

Lecture 14**Volumetric methods based on complex formation reactions****الطرائق الحجمية المبنية على تفاعلات تكوين المعقدات**

Complexation reactions are widely used in analytical chemistry, one of the first uses of these reactions was for titrating cations. In addition, many complexes are colored. Some complexes are sparingly soluble and can be used in gravimetric analysis or for precipitation, in the other hand these complexes are widely used to extract cations from one solvent to another and to dissolve insoluble precipitates.

تستخدم تفاعلات التعقيد أو تكوين المعقدات على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية ، وكان أحد الاستخدامات الأولى لهذه التفاعلات هو تسحيح الايونات الموجبة. بالإضافة إلى ذلك ، فإن أكثر المعقدات المتكونة هي ملونة. بعض هذه المعقدات شحيحة الذوبان ويمكن استخدامها في تحليل الوزني أو الترسيب ، من ناحية أخرى ، تستخدم هذه المعقدات على نطاق واسع لاستخلاص الكاتيونات (الايونات الموجبة) من مذيب إلى آخر يذوب الراسب فيه.

The most useful complex forming reagents are organic compounds containing several electron-donor groups that form multiple covalent bonds with metal ions. Inorganic complexing agents are also used to control solubility and to form colored species or precipitates.

أكثر الكواشف المستخدمة في تكوين المعقدات هي المركبات العضوية التي تحتوي على عدد من المجاميع المانحة للإلكترون (اي مانحة للإلكترونات) والتي تشكل روابط تساهمية متعددة مع أيونات فلزية. تُستخدم عوامل التعقيد أو الكواشف اللاعضوية أيضًا للسيطرة على قابلية الذوبان وتكوين اصناف الملونة أو الرواسب معينة.

The Formation of Comple**تكوين المعقدات**

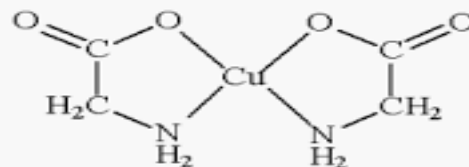
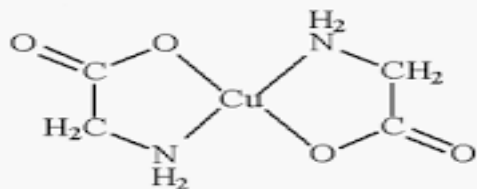
Many metal ions react with electron pair donors to form coordination compounds or complex ions. The donor chemical species, called ligands, must have at least one free of electrons (unshared) available for bond formation. Water molecule, ammonia , halide ions are common ligands.

Lecture 14

تتفاعل العديد من الايونات الفلزية مع اصناف مانحة لأزواج من الإلكترونات لتكوين مركبات تناسقية أو أيونات معقدة. يجب أن يكون للأصناف الكيميائية المانحة ، والتي تسمى اللانجة (ليكاند) ، على الأقل زوج الكتروني حر (غير مشترك) متاح لتكوين الاواصر. يعتبر جزيء الماء ، الأمونيا ، أيونات الهاليد من اللانجات الشائعة.

*The metal ion will be having two numbers the first is the **oxidation number** and the other number is **coordination number**. Typically values for coordination numbers are 2, 4, and 6. The coordination number expresses the maximum number of ligands can be attached to the metal ion for example cationic complex ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, anionic complex ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, neutral complex $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ all having a coordination number of 4.*

يحتوي الايون الفلزي الموجب على عددين ، الأول هو عدد التأكسد والثاني هو العدد التناسقي. القيم النموذجية لإعداد التناسق هي 2 و 4 و 6. وبعبر العدد التناسقي :- (١) عن الحد الأقصى لعدد اللانجات التي يمكن ربطها بأيون الفلزي ولهذا فهو مختلف عن عدد التأكسد، (٢) وينبئنا بالشكل المحتمل للمعقد . على سبيل المثال يكون النحاس ايونا معقدا (كاتيوني) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، أيون مركب أنيوني $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ، المركب المتعادل $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ، وكلها ذات عدد تناسقي 4.



Complex Formation Titration

تسحيحات تكوين المعقدات

Titrimetric methods based on the complex formation (called complexometric titration) has been used since at least a century. A chelates is produced when a metal ion coordinates with two or more donor groups of a single ligand to form cyclic structure.

تم استخدام طرائق القياس بالتسحيح المبنية على تكوين المعقدات (تسمى معايرة التعقيد او تسحيحات تكوين المعقدات) منذ قرن على الأقل. يتم إنتاج مخلّب او الكلّيت عندما يرتبط أيون فلزي مع مجموعتين أو أكثر من مجموعات المانحة للانجة واحدة لتكوين مركب ذو تركيب حلقي .

Lecture 14

Copper complex with glycine is an example. Copper is bonded to both oxygen of the carboxylic group and nitrogen of the amine group of glycine.

مثال على ذلك مركب النحاس مع الحامض الاميني الكلايسين. النحاس يرتبط بكل من الأوكسجين (المجموعة الكربوكسيلية) والنيتروجين من مجموعة أمين للكلايسين.

A ligand that has a single donor group, such as ammonia, is called **unidentate**, whereas one such as glycine, which has two groups available for covalent bonding, is called **bidentate**, **Tridentate**, **tetradentate**, **pentadentate**, and **hexadentate** chelating agents are also known.

يُطلق على اللجئة التي تحتوي على مجموعة مانحة واحدة ، مثل الأمونيا ، اسم احادية المخلب ، في حين يُطلق على مجموعة مثل الكلايسين. التي لديها مجموعتان متاحتان للترابط التساهمي ، تسمى ثنائية المخلب ، وهناك لاجئات اخرى مختلفة مثل ثلاثية المخلب ، ورباعية ، وخماسية ، وكواشف مخلبية سداسية.

