

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 3:

Periodesystemet og elektronegativiteter

Korrektion

I beskrivelsen af figur 1 i artikel 2 i Dansk Kemi nr. 2, 2019, siderne 22-24, skal ligandbetegnelsen være terphenyl - ikke terpyridyl.

Efter forrige klummes diskussion af de periodiske variationer i de stabile oxidationstrin, som nok er den mest velkendte manifestation af periodicitet blandt grundstofferne, er det naturligt at tage et kig på begrebet elektronegativitet, hvis periodiske variation også er velkendt for de fleste. Elektronegativitet som begreb er meget ældre end selv de tidligste tilløb til periodesystemer. Allerede Avogadro anså affiniteten mellem grundstoffer for at være en funktion af deres relative "oxygenicitet", der godt kan betragtes som et tidligt elektronegativitetsmål [1]. Berzelius indførte i 1811 betegnelsen elektronegativitet, igen baseret på affiniteter mellem grundstoffer, men nu suppleret med elektrokemiske data [2]. Det var også klart i årene omkring udviklingen af periodesystemet, at grupperne i periodesystemet ikke kun afspejlede ligheder mht. oxidationstrin eller valenser, om man vil, men også var en gruppering efter tilbøjeligheden til at danne kationer og anioner.

Selvom elektronegativitet blev indført som et rent kvalitativt begreb uden direkte forbindelse til fysiske parametre, så var det tidligt klart, at det er en jævnt graderet egenskab. I 1932 indførte Pauling den første numeriske skala for elektronegativitet, der baserede sig på den ekstra bindingsstyrke, som heteroatomige bindinger har over gennemsnittet af homoatomige bindinger (jf. ligning 1) [3]

$$(\chi_A - \chi_B)^2 \propto E_{\text{diss}}(AB) - \frac{1}{2}[E_{\text{diss}}(AA) + E_{\text{diss}}(BB)] \quad (1)$$

Kort herefter (1934) foreslog Mulliken sin mere fysiske skala, der var en rangordning af grundstoffernes elektronegativitet

baseret på de fundamentale processer for et neutralt atom i gasfase, nemlig optag og afgivelse af en elektron. Gennemsnittet af energierne, der ledsager de to processer, nemlig elektronaffiniteten og den 1. ioniseringsenergi, giver Mullikens elektronegativitetsmål (ligning 2), der korrelerer ret godt med Paulings elektronegativiteter [4]

$$\chi_A \propto \frac{1}{2}[EA(A) + EI_1(A)] \quad (2)$$

Siden er antallet af elektronegativitetsskalaer vokset en del, og emnet har udøvet en næsten lige så stor tiltrækning på kemikeres og fysikers kreativitet som periodesystemet – og med næsten lige så marginale fremskridt.

Fra kemikerens synspunkt er det interessant, at absolut elektronegativitet og forskelle i elektronegativitet er tæt forbundne med de tre primære bindingstyper: kovalent, ionisk og metallisk. Denne sammenhæng mellem elektronegativitet og bindingstyper illustreres ofte i den såkaldte Ketelaar-trekantsafbildning, figur 1, der vinder stadig mere indpas i lærebøgerne [5]. Her er binære forbindelser placeret efter deres gennemsnitlige elektronegativitet (abscissen) og differensen i elektronegativitet (ordinaten).

Det er oplagt, at toppunktet i trekanten med maksimal forskel i elektronegativitet udgøres af de mest ionisk opbyggede forbindelser (for eksempel CsF). Grundfladen udspænder så variationen mellem dominant metalbinding (til venstre, lave gennemsnitlige elektronegativiteter, for eksempel Cs) og dominant kovalent binding (til højre, høj gennemsnitlig elektronegativitet, for eksempel F₂).





HAR DU BRUG FOR PRÆCIS DOSERING?

