Komplexometrie

Komplexe *(Koordinationsverbindungen)*

⇒ Unter *„Komplexen“* versteht man Moleküle oder Ionen, in denen an ein ungeladenes oder geladenes ***Zentralatom Z*** entsprechend seiner ***Koordinationszahl n*** mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen ***L (Liganden)*** angelagert sind

$NH_3 + HCl \rightleftharpoons [NH_4]^+ + Cl^-$
$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$
$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$
$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$
$Ni + 4\,CO \rightleftharpoons [Ni(CO)_4]$

⇒ kationische, anionische oder neutrale Komplexe

in der Regel ein kationisches „Zentralatom“ und als Liganden Anionen (F^- (Fluoro-), Cl^- (Chloro-), Br^- (Bromo-), I^- (Iodo-), OH^- (Hydroxo-), CN^- (Cyano-)) oder neutrale Moleküle (NH_3 (Ammin-), H_2O (Aqua-))

Zusammenhalt zwischen Z und L durch koordinative Bindungen
⇒ Donor-Akzeptor-Bindung zischen einer *Lewis-Säure* (Elektronenpaarakzeptoren) Z und *Lewis-Basen* (Elektronenpaardonatoren) L

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons [NH_4]^+$
(Lewis-Base) (Lewis-Säure)

(Brönsted Säure ≡ Protonendonator ≡ Elektronenpaarakzeptor ≡ Lewis-Säure)
(Brönsted Base ≡ Protonenakzeptor ≡ Elektronenpaardonatoren ≡ Lewis-Base)

Anzahl der koordinativen Bindungen ⇒ Koordinationszahl (oft 4 und 6, auch 2 und 8)

⇒ Koordinationszahlen sind Molekülgeometrien zugeordnet

2 → linearer Aufbau
4 → Quadrat oder Tetraeder
6 → Oktaeder
8 → Würfel

⇒ die Ladung des Komplexes ergibt sich aus den Ladungen seiner Bestandteile (s.o.)

⇒ besteht zwischen Ligand und Zentralatom nennt man den Liganden **einzähnig** (unidental)
⇒ bestehen zwei oder mehr koordinative Bedindungen → **zweizähnige, vierzähnige, sechszähnige** (multidental) Liganden
⇒ im Falle von mehrzähnigen Liganden bezeichnet man den Komplex als **Chelat**

z.B. Ethylendiamin ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) (bidentaler Ligand)

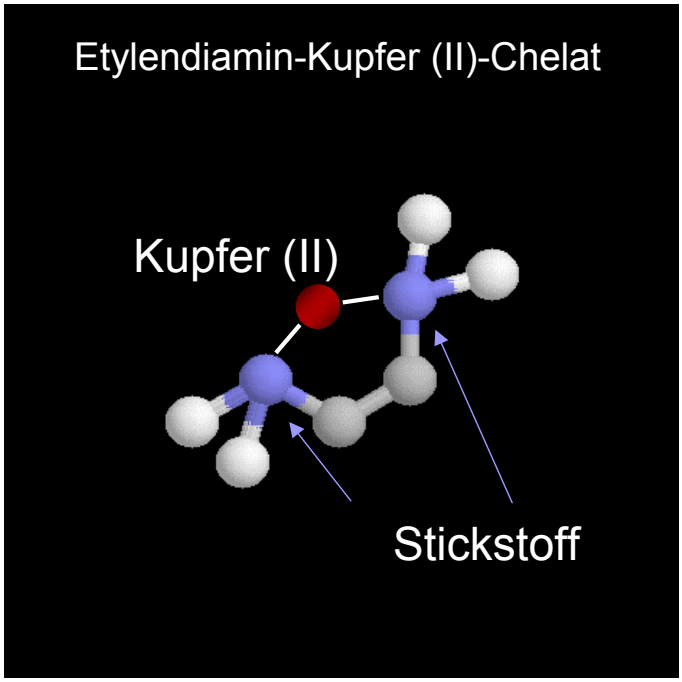
Chelat ≡ Krebsschere

andere wichtige mehrzähnige Liganden:

z.B. ATP Adenosintriphosphat

oder

EDTA
Ethylendiamintetraessigsäure



Nomenklatur von Komplexen
⇒ in Formeln und Namen wird zuerst das Kation genannt
⇒ in Formeln erst das Zentralatom angeben, dann die Liganden
⇒ in Namen ist die Reihenfolge (a) Anzahl der Liganden, (b) Art der Liganden, (c) Zentralatom, (d) Oxidationszahl des Zentralatoms

