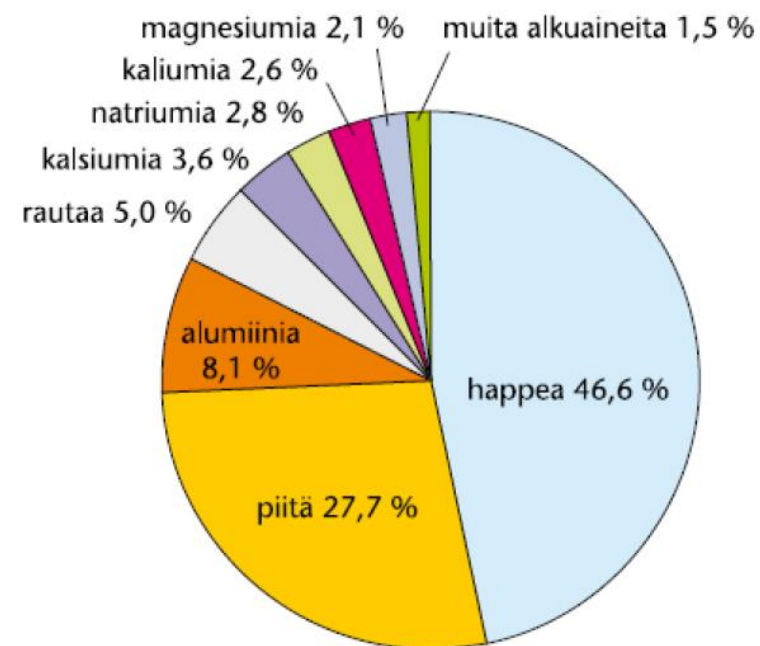
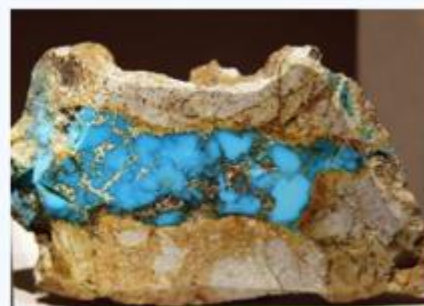
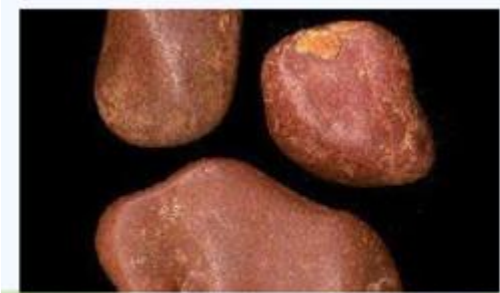


4.1 METALLIT MATERIAALEINA

Metallit luonnossa

- ▶ Suurin osa alkuaineista on metalleja
- ▶ Kaikki pääryhmän metallit ovat niin helposti reagoivia (epäjaloina metalleina hapettuvat helposti), ettei niitä esiinny luonnossa puhtaina alkuaineina, vaan ne esiintyy yhdisteinä eli mineraaleina (oksideina, sulfideina, karbonaatteina tai sulfaatteina)
- ▶ Puhtaina alkuaineina luonnossa esiintyy jalometalleja esim. Ag ja Au
- ▶ Esim. (mineraalit Maolissa (s. 152 mustassa))
 - ▶ bauksiitti $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ Kvartsi SiO_2
 - ▶ Turkoosi $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

