

5. Komplexometrie

5.1. Exkurs: Komplexchemie

Definition eines Komplexes:

[1] Verbindung, die durch Anlagerung von Liganden (Lewis-Basen) an ein Zentralatom (Lewis-Säure) entsteht.

[2] Komplexe sind chemische Verbindungen, deren Zentralteilchen (geladen oder ungeladen) mehr Liganden bindet als seiner Ladung und/oder Stellung im Periodensystem entsprechen.

- Komplexe werden hauptsächlich, aber nicht ausschließlich von (Übergangs-)metallen gebildet. Daneben findet man Komplexe in Gruppe 13 (B, Al, Ga, In, Tl), Gruppe 16 (O, S, Se, Te, Po) und bei Cu, As, Au.
- Definition ist unscharf, und Oxoanionen werden manchmal auch als Komplexe behandelt.
- Bei der Komplexchemie spielt die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms und die Donator-Fähigkeit der Liganden eine ganz entscheidende Rolle.
- Dabei gilt die Oktettregel für den p-Block, die 18-Elektronen-Regel für den d-Block.
- Beachte: Oxidationsstufe, Anzahl der d-Elektronen, Ligandenzahl, Geometrie des Komplexes, Isomerie, Kristallfeld, Δ_o , Elektronenspin, Magnetismus
- Biochemisch wichtige Komplexe sind Häm (Fe-Zentralatom und Porphyrin-Ring), Chlorophyll (Mg-Zentralatom und Porphyrin-Ring), Insulin (Zn-Komplex), Vitamin B₁₂ (Co-Zentralatom und Porphyrin-Ring), Eisen-Schwefel und Zink-Schwefel-Komplexe.

Beispiele: (Elektronenkonfiguration am Zentralatom)

Bor	O.S.	2s	2p		
B	0	↑↓	↑		
B ³⁺	+3				
B(OH) ₃	+3	↑↓	↑↓	↑	↑
[B(OH) ₄] ⁻	+3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Schwefel	O.S.	3s	3p		
S	0	↑↓	↑↓	↑	↑
H ₂ S	-2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

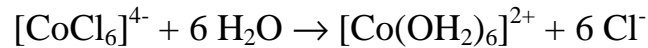
Fe	O.S.	3d					4s	4p		
Fe	0	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
Fe(CO) ₅	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Fe ²⁺	+2	↑↓	↑	↑	↑	↑				
FeCP ₂	+2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Cu	O.S.	3d					4s	4p		
Cu	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Cu ⁺	+1	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
[Cu(CN ₄) ₃] ³⁻	+1	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Cu ²⁺	+2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	+2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

! Kupfer zeigt, daß auch Komplexe mit weniger als 18 Elektronen (hier [Cu(NH₃)₄]²⁺) in H₂O **stabiler** sein können, als solche mit 18 Elektronen (hier [Cu(CN₄)₃]³⁻). Die Solvatationsenergie (Hydratationsenergie) von Cu⁺-Salzen ist größer als die von Cu²⁺-Salzen.

Wichtige Komplexreaktionen:

● Ligandenaustausch (insbesondere Hydrolyse)



- Dabei ändert sich Δ_{O} (spektrochemische Reihe), λ_{max} und die Farbe des Komplexes (hier von blau nach pink).
- Solche Farbänderungen können zur quantitativen Bestimmung von Metallionen und Liganden benutzt werden (s.u.).



$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ist pfahlgelb, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ ist **blutrot**



$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ist **blaugrün**, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ ist **violett**

● Redox-Reaktionen

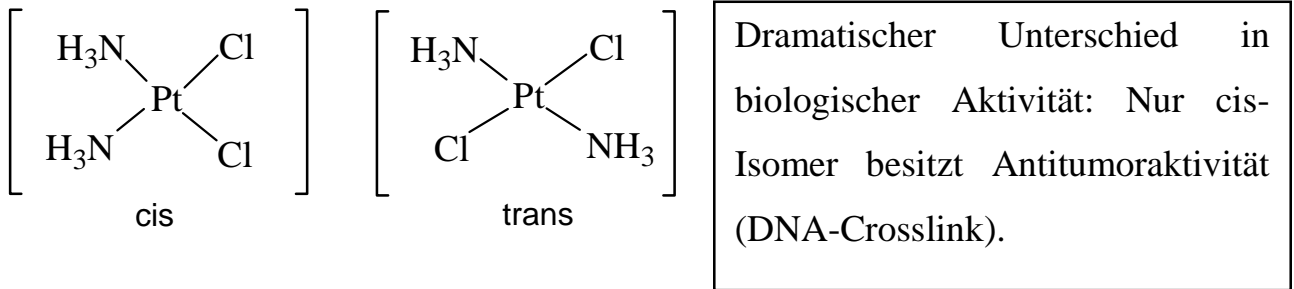
Siehe Ferroin (**rot**) → Ferriin (**blau**)

! Beachte: Redoxreaktionen führen oftmals zu Änderungen in der Koordinationszahl und Geometrie. Mechanistisch spielen Elektronentransfer (z.B. Cytochrom *c*) und Ligandenaustausch (z.B. Hämoglobin) eine große Rolle.

