

37. Bernd Eistert:

Zur Schreibweise chemischer Formeln und Reaktionsabläufe.

[Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 15. Dezember 1937.]

Nomenklatur- und Symbol-Fragen werden in ihrer Bedeutung oft unterschätzt. Man hört mitunter die Meinung, daß sie in der Chemie belanglos wären, da ja ein jeder wisse, was im betreffenden Fall beispielsweise mit einem „Valenzstrich“ gemeint sei. Die fortschreitenden Erkenntnisse der Physik, der experimentellen Radikal-Forschung usw. zeigen aber, daß diese Meinung nicht unbedingt zutrifft, und daß eine Verständigung der einzelnen Arbeitsgruppen untereinander oft wesentlich leichter wäre, wenn man klare, definierte Symbole hätte.

Als die Erkenntnisse der Physik über das Wesen der sog. homöopolaren Bindung in die Chemie Eingang fanden, schlug R. Robinson¹⁾ vor, dem Bindestrich in den chemischen Formeln einen konkreten Sinn zu geben und ihn als das Symbol für ein Elektronenpaar zu definieren. Die bekannten Lewisschen El.-Formeln (Spalte I der Tabelle), die bisher ziemlich beziehungslos neben den klassischen Strukturformeln standen, gehen dann in vielen Fällen ohne weiteres in die letzteren über (z. B. beim CH_4). Wenn die Lewisschen Formeln auch noch das Vorhandensein sog. einsamer El.-Paare neben den bindenden erkennen ließen (z. B. beim NH_3 und H_2O), schrieb Robinson auch diese als Striche, und zwar als vom betr. Atom hinweggerichtete Striche. Diese Schreibweise (Spalte II der Tabelle) fand auch im deutschen Sprachgebiet Eingang²⁾, doch wurden gegen sie verschiedentlich Bedenken erhoben. Insbesondere konnte man dagegen einwenden, daß ein von einem Atom hinweggerichteter Strich vielfach als Symbol für eine „freie Valenz“ schlechthin benützt wird, so daß zu Verwechslungen und Mißverständnissen Anlaß bestand³⁾.

Der Vorteil der von Robinson geforderten Konkretisierung des Bindestrichs als des wichtigsten chemischen Symbols besteht vor allem darin, daß sie der bisherigen Willkür im Umgang mit „Valenzen“ ein Ende bereitet, da der Chemiker dann genötigt ist, mit den in einem Molekül vorhandenen „Strichen“ genau so auszukommen wie mit den gegebenen Atomen auch. Außerdem wird die Zurückführung der Bindekräfte auf definierte physikalische Dinge klarer und damit die Verständigung zwischen Physik und Chemie wesentlich erleichtert.

Ein neuer Vorschlag von P. Baumgarten⁴⁾ behält den Grundgedanken von Robinson bei, ein El.-Paar stets durch einen Strich zu symbolisieren; dieser soll aber durchweg die gleiche Lage einnehmen wie das Punktpaar bei Lewis (Spalte III). Dieser Vorschlag verzichtet also auf den Vorteil der Robinsonschen Schreibweise (Identität vieler El.-Formeln mit den klassischen Strukturformeln), und stellt beide Formelsprachen wieder beziehungslos nebeneinander.

¹⁾ Samml. chem. u. chem.-technol. Vorträge (Enke), N. F., Heft 14, [1932].

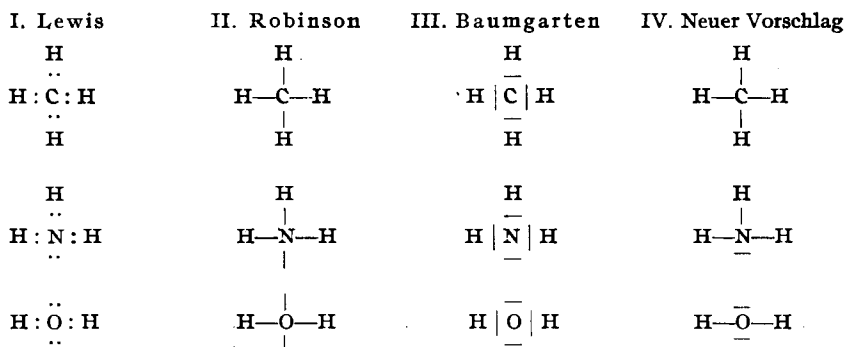
²⁾ vergl. Arbeiten von F. Arndt, B. Eistert, F. Adickes, E. Müller, G. Hahn, G. Schwarzenbach u. a.

³⁾ Bezügl. physikalischer Einwände s. E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 757 [1937].