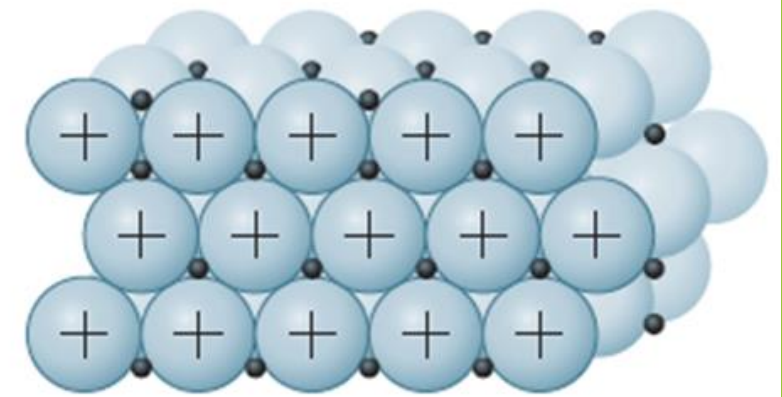


kiinteän maankuoren keskimääräinen alkuainekoostumus massaprosentteina

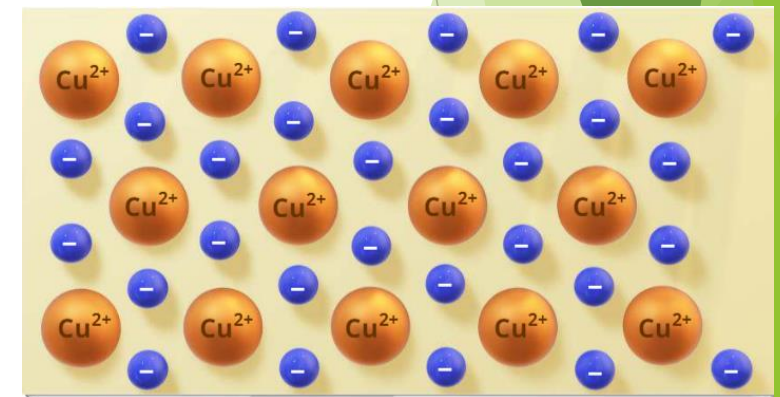
Alumiini on maankuoren yleisin metalli (kolmanneksi yleisin alkuaine).

Metallisidos

- ▶ Metalliatomit sitoutuvat toisiinsa metallisidoksilla
- ▶ Metallit luovuttavat ulkoelektronit (1-3) yhteiseen käyttöön
→ muodostuu positiivisia kationeja
- ▶ Ulkoelektronit ja positiiviset metalli-ionit vetävät toisiaan puoleensa → **metallisidos**
- ▶ Metall-i-ionit muodostavat tiiviin säännöllisen kiderakenteen, **metallihilan**, jossa atomit ovat mahdollisimman lähellä toisiaan ja sidoselektronit pääsevät liikkumaan vapaasti niiden välissä
- ▶ Elektronipilvi liimaa metalliatomit kiinni toisiinsa, eikä yksittäistä atomien välistä sidosta voida erottaa



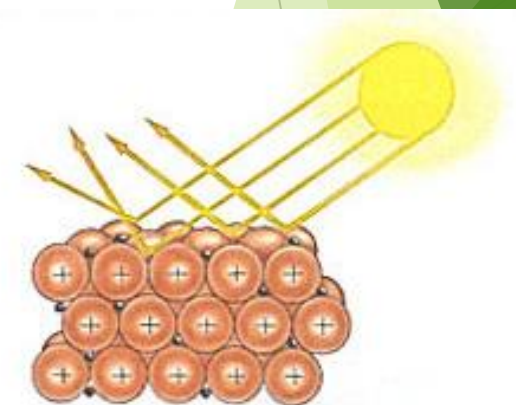
Metallihila



Kuparin metallihila koostuu Cu^{2+} -ioneista sekä elektronimeren elektroneista.

Metallien ominaisuudet

- ▶ Vahvan metallisidoksen katkaiseminen vaatii runsaasti energiaa → metalleilla yleensä **korkea sulamis- ja kiehumispiste** → huoneenlämpötilassa kiinteitä aineita (poikkeus elohopea)
- ▶ **Johtavat hyvin sähköä**, koska ulkoelektronit voivat liikkua vapaasti ja toimivat sähkövarauksen kuljettajina metallikappaleessa. Sähkövirta on elektronien liikettä.
- ▶ **Johtavat hyvin lämpöä**, koska vapaat elektronit törmäilevät toisiinsa ja metalli-ioneihin.
- ▶ Hilarakenteessa metallisidoksella ei ole tiettyä suuntaa, joten metallit ovat **taipuisia**
- ▶ Metallionikerrokset pääsevät liikkumaan toistensa ohi ilman että rakenne murtuu (samanmerkkiset kationit eivät pääse vierekkäin, jolloin ei synny hylkimisvoimia), minkä vuoksi niitä voidaan **takoa ja venyttää**
- ▶ Ulkoelektronien määrä vaikuttaa metallisidoksen kovuuteen
 - ▶ Mitä enemmän ulkoelektroneja, sitä **vahvempi sähköinen vetovoima** kationien elektronimeren elektronien välillä → sitä kovempi metalli
- ▶ **Läpinäkymättömyys**
- ▶ **Kiiltäviä**, koska niiden pinta heijastaa valoa
- ▶ Mitä pienempi atomin ionisäde, sitä kovempi ja tiheämpi metalli



