

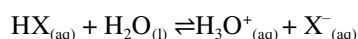
I anledning af at det periodiske system i år fylder 150 år, bringer vi en artikelserie forfattet af Jesper Bendix. Artikelserien illustrerer periodesystemets aktualitet som redskab i systematiseringen af kemien

Artikel 4:

Periodesystemet og størrelsesvariationer

Størrelsen af atomerne og de afledte ioner er meget væsentlige parametre for deres kemi: Koordinationstal, bindingslængder, solvatiseringsenergier og derigennem opløseligheder og syrestyrker er blot nogle af de helt fundamentale egenskaber, der afhænger af atom- og ionradier. Da størrelsen af atomer og ioner varierer systematisk gennem periodesystemet, bliver grundstoffernes placering også direkte beskrivende for de ovennævnte (og for mange andre) egenskaber. Med et eksempel fra gruppe 17, der altid leverer bekvemme systematiske variationer, kan man notere sig, at hydrogeniodid er en stærk syre og blandt hydrogen-haliderne den stærkeste. Der er både væsentlige enthalpi- og entropibidrag, som gør HI til en stærkere syre end HF – og begge typer af bidrag er direkte forbundet med størrelsen på atomerne og ionerne. Først og fremmest er bindingen til hydrogen meget svagere for iod (299 kJ/mol) end for fluor (562 kJ/mol). Forskellen i bindingsstyrke i HF ift. HI skyldes forskellen i halogenernes størrelser. Det gælder helt generelt, at bindingsstyrken mellem hydrogen og andre grundstoffer aftager med voksende atomradius for det grundstof, hydrogen binder til. Derfor bliver hydrogenforbindelserne af p-blokkens grundstoffer altid mere sure og mindre termisk stabile, når man bevæger sig ned gennem en gruppe. Forklaringen er hydrogens kompakte 1s orbital, der giver et dårligt orbitaloverlap og dermed svage kovalente bindinger med de store atomer.

Størsteparten af forskellen i bindingsstyrke mellem HF og HI kompenseres dog i vand af en meget større hydratiseringsenthalpi for den lille fluoridion (-506 kJ/mol) sammenlignet med den store og meget dårligere solvatiserede, iodidion (-293 kJ/mol). Men solvatiseringen trækker også i retning af at gøre HI til den stærkere syre, fordi den relativt set ufavorable hydratiseringsenthalpi for iodid også afspejler en meget mindre ordnet solventkappe omkring iodid. Derfor er det kun for iod blandt halogenerne, at hele dissociations-reaktionen:

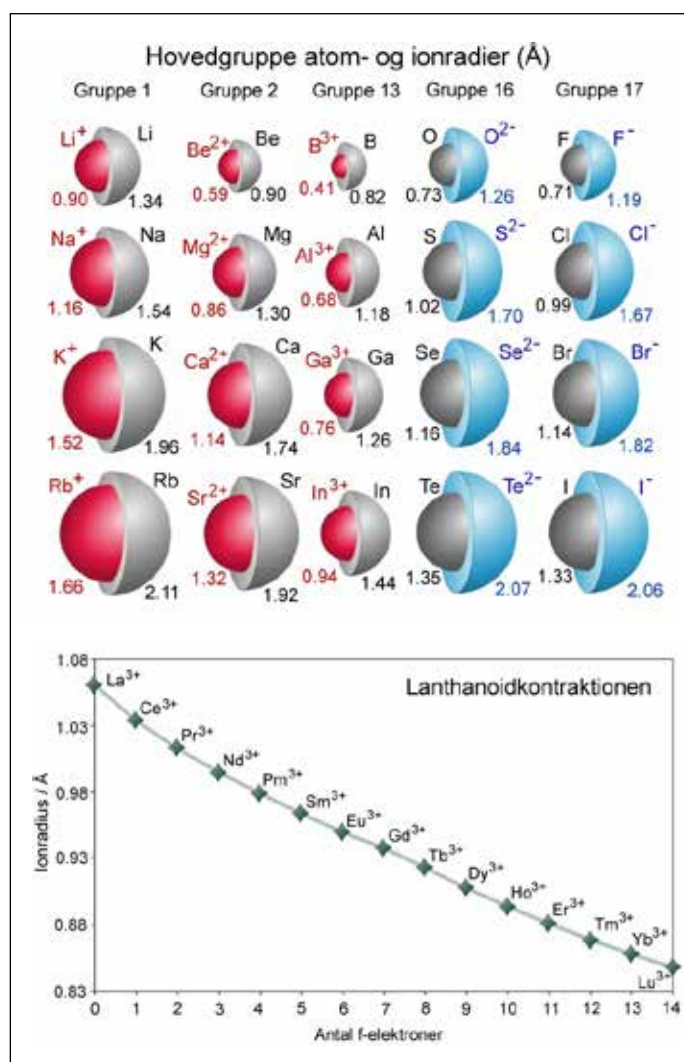


$$(\Delta S^\circ > 0 \text{ for } \text{X}=\text{I}; \Delta S^\circ < 0 \text{ for } \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$$

har en positiv entropiændring. Forskellen mellem de to syrer, HF og HI, kan i vandig opløsning opsummeres til at være ca. 1/3 entropibidrag og ca. 2/3 enthalpibidrag, hvor begge bidrag til forskellen mellem systemerne kan henføres til størrelsesforskellen. Variationen i størrelse ned gennem grupperne i s-blokken og p-blokken kommer nok ikke som nogen større overraskelse og afspejler, hvordan elektronerne i valensskallen

får middelfaststande fra atomkernen, der vokser med hovedkvantetallet. Atomradier i 6. periode er således mellem det dobbelte og tre gange atomradierne i 2. periode.

Disse størrelsesforskelle giver anledning til store forskelle i gitterenergier for ioniske forbindelser, og de relative størrelser af anioner og kationer er langt hen ad vejen bestemmende for, hvilke gittertyper ioniske forbindelser danner. Kendskab til



Figur 1. Øverst: Variationen i atomradier (grå) og ionradier (rød/blå) for udvalgte hovedgruppegrundstoffer. Nederst: Variationen i ionradier for de trivalente kationer af lanthanoiderne inkl. La.

forholdet $\alpha = r(\text{anion})/r(\text{kation})$ tillader en ret sikker forudsigelse af strukturtypen for forbindelser med dominerende ionisk binding [1]. For systemer med 1:1 støkiometri mellem kation og anion forudsiges de klassiske strukturer: CsCl for $\alpha > 0.732$ (med 8-koordination af begge ioner), NaCl for $0.732 > \alpha > 0.414$ (med 6-koordination af begge ioner) og ZnS for $0.414 > \alpha > 0.225$ (med 4-koordination af begge ioner). Jo tættere radiusforholdet mellem anion og kation er på 1, desto mere nærmer koordinationsstallene sig til 12, som svarer til den tætteste kuglepakning. At ionradier ikke blot er kedelige tal, men drejer sig om liv og død kan man værdsætte ved at overveje, at hele vores nervesystem er baseret på koncentrationsforskelle for Na^+ og K^+ over cellemembranerne, og at disse koncentrationsgradienter, hvis aktive opretholdelse forbruger væsentlige energimængder, i sidste ende beror på Na-K-pumpens evne til at diskriminere mellem Na^+ og K^+ baseret på en ret moderat forskel i ionradius på ca. 25 procent [2].

Lidt mindre oplagt er variationen i atomradius, når man bevæger sig vandret hen igennem en periode. Her ser man, at mens atomnummeret, og dermed også antallet af elektroner i valensskallen vokser, så aftager atomradius. Denne kontraintuitive variation skyldes, at en valenselektron ikke skærmer fuldstændigt for ladningen af en proton i kernen. Konsekvensen er, at hele elektronskyen påvirkes af en stigende effektiv kerneladning, når atomnummeret vokser. Inden for en given periode får vi en effekt, der er af samme størrelsesorden som variationen inden for en gruppe (gående fra 2. til 6. periode). Eksempelvis har chloratomet en radius, der er ca. 2/3 så stor som natriumatomet. Konsekvensen af de to modsatrettede størrelseseffekter er, at lithium og iod, der, adskilt af 50 atomnumre, indtager modsatte ringhjørner i periodesystemet, er næsten lige store, figur 1.

For ioner med konstant ladning gælder lignende argumenter, og man forventer faldende ionradius med stigende atomnummer inden for en periode. I praksis er denne diskussion ikke særlig eksperimentel, kemisk relevant for s- og p-blokkene, da de stabile oxidationstrin ikke tillader en sådan sammenligning. Men i både f-blokken og i d-blokken har vi muligheden for at sammenligne ioner med samme ydre ladning, men et forskelligt antal valenselektroner. Det simpleste eksempel er lanthanoiderne, hvor 4f-niveauet fyldes. Alle disse 14 grundstoffer har oxidationstrin +3 som det mest stabile, og samtidigt er 4f elektronerne så godt skærmede (af de fyldte 5s og 5p skaller), at variationen i fyldningen af 4f-skallen ikke har nævneværdige konsekvenser for vekselvirkningen med donatoratomerne fra de omgivende ligander.