- Isomerisierung

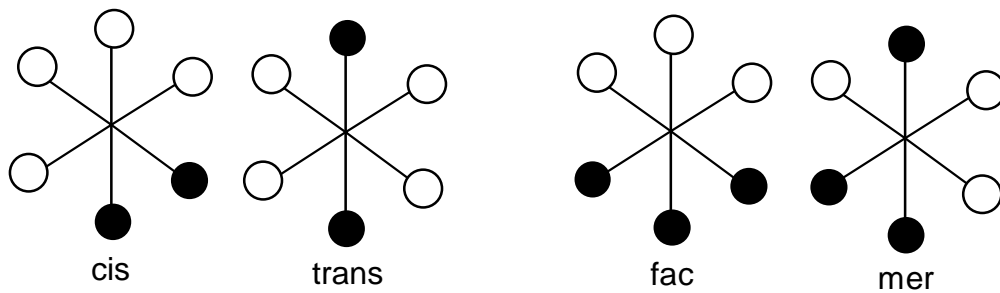
Isomerisierung erfolgt **innerhalb** des Komplexes (intramolekular).
Umlagerungsreaktionen ohne Liganden- oder Elektronenaustausch.

Cis-trans-Isomerie in planaren Komplexen (KZ = 4)



! Beachte: KZ = 4 kann auch Tetraeder bilden. Damit gibt es Isomerie zwischen planarer und tetraedrischer Form. Tetraeder selbst nicht isomer mit 2x2 Liganden.

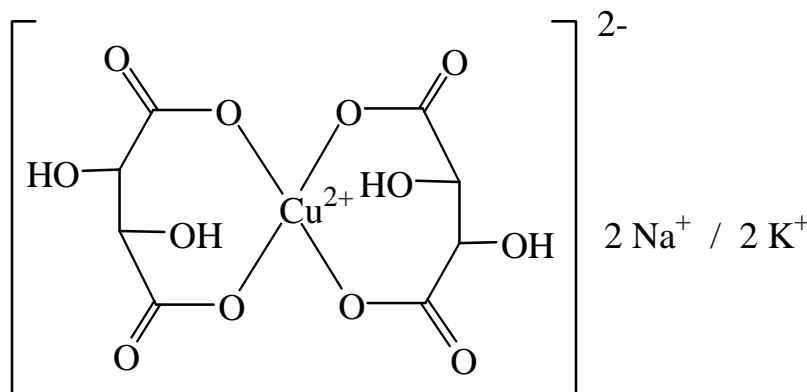
Cis-trans-Isomerie (2+4) und *fac-mer*-Isomerie (3+3) in oktaedrischen Komplexen (KZ = 6)



Anwendungsbeispiele in der quantitativen Analyse

[1] Fehling'sche Lösung zum Nachweis von reduzierenden Zuckern

- Cu^{2+} -Komplex reagiert mit den Aldehyd-Gruppen von reduzierenden Zuckern (z.B. Glucose) zu ziegelrotem Cu_2O ↓ (Aldehyd wird zu Säure oxidiert). Reaktion ist unspezifisch, auch Ketole reagieren.
- Cu^{2+} muß als Komplex verwendet werden, da im Alkalischen sonst blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausfällt, das sich in schwarzes CuO umwandelt.
- Verwendet wird ein quadratisch planarer **Tatratkomplex** (ein Chelatkomplex). Reduktion des Komplexes führt zu instabilem Cu^+ -Komplex, der - anders als der Cu^{2+} -Komplex - unter diesen Bedingungen hydrolysiert wird (s.o.). Es entsteht Niederschlag von **gelbem** $\text{Cu}(\text{OH})$, das sich in **ziegelrotes** Cu_2O umwandelt.



Im Prinzip könnte auch ein NH_3 -Komplex verwendet werden. Allerdings ist der Ligandenaustausch von $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ mit NH_3 schwierig. Nur bei großem NH_3 -Überschuß wird $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ gebildet → keine stöchiometrischen Verhältnisse.

Ursachen: (a) sterische Hinderung durch NH_3 -Pyramiden nimmt zu, (b) Coulomb'sche Abstoßung zwischen Liganden nimmt zu, statistische Wahrscheinlichkeit für Austausch nimmt ab.

