

Von der Summenformel zur Strukturformel und weiter zu den Oxidationszahlen

- **Summenformel** gibt Auskunft über die **Art der Atome**, aus denen das Molekül aufgebaut ist und über das **Zahlenverhältnis** dieser Atome. Sie gibt keine Auskunft über die „Stuktur“ des Moleküls.
- **Strukturformel** gibt Auskunft über die Struktur des Moleküls, d.h.
 1. über die **Reihenfolge der Verknüpfung** der Atome
 - ⇒ die **Konstitution** des Moleküls
 2. über die **Art der Bindung** und über **ungepaarte Elektronen**
 - ⇒ Ionenbindung
 - ⇒ Atombindung (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung)
 - ⇒ (formale Ladungen)
 - ⇒ Radikalcharakter
 3. über die **Art der räumlichen Anordnung** der Atome zueinander und über die Winkelverhältnisse. (bei Verwendung spezieller Strukturformeln mit räumlicher Wirkung)
 - ⇒ **Konfiguration** und **Konformation** des Moleküls
- **Oxidationszahlen** der Atome in einem Molekül geben Auskunft über den (formalen) Oxidationszustand dieser Atome und damit über die Frage, ob man das Molekül oxidieren oder reduzieren kann.
- Von folgenden Molekülen sollen Strukturformeln entwickelt werden und anschließend Oxidationszahlen berechnet werden:

Elemente: H_2 N_2 O_2 O_3

Verbindungen: HCl H_2O H_2O_2 NH_3

CO_2 CO HCN H_2CO_3 N_2O NO NO_2 HNO_3 SO_2 SO_3 H_3PO_4

Salze: Na_2SO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Komplexe Kationen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; komplexe Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

• **Die bei vielen Salzen und Komplexen verwendeten „Summenformeln“ können bereits einige Strukturinformationen enthalten:**

1. Angabe der Ladungen von Kationen und Anionen → Ionenbindung (werden aber häufig weggelassen)
2. Zusammenfassung solcher Teilchen in runden Klammern, die als Baugruppen am Aufbau des Moleküls beteiligt sind, bzw. in die das Molekül bei der Dissoziation in Wasser zerfällt:

nicht $\text{N}_2\text{H}_9\text{PO}_4$ sondern $(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)$ oder $(\text{NH}_4^+)_2(\text{HPO}_4^{2-}) \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

nicht CaO_2H_2 sondern $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}^{2+}(\text{OH}^-)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

nicht $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ sondern $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Ca}_3^{2+}(\text{PO}_4^{3-})_2 \rightarrow 3 \text{Ca}^{2+} + 2 (\text{PO}_4)^{3-}$

nicht $[\text{CuN}_4\text{H}_{12}]^{2+}$ sondern $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ oder $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$

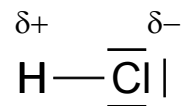
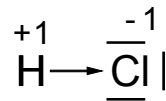
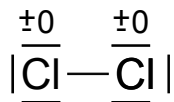
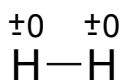
3. Für zweiatomige Moleküle ohne Mehrfachbindungen ist die Aufstellung der Strukturformel kein Problem.

Als Ergänzung der Strukturformel ist möglich:

1. Angabe freier Elektronenpaare.
2. Andeutung der Verteilung von Elektronendichte bzw. Dipolmoment.
3. Angabe der Oxidationszahlen.

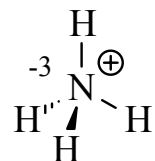
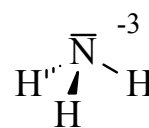
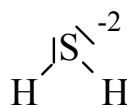
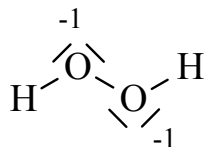
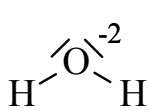
Regeln zur Ermittlung von Oxidationszahlen:

- ⇒ Aufteilung der Bindungselektronen nach der Elektronegativität, dann Abzählung der Elektronen und Vergleich der Anzahl mit der Anzahl der Valenzelektronen gemäß Stellung des Atoms im PES.
- ⇒ Atome in Elementen → Oxidationszahl 0
- ⇒ In einfachen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung
- ⇒ Summe aller Oxidationszahlen in einem Molekül = 0;
in komplexen Ionen ist sie gleich der Ionenladung
- ⇒ Alkali- und Erdalkalimetalle haben immer die Oxidationszahl +1 bzw. +2
- ⇒ H-Atome in einer Verbindung haben immer die Oxidationszahl +1, außer in Verbindungen mit Metallen
- ⇒ Sauerstoff hat fast immer die Oxidationszahl -2, außer in Verbindungen mit Fluor und mit sich selber (z.B. in Peroxiden)



