

Complexometric Reactions and Titrations

Many metal ions form slightly dissociated with various ligand (complexing agents). Complexometric titration is useful for determining a large number of metals. Selectivity can be achieved by appropriate use of masking agents (addition of other complexing agents that react with interfering metal ions) and by pH control.

تسحيحات تكوين المعقدات

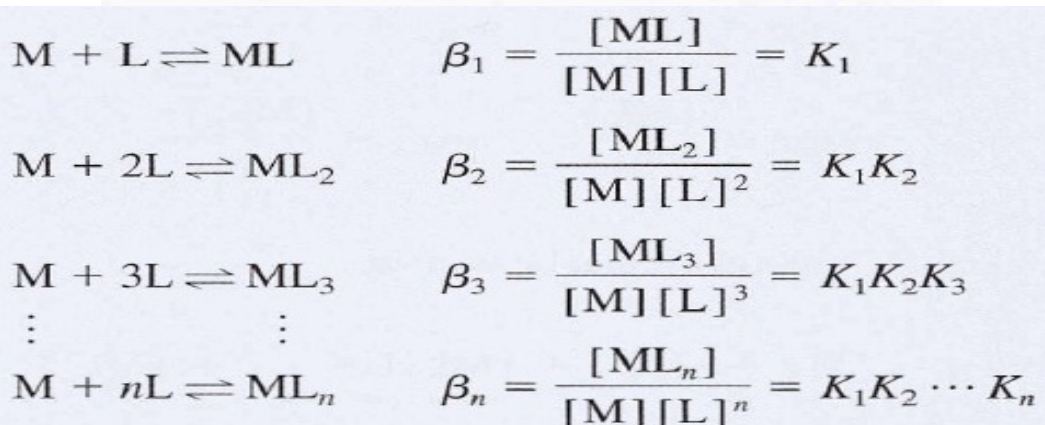
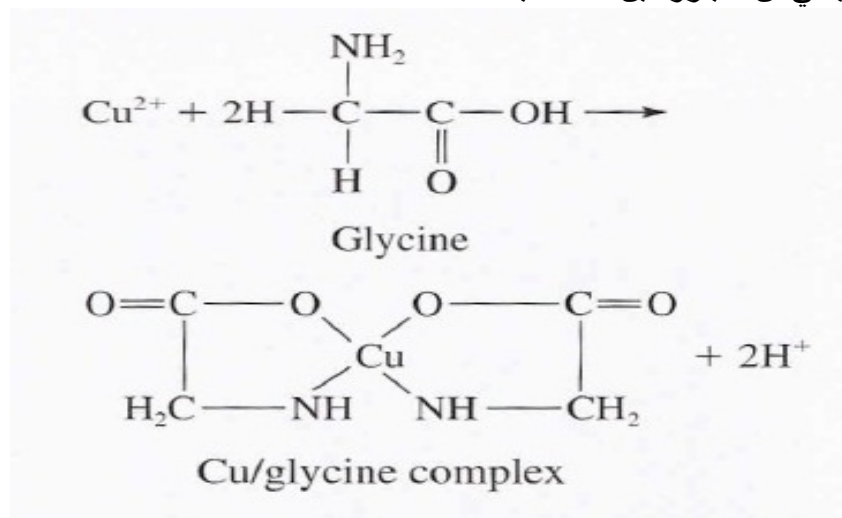
الكثير من ايونات المعادن تكون معقدات مع ليكنيدات تسمى (عوامل التعقيد) (complexing agents)، ونستفاد من تسحيحات تكوين المعقدات لتقدير عدد كبير من المعادن. يمكن زيادة الانتقائية Selectivity عن طريق استعمال عوامل الحجب masking agents (وهي اضافة عوامل تعقيد اخرى يمكن ان تتفاعل مع الايونات المعدنية التي تسبب التداخل) او زيادة الانتقائية عن طريق التحكم بالوسط الحامضي للمحلول pH

Complexes and formation constant:-

Complexes play an important role in many chemical and biochemical processes, for example, the heme molecule in blood holds the iron atom tightly because the nitrogen atoms of the heme form strong ligand or complexing bonds, which means nitrogen is a good complexer.

المعقدات وثابت التكوين

تلعب المعقدات دوراً مهماً في العديد من العمليات الكيميائية والكيميائية الحيوية، على سبيل المثال، يحمل جزيء الهيموغلوبين heme في الدم ذرة الحديد بإحكام لأن ذرات النيتروجين في الهيموغلوبين heme تشكل روابط ليكندية قوية أو معقدة قوية، مما يعني أن النيتروجين معقد جيد.



For a given species like ML, we can calculate an alpha value, which is the fraction of the total metal concentration existing in that form. Thus, α_M is the fraction of the total metal

present at equilibrium as the free metal, α_{ML} is the fraction present as ML, and so on. the alpha values are given by:

Q- Calculate of Alpha values for metal complexes?

يرمز للمعقد **ML** وان **L** تعني **ligand** وهو عوامل تعقيد و **M** تعني **metal** الايون المعدني الموجب المجهول والمراد تقديره. قيم ألفا (α) للمركبات المعقدة المعدنية، وهي قيم تعبر عن نسبة تواجد نوع معين من المركب المعقد في المحلول.

$\alpha =$ is the fraction of the total metal concentration existing in that form

α_M = is the fraction of the total metal present at equilibrium as the **free metal**

α_{ML} = is the fraction present as **ML**

Calculation of Alpha Values for Metal Complexes

The alpha values for metal-ligand complexes can be derived in the same way that we derived values for polyfunctional acids in Section 15H. The alphas are defined as

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} \quad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

The total metal concentration c_M can be written

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

From the overall formation constants (see Equations 17-5 through 17-8), the concentrations of the complexes can be expressed in terms of the free metal concentration $[M]$, to give

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n$$

$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n\}$$

Now α_M can be found as:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

From above Equations. We can find α_{ML} from

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

The alpha values for metal-ligand complexes

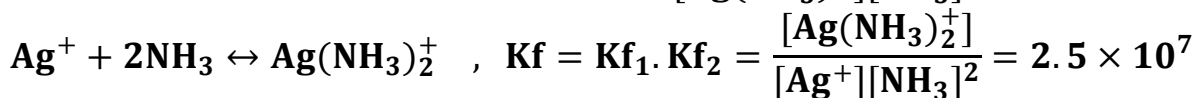
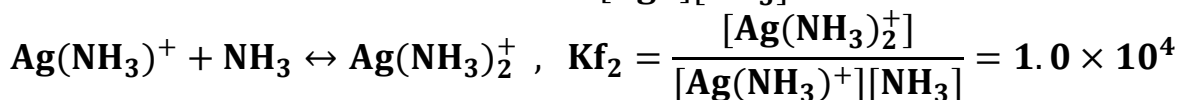
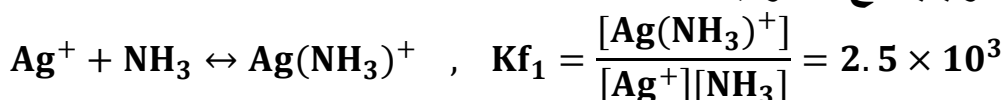
$\alpha_M = \frac{[M]}{CM}$	$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{CM}$	$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{CM}$	$\alpha_{ML_3} = \frac{[ML_3]}{CM}$	$\alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{CM}$
α_M : نسبة تركيز أيون المعدن الحر $[M]$ إلى التركيز الكلي للمعدن (CM)	α_{ML} : نسبة تركيز المركب المعقد $[ML]$ إلى التركيز الكلي للمعدن (CM)	α_{ML_2} : نسبة تركيز المركب المعقد $[ML_2]$ إلى التركيز الكلي للمعدن (CM)	α_{ML_3} : نسبة تركيز المركب المعقد $[ML_3]$ إلى التركيز الكلي للمعدن (CM)	α_{ML_n} : نسبة تركيز المركب المعقد $[ML_n]$ إلى التركيز الكلي للمعدن (CM)