Malmista metalliksi

<https://opetus.tv/ylakoulu/kemia/metallien-kemia/metallien-valmistus/>

- ▶ Malmi on mineraalipitoinen kiviaines, jossa halutun metallin pitoisuus on niin suuri, että metallin jalostus on taloudellisesti kannattavaa
- ▶ Prosessissa on useita vaiheita:
 1. Rikastus: Malmi erotetaan sivukivestään
 - ▶ Perustuu esim. malmin magneettisuuteen, erilaiseen tiheyteen tai erilaiseen poolisuuteen
 - ▶ Esim. sulfidimineraalit ovat yleensä vettä hylkiviä, jolloin ne voivat kertyä veden pinnalle
 2. Pasutus: Metallisulfidit muunnetaan oksideiksi kuumentamalla niitä ilmavirrassa tai hapessa
 3. Pelkistys: Metallioksidit pelkistetään helposti hapettuvilla aineilla tai yhdisteillä (C, CO, Na, H₂) metalleiksi eli poistetaan happi

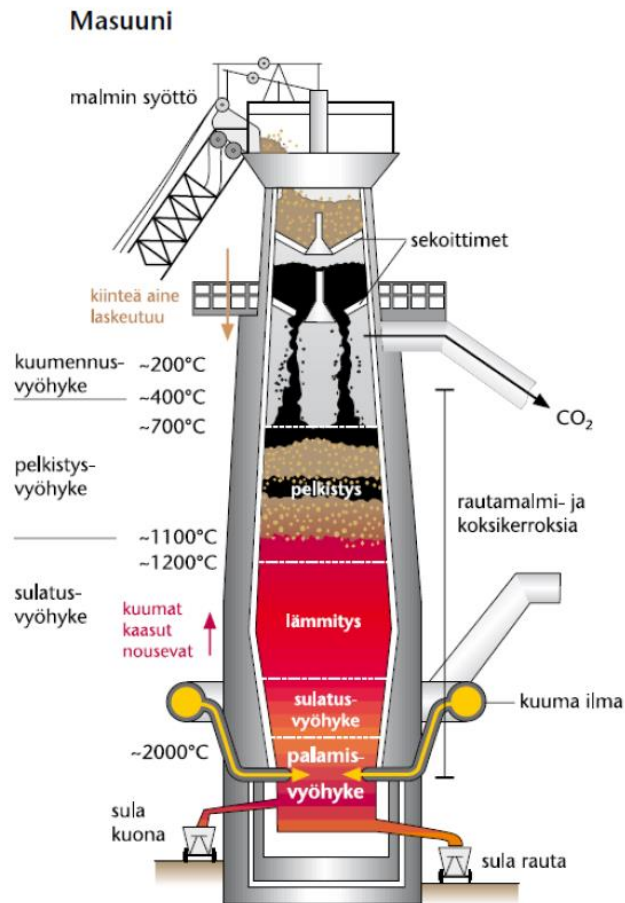
Eri malmimineraaleille menetelmät ovat hyvin erilaisia

- ▶ Epäjaloille metalleille voidaan käyttää sulan mineraalin elektrolyysiä
- ▶ Jotkut metallit, kuten rauta, tina ja lyijy, voidaan pelkistää hiilen avulla
- ▶ Metallisulfidit pelkistyvät pasutuksessa: rikin hapettuessa metalli pelkistyy

4. Puhdistus

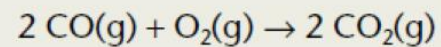
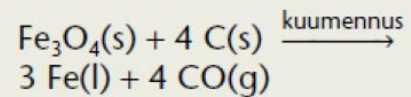
Raudan ja teräksen valmistus

Puhtaana alkuaineena rauta on liian pehmeää ja ruostuu helposti. Raudan ja muiden alkuaineiden seoksilla voidaan saada aikaan melkein millaisia ominaisuuksia tahansa.



Raakarautaa valmistetaan rautamalmista, kuten magnetiitista Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ja hematitista Fe_2O_3 , pelkistämällä niitä hiilellä **masuunissa**.

