

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 8:

Periodesystemets næste 150 år



Figur 1. KBrO_4 (reagensglas) fældet ved oxidation med xenondifluorid (farveløse krystaller foran teflonbeholder).

Spådomskunst fører sjældent det store med sig og overskriften er nok den sikreste vej til fremtidige kemikeres overbærende hovedrysten. Alligevel vil det være naturligt at afrunde causerierne omkring periodesystemet med nogle forsøg på at være lidt fremadskuende.

Hvis man i anledning af den tilstundende juletid tænker over, hvordan man skal definere en vaniljekrans, så kommer man ikke uden om at nævne hullet i midten, selvom det hverken er særligt velmagende eller nødvendigt, men ofte er det simplest at definere noget ud fra dets grænser eller det, der mangler. Det har været gjort i de forudgående klummer ved at angive grænser for oxidationstrin, størrelser, koordinationsstal, elektronegativiteter, etc., men i det store hele har diskussionerne begrænset

sig til eksisterende kemiske forbindelser. En anden vinkel på kemien er at overveje "hullet i midten", altså hvilke forbindelser der mangler, og hvorfor de (endnu) ikke er fremstillet. Et klassisk eksempel på denne tilgang er Dasents bog "Non-existent compounds" med undertitlen "Compounds of low stability" fra 1965 [1]. Et af de klassiske eksempler, som Dasent fremhæver, er den usystematisk lave stabilitet af de høje oxidationstrin i grupperne 13-17 for den første lange periode. Det er ganske tydeligt for arsen, hvor AsCl_5 kun er stabil ved lave temperaturer ($< -50^\circ\text{C}$) mens både PCl_5 og SbCl_5 er stabile forbindelser med en lang historie. I gruppe 16 er SeO_3 (og H_2SeO_4) tilsvarende et stærkt oxidationsmiddel, mens dette ikke er tilfældet for hverken SO_3 eller TeO_3 [2]. Som ærkeeksempel på denne anomalitet optræder i Dasents bog den "ikke-eksisterende" ion perbromat (BrO_4^-), som flankeres af de velkendte perchlorat (ClO_4^-) og meta-periodat (IO_4^-) ioner. Nu ville skæbnen, eller rettere de nævenyttige kolleger, det ikke bedre, end at perbromat blev fremstillet og karakteriseret kun tre år efter "Non-existent Compounds" udkom [3].

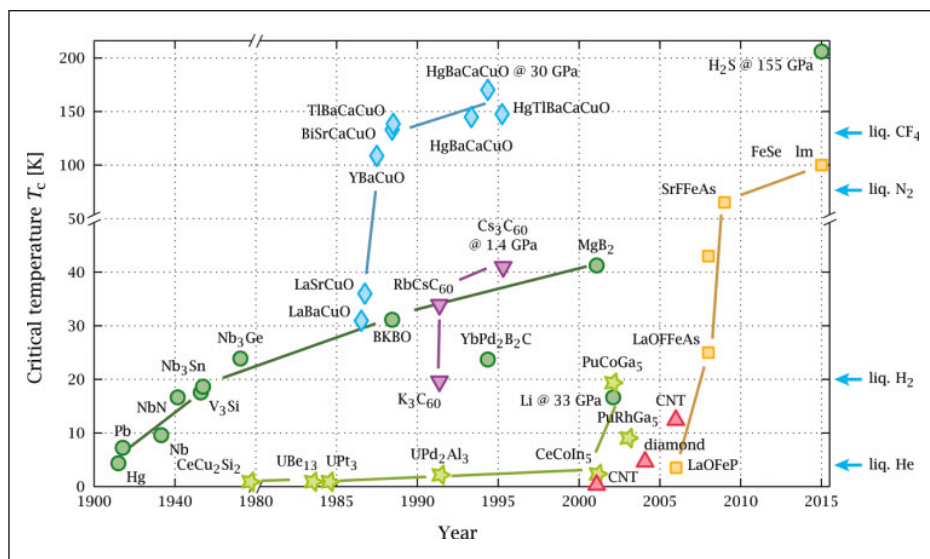
Dette ændrer ikke på den generelle lave stabilitet af de højeste oxidationstrin i denne periode, som kan forstås ud fra en høj effektiv kerneladning på grund af en ineffektiv skærmning fra de fyldte d-orbitaler, der optræder første gang i denne periode. Men syntesen af perbromationen illustrerer, hvordan hvide pletter på de kemiske forbindelsers landkort naturligt tiltrækker sig en lignende opmærksomhed og aktivitet, som de ikke-udfyldte pladser i de tidlige periodesystemer. En af de mere effektive syntese-veje, om end ikke den første, til perbromat er i øvrigt oxidation af bromat (BrO_3^-) med xenondifluorid, se figur 1. Her var Dasent lidt heldigere med timingen, da der var gået hul på ædelgaskemien med Bartletts reaktion mellem PtF_6 og xenon tre år før bogudgivelsen, altså i 1962 [4]. Produktet af denne