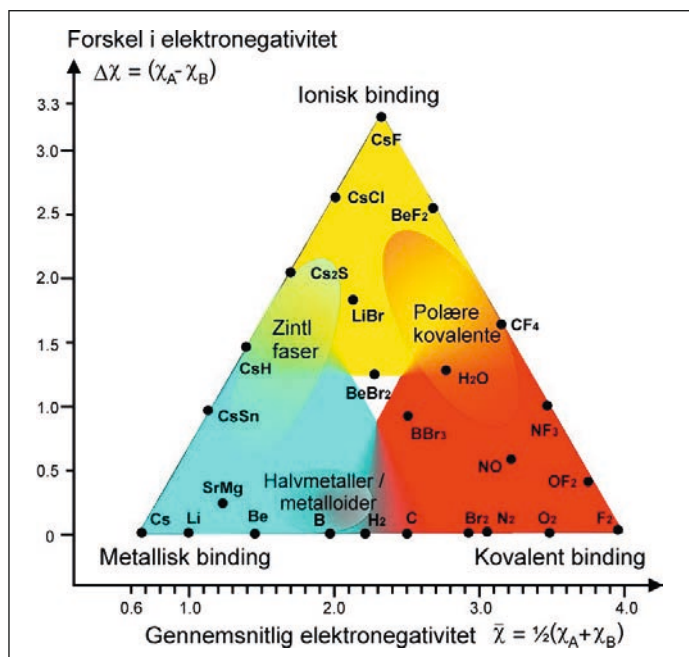
DRIFTON TILBYDER ET STORT UDVALG AF PUMPER OG LABORATORIEUDSTYR TIL ATTRAKTIVE PRISER

KONTAKT OS, HVIS DU HAR SPØRGSMÅL ELLER BRUG FOR VEJLEDNING TIL DEN RETTE LØSNING

info@drifton.dk
Telefon 3679 0000

Se udvalget på webshoppen www.drifton.dk





Figur 1. En variant af Ketelaar-trekanten eller bindingstype-trekanten.

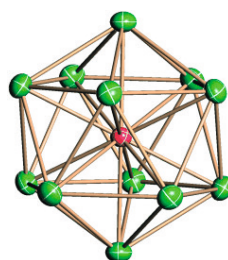
I denne afbildning er forskellen på venstre og højre side af Ketelaar-trekanten sammenfaldende med variationen af elektronegativitet mellem venstre og højre side af periodesystemet. Grunden til, at elektronegativiteten vokser fra venstre mod højre inden for en periode, er den voksende effektive kerneladning, som skyldes, at en forøgelse af atomnummeret er ledsaget både af en ekstra proton i kernen og en ekstra elektron i valensskallen. Den tilføjede elektron er dog ikke i stand til fuldstændigt at skærme resten af elektronskyen fra den øgede kerneledning og resultatet er, at atomradius falder, mens ioniseringsenergier, elektronaffiniteter og elektronegativiteter vokser mod højre hen igennem en periode.

Ketelaar-trekanten har nogle pædagogiske kvaliteter som i lighed med periodesystemet hæver den over at være en simpel præsentation eller organisering af data. Det faktum, at den er udfyldt og ikke, som van Arkel's tidligere forslag, kun har forbindelser langs kanterne [6], gør det klart, at de primære bindingstyper måske nok er værdifulde mentale referencer, men også tit oversimplificeringer. Her bliver vi for eksempel erindret om, at der hverken findes rent ioniske bindinger eller rent kovalente bindinger. Det første er nok oplagt: en kation kan ikke undgå en vis donation af elektrontæthed fra en anion, når de befinder sig i afstande, der er relevante for bindinger, så den ioniske forbindelse får uvægerligt nogen kovalent bindingskarakter. Omvendt er det lettere at glemme eller fortrænge, at homodiatomige molekyler såsom dihydrogen og dichlor ikke kan beskrives ved en enkelt Lewisstruktur med et ligeligt delt elektronpar. For dihydrogen er beskrivelsen H-H dog ret god, og mindre end 10 procent af bindingsenergien skyldes bidrag fra ioniske resonansstrukturer ($H^+ H^-$), men for dichlor er billedet omvendt og mere end 90 procent af bindingsenergien skyldes ioniske resonansstrukturer ($Cl^+ Cl^-$), selvom vi normalt tænker på, og betegner, bindingen i dichlor som en kovalent binding.

En anden væsentlig pointe, som Ketelaar-trekanten illustrerer, er, at der er områder af kemien, som måske har ført en mere skjult tilværelse, men som i denne fremstilling passer naturligt ind blandt den mere almindeligt kendte kemi. Områderne svarende til polære kovalente bindinger (midt på højre kant) og halvmetaller (midt på grundlinjen) er almindelige i kemipensum, men hvad foregår der midt på venstre kant?