Masuunireaktioita



Elektrolyysi metallien tuotannossa

- ▶ Elektrolyysiä käytetään vain valmistettaessa arvokkaita tai hyvin aktiivia aineita, koska se on kallis menetelmä
- ▶ Elektrolyysiä voidaan käyttää sellaisten metallien valmistukseen joiden elektronegatiivisuus on pieni eli hapettumisreaktion E° on suuri.
 - ▶ Esim. alkalimetallit, magnesium ja alumiini
- ▶ Epäjaloilla metalleilla elektrolyysiin ei voida käyttää vesiliuoksia
 - ▶ Muodostuva metalli reagoisi heti veden kanssa
- ▶ Tuotantoon kuluu paljon sähköä
 - ▶ Suolojen sulamispisteet ovat korkeita
 - ▶ Metallien pelkistymispotentiaalit ovat suuria
- ▶ Käytetään myös metallien puhdistuksessa
 - ▶ Esim. kuparin puhdistus

Lejeerinki - metalliseos

- ▶ puhtaiden metallien ominaisuuksia saadaan parannettua määrättyyn käyttötarkoitukseen (kovuus, lujuus, sitkeys, keveys, muokattavuus tai hitsattavuus) lisäämällä metalliin sopivia seosaineita
- ▶ messinki (kuparin ja sinkin seos), pronssi (kuparia ja tinaa), uushopea (sisältää kuparia, sinkkiä ja nikkeliä) ja ruostumaton teräs (rauta, kromi, nikkeli).

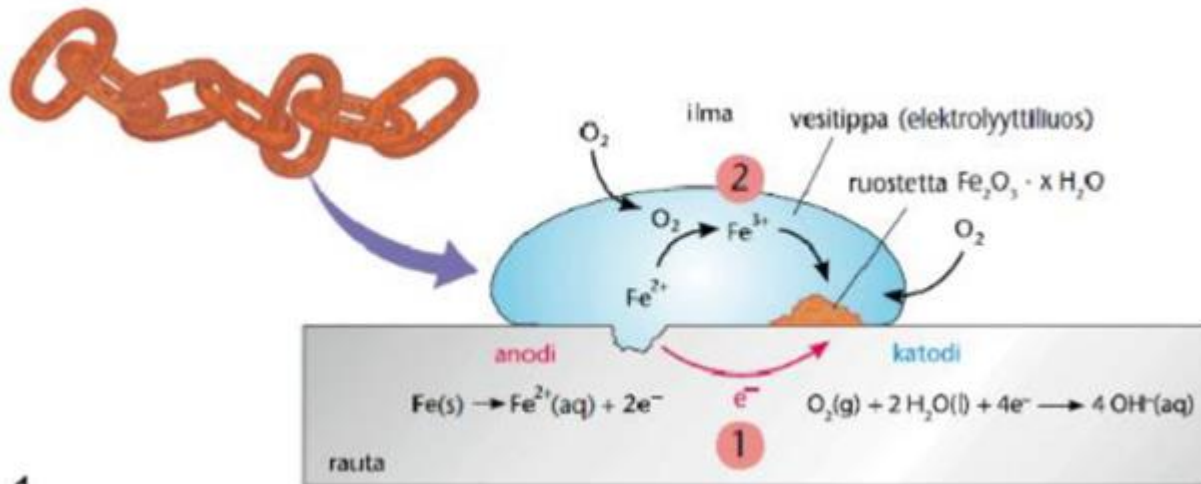
Seos	Pääkomponentit	Käyttö	Erityisominaisuudet
Alumiini A201.0	Al 92%, Cu 4,6%, Ag 0,7 %	erityistä lujuutta vaativat rakenteet, kuten esim. lentokoneiden laskeutumistelineet tai bensamoottorien männät	lujuus ja sitkeys
Alumiini 7049	Al 88%, Zn 7,6%, Mg 2,5%, Cu 1,5%, Cr 0,2%	lentokoneiden rungot	keveys ja korroosionkestävyys
Invarteräs	Fe 64%, Ni 36%	kellot	pieni lämpötilakerroin
Mangaaniteräs	Fe 86%, Mn 13%	kallioporat	kestävyys ja kovuus
Permalloteräs	Ni 78%, Fe 21%	soittimien äänipäät	magneettisuus
Ruostumaton teräs	Fe 73%, Cr 18%, Ni 8%	rakenteet, säiliöt, putket, keittiövälineet	korroosionkestävyys