Clean, Lean & Green

- Innovative totalløsninger
- Desinficerende vasketeknologi
- Autoklaver
- Robot logistik
- Landsdækkende serviceforretning

Tilpasset netop dine behov
Kontakt os på 6263 1091 - Ken@ken.dk - www.ken.dk



Figur 2. Tidslinje for kritisk temperatur for superledning op til år 2015. Ved tryk over ca. 155 GPa omdannes H_2S til en superledende fase med en kritisk temperatur over 200 K – et kvalitativt spring i forhold til tidligere rekordtemperaturer.

reaktion blev indledningsvist (baseret på overraskende dårlig karakterisering) formuleret som $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6^-]$ i analogi med det kendte salt af dioxogenylionen, $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6^-]$. I kapitlet om ædelgasforbindelser blev der redegjort for, hvordan xenon(I)-ionen teoretisk kan danne termodynamisk stabile iongitre med mange andre mulige modioner, for eksempel BF_4^- og SiF_6^{2-} [5].

Alle disse forudsigelser viste sig at være lige så ukorrekte som den oprindelige formulering af Bartlett synteseprodukt. Der findes ingen $\text{Xe}(\text{I})$ forbindelser. Den forbindelse, som Bartlett fremstillede, var $[\text{XeF}^+][\text{PtF}_6^-]$, altså en xenon(II)-forbindelse [6]. Her er det værd at notere sig, at de beregninger, der understøttede eksistensen af xenon(I)saltet og muligheden for at fremstille andre salte af denne ion, ikke var fundamentalt forkerte. Isoleret set er xenon(I)-forbindelsen sandsynligvis stabil, men der blev ikke taget højde for, at molekyler og ioner ikke er isolerede, når vi normalt taler om kemiske forbindelser. De kan reagere med sig selv og give anledning til for eksempel disproportioneringsreaktioner. I det konkrete tilfælde $2\text{Xe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Xe}^0 + \text{Xe}^{\text{II}}$. På helt analog vis er Mg^{I} en sjældenhed, fordi disproportioneringsreaktionen til frit magnesium og magnesium(II) er energimæssigt favorabel og, i næsten alle tilfælde, en hurtigt fortløbende reaktion [7].

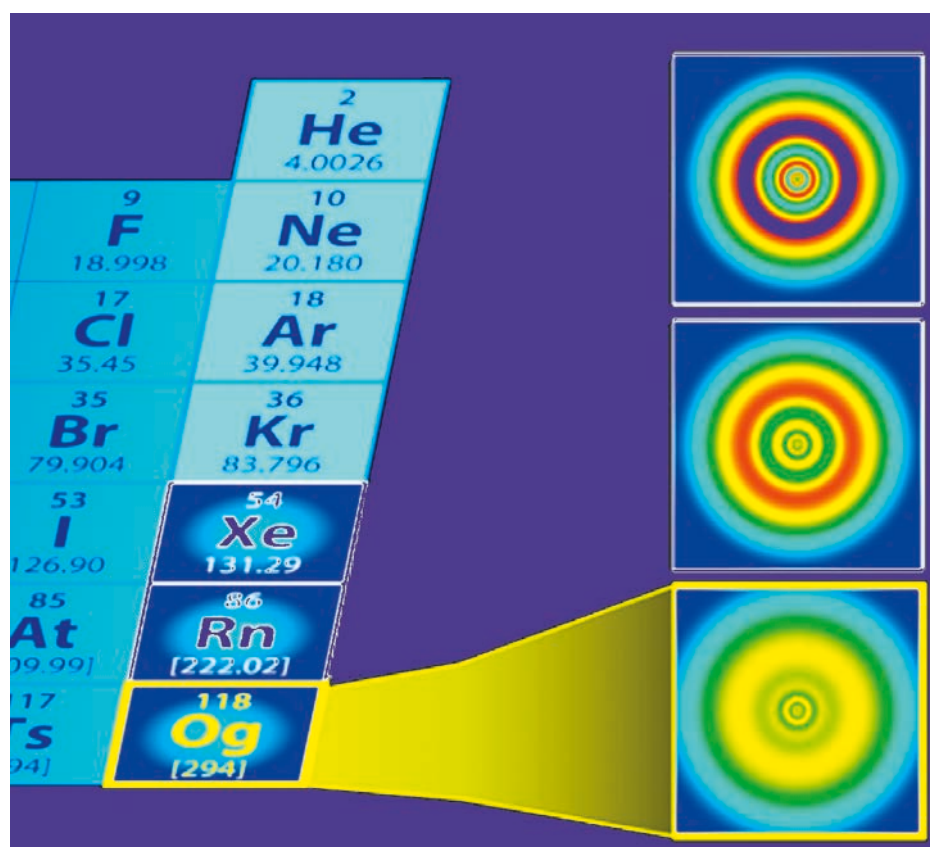
Men en af de forudsigelser, som man godt kan vove på nuværende tidspunkt, er, at disse bekvemme regler om, at pariteten på oxidationstrinnene følger pariteten på gruppenumrene i hovedgrupperne (Gr1,2 og 13-18) vil blive eroderet

