

I anledning af at det periodiske system i år fylder 150 år, bringer vi en artikelserie forfattet af Jesper Bendix. Artikelserien illustrerer periodesystemets aktualitet som redskab i systematiseringen af kemien

Artikel 2:

Periodesystemet – og lidt om oxidationstrin

I fejringen af 150-året for offentliggørelsen af ”det periodiske system” eller ”periodesystemet” kan man ikke komme uden om at kommentere lidt på navnet. Her tænkes ikke så meget på, hvilken af de ovennævnte betegnelser man hælder til, men mere hvad betegnelserne periode og periodicitet dækker over. De fleste med en lille matematiker i kroppen vil nok mene, at noget, der gentages i intervaller af 2, 8, 8, 18, 18, 32 og 32 trin, ikke er den mest oplagte kandidat til at blive beskrevet som ”periodisk”. Samtidigt, så vil alle uddannede kemikere nok (forhåbentligt) kunne opliste flere forskelle end ligheder mellem fluors kemi og chlores kemi. Derfor burde kemikere også kunne blive enige om, at periodiciteten i de kemiske egenskaber er, om ikke en tilnærmelse, så en tilnærmelse, og at betegnelsen ”den periodiske lov”, som stadig figurerer nogle steder, bør begraves – helst dybt.

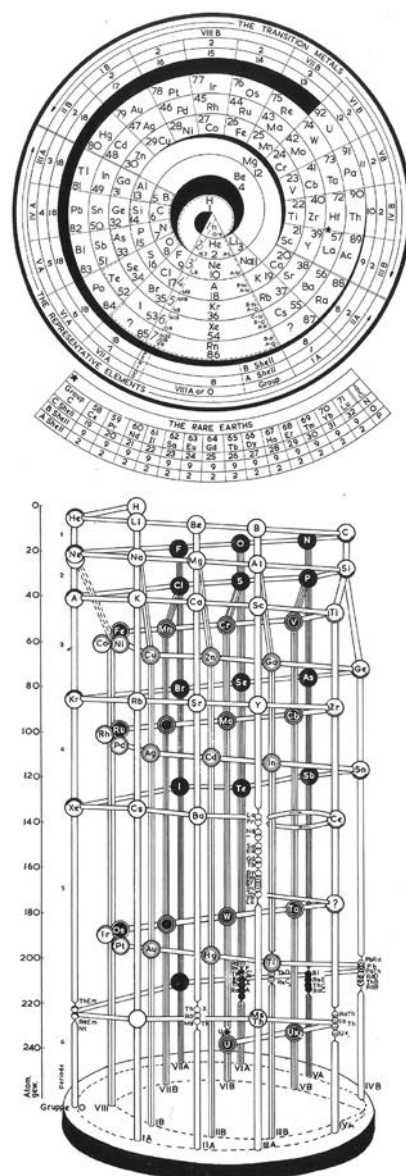
Sådan klemte af en tilsyneladende enighed mellem den stringent tænkende matematiker og den velinformerede kemiker kunne man tro, at periodesystemet ville leve en kummerlig skyggetilværelse. Når det alligevel ikke er tilfældet, hænger det sammen med, hvad periodesystemet kan: Vel er perioderne af forskellig længde, og systematikken derfor formelt kun periodisk inden for under-blokkene (s-, p-, d-, og f-blokkene), og vel spænder periodiciteten i de kemiske egenskaber fra at være meget overbevisende til nærmest fraværende. Men det faktum, at placeringen af et grundstof i periodesystemet giver information om stabile valenser (oxidationstrin), geometrier, størrelser – og derigennem koordinationstal, elektronegativitet – og derigennem bindingstyper, kemisk ”hårdhed” – og derigennem geologisk og biologisk forekomst *etc. etc.*, udgør en så overvældende systematisering, at selve

periodesystemet er mere informationsrigt end mangen en lærebog. Det egentlige formål med denne række af klummer er at illustrere nogle af de mange variationer i kemien, som kan systematiseres ved hjælp af periodesystemet.

Perioderne, dvs. rækkerne i periodesystemet, indtager særlig stilling ved at dele navn med hele systemet. Det har været hævdet, at tabelleringens form med diskontinuitet mellem perioderne giver unaturlige afbryk i rækken af atomnumre (og atommasser, der stort set vokser jævnt med atomnumret). Periodefri periodesystemer, hvor perioderne i de traditionelle opstillinger er forbundne i enten spiralformede eller helix-formede periodesystemer, blev udviklet og advokeret som en måde at undgå perioderne i de klassiske opstillinger, figur 1.