والشكل الاتي يوضح المعقد الناتج من تفاعل النحاس الثنائي مع الكلايسين

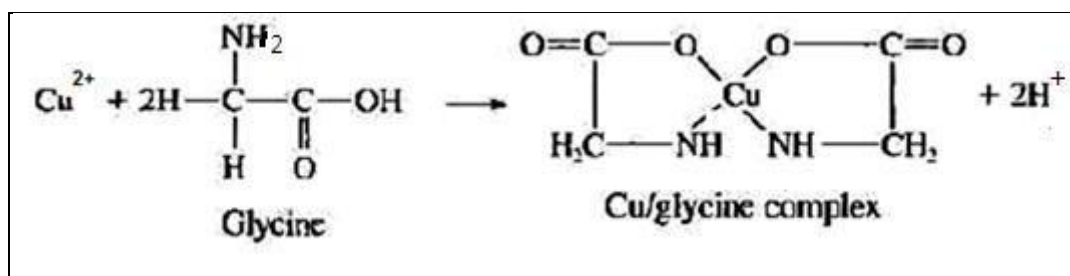


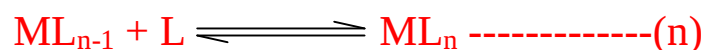
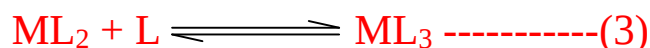
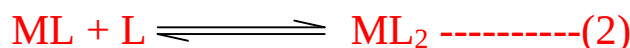
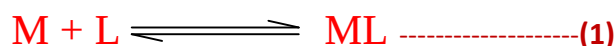
Fig. complex between copper (II) with glycine

توازن تكوين المعقدات او توازن التعقيد Complexation Equilibria:

Complexation reactions involve a metal ion **M** reacting with a ligand **L** to form a complex **ML**. as shown in Equation below:

تتضمن تفاعلات التعقيد او تكوين المعقدات بتفاعل أيون الفلزي **M** مع ليكند **L** لتكوين معقد **ML**. كما هو موضح في المعادلة (1) أدناه:

Lecture 14

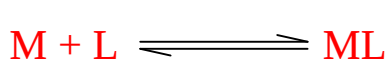


Unidentate ligands invariably add in a series of steps. As shown here. With multidentate ligands, the maximum coordination number of the cation may be satisfied with only one ligand or a few added ligands.

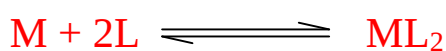
نلاحظ سلسلة من خطوات التفاعل أعلاه والتي يتم فيها إضافة لاجنة ذات مجاميع واهبة واحدة . مع اللجنات متعددة المجاميع الواهبة (متعددة المخلب) أعلى عدد تناسقي لايون الموجب قد يتم من تفاعل لاجنة واحدة او عدة لجنات .

For example. Cu(II). with a maximum coordination number of 4, can form complexes with ammonia that have the formulas $Cu(NH_3)^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$, and $Cu(NH_3)_4^{2+}$. With the bidentate ligand glycine (gly). the only complexes that form are $Cu(gly)^{2+}$ and $Cu(gly)_2^{2+}$. The equilibrium constants for complex formation reactions (formation constant) are generally associated with a stepwise formation constant, K_1 through K_4 For example. $K_1 = [ML]/[M][L]$, $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, and so on. We can also write the equilibria as the sum of individual steps. These have over all formation constants.

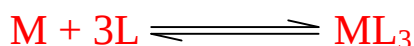
على سبيل المثال ، عند تفاعل ايون النحاس (الثنائي). ذو العدد التناسقي 4 ، مع الأمونيا ذات المجاميع الواهبة الواحدة نلاحظ تكون اربعة صيغ ممكنة للمعقدات المتكونة وهي : $Cu(NH_3)_3^{2+}$ ، $Cu(NH_3)_2^{2+}$ و $Cu(NH_3)_4^{2+}$. في حين ان معقد النحاس الثنائي مع الكلايسين ذو مجموعتين الواهبتين (ثنائي المخلب) يتكون صيغتين فقط للمعقد المتكون $Cu(gly)^{2+}$ ، $Cu(gly)_2^{2+}$ ترتبط ثوابت التوازن لتفاعلات التكوين المعقدة (ثابت التكوين) بشكل عام بثابت التكوين التدريجي ، K_1 إلى K_4 على سبيل المثال. $K_1 = [ML] / [M] [L]$ ، $K_2 = [ML_2] / [ML] [L]$ ، وهكذا. يمكننا أيضًا كتابة التوازن كمجموع الخطوات الفردية. لكل منهما ثوابت التكوين.

Lecture 14

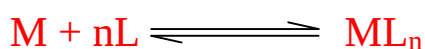
$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$



$$K_1 K_2 \dots = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

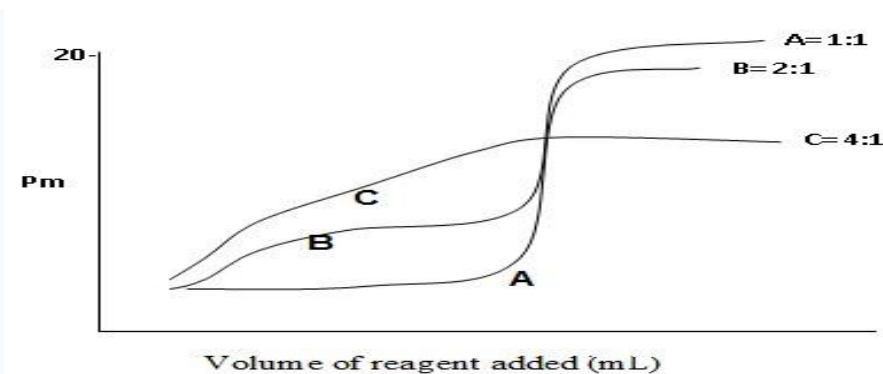
In complex titration, multidentate ligands, particularly those having four or six donor groups, have two advantages over their unidentate counterparts. First, they generally react more completely with cations and thus provide sharper end points. Second, They ordinarily react with metal ions in a single step process. Whereas complex formation with unidentate ligands usually involves two or more intermediate species.

في تسحيحات تكوين المعقدات ، ان اللجنة المحتوية على اربعة (رباعية المخلب) او ستة مجاميع واهبة (سداسية المخلب) افضل من اللجنة احادية المخلب بميزتين وهما أولاً ، تتفاعل بشكل تام مع الكاتيونات (الايون الفلزي) وبالتالي توفر نقاط نهاية أكثر وضوحاً. ثانية، تتفاعل عادةً مع أيونات الفلزية في عملية خطوة واحدة. في حين أن تكوين المعقدات مع لاجنات احادية المخلب يتضمن عادة خطوتين وسطيتين أو أكثر.