Korroosio

- ▶ Korroosio on metallien hapettumista ulkoisten tekijöiden vaikutuksesta, jolloin metallin pintaan tai kahden eri metallin liitoskohtaan muodostuu sähkökemiallinen pari
- ▶ Korroosiossa epäjalo metalli syöpyy hapettumalla. Hapettimena toimii ilman happi tai vesi. Metallin muuttuu metalli-ioneiksi ja metallihila muuttuu ionihilaksi (metallioksidiksi tai -hydroksidiksi)
 - ▶ Materiaalin ominaisuudet heikkenevät tai häviävät kokonaan: ruostuneet rakenteet pettävät, putket ja pellit puhkeavat sekä säiliöt alkavat vuotaa jne.
- ▶ Yksi metallien suurimmista haitoista on metallien ei-toivottu hapettuminen.
 - ▶ Raudan korroosiota joudutaan estämään eri keinoin, sillä raudan ruostumisesta aiheutuu vuosittain useiden miljoonien eurojen tappiot.
 - ▶ Vuosittain tuotetusta raudasta peräti 20 % vaurioituu ruostumisen vaikutuksesta.

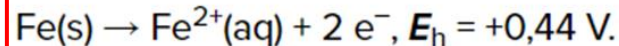
Raudan ruostuminen

- ▶ Raudan ruostuminen on hapettumistapahtuma, jossa ilman happi ja vesi pääsevät vaikuttamaan rautaan.
- ▶ Ruostuvassa kohdassa on galvaaninen kenno, jossa rauta hapettuu ja veteen liuennut happi pelkistyy. Vesi epäpuhtauksineen toimii virtapiirin sulkevana elektrolyytinä
- ▶ Ruostumista nopeuttavat veteen liuenneet suolat tai liuoksen alhainen pH.
 - ▶ Ruostuminen on nopeaa merivedessä.
 - ▶ Maanteiden suolaus talviaikoina edistää auton pohjien korroosiota, sillä auton pohjaan kertyy suolapitoista vettä

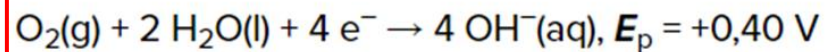


Raudan ruostuessa tapahtuvat hapettumis-pelkistymisreaktiot ovat:

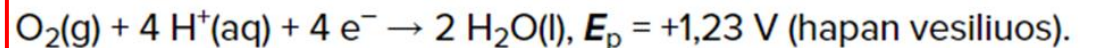
Raudan hapettuminen (anodireaktio):



Hapen pelkistyminen (katodireaktio):