→ **Chelatkomplexe sind viel stabiler als einfache Komplexe.**

5.2. Chelatkomplexe

Zwei oder mehr Liganden sind Teil desselben Moleküls. Im Vergleich zu einfachen Komplexen ist Umkomplexierung wahrscheinlicher wegen (a) Zunahme der Entropie (\rightarrow Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$), (b) statistischer Wahrscheinlichkeit der richtigen Orientierung des zweiten ‚Liganden‘.

Beispiel:

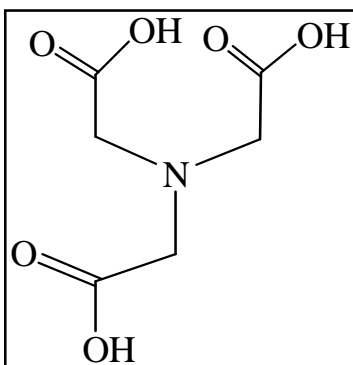


aus 3 Teilchen entstehen 3 Teilchen, d.h. Entropie bleibt konstant $\rightarrow K = 6 \cdot 10^4$



aus 2 Teilchen entstehen 3 Teilchen, d.h. Entropie nimmt zu $\rightarrow K = 2 \cdot 10^7$

Beispiele häufig verwendeter Chelatbildner:

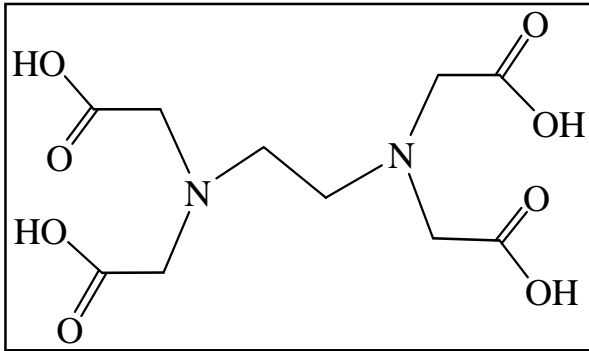


“Nitriloessigsäure”

(Titrplex[®] I, Komplexon[®] I,

Itrinal[®] I)

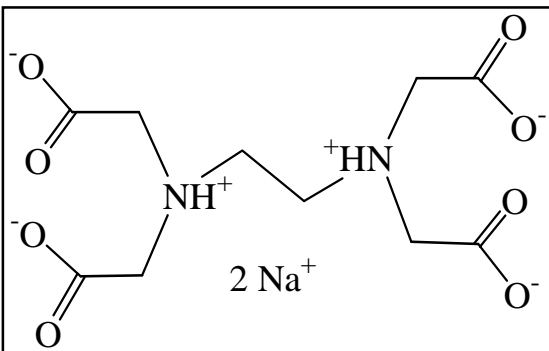
4 Ligandenstellen (tetradentat)



“Ethylenediamintetraessigsäure”

(EDTE, EDTA, Titriplex[®] II, Komplexon[®] II, Itrinal[®] II)

im dissoz. Zustand 6
Ligandenstellen (hexadentat)