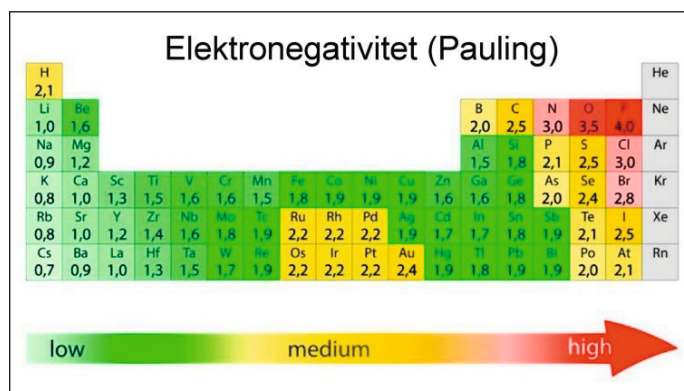
Findes der klasser af forbindelser, der kan karakteriseres som havende bindinger, der er delvist metalliske og delvist ioniske? Svaret er bekræftende. Zintl-faser er en klasse af forbindelser, der daterer sig helt tilbage til 1930'erne [7], hvor klynger af moderat elektropositive metalatomer (Ge, Sn, Pb, As og Sb er blandt de hyppigste repræsentanter) optræder bundet sammen til negativt ladede ioner, for eksempel Sn_5^{2-} og Ge_4^{4-} . Disse danner typisk salte med kationer fra gruppe 1 eller gruppe 2 i periodesystemet.

Bemærk, at anionen i for eksempel K_4Ge_4 ikke er så eksotisk, som den måske forekommer ved første øjekast – den er isoelektronisk og isostrukturel med hvidt fosfor, P_4 . Der er også fremstillet Zintl-ioner, der minder om molekylære legeringer, eksempelvis den æstetiske, molekylære ion $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$, figur 2, hvor platin er 12-koordineret af bly og hvor koordinationsstallet derfor leder tanken hen på metaller og metallisk binding.



Figur 2. Strukturen af ion $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ i $[K(2,2,2\text{-crypt})]_2[PtPb_{12}]$. Figur fra B. Eichhorn et. al., (2004) Angew. Chem., Int. Ed., 43, 2132-2134.

Den stigende elektronegativitet med stigende atomnummer hen igennem en periode er naturligvis en tilnærmelse. Jf. diskussionen i forrige klumme om de relative energier af nd - og $(n+1)s$ -orbitalerne, så er der ingen argumenter for, at selv Mullikens skala skal give en monoton variation i elektronegativiteten, når blikvinkelstallet skifter i en periode på kanterne mellem blokkene i periodesystemet. I praksis finder man også, at den ekstra effektive kerneladning, som opbygges hen igennem d-blokken, fordi d-elektronerne skærmer relativt dårligt, betyder, at atomer med en fyldt d-skal blive ekstra elektronegative. Det er ikke uden grund, at møntmetallerne i gruppe 11 er ædle og forekommer naturligt som de frie grundstoffer. At guld har en høj elektronegativitet illustreres også af reaktionen med caesium, der giver den transparente, gule forbindelse caesiumaurid(1-), Cs^+Au^- , som eksperimentelt udviser tydelig ionisk karakter [8].



Figur 3. Variationen i elektronegativitet gennem periodesystemet.

Inden for d-blokken er det tydeligt, at elektronegativitet er en sammensat størrelse. Hvis kerneladningsargumentet var det eneste at tage hensyn til, ville man forvente, at elektronegativiteten faldt ned igennem en gruppe (som i s- og p-blokkene), fordi det er lettere at fjerne "den yderste elektron" fra et større atom (E_I i ligning 1 er mindre). I praksis spiller den meget mindre elektron-elektron-frastødning (elektronaffiniteten, EA vokser) i de større ioner så stor en rolle, at vi i d-blokken ser to

forskellige tendenser. Til venstre, hvor der er få elektroner, ser vi samme variation som i s-blokken. Men for de sene overgangsmetaller (gruppe 7 og frem) er der en generelt voksende elektronegativitet ned igennem grupperne. Den overordnede variation af elektronegativitet gennem periodesystemet, der ofte beskrives som voksende elektronegativitet fra nederste venstre hjørne mod øverste højre hjørne (fluor) ignorerer altså fuldstændigt de lokale variationer i d-blokken.

