

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 7:

Periodesystemets opdeling i blokke

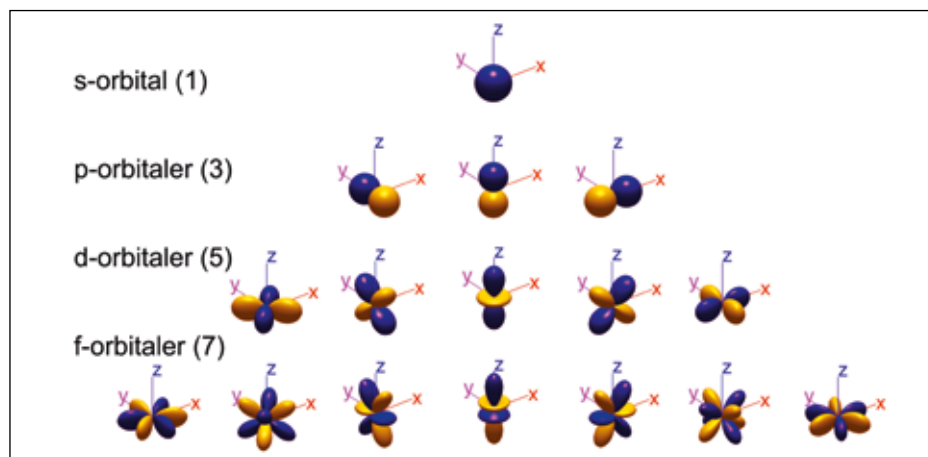
Grundstoffernes periodesystem (IUPAC)

Figur 1. Opdelingen af periodesystemet i s-, p-, d-, og f-blokkene. Skillelinjen mellem metaller og ikke-metaller, der løber gennem p-blokken, er angivet med grønt.

Når grundstoffernes kemi diskuteres, er det almindeligt at opdele periodesystemet i fire blokke efter typen af orbitaler, der rummer de energirigeste valenselektroner. Der er altså en s-blok, en p-blok,

en d-blok og en f-blok, som skitseret i periodesystemet i figur 1.

På grund af antallet af orbitaler i hver af de fire sæt: én s-orbital, tre p-orbitaler, fem d-orbitaler og syv f-orbitaler, se



Figur 2. Orbitaler med forskellige bi-kvantetal. Antallet af funktioner af hver type er en matematisk konsekvens af atomernes kugleformede symmetri. Inden for sætterne har de tre p-orbitaler, de fem d-orbitaler og de syv f-orbitaler samme energi i et frit atom eller en fri ion, men dette gælder ikke, når centralatomet indgår i kemiske forbindelser.

figur 2, og det faktum, at hver rumlig orbital kan beskrive to elektroner, så er der dobbelt så mange grupper i hver blok. Altså hhv. 2, 6, 10, og 14.

Hvis læseren skulle fundere over systematikken i antallet af orbitaler i hvert af sætterne – de voksende ulige tal – så er det ikke en konsekvens af fysikken, men af matematikken. Det er alene symmetrien af et kugleformet atom, som dikterer antallet af orbitaler i hvert sæt!

Da blokkene er væsentligt større end grupperne og perioderne, må der nødvendigvis være store forskelle i kemien inden for blokkene. Alligevel er der i hver af de fire blokke visse overordnede fællestræk for de pågældende grundstoffers kemi. I denne klumme vil vi se lidt på, hvilke generaliseringer og (over) simplificeringer der er mulige, når man betragter periodesystemet som bestående af disse fire ”verdensdele”.

s-blokken består af grupperne 1 og 2, og kemien er overordnet meget ens for alle grundstofferne i blokken. Den absolutte hovedregel er, at alle valenselektronerne afgives (fra de meget elektropositive grundstoffer) og der dannes kationer med hhv. to positive ladninger. Disse indgår i overvejende ionisk opbyggede kemiske forbindelser [1]. Da blokkens grundstoffer således ender med ædelgaskonfigurationer, er der ingen energimæssigt nærtliggende tomme orbitaler, og derfor ingen absorption af synligt lys – forbindelserne af s-blokkens grundstoffer er derfor generelt farveløse. Den vigtigste variation inden for blokken er variationen i størrelse, når man bevæger sig nedad gennem grupperne. Denne variation har betydning for opløseligheder af salte af blokkens ioner. Med små modioner er de små kationer tungest opløselige: LiF er for eksempel tungt-opløseligt, mens CsF er letopløseligt.

