

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 6:

Syre-base-egenskaber og farver i periodesystemet

De fundamentale egenskaber af grundstofferne: Elektronkonfiguration, ioniseringsenergi, atom- og ionradier varierer systematisk, når man bevæger sig rundt i periodesystemet. Som illustreret i en tidligere klumme [1], så gælder det også en afledt egenskab, som elektronegativitet og derigennem de kemiske bindingstyper. Men der er flere af de egenskaber, som vi normalt betragter som helt centrale i kemien, for eksempel syre-base egenskaber og farver, man kan forstå og rationalisere ved at være hjemmevant i periodesystemet.

Syre-base egenskaber af grundstoffernes forbindelser er ret intimt knyttet til elektronegativiteten. I forbindelse med syrer og baser tænker de fleste nok først på Brønstedts syre-base-begreb, hvor en syre er en proton-donor og en base omvendt fungerer som proton-acceptor. Den mere generelle klassifikation i Lewis-syrer (elektronpar-acceptorer) og Lewis-baser (elektronpar-donor) favner Brønstedts definition, og de to skalaer er udtalt parallelle. Man vil således forvente, at den syrerest, der er tilbage, når en Brønsted-syre har fraspaltet en proton, er desto svagere en elektronpar-donor (Lewis-base), jo stærkere Brønsted-syren er. Dette er tilfældet for eksempel sulfationen (SO_4^{2-}) i forhold til hydrogensulfationen (HSO_4^-), for

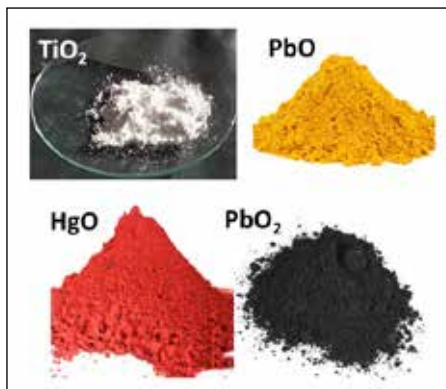
hydroxidionen (HO^-) i forhold til hydrogensulfidionen (HS^-) og for fluorid i forhold til iodid. At de to syre-base begreber hænger sammen med elektronegativitet på samme måde, er derfor ikke overraskende. Sammenhængen mellem elektronegativitet og syre-base egenskaber er særligt oplagt for Lewis' syre-base definition, som er tydeligt parallel med det kvalitative elektronegativitetsbegreb – tilbøjeligheden til at tiltrække elektroner. Stærke Lewis-baser må derfor ikke være for elektronegative. [2]

Selvom de to syre-base begreber har en høj grad af indbyrdes parallelitet, så er sammenhængen med elektronegativitet ikke altid helt så simpel som antydnet: Fluoridionen har en langt større basestyrke og højere elektron donation til (hårde) metaller end iodidionen [3]. Dette er ikke, hvad man ville forvente baseret på elektronegativitet, men hænger meget sammen med andre parametre, som varierer systematisk i periodesystemet, nemlig atomernes størrelser og bindingsstyrker mellem grundstofferne. Hydrogen er et meget specielt atom: Styrken af bindingen til det meget lille hydrogenatom bliver generelt meget lavere, når man i p-blokken bevæger sig ned igennem perioderne til de større atomer. Denne effekt overskygger betydningen af elektronegativitet og hydrogenforbindelserne er mere sure (og mindre stabile), når man bevæger sig ned igennem grupperne 13-17, figur 1. Eksempler på denne variation er HF ($pK_a = 3.2$; $E_{\text{HF}} = 565 \text{ kJ/mol}$) i forhold til HI ($pK_a = -10$; $E_{\text{HI}} = 295 \text{ kJ/mol}$) og H_2O ($pK_a = 15.7$, $E_{\text{HO}} = 459 \text{ kJ/mol}$) i forhold til H_2S ($pK_a = 7.0$; $E_{\text{HS}} = 363 \text{ kJ/mol}$). I den mere elektropositive ende af periodesystemet har hydrogenforbindelserne overvejende hydrid (H^-) karakter, som man ville forvente baseret på elektronegativiteterne. Derfor fungerer for eksempel hverken NaH, CaH_2 eller AlH_3 som Brønsted-syrer. Den sidstnævnte har dog kun seks elektroner omkring aluminium i valensskallen og er en hæderlig Lewis-syre. Med Brønsted-syrer reagerer de dog alle tre som baser og danner dihydrogen, der er den korresponderende syre til hydridionen.