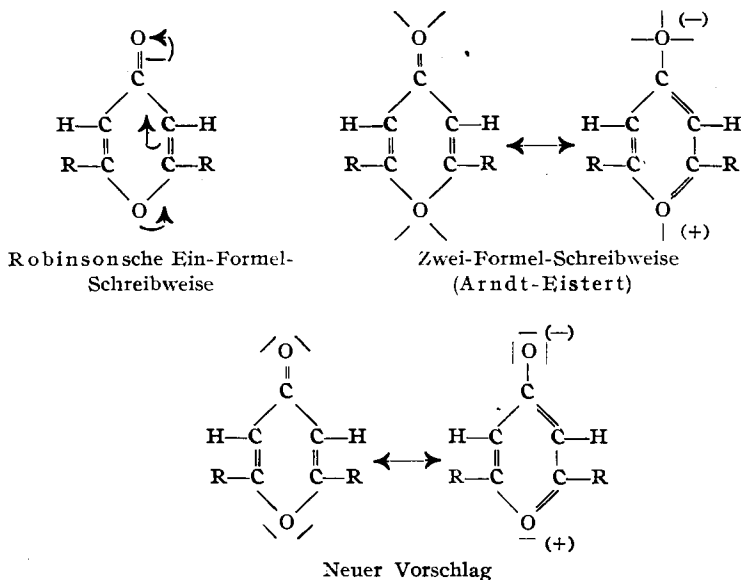
⁴⁾ B. **70**, 2500 [1937].

Eine recht glückliche Lösung der Symbolfrage scheint sich in einer Kombination der Robinsonschen Schreibweise mit der von Baumgarten angeregten zu bieten⁵⁾:

Es soll, wie bisher, ein bindendes El.-Paar als Bindestrich geschrieben werden, ein einsames dagegen als Querstrich (Spalte IV). Die Wesensgleichheit einerseits und die Artverschiedenheit andererseits, die zwischen den beiden Typen von El.-Paaren besteht⁶⁾, kommt dann sehr gut zum Ausdruck:



Man kann mit Hilfe der vorgeschlagenen Schreibweise besonders gut El.-Paar-Verschiebungen, wie sie bei der Mesomerie ungesättigter Systeme auftreten, veranschaulichen; dies sei am Beispiel der Pyrone gezeigt:



⁵⁾ Ein derartiger Vorschlag wurde vor längerer Zeit in einem Kolloquium in Heidelberg gemacht; der Autor war bisher nicht wieder feststellbar.

⁶⁾ vergl. E. Hückel, a. a. O.

Selbstverständlich wird man dort, wo man Formeln nur zu registrierenden Zwecken benötigt und Feinheiten des Molekül-Baues nicht diskutieren will, die einsamen El.-Paare (also hier die Querstriche) weglassen, wie das Robinson gewöhnlich auch tut. Die Definition: Ein Strich gleich ein El.-Paar verbietet aber, den Bindestrich zur Symbolisierung irgendwelcher andersartiger Beziehungen zwischen zwei Atomen zu verwenden. Deshalb darf man die Ionen-Beziehung, die ja keine eigentliche Bindung zweier bestimmter Atome aneinander bedeutet⁷⁾, nicht durch einen Bindestrich wiedergeben, sondern nur durch die Zeichen + und —, z. B. Na^+Cl^- oder $[\text{NH}_4]^+\text{Cl}^-$. Diese Zeichen sind übrigens empfehlenswerter als die statt dessen manchmal benützte Schreibweise $\text{Na}'\text{Cl}'$, da ein Punkt ja das Symbol für ein Einzel-Elektron sein soll; eine Verwechslung des — mit dem Querstrich des einsamen El.-Paares dagegen ist weniger zu befürchten. Notfalls setzt man die Zeichen + und — in Klammern (s. S. 238).

Die Unterscheidung zwischen „anteiligen“ („shared“) und „einsamen“ El.-Paaren verdeutlicht auch den Unterschied zwischen den Begriffen „Wertigkeit“ und „Bindigkeit“⁸⁾: Die Wertigkeit ist in der El.-Theorie allgemein definiert als der Ladungs-Zustand eines Atoms in der betrachteten Verbindung, ist also gleich der Anzahl Elektronen, die es aufgenommen (negative W.) bzw. abgegeben hat (positive W.). Dies gilt streng für die Ionen-Beziehung; im Falle der direkten (homöopolaren) Bindung tritt an die Stelle der vollständigen Aufnahme und Abgabe die „überwiegende Beanspruchung“. An der Wertigkeit eines Atoms ändert sich nichts, wenn die El.-Paare, die es trägt, ihre Funktion ändern, indem ein bisher einsames „anteilig“, also ein Querstrich zum Bindestrich wird, oder umgekehrt. Es ändert sich dabei nur die „Bindigkeit“, d. i. die Zahl der anteiligen El.-Paare. Solche Funktionsänderungen erfolgen bekanntlich bei der Salzbildung und bei den elektromeren Verschiebungen der Mesomerie. In den Pyronen z. B. (s. oben) ist und bleibt jedes O-Atom minus 2-wertig, denn es beansprucht zwei Elektronen von Nachbar-C-Atomen; in den zwitterionischen Grenzformeln wird der Ring-O drei-bindig, der γ -ständige O ein-bindig. Ebenso wird bei der Bildung von Ammoniumsalz aus Amin + Säure (s. unten) der Stickstoff nicht 5-„wertig“, sondern er bleibt minus 3-wertig, wird aber 4-„bindig“ und damit zum Zentrum einer (positiven) Ionenladung.