Den eksperimentelle variation af ionradius hen igennem lanthanoiderne, der er vist nederst i figur 1, afslører en tydelig kontraktion af de trivalente ioner, således at Lu^{3+} ($r = 0.86 \text{ \AA}$) er ca. 19 procent mindre end La^{3+} ($r = 1.06 \text{ \AA}$).

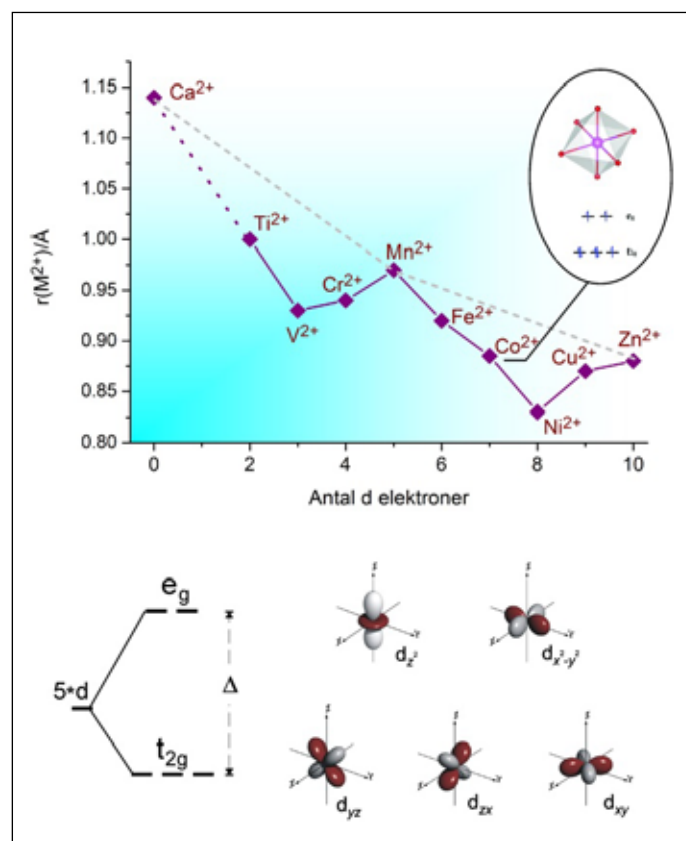
Denne variation, der har fået betegnelsen "lanthanoidkontraktionen", har betydning både for lanthanoidernes kemi og for kemien af de efterfølgende grundstoffer. Blandt lanthanoiderne er der således en klar tendens mod lavere koordinationsstal og mere udtalte Lewissyreegenskaber med stigende atomnummer.

For de tidlige lanthanoider er de trivalente aquaioner 9-koordinerede i opløsning, mens kontraktionen bevirker, at koordinationsstallet falder til 8 efter samarium, figur 2 [2].

Denne variation er akkompagneret af en reduktion i pK_a på ca. en enhed, således at $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ ($pK_a = 7.6$) er ti gange så sur som $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [3].

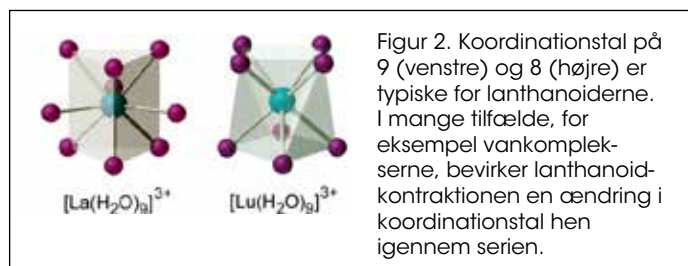
Når vi har traverseret lanthanoiderne og returnerer til d-blokken, så har lanthanoidkontraktionen den konsekvens, at de efterfølgende grundstoffer: hafnium, tantal, wolfram er så små, at deres kemiske lighed med de ovenstående gruppe-medlemmer zirkonium, niob og molybden er meget udtalt. I dansk kontekst er det værd at fremhæve, at hafnium, der er opkaldt efter København, blev opdaget i 1922 af Coster og de Hevesy, netop i et zirkoniummineral fra Geologisk museum på Østervoldgade [4].

