

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 5:

Periodesystemet og grundstofferne udbredelse

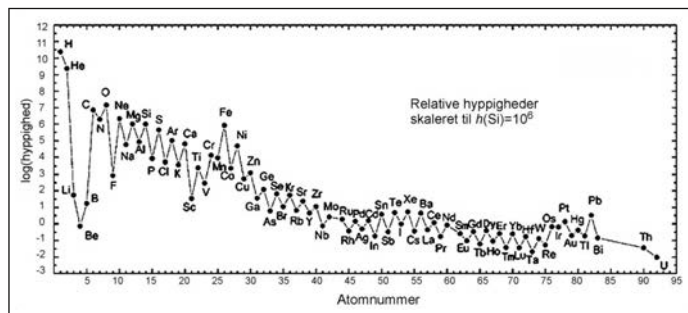
Når man ser på grundstoffernes opdagelseshistorie [1], så bemærker man, at oldtidsgrundstofferne, som var kendt, før middelalderens alkymister slog deres folder, omfatter ikke-metallerne svovl og kulstof, samt de syv metaller: guld, sølv, kobber, tin, bly, kviksølv og jern. Ret beset burde platin måske også regnes med, da det var kendt før middelalderen i Syd- og Mellemamerika. Alle oldtidsmetallerne undtagen jern udmærker sig ved at være ret ædle (elektronegative) og derfor ret lette til at reducere fra positive oxidationstrin til de frie grundstoffer. I overensstemmelse hermed forekommer Au, Ag, Cu, Hg og Pt som de frie grundstoffer i naturen, udover selvfølgelig som kemiske forbindelser. Tin og bly forekommer ikke som de frie metaller, men begge grundstoffers oxider lader sig let reducere med for eksempel kulstof. Jerns oxider kan, som de fleste vil vide, også reduceres til (støbe)jern med kulstof, men det er vanskeligere og kræver højere temperaturer end for eksempel reduktionen af kobber og tin – derfor fik vi jernalderen efter bronzealderen. Mange af de tidligt kendte grundstoffer var altså nogle med relativt høje atomnumre – og derfor ikke specielt hyppige.

Som med så mange andre egenskaber af grundstofferne, så kan hyppigheden af deres forekomst også udledes af deres placering i periodesystemet, jf. figur 1.

Generelt gælder det, at jo højere atomnummer, desto sjældnere er grundstoffet. Dog med den tilføjelse, at grundstofferne

med lige atomnumre ifølge Oddo-Harkins regel [2] er mere almindelige end de omgivende naboer med ulige atomnumre. Dette fænomen kan forklares med mekanismerne, hvorved atomkernerne syntetiseres i stjernerne og undtagelserne (især H, Be) også kan forklares. Selvom hyppigheden af grundstofferne i jordskorpen ikke er identisk med fordelingen i solsystemet (der danner baggrund for figur 1), så er de overordnede tendenser de samme. Derfor kan det måske være lidt overraskende, at relativt sjældne grundstoffer blev erkendt meget tidligere end meget almindelige grundstoffer såsom aluminium og silicium. Som antydnet ovenfor hænger det sammen med den forskellige kemiske reaktivitet af metallerne: De mindre reaktive forekommer enten naturligt eller er lette at fremstille, mens de meget reaktive (elektropositive) metaller er vanskelige at fremstille og typisk måtte afvente Davys anvendelse af Voltasøjlen til elektrolytisk fremstilling af natrium og kalium i 1807. Først senere igen, i 1825, blev de teknisk vigtige metaller aluminium og titan så fremstillet af Ørsted og Berzelius, som anvendte kalium til at udreducere hhv. aluminium af vandfrit AlCl_3 og titan af K_2TiF_6 .

Det er altså forbeholdt et fåtal af grundstofferne at optræde frit i naturen (udover de nævnte gælder det selvfølgelig også ædelgasserne i gruppe 18, dioxygen og dinitrogen), langt flertallet er for reaktive og forekommer derfor naturligt i form af kemiske forbindelser. Det gælder såvel de mere elektropositive metaller og de mere elektronegative ikke-metaller. Men



Figur 1. Relative hyppigheder af grundstofferne i solsystemet. Oscillationerne, hvor grundstofferne med lige atomnumre generelt er hyppigere end både det foranstående og efterfølgende grundstof, kaldes for Oddo-Harkins regel. Bemærk, at guld og kviksølv er ca. 10^7 gange sjældnere end magnesium, men begge er kendt langt tidligere.