a) griechische Zahlwort (di, tri, tetra usw.), mehrzähnige → multiplikative Zahlwort (bis, tris, tetrakis usw.)
b) alphabetische Reihenfolge wenn mehrere Liganden, anionische Liganden enthalten die Endung –o.
c) das Zentralatom wird bei einem kationischen Komplex mit der deutschen Bezeichnung des Elements versehen, bei einem anionischen Komplex wird der lateinische Wortstamm mit der Endung –at verwendet
d) in Klammern gesetzte römische Ziffern

Bsp.

$[Ag(NH_3)_2]Cl$	Diamminsilber(I)-chlorid
$[CrCl_3(NH_3)_3]$	Triammintrichlorochrom(III)
$K_4[Fe(CN)_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(II)
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$	Tetraammindichlorocobalt(III)-chlorid
$K_3[Fe(CN)_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(III)
$[Cd(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]SO_4$	Bisethylendiamincadmium(II)sulfat
$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$	Tetraamminkupfer(II)-tetrachloroplatinat(II)

Metall-Chelatkomplexe

⇒ Metallionen sind *Lewis-Säuren* (Elektronenpaarakzeptoren)

⇒ die elektronenliefernden Liganden sind *Lewis-Basen* (Elektronenpaardonatoren)

Chelateffekt

⇒ kennzeichnet die Fähigkeit von mehrzähnigen Liganden stabilere Komplexe mit einem Metall zu bilden als vergleichbare einzähnige

1) Cd^{2+} + 2 Ethylendiamin $\rightleftharpoons$ $[Cd(Etylendiamin)_2]^{2+}$
2) Cd^{2+} + 4 Methylamin $\rightleftharpoons$ $[Cd(Metyhlamin)_4]^{2+}$

Stabilitätskonstante *K* (Komplexbildungskonstante)

$$K_1 = \frac{c([Cd(Ethylendiamin)_2]^{+2})}{c(Cd^{2+}) \cdot c^2(Ethylendiamin)} = 2 \times 10^{10}$$

$$K_2 = \frac{c([Cd(Methylamin)_4]^{+2})}{c(Cd^{2+}) \cdot c^4(Methylamin)} = 3 \times 10^{6}$$

⇒ $K_1 >> K_2$ Ethylendiaminkomplex ist stabiler

Ursache:

Es bilden sich in beiden Komplexarten 4 Stickstoff-Cadmium-Bindungen ⇒ Reaktionsenthalpie in etwa gleich ⇒ liefert keine Erklärung

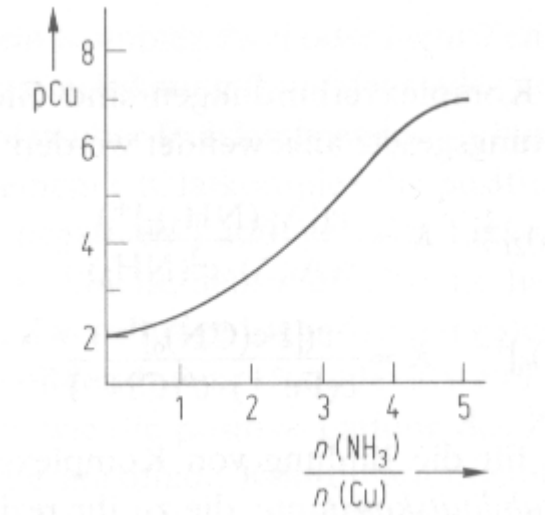
in Reaktion 1) sind drei Moleküle verwickelt, in Reaktion 2) fünf Moleküle ⇒ Entropieverlust (Abnahme der Unordnung) ist für die Etylendiaminreaktion weniger groß (3 →1) als für die Methylaminreaktion (5 →1).

⇒ Eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Komplexbildungsreaktion zu maßanalytischen Bestimmungen ist eine sprunghafte Abnahme der Konzentration der zu bestimmenden Ionenart in der Nähe des Äquivalenzpunktes

Bsp. Bildung des Kupfertetraamminkomplexes ($K = 3.89 \cdot 10^{12}$)

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

→ folglich (K ist sehr groß) könnte man einen deutlichen Sprung am ÄP erwarten (dies ist aber nicht der Fall, siehe Abb.)