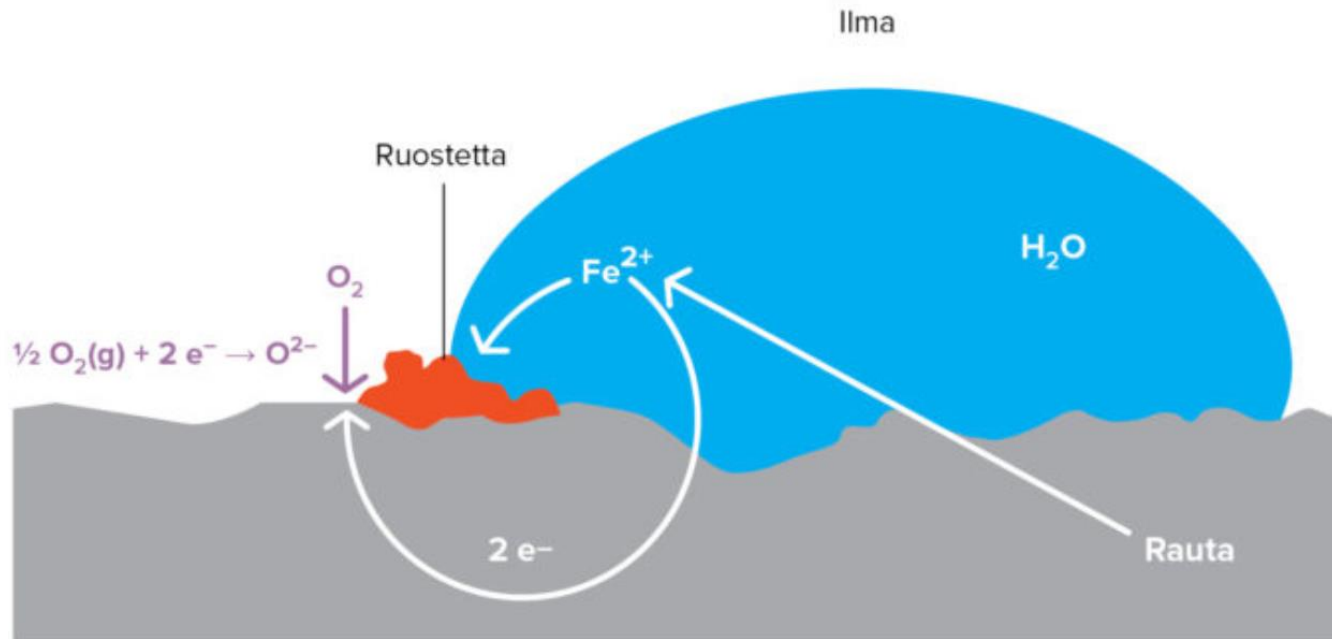
tai



Molemmissa tapauksissa E_h ja $E_p > 0$ eli molemmat reaktiot ovat spontaaneja. Happamassa vesiliuoksessa potentiaalien summa on vielä suurempi, mikä osoittaa, että alhainen pH lisää raudan korroosiota.

Raudan ruostuminen

- ▶ Raudan ruostumisen ensimmäisessä vaiheessa rauta-atomit hapettuvat rauta(II)-ioneiksi, jotka edelleen hapettuvat rauta(III)-ioneiksi.
- ▶ Kun nämä ionit muodostavat vaihtelevan määrän kidevettä sisältävää rauta(III)oksidia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, syntyy ruosteelle tunnusomainen väri.



Korroosion estäminen

- ▶ Korroosiota ei tapahdu, kun hapen pääsy metallin pinnalle estetään tai pinta pidetään kuivana, jolloin muodostuvalta sähkökemialliselta parilta puuttuu elektrolyytti.
- 1. Hapen pääsy metallin pinnalle voidaan estää esim. ruosteenestomaalilla (rasvaliukoinen) tai pitämällä metalli kuivana (haastavaa).
- 2. Eräät metallit (alumiini, titaani, kromi, sinkki) muodostavat hapen kanssa reagoidessaan suojaavan, hyvin ohuen, oksidikerroksen, joka suojaa alla olevaa metallia. Suojaava oksidikerros saattaa kuitenkin vaurioitua esim. ilman rikkidioksidin seurauksena.
- 3. Pinnoitetaan metalli jalommalla metallilla. Metallia on suojattu niin kauan kuin pinnoite säilyy ehjänä.
- 4. Käytetään ns. uhrimetallia, joka on epäjalomaa kuin suojattava metalli. Epäjalompi pintametalli hapettuu ensin. Tavallisin rautaa epäjalompi suojametalli on sinkki, jolloin suojausmenetelmää kutsutaan galvanoinniksi. Rauta on suojassa, kunnes sinkkikerros on kulunut loppuun. Käyttö laivoissa ja silloissa (varsinkin merivesissä).
- 5. Metallia voidaan suojata myös korroosiolta seostamalla siihen muita aineita. Ruostumattomat metalliseokset sisältävät yleensä ainakin nikkeliä ja kromia.

4.2 Siirtymämetallien erityisominaisuuksia

- Siirtymämetallit ovat d-lohkossa.

Pääryhmät

s-lohko

p-lohko

1												18							
1	1s											2	1s						
1	H											2	He						
2		Siirtymäalkuaineet																	
2	2s											2p							
2	Li	Be											5	6	7	8	9	10	
3	3s	d-lohko										3p							
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
4	4s	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	5s	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	6s	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