$[M]$ هو تركيز أيون المعدن الحر.
$[ML]$ ، $[ML_2]$ ، ...، $[ML_n]$ هي تركيزات المركبات المعقدة المختلفة.
β_1 ، β_2 ، ...، β_n هي ثوابت التكوين الكلية للمركبات المعقدة.
$CM = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$ التركيز الكلي للمعدن
ثابت التكوين المتدرج (K): يعبر عن ثابت الاتزان لتفاعل إضافة ليجاند واحد إلى المركب المعقد.
ثابت التكوين الكلي (β): يعبر عن ثابت الاتزان لتكوين المركب المعقد من أيون المعدن والليجانات، وهو يساوي حاصل ضرب ثوابت التكوين المتدرجة.
المركب المعقد ML : هو مركب يتكون من أيون معدن مرتبط بليجانات.
الليجاند L : هو مركب يرتبط بأيون المعدن لتكوين المركب المعقد.

Many cations will form complexes in solution with a variety of substances have a pair of unshared electron (e.g. on N, O, S atoms in molecule) capable of satisfying the coordination number of the metal. The metal ion is a Lewis acid (electron pair acceptor), and the complexer is a Lewis base (electron pair donor). The number of molecules of the complexing agent, called the ligand, will depend on the coordination number of the metal and on the number of complexing group on the ligand molecules.

- العديد من الكاتيونات المعدنية الموجبة تشكل مركبات معقدة في المحلول مع مجموعة متنوعة من المواد التي لديها زوج من الإلكترونات غير المشتركة (مثل ذرات النيتروجين أو الأكسجين أو الكبريت في الجزيء) القادرة على تكوين عدد التناسق coordination number للمعادن.
- يوضح أن أيون المعدن هو حمض لويس (مستقبل زوج الإلكترونات)، والمركب هو قاعدة لويس (مانح زوج الإلكترونات)
- يشير إلى أن عدد جزيئات عامل التعقيد complexing agent ، الذي يسمى الليجاند ligand ، سيعتمد على عدد التناسق للمعادن وعلى عدد مجموعات التعقيد في جزيئات الليجاند.

مثال : تعقيد ايون الفضة الموجب مع الامونيا؟

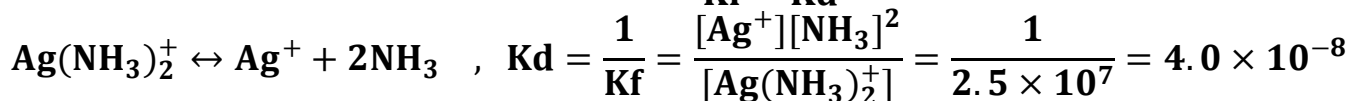


Formation constant (K_f):- the formation constant is also called the stability constant K_s or K_{sp} .

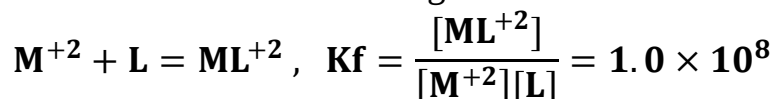
(K_{sp}) أو ثابت الذوبان (K_s) يسمى أيضًا ثابت الاستقرار (K_f) ثابت التكوين

ان العلاقة بين ثابت التفكك (K_d) وثابت التكوين (K_f) هي

$$K_f = K_s = \frac{1}{K_i} = \frac{1}{K_d}$$



Example :- A divalent metal M^{+2} reacts with a ligand L to form 1:1 complex.



Calculate the conc. of M^{+2} in a solution prepared by mixing equal volume of 0.2M (M^{+2}) and 0.2M (L), $K_f = 1.0 \times 10^8$.

لاستخراج التركيز الجديد **اولا:** يجب ان نجمع الحجوم، **ثانيا:** نستخرج الفرق بالمليمول،

ثالثا: $M = \frac{\text{mmol}}{V}$ نستعمل قانون

ملاحظة ذكر بالسؤال الحجوم متساوية اذا الحل كالاتي :

الحجم الكلي: لنفترض أن حجم محلول M^{+2} هو V و بما أن الأحجام متساوية، فإن حجم محلول L هو أيضاً V اذا الحجم الكلي للمحلول بعد الخلط هو $V + V = 2V$.

$$\text{mmol} = V * M$$

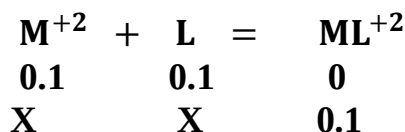
$$\text{mmol } M^{+2} = 0.2 * V$$

$$\text{mmol } L = 0.2 * V$$

After mixing

$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \rightarrow M \text{ of } M^{+2} = \frac{0.2 * V}{2V} = 0.1$$

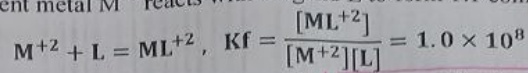
$$M \text{ of } L = \frac{0.2 * V}{2V} = 0.1$$



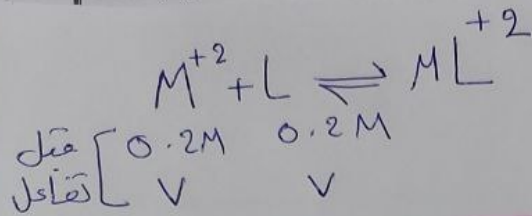
$$K_f = \frac{[ML^{+2}]}{[M^{+2}][L]} = 1.0 \times 10^8 = \frac{0.10}{(x)(x)}$$

$$x = [M^{+2}] = 3.2 \times 10^{-5} M$$

Example :- A divalent metal M^{+2} reacts with a ligand L to form 1:1 complex.



Calculate the conc. of M^{+2} in a solution prepared by mixing equal volume of 0.2M (M^{+2}) and 0.2M (L), $K_f = 1.0 \times 10^8$.