4. Für dreiatomige Moleküle ohne Mehrfachbindungen ist die Aufstellung der Strukturformel ebenfalls kein Problem.

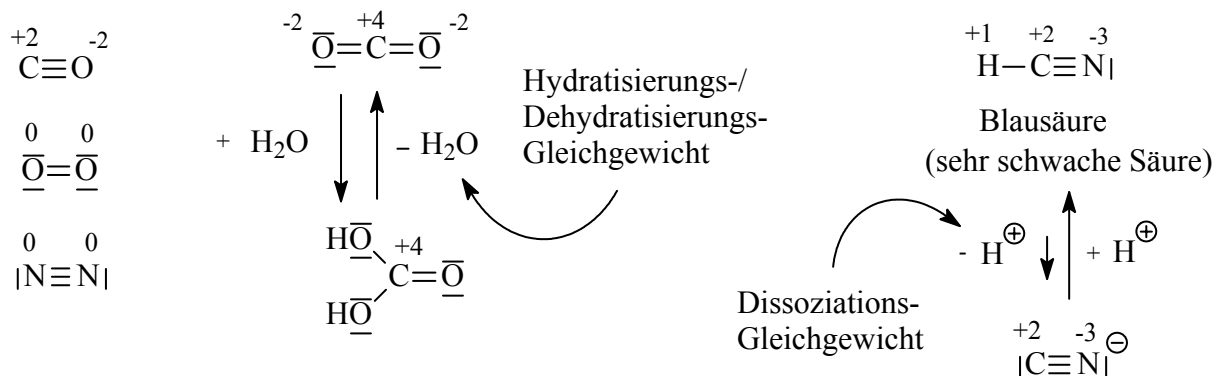
Gleiches gilt für die Ermittlung der Oxidationszahlen



- Eine andere Reihenfolge der Atomverknüpfung ist nicht möglich.
- Eine räumliche Darstellung mit exakten Winkeln ist möglich.
- Exakte Einhaltung der Oktettregel für Atome der ersten Periode unbedingt erforderlich!

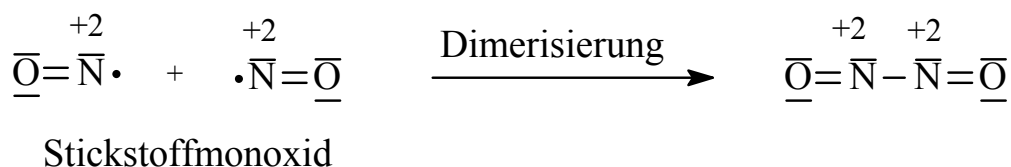
5. Andere Moleküle aus Atomen der ersten Periode: die strenge Beachtung der Oktettregel erfordert die Formulierung von Strukturformel mit Mehrfachbindungen

→ es müssen alle zur Verfügung stehenden Valenzelektronen verwendet werden.



- Für einige Moleküle aus Atomen der ersten Periode (Stickstoff !) mit ungerader Gesamtzahl von Valenzelektronen ist die Einhaltung der Oktettregel nicht möglich