s-lohko

p-lohko

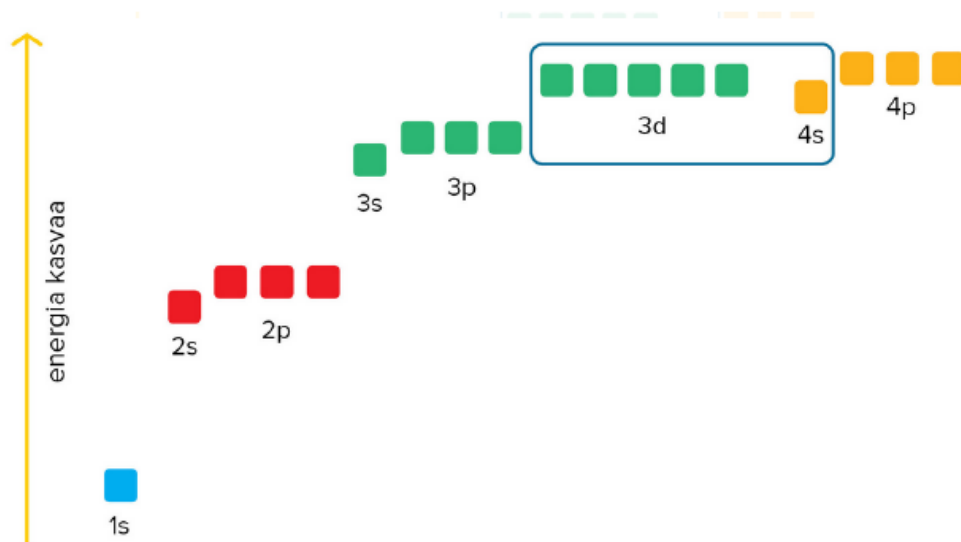
d-lohko

Siirtymämetalleilla vapaissa atomeissa ja yhdisteisiin sitoutuneissa atomeissa on **vajaasti miehitettyjä d-orbitaaleja**.

- Kaikki d-lohkon alkuaineet ei kelpaa, esim. Zn. Sillä on d-alakuori täynnä.

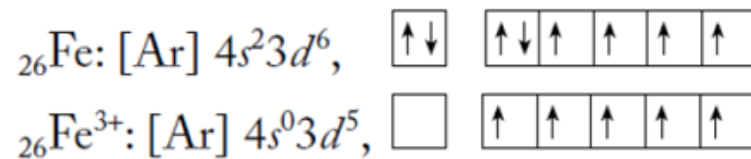
Siirtymämetallit voivat saada monta eri hapetuslukua

- esim. Mn +II / +III / +IV / +VI / +VII
- Esim. kaikilla jakson 4 siirtymämetallien atomeilla on ulkoelektronirakenne $4s^2$. Lisäksi kaikilla näillä alkuaineilla on elektroneja myös 3d-alakuorella, jonka energia on hyvin lähellä 4s-alakuoren energiaa. Tämän vuoksi vaihteleva määrä 3d-alakuoren elektroneja voi myös osallistua kemiallisiin reaktioihin.