The advantage of a single-step reaction is illustrated by the titration curves shown in Figure below. Each of the titrations involves a reaction that has an overall equilibrium constant of 10^{20} .

تتضح ميزة التفاعل أحادي الخطوة (اي اتحاد الايون الفلزي مع لاجنة رباعية المخلب حيث يحتاج التفاعل الى خطوة واحدة لتكون المعقد) ومن خلال منحنيات المعايرة الموضحة في الشكل أدناه. تتضمن كل من المعايرات تفاعلاً له ثابت توازن إجمالي قدره 10^{20} .

Lecture 14



Curve A is derived for a reaction in which a metal ion M having a coordination number of 4 reacts with a tetradentate ligand L to form the complex of ML .

يُشتق المنحنى **A** من تفاعل الأيون الفلزي M له عدد تناسقي 4 مع لاجنة رباعية المخلب L لتشكيل معقد ML .

Curve B is for the reaction of M with bidentate ligand L to give ML_2 in two steps. The formation constant for the first step is 10^{12} and for the second 10^8 .

أما المنحنى **B** فهو لتفاعل M مع لاجنة ثنائية المخلب L لإعطاء ML_2 في خطوتين. ثابت التكوين للخطوة الأولى هو 10^{12} وللخطوة الثانية 10^8 .

Curve C involves a unidentate ligand L that forms ML_4 in four steps with successive formation constants of 10^8 , 10^6 , 10^4 , and 10^2 .

يتضمن المنحنى **C** لاجنة احادية المخلب L لتكون ML_4 في أربع خطوات مع ثوابت تكوين متتالية هي 10^8 ، 10^6 ، 10^4 ، 10^2 على التوالي.

These curves demonstrate that a much sharper end point is obtained with a reaction that takes place in a single step. For this reason, multidentate ligands are ordinarily preferred for complexometric titrations.

توضح هذه المنحنيات أنه يتم الحصول على نقطة نهاية أكثر وضوحاً من خلال التفاعل الذي يحدث في خطوة واحدة (يعني تفاعل الأيون الفلزي مع لاجنة رباعية المخلب). لهذا السبب. تُفضل اللاجنات متعددة المخلب على احادية المخلب عادةً في عمليات المعايرة لتكوين المعقدات.

Lecture 14**Inorganic complexing agents** كواشف التعقيد اللاعضوية

Many Different inorganic complexing agents have become important in analytical chemistry. In complexometric titrations, a metal ion reacts with a suitable ligand to form a complex, and the equivalence point is determined by an indicator or an appropriate instrumental method. The formation of soluble inorganic complexes is not widely used for titrations, but the formation of precipitates, particularly with silver nitrate as the titrant, is the basis for many important determinations of another elements.

أصبحت العديد من كواشف التعقيد اللاعضوية المختلفة مهمة في الكيمياء التحليلية. ففي تسحيحات تكوين المعقدات ، يتفاعل أيون فلزي مع لاجنة مناسبة لتكوين معقد ، ويتم تحديد نقطة التكافؤ باستخدام دليل مناسب أو بطريقة آلية مناسبة. لا يستخدم تكوين المعقدات غير العضوية (اللاعضوية) القابلة للذوبان على نطاق واسع في المعايرة ، ولكن امكن ترسيب الكثير من المركبات عن طريق تسحيحاتها مع نترات الفضة وهذا التفاعل يعتبر مهم لتقدير تركيز الكثير من العناصر .

The progress of a complexometric titration is generally illustrated by a titration curve , which is usually a plot of $pM = -\log [M]$ as a function of the volume of titrant added.. Many precipitation titrations, use the metal ion as the titrant. Most simple inorganic ligands are unidentate; which can lead to low complex stability and indistinct titration end point. The table below showed some typical inorganic complex reagent titrate with different cations and anions.

يتم توضيح خطوات التسحيح بالتحليل الحجمي المعقد (تكوين المعقدات) عموماً من خلال منحنى المعايرة ، والذي يكون عادةً مخططاً لـ $pM = -\log [M]$ كدالة لحجم المحلول النازل من السحاحة .. العديد من معايرات الترسيب ، تستخدم اللاجنات اللاعضوية البسيطة احادية السن مكونة معقدات ذات استقراره ضعيفة ونقطة نهاية معايرة غير واضحة. أظهر الجدول أدناه بعض الكواشف اللاعضوية النموذجية المسححة مع الكاتيونات والأنيونات المختلفة.

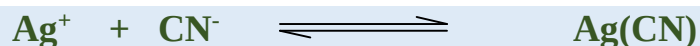
Lecture 14

Typical Inorganic Complex-Forming Titrations

Titrant	Analyte	Remarks
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , thiourea	Products are neutral $\text{Hg}(\text{II})$ complexes; various indicators used
AgNO_3	CN^-	Product is $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$; indicator is I^- ; titrate to first turbidity of AgI
NiSO_4	CN^-	Product is $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; indicator is I^- ; titrate to first turbidity of AgI
KCN	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	Products are $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, and $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; various indicators used

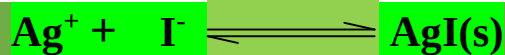
Ex: Determination of Cyanide in aqueous solution: تقدير السيانيد في المحاليل المائية

Cyanide is commonly determined by titration with AgNO_3 . The titration reaction is



يمكن تقدير ايون السيانيد عن طريق تسحيحه مع محلول نترات الفضة وكما موضح في المعادلة اعلاه

To determine the end point of the titration, the aqueous sample is mixed with a basic solution of potassium iodide before the titration. Before the equivalent point, cyanide is in excess and all the Ag^+ is complexed. As soon as all the cyanide has been reacted, the first excess of Ag^+ causes a permanent turbidity to appear in the solution because of the formation of the AgI precipitate, according to this equation:



ولإيجاد نقطة النهاية التسحيح ، يتم اضافة المحلول المائي للسيانيد مع محلول قاعدي ليوديد البوتاسيوم قبل التسحيح . وقبل نقطة التكافؤ ، وبعد اضافة محلول نترات الفضة يتفاعل مع السيانيد مكونة سيانيد الفضة الايوني ، وبعد الوصول الى نقطة التكافؤ وعند اضافة زيادة من محلول نترات الفضة سوف يتفاعل ايون الفضة مع ايون الايوديد السالب مكونا يوديد الفضة ونلاحظ تعكر المحلول دلالة على الوصول الى نقطة نهاية التفاعل ، وكما موضح في المعادلة الثانية أعلاه .