Den største gruppe af Brønsted-syrer er oxo-syrerne, hvor den proton, der fraspaltes, kommer fra en hydroxy-gruppe bundet til et centralatom. Her er variationen i syrestyrker relativt simpel at rationalisere. Hvis man betragter serien: $\text{Si}(\text{OH})_4$ (orthokiselsyre; $pK_a = 9.8$), $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$ (phosphorsyre, $pK_a = 2.1$), $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ (svovlsyre, $pK_a = -3$), $\text{Cl}(\text{O})_3(\text{OH})$

CH_4 $pK_a: \approx 55$ $E_{\text{diss-H}} = 411$	NH_3 $pK_a: \approx 35$ $E_{\text{diss-H}} = 386$	H_2O $pK_a: 15.7$ $E_{\text{diss-H}} = 459$	HF $pK_a: -3.2$ $E_{\text{diss-H}} = 565$
SiH_4 $pK_a: 35$ $E_{\text{diss-H}} = 323$	PH_3 $pK_a: 27$ $E_{\text{diss-H}} = 322$	H_2S $pK_a: 7.0$ $E_{\text{diss-H}} = 363$	HCl $pK_a: -7$ $E_{\text{diss-H}} = 428$
GeH_4 $pK_a: 25$ $E_{\text{diss-H}} = 288$	AsH_3 $pK_a: 23$ $E_{\text{diss-H}} = 274$	H_2Se $pK_a: 3.8$ $E_{\text{diss-H}} = 276$	HBr $pK_a: -8$ $E_{\text{diss-H}} = 362$
SnH_4 $pK_a: --$ $E_{\text{diss-H}} = 251$	SbH_3 $pK_a: --$ $E_{\text{diss-H}} =$	H_2Te $pK_a: 2.6$ $E_{\text{diss-H}} = 238$	HI $pK_a: -10$ $E_{\text{diss-H}} = 295$

Figur 1. Syrestyrker og bindingsenergi til hydrogen for nogle grundstoffer fra p-blokken. Bindingsenergiene er gennemsnitlige E-H-dissociationsenergi i kJ/mol.



Figur 2. Oxider. Fra farveløse til mørkt farvede afhængigt af, hvor oxiderende mod-ionen er.

(perchlorsyre, $pK_a \approx -10$), så er det tydeligt, at syrestyrken vokser med centralatomets oxidationstrin. Denne sammenhæng [4] er som man ville forvente: Højere oxidationstrin betyder, at centralatomet bliver mere elektrontiltrækkende og oxygenatomet(erne) bliver efterladt med mindre elektrontæthed at donere til protonen. For fastholdt oxidationstrin kan argumentet også anvendes: Chlorsyre ($\text{Cl}(\text{O})_2(\text{OH})$, $pK_a \approx -1$) er en 100 gange stærkere syre end iodisyre ($\text{I}(\text{O})_2(\text{OH})$, $pK_a \approx 1$) [5].

Man kan tænke på aquaioner (vandkomplekser af metalioner) som en slags generaliserede oxosyrer. Her er centralatomerne metaller, og de proton-fraspaltende grupper koordinerede vandmolekyler i stedet for hydroxo-grupperne på ikke-metallerne. Komplekser med vand bundet til metaller er altså også Brønsted-syrer – og med syrestyrker, der afhænger meget af metalionen. Her gælder en tilsvarende tendens, som vi så ovenfor for de klassiske oxosyrer: Jo højere oxidationstrin centralatomet har, desto mere elektrontiltrækkende er det, og desto stærkere er den resulterende syre. En tommelfingerregel, der fungerer rimeligt for både de klassiske oxosyrer og for aquaioner af metaller, er, at en syre bliver ca. fem størrelsesordner stærkere for hver forøgelse af centralatomets oxidationstrin med en enhed (pK_a falder med fem enheder). Konsekvensen er, at enkeltladede metalioner stort set ikke har nogen effekt på syrestyrken af det bundne vandmolekyle, metalioner med to positive ladninger er typisk meget svage syrer ($pK_a \approx 10$), trivalente metalioner er ofte sammenlignelige med eddikesyre ($pK_a \approx 5$), og tetravalente aquaioner eksisterer generelt ikke i vandig opløsning, fordi de er stærke syrer [6].

Man behøver dog ikke engang et pH-papir til at iagttage den systematiske

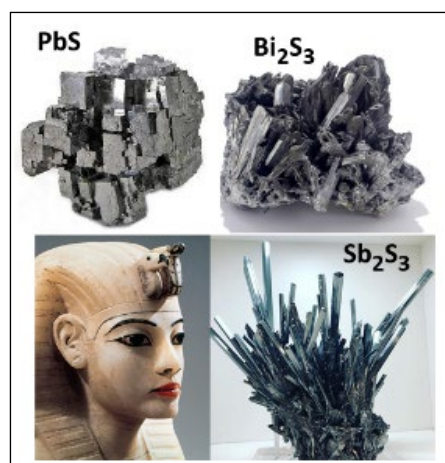
variation af egenskaberne i periodesystemet. De kemiske forbindelsers farver er en af de mest appellerede facetter af kemien, og variationen i farver rundt i periodesystemet kan også forstås ud fra de systematikker, som er gennemgået i de tidligere klummer.