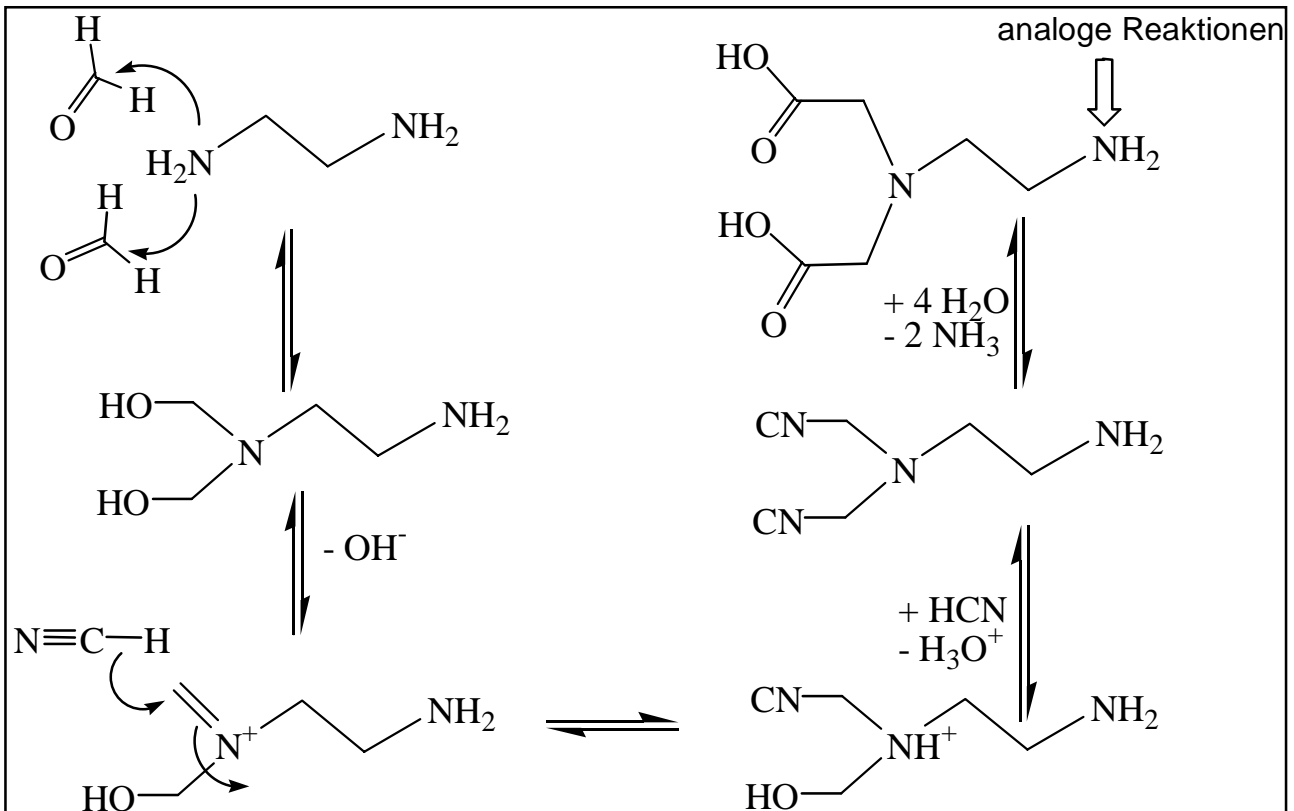


“Na-Ethylenediamintetraessigsäure”

(Titriplex[®] III, Komplexon[®] III, Itrinal[®] III)

6 Ligandenstellen (hexadentat)

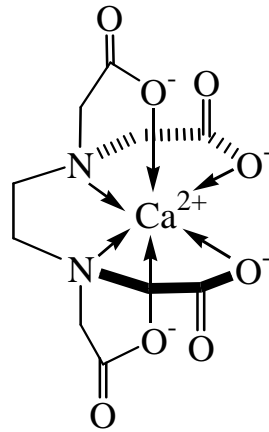
Synthese von EDTA:



Anwendung von Na₂EDTA:

● Nachweis von Ca²⁺ Ionen

Bei Zugabe von Ca²⁺ Ionen entsteht ein oktaedrischer Komplex. Dabei werden pro Na₂EDTA oder Ca²⁺ zwei H⁺ Ionen frei. Die Lösung wird durch Komplexbildung sauer (Konkurrenz von Ca²⁺ und H⁺, pK_S = -10,7). Dadurch sinkt auch Komplexstabilität. In Abwesenheit von pH-Meter oder Indikator kann man eine solche Lösung mit KIO₃ und KI (s.o.) ‚entwickeln‘ (Schwarzbach, 1945).



$\text{KIO}_3 + 5 \text{KI} \rightarrow$ Reaktion findet im Neutralen nicht statt

$\text{KIO}_3 + 5 \text{KI} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{HIO}_3 + 5 \text{I}_2 + 6 \text{K}^+$

$\text{HIO}_3 + 5 \text{HI} \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ I₂ kann man titrieren

Moderne Methoden verwenden Puffertablette. Sie enthält:

NH₄Cl

Pufferung

Eriochromschwarz T

Indikator (Umschlag rot-violett-blau-rot, undeutlich)

