asetatın saflığının % 99 un üzerinde olduğu titrasyonlar en az beş kez tekrarlanmıştır. Her bir maddenin kaç elektronla redoksa iştirak ettiği tespit edilmiş ve 2 mol mangan(III)asetatın 1 mol hidrokinonu 1 mol kinona yükselttiği sonucuna varılmıştır. Bu da bu reaksiyonun beklenildiği oranda yürüdüğü ve sonuçların teorik değerlerle aynı olduğunu göstermektedir.

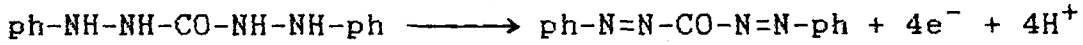
Standart sapma değerleri de hesaplanarak sonuçların kesinliği sağlanmaya çalışılmış olan bu titrasyonların sonucuna göre standart sapma  $S = 0.35$  bulunmuş olup elde edilen Mangan(III)asetatın saflık değeri % 99.55 olarak belirlenmiştir.

% 99.55 saflıktaki Mangan(III)asetattan hazırlanan 0.015 M lık çözelti ile titre edilen 4-nitrofenilhidrazin şu reaksiyona göre yükseltgenmektedir.

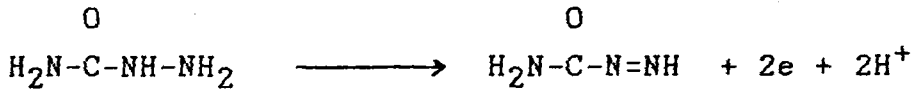


Daha önceleri susuz ortamlarda farklı metodlarla elde edilen Mangan(III)asetat ile titre edilen (Gündüz 1989) 4-nitrofenilhidrazinin 1 elektronla redoksa katıldığı bilinmektedir. Bizim geliştirdiğimiz metodla elde edilen Mangan(III)asetat ile tekrarlanan bu titrasyon sonucuna göre de 4-nitrofenilhidrazinin redoksimetrik reaksiyona 1 e ile katıldığı belirlenmiştir. Bu durum, bize yeni metodla elde edilen Mangan(III)asetatın standart çözeltisinin hazırlanıp, bir hidrazin türevi olan 4-nitrofenilhidrazinin titrasyonunun gerçekleştirilebileceğini ve bu hidrazin türevinin kantitatif tayininde çok iyi sonuç verebileceğini göstermektedir.

Hazırlanan Mangan(III)asetatın 0.015 M lık çözeltisi titrant olarak kullanılarak Difenilkarbazit bileşiği asetik asit ortamında titre edildi. Literatürlerden alınan bilgilere göre 4 e<sup>-</sup> ile redoksimetrik reaksiyonlara katılan bu bileşiğin buradaki Mangan(III)asetat ile titrasyonunda da 4 e ile reaksiyona katıldığı sonucuna varıldı. Titrasyon esnasında yürüyen reaksiyon şu şekilde gerçekleşmektedir.



Yine aynı Mangan(III)asetat çözeltisiyle Semikarbazidhidroklorürün titrasyonu yapılmıştır.



Semikarbazidin 2 e<sup>-</sup> ile reaksiyona girdiği bu reaksiyon sonucunun literatür verileriyle (Gündüz 1989) uyuşum halinde olduğu görülmüştür.

Yeni metodla elde ettiğimiz Mangan(III)asetatın titrant olarak kullanılmasıyla güvenilir sonuçlar elde edilebildiğini bu reaksiyon ile bir kez daha vurgulamış olmaktadır.

Susuz ortamlar için son derece ideal bir yükseltgen olan Mangan(III)asetatın saf olarak elde edilme-ye çalışıldığı bu yeni metodumuzla amacımıza ulaşmış bulunmaktayız. Uygulanması son derece kolay olan bu metodun bundan sonraki Mangan(III)asetata gereksinim duyulan birçok çalışmada tercih edileceği kanısındayız.



## KAYNAKLAR

- BRAUER, G.**, 1954. Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart. Germany.
- COTTON, F. A. ve WILKINSON, G.** 1967. Advanced Inorganic Chemistry. New York, London, Sydney, 835-847.
- CRISP, R. I. ve SEDDON, K. R.** 1981. Manganese *Coord. Chem. Rev.* 37, 167-197.
- CRISP, R. I.** 1982. Manganese. *Coord. Chem. Rev.* 45 237-279
- DAVIES, G.** 1969. Some Aspects of the Chemistry of Manganese(III) in Aqueous Solution. *Coord. Chem. Rev.* 4, 199-224.
- GUNDÜZ, T.**, 1975. Kantitatif Analiz. Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara.
- GUNDÜZ, T.**, 1979. Kalitatif Analiz Lab. Diyarbakır Üniv. Basımevi, Diyarbakır.
- GUNDÜZ, T.** 1983. Kantitatif Analiz Lab. Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara.
- GUNDÜZ, T.** 1988. Enstrümental Analiz. Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara.
- GUNDÜZ, T., KILIÇ, E., ÖZTAŞ, S. G.** 1989. Titrations in Nonaqueous Media. Part XIV. Redoximetric Titration of Aldehydes with Manganese(III)acetate in Glacial Acetic Acid. *Analyst.* 114 221-224.

- GUNDUZ, T., KILIÇ, E., ÖZTAŞ, S. G. 1989. Titrations in Nonaqueous Media. Part XV. Redoximetric Titration of Anthracene and Anthracene Derivatives with Manganese(III)acetate in Glacial Acetic Acid. *Analyst*, 114, 225-226.
- GUNDUZ, T., KILIÇ, E., ÖZTAŞ, S. G., KENAR, A. 1989. Titrations in Nonaqueous Media. Part XVI. Redoximetric Titration of Hydrazine and Some Hydrazine Derivatives With Manganese(III)Acetate in Glacial Acetic Acid. *Analyst*. 114, 227-229
- JASPERSE, C. D. 1991. Manganese(III)Acetate Oxidations. *Chemical Reviews*. 91, 6, 1278-1280
- LEVASON, W. ve MCAULIFFE, C. A., 1972. Manganese *Coord. Chem. Rev.* 7, 353-384
- MOULDING, R. P., 1983. Manganese. *Coor. Chem. Rev.*, 52, 183-240.
- NAGORI, R. R., MEHTA, M. ve MEHROTRA, R. N., 1981. Kinetics and Mechanism of Redox Reactions in Aqueous Solution. Part 6. Oxidation of Cyclohexanone by Aquamanganese(III) ions in Aqueous Perchloric Acid. *J. Chem. Soc. Dalton*, 581-585.
- ÖZTAŞ, S. G., 1991. Susuz Ortamlarda Cereyan Eden Redoks Reaksiyonlarının incelenmesi, Ankara Univ. Fen Fak. Doktora Tezi
- SAWYER, T. D., ROBERTS, J. L. 1974. Experimental Electrochemistry for Chemists. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A.

- TURP, N. 1986. Manganese. *Coord. Chem. Rev.* 72, 197-294.
- VERMA, B. C., SHARMA, N., SHARMA, N. K., SHARMA, U. ve SOOD, R. K. 1986. Redox reactions in Nonaqueous Media: Determinations of Phenylhydrazines and Phenylhydrazides with Manganese(III)acetate. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 9 (2). 47-50.
- WARRENS, C. R., 1986. Manganese. *Coord. Chem. Rev.* 71, 3-36.
- YAMAGUCHI, K. S. ve SAWYER, T. D., 1985. The Redox Chemistry of Manganese(III) and -(IV) Complexes. *Israel Journal of Chem.*, 25, 164-176.