① استخراج مولي مولات قبل تفاعل او قبل مزج Mix

$$mmol = M \times V \quad mmol M^{+2} = 0.2V \quad \text{--- ①}$$

$$mmol L = 0.2V \quad \text{--- ②}$$

⑤ بعد المزج نجمع الحجم

$$V_T = V + V = 2V$$

③ نستخرج تركيز بعد المزج

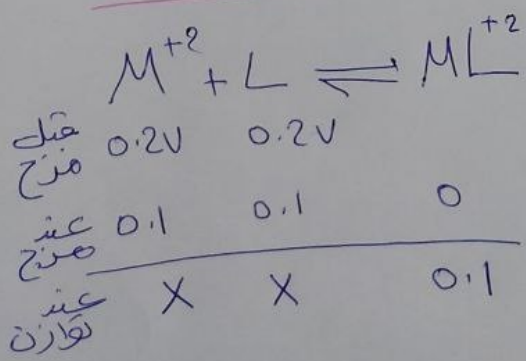
$$M = \frac{mmol}{V_T}$$

بعد مزج
في حجم كلي

$$M_{M^{+2}} = \frac{0.2V}{2V} = 0.1$$

$$M_L = \frac{0.2V}{2V} = 0.1$$

④ نكتب المعادلة



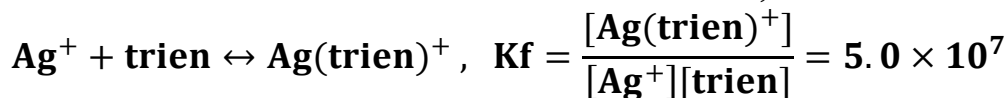
$$K_f = \frac{[ML^{+2}]}{[M^{+2}][L]} = 1 \times 10^8$$

$$\frac{0.1}{X \cdot X} = 1 \times 10^8$$

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{1 \times 10^{-9}}$$

$$X = [L] = [M^{+2}] = 3.1 \times 10^{-5} M$$

Example: Silver ion forms a stable 1:1 complex with triethylenetetramine (trien) $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$. Calculate the silver ion conc. at equilibrium when 25mL of 0.01M silver nitrate is added to 50mL of 0.015M trien, $K_f = 5.0 \times 10^7$?



$$[\text{Ag}^+] = x$$

$$\text{mmol} = M \times V$$

لاستخراج التركيز الجديد **اولا:** يجب ان نجمع الحجوم، **ثانيا:** نستخرج الفرق بالمليمول،

$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \quad \text{ثالثا: نستعمل قانون}$$

$$V_{\text{total}} = 50 + 25 = 75 \text{ mL}$$

$$\text{mmol Ag}^+ = M \times V = 0.01 \times 25 = 0.25 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol trien} = M \times V = 0.015 \times 50 = 0.75 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol trien unreacted} = 0.75 - 0.25 = 0.5 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{trien}} = \frac{\text{mmol}}{V} = \frac{0.5}{75} = 6.7 \times 10^{-3}$$



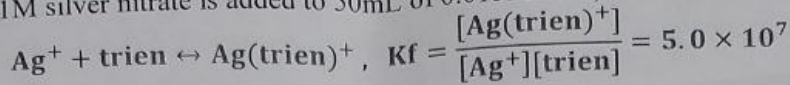
المتكون ، المعقد $[\text{Ag}(\text{trien})]^+$ المتفاعل سيكون مساوياً لتركيز Ag^+ إن تركيز $[\text{Ag}(\text{trien})]^+$ يتكون عند انتهاء كمية ايون الفضة، لذلك تركيز الفضة يساوي تركيز المعقد المتكون بالاعتماد على الحجم الكلي $[\text{Ag}(\text{trien})]^+$

$$M_{[\text{Ag}(\text{trien})]^+} = \frac{\text{mmol}}{V_{\text{total}}} = \frac{0.25}{75} = 3.3 \times 10^{-3}$$

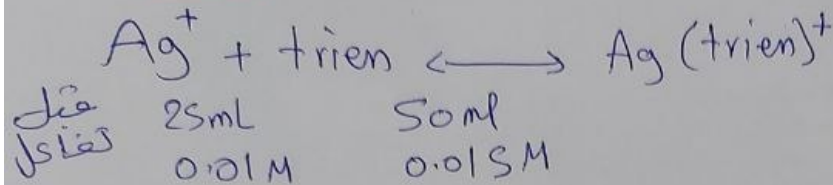
$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{trien})^+]}{[\text{Ag}^+][\text{trien}]} = 5.0 \times 10^7 = \frac{3.3 \times 10^{-3}}{x(6.7 \times 10^{-3})}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 9.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Example: Silver ion forms a stable 1:1 complex with triethylenetetramine (trien) $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$. Calculate the silver ion conc. at equilibrium when 25mL of 0.01M silver nitrate is added to 50mL of 0.015M trien, $K_f = 5.0 \times 10^7$?



الحل



فعلون
تركيز فضة
بعد التوازن

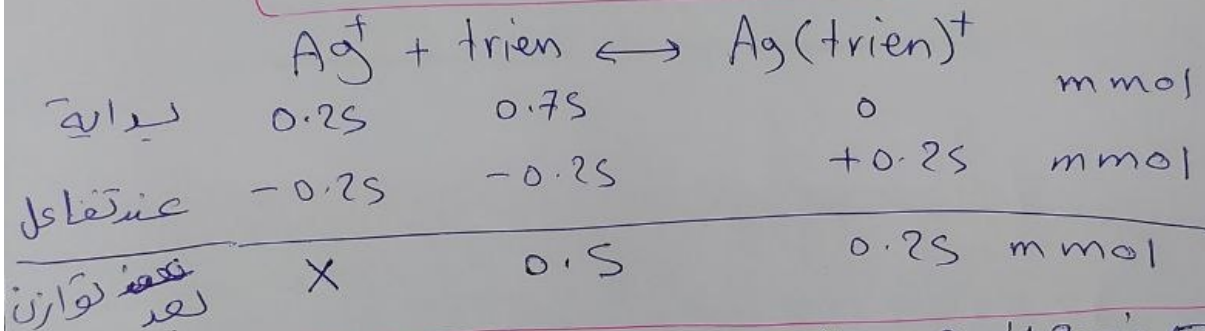
① نستخرج مولات قبل تفاعل

$$\text{mmol} = M \times V$$

$$\text{mmol Ag}^+ = 25 \times 0.01 = 0.25 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol trien} = 50 \times 0.015 = 0.75 \text{ mmol}$$

② نطبق بالمعادلة لاستخراج مولات الزيادة



③ نجمع الحجوم بعد التوازن لاستخراج الحجم الكلي

$$V_T = 25 + 50 = 75 \text{ mL}$$

④ نجد تراكيز $[\text{trien}]$ و $[\text{Ag}(\text{trien})^+]$ الزيادة بعد التوازن

$$M = \frac{\text{mmol}}{V_T}$$

$$M_{\text{trien}} = \frac{0.5}{75} = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$M_{\text{Ag}(\text{trien})^+} = \frac{0.25}{75} = 3.3 \times 10^{-3}$$

⑤ نعوض في قانون ثابت التكوين K_f

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{trien})^+]}{[\text{Ag}^+][\text{trien}]} = 5 \times 10^7 = \frac{3.3 \times 10^{-3}}{X (6.7 \times 10^{-3})} \Rightarrow X = [\text{Ag}^+] = 9.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Chelates:- EDTA (the ultimate titrating agent for metals): An organic agent that has two or more groups capable of complexing with a metal ion is called a chelating agent, the complex formed is called a chelate. The chelating agent is called the ligand. Titration with a chelating agent is called a chelometric titration.

The term chelate is derived from the Greek term meaning (claw like) chelating agents literally wrap themselves around a metal ion.