Lecture 14**Organic complexing agents****كواشف التعقيد العضوية**

Many different organic complexing agents; become important in analytical chemistry because of their sensitivity and selectivity in reacting with metal ions. Such reagents are useful in precipitating metals, in binding metals to prevent interferences, in extracting metals from one solvent to another.

العديد من الكواشف التعقيد العضوية المختلفة ؛ تصبح مهمة في الكيمياء التحليلية بسبب حساسيتها وانتقائية في التفاعل مع أيونات الفلزية. هذه الكواشف مفيدة في ترسيب الفلزات ، وذلك بارتباطها معها لمنع التداخلات ، وفي استخلاص الفلز من مذيب إلى آخر.

The most useful organic reagents form chelate complexes with metal ions. Many organic reagents are used to convert metal ions into forms that can be readily extracted from water into an immiscible organic phase.

تشكل الكواشف العضوية الأكثر فائدة معقدات مخلبية مع أيونات فلزية. يتم استخدام العديد من الكواشف العضوية لتحويل أيونات الفلزات إلى صيغة يمكن استخلاصها بسهولة من الطور المائي إلى طور عضوي غير قابلة للامتزاج في الماء.

Extractions are widely used to separate metals (analyte) from interfering ions and to increase concentration (analyte) by extracting into a phase of smaller volume. Several of the most widely used organic complexing agents for extractions are listed in table below some of these reagents normally form insoluble species with metal ions in aqueous solution. In extraction applications. However, the solubility of the metal chelate in the organic phase keeps the complex from precipitating in the aqueous phase.

تُستخدم طرائق الاستخلاص على نطاق واسع لفصل الفلز (قيد التحليل) عن الأيونات المتداخلة ولزيادة التركيز (المادة التحليلية) عن طريق استخلاصه إلى طور آخر ذات حجم أصغر من الطور الأول. تستخدم الكواشف العضوية المكونة للمعقدات بشكل واسع بعملية الاستخلاص .

والجدول الاتي يوضح بعض الكواشف او اللاجنات العضوية الأكثر استخدامًا لعمليات الاستخلاص ، وتشكل بعض هذه الكواشف أنواعًا غير قابلة للذوبان مع أيونات فلزية في محلول مائي. في تطبيقات الاستخلاص، يتم تحويل الايون الفلزي من هيئة على شكل راسب في الطور المائي الى ذائب في الطور العضوي .

Lecture 14

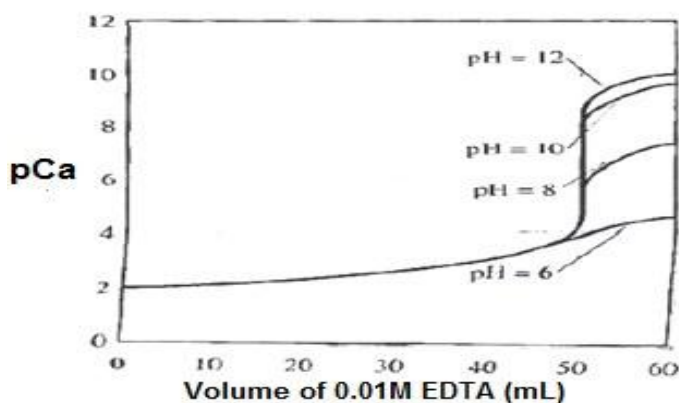
Organic Reagents for Extracting Metals		
Reagent	Metal Ions Extracted	Solvents
8-Hydroxyquinoline	Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , many others	Water $\rightarrow$ Chloroform ($CHCl_3$)
Diphenylthiocarbazone (dithizone)	Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , many others	Water $\rightarrow$ $CHCl_3$, or CCl_4
Acetylacetone	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $U(VI)$, many others	Water $\rightarrow$ $CHCl_3$, CCl_4 , or C_6H_6
Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Transition metals	Water $\rightarrow$ Methyl isobutyl ketone
Tenoyltrifluoroacetone	Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} , other rare earths	Water $\rightarrow$ Benzene
Dibenzo-18-crown-6	Alkali metals, some alkaline earths	Water $\rightarrow$ Benzene

In many cases, the pH of the aqueous phase has some control over the extraction process, since most of the reactions are pH dependent, as shown in Equation below:

في كثير من الحالات ، يكون للدالة الحامضية للطور المائي تأثير كبير على التفاعل كونها تسيطر الى حد معين على عملية الاستخلاص ، نظراً لأن معظم التفاعلات أو التفاعلات تعتمد على الدالة الحامضية ، كما هو موضح في المعادلة أدناه :



الشكل التالي يوضح تسحيح ايون الكالسيوم مع كاشف عضوي عند دوال حامضية مختلفة



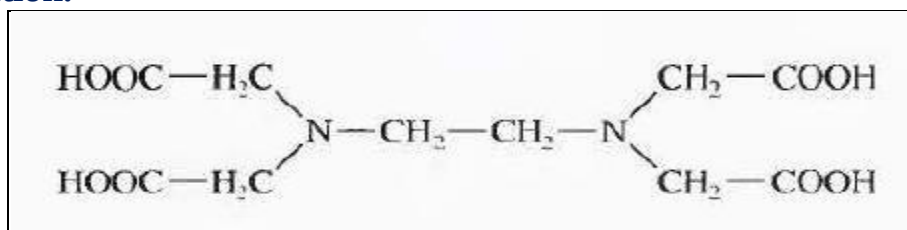
Lecture 14**The Formation of Insoluble and soluble Species:****تكوين معقدات ذائبة وغير ذائبة**

In some cases, the addition of ligands to a metal ion may result in insoluble species, such as the formation of nickel-dimethylglyoxime precipitate. In many cases, its form uncharged complexes may be sparingly soluble. Whereas the addition of more ligand molecules may result in soluble species. For example. Adding Cl^- to Ag^+ results in the insoluble AgCl precipitate. Addition of a large excess of Cl produces soluble species AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , and AgCl_4^{3-} .