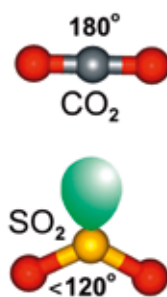
Omvendt, så bliver saltene af store anioner mere tungtopløselige, når man går ned gennem blokken: MgSO_4 er letopløseligt, mens BaSO_4 er tungtopløseligt. Variationen i størrelse har også betydning for koordinationsstal (sml. NaCl , hvor begge ioner har seks nærmeste naboer og CsCl , hvor antallet af nærmeste naboer er otte) samt for graden af kovalens i bindingen til andre grundstoffer. Som nævnt, har bindinger fra s-blokkens grundstoffer til andre grundstoffer overvejende ionisk karakter, men de mindste (Li^+ og Be^{2+}) har så høj ladningstæthed, og dermed polariserende effekt, at de laver bindinger med væsentlig mere kovalent karakter end resten af blokken.

Dette kommer især til udtryk ved meget stærkere bindinger til lette grundstoffer fra p-blokken: C, N, O og F. En praktisk konsekvens er, at organo-lithium-forbindelser er kommercielle og ret stabile reagenser, mens de tilsvarende forbindelser med bindinger mellem kulstof og de tungere alkalimetaller er vanskelige at håndtere. Hydrogen hører formelt til s-blokken, men med hensyn til hydrogens kemi er denne klassificering ikke synderlig nyttig. Protonens ringe størrelse gør, at den ikke danner nogle simple salte – den vekselvirker altid ret kovalent med Lewis-baser. Desuden er oxidationstrin -1 meget mere almindeligt for hydrogen end for alkalimetallerne, hvor der kun er få eksempler [2]. Men i lighed med resten af blokken, så er hydrogens forbindelser generelt farveløse.

p-blokken er mere omfangsrig og med større kemisk diversitet end s-blokken. Spændet i elektronegativitet er langt større i p-blokken, der omfatter skillelinjen mellem metaller og ikke-metaller, se figur 1. I p-blokken finder man derfor både simple kationer såsom Al^{3+} , Ti^+ , Ti^{3+} , Sn^{2+} og Pb^{2+} , men også simple anioner som C^{4-} , N^{3-} , O^{2-} og F^- . Det store spænd i elektronegativitet betyder også, at blokken omfatter både meget ionisk opbyggede forbindelser og meget stærke kovalente bindinger. Man kan spørge sig selv, om der overhovedet kan foretages nogen generalisering i denne heterogene forsamling – og imponerende nok er svaret faktisk bekræftende: Ligesom for s-blokkens kemiske forbindelser, så er energiforskellene mellem de fyldte og tomme orbitaler på p-blokkens grundstoffer typisk så store, at de simple kemiske forbindelser er farveløse [3]. Undtagelserne til denne regel opstår, når de grundstoffer, der indgår i forbindelsen, er nogenlunde tæt på at indgå i en redoxreaktion og de såkaldte ladningsoverførselsovergange får betydning. For eksempel så er SbF_3 og Sb_2O_3 farveløse, mens Sb_2S_3 (spydglans) er mascara-sort, jf. den foregående klumme. Den måske nyttigste generalisering, man kan lave omkring kemien i p-blokken, vedrører de stabile oxidationstrin: Eftersom de individuelle

orbitaler i forbindelserne af p-blokkens grundstoffer er energimæssigt isolerede, så er der en meget udpræget tendens til, at en given orbital er enten helt fuld eller helt ubesat. Systemer med uparrede elektroner (radikaler) er derfor meget ualmindelige i p-blokken og de klassiske eksempler (NO , NO_2 og ClO_2) tælles let på én hånd. Denne regel kan alternativt formuleres som, at grundstoffer i grupper med lige nummer optræder i lige oxidationstrin og dem i de ulige grupper har ulige oxidationstrin. Denne nyttige regel gør det nemt at huske de vigtige oxidationstrin for svovl -2 (H_2S), 0 (S_8), +2 (SO_2), +4 (SO_3) og +6 (H_2SO_4) eller for chlor -1 (HCl), +1 (HClO), +3 (HClO_2), +5 (HClO_3) og +7 (HClO_4).

Det antal elektroner, der måtte være tilbage på det centrale grundstof, er altid lige og grupperes i lone-pairs, og disse er generelt mere rumopfyldende end bindinger til atomer (jf. den såkaldte VSEPR-model [4]). Derfor er SO_2 vinklet ($<120^\circ$, se figur 3), mens CO_2 er lineært og XeF_4 er plant og ikke tetraedrisk.



Figur 3. Det lineære CO_2 molekyle og det vinklede SO_2 molekyle. Forskellen i geometri giver forskellige egenskaber: CO_2 er upolært og kan anvendes som opløsningsmiddel for upolære forbindelser (cafein), mens det polære SO_2 afkølet til under kogepunktet på -10°C opløser salte godt.

d-blokken er i et overordnet perspektiv en mere homogen forsamling af grundstoffer: Alle er metaller. Indtil gruppe 8 optræder alle blandt andet i deres maksimale oxidationstrin, nemlig gruppenummeret, hvor alle valenselektronerne er afgivet. Der er en gradueret variation i egenskaber, når man bevæger sig fra venstre mod højre igennem d-blokken. De tidlige overgangsmetaller (til venstre) er meget elektropositive, afgiver uden problemer alle valenselektroner og er meget oxofile. Mod højre i d-blokken bliver metallerne meget mere elektronegative (ædle), og selv i deres højeste oxidationstrin har de valenselektroner tilbage.

