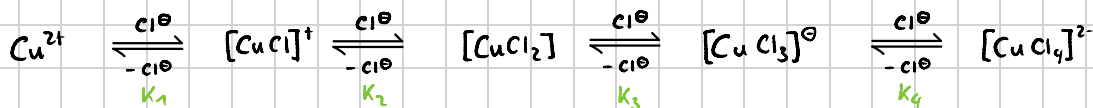


# ÜS 11 - Koordinationschemie II

## Komplexbildungsgleichgewichte

Komplexbildungsreaktionen können thermodynamisch als Gleichgewichtsreaktionen betrachtet werden um Konzentrationen von Komplexen vorherzusagen. Komplexe mit mehreren gleichen Liganden bilden sich in der Regel sukzessive.



Für jeden Schritt können wir eine Gleichgewichtskonstante definieren, die dimensionslos ist, auch wenn wir nur Konzentrationen und keine Aktivitäten schreiben. **! K hat keine Einheit !**

$$K_1 = \frac{[\text{CuCl}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} \quad K_2 = \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-]} \quad K_3 = \frac{[\text{CuCl}_3^-]}{[\text{CuCl}_2][\text{Cl}^-]} \quad K_4 = \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{CuCl}_3^-][\text{Cl}^-]}$$

Daneben lassen sich Komplexbildungskonstanten  $\beta$  für jede "Ligandenstufe" definieren, die einfach das Produkt aller Gleichgewichtskonstanten, bis zu dieser Ligandenstufe sind.

$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_1 & \beta_3 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 & \beta_1 &= \frac{[\text{CuCl}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} & \beta_3 &= \frac{[\text{CuCl}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^3} \\ \beta_2 &= K_1 \cdot K_2 & \beta_4 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 & \beta_2 &= \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} & \beta_4 &= \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4} \end{aligned}$$

Die Ligandenstufe mit dem grössten  $\beta$  ist die stabilste und  $\beta$  ist auch dimensionslos. **!  $\beta$  hat keine Einheit !**

Aus den  $\beta$ s lassen sich auch die Gleichgewichtskonstanten berechnen:

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} \\ &= \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{CuCl}^+]} = \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{CuCl}^+]} = \beta_2 \cdot \beta_1^{-1} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = K_2 \end{aligned}$$

## Erhaltungssätze

Analog zu Säure-Base-Reaktionen können auch bei Komplexbildungsreaktionen Massenbilanzen für  $[M]_{\text{tot}}$  und  $[L]_{\text{tot}}$  aufgestellt werden:

$$[\text{Cu}]_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^+] + [\text{CuCl}_2] + [\text{CuCl}_3^-] + [\text{CuCl}_4^{2-}]$$

$$[\text{Cl}]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CuCl}^+] + 2[\text{CuCl}_2] + 3[\text{CuCl}_3^-] + 4[\text{CuCl}_4^{2-}]$$

## Gleichgewichtskonzentrationen berechnen (Fall: $[M]_{\text{tot}} = [L]_{\text{tot}}$ , $\beta_1, \beta_2 \gg 0$ )

Wir geben gleich viel Metall wie Ligand in Lösung, was bedeutet, dass nicht genügend Liganden in der Lösung sind, um jedes Metall mehrfach zu koordinieren. Da aber die Komplexbildungskonstanten grösser als null sind, können wir annehmen, dass so gut wie keine Liganden frei vorliegen. ( $[L] \approx 0$ )  
Für die zweite Annahme machen wir ein Gedankenexperiment. Wir nehmen an, dass die gesamte Menge an M und L zu Beginn vollständig zu ML reagiert. Dann haben wir nur noch ML in der Lösung. Wenn wir jetzt M oder  $ML_2$  haben wollen, muss folgende Reaktion passieren.



Deswegen muss  $[M] = [ML_2]$  gelten, da für jedes entstandene M auch ein  $ML_2$  entstehen muss.