Methylorange

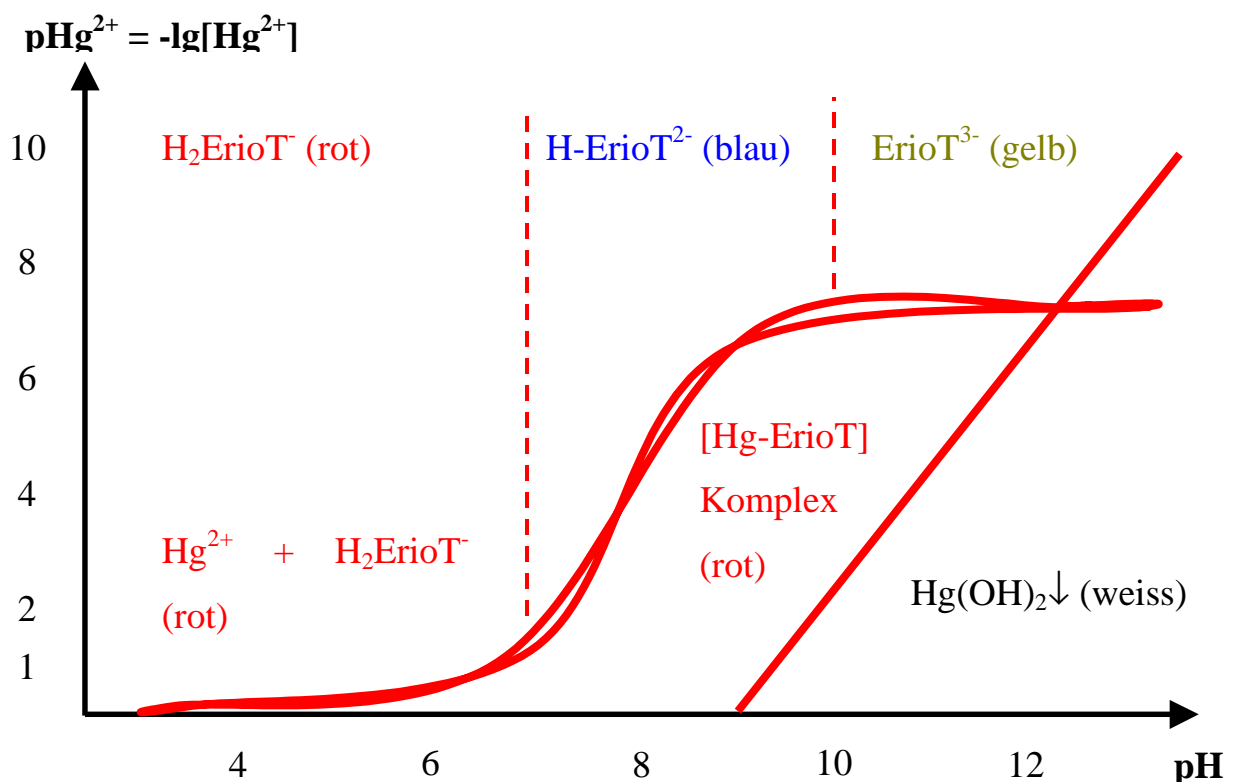
zur Farbmischung (Umschlag rot-grau-grün)

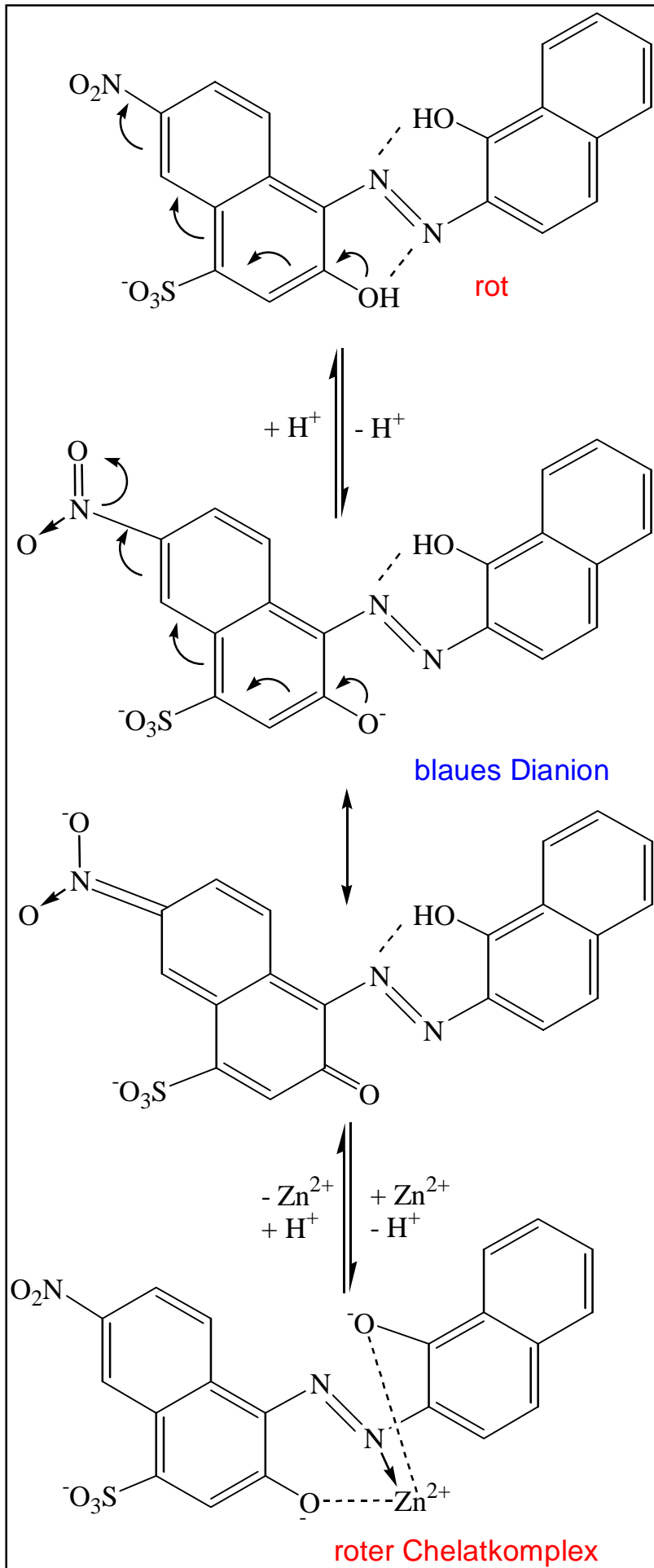
Dieser Puffer bewirkt, daß pH bei 10 bleibt. NH₃ komplexiert Metallionen als NH₃-Komplexe, so daß sie im Alkalischen nicht ausfallen.