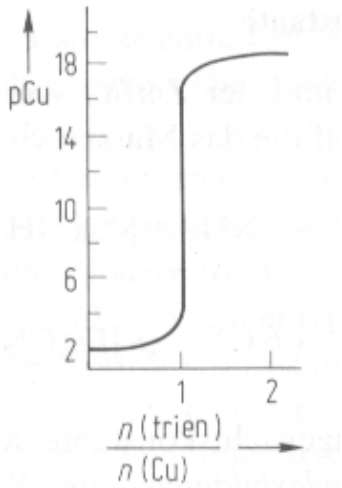
Ursache: Stufenweiser Verlauf der Reaktion

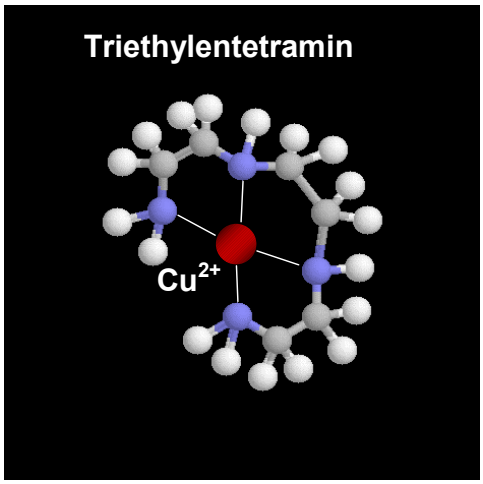
Titration einer $CuSO_4$-Lsg- (0.01M) mit Ammoniak

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \quad (K_1 = 1.35 \cdot 10^4)$$
$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} \quad (K_2 = 3.02 \cdot 10^3)$$
$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \quad (K_3 = 7.41 \cdot 10^2)$$
$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad (K_4 = 1.29 \cdot 10^2)$$

$$(K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)$$

durch Chelatbildung können diese Zwischenstufen ausgeschaltet werden, z.B. im Falle des Kupfer(II) mit Triethylentetraamin



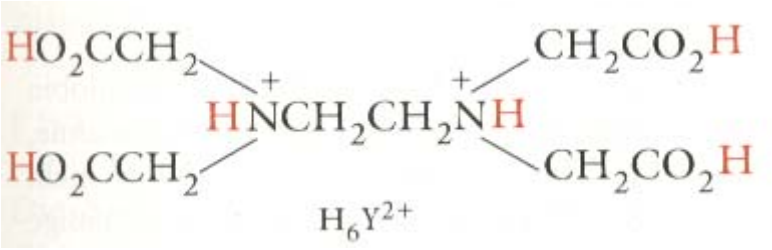


Stabilitätskonstante $K = 3.16 \cdot 10^{20}$ (Chelateffekt)

Etylendiamintetraessigsäure (EDTA)

EDTA ist der in der analytischen Chemie am häufigsten verwendete Chelatbildner. EDTA ist ein sechsprotoniges System [H_6Y^{2+}].

pK_{S1} = 0.0
pK_{S2} = 1.5
pK_{S3} = 2.0
pK_{S4} = 2.66
pK_{S5} = 6.16
pK_{S6} = 10.24