في بعض الحالات ، قد تؤدي إضافة اللاجنت إلى محلول أيون فلزي إلى تكوين مركبات غير قابلة للذوبان ، مثل تكوين راسب النيكل - ثنائي ميثيل الكلايوكسيم. وفي كثير من الحالات ، قد تكون المعقدات غير المشحونة قابلة للذوبان بشكل ضئيل أي شحيحة الذوبان. في حين أن إضافة المزيد من جزيئات ligand قد ينتج عنها أنواع قابلة للذوبان. على سبيل المثال. تؤدي إضافة Cl^- إلى Ag^+ إلى ترسيب AgCl غير القابل للذوبان. وتؤدي إضافة فائض كبير من أيون الكلوريد إلى تكوين مركبات قابلة للذوبان AgCl_2^- ، AgCl_3^{2-} ، AgCl_4^{3-} .

Complexes with amino poly carboxylic acids**المعقدات مع الحوامض الامينية متعددة الكربوكسيل**

Numerous quaternary amines that also contain carboxylic acid groups form stable chelates complexes with many metal ions. One compound is Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) has a particularly valuable property as a titrant is that it combines with metal ions in 1:1 ratio regardless of charge of the cation.



Chemical Structure of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

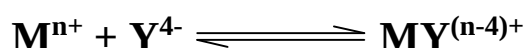
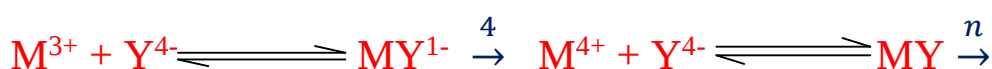
Lecture 14

العديد من الأمينات الرباعية التي تحتوي أيضًا على مجاميع حامض الكربوكسيل تشكل معقدات مخلبية مستقرة مع العديد من أيونات الفلزات الموجبة. أحد المركبات هو إيثيلين ثنائي أمين ثلاثي حامض الخليك (EDTA) له خاصية ذات قيمة مهمة كمسحج حيث أنه يتحد مع أيونات الفلزية بنسبة 1:1 بغض النظر عن شحنة الكاتيون (الايون الموجب).

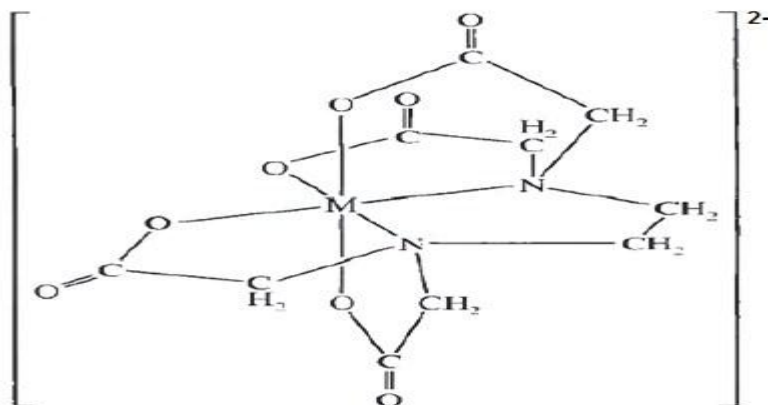


It forms chelate with nearly all cations and form stable complexes. This stability is a result of several complexing sites within the molecule which surround the cation and isolate it. All six ligands groups in EDTA are involved in bonding.

انه يكون معقدات مخلبية تقريبا مع معظم الايونات الموجبة وتكون معقدات مستقرة. هذا الاستقرار هو نتيجة لوجود عدد من مواقع التناسق داخل الجزيء والذي تحيط الايون الموجب وتعزله. ان مواقع اللانجات الست في EDTA جاهزة للارتباط.



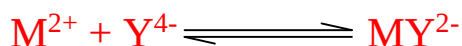
$$K_{(\text{MY})} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$



Structure of Metal-EDTA(MY^{2-}) Complex.

Lecture 14**Conditional (Effective) Formation Constant (K'_f).**ثابت التكوين الفعال او المؤثر (المشروط)

بما ان التفاعل او التسحيح بين الايون الفلزي واللاجنة EDTA يحدث في ظروف معينة ،
واللدالة الحامضية تأثير كبير عليه لذا يجب حساب ثابت التكوين الفعال او المشروط من ثابت التكوين للمعقد
. لناخذ التفاعل او التسحيح الآتي :



$$K'f_{(MY^{2-})} = Kf_{(MY^{2-})} \cdot \alpha_4$$

$$(or) \quad K'f_{(MY^{2-})} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]C_T}$$

$K'f_{(MY^{2-})}$ = Conditional (Effective) Formation Constant for MY^{2-}

C_T = The total concentration of uncomplex EDTA

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

α_4 = The fraction of the total concentration of uncomplex reagent that is in the form of Y^{4-}

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

يمكن حساب قيمة α_4 من العلاقة الآتية

او تعطى قيمتها من الجداول اعتمادا على قيمة الدالة الحامضية للتفاعل او التسحيح

Ex1: Calculate Conditional Formation Constant for ZnY^{2-} at pH 6

$K_f(ZnY^{2-}) = 3.2 \times 10^{16}$, α_4 at pH 6 = 2.2×10^{-5}

$$K'f_{(ZnY^{2-})} = Kf_{(ZnY^{2-})} \cdot \alpha_4$$

$$K'f_{(ZnY^{2-})} = 3.2 \times 10^{16} \times 2.2 \times 10^{-5}$$

$$K'f_{(ZnY^{2-})} = 7.04 \times 10^{11}$$

Lecture 14

Ex:2) Calculate the molar concentration of Y^{4-} in 0.02M EDTA solution at pH 8 and pH 11 (α_4 at pH 8 = 5.4×10^{-3}), (α_4 at pH 11 = 0.85)