2 Annahmen:  $[L] \approx 0$  und  $[M] = [ML_2]$



Erhaltungssätze: 
$$\begin{aligned} [M]_{\text{tot}} &= [M] + [ML] + [ML_2] \\ [L]_{\text{tot}} &= [L] + [ML] + 2[ML_2] \end{aligned} \quad \beta_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2}$$

Für unsere hypothetische Reaktion (1) lässt sich eine Gleichgewichtskonstante aufstellen.

$$\begin{aligned} 2 \text{ ML} &\rightleftharpoons \text{M} + \text{ML}_2 \Rightarrow K = \frac{[\text{M}][\text{ML}_2]}{[\text{ML}]^2} = \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]} \cdot \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}]} \cdot \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]} = \underbrace{\frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]}}_{K_1^{-1}} \cdot \underbrace{\frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]}}_{K_2} = \frac{K_2}{K_1} \\ \Rightarrow K &= \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{M}][\text{ML}_2]}{[\text{ML}]^2} = \frac{[\text{M}]^2}{[\text{ML}]^2} = \frac{K_2}{K_1} \Rightarrow \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]} \Rightarrow [\text{M}] = [\text{ML}] \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \end{aligned}$$

Nur noch 2 Unbekannte: In Massenbilanz einsetzen:

$$[M]_{\text{tot}} = [M] + [ML] + [ML_2] = 2[M] + [ML] = 2 \cdot \left( [ML] \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \right) + [ML] = [ML] \left( 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + 1 \right)$$

$$[M]_{\text{tot}} = [ML] \left( 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + 1 \right) \Rightarrow [ML] = \frac{[M]_{\text{tot}}}{2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + 1} \quad \left. \begin{array}{l} \text{nur noch} \\ \text{Konstanten} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Zahlenwert berechnen}$$

Jetzt kann man  $[ML]$  in  $[M]_{\text{tot}} = 2[M] + [ML] = 2[ML_2] + [ML]$  einsetzen und die restlichen Konzentrationen berechnen.

# Altprüfungsbeispiel (WZ024)

- 4) Die deprotonierte Form des Taurins ( $\text{Tau}^- = \text{L}^-$ ) bildet mit  $\text{Ag}^+$  in Wasser die Komplexe  $\text{AgL}$  und  $\text{AgL}_2^-$ . Die gemessenen Komplexbildungskonstanten betragen: <sup>[4]</sup>

•  $\log \beta_1 = \log K_1 = 3.53$  •  $\log \beta_2 = 6.48$  ( $\log K_2 = 2.95$ )

Die Verbindung  $\text{AgL}$  <sup>[5]</sup> wird in Wasser gelöst, sodass folglich  $[\text{L}]_{\text{tot}} = [\text{Ag}]_{\text{tot}} = 0.032 \text{ M}$ .

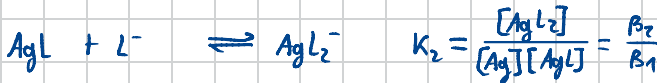
- i) Formulieren Sie die sich in dieser Lösung einstellenden Komplexbildungsgleichgewichte mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten, sowie die Erhaltungssätze für das System  $\text{L}^-/\text{Ag}^+/\text{AgL}/\text{AgL}_2^-$ . (2 Punkte)

Hinweis: Protonierungsgleichgewichte von  $\text{L}^-$  dürfen vernachlässigt werden.

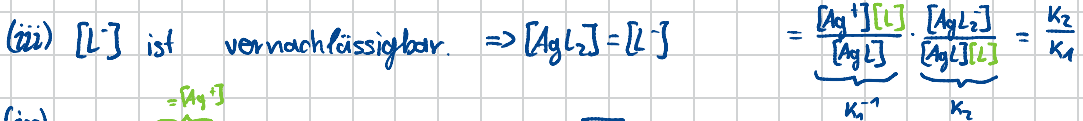
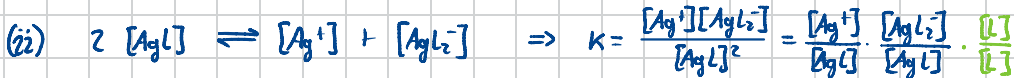
- ii) Ermitteln Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:  $2 \text{AgL} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{AgL}_2^-$  (2 Punkte)

- iii) Nennen Sie die Spezies, die in dieser Lösung in mutmasslich vernachlässigbarer Gleichgewichtskonzentration vorliegt (im Vergleich zu den übrigen beteiligten Spezies). (1 Punkt)

- ii) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgL}$ ,  $\text{AgL}_2^-$  und  $\text{L}^-$ . (3 Punkte)



$$\left. \begin{aligned} [\text{Ag}]_{\text{tot}} &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgL}] + [\text{AgL}_2^-] \\ [\text{L}]_{\text{tot}} &= [\text{Ag}] + 2[\text{AgL}_2^-] + [\text{L}^-] + \underbrace{[\text{HL}]}_{\text{Protonierte Spezies von L}^- \text{ dürfen vernachlässigt werden}} + \underbrace{[\text{H}_2\text{L}^+]}_{\text{Protonierte Spezies von L}^- \text{ dürfen vernachlässigt werden}} \end{aligned} \right\} [\text{Ag}]_{\text{tot}} = [\text{L}]_{\text{tot}} = 0.032 \text{ M}$$



(iv)  $K = \frac{[\text{AgL}_2^-][\text{Ag}^+]}{[\text{AgL}]^2} = \frac{K_2}{K_1} \Rightarrow \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgL}]} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{AgL}] \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$

$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgL}] + [\text{AgL}_2^-] = 2[\text{Ag}^+] + [\text{AgL}] = 2([\text{AgL}] \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}) + [\text{AgL}] = [\text{AgL}](2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + 1)$

$\Rightarrow [\text{AgL}] = \frac{[\text{Ag}]_{\text{tot}}}{2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + 1} = \underline{1.58 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$

$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = 2[\text{Ag}^+] + [\text{AgL}] \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{AgL}_2^-] = \frac{[\text{Ag}]_{\text{tot}} - [\text{AgL}]}{2} = \underline{8.10 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$

$[\text{L}]_{\text{tot}} = [\text{L}^-] + [\text{AgL}] + 2[\text{AgL}_2^-] \Leftrightarrow [\text{L}^-] = [\text{L}]_{\text{tot}} - [\text{AgL}] - 2[\text{AgL}_2^-] = \underline{5.75 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$

## Gleichgewichtskonzentrationen berechnen (Fall: $[M]_{\text{tot}} \ll [L]_{\text{tot}}$ , $\beta_{i-1} \ll \beta_i$ )

Hier liegen die Liganden im Überschuss vor. Um abzuschätzen, welcher Komplex am meisten gebildet wird schaut man auf die Komplexbildungskonstanten  $\beta$ , denn der Komplex mit dem höchsten  $\beta$  ist der stabilste Komplex. Dadurch, dass  $[L]_{\text{tot}}$  deutlich grösser als  $[M]_{\text{tot}}$  ist, können wir davon ausgehen, dass fast vollständig nur der stabilste Komplex (hier  $ML_3$ ) in Lösung vorkommt. ( $[M] \approx [ML] \approx [ML_2] \approx 0$ )



Erhaltungssätze:

$$\begin{aligned} [M]_{\text{tot}} &= [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] \Rightarrow [M]_{\text{tot}} = [ML_3] \\ [L]_{\text{tot}} &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] \Rightarrow [L]_{\text{tot}} = [L] + 3[M]_{\text{tot}} \\ &= [L]_{\text{tot}} \Rightarrow [L]_{\text{tot}} = [L] \quad [L]_{\text{tot}} \gg [M]_{\text{tot}} \end{aligned}$$

Da wir nun  $[ML_3]$  und  $[L]$  kennen können wir das in die Gleichgewichtskonstanten einsetzen, um die übrigen Konzentration zu berechnen.

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = \frac{[M]_{\text{tot}}}{[ML_2][L]_{\text{tot}}} \Leftrightarrow [ML_2] = \frac{[M]_{\text{tot}}}{K_3 \cdot [L]_{\text{tot}}}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \Leftrightarrow [ML] = \frac{[ML_2]}{K_2 [L]_{\text{tot}}}$$

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \Leftrightarrow [L] = \frac{[ML]}{K_1 [M]_{\text{tot}}}$$

## Komplexbildungsgleichgewichte und Säure-Base-Gleichgewicht

Häufig ist der besprochene Ligand in der Komplexbildungsaufgabe bei Togni auch das zu Beginn besprochene Säure-Base-System, weswegen  $L$  auch protoniert vorkommen kann. Dies muss in der Massenbilanz von  $[L]_{\text{tot}}$  immer aufgeschrieben werden, auch wenn man es häufig vernachlässigen darf. Falls man das nicht vernachlässigen darf, muss man wieder das Sillen-Diagramm zur Hand genommen werden.