Der er to primære mekanismer, der giver farve til simple kemiske forbindelser. Den første er elektron-overgange på et atom med sæt af delvist fyldte orbitaler (typisk enten d-orbitaler eller f-orbitaler i de respektive blokke i periodesystemet). Denne mekanisme vil vi se nærmere på i en af de følgende klummer, men der er en anden mekanisme, der giver farve til forbindelser, som enten har fyldte eller tomme valensskaller og hvor overgange på det enkelte atom derfor ikke rigtigt kan komme i spil. I stedet kan forbindelser blive farvede, når lys i den synlige del af det elektromagnetiske spektrum exciterer en elektron fra et elektronrigt atom (for eksempel et elektronegativt grundstof med en fyldt valensskal) til et elektronfattigt atom (for eksempel et elektropositivt grundstof med en tom valensskal). Denne type af elektroniske overgange kaldes for "ladningsoverførselsovergange". De er altid meget intense, fordi der i modsætning til lokaliserede elektronovergange, ikke er symmetriargumenter, som forbyder, at elektromagnetisk stråling kan udvirke elektronhoppet. Hvis de to involverede atomer har meget forskellig elektronegativitet, som for eksempel i LiF, så vil den energi, der skal til for at flytte en elektron fra F^- til Li^+ være langt højere end det synlige interval (ca. 150 kJ/mol til 300 kJ/mol, eller 1,5V til 3V) og forbindelsen vil være farveløs. Da alle

de positivt ladede ioner fra gruppe 1 og 2 er meget vanskelige at reducere, er alle deres simple salte farveløse.

Dette gælder, ikke overraskende, også for alle fluorider hvor metalionen ikke har valenselektroner, fordi fluorid er så vanskelige at oxidere (fjerne elektroner fra). Oxidionen (O^{2-}) er noget lettere at oxidere end fluorid, og afhængigt af hvor oxiderende mod-ionen er, kan oxider være farveløse (CaO , Al_2O_3 , TiO_2), svagt farvede (PbO , Bi_2O_3), moderat farvede (HgO , V_2O_5) til meget intenst farvede (CrO_3 , PbO_2 , Bi_2O_5), figur 2. Den velkendte intense violette farve af permanganationen, MnO_4^- , skyldes også en ladningsoverførselsovergang mellem oxiderne og det centrale Mn(VII) center. Man kan tydeligt se effekten af at gøre den ene partner i ladningsoverførselsovergangen mere oxiderende ved at betragte serien VO_4^{3-} (farveløs), CrO_4^{2-} (gul), MnO_4^- (violet), FeO_4 ("så mørk at den ikke eksisterer" på grund af intern redoxreaktion). Man kan, inspireret af denne slags argumenter, definere endnu en elektronegativitetsskala – den såkaldte "optiske elektronegativitet", ved at fokusere på hvor stor energi sådanne ladningsoverførselsovergange kræver [7]. Da det er meget lettere at fjerne en elektron fra (oxidere) sulfid end fra oxid, så er det heller ikke overraskende, at flertallet af de naturligt forekommende sulfider er mørke som graven. De gamle egypteres anvendelse af spydglass (Sb_2S_3) som sort øjenskygge, figur 3, er et fint eksempel på nyttigheden af den optiske elektronegativitet – hverken SbF_3 eller SbF_5 , der begge er farveløse, ville have været gode valg, men det er der nu også flere andre grunde til.

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



Figur 3. Naturligt forekommende, og meget mørkt farvede, sulfider: PbS (blyglans/galena); Bi_2S_3 (bismuthinit); Sb_2S_3 (spydglass/antimoni). Pulveriseret spydglass var et af de tidligste kosmetikprodukter og blev anvendt i det gamle Egypten som "kohl".

Referencer

1. Klumme nr. 3 i denne serie.
2. For at gøre denne sammenhæng mere generel er der udviklet elektronegativitetsskalaer for grupper snarere end for grundstoffer: S.G. Bratsch, (1985) *J. Chem. Educ.* 62, 101-106.
3. Klumme nr. 5 i denne serie.
4. Sammenhængen benævnes ofte "Bells regel" eller "Paulings regel".
5. Syrestyrker er komplicerede størrelser, som også dækker over solvatiseringen af syren og den resulterende syrerest, så hele forskellen mellem chlorsyre og iodisyre kan ikke nødvendigvis tilskrives forskellen i elektronegativitet.
6. Thorium(IV) er det eneste eksempel, hvor der kendes en simpel aquaion af et tetravalent metal, men her bliver syrestyrken også modereret af thorium's størrelse.
7. C.K. Jørgensen (1962) *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Press, Oxford.