Når man kommer længst til højre i d-blokken, minder stabiliteten af oxidationstrinnene om p-blokken ved, at de mest stabile optræder i spring af to enheder: $\text{Ir(I)}/\text{Ir(III)}$, $\text{Pt(II)}/\text{Pt(IV)}$ og $\text{Au(I)}/\text{Au(III)}$. Der er dog tidligere i d-blokken mange





DRIFTON
THE SCIENCE OF DISPENSING

HAR DU BRUG FOR PRÆCIS DOSERING?

Hos os finder du et stort udvalg af pumper og laboratorieudstyr til attraktive priser

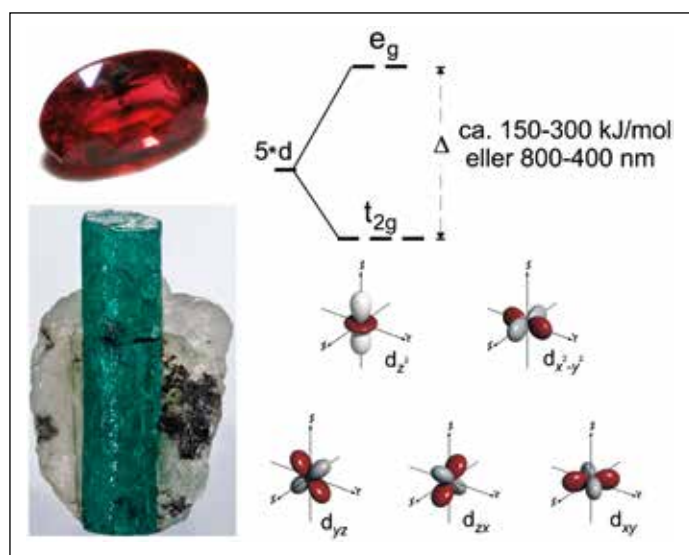
Kontakt os, hvis du har spørgsmål eller brug for vejledning til den rette løsning.

info@drifton.dk
Telefon 3679 0000

Se udvalget på webshoppen www.drifton.dk

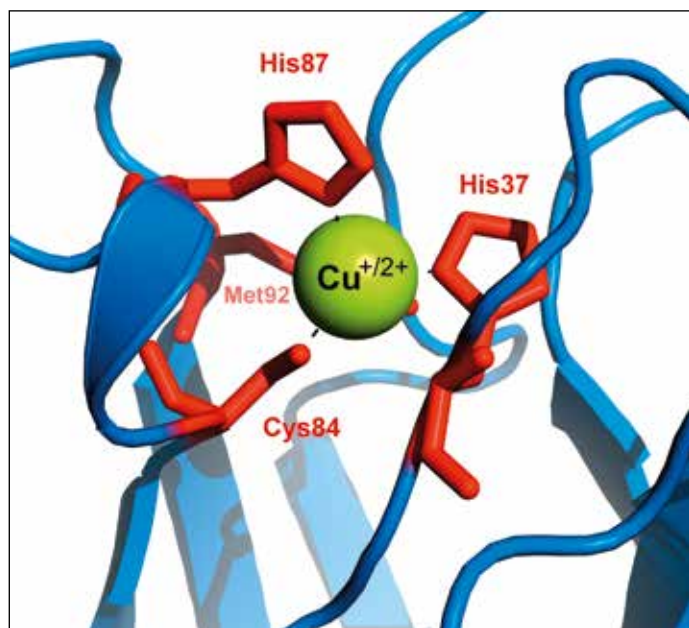


eksempler, hvor overgangsmetallerne, som disse grundstoffer også betegnes, optræder med et ulige antal elektroner og derfor nødvendigvis også med uparrede elektroner. Forbindelser med uparrede elektroner er magnetiske, og forbindelser med delvist fyldte d-orbitaler er næsten altid farvede, se figur 4.