Fall 1: Extern auf gegebenen pH-Wert gepuffert  $\Rightarrow$  Im Sillen-Diagramm das Verhältnis zwischen  $[L]$  und  $[HL^+]$  ablesen und in  $[L]_{\text{tot}}$  einsetzen.

Fall 2: Selbst gepuffert  $\Rightarrow$  Der pH-Wert kann mit der Puffergleichung und dem gegebenen Verhältnis  $\frac{[L]}{[HL^+]}$  berechnet werden:  $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{HL}^+) + \lg\left(\frac{[L]}{[HL^+]}\right)$



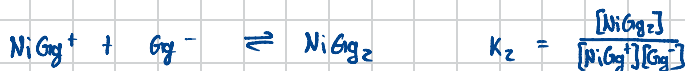
## Altprüfungsbeispiel (2021 S)

- 4)  $\text{Ni}^{2+}$  bildet in Wasser mit einfach deprotoniertem *N*-Glycylglycin ( $\text{Gg}^-$ ) die Komplexe  $\text{Ni}(\text{Gg})^+$ ,  $\text{Ni}(\text{Gg})_2$  und  $\text{Ni}(\text{Gg})_3^-$ . Die entsprechenden Komplexbildungskonstanten betragen:

$$\bullet \log K_1 = 4.14 \quad \bullet \log K_2 = 3.30 \quad \bullet \log K_3 = 2.64.^5$$

Eine Lösung wird aus Nickelnitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) und äquimolaren Anteilen *N*-Glycylglycin ( $\text{HGg}$ ) und Natrium-*N*-glycylglycinat ( $\text{NaGg}$ ) zubereitet. Für diese Lösung gilt:  $\bullet [\text{Ni}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$   $\bullet [\text{Gg}]_{\text{tot}} = 0.5 \text{ M}$

- i) Formulieren Sie Komplexbildungs-Gleichgewichte und -Konstanten sowie vollständige Erhaltungssätze für das System  $\text{Ni}^{2+}$  / *N*-Glycylglycin. (2 Punkte)
- ii) Welche Gleichgewichtskonzentrationen dürfen in den jeweiligen Erhaltungssätzen vernachlässigt werden? (1 Punkt)
- iii) Ermitteln Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Ni-Spezies:<sup>5</sup>  
 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{Gg})^+$ ,  $\text{Ni}(\text{Gg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Gg})_3^-$ . (4 Punkte)



$$[\text{Ni}]_{\text{tot}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiGg}^+] + [\text{NiGg}_2] + [\text{NiGg}_3^-]$$

$$[\text{Gg}]_{\text{tot}} = [\text{Gg}^-] + [\text{NiGg}^+] + 2[\text{NiGg}_2] + 3[\text{NiGg}_3^-] + [\text{HGg}]$$

- (ii) Da der Ligand in grossem Überschuss vorkommt, kann man davon ausgehen, dass die gesamte Menge an  $[\text{M}]_{\text{tot}}$  in den stabilsten Komplex  $\text{NiGg}_3^-$  komplexiert:  $[\text{Ni}]_{\text{tot}} \approx [\text{NiGg}_3^-]$

Aus der Aufgabe ist gegeben, dass  $[\text{Gg}^-] = [\text{HGg}] = \frac{1}{2} [\text{Gg}]_{\text{tot}} = 0.25 \text{ M}$

(iii)  $[\text{NiGg}_3^-] = [\text{Ni}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$

$$K_3 = \frac{[\text{NiGg}_3^-]}{[\text{NiGg}_2][\text{Gg}^-]} \Rightarrow [\text{NiGg}_2] = \frac{[\text{NiGg}_3^-]}{K_3 \cdot \frac{1}{2} [\text{Gg}]_{\text{tot}}} = 9.2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NiGg}_2]}{[\text{NiGg}^+][\text{Gg}^-]} \Rightarrow [\text{NiGg}^+] = \frac{[\text{NiGg}_2]}{K_2 \cdot \frac{1}{2} [\text{Gg}]_{\text{tot}}} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_1 = \frac{[\text{NiGg}^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Gg}^-]} \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{NiGg}^+]}{K_1 \cdot \frac{1}{2} [\text{Gg}]_{\text{tot}}} = 5.3 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$