Systematikken er lidt mindre simpel i d-blokken hvor der også sker en kontraktion hen igennem perioderne, men hvor vekselvirkningen med de omgivende ligander er anderledes vigtig end for lanthanoiderne. For de divalente ioner af calcium og grundstofferne i d-blokkens første periode: Ti...Cu (Sc^{2+} er ikke kendt), ses den forventede overordnede reduktion i ionradius hen gennem blokken, men den er overlejret med en variation, der giver to lokale minima for systemerne med hhv. tre og otte d-elektroner, se figur 3, øverst.



Figur 3. Øverst: Variationen i ionradier for de divalente overgangsmetalioner. Elektronfordelingen for Co^{2+} (højspin) er illustreret. Nederst: Den rumlige udstrækning af d-orbitalerne (for oktaedriske komplekser) og den resulterende opsplitning af de 5 d-orbitaler i et sæt på 3 (t_{2g}), der er rettet mellem liganderne og et sæt på 2 (e_g), der er rettet mod liganderne.

For at forstå denne variation er det nødvendigt at se på den rumlige udstrækning af d-orbitalerne i oktaedriske omgivelser, se figur 3, nederst. Tre af de fem d-orbitaler er orienteret mellem liganderne mens de resterende to har amplitude i retning direkte mod liganderne på koordinatsystemets akser.



De tre førstnævnte (t_{2g}) er ikke-bindende orbitaler [5], mens de to sidstnævnte er (hovedkomponenten i) antibindende orbitaler. Elektronen, der placeres i de ikke-bindende orbitaler, skærmer ikke liganderne for kerneladningen og radius falder, mens t_{2g} -niveauet fyldes. Omvendt, så skærmer liganderne effektivt for kerneladningen af elektroner i e_g -niveauet, med den konsekvens, at radius vokser på trods af den voksende effektive kerneladning, når ioner med 4, 5, 9 og 10 d-elektroner nås. Hvis energiopsplitningen mellem t_{2g} og e_g -niveauerne er tilstrækkelig stor, følges Hunds 1'ste regel ikke længere og i stedet for at populere alle fem d-orbitaler først, så fyldes t_{2g} niveauet alene, før e_g niveauet populeres (såkaldte lav-spin systemer). Størrelsesforskellen mellem lav-spin jern(III) (t_{2g}^5) og højspin jern(II) ($t_{2g}^4e_g^2$) er betragtelig; 0.69Å hhv. 0.92Å og det er denne størrelsesforskel, der er ansvarlig for, at den kooperative binding af oxygen i hæmoglobin [6] og dermed, at læseren nu kan drage et lettelsens suk.

E-mail:
Jesper Bendix:
jesper.bendix@chem.ku.dk

Referencer

1. Se kapitel 7 i A.F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5. ed. Oxford University Press.
2. <https://videnskab.dk/miljo-naturvidenskab/unikke-billeder-viser-nye-sider-af-natriumkalium-pumpen>. Tilgaaet maj 2019.
- 2a. J.E. Enderby (1995) *Chem. Soc. Rev.* 24, 159-168. b) P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia (2011) *Inorganic Chemistry* 50, 4572-4579.
3. S. Kobayashi, K. Manabe (2002) *Acc. Chem. Res.* 35, 209-217.
4. E. Rancke-Madsen, (1984) Grundstoffernes opdagelseshistorie, G.E.C. GAD, Copenhagen. Da Niels Bohr omtalte opdagelsen ved sin nobelprisforelæsning i december 1922, kan den almindelige datering til 1923 (sml. Wikipedia) godt diskuteres.
5. De fleste moderne lærebøger har udmærkede gennemgange af kvalitative ligandfeltovervejelser. Se for eksempel Housecroft & Sharpe (2018) *Inorganic Chemistry*, 5. ed. Pearson.
6. M.F. Perutz (1990) *Annu. Rev. Physiol.* 52, 1-25.

Grundstofnavnene i arbejde for kemi

(Anden del)

Af Ture Damhus

Vi forlod i sidste nummer navnene 'af binær type' ved det uforløste par BaO_2 og MnO_2 , hvor vi manglede en måde at udtrykke den forskel på de to, som vi ved findes. Det, og mere, ser vi på nu. (*Referencerne finder du i første del af artiklen i Dansk Kemi nr. 3, 2019, side 22*).