Spekulationer omkring Mendelejevs muligheder for at forudsige eksistensen af ædelgasserne, hvis han havde valgt et periode-frit system, er talrige. Det faktum, at Mendelejev overvejede spiralformede varianter af periodesystemet, men endte med ikke at foretrække dem, illustrerer tydeligt den dybe kemiske forståelse og forankring, som var grundlaget for succesen ved hans system. Den insisteren på kontinuitet, som de spiral- (eller helix-) formede systemer er udtryk for, har ingen retfærdiggørelse i kemien og selv optimistisk, kontrafaktorisk historieskrivning bør have svært ved at lade Mendelejev sidde i studerekammeret og interpolere kemisk mellem chlor og kalium. Tværtimod, så er der en tydelig kemisk diskontinuitet mellem perioderne, som fremhæves i den almindelige form.

Faktisk, så udgør de adskilte perioder et fuldstændigt grundlæggende træk ved grundstoffernes kemi. Der er ingen kemiske undtagelser til reglen om, at hver periode i systemet udgør en begrænsning



Figur 1. Øverst: Spiralformet periodesystem (Emerson, 1944). Nederst: Helixformet periodesystem (Harkins og Hall, 1916) fra J.W. Van Spronsen "The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years" Elsevier, New York, 1969.

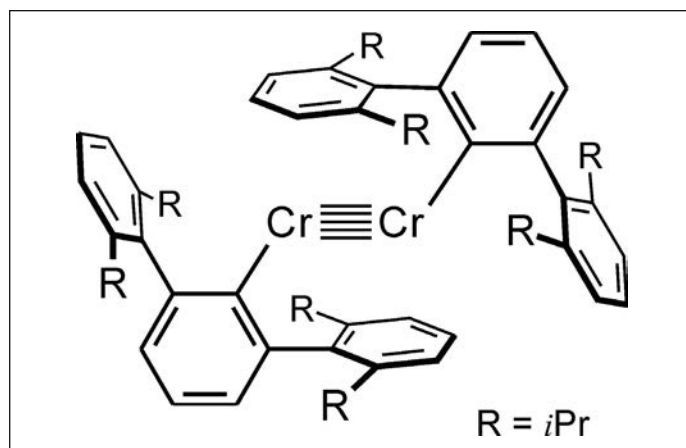
med hensyn til, hvilke oxidationstrin (eller valenser), et grundstof kan opnå. Der er således ingen grundstoffer i p-blokken, der har oxidationstrin uden for intervallet [(gruppenummeret modulus 10)-8 op til (gruppenummeret modulus 10)], og ingen i d-blokken, der har oxidationstrin uden for intervallet [(gruppenummeret modulus 10) minus 10 op til (gruppenummeret modulus 10)] [1]. Det betyder, at hver periode knyttes sammen af et vindue af elektroniske energiniveauer, som er det maksimalt tilgængelige for periodens grundstoffer, samlet set.

For de første tre perioder svarer dette energivindue til én værdi af hovedkvantetallet, n , i Bohrs atommodel, men fra 4. periode og frem er perioderne ikke identificeret ved et enkelt hovedkvantetal. Det er værd at bemærke, at mens antallet af elektroner, $2n^2$, der kan beskrives med et givet hovedkvantetal, er rent symmetribestemt for et kugleformet atom, så er de relative energier af elektroner med de forskellige hovedkvantetal og bikkvantetal ikke symmetribestemt. Energien stiger jf. Madelungs, rent empiriske, regel [2] med summen af hovedkvantetallet og bikkvantetallet, $n+l$, (i tilfælde af lighed vejer n tungest), hvilket giver den velkendte "aufbau-rækkefølge", hvor 6s niveauet fyldes før både 4f og 5d. For et relativistisk beskrevet atom afhænger energiniveauerne af den dimensionsløse finstrukturkonstant α ($\approx 1/137$), der måler styrken af de elektromagnetiske vekselvirkninger, og som knytter elementarladningen og lysets hastighed sammen. Man kan derfor forestille sig en alternativ verden, hvori selv hydrogenatomet (for hvilket begrebet orbitaler giver mening) stadig har de s, p, d og f-orbitaler, som symmetrien kræver, men med en anderledes finstrukturkonstant og dermed en anden rækkefølge af atomare energiniveauer. I denne tankeverden ville Bohrs atommodel stadig være et muligt udgangspunkt, men den oplagte facon på periodesystemet ville være anderledes. Periodesystemet er derfor i overensstemmelse med Bohrs atommodel, men kan ikke udledes deraf.