⇒ Bildung von Radikalen ; Dimerisierung von Radikalen

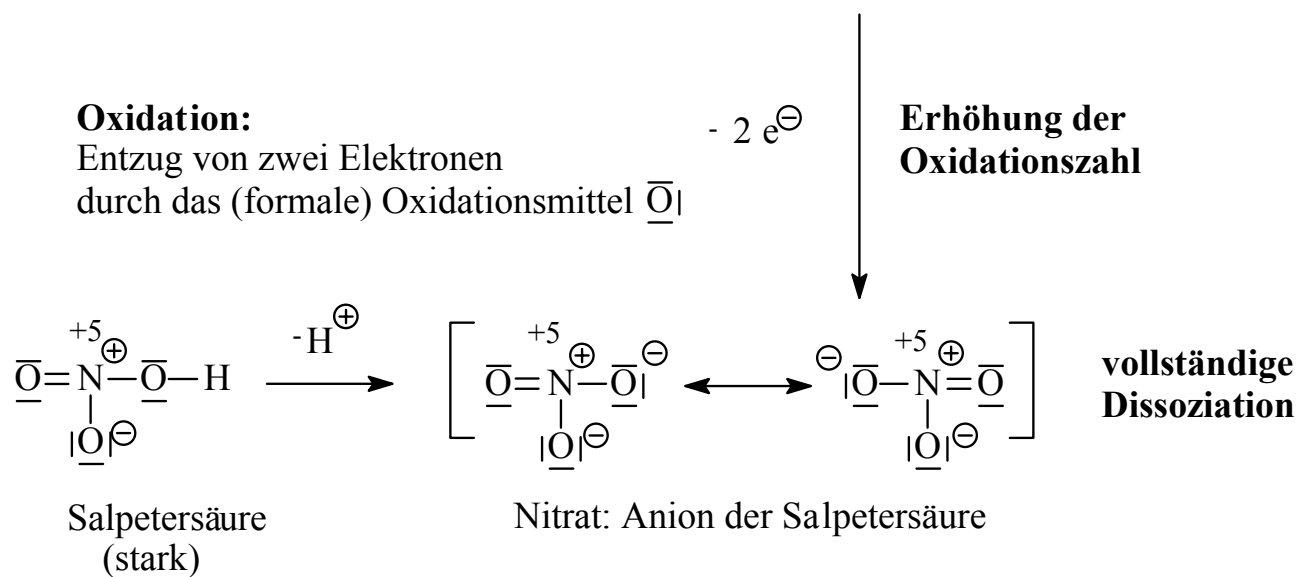
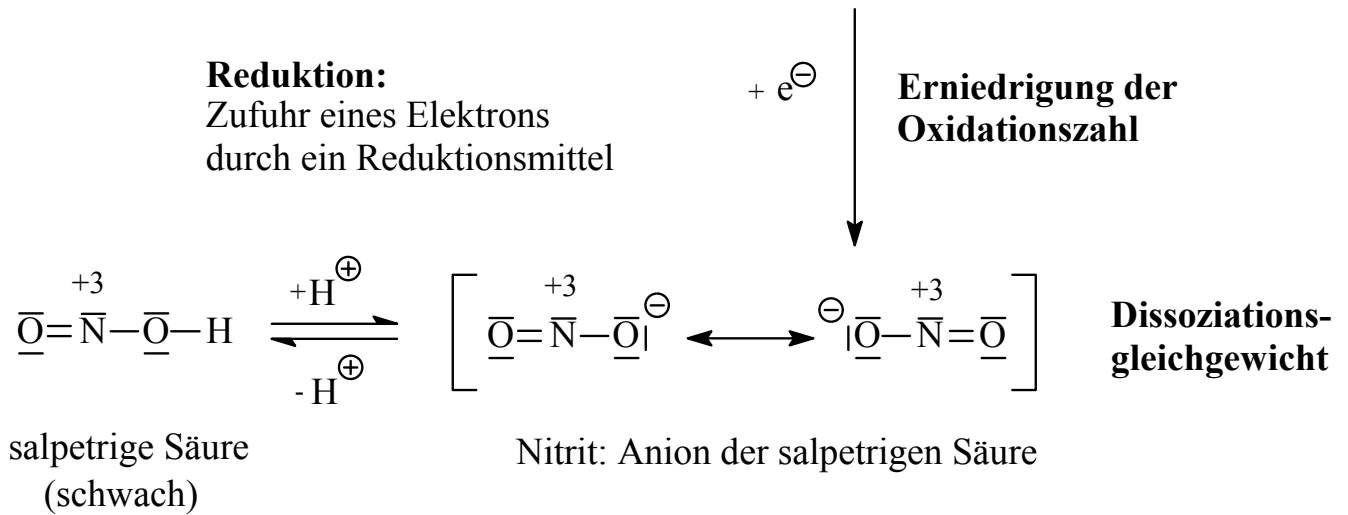
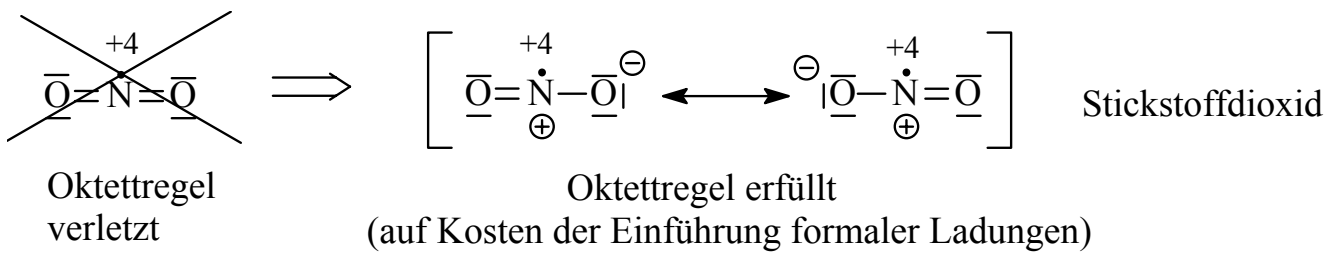