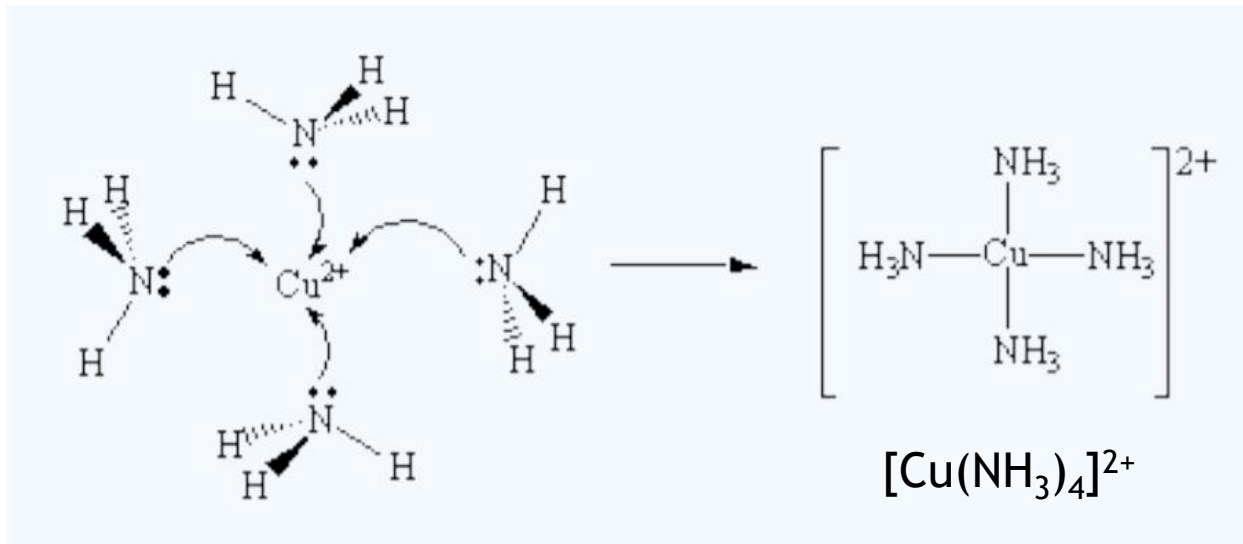
Metallit ja siirtymäalkuaineet

- ▶ Siirtymäalkuaineilla on vajaasti miehitettyjä d -orbitaaleja
- ▶ Siirtymämetallien suolat ovat usein värillisiä (eivät kuitenkaan kaikki)
 - ▶ d -orbitaali on vajaa, jolloin näkyvä valo voi siirtää d -elektroneja toisille d -orbitaaleille tai tyhjälle s -orbitaalille eli ne voivat virittyä. Ne voivat siis absorboida eli imeä valoa ja yhdiste on värillinen.
 - ▶ Esim. jos yhdiste absorboi punaista valoa, yhdiste näyttää vihreältä
- ▶ Muodostaessaan ioneja siirtymäalkuaineet luovuttavat yleensä ensin s -elektroninsa, mutta kaikkia d -elektronejaan ne eivät aina voi luovuttaa, esim Cu^{2+} ionin elektronikonfiguraatio on $[\text{Ar}]4s^03d^9$
 - ▶ Monilla siirtymämetalleilla on useita hapetuslukuja, esim. Fe(II) ja Fe(III)

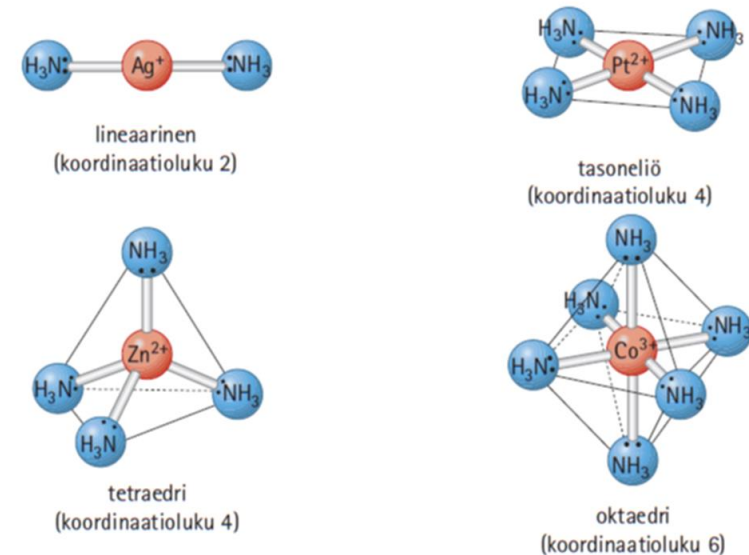


Oktetti (s^2p^6) on vain yksi pysyvästä elektronirakenteista. Myös p^3 tai p^6 ja d^5 tai d^{10} , eli puoliksi tai kokonaan täyttynyt p - tai d -alakuori ovat pysyviä elektronirakenteita.

- ▶ Metalliin sitoutuvia ioneja tai molekyyliä sanotaan **ligandeiksi**
 - ▶ Ligandien elektroniparin ja metalli-ionin välillä on sähköinen vetovoima
- ▶ Metallionin ja ligandin muodostama yhdiste on **kompleksi**, jossa metalli on **keskusatomina**
 - ▶ Ligandien elektroniparien ja metalli-ionien välillä on sähköinen vetovoima
 - ▶ Kullakin metallilla on tietty määrä ligandeja, jotka se sitoo eli metallilla on tietty **koordinaatioluku**



KOMPLEKSIYHDISTEIDEN AVARUUSRAKENTEITA



- aallonpituuksien värit: MAOL!



Kuva 60. Silmin havaittava väri määräytyy sen perusteella, mitkä näkyvän valon aallonpituudet ovat absorboituneet aineeseen. Aine näyttää esimerkiksi vihreältä, kun siihen absorboituu punaista valoa tai aine on punaista, kun absorboituva valo on vihreää.

- Esim. jalokivien väri johtuu usein siirtymämetalleista.



Kuva 61. Rubiini ja safiiri ovat pääasiassa alumiinioksidia sisältäviä jalokiviä, joiden väri määräytyy sen mukaan, mitä siirtymämetallin yhdistettä mineraali lisäksi sisältää. Rubiinin punainen väri aiheutuu pääasiassa kromin yhdisteistä. Safiiriin sininen väri johtuu pienistä määristä raudan yhdisteistä.