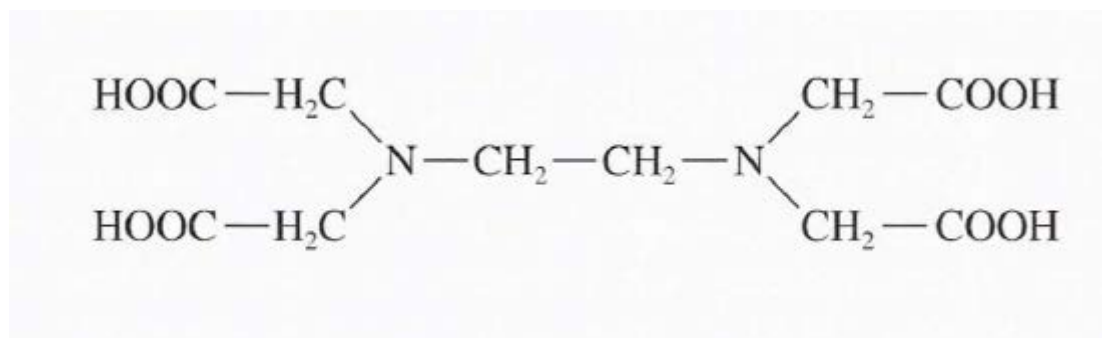
Chelates

- هو المركب العضوي الذي يحتوي على مجموعتين أو أكثر قادرتين على تكوين معقدات مع أيون معدني يسمى العامل المخلبي chelating agent = الكيليتنج = ligand .
- المعقد المتكون complex formed يسمى الكيلات chelate .
- يسمى chelating agent العامل المخلبي بلليجانداً ligand .
- المعايرة باستخدام عامل مخلبي chelating agent تسمى معايرة كيلومترية chelometric titration .
- مصطلح "chelate" مشتق من الكلمة اليونانية التي تعني (مثل المخلب) (claw like)
- العوامل المخلبية حرقياً تلتف حول أيون معدني .

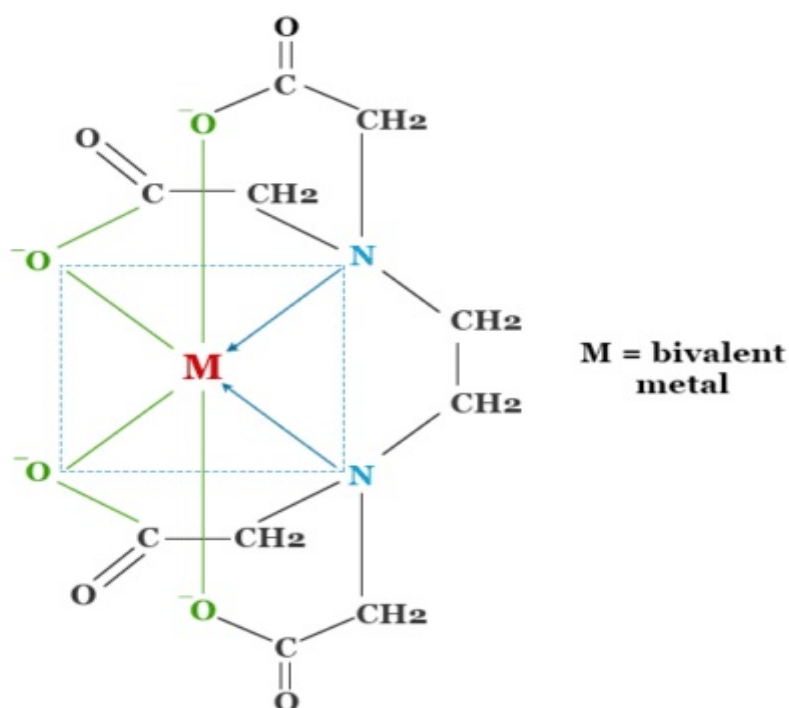
معلومات إضافية

- ❖ **الليجاندا:** هو أي جزيء أو أيون لديه القدرة على الارتباط بأيون معدني من خلال منح زوج من الإلكترونات.
- ❖ **الكيليتنج:** هي عملية تكوين معقد حلقي مستقر حيث يرتبط الليجاندا بأيون المعدن من خلال موقعين أو أكثر. هذا النوع من المعقدات يكون أكثر استقراراً من المعقدات التي تتكون من ارتباط الليجاندا بأيون المعدن من خلال موقع واحد فقط.
- ❖ **EDTA:** هو مثال شائع جداً على عامل مخلبي. يحتوي جزيئة EDTA على ستة مواقع ارتباط يمكنها الارتباط بأيون معدني، مما يجعله عامل مخلبي فعال جداً .
- ❖ **إزاحة البروتونات:** يحتوي EDTA على بروتونات حمضية يمكن أن تنفصل عندما يرتبط EDTA بأيون معدني. هذه العملية تؤدي إلى تكوين كيلات سالبة الشحنة.

EDTA equilibrium: -The protons in EDTA Ethylene Diamine Tetra Acetic acid are displaced upon complexing with a metal ion. Negatively charged chelate results **جدا مهم هذا**
موضوع



Tetraprotic acid (H_4Y): six complexing groups (hexadentate) multidentate



Formation constant: - Lets $\text{EDTA} = \text{Y}$

$$\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{Y}^- \quad K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}$$

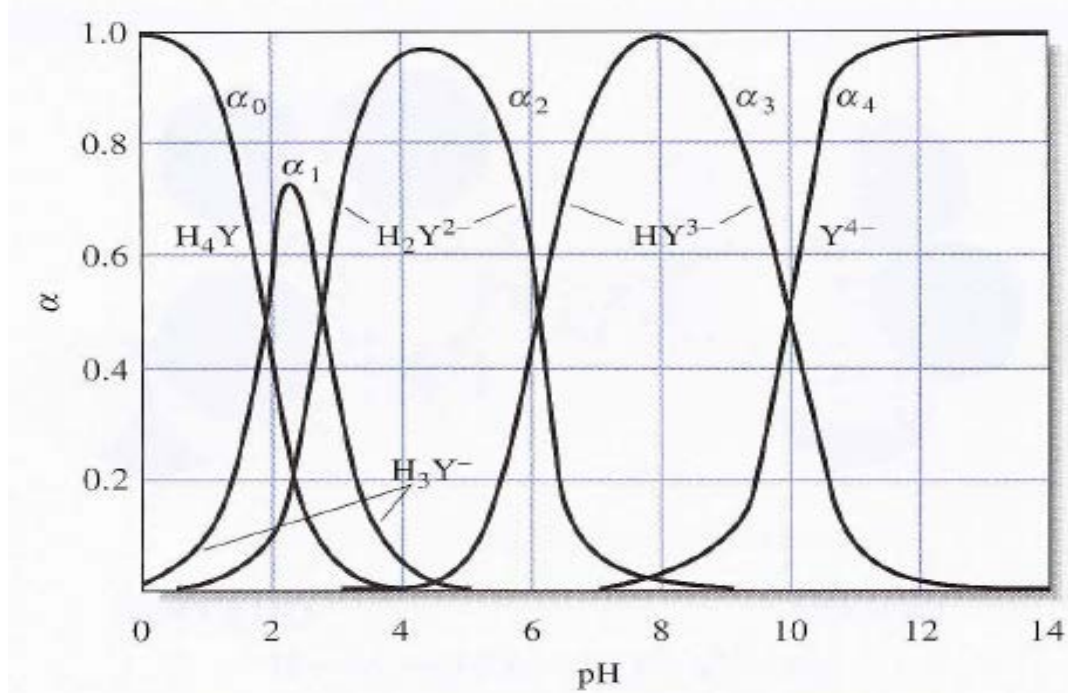
$$\text{H}_3\text{Y}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \quad K_{a2} = 2.2 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}$$

$$\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HY}^{3-} \quad K_{a3} = 6.9 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

$$\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^{4-} \quad K_{a4} = 5.5 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]}$$

