

Eine einfache Methode zur Aufstellung von Elektronenformeln.

Von
E. L. Forster.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Juli 1954.)

Die Elektronenformeln haben die Formeln der klassischen Strukturtheorie, welche im wesentlichen die Verkettung der Atome darstellen, weitgehend verdrängt. Die neuen erklären manches, was bei den alten Strukturformeln unverständlich bleiben mußte, und ermöglichen eine übersichtlichere Einteilung der chemischen Reaktionen. Trotz ihrer Bedeutung wurde jedoch bisher keine Methode veröffentlicht, die auch dem noch weniger Geübten oder Erfahrenen eine sichere Ermittlung von Elektronenformeln ebenso schnell und einfach gestattet, wie dies etwa für die Bestimmung der Koeffizienten einer Redoxgleichung nach einer der bekannten Methoden der Fall ist.

Um für ein Molekül bekannter Atomverkettung eine Elektronenformel im Sinne der Oktettregel entwerfen zu können, müssen folgende Fragen beantwortet sein:

1. Wieviele Atombindungen hat das Molekül?
2. Wie groß ist die Zahl der einsamen Elektronenpaare und an welchen Atomen liegen sie?
3. Wie groß ist die „formale Ladung“ der einzelnen Atome? (beziehungsweise: Wo liegen semipolare¹ Bindungen? Welche Atome stellen dafür ihre Elektronen zur Verfügung?)

¹ Der Ausdruck „semipolare Bindung“ wird von einigen Autoren vermieden oder als irreführend und überflüssig bezeichnet, so z. B. bei C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953. — J. A. A. Ketelaar, *Chemical Constitution*, Elsevier Publ. Co. 1953. — A. E. Martell, *Melvin Calvin*, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, 1953. — Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, 1948. — A. E. Remick, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, Wiley & Sons, 1949.

Auch über die Verwendung der Symbole zur Bezeichnung von Elektronenformeln herrschen verschiedene Meinungen. In diesem Vorschlag werden die Definitionen und Zeichen verwendet, die *B. Eistert*² angegeben hat. Es bedeuten also:

Verbindungsstrich zwischen 2 Atomen A—B: Elektronenpaar einer Atombindung;

Querstrich an einem Atom \bar{A} , $A|$: freies Elektronenpaar am Atom A;

Pfeil $A \rightarrow B$ oder $\overset{+}{A} \overset{-}{B}$: Elektronenpaar einer Atombindung, bei der beide Elektronen vom Atom A stammen („semipolare Bindung“).

Zur Beantwortung der oben angeführten drei Fragen führen wir den Begriff der *d*-Zahl („Differenz“ oder „deficiency“) ein; darunter ist die Zahl der Valenzelektronen gemeint, die einem bestimmten Atom auf das Oktett (beziehungsweise auf 2 im Falle des Wasserstoffatoms) fehlen. Es betragen also die *d*-Werte für

C.....	4	(4 Außenelektronen),
N, P.....	3	(5 Außenelektronen),
O, S.....	2	(6 Außenelektronen),
H, Hal.....	1	(7 bzw. 1 Außenelektron).

B sei die Anzahl der Atombindungen im gesamten Molekül, *b_i* sei diese Zahl für das Atom *i*, *d_i* die *d*-Zahl des *i*-Atoms.

Die drei „Konstruktionsregeln“.

Kennt man die *d*-Zahlen aller an der Verbindung beteiligten Atome, dann konstruiert man deren Elektronenformel folgendermaßen:

1. Man berechnet die Zahl der Atombindungen nach $B = \frac{1}{2} \sum d_i$ und zeichnet alle damit vereinbaren möglichen Grundgerüste der Formel unter Rücksicht aller Mehrfachbindungen.

2. Man umgibt jedes Atom (außer H) mit 4 Elektronenpaaren (= „Strichen“). Damit sind die freien Elektronenpaare richtig auf die einzelnen Atome verteilt: jedes Atom (außer H) besitzt $4 - b_i$.

3. Die „formale Ladung“ (= Anzahl der „wegweisenden Pfeile“ bei Bezeichnung der semipolaren Bindungen) beträgt $b_i - d_i$ (Zahl der Bindungen des betreffenden Atoms weniger seiner *d*-Zahl).

Hat man diese drei Regeln richtig befolgt, so ist damit die Elektronenformel bzw. die Mehrzahl der möglichen Formeln in der vollständigen Schreibweise gefunden. In vielen Fällen begnügt man sich mit der vereinfachten Schreibweise, bei der die freien Elektronenpaare nicht eingezeichnet werden.

² *Bernd Eistert*, *Chemismus und Konstitution*. Stuttgart: F. Enke. 1948.