i de kommende år. Grunden er, at de eksperimentelle teknikker bliver stadigt mere forfinede. Der udføres i dag enkeltmolekyl karakteriseringer både med hensyn til ledningsevne og magnetiske egenskaber, men især er enkeltmolekyl (fluorescens-)spektroskopi blevet en udbredt teknik. Når kemiske forbindelser således bliver eksperimentelt studeret eet molekyle ad gangen, så bliver teoretiske

forudsigelser meget lettere, da man undgår nogle af de komplicerende egenskaber og reaktiviteter ved makroskopiske materialer. Derfor vil vi fremover få udvidet bestanden af kemiske forbindelser på bekostning af lidt af systematikken i periodesystemet.

En anden måde at studere kemiske forbindelser som isolerede molekyler uden at skulle opnå en følsomhed, der svarer til at måle på et enkelt molekyle, er at anvende såkaldte matrix-isoleringsteknikker, hvor kemien foretages fortyndet i en fast ureaktiv matrix, typisk af frossen argon. På den måde er det lykkedes at fremstille HgF_4 og karakterisere forbindelsen ved hjælp af infrarød spektroskopi ved -269 K [8]. Beregninger understøtter eksistensen af det individuelle molekyle og viser, at der er d-orbitaler på kviksølv involveret i bindingerne til fluor, hvilket gør kviksølv til et ægte overgangsmetal. Der er nok heller ingen tvivl om, at de næste generationer af kemikere med denne type af teknikker vil udfordre grænserne mellem de forskellige blokke i periodesystemet (jf. klumme nr. 7 i denne serie).

Flere af de egenskaber, der udviser systematisk variation i periodesystemet og som har været behandlet i tidligere klummer, for eksempel størrelser og elektronegativiteter, er afhængige af det



Figur 3. Beregnede elektrontæthedsfordelinger for Xe, Rn og Og. I sværvægteren oganesson er skalstrukturen næsten helt udvisket.

ydre tryk. Vi er så vant til kemi ved atmosfæretryk, at de færreste overvejer, at kemien ved meget høje tryk, eksempelvis i det indre af planeter og stjerner, kan være fuldstændigt forskellig fra den, vi kender, fordi variationerne i periodesystemet bliver helt forskellige ved meget høje tryk. I takt med ønsket om at forstå dannelse og sammensætning af planeter (sml. årets Nobelpris i fysik til opdagelsen af exoplaneter), vil der komme fokus på kemi under ekstreme betingelser. Et af de nylige, meget spektakulære resultater, som højtrykskemien har leveret, er den overraskende 2015-rekord i kritisk temperatur for superledning på ca. 203 K, figur 2 [9]. Af alle forbindelser var det den molekylære forbindelse hydrogensulfid H_2S , der overraskende nok leverede den tidligere rekord, ganske vist ved tryk (over 155 GPa eller ca. 1.5 Matm).

