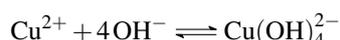


CuH₋₄? – Konventionen bei der Formulierung von Beständigkeitskonstanten

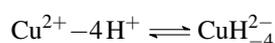
Komplexe, die einen deprotonierten Liganden enthalten, weisen oft negative $\lg\beta$ -Werte auf, was irritieren könnte. Die Ursache liegt in der üblichen Weise, fehlende Protonen zu behandeln. Man stelle sich das Komplexanion Tetrahydroxidocuprat(II) vor. Die Bruttobeständigkeitskonstante wäre: ¹

$$\beta'_{14} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^4}$$

entsprechend der Bildungsgleichung



»Cu²⁺« steht dabei für das Kupfer(II)-Ion in seinem Standardzustand. Da zu diesem die wässrige Umgebung gehört, ist das Aquakupfer(II)-Ion gemeint. Ein Hydroxido-Ligand könnte daher auch so formuliert werden, dass einem nicht explizit formulierten (da zum Standardzustand gehörenden) H₂O-Molekül ein Proton entzogen wird. Also:



oder



Für die Beständigkeitskonstante gilt dann (lies: beta-eins-minus vier):

$$\beta_{1-4} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}^+]^{-4}} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Mit $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$ ist dann

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Mit $\text{CuH}_{-4}^{2-} \equiv \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ gilt nun:

$$\beta_{1-4} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]K_w^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^4} = \beta'_{14}K_w^4$$

oder

$$\lg\beta_{1-4} = \lg\beta'_{14} - 4pK_w$$

Auch wenn also ein Hydroxido-Komplex $\text{M}(\text{OH})_n$ eine beachtliche Stabilitätskonstante von zum Beispiel $\lg\beta = 20$ hat, könnte in der üblichen Nomenklatur $20 - n \times 14$ tabelliert sein. Also: pro fehlendem Proton ist der »eigentliche« $\lg\beta$ -Wert in üblicher, protonendefizienter Schreibweise um ≈ 14 vermindert. Konkret: In der IUPAC-Datenbank ist für das Tetrahydroxidocuprat notiert: $\beta_4 = -39.7$ und, von anderen Autoren, $\beta_4 = 15.8$. In beiden Fällen ist mit β dessen \lg -Wert gemeint. Der Wert 15.8 bezieht sich dabei auf die Beständigkeitskonstante im gewohnten Sinn, wobei die tiefgestellte »4« auf den Tetrahydroxido-Komplex deutet. Man sieht, dass der Komplex eine ordentliche Stabilität hat. Der Wert -39.7 aber ist im Sinne von $\lg\beta_{1-4}$ zu lesen. Der $\lg\beta$ -Wert in Hydroxid-Schreibweise ergibt sich dann zu $4 \times 14 - 39.7 = 16.3$, also recht nahe bei 15.8.

¹Eckige Klammern bedeuten hier ausschließlich Vielfache der Standardkonzentration, sie werden nicht zur Bezeichnung von Komplexspezies benutzt.