Urtiter: EDTA zur MgSO_4 , ZnSO_4 Einstellung
Zn-, Cu-, Pb-Salze zur EDTA-Einstellung

Indikatoren: Erio T, Xylenolorange, Calconcarbonsäure

Farbwechsel bei Erio T ($\text{p}K_s = 6,33$) von rot über blau zu rot ist optisch nicht erkennbar. Methylorange-Zugabe ändert Umschlag zu rot \rightarrow grau \rightarrow grün.

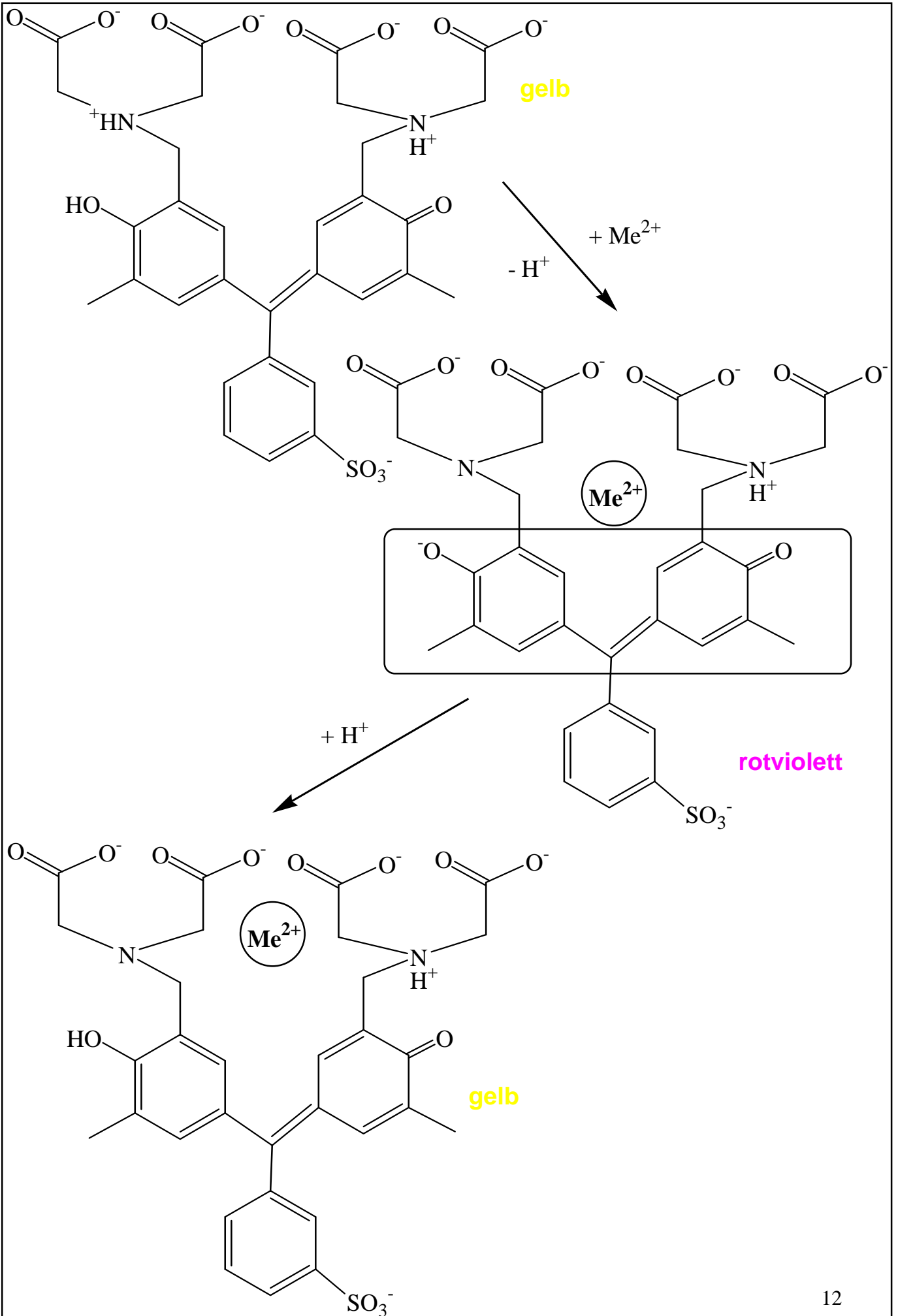




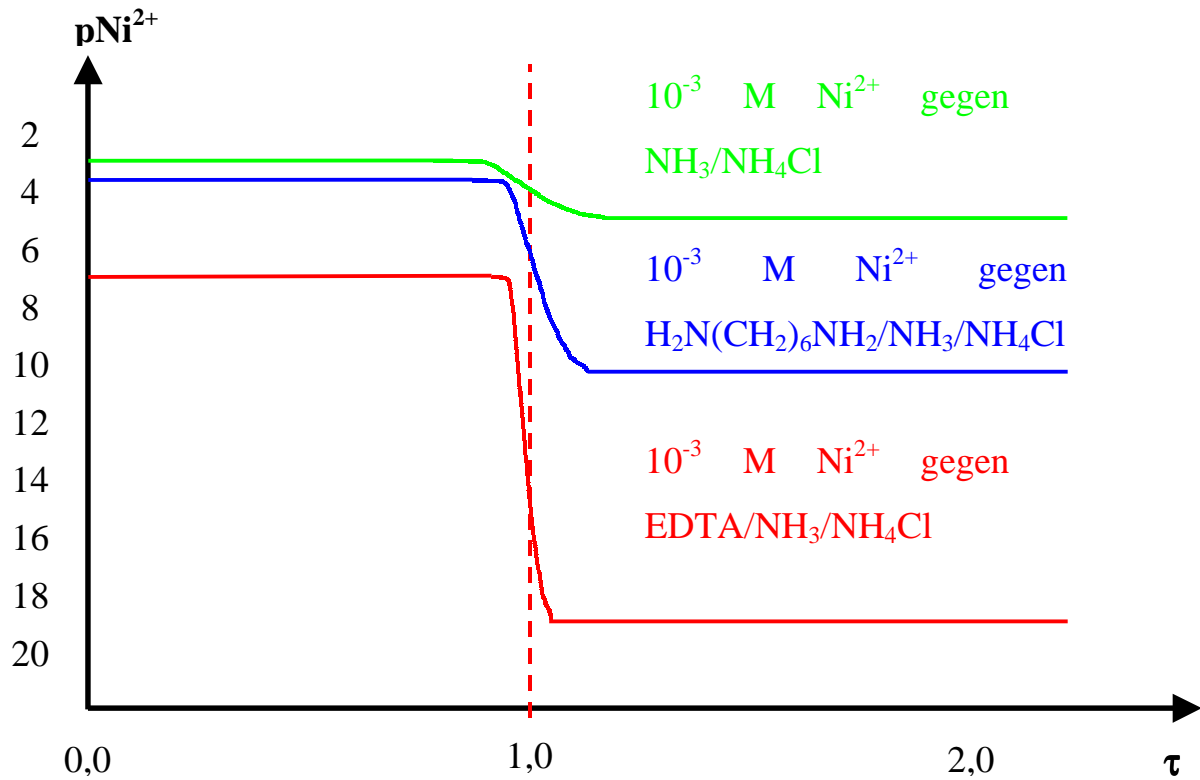
Xylenolorange als Indikator:

Auch hier spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle (Konkurrenz zwischen H^+ und Me^{2+}).

$H_6\text{-Xyl} \rightarrow H_5\text{-Xyl}^-$	$pK_S = -1,2$	H^+ aus $-\text{SO}_3\text{H}$
$H_5\text{-Xyl}^- \rightarrow H_4\text{-Xyl}^{2-}$	$pK_S = +2,6$	H^+ aus $-\text{AcOH}$
$H_4\text{-Xyl}^{2-} \rightarrow H_3\text{-Xyl}^{3-}$	$pK_S = +3,2$	H^+ aus $-\text{AcOH}$
$H_3\text{-Xyl}^{3-} \rightarrow H_2\text{-Xyl}^{4-}$	$pK_S = +6,4$	H^+ aus $-\text{Phenol}$ (\rightarrow Farbumschlag!)
$H_2\text{-Xyl}^{4-} \rightarrow H\text{-Xyl}^{5-}$	$pK_S = +10,4$	H^+ aus $-\text{NH}^+$
$H\text{-Xyl}^{5-} \rightarrow \text{Xyl}^{6-}$	$pK_S = +12,3$	H^+ aus $-\text{NH}^+$