Et andet overraskende fund er den første heliumforbindelse, Na_2He , som har anti fluorit-struktur. Forbindelsen er stabil ved tryk på over 113 GPa [10]. At der også sker alvorlige ting med vores almindelige syn på periodesystemet, illustreres af variationen af elektronegativiteter: Ved det moderate tryk på 300 GPa [11] er scandium blevet det mest elektropositive grundstof, mens alkalimetallerne er gået hen og blevet en blød mellemvare [12]. De er alle væsentligt mindre elektropositive end calcium og lidt mindre elektropositive end jern! Samtidigt er sølv mere ædelt end guld ved så høje tryk. Blandt lanthanoiderne, der er meget ens ved normalt tryk, er variationen ved 300 GPa større end forskellen mellem natrium og chlor. Den eneste trøst er, at fluor beholder tronen som det mest elektronegative grundstof. Ved disse meget høje tryk sker der også drastiske ting med bindingstyperne. Der er mange molekylære forbindelser, der ophører med at eksistere ved meget høje tryk: Hydrogen bliver metallisk, nitrogen polymeriserer og CO_2 får en kvarts-lignende struktur.

Ved at betragte det ydre tryk som en parameter kan man altså på mange måder vende op og ned på de vante egenskaber af grundstofferne og deres forbindelser. Hvad så med nye grundstoffer? Hvor mange vil blive tilføjet i de næste generationer, og vil de bringe fundamentalt ny kemi med sig? Her er det nok vanskeligt som skribent helt at skjule sin konservatisme – nogle ville sige pessimisme. Med den 7. periode komplet og med halveringstider af oganesson under 1 ms, er det vanskeligt at se, hvordan detaljeret indsigt i kemien skulle kunne fremkomme. Men som nævnt ovenfor, så bliver enkelt-molekyl-karakteriseringer stedse mere almindelige, og forhåbentlig vil det være muligt fremover at studere de tungeste atomer spektroskopisk og få eksperimentel indsigt i deres elektroniske struktur. Her er der allerede nu teoretiske forudsigelser om, at den model vi er vant til med elektronskaller svarende til bestemte kvantetal, bryder grundigt sammen allerede ved oganesson, figur 3 [13]. For at blive ved julemetaforerne, så er elektronstrukturen af den ædle ikke-gas oganesson snarere et stykke plumcake end en vaniljekrans.

E-mail:

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

Referencer

1. W.E. Dasent. "Non-Existent Compounds" (1965), Marcel Dekker, New York.
2. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe "Inorganic Chemistry" (5. Ed.; 2018), Pearson Education Limited.
3. E.H. Appelman, "The synthesis of perbromates" (1968), J. Am. Chem. Soc. 90, 1900.
4. N. Bartlett, "Xenon hexafluoroplatinate(V) $Xe+[PtF_6]$ ". (1968), *Proceedings of the Chemical Society*. 6, 218.
5. Ref. 1, Kapitel 7.
6. L. Grahama, O. Graudejusa, N.K. Jhab, N. Bartlett, "Concerning the nature of $XePtF_6$ " (2000) *Coord. Chem. Rev.* 197, 321.
7. Et sjældent eksempel på en stabil magnesium(I) forbindelse er rapporteret i: Green, S. P.; Jones C.; Stasch A. (December 2007). "Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds". *Science*. 318, 1754.
8. Wang, Xuefang; Andrews, Lester; Riedel, Sebastian; Kaupp, Martin (2007). "Mercury Is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF_4 ". *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8371.
9. Cartledge, Edwin "Superconductivity record sparks wave of follow-up physics". *Nature*. 524, 277.
10. X. Dong, et.al. "A stable compound of helium and sodium at high pressure" (2017), *Nature Chemistry*, 9, 440.
11. Selvom 300 GPa lyder af meget, så er det ikke ekstremt i forhold til de tryk, der estimeres i det indre af planeter. I Jupiters centrum anslås trykket således til 5-10 TPa.
12. M. Rahm, R. Cammi, N.W. Ashcroft, R. Hoffmann. "Squeezing All Elements in the Periodic Table: Electron Configuration and Electronegativity of the Atoms under Compression" (2019) *J. Am. Chem. Soc.* 141, 10253.
13. a) P. Jerabek, B. Schuettrumpf, P. Schwerdtfeger, W. Nazarewicz "Electron and Nucleon Localization Functions of Oganesson: Approaching the Thomas-Fermi Limit" arXiv: 1707.08710
b) P. Ball <https://www.chemistryworld.com/news/immense-oganesson-projected-to-have-no-electron-shells/3008104.article>.

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

– op til 15 minutters skyl i en flaske



HELP CARE COMPANY



MERE INFO



SE VIDEO



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