Det maksimale oxidationstrin, som sikrer, at en række i periodesystemet svarer til en "valensskal", er altså gruppenummeret (for s, p, og f-blokkene) eller gruppenummeret minus 10 (for p-blokken). En almindelig anvendt illustration af dette er tetraoxiderne af ruthenium, osmium og xenon, figur 2, hvori disse tre grundstoffer opnår deres maksimale oxidationstrin på +VIII. I mange år blev dette betragtet som den øvre grænse for karak-

teriserbare oxidationstrin i kemiske forbindelser, men i 2014 lykkedes det kinesiske og tyske kemikere at bryde grænsen, ved eksperimentelt at karakterisere $[\text{IrO}_4]^+$ [3]. Der eksisterer dog stadig ingen isolerbare salte af tetraoxidoiridium(IX)-ionen, så den er mest et kuriosum, men dog et kuriosum, der opretholder perioden som valensskal.

Et ekstremt eksempel på lave oxidationstrin, svarende til den nedre grænse for stabilitet, nemlig gruppenummeret minus 10, er de mest reducerede kulmonooxidkomplekser af grundstofferne i gruppe 6 de tetraedriske ioner: $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$, (hvor $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [4]. I den lavere ende af oxidationstrinsskalaen er der adskillige eksempler, som illustrerer, at valensskallen ikke er noget, der er karakteriseret ved en bestemt værdi af hovedkvantetallet. Det er således ikke usædvanligt i de lavere oxidationstrin af d-blokkens grundstoffer, at nd - og $(n+1)s$ -niveauerne ligger så tæt energimæssigt, at begge typer af orbitaler bidrager med stor vægt til bindingsbeskrivelsen. Dette er måske heller ikke så overraskende, hvis man betragter tabeller over elektronkonfigurationer for de frie metaller, hvor begge niveauer kan være delvist befolkede (for eksempel Cr-metall: $4s^1 3d^5$). Et af de mere interessante eksempler på bindinger, der kan involvere både 3d og 4s orbitaler, men ikke altid gør det, er *quintupel*-bindinger (5-dobbelte binding) mellem metaller. Den første forbindelse, der blev isoleret med en quintupel-binding, var et tokernet chrom(I)-terpyridyl kompleks, syntetiseret i 2005 [5], figur 3.



Figur 3. Det første eksempel på en forbindelse med en quintupel binding (Power, 2005).

En teoretisk analyse af bindingen i dette molekyle viste, at den femdobbelte binding mellem metallerne i forbindelsen ikke involverer 4s-orbitaler på de to chromcentre. Omvendt, så har beregninger på andre chrom(I)komplekser med quintupelbindinger vist en stor (ca 3:1) blanding af 4s og 3d i de bindende orbitaler [6]. Så selvom den meget nyttige hovedregel for d-



Figur 2. Venstre: Osmiumtetraoxid – en molekylær forbindelse, der smelter ved 40 grader. Højre: Natriumperxenat $\text{Na}_4[\text{XeO}_6] \cdot \text{aq}$. Den direkte analog til OsO_4 , nemlig xenontetraoxid er eksplosiv og derfor mindre egnet til hyldeopbevaring end natriumperxenat.

retsch
Solutions in Milling & Sieving

The revolution in ultra-fine grinding: The new E_{max} achieves finer and faster grinding results than any other ball mill!

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk

SKANLAB
NEW!



blokkens grundstoffer er, at de valenselektroner, der er tilbage på metalcenteret, når det pågældende grundstof optræder i kemiske forbindelser, er d-elektroner, så er denne regel på ingen måder absolut.

For s- og p-blokkens grundstoffer er de fleste nok bekendte med oktetregelen for de stabile forbindelser, men denne regel er noget huller, for eksempel BF_3 og PF_5 , og gælder kun godt, men ikke universelt, hvis man begrænser sin interesse til 2. periode. Mere karakteristisk for p-blokkens grundstoffer er, at de stabile oxidationstrin optræder i spring af to enheder, således at lige oxidationstrin er stabile i grupperne med lige numre og ulige oxidationstrin i grupperne med ulige numre. Det kan man blandt andet se illustreret for xenon, der danner forbindelserne: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 og XeO_4 , men derimod ikke Xe^+ , som oprindeligt antaget af ædelgaskemiens grundlægger Bartlett [7,8]. Undtagelserne til denne regel er de få systemer, der er ægte radikaler: NO , NO_2 , ClO_2 ; og de systemer, der har bindinger mellem to atomer af det pågældende grundstof, og som kan betragtes som dimeriserede radikaler: Hydrogenperoxid, H_2O_2 , hydrazin, $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{Cl}_2\text{B-BCl}_2$ etc. En alternativ formulering af reglen er, at systemer med uparrede elektroner generelt er ustabile i p-blokken. En del af forklaringen ligger i, at energiforskellene mellem s-orbitalen og p-orbitalerne, såvel som opsplitningen af de tre p-orbitaler svarer til så store energiforskelle, at en uparret elektron vil være i en orbital med enten meget høj eller lav energi. Dette betyder, at systemer med uparrede elektroner i p-blokken generelt bliver enten meget reducerende eller oxiderende. For de lettere grundstoffer i p-blokken tæller det også med, at bindinger mellem to ens atomer er stærke, og at dimeriseringen af BCl_2 til $\text{Cl}_2\text{B-BCl}_2$ og af CH_3 til ethan derfor er meget exoterme reaktioner.