Bei manchen Verbindungen sind mehrere Elektronenformeln möglich (mesomere Grenzformen); statt alle diese Formeln durch konsequente Anwendung der drei Regeln zu bestimmen, könnte man auch, sobald man eine einzige Grenzformel gefunden hat, die übrigen durch

- a) Ersatz von $A = B$ durch $A^{\oplus} - B^{\ominus}$, $|A^{\ominus} - B^{\oplus}|$ oder $A^{\oplus} - B^{\oplus}$ bzw. $A^{\ominus} - B^{\ominus}$ bzw.
 b) durch die $X = Y - Z$ -Regel von *Humffray*³ ermitteln.

Einige Beispiele zeigen die *Anwendung der drei Regeln*.

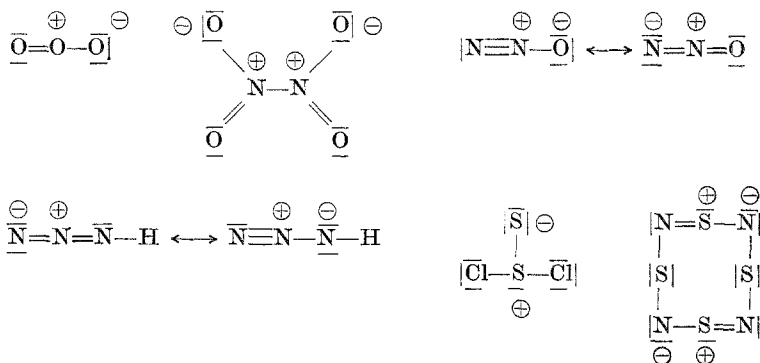
1. Formel des Kohlenmonoxyds.

1. Anzahl der Bindungen $B = \frac{1}{2} \sum d_i = (4 + 2)/2 = 3$ $C \equiv O$.
2. Beide Atome haben 3 Bindungen, daher ist je ein freies Elektronenpaar dazuzuzeichnen $|C \equiv O|$.
3. Der Sauerstoff hat 3 Bindungen bei einem d -Wert von 2. Seine formale Ladung beträgt daher $3 - 2 = +1$. Die formale Ladung des C ist $3 - 4 = -1$ $|C^{\ominus} \equiv O^{\oplus}|$.

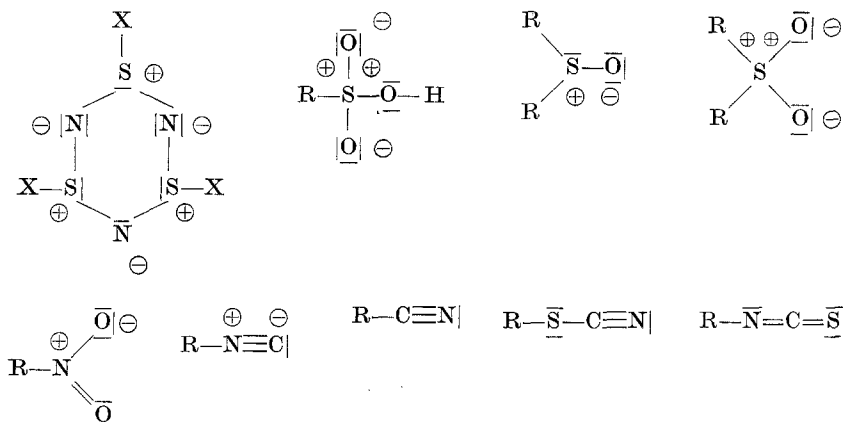
2. Formel der Knallsäure.

1. Anzahl der Bindungen $B = (4 + 3 + 2 + 1)/2 = 5$ $C \equiv N - O - H$.
2. C hat 3 Bindungen, daher 1 einsames Elektronenpaar; O hat 2 Bindungen, daher 2 einsame Elektronenpaare $|C \equiv N - \bar{O} - H$.
3. Für N gilt $4 - 3 = +1$; für C gilt $3 - 4 = -1$ $|C^{\ominus} \equiv N^{\oplus} - \bar{O} - H$.

3. Weitere Beispiele:



³ A. A. Humffray, J. Chem. Education **30**, 635 (1953).



Ableitung der drei Regeln.

Wir denken uns ein Molekül, das aus n Atomen (1, 2, ... n) bestehen soll und verwenden für unsere Überlegungen folgende Größen:

e_i = Anzahl der Valenzelektronen f_i = Anzahl der freien Elektronenpaare b_i = Anzahl der Atombindungen z_i = formale Ladung (entspricht der Zahl der semipolaren Bindungen)	}	des Atoms i .
--	---	-----------------

Zur Berechnung der beiden Unbekannten b_i und f_i sind 2 Gleichungen erforderlich. Die erste Gleichung gewinnen wir aus der Tatsache, daß die Valenzelektronen des Moleküls entweder zur Bindung verwendet werden oder zu freien Elektronenpaaren gehören:

a) Wieviele Elektronen werden zur Bindung verwendet? Das i -Atom hat der Definition entsprechend b_i Bindungen; das gesamte Molekül daher $\frac{1}{2} \sum b_i$. Da nun je Bindung 2 Elektronen erforderlich sind, beträgt die Zahl der Bindungselektronen $2 \cdot (\frac{1}{2} \sum b_i) = \sum b_i$.

b) Für die insgesamt $\sum f_i$ freien Elektronenpaare des Moleküls werden $2 \sum f_i$ Elektronen benötigt.