Pipettecenteret

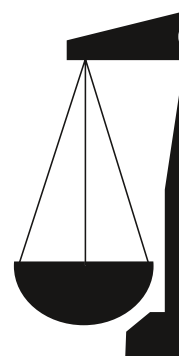
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



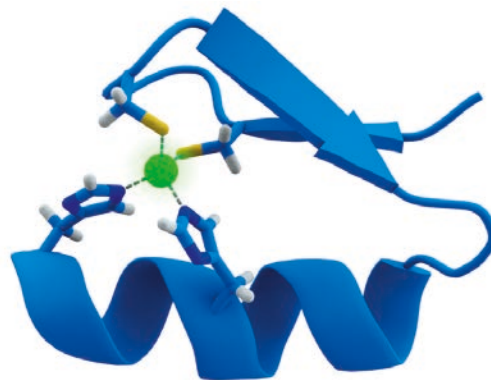
hvilke kombinationer af grundstoffer forekommer så naturligt som mineraler, og hvor mange mineraler findes der? Svaret på det sidste spørgsmål vil måske overraske lidt, for med ca. 90 naturligt forekommende grundstoffer, vil der være millionvis af forbindelser indeholdende blot tre grundstoffer med små heltallige støkiometriske forhold, men det kendte antal mineraler er blot ca. 5.500 [3]. Der er altså en meget udpræget selektion med hensyn til, hvilke kemiske forbindelser der er særligt stabile og derfor naturligt forekommende. Meget groft kan ca. 95 procent af mineralverdenen opdeles i a) frie grundstoffer, som vi allerede har berørt; b) oxider; c) sulfider og d) salte af oxoanioner som sulfat (SO_4^{2-}), phosphat (PO_4^{3-}) og silikater (SiO_4^{4-} , m.fl.), figur 2.



Figur 2. Eksempler på nogle af de vigtigste klasser af mineraler: a) frie grundstoffer, med sølv fra minen i Kongsberg i Norge som eksempel; b) oxider, med TiO_2 (rutil) som eksempel; c) sulfider, med HgS (cinnobar) som eksempel. Salte af oxoanioner med hhv. d) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$ (gips), e) YPO_4 (xenotim) og f) ZrSiO_4 (zirkon) som eksempler.

Som en ledetråd for, hvilke grundstofkombinationer der er særligt stabile og derfor naturligt forekommende som mineraler, kan Pearsons HSAB (Hard-Soft-Acid-Base) princip anvendes [4]. Her betragtes positivt og negativt ladede ioner som hhv. Lewis-syrer (elektronpar acceptorer) og Lewis-baser (elektronpar donorer). Ifølge HSAB-princippet vil hårde kationer så foretrække hårde anioner og bløde kationer ditto anioner. Kvantitativt er HSAB-princippet, der relaterer til polariserbarheden af atomernes og ionernes elektronskyer, ikke særligt nyttigt, men kvalitativt er det et fremragende værktøj. Igen kan periodesystemet fungere som et nyttigt værktøj til systematisering: Hvis man kender placeringen af et grundstof i periodesystemet, kan afstanden til guld tages som et mål for, hvor "hårdt" det pågældende grundstof er. Kationer, og anioner, der er afledt af grundstoffer placeret langt fra guld, danner sammen mineraler, for eksempel LiF , CaF_2 og TiO_2 . Til kombinationen af hårde kationer med hårde anioner hører også metalsalte af oxoanionerne, såsom $\text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$, YPO_4 og ZrSiO_4 . Omvendt, så forekommer metaller nærmere guld i periodesystemet ofte som sulfider: CoS , ZnS , MoS_2 og PbS eller sågar selenider/tellurider: PbSe , HgSe , PbTe , HgTe og AuTe_2 . Jf. artikel nr. 3 (Dansk Kemi nr. 3, 2019) i serien afspejler HSAB-princippet og sammenhængen med placeringen i periodesystemet tilbøjeligheden til at danne enten overvejende ioniske bindinger eller overvejende kovalente bindinger. Vekselvirkninger mellem hårde kationer og hårde anioner har væsentligst ionisk karakter, mens vekselvirkninger mellem bløde kationer og bløde anioner har væsentligst kovalent karakter.

I biologiske systemer kan fordelingen af metalioner også rationaliseres ved hjælp af HSAB-princippet. Typisk binder bløde metalioner som zink(II) og kobber(I) til svovldonor ligander, figur 3, mens jern(II) og kobber(II), der er mellemhårde, foretrækker nitrogendonor-ligander. De hårdeste metalioner calcium(II) og mangan(III) binder normalt til oxygendonor.