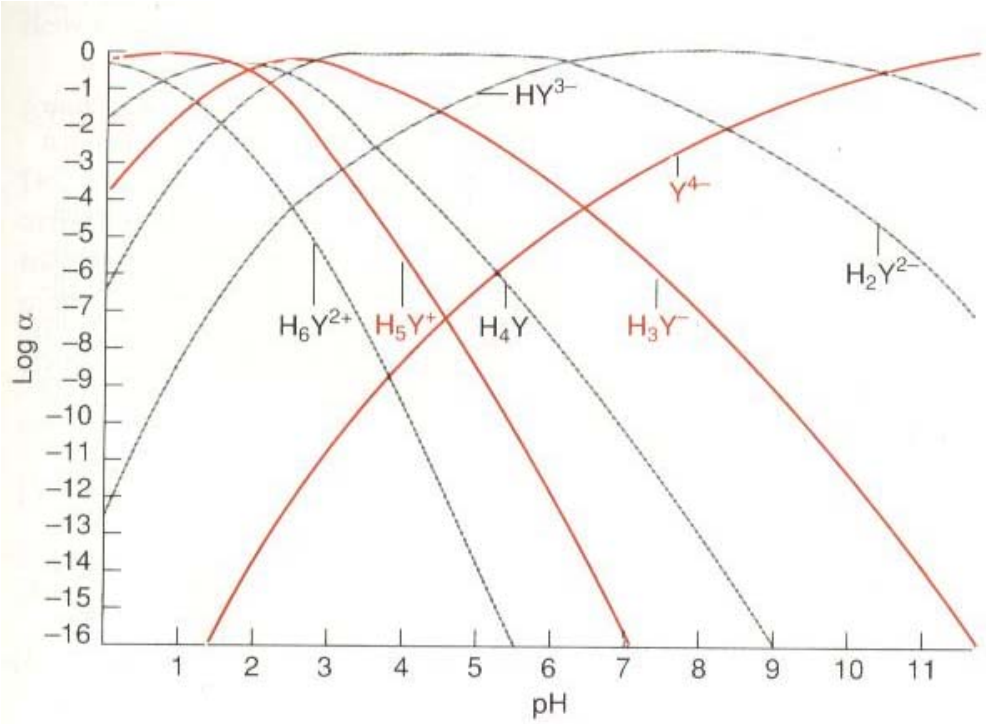


(Verwendung meist in Form des Na-Salzes)

der Anteil der verschiedenen protonierten Spezies hängt vom pH-Wert ab: z.B. Anteil der Form Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}]+[H_5Y^{+}]+[H_4Y]+[H_3Y^{-}]+[H_2Y^{2-}]+[HY^{3-}]+[Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$



Spezies-Verteilung für EDTA als Funktion des pH-Werts

EDTA-Komplexe

Stabilitätskonstante eines Metall-EDTA-Komplexes ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

⇒ *K* definiert als Funktion der Konzentration an Y^{4-}

⇒ *K* üblicherweise sehr groß (Alkalimetalle ausgenommen)

z.B:

Ion	log K	K
K^+	0.8	6.31
Ca^{2+}	10.69	4.90×10^{10}
Cu^{2+}	18.80	6.31×10^{18}
Fe^{3+}	25.10	1.25×10^{25}

Effektive Stabilitätskonstante (konditionelle Stabilitätskonstante)
da bei kleineren pH-Werten nicht alle EDTA-Moleküle als Y^{4-} vorliegen (siehe Abb. oben), ist es oft vorteilhaft den Anteil der freien EDTA auszudrücken als:

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$$

[EDTA] = Gesamtkonzentration aller Spezies, die nicht an M gebunden sind

$$\Rightarrow \quad K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \qquad | \times (\alpha_{Y4-})$$

$$\Rightarrow \quad K' = \alpha_{Y^{4-}} K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

K‘ = effektive Stabilitätskonstante

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
α_{Y}4-	3.3×10^{-14}	2.6×10^{-11}	3.8×10^{-9}	3.7×10^{-7}	2.3×10^{-5}	5×10^{-4}	5.6×10^{-3}	5.4×10^{-2}	0.36	0.85	0.98	1

z.B. Stabilitätskonstante für CuY^{2-} ist (siehe oben) $K = 6.31 \times 10^{18}$. Wie hoch ist die Konzentration an freiem Cu^{2+} ($[CuY^{2-}] = 0.01$ M) bei pH 2 und pH 8?

$$Cu^{2+} + EDTA \rightleftharpoons CuY^{2-} \qquad K' = (\alpha_{Y}4-)K$$

⇒ bei pH 2: K‘ = $(3.3\times10^{-14})(6.31\times10^{18}) = 2.08\times10^{5}$
⇒ bei pH 8: K‘ = $(5.6\times10^{-3})(6.31\times10^{18}) = 3.53\times10^{16}$