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$5.4 \times 10^{-3} = \frac{[Y^{4-}]}{0.02}$$

$$[Y^{4-}] = 5.4 \times 10^{-3} \times 0.02$$

$$[Y^{4-}] = 1.08 \times 10^{-4} \text{ M at pH 8}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$0.85 = \frac{[Y^{4-}]}{0.02}$$

$$[Y^{4-}] = 0.85 \times 0.02$$

$$[Y^{4-}] = 0.017 \text{ M at pH 11}$$

Ex.3) Consider the titration curve for 50 mL of 0.01 M Ca^{2+} with 0.01 M EDTA (α_4 at pH 10 = 0.35, $K_f (CaY) = 5.0 \times 10^{10}$). Calculate, PCa at :Conditional (effective) Formation Constant(K')

بالبدائية يجب حساب ثابت التكوين الفعال

$$K'_f (CaY) = K_f (CaY) \cdot \alpha_4$$

$$K'_f (CaY) = 5.0 \times 10^{10} \times 0.35$$

$$K'_f (CaY) = 1.75 \times 10^{10}$$

1- Initial Point(before addition of EDTA or at zero addition):

$$[Ca^{2+}] = 0.01 \text{ M}$$

$$pCa = -\log [Ca^{2+}]$$

$$pCa = -\log 0.01 = 2$$

Lecture 14**2- After addition of 10 mL of EDTA**

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50 \times 0.01 - 10 \times 0.01}{60} + C_T = 6.667 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

تھمل C_T

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{pCa} = -\log [6.667 \times 10^{-3}] \quad \text{pCa} = 2.176$$

3- After addition of 25 mL of EDTA

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50 \times 0.01 - 25 \times 0.01}{75} + C_T = 3.333 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

تھمل C_T

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{pCa} = -\log [3.333 \times 10^{-3}]$$

$$\text{pCa} = 2.477$$

4- After addition of 50 mL of EDTA(at equivalent point)

$$K'f(\text{CaY}) = \frac{[\text{CaY}^{-2}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = C_T \text{ -----}(\#)$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.01}{100} - [\text{Ca}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$$

$$K'f(\text{CaY}) = \frac{[\text{CaY}^{-2}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \rightarrow 1.75 \times 10^{10} = \frac{0.005}{[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = 2.875 \times 10^{-13}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{2.875 \times 10^{-13}} \quad [\text{Ca}^{2+}] = 5.362 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{pCa} = -\log [5.362 \times 10^{-7}] \quad , \quad \text{pCa} = 6.271$$

Lecture 14**5- After addition of 60 mL of EDTA**

$$K'f(\text{CaY}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]C_T} \text{-----(1)}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.01}{110} - [\text{Ca}^{2+}] = 4.545 \times 10^{-3} M \quad \text{تھمل} [\text{Ca}^{2+}]$$

$$C_T = [\text{EDTA}] = \frac{60 \times 0.01 - 50 \times 0.01}{110} + [\text{Ca}^{2+}] = 9.091 \times 10^{-4} M$$

$$K'f(\text{CaY}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]C_T}$$

$$1.75 \times 10^{10} = \frac{4.545 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] \times 9.091 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.545 \times 10^{-3}}{1.75 \times 10^{10} \times 9.091 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = 2.875 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{-----} \quad \text{pCa} = -\log [2.875 \times 10^{-10}]$$

$$\text{pCa} = 9.544$$

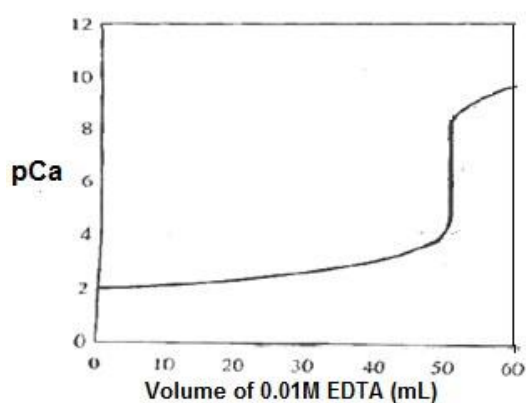


Fig .Titration calcium ion with EDTA at pH 10

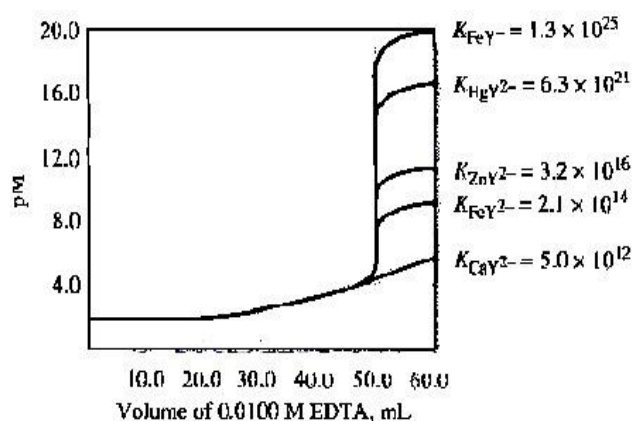
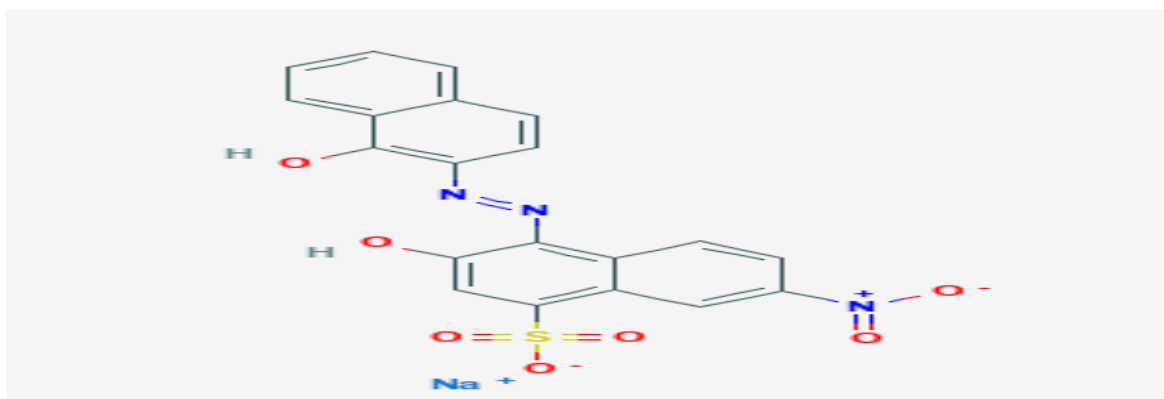