Romertal eller ej

Det er muligt at angive **oxidationstrin** (**oxidationstal**) for grundstoffer i kemiske navne. Hertil bruges romertal, som i tidligere anbefalinger blev trykt som kapitæler, dvs. som store bogstaver med højde som små bogstaver af typen 'a' eller 'm', altså **I**, **II**, **III**, **IV** osv.; dette er ofte en komplikation for brugere, og i *Red Book 2005* [6] valgte man at trykke sædvanlige romertal.

Negative oxidationstrin angives med minustegn foran, oxidationstrinnet 0 som tallet 0. Man kan altså danne navne som

jern(III)chlorid
phosphor(V)chlorid
phosphor(V)oxid(–II)
tetraphosphor(0)

Sådanne navne siger også noget om støkiometrien. Phosphor(V)oxid(–II), som regel blot phosphor(V)oxid, implicerer en (2:5)-støkiometri og udtrykker derved det samme som navnet diphosphorpentaoxid, som vi var forbi i første del.

Navne med oxidationstal (også kaldet *Stock-tal*) blev indført, fordi man ville aflive det gamle system med navne som ferrochlorid/ferrichlorid, cuprochlorid/cuprichlorid osv. Systemet dækkede kun to oxidationstrin og var uigennemskueligt, fordi disse oxidationstrin kunne være både II/III (for eksempel ferro/ferr), I/II (for eksempel cupro/cupri), I/III (for eksempel auro/auri) og II/IV (for eksempel plumbo/plumbi). Den umiddelbare anvendelse for romertallene var i (overgangs)metallforbindelser, men der er hverken noget med, at de *skal* bruges dér (jf. jerneksamplerne i første del) eller *kun* må bruges dér (jf. phosphoreksamplerne ovenfor).

"Problemet" fra før med BaO_2 er, at det indeholder oxygen som O_2^{2-} og dermed i

oxidationstrinnet –I. Man kunne tydeliggøre dette ved at give forbindelsen navnet

barium(II)dioxid(–I)

(Bemærk, at romertallene følges med de enkelte grundstofatomer, selv om disse i navnet står med et multiplikativt præfiks).

Man kan også specificere indgående ioner med ladninger fuldt ud i navne af binær type og således i dette tilfælde skrive

barium(2+)[dioxid(2–)]

Her er barium(2+) navnet på ionen med formelen Ba^{2+} og dioxid(–2) navnet på ionen med formelen O_2^{2-} . (Sidstnævnte ion har også det alternative navn peroxid, og det mest almindelige navn for forbindelsen er bariumperoxid). Hvis man vil tilkendegive oxidationstrin i forbindelse med formler, skal de stå som superskripter: $Fe^{III}Br_3$, $Ba^{II}O^{-1}_2$.

Simple støkiometriske navne er ikke i alle tilfælde ækvivalente med navne baseret på oxidationstal. Således tilkendegiver navnene trijernetetraoxid og trimangantetraoxid tydeligvis samme støkiometri, men førstnævnte forbindelse er i virkeligheden $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$, altså jern(II)dijern(III)oxid, mens den anden forbindelse er $Mn^{II}_2Mn^{IV}O_4$, altså dimangan(II)mangan(IV)oxid. Forbindelsen med formelen PBr_7 og navnet phosphorheptabromid har faktisk strukturen $[PBr_4]^+Br_3^-$, så her er det den elektronegative part, der laver rav i den, og formelen burde i princippet skrives med tre af de syv brom i oxidationstrinnet –1/3; ionen Br_3^- er tribromid(1–), svarende til trisulfid(1–) ovenfor. Men man bruger ikke brudne romertal, så en tilnærmelse kunne være $P^VBr^{-1}_3Br^0_2$. Så stemmer regnskabet i hvert fald.

Problemet med 'bis', 'tris', 'tetrakis' osv.

Systemet med de simple multiplikative præfikser, som vi har set eksempler på ovenfor, kommer lidt i vanskeligheder i tilfælde som $Ca_3(PO_4)_2$, som vi ikke kan kalde tricalciumdiphosphat, fordi navnet diphosphat (jf. fodnote 3 til tabel 1, se Dansk Kemi nr. 3, 2019, side 21) er optaget af ionen $P_2O_7^{4-}$. IUPAC's løsning har været at foreskrive alternative præfikser