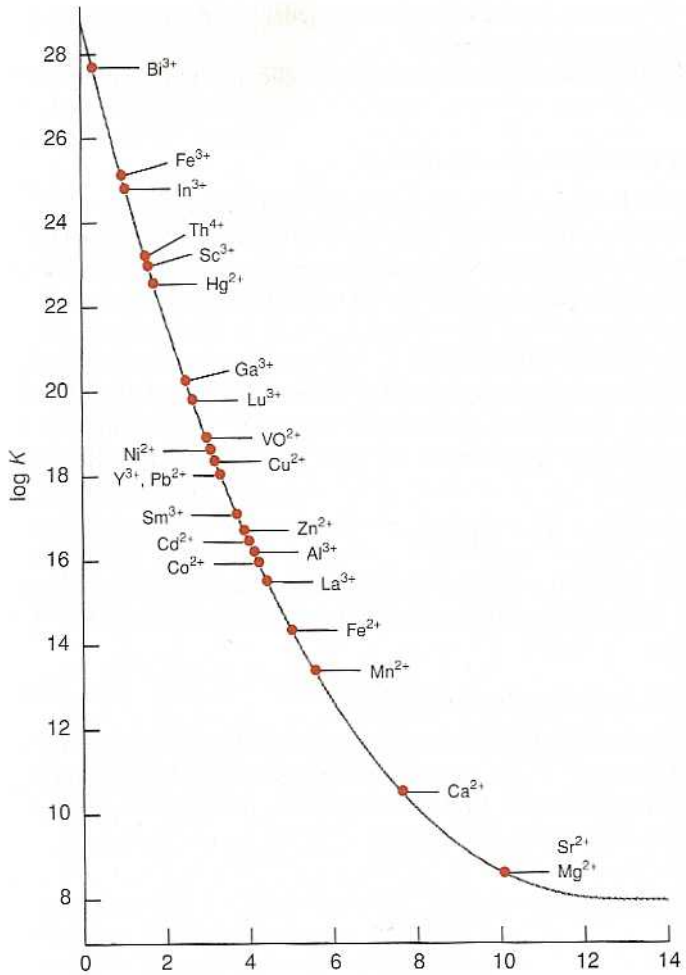
da bei der Dissoziation des CuY^{2-} Komplexes gleiche Mengen an EDTA und Cu^{2+} entstehen müssen:

	Cu^{2+} +	EDTA ⇌	CuY^{2-}
Ausgangskonzentration (M)	0	0	0.01
Endkonzentration (M)	x	x	0.01-x

⇒ $K' = \frac{0.01 - x}{x^2}$ = 2.08×10^{5} (bei pH 2) bzw. 3.53×10^{16} (pH 8)

⇒ Auflösen nach x (=[Cu^{2+}]) ⇒ [Cu^{2+}] = 2.2×10^{-4} M bei pH 2
(d.h. Dissoziationsgrad des Komplexes bereits 2.2% (α=[Cu^{2+}]/[CuY^{2-}])

Cu^{2+} = 5.3×10^{-10} M bei pH 8



Mindest-pH für eine erfolgreiche Titration mit EDTA. Der minimale pH wurde willkürlich als der pH definiert, an dem K‘ = 1×10^{6} ist.

Titrationskurven

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K' = (\alpha_{Y4-})K$$

Berechnung der Titration:
Bsp.

50 ml einer 0.05 M Cu^{2+} (gepuffert auf pH 8) mit 0.05 M EDTA

$K' = (5.6\text{x}10^{-3})(6.31\text{x}10^{18}) = 3.53\text{x}10^{16}$ (s.o.)

⇒ zugesetzte Volumen EDTA am Äquivalenzpunkt = 50 mL

Vor dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 3 mL EDTA):

$$[Cu^{+}] = \underbrace{\left(\frac{50-3}{50}\right)}_{\text{übrigbleibender Anteil } Cu^{2+}} \overbrace{(0.05)}^{\text{Ausgangskonz. } Cu^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50}{53}\right)}_{\text{Verdünnungs-faktor}} = 0.044\,M \Rightarrow pCu^{2+} = -\log[Cu^{2+}] = 1.35$$

Ausgansvolumen

Gesamtvolumen

Metallionenexponent

Am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 50 mL EDTA):

⇒ nahezu alles Kupfer liegt in Form von CuY^{2-} vor (Dissoziation wird für die Berechnung von $[CuY^{2-}]$ vernachlässigt)

$$[CuY^{2-}] = \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangs-Konzentration}} \underbrace{\left(\frac{50}{100}\right)}_{\text{Verdünnungs-faktor}} = 0.025\,M$$

Ausgansvolumen

Gesamtvolumen

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

	Cu^{2+} +	EDTA ⇌	CuY^{-}
Ausgangskonzentration (M)	-	-	0.025
Endkonzentration (M)	x	x	0.025-x

$$\frac{0.025 - x}{x^2} = 3.53 \times 10^{16} \qquad \Rightarrow x = 8.42\text{x}10^{-10}\ M \Rightarrow pCu^{2+} = 9.07$$