Fig. Titration different ions with EDTA at pH 6

Lecture 14**Indicators for EDTA titration****الدلائل المستخدمة في تسحيح (EDTA)**

Eriochrome black T is an organic important dye, used in complex titration with EDTA, the Chemical of Structure shown below.

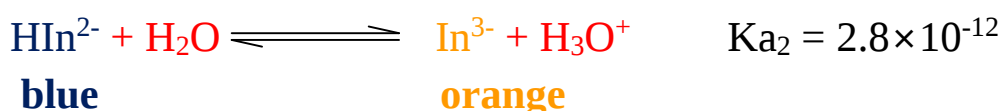
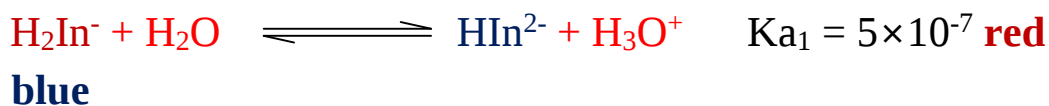
Eriochrome black T صبغة عضوية مهمة ، تستخدم في التسحيح لتكوين المعقدات مع EDTA ، التركيب الكيميائي أدناه لهذه الصبغة.



Chemical of Structure of Eriochrome black T

Eriochrome Black T is a typical metal ion indicator that is used in the titration of many cations. Its behavior as a weak acid is described by the equations:

Eriochrome Black T هو دليل نموذجي للكثير من أيونات الفلزية يستخدم في تسحيح العديد من الايونات الموجبة. يوصف سلوكه كحامض ضعيف عند تأينه كما في المعادلات الآتية :

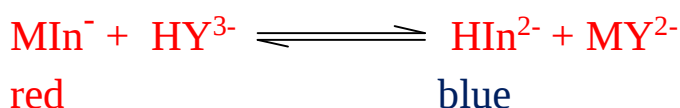
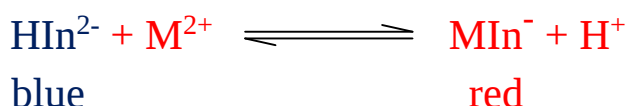


Note that the acids and their conjugate bases have different colors. Thus, Eriochrome Black T work as an acid-base indicator as well as a metal ion indicator. The metal complexes of Eriochrome Black T, are generally red. As is H_2In^- Thus, for metal ion detection. It is necessary to adjust the pH to 7 or above

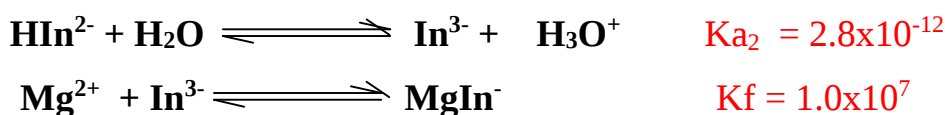
Lecture 14

so that the blue form of the species, HIn^{2-} , predominates in the absence of a metal ion. Until the equivalence point in a titration, the indicator complexes the excess metal ion so that the solution is red. With the first slight excess of EDTA, the solution turns blue as a consequence of the reaction.

لوحظ أن الأحماض وقواعدها المقترنة لها ألوان مختلفة. وبالتالي ، يعمل Eriochrome Black T كدليل حمضي قاعدي بالإضافة إلى دليل أيون فلزي. تكون المركبات الفلزية لـ Eriochrome Black T حمراء بشكل عام. كما هو الحال مع H_2In^- وبالتالي ، للكشف عن أيونات الفلزات. من الضروري تعديل الأس الهيدروجيني إلى 7 أو أعلى بحيث يسود الشكل الأزرق للأنواع ، HIn^{2-} في حالة عدم وجود أيون فلزي. حتى نقطة التكافؤ في المعايرة ، يقوم الدليل بتجميع أيون الفلز الزائد بحيث يصبح المحلول أحمر. مع أول زيادة طفيفة من EDTA ، يتحول المحلول إلى اللون الأزرق نتيجة التفاعل.



Ex:- Determine the transition range for Eriochrome Black T in titration of Mg^{2+} at pH 10 , ($K_{a2}(\text{HIn}^{2-}) = 2.8 \times 10^{-12}$, $K_f(\text{MgIn}^-) = 1.0 \times 10^7$.



$$K_{a2} = \frac{[\text{In}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}][\text{H}_2\text{O}]} \text{ -----(1)}$$

$$K_f = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{In}^{3-}]} \text{ -----(2)}$$

$$K_{a2} \times K_f = \frac{[\text{In}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{In}^{3-}]}$$

Lecture 14

$$2.8 \times 10^{-12} \times 1.0 \times 10^7 = \frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{[Mg^{2+}][HIn^{2-}]}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{2.8 \times 10^{-5}[HIn^{2-}]}$$

$$pH = -\log [H^+], \quad [H^+] = 10^{-pH}, \quad [H^+] = [H_3O^+] = 10^{-10}$$

$$\text{When ; } \frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]} = \frac{10}{1}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{10 \times 10^{-10}}{1 \times 2.8 \times 10^{-5}} = 3.571 \times 10^{-5}$$

$$pMg = -\log [Mg^{2+}] = -\log [3.571 \times 10^{-5}] = 4.447$$

$$\text{When ; } \frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]} = \frac{1}{10}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-10}}{10 \times 2.8 \times 10^{-5}} = 3.571 \times 10^{-7}$$

$$pMg = -\log [Mg^{2+}] = -\log [3.571 \times 10^{-7}] = 6.447$$

$$\text{the transition range} = 4.447 \text{-----} \rightarrow 6.447 = 5.447 \pm 1.0$$

Titration Methods Employing EDTA

Several different types of titration methods can be used with EDTA, as described next.