Es muß nun die Gesamtzahl der Valenzelektronen im Molekül gleich sein der Zahl der Bindungselektronen und der Anzahl der zu freien Elektronenpaaren gehörigen Elektronen, das heißt

$$\sum e_i = \sum b_i + 2 \sum f_i. \tag{1}$$

Als zweite Gleichung zur Berechnung von b_i und f_i nehmen wir die Gültigkeit des Oktettprinzips von *Kossel-Lewis* für unser Molekül an. Das Oktett eines beliebigen Atoms i wird dann von den $2 f_i$ Elektronen seiner f_i -freien Elektronenpaare und von $2 b_i$ Bindungselektronen gebildet, also

$$8 = 2 f_i + 2 b_i. \tag{2a}$$

Für das gesamte Molekül mit n Atomen gilt daher

$$8n = 2 \sum f_i + 2 \sum b_i. \tag{2b}$$

Durch Auflösen der Gl. (1) und (2b) ergibt sich

$$\sum b_i = 8n - \sum e_i \quad \text{oder} \quad B = (8n - \sum e_i)/2. \tag{3}$$

Da wir die Zahl der Elektronen, die einem bestimmten Atom i auf sein Oktett fehlen, mit d_i bezeichnet haben ($d_i \equiv 8 - e_i$), läßt sich Formel (3) vereinfachen zu

$$B = \frac{1}{2} \Sigma d_i. \quad (4)$$

Aus (2a) folgt unmittelbar

$$f_i = 4 - b_i. \quad (5)$$

Die formale Ladung eines bestimmten Atoms stellt die Differenz dar zwischen der Anzahl der Elektronen, die das Atom in ungebundenem Zustand in seiner äußersten Schale hat und der Elektronenanzahl, die man dem Atom in der betreffenden Verbindung zuordnet, das heißt

$$z_i = e_i - (b_i + 2 f_i). \quad (6a)^4$$

Berücksichtigt man nun die Gl. (5) und die Definition für die d -Zahl ($d_i \equiv 8 - e_i$), dann ergibt sich

$$z_i = b_i - d_i. \quad (6)$$

Die zur Konstruktion von Elektronenformeln angegebenen 3 Regeln entsprechen den Formeln (4) bis (6).

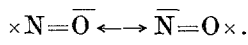
Aus der Art der Ableitung der Ausdrücke (4) bis (6) ergibt sich klar, daß die drei Regeln nur für ein *ungeladenes* Molekül zutreffen, für das die *Oktettregel* gilt. Für *geladene Komplexe* (z. B. SO_4^{--}) behält die Formel (5) ihre Gültigkeit, aus Formel (4) wird dagegen

$$B = (\Sigma d_i + z)/2, \quad (4a)$$

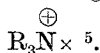
worin z die Ladung des Komplexes bedeutet (einschließlich Vorzeichen).

Folgerungen aus den drei Konstruktionsregeln.

1. Für ungeladene Monoradikale muß die Anzahl der Atome mit ungerader d -Zahl ungerade sein (vgl. damit das Gesetz der paaren Atomzahlen von *Laurent!*). Derartige Radikale besitzen ein einsames Elektron; für sie muß daher B um $1/2$ von der Ganzzahligkeit abweichen, während d_i wegen (4) dann ungerade wird. Dazu muß die oben genannte Bedingung erfüllt sein. Z. B.



Während dieselbe Regel für Monoradikale mit gerader Ladung gelten müßte, ist die Zahl der Atome mit ungerader d -Zahl bei Monoradikalen mit ungerader Ladung (-1 , $+1$) gerade z. B. beim Ammoniumkation

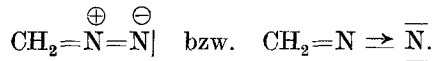


⁴ Eine ähnliche Formel findet man in *L.F.* und *M. Fieser*, *Organic Chemistry*. Boston: Heath u. Co. 1950.

⁵ Weitere Beispiele auf S. 38 des in Anm. 2 zitierten Buches von *B. Eistert*.

2. Bei Komplexen von der Form $(YO_4)^z$ sind die d -Zahl des Zentralatoms Y und die Ladung des Komplexes (z) einander entgegengesetzt gleich. Nach Formel (4a) gilt $B = 4 = (d_Y + 2 \cdot 4 + z)/2$, woraus sofort $z = -d_Y$ folgt (Beispiele: ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

3. Sind zwei Atome gleicher d -Zahl miteinander verbunden, dann kommt dem Atom mit der größeren Bindungsanzahl die positive Ladung zu (der „semipolare Pfeil“ zeigt von diesem Atom weg) z. B.



Herrn Prof. *Ebert* und Prof. *Galinsky* danke ich für wertvolle Anregungen und Vorschläge zur Verbesserung der Arbeit.