Titration curves:



- Vor der Bestimmung mit EDTA liegt Ni²⁺ bereits als NH₃-Komplex vor → Sprung von pNi²⁺ von 3 nach 7.
- Titration curve with NH₃ shows no jump → Ni²⁺ (and other metal ions) not titratable with NH₃!
- Calculation of the titration curve is divided into different sections → different formulas for the ion exponent $pMe^{2+} = -\lg[Me^{2+}]$ for before, at and after the EP: (ges. = total, not complexed, K_e = effective substitution constant)

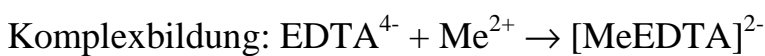
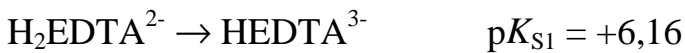
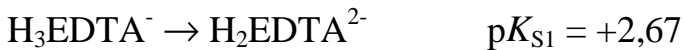
$$pMe^{2+} = -\lg([Me^{2+}_{ges.}] - [EDTA]_{ges.})$$

$$pMe^{2+} = -\lg([Me^{2+}_{ges.}] - \lg K_e)/2$$

$$pMe^{2+} = -\lg[Me^{2+}_{ges.}] - (\lg K_e - \lg([EDTA] - [Me^{2+}_{ges.}]))$$

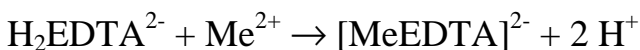
Effektive Substitutionskonstante K_e :

K_e berücksichtigt, daß EDTA bei neutralem pH nicht vollständig deprotoniert/dissoziiert ist.



Problem: EDTA^{4-} liegt nur im stark Alkalischen vor. Dort fallen die meisten Me^{2+} als $\text{Me}(\text{OH})_2$ aus. Im stark Sauren hingegen entstehen keine Komplexe, dort werden die Liganden vom Metallion entfernt.

Bei pH 2-6 liegt hingegen hauptsächlich $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ vor. Komplexierung erfolgt von daher oftmals vor vollständiger Deprotonierung.



Komplexbildung geht vor Protonierung (Konkurrenz Me^{2+} und $\text{H}^+ \rightarrow$ pH-Effekte, Bindungskonstanten)

Der **Verteilungskoeffizient α** berücksichtigt, daß nicht alle EDTA-Moleküle als EDTA^{4-} vorliegen und/oder daß bei der Komplexierung Protonen frei werden. α trägt dem Umstand Rechnung, daß meistens mit $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, also unter H^+ -Störung titriert wird.

$$\alpha = \frac{[\text{EDTA}_{\text{g.n.k.}}]}{[\text{EDTA}^{4-}]} \quad \text{g.n.k.} = \text{gesamt, nicht komplexiert}$$

Im stark **alkalischen** Milieu ist $\alpha \approx 1$, ansonsten >1 .

Der **Verteilungskoeffizient** β berücksichtigt in analoger Weise, daß in manchen Fällen am Metallion schon Liganden vorhanden sind (z.B. OH_2 , NH_3), die vor der Komplexbildung entfernt werden müssen (,Umkomplexierung‘).

$$\beta = \frac{[\text{Me}^{2+}_{\text{g.n.EDTAk.}}]}{[\text{Me}^{2+}_{\text{frei}}]} \quad \text{g.n.EDTA k = gesamt, nicht EDTA-komplexiert}$$

Im stark **sauren** Milieu ist $\alpha \approx 1$, ansonsten >1 .

Gleichgewichtskonstante K :

$$K = \frac{[\text{MeEDTA}^{2-}]}{[\text{Me}^{2+}_{\text{frei}}][\text{EDTA}^{4-}]} = \frac{[\text{MeEDTA}^{2-}]}{[\text{Me}^{2+}_{\text{g.n.EDTAk.}}][\text{EDTA}_{\text{g.n.k.}}]} \cdot \alpha \cdot \beta$$

oder zusammengefasst: $K = K_e \cdot \alpha \cdot \beta$ und $K_e < K$

K_e bestimmt die Gestalt der Titrationskurve. Es gibt die Abhängigkeit der Komplexstabilität vom pH-Wert und anderen Liganden/Komplexbildnern an.

Da die Werte von α und β in Abhängigkeit vom pH notwendigerweise in verschiedene Richtungen laufen, ist es unmöglich, daß beide 1 sind. Bei pH 12 ist $\alpha = 1$, aber β geht hoch, bei pH 1 ist $\beta = 1$, aber α geht hoch.