طرائق التسحيح باستخدام EDTA

يمكن استخدام عدة أنواع مختلفة من تسحيحات المعقدات بالتسحيح مع EDTA ، كما هو موضح لاحقاً.

1- Direct Titration

Many of the metals in the periodic table can be determined by titration with standard EDTA solutions.

١- التسحيح المباشر

يمكن تحديد العديد من الفلزات في الجدول الدوري يمكن تقديرها عن طريق تسحيحها باستخدام محلول EDTA القياسية.

Lecture 14**a- Methods Based on Indicators for the Analyte**

Nearly 40 metal ions that can be determined by direct titration with EDTA using metal ion indicators. It cannot be used in all cases, because no indicator with an appropriate transition range is available or because the reaction is so slow.

أ- الطرق المعتمدة على دليل العينة

ما يقرب من 40 أيوناً فلزياً يمكن تقديرها بالتسحيح المباشر مع EDTA باستخدام دلائل الأيونات الفلزية. لا يمكن استخدامه في جميع الحالات ، لأنه لا يوجد دليل ذو مجال انتقالي مناسب متاح لكل الأيونات أو لأن التفاعل بطيء للغاية.

b- Methods Based on Indicators for an Added Metal Ion

When direct analyte indicator is unavailable. For example, indicators for calcium ion are generally less satisfactory then a small amount of magnesium chloride is often added to an EDTA solution that is to be used for the determination of calcium using, Eriochrome Black T as indicator.

ب- طريقة استخدام دليل فلز اخر مضاف

عندما لا يتوفر دليل مناسب للعينة او الفلز قيد التحليل . على سبيل المثال ، تكون دلائل أيون الكالسيوم أقل إرضاءً بشكل عام ، ثم يتم إضافة كمية صغيرة من كلوريد المغنيسيوم غالباً إلى محلول EDTA الذي سيتم استخدامه لتقدير الكالسيوم باستخدام Eriochrome Black T كدليل

2- Back-titration Methods

Back-titration is useful for the determination of cations that form stable EDTA complexes and for which a satisfactory indicator is not available. The method is also useful for cations such as Cr(III) and Co(III) that react only slowly with EDTA. the excess EDTA is back- titrated with a standard magnesium or zinc ion solution (form less stable complex) using Eriochrome Black for as indicator. also useful for analyzing samples that contain anions that would otherwise form sparingly soluble precipitates.

Lecture 14**٢- طرائق المعايرة الخلفية او التسحيح الرجوعي**

تعد التسحيح الرجوعي مفيد لتقدير الايونات الموجبة التي تكون معقدات مستقرة مع EDTA والتي لا يتوفر لها دليل مناسب لهذه العملية بسبب كون التفاعل بطئ مثل الكروم (Cr) III والكوبلت الثلاثي (Co) III اللذان يتفاعلان ببطء مع محلول اللانجئة او الكاشف EDTA لذلك تضاف زيادة من محلول EDTA والتي تسحج مرة ثانية مع محلول قياسي لمحلول أيون المغنيسيوم أو الزنك قياسي (يشكل معقدًا أقل ثباتًا) باستخدام Eriochrome Black كدليل مفيد أيضًا في تحليل الأنيونات التي من شأنها أن تشكل رواسب شحيحة الذوبان ويستخدم أيضا عندما تكون العينة بشكل راسب عند الدالة الحامضية التي يجري عنها التسحيح . هذا ومن الضروري ان يكون المعقد المتكون بين ايون المغنيسيوم او الزنك والكاشف EDTA ذو استقرارية اقل من الفلز المراد تقديره.

3- Displacement Methods

In this titrations, an unmeasured excess of a solution containing the magnesium or zinc complex of EDTA is introduced into the analyte solution. If the analyte forms a more stable complex than that of magnesium or zinc. The following displacement reaction occurs:

**٣- طرائق الازاحة**

تستخدم هذه الطريقة عندما لا يتوفر دليل مناسب للعينة الداخلة في التسحيح ، يتم إدخال فائض غير مُقاس من محلول يحتوي على معقد المغنيسيوم أو الزنك مع EDTA (ذو استقرارية قليلة) لذلك يحصل ازاحه من قبل الفلز قيد التحليل والذي يكون معقدًا ذو استقرارية اعلى مع EDTA كما في المعادلة اعلاه .ح

4- Alkalimetric titration:

Adding of excess of Na₂H₂Y to a neutral solution of maleic ion, then the librated hydrogen ions are titrated with standard base solution.

٤- التسحيح القاعدي :

إضافة الفائض من Na₂H₂Y إلى محلول متعادل لأيون المالك ، ثم تتم تسحيح أيونات الهيدروجين المتحررة بمحلول قاعدي قياسي.

Lecture 14**5- Potentiometric Methods**

Potential measurements can be used for end point detection in the EDTA titration with many metal ions for .In addition. a mercury electrode can be made sensitive to EDTA ions and used in titration with this reagent.

٥- طرائق قياس الجهد

يمكن استخدام القياسات الجهدية لتحديد نقطة النهاية التفاعل في تسحيحات EDTA مع العديد من أيونات الفلزات. بالإضافة إلى ذلك. يمكن جعل قطب الزئبق لحساسيته اتجاه الايونات الموجبة التي يمكن استخدامها مع اللجنة EDTA .

6- Spectrophotometric Methods

Measurement of UV/visible absorption can also be used to determine the end points of titrations. In these cases, an instrument responds to rather than relying the color change in the titration on a visual determination of the end point.

٦- طرائق القياس الطيفي

يمكن استخدام قيم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية او المرئية لتحديد نقاط نهاية التفاعل اثناء عملية تسحيح الكثير من الفلزات مع EDTA. وفي هذه الحالات ، تستجيب الطرائق الالية للقياس بدلاً من الاعتماد على تغيير باللون بصريا للكشف عن نقطة النهاية .