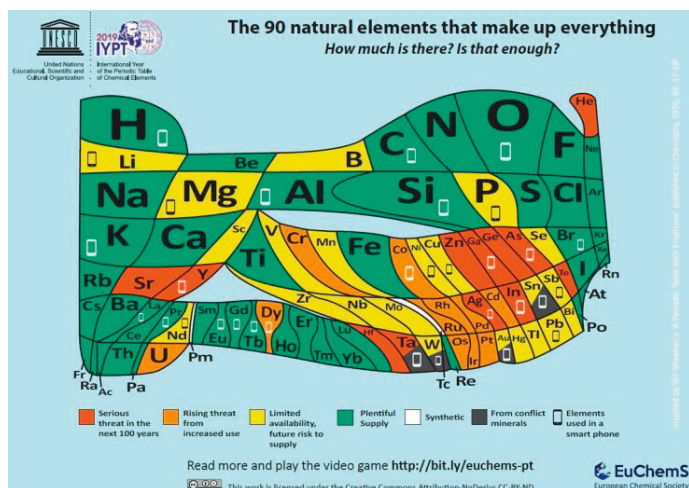
Figur 3. Metalbindingen i et såkaldt "zink-finger" protein, hvor Zn^{2+} bindes af to bløde donorer (svovl fra cysteinat aminosyrer) og to mellembløde donorer (nitrogen) fra histidin aminosyrer.

Den store forekomst af aminosyrerne cystein/cystin med svovlholdige sidekæder i hår og negle, hvor de har en strukturel rolle, betyder også, at bløde grundstoffer som arsen og tungmetaller som bly og kviksølv bindes særligt godt og opkoncentreres i hår og negle. Heraf følger den retskemiske interesse for hårrester fra kendte personer som Napoleon Bonaparte, Tycho Brahe m.fl., hvor der har været spekulationer om tungmetalforgiftninger. I Tycho Brahes tilfælde er hypotesen om kviksølvforgiftning som dødsårsag dog blevet tilbagevist, mens Napoleons arsenforgiftning var reel og måske medvirkende til hans død. Arsenen menes at kunne stamme fra pigmentet "Scheeles grønt; CuHAsO_3 ", der var anvendt til dekoration af væggene i hans residens på St. Helena. Opkoncentration af arsen i hår på heste er velkendt og har været anvendt til at give slidte krikker en blankere pels og dermed et mere ungdommeligt look [5]. At det angiveligt også skulle være godt for menneskers teint, figur 4, er nok tvivlsomt – især på den lange bane.

I anledning af IYPT har sammenslutningen af de europæiske kemiske selskaber, EuChemS, fremstillet et alternativt layout af periodesystemet, der viser hyppigheden af grundstofferne og som samtidigt illustrerer, hvilke grundstoffer der kan forventes at opstå knaphed på, figur 5 [6]. Tag et greb i lommen og fat mobiltelefonen. Den rummer mere end en tredjedel af alle



Figur 4. Var det noget med lidt arsen til teinten? Reklame fra victoriatiden.



Figur 5. EuChemS' alternative periodesystem, hvor hyppigheden af de forskellige grundstoffer er forsøgt illustreret. Farvekodningen viser risikoen for knaphed på de respektive grundstoffer på mellemlangt sigt. Grundstoffer, der indgår i smartphones, har en sådan ikon ved siden af grundstofsymbolet.

naturligt forekommende grundstoffer – hvor de tilgængelige naturlige forekomster for en del af dem er på vej til at blive udtømt. Hvis politiske ambitioner om gennem-elektrificerede samfund regnes med ind, ser det, med de nuværende teknologier, meget værre ud med hensyn til ressourceknapheden for en del grundstoffer, blandt andet Li og Co. Der er i meget høj grad brug for periodesystemet og for kemikere, som kan navigere i det, hvis vi fremover skal kunne lave nye, bedre og mere bæredygtige løsninger på vores udfordringer.

E-mail:

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

Referencer

1. E. Rancke-Madsen, (1984) Grundstoffernes opdagelseshistorie, G.E.C GAD, Copenhagen.
2. G. Shaviv (2012) The synthesis of the elements. side 406, Springer, Berlin, Heidelberg.
3. R.V. Gaines m.fl. Dana's new mineralogy (8 ed. 1997), John Wiley and Sons New York.
4. R.G. Pearson (1968). J. Chem. Educ. 581-586 og R. G. Pearson (1968). J. Chem. Educ. 643-648.
5. J.C. Whorton, (2010) The Arsenic Century: How Victorian Britain was Poisoned at Home, Work, and Play. Oxford University Press, Oxford.
6. <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/> (tilgået august 2019)

Colly FLOWTECH
INNOVATIV FLOWTEKNIK

BESØG OS PÅ LABDAYS
11-12 september 2019

Stort udvalg af Single-Use produkter

Se **Unikke Flasker, Carboys og Waste-systemer** fra Foxx Life Science
det enorme udvalg af **Slanger** fra Saint Gobain og **Koblinger** fra CPC

Spørg hvordan vi kan **lave et assembly af jeres ønskede produkter**
Prøv vores **Revolutionerende Magnetiske Pumpe** fra Levitronix

Test vores **Pinch Valves** fra Acro-Bimba eller se **Ventilsystemerne** fra ARTeSYN
eller blot deltag i vores **lille konkurrence**

Colly Flowtech er glade for at byde vores kunder velkomne på stand 32