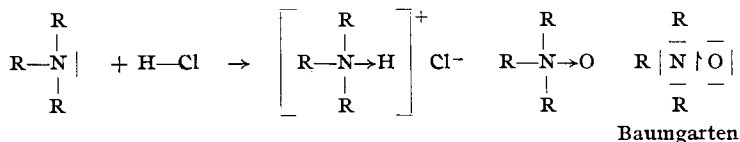
Eine gewöhnliche Atombindung, d. h. ein Bindestrich, besteht aus einem El.-Paar, zu welchem jedes der beiden verbundenen Atome je ein Elektron beisteuert. Zur Bezeichnung einer Atombindung, die durch Anteilig-werden eines bisher einsamen El.-Paares ohne Wertigkeitsänderung entstanden ist, d. h. deren El.-Paar ausschließlich von einem der beiden Partner stammt, erscheint der im englischen Schrifttum gebräuchliche Pfeilstrich \rightarrow sehr geeignet. Man kann auf diese Weise die „koordinative“ Bindung sowie die „semipolare“ Bindung⁹⁾ anschaulich darstellen, wenn es gilt, den (nur genetischen!) Unterschied zu einer „gewöhnlichen“ Bindung zum Ausdruck

⁷⁾ Die Vokabel „Ionen-Bindung“ ist ein innerer Widerspruch.

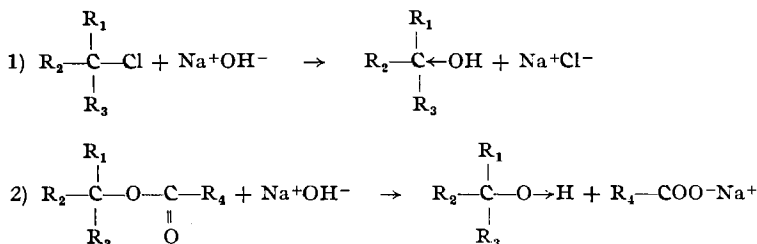
⁸⁾ Definitionen und Vokabeln nach F. Arndt.

⁹⁾ Der Ausdruck „semipolare Doppelbindung“ ist irreführend, da es sich nur um ein gemeinsames El.-Paar handelt.

zu bringen; dieses Zeichen ist zweifellos handlicher als das von Baumgarten vorgeschlagene Fähnchen:



Es ergibt sich hieraus weiter ein ganz allgemeiner Vorschlag für die formelmäßige Darstellung solcher Reaktionsabläufe, die man als Ionen- (bzw. „Krypto-Ionen“¹⁰) Reaktionen ansehen muß: Wenn man die bei der Reaktion neu gebildeten Bindungen ebenfalls als vom El- „Donator“ ausgehende Pfeilstriche schreibt, erhält man ein sehr übersichtliches Bild vom Reaktionsablauf, aus welchem man z. B. im Falle einer Substitution an einem asymmetrischen Atom sofort ablesen kann, ob eine Änderung der opt. Konfiguration möglich war:



Im ersten Falle erfolgt bekanntlich Änderung der opt. Konfiguration, im zweiten nicht. Nur im ersten ist nämlich, wie die Formel zeigt, vorübergehend eine Oktettlücke (Sextett) am Asymmetriezentrum, und das gibt Anlaß zu Umlagerungen¹¹.

Diese wenigen Beispiele dürften die Nützlichkeit einer klaren und zugleich anschaulichen Schreibweise der chemischen Formeln, die sich keineswegs von den klassischen Strukturformeln zu entfernen braucht, sondern ihr nur tieferen Sinn geben muß, genügend erweisen.

38. Bruno Emmert und Heinrich Lauritzen: Über Verbindungen von Dipyridyliumsalzen mit Metallsalzen¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Bei früheren Arbeiten mit γ, γ' -Dipyridyl-dijodalkylaten (I) war immer wieder bei der Bestimmung des Jodgehalts dieser Substanzen mit Silbernitrat aufgefallen, daß statt des hellgelben Jodsilbers zunächst ein orangefarbener Niederschlag ausfiel, der erst dann in reines Silberjodid

¹⁰) H. Meerwein, A. **455**, 227 [1927].

¹¹) F. Arndt u. H. Scholz, B. **66**, 1013 [1933]; vergl. auch W. Hückel, A. **533**, 1 [1937] u. dort angegebene Lit.

¹⁾ Über experimentelle Einzelheiten s. H. Lauritzen, Dissertat. Würzburg 1937.