Figur 4. Farverne af både rubin (øverst) og smaragd (nederst) skyldes elektroniske overgange mellem delvist fyldte d-orbitaler på chrom(III)-urenheder i de to ellers farveløse forbindelser Al_2O_3 og $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Dette skyldes, at energiforskellen mellem de mest og de mindst energirige d-orbitaler ofte falder mellem ca. 150 kJ/mol og 300 kJ/mol, hvilket svarer til lys i det synlige område. Eftersom elektroniske overgange mellem d-orbitalerne giver de fleste farver i d-blokken, er det heller ikke overraskende, at TiO_2 er farveløst (se på væggen – det er det hvide pigment i malingen), for her har titan(IV) ingen elektroner tilbage. Tilsvarende er CuCl farveløst, fordi kobber(I) har 10 d-elektroner og dermed en helt fyldt d-skål. Når d-orbitalerne ligger så relativt tæt i energi, at nabo-oxidationsstrin i modsætning til p-blokkens



Figur 5. Plastocyanin hører til klassen af blå-kobber proteiner. Metalcenteret kan skifte oxidationsstrin mellem kobber(I) og kobber(II) uden stort energitab og er derfor en effektiv transportør af elektroner.

kemi kan sam-eksistere, jf. Cu(II)/Cu(I) og Fe(III)/Fe(II) , har det betydning for overgangsmetallernes rolle i biologien: De er gode relæer for elektrontransport og -udveksling. Når biologiske processer fordrer udveksling af elektroner, så er der således meget ofte redox-aktive metaller såsom Mn, Fe og Cu involveret, se figur 5.

f-blokken er endnu mere homogen end d-blokken. Alle grundstofferne i f-blokken er meget elektropositive metaller, og for de lette grundstoffer (lanthanoiderne eller 4f-grundstofferne) i blokken er kemien den mest jævnt varierende i hele periodesystemet. Alle lanthanoiderne har oxidationsstrin +3 som det mest stabile og de er alle meget oxofile metaller, der forekommer naturligt med oxid, carbonat, fosfat og fluorid som modioner. Vi har allerede i en tidligere artikel berørt den monotone reduktion i ionradius (lanthanoidkontraktionen) [5], når man går fra Ce til Lu. Alle de trivalente ioner er dog stadig store i forhold til de trivalentioner fra d-blokken, og de resulterende vandkomplekser har flere ligander (9 eller 8) og er mindre sure end vandkomplekser af trivalente ioner fra d-blokken. f-orbitalerne er endnu mindre energimæssigt opsplittede end d-orbitalerne; for f-blokken følger antallet af uparrede elektroner, som i frie atomer, altid Hunds 1'ste regel, og er derfor maksimalt. Det betyder også, at det er blandt lanthanoiderne, at vi finder de fleste uparrede elektroner og dermed de mest magnetiske metalcentre, hvilket har stor betydning for fremstilling af stærke permanente magneter (typisk baserede på Sm eller Nd), enkelt-molekyl magneter (typisk baserede på Dy), og relaxationsreagenser til MR-billeddannelse (typisk baserede på Gd).

De fire blokke er dog ikke isolerede områder uden ligheder på tværs. Det ses blandt andet for de tungere grundstoffer i f-blokken Th-Lr, 5f-grundstofferne eller actinoiderne, som udviser mindre systematisk kemi end lanthanoiderne. De sene af actinoiderne (fra americium) er lanthanoid-lignede med +3 som dominerende oxidationsstrin og er kemisk helt hjemmehørende i f-blokken. På den anden side har Th-Pu visse fællestræk med d-blokken. For eksempel var uran igennem periodesystemets tidlige år placeret sammen med gruppe 6, Cr, Mo og W, hvor kemiske ligheder og det maksimale oxidationsstrin passer godt ind. At de tidlige actinoider blandt andet afviger fra lanthanoiderne ved at have væsentlig kovalent karakter i deres bindinger, illustreres af for eksempel UF_6 , der er en flygtig molekylær forbindelse, som sublimerer omkring 50°C og derfor er velegnet til isotop-separation, hvis man måtte være i bombefabrikationen. Her fremtræder ligheden med d-blokken tydeligt: MoF_6 og WF_6 er også farveløse, flygtige forbindelser – faktisk så flygtige, at WF_6 er den gas, der har den højeste densitet ved stuetemperatur.

E-mail:

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

Referencer

1. En eksotisk undtagelse er to-kernede magnesiumforbindelser med en Mg-Mg binding; S. Green, C. Jones, A. Stasch (2007) Stable Magnesium(I) compounds with Mg-Mg bonds. *Science*. 318, 1754-1757.
2. Vi har allerede i artikel nr. 1 omtalt natrid(-1) ionen; F.J. Tehan, B.L. Barnett, J.L. Dye, (1974) Alkali anions. Preparation and crystal structure of a compound which contains the cryptated sodium cation and the sodium anion, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7203-7208.
3. Grafit er et oplagt mod-eksempel, men her er der netop mange energimæssigt tætliggende tilstande på grund af konjugationen i lagene.
4. a) R.J. Gillespie, I. Hargittai, (1991) 'The VSEPR Model of Molecular Geometry', Allyn and Bacon, Boston.
b) https://en.wikipedia.org/wiki/VSEPR_theory.
5. Se klumme nr. 4 i serien.