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 51 mL EDTA):

$$[EDTA] = \overbrace{(0.05)}^{\text{Ausgangskonz. EDTA}}\underbrace{\left(\frac{1}{101}\right)}_{\text{Verdünnungs-faktor}} = 4.95 \times 10^{-4}\ M$$

Volumen des EDTA-Überschusses

Gesamtvolumen der Lösung

$$[CuY^{2-}] = \overbrace{(0.05)}^{\text{Ausgangskonz. } Cu^{2+}}\underbrace{\left(\frac{50}{101}\right)}_{\text{Verdünnungs-faktor}} = 2.48 \times 10^{-2}\ M$$

Ausgangsvolumen von Cu^{2+}

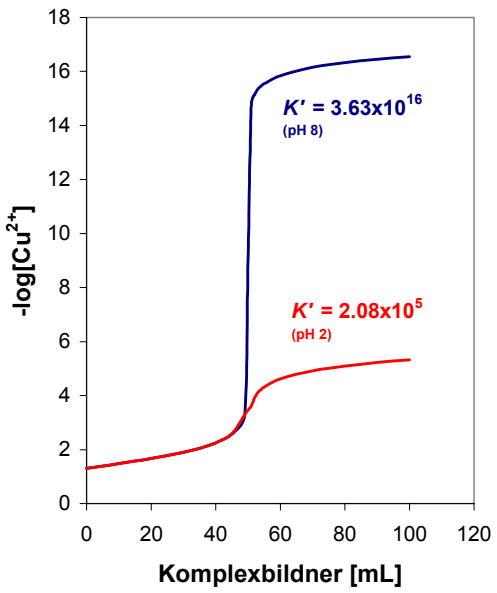
Gesamtvolumen der Lösung

$\Rightarrow$ daraus ergibt sich eine Cu^{2+}-Konzentration

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

$$\frac{[2.48 \times 10^{-2}]}{[Cu^{2+}][4.95 \times 10^{-4}]} = 3.53 \times 10^{16} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 1.42\text{x}10^{-15} \Rightarrow pCu^{2+} = 14.8$$

Theoretische Titrationskurve für die Umsetzung von 50 mL 0.05 M Cu^{2+}-Lsg mit 0.05 M EDTA



Hilfskomplexbildner

Der für EDTA-Titrationen oftmals gewünschte pH-Bereich (s.o.) läßt sich aufgrund der Ausfällung der Metallhydroxide nicht ohne weiteres einstellen. Durch den Zusatz eines Hilfskomplexbildners (z.B. Ammoniak), welcher lösliche Kompexe mit dem Metallion bildet (z.B. Amminkomplexe), kann das Metallion solange in Lösung gehalten werden bis EDTA zugegeben wird.

Bsp.

$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+}$ $\qquad \beta_1 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]} = 9.77x10^3$

$Cu^{2+} + 2\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+}$ $\qquad \beta_2 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^2} = 2.19x10^3$

$Cu^{2+} + 3\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+}$ $\qquad \beta_3 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^3} = 5.37x10^2$

$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $\qquad \beta_4 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 9.33x10^1$

β = Bruttostabilitätskonstante

Anteil unkomplexierter Cu^{2+} -Ionen (α_{Cu2+}):

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+} + Amminkomplexe]}$$

$[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \beta_1[Cu^{2+}][NH_3]$. und $[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \beta_2[Cu^{2+}][NH_3]^2$ usw.

$[Cu^{2+} + Amminkomplexe] = [Cu^{2+}] + \beta_1[Cu^{2+}][NH_3] + \beta_2[Cu^{2+}][NH_3]^2 + \beta_3[Cu^{2+}][NH_3]^3 + \beta_4[Cu^{2+}][NH_3]^4$

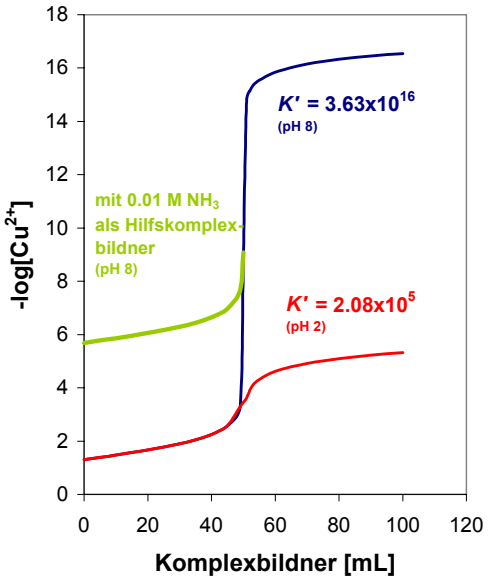
$[Cu^{2+} + Amminkomplexe] = [Cu^{2+}]\ (\beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4)$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}](1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4)}$$