Det er indiskutabelt, at fluor er det mest elektronegative grundstof, og at dette ifølge Mullikens skala skyldes en meget høj effektiv kerneladning resulterende i en meget høj 1. ioniseringsenergi ($> 1600 \text{ kJ/mol}$, hvilket er mere end tre kulstof-kulstof enkeltbindingsenergi). Ved at ekstrapolere kerneladningsargumentet til det modsatte hjørne af det periodiske system ville man forvente, at francium, der har sin valenselektron ($[\text{Rn}]7s^1$) længere fra kernen end caesium ($[\text{Xe}]6s^1$), skulle være det mest elektronegative grundstof. Men i de meget tunge grundstoffer bliver relativistiske effekter hurtigt mere fremtrædende: Effekten på energier vokser generelt med atomnummeret i tredje potens. Da s-orbitaler penetrerer elektronskyen særligt godt og har amplitude i nærheden af kernen, så er s-elektroner særligt følsomme over for relativistiske effekter, og da de stabiliseres af de relativistiske effekter, så er konsekvensen, at ionisering af francium faktisk bliver lidt vanskeligere end for caesium [9], der beholder tronen i hjørnerne af Ketelaar-trekanten. Denne effekt skal naturligvis blive endnu mere udtalt for grundstof nr. 119 – som vi venter på.

E-mail:

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

Referencer

1. W.B. Jensen (1996) *J. Chem. Educ.* 73, 11-20 & A. Avogadro, (1809) *J. Phys. Chim. Hist. Nat.* 69, 142-148.
2. E.M. Melhado (1981) *Jacob Berzelius: The Emergence of His Chemical System*, Univ. of Wisconsin, Madison.
3. L. Pauling, (1932) *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570-3582.
4. R.S. Mulliken (1943) *J. Chem. Phys.* 2, 782-793.
5. a) Housecroft. *et. al. Inorganic Chemistry, 5ed* (2018) Pearson. b) T.L. Meek, L.D. Garner (2005) *J. Chem. Educ.*, 82, 325-333.
6. A.E. van Arkel *Molecules and Crystals* (1949), Interscience.
7. E. Zintl, (1939). *Angew. Chem.* 52, 1-6.
8. M. Jansen (2008) *Chem. Soc. Revs.* 37, 1826-1835.
9. S.V. Andreev, V.S. Letokhov, V.I. Mishin, (1987). *Phys. Rev. Lett.* 59, 1274-1276.



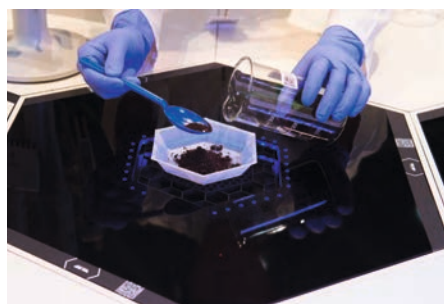
Labvolution 2019

Den 21.-23. maj afholdes Labvolution 2019 i Hannover, Tyskland. På messen kan man se nyheder inden for laboratorieteknologi målrettet til alt inden for life science til kemisk industri.

Labvolution er stadig en meget ung messe. Den udviklede sig til at være en selvstændig messe i 2015. Tidligere udgjorde den en del af Biotechnica. Og messen betegnes af mange som Europas flagskib inden for laboratiormesser i ulige år, hvor den blandt andet er et mødested for beslutningstagere fra industrien og R&D-sektoren.

På Labvolution kan man finde alle facetter inden for laboratoriepraksis. Dvs. teknologi, infrastruktur og analytiske løsninger til laboratorier inden for alle sektorer, inklusiv kemikalie- og den farmaceutiske industri, life science, bioteknologi, miljøteknologi, fødevareteknologi, medicin og R&D. På messen mødes besøgende fra Tyskland, Belgien, Holland, Frankrig, England, Irland, Skandinavien, Polen og andre dele af Østeuropa.

I år vil "The Scientific Symposium" på Labvolution have fokus på nøgleemner inden for life science. The Scientific



Symposium organiseres af tre institutter: The Association for General and Applied Microbiology (VAAM), the Society for Toxicology (GT) and the Society for Genetics (GfG). Og alle tre emner vil være på agendaen onsdag den 22. maj.

Find yderligere informationer om messen på www.labvolution.de.

FT-Analysis becomes more Productive, Precise and Intuitive



The NEW INVENIO

Contact us for more details:
www.bruker.com/invenio