

De tre førstnævnte (t_{2g}) er ikke-bindende orbitaler [5], mens de to sidstnævnte er (hovedkomponenten i) antibindende orbitaler. Elektroner, 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>. Tilgæet 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 nobelprisforelæsnings 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 kemie

(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 uigenkennskueligt, 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)metalforbindelser, men der er hverken noget med, at de *skal* bruges dér (jf. jerneksemplerne i første del) eller *kun* må bruges dér (jf. phosphoreksemplerne 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 formlen Ba^{2+} og dioxid(-2) navnet på ionen med formlen 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 formlen 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 formlen 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

e en. I.

'bis', 'tris', 'tetrakis' ... til situationer som denne. Altså vores calciumsalt ovenfor bliver til tricalciumbis(phosphat). Reglen (bliver ikke altid fulgt!) har været, at der *skal* parenteser om det, som disse alternative 'is'-præfikser multiplicerer.

Dette system giver os også mulighed for at forklare, at nomenklaturisternes kæledæge, TlI_3 , ikke består af ionerne thallium(3+) og iodid(1-), men af thallium(1+) og triiodid(1-), I_3^- , ofte blot kaldet triiodid. Altså det er thallium(I)(triiodid), mens førstnævnte mulighed, hvis vi ville navngive den, skulle have været thallium(III)tris(iodid). Meget vel, men hvad med jerntribromid ovenfor? Ingen tænker på muligheden af, at det indeholder tribromid(1-), men denne ion eksisterer (som vi så ovenfor) og kan jo under alle omstændigheder tages under overvejelse, så nomenklaturen bør vel holde muligheden åben? Skal vi så absolut også sige jern(III)tris(bromid)? Eller aluminiumtris(chlorid)? Eller mangan(IV)bis(oxid)? Bare for en sikkerheds skyld? IUPAC har erkendt problemet, men ikke taget stilling. De sidstnævnte navne her ville i praksis næppe blive brugt. Men der er et principielt problem.

Den skarpsindige læser vil også have indset, at problemet sådan set kunne løses ved helt konsekvent brug af parenteser, altså hvis man skrev:

tricalciumdi(phosphat) for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 dicalcium(diphosphat) for $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
 barium(2+)[dioxid(2-)] (som vi skrev ovenfor)
 mangan(IV)di(oxid) for $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$
 thallium(I)(triiodid) eller ligefrem thallium(1+)[triiodid(1-)]
 for $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{I}_3)$
 jern(III)tri(bromid) for FeBr_3

osv. osv.

Men tror vi på, at dette ville blive fulgt? (I øvrigt er der også stadig problemer med brug af parenteser og multiplikative præfikser i organisk-kemisk nomenklatur, hvor vi stadig ikke ved, hvilket ben vi skal stå på i Division VIII. Det kan vi måske også se på senere).

Opsummering

For at resumere begge dele af artiklen er der mange muligheder for at navngive forbindelser, så man udtrykker støkiometrien, og *kun* støkiometrien, mere eller mindre eksplicit. Der er ikke nogen forkerte navne ovenfor, men nogle af navnene kan være mere hensigtsmæssige at bruge i bestemte kemiske sammenhænge end andre. Nogle af navnene kræver af brugerne, at de har en vis kemisk viden. Det er aldrig forkert at bruge et mere systematisk navn for tydelighedens skyld. Og man kan blive klogere på kemien. Hvis man kun kender aluminium(III)-forbindelser, vil man finde det nærmest uprofessionelt at bruge et navn som aluminium(III)chlorid frem for bare aluminiumchlorid. Når så man finder ud af, at der faktisk også findes beskrevet en forbindelse med formlen AlCl , kan man få brug for at skelne.

Og IUPAC har ikke fundet et sikkert ståsted mht. 'bis', 'tris' osv. og/eller mere eller mindre udstrakt brug af parenteser.

Forskellen på navnene ovenfor og typiske organisk-kemiske navne er, at sidstnævnte specificerer ikke bare en bestemt grundstofsammensætning, men en bestemt molekylstruktur, for eksempel 1,2-dichlorethan, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. For uorganiske forbindelser med specificeret molekylær struktur kan man også ofte bruge navne bygget på stamhydrider med angivelse af substituent, for eksempel 1,2-dichlordiphosphan, ClP(H)HCl , og det vil vi se nærmere på i en senere artikel. Men for salte, der ikke har en afgrænset molekylær struktur, som de fleste af eksemplerne ovenfor, er der ikke nogen parallel til de strukturbaserede organiske navne. Til gengæld er der altså en del muligheder at vælge imellem mht. den præcise opbygning af de støkiometriske navne. De fleste kemikere vil nok have sig frabedt, at man dikterer, at kun ét bestemt af disse navne må bruges for hver forbindelse, og derfor får man formentlig aldrig et system med kun ét navn for hver uorganisk forbindelse. Vi håber ikke, dette er for stor en skuffelse for læserne!

Det meste af ovenstående diskussion kan også udledes af en 4-siders vejledning i uorganisk-kemisk nomenklatur på DKN-siden [8]. Den er en oversættelse af en IUPAC-Brief Guide.

Efterskrift: hvad er der galt med 'kultveilte'?

Dette navn er et sejlivet levn fra en svunden tid (i 1800-tallet) med en anden kemisk nomenklatur. Den igangværende klimadebat synes at hjælpe 'carbondioxid' godt på vej til at blive det mest almindelige navn for CO_2 . Men det er interessant at bemærke, at mens navnet med 'tve' synes at være et støkiometrisk navn, som udtrykker: kul plus to gange ilt, så er det det *ikke*! Det hedengangne system anvendte 'tve' i betydningen 'højere oxidationstrin'. Det fremgår tydeligt af, at eksempelvis Fe_2O_3 hed 'jernetveilte' og FeO hed 'jernforilte', mens 'kobbervteilte' var CuO og 'kobberforilte' var Cu_2O ; 'guldtvechlor' var AuCl_3 , mens 'platintvechlor' var PtCl_4 . Vores to venner fra før var 'manganoverilte' og 'baryumoverilte', hvor navnene altså ikke afslørede den subtile forskel på de to forbindelser.

Denne forvirring gjorde, at Kemisk Forenings daværende nomenklaturudvalg allerede i 1906 anbefalede, at man droppede disse navnetyper. Det er så næsten lykkedes, her et godt århundrede senere!

Eneste andet 'tve'-relikt, som vi møder i dagligdagen, er vist 'tvekulsurt natron', et navn for natriumhydrogencarbonat, som vi overlader det til læseren at fundere over.

Ture Damhus er formand for Kemisk Forenings Nomenklaturudvalg og medlem af IUPAC's Division VIII.

E-mail:

Ture Damhus: turedamhus@outlook.dk

**DEN ENESTE ØJENSKYL I VERDEN
DER HOLDER DINE ØJNE ÅBNE
UNDER SKYLNING**

– op til 15 minutters skyl i en flaske





HELP CARE COMPANY

Industrivej 19 • 8881 Thorsø • Tlf: +45 2220 3064