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{1}{\left(1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4\right)}$$

Bsp. auf pH 8 $[NH_3]$ = 0.01 M

Theoretische Titrationskurve für die Umsetzung von 50 mL 0.05 M Cu^{2+}-Lsg mit 0.05 M EDTA bei Anwesenheit von 0.01 M NH_3 (gepuffert auf pH 8)

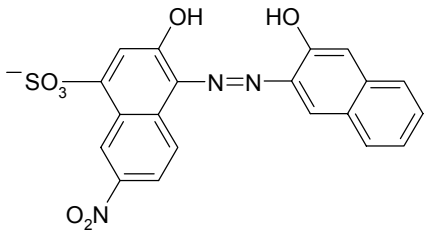


Metallindikatoren

Metallindikatoren werden zur Endpunktbestimmung von Titrationen mit EDTA eingesetzt. Die Indikatoren bilden mit den Metallionen ebenfalls Chelatkomplexe. Anforderungen:

- Farbänderungen bei Komplexierung mit Metallion
- weniger starke Bindung an Metallion als EDTA

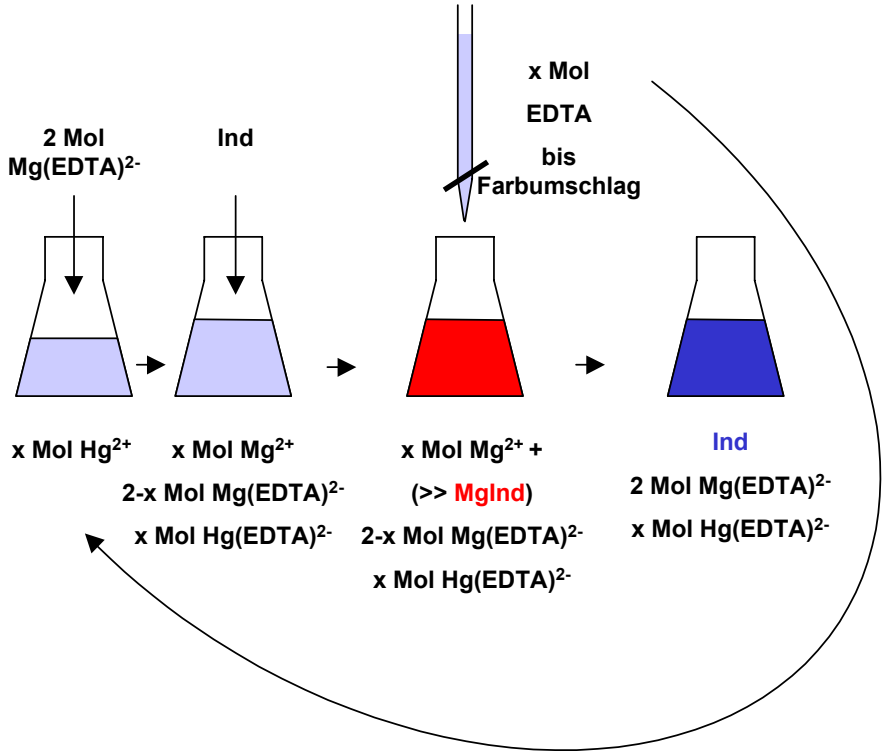
Bsp. Eriochromschwarz T



MgInd + EDTA → MgEDTA + Ind

⇒ da die meisten Metallindikatoren ebenfalls Säure-Base-Indikatoren sind, ist die Farbe des freien Indikators pH-abhängig ⇒ Indikatoren sind nur in bestimmten pH-Bereichen einsetzbar (z.B. Erio T nur oberhalb pH 6.5 da bei pH < 6.5 der freie Indikator weinrot ist)