På overgangen mellem d- og p-blokken er der en lignende tilbøjelighed til at de stabile oxidationstrin optræder adskilt med to enheder. Dette illustreres af de tunge medlemmer i grupperne 9-11, hvor de mest stabile oxidationstrin er hhv. Ir^I og Ir^{III} , Pt^{II} og Pt^{IV} , Au^I og Au^{III} . Den mest iøjnefaldende egenskab i dette område af periodesystemet, er dog snarere vanskeligheden ved overhovedet at lave guld(I) – altså gulds karakter som ædelmetal. Forklaringen herpå, elektronegativitet, må vente en måneds tid.

E-mail:

Jesper Bendix: jesper.bendix@chem.ku.dk

Referencer

1. For s-blokken er intervallet for oxt analogt: Gruppenummeret minus 2...gruppenummeret, illustreret ved for eksempel natrium (1-), Na^+ , og natrium(1+), Na^+ , ionerne. F.J. Tehan, B.L. Barnett, J.L. Dye, (1974) Alkali anions. Preparation and crystal structure of a compound which contains the cryptated sodium cation and the sodium anion, J. Am. Chem. Soc. 96, 7203-7208.
2. E. Madelung, (1936) mathematischen Hilfsmittel der Physikers; Springer: Berlin, 1936.
3. G. Wang, M. Zhou, J.T. Goettel, G.J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder, S. Riedel (2014) Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX. Nature 514, 475-477.
4. J.T. Lin, G.P. Hagen, J.E. Ellis, (1983) Highly reduced organometallics. 9. Synthesis and characterization of the tetrasodium tetracarbonylmatalates(4-) of chromium, molybdenum, and tungsten, $\text{N}_4\text{M}(\text{CO})_4$; their reactions with weak acids to generate $\text{H}_2\text{M}_2(\text{CO})_8^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{and W}$). J. Am. Chem. Soc. 105: 2296-2303.
5. T. Nguyen, A.D. Sutton, M. Brynda, J.C. Fetting, G.J. Long, P.P. Power (2005). Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers. Science. 310 (5749): 844-847.
6. A.K. Nair, N.V. S.Harisomayajula, Y.C. Tsai (2014) Theory, synthesis and reactivity of quintuple bonded complexes Dalton Trans. 43, 5618-5638.
7. N. Bartlett (1962) Xenon hexafluoroplatinate(v) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6^-]$ Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
8. K.O. Christe (2013) Bartlett's discovery of noble gas fluorides, a milestone in chemical history. Chem. Commun, 49, 4588-4590.

Ragout: *In situ* suppe

Af Jens Folke, lean6sigma.eu

Ragout er en af de klassiske suppe-tilberedninger, der i sin form fremstiller en bouillon *in situ*, altså en art simreret af de ingredienser, der kommer i gryden. Laves bouillon separat og tilsættes en simreret, er det dog ikke en ragout i klassisk forstand, men måske en bisque – der hersker nogen forvirring i kokkeverdenen ... Til en ragout tilsættes ofte hvidvin, rødvin eller øl til suppen i stedet for en fond; men en ragout kan også laves på grøntsager alene. Dog er så typisk tilsat enten kød, fjerkræ, fisk eller skaldyr, medmindre man tilstræber en vegetarisk ret.

Man kan altså inddele ragouter på forskellig vis. Her er Ali-Babs [1] forsøg, men det er ikke helt konsistent:

- a. De egentlige ragouter (simreretter i gryde)
- b. Almis'er (et stykke fugl, som skæres op til en ragout)
- c. Frikasséer (lyse ragouter, for eksempel grøntsagsfrikassé som tilhører til fisk)
- d. Daube (braiserede kødstykker med friske dampkogte grøntsager)
- e. Salpicón (stuvninger til fyld, for eksempel tarteletfyld)
- f. Sauterede møre kødstykker og/eller grøntsager (kort tilberedningstid)