ملاحظة: كلما تزداد قيمة K_a يصبح المركب اكثر حامضية، اذا المركب H_4Y اكثر حامضية لان قيمة K_a اكبر

Effect of pH on EDTA equilibria



الرسم البياني يوضح تكوين محاليل EDTA كدالة للرقم الهيدروجيني (pH): ان المحور الأفقي (x) يمثل الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول، ويتراوح من 0 إلى 14. اما المحور الرأسي (y) يمثل قيمة ألفا (α) ، و تمثل المنحنيات نسب وجود أنواع EDTA المختلفة (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) كدالة للرقم الهيدروجيني. يُظهر الرسم البياني أن توزيع أنواع EDTA يعتمد بشكل كبير على الرقم الهيدروجيني. **في المحاليل الحمضية، يسود الشكل غير المتأين (H_4Y)، بينما في المحاليل القاعدية، يسود الشكل المتأين أربع مرات (Y^{4-}). مثال يمكن معايرة أيونات المعادن ثنائية التكافؤ M^{+2} مع EDTA في وسط قاعدي ، أما بالنسبة للأيونات ثلاثية M^{+3} أو رباعية التكافؤ M^{+4} ، فيلزم وجود وسط حمضي.**

Composition of EDTA solutions as a function of pH

α_0 = fraction of the total EDTA species that exists as H_4Y

α_1 = fraction of the total EDTA species that exists as H_3Y^-

α_2 = fraction of the total EDTA species that exists as H_2Y^{2-}

α_3 = fraction of the total EDTA species that exists as HY^{3-}

α_4 = fraction of the total EDTA species that exists as Y^{4-}

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

CT: التركيز الكلي لأنواع EDTA ، ويساوي مجموع تركيزات جميع أنواع EDTA.

$\alpha_0 = \frac{H_4Y}{C_T}$	$\alpha_1 = \frac{H_3Y^-}{C_T}$	$\alpha_2 = \frac{H_2Y^{2-}}{C_T}$
$\alpha_3 = \frac{HY^{3-}}{C_T}$	$\alpha_4 = \frac{Y^{4-}}{C_T}$	

Example:- Calculate the fraction of EDTA that exists as Y^{4-} at pH 10, and from this calculate pCa^{2+} in 100mL of solution of 0.1M Ca^{+2} at pH 10 ($\alpha_4 = 0.35$) after adding 100mL of 0.1M EDTA. $K_f = 4.943 \times 10^{10}$???

$$mmol = M \times V$$

لاستخراج التركيز الجديد **اولا:** يجب ان نجمع الحجوم، **ثانيا:** نستخرج الفرق بالمليمول،
ثالثا: نستعمل قانون $M = \frac{mmol}{V}$

$$V_{total} = 100 + 100 = 200 \text{ mL}$$

$$mmol \text{ Ca}^{2+} = M \times V = 0.1 \times 100 = 10.0 \text{ mmol}$$

$$mmol \text{ EDTA} = M \times V = 0.1 \times 100 = 10.0 \text{ mmol}$$

تكوين: CaY^{2-} : بما أن عدد مولات Ca^{2+} و EDTA متساوي، يتكون 10 مليمول من CaY^{2-} في حجم كلي 200 مل.

$$M \text{ CaY}^{2-} = \frac{10 \text{ mmol}}{200 \text{ ml}} = 0.05 \text{ M}$$

We have formed 10.0mmol CaY^{4-} in 200mL, or 0.050M

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 [\text{EDTA}] = \alpha_4 [Ca^{+2}] = \alpha_4 [C_{H_4Y}] = \alpha_4 C_T$$



Or

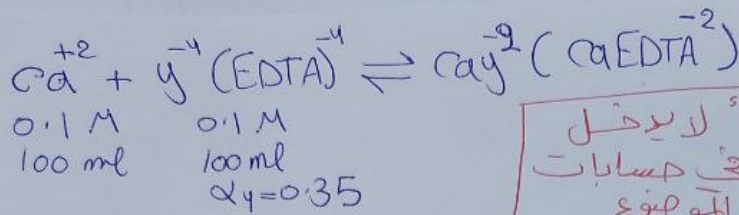


$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{+2}][Y^{4-}]} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{+2}]\alpha_4[C_{H_4Y}]} = \frac{0.05}{(x)(0.35)(x)} = 4.943 \times 10^{10}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pCa = -\log 1.7 \times 10^{-6} = 5.77$$

Example:- Calculate the fraction of EDTA that exists as Y^{4-} at pH 10, and from this calculate pCa^{2+} in 100mL of solution of 0.1M Ca^{+2} at pH 10 ($\alpha_4 = 0.35$) after adding 100mL of 0.1M EDTA. $K_f = 4.943 \times 10^{10}$



ملاحظة: ابدأ لا يدخل
PH في حسابات
هذا الموضوع

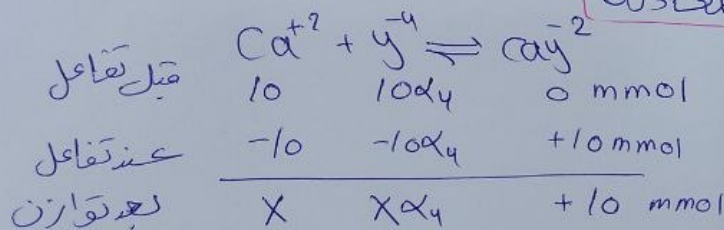
① نستخرج المولات قبل التفاعل

$$mmol = M \times V$$

$$mmol Ca^{+2} = 0.1 \times 100 = 10 mmol$$

$$mmol Y^{4-} = 0.1 \times 100 = 10 mmol$$

② نكتب المعادلة



③ نجمع الحجوم بعد التوازن (الحجم الكلي)

$$V_T = 100 + 100 = 200 mL$$

④ نجد تركيز $[CaY^{2-}]$ الجديد بعد التوازن

$$M = \frac{mmol}{V_T}$$

للكلي

$$M [CaY^{2-}] = \frac{10}{200} = 0.05 M$$

⑤ ملاحظة تركيز $[Y^{4-}]$ بما اننا في السؤال ذكر α_4 يدخل مع التركيز في معادلة K_f

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{+2}][Y^{4-}]} = 4.93 \times 10^{10} = \frac{0.05}{(X)(\alpha_4)(X)}$$

$$4.93 \times 10^{10} = \frac{0.05}{(X^2)(0.35)} \Rightarrow X^2 = \frac{0.05}{4.93 \times 10^{10} \times 0.35}$$

$$X = 1.7 \times 10^{-6} M = [Ca^{+2}]$$

$$pCa = -\log 1.7 \times 10^{-6} \Rightarrow pCa = 5.77$$

حفظ

Conditional formation constant (used for a fixed pH):

$$Kf' = \text{conditional formation constant} = Kf\alpha_4 = \frac{[CaY^{-2}]}{[Ca^{+2}][C_{H_4Y}]}$$

The conditional formation constant value holds for only a specified pH.