- Für einige zwei- und mehratomige Moleküle aus Atomen der ersten Periode (Stickstoff !) erfordert die möglichst strenge Beachtung der Oktettregel die Formulierung von Strukturformeln mit

⇒ sog. „formalen Ladungen“ und die Formulierung von

⇒ sog. „mesomeren Grenzstrukturformeln“

(Adeutung der Elektronendelokalisierung im Molekül)



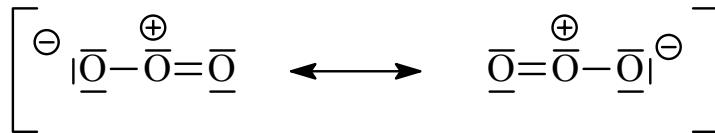
- Bei einigen mehratomigen Molekülen aus Atomen der ersten Periode sind zusätzliche Informationen über die Anordnung der Atome nötig, um die Strukturformeln richtig zu formulieren.

Distickstoffmonoxid

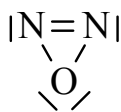


richtige Konstitution

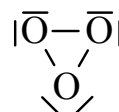
Ozon



richtige Konstitution



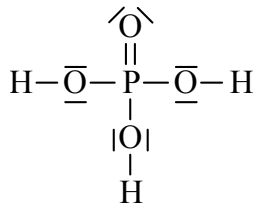
falsche Konstitutionen



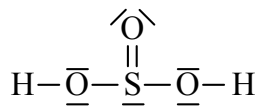
- Wenn Atome der zweiten Periode am Aufbau der Moleküle beteiligt sind (Phosphor, Schwefel), ist die Beachtung der Oktettregel bei der Formulierung von Strukturformeln nicht zwingend erforderlich
 ⇒ Aufweitung des Oktetts ist erlaubt.
- Sind mehrere Strukturen möglich, die sich in der Anzahl ihrer formalen Ladungen unterscheiden, so sind i.a. diejenigen zu bevorzugen, bei denen die beteiligten Atome möglichst geringe formale Ladungen aufweisen.

Beispiel: mesomere Grenzstrukturen des Sulfat-Ions:

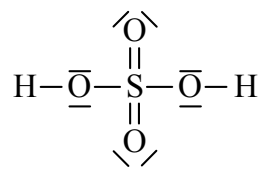
Struktur mit zwei S=O-Doppelbindungen liefert höheren Beitrag, da in dieser Struktur die minimale Anzahl formaler Ladungen auftritt.



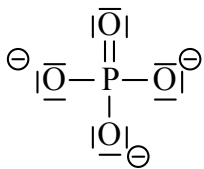
Phosphorsäure



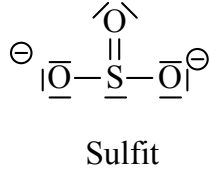
schweflige Säure



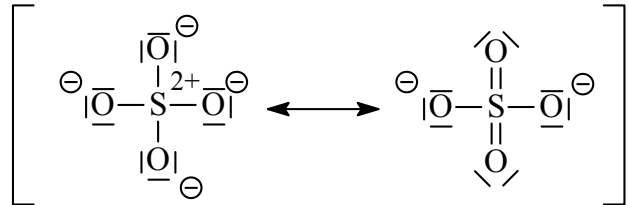
Schwefelsäure



Phosphat

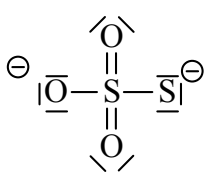


Sulfit

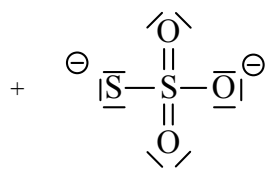


Sulfat

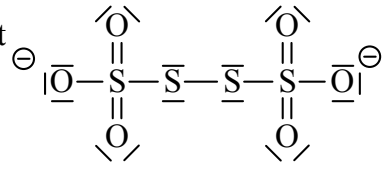
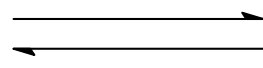
Grenzstrukturen mit jeweils niedrigsten formalen Ladungen



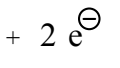
Thiosulfat



Redoxgleichgewicht



Tetrathionat



- **Übung:** **Oxidationszahlen ermitteln für S und P**