⇒ steht kein geeigneter Metallindikator zur Verfügung, kann die Verdrängungstitration eingesetzt werden. So kann Hg^{2+} bestimmt werden, indem zunächst ein Überschuß $Mg(EDTA]^{2-}$ zugegeben wird und dann die durch Verdrängung durch Hg^{2+} freigesetzten Mg^{2+}-Ionen mit eingestellter EDTA titriert werden (Voraussetzung: Stabilitätskonstante des Hg^{2+}-EDTA-Komplexes muß größer sein als die des Mg^{2+}-Komplexes)



Maskierung

Die Maskierung wird zur Verhinderung von Interferenzen eines Elements bei der Analyse eines anderen Elements eingesetzt. Maskierungsreagenzien schützen die störende Komponente vor der Reaktion mit EDTA.

z.B. Cyanid (CN^-) bildet mit vielen Metallionen sehr stabile Komplexe (z.B. Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}), nicht aber mit mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} ⇒ Bestimmung der Wasserhärte ($[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$) in Gegenwart von CN^-

auch Fluorid (Maskierung z.B. von Fe^{3+}, Al^{3+}) als Maskierungsmittel.

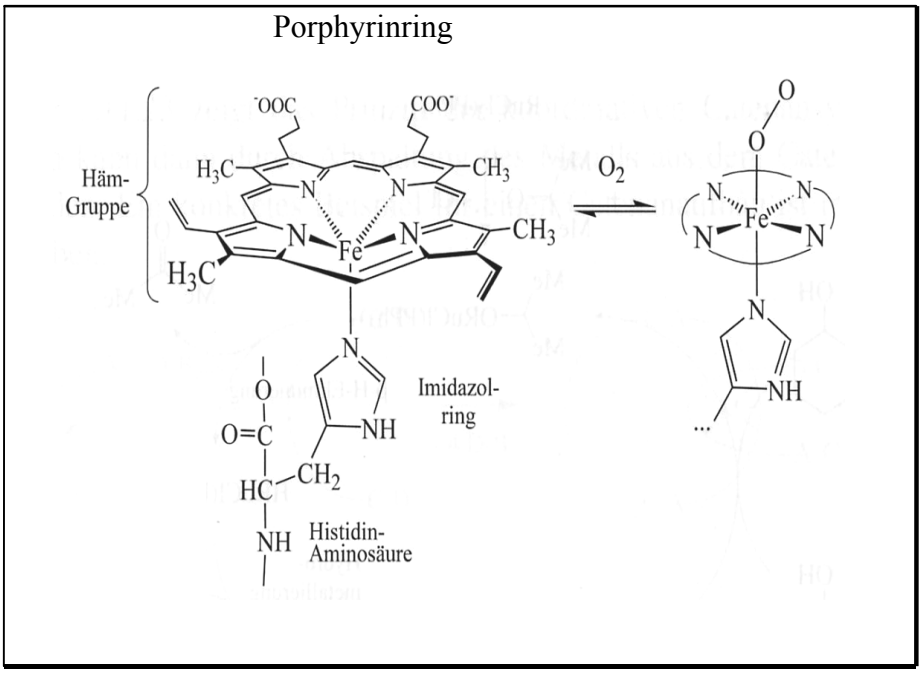
Exkurs – wichtige Chelatkomplexe

Anwendung von $Na_2[Ca(EDTA)]$ in der Medizin bei Vergiftungen durch Cd^{2+}, Pb^{2+} und Hg^{2+}

$$[Ca(EDTA)]^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + [Hg(EDTA)]^{2-}$$

Ausscheidung des Schwermetall-Chelat-Komplexes über den Urin

Der Hämring im Hämoglobin ist ein Komplex des Eisen(II)-Ions. Mit dem vierzähnigen Liganden bildet Fe^{2+} einen Chelatkomplex, der für den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen verantwortlich ist. Der Sauerstoff belegt dabei eine noch freie Koordinationsstelle des Fe(II)-Ions.



Die Sauerstoffbindung ist reversibel. Im arbeitenden Muskel mit dem geringeren Sauerstoffpartialdruck wird O_2 abgegeben und in der Lunge mit höherem Sauerstoffpartialdruck komplex an das venöse Blut gebunden.

Die stärkere Bindung von Kohlenmonoxid an die Hämgruppe ($K_{CO} \sim 200 \times K_{O2}$) bedingt die Giftigkeit von CO $\Rightarrow$ Kohlenmonoxid blockiert die Komplexbildung mit Sauerstoff.

Chlorophyll ist ein Magnesium-Porphyrin-Komplex, also ebenfalls ein Chelatkomplex.