ثابت التكوين المعدل ليأخذ في الاعتبار تأثير الرقم الهيدروجيني: **conditional formation constant (Kf')** ثابت التكوين المعدل ليأخذ في الاعتبار تأثير الرقم الهيدروجيني

Example:-The formation constant for CaY^{2-} is 1.8×10^{10} at pH10. Calculate pCa in 100mL of a solution of 0.10M Ca^{+2} at pH10 after addition of 0mL, 50mL, 100mL and 150mL of 0.1M EDTA?

(1) At 0mL: (0.10M Ca^{+2} alone) $pCa = -\log[Ca^{2+}] = -\log 0.1 = 1.0$

(2) At 50mL: before equivalence point

$$\text{mmol } Ca^{2+} = M \times V = 0.1 \times 100 = 10.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol EDTA} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol } Ca^{2+} \text{ unreacted} = 10.0 - 5.0 = 5.0 \text{ mmol}$$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}] = -\log \frac{5.0 \text{ mmol}}{100 \text{ mL} + 50 \text{ mL}} = 1.48$$

(3) At 100mL: equivalence point

$$Kf = \frac{[CaY^{-2}]}{[Ca^{+2}][C_{H_4Y}]} = 1.8 \times 10^{10} = \frac{10 \text{ mmol}}{(x)(x)}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}] = -\log 1.7 \times 10^{-6} = 5.77$$

(3) At 150mL: after equivalence point

$$\text{mmol EDTA} = M \times V = 0.1 \times 150 = 15.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol EDTA unreacted} = 15.0 - 10.0 = 5.0 \text{ mmol}$$

$$M_{EDTA} = \frac{5 \text{ mmol}}{100 \text{ mL} + 150 \text{ mL}} = 0.02 \text{ M}$$

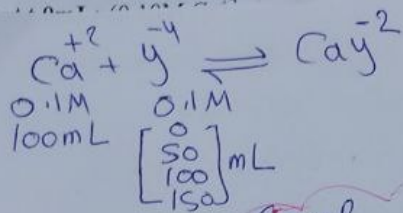
$$[CaY^{-2}] = \frac{10 \text{ mmol}}{100 \text{ mL} + 150 \text{ mL}} = 0.04 \text{ M}$$

$$Kf = \frac{0.04}{[Ca^{+2}](0.02)} = 1.8 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{+2}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$pCa = 9.95$$

Example:- The formation constant for CaY^{2-} is 1.8×10^{10} at pH 10. Calculate pCa in 100mL of a solution of 0.10M Ca^{2+} at pH 10 after addition of 0mL, 50mL, 100mL and 150mL of 0.1M EDTA?



① قبل التفاعل (أي قبل صفر مل) (0ml)

$$\text{pCa}^{+2} = -\log 0.1$$

$$\text{pCa} = 1$$

② عند 50ml (قبل نقطة التكافؤ) Before equivalence Point

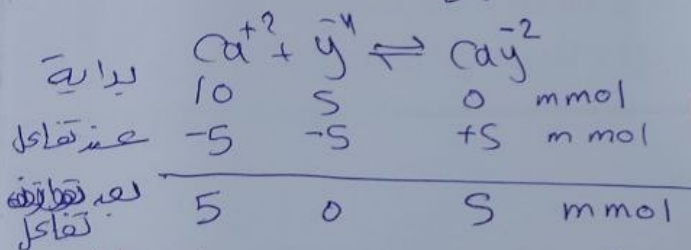
③ نستخرج ملي مولات قبل تفاعل

$$\text{mmol} = M \times V$$

$$\text{mmol Ca}^{+2} = 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Y}^{-4} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

④ نملق بالمعادلة نستخرج الزيادة



ملاحظة قبل نقطة تكافؤ

① لا يوجد KF
② لا يوجد X للمتفاعلات

$$\text{⑤ نجمع الحجوم (الحجم كلي)} \quad V_T = 100 + 50 = 150 \text{ mL}$$

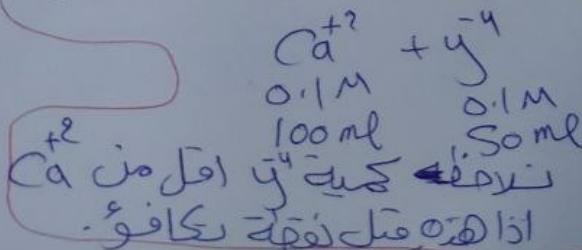
$$M = \frac{\text{mmol}}{V_T}$$

$$\text{⑥ نستخرج تركيز} \quad M \text{ Ca}^{+2} = \frac{5}{150} = 0.033$$

$$\text{pCa}^{+2} = -\log 0.033$$

$$\text{pCa}^{+2} = 1.48$$

ملاحظة :- نقطة التكافؤ يتساوى بها (أحجم V) وتركيز (M) للمتفاعلات. لذلك قبل نقطة التكافؤ لا نستعمل KF (قانون ثابت التكوين)



Example:- The formation constant for CaY^{2-} is 1.8×10^{10} at pH 10. Calculate pCa in 100mL of a solution of 0.10M Ca^{+2} at pH 10 after addition of a 0mL, 50mL, 100mL and 150mL of 0.1M EDTA?

(٢) عند حجم (100ml) عند نقطة تكافؤ (at equivalence point)

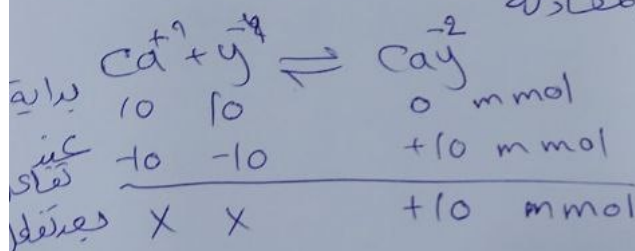
٤) نستخرج مولي مولات قبل تفاعل

$$\text{mmol Ca}^{+2} = 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Y}^{-4} = 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol} = M \times V$$

٥) نطبق المعادلة



ملاحظة: عند نقطة تكافؤ
وليس نقطة تكافؤ
١) نستعمل قانون K_f
٢) نستعمل X لموازنة
المتفاعلات

$$V_T = 100 + 100 = 200 \text{ mL}$$

$$M = \frac{m}{V_T} \Rightarrow M[\text{CaY}^{2-}] = \frac{10}{200} = 0.05 \text{ M}$$

٦) نجمع الحجوم

٧) نستخرج تركيز CaY^{2-}

$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]^2}{[\text{Ca}^{+2}][\text{Y}^{-4}]} \Rightarrow K_f = \frac{0.05}{(X)(X)} = 1.8 \times 10^{10}$$

$$X = [\text{Ca}^{+2}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pCa}^{+2} = -\log 1.7 \times 10^{-6} = 5.77$$

Example:- The formation constant for CaY^{2-} is 1.8×10^{10} at pH 10. Calculate pCa in 100mL of a solution of 0.10M Ca^{+2} at pH 10 after addition of 0mL, 50mL, 100mL and 150mL of 0.1M EDTA?

④ عند حجم (150) نقطة التكافؤ
after equivalence point

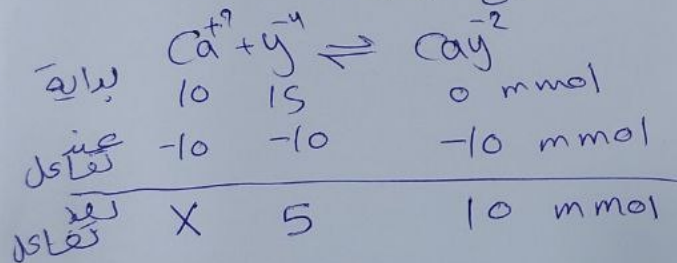
⑤ نستخرج مولي هكس قبل تفاعل

$$\text{mmol} = M \times V$$

$$\text{mmol } \text{Ca}^{+2} = 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol } \text{Y}^{-4} = 0.1 \times 150 = 15 \text{ mmol}$$

⑥ نكتب المعادلة نستخرج الزيادة



$$V_T = 100 + 150 = 250 \text{ mL} \quad \text{⑦ حجم كلي}$$

⑧ نستخرج تركيز $[\text{CaY}^{2-}]$ و $[\text{Y}^{-4}]$ بعد توازن

$$M = \frac{\text{mmol}}{V_T}$$

$$M_{\text{Y}^{-4}} = \frac{5}{250} = 0.02 \text{ M}$$

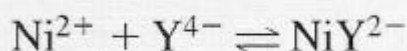
$$M_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{10}{250} = 0.04 \text{ M}$$

$$K_F = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{+2}][\text{Y}^{-4}]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{10} = \frac{0.04}{0.02(X)} \quad \text{⑨}$$

$$X = [\text{Ca}^{+2}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 9.95$$

Example: - Calculate the equilibrium concentration of Ni^{2+} in a solution with an analytical NiY^{2-} concentration of 0.0150 M at pH (a) 3.0 and (b) 8.0 (α_4 is 2.5×10^{-11} at pH 3 and 5.4×10^{-3} at pH 8). $K_f = 4.2 \times 10^{18}$



$$K_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

Since the complex is the only source of both Ni^{2+} and the EDTA species,

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}] = c_T$$

$$K_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]\alpha_4 c_T} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2 \alpha_4}$$

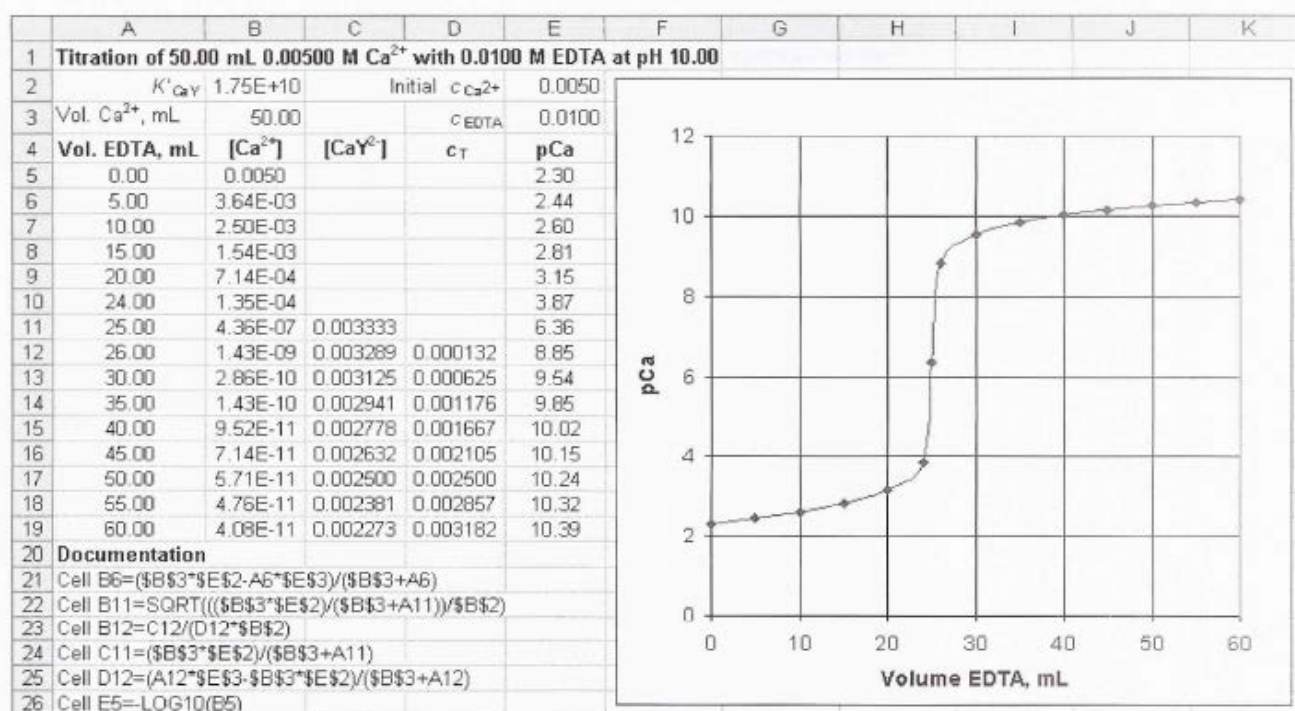
a) At pH 3

$$\frac{0.0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{1.43 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(b) At pH 8

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{0.0150(2.27 \times 10^{16})} = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

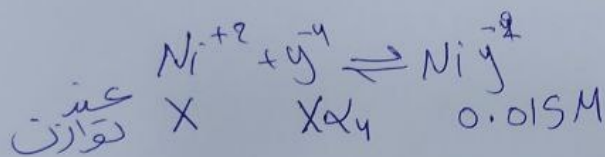


Spreadsheet for the titration of 50.00 mL of 0.00500 M Ca^{2+} with 0.01 M EDTA in a solution buffered at pH 10

Example: - Calculate the equilibrium concentration of Ni^{2+} in a solution with an analytical NiY^{2-} concentration of 0.0150 M at pH (a) 3.0 and (b) 8.0 (α_4 is 2.5×10^{-11} at pH 3 and 5.4×10^{-3} at pH 8). $K_f = 4.2 \times 10^{18}$

هذه المسألة لا يوجد هجوم ويوجد PH وال PH لا يدخل
في الحسابات لكن نطبق في الحسابات مرتين
مرة عن PH3 ومرة عن PH8

① عن PH=3



$$K_f = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow 4.2 \times 10^{18} = \frac{0.015}{(X)(X\alpha_4)}$$

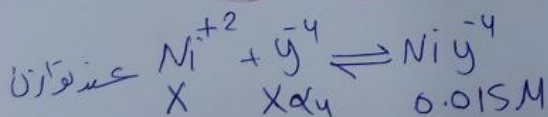
$$4.2 \times 10^{18} = \frac{0.015}{(X^2)(2.5 \times 10^{-11})}$$

$$X^2 = \frac{0.015}{4.2 \times 10^{18} \times 2.5 \times 10^{-11}}$$

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{1.43 \times 10^{-10}} \Rightarrow [X] = [\text{Ni}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

at PH=3

② عن PH=8



$$K_f = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow 4.2 \times 10^{18} = \frac{0.015}{X(X\alpha_4)} \Rightarrow 4.2 \times 10^{18} = \frac{0.015}{(X^2)(5.4 \times 10^{-3})}$$

$$X^2 = \frac{0.015}{4.2 \times 10^{18} \times 5.4 \times 10^{-3}} \Rightarrow$$

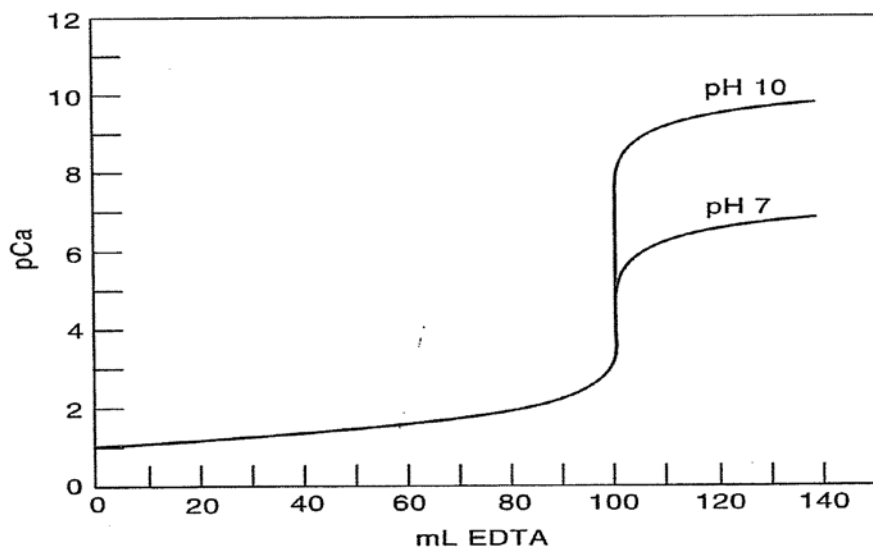
$$[\text{Ni}^{2+}] = X = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

at PH=8

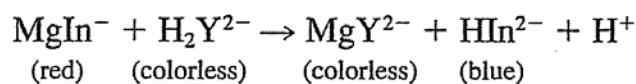
Metal-EDTA titration curves: Only some metal chelates are stable enough to allow titration in acid solution, others require alkaline solution. Titration curves for 100mL 0.1M Ca^{+2} versus 0.1M Na_2EDTA at pH7 and pH10.

منحنيات معايرة المعادن باستخدام EDTA:

بعض مخلبات المعادن فقط تكون ثابتة بما يكفي للسماح بالمعايرة في المحلول الحمضي، بينما يتطلب البعض الآخر محلولاً قلويًا. منحنيات معايرة 100 مل من 0.1 مول/لتر Ca^{+2} مقابل 0.1 مول/لتر Na_2EDTA عند الرقم الهيدروجيني 7 و 10.

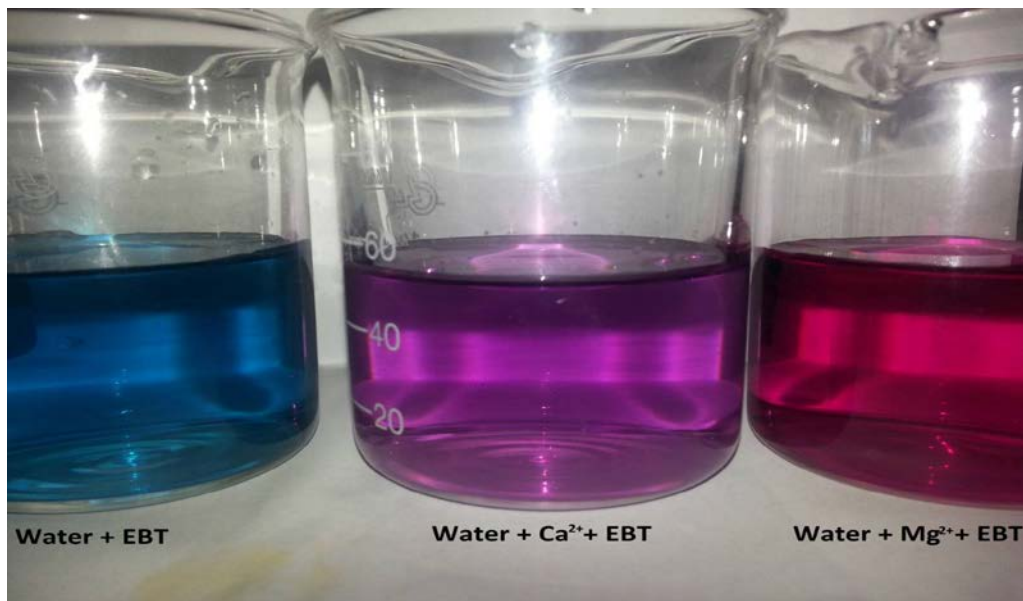


Detection of the endpoint (indicators: they are chelating agents indicators used for chelometric titrations are themselves chelating agents. They are usually dyes of the o,o'-dihydroxyazo type. Eriochrome Black T (EBT): is a typical indicator it contains three ionisable protons, so we will represent it by H_3In . This indicator can be used for the titration of Mg^{+2} with EDTA. A small amount of indicator is added to the sample solution, and it forms a red complex with part of the Mg^{+2} , the colour of the uncomplexed indicator is blue, as soon as all the Mg^{+2} is titrated, the EDTA displaces the indicator from the magnesium, causing a change in the colour from red to blue.



الدلائل في تسحيحات المعقدات هي مركبات مخلبية **chelating agents** تستخدم في التسحيحات المخلبية **chelometric titrations** أو تسمى كواشف مخلبية. **chelating agents** وهي أصباغ نوع **ازو** من نوع (o,o'-dihydroxyazo).

إريوكروم بلاك تي (EBT): هو دليل نموذجي يحتوي على ثلاثة بروتونات قابلة للتأين، لذلك سنمثله بـ H_3In . يمكن استخدام هذا الدليل لمعايرة Mg^{+2} باستخدام EDTA. تضاف كمية صغيرة من الدليل إلى محلول العينة، وتشكل مركباً أحمر مع جزء من Mg^{+2} ، لون الدليل وحده أزرق، بمجرد التسحيح كل Mg^{+2} ، يستبدل EDTA الدليل من المغنيسيوم، مما يتسبب في تغيير اللون من الأحمر إلى الأزرق.



This will occur over a pMg range, and the change will be sharper if the indicator is kept as dilute as possible and will still give a good colour.

Figure below shows the minimum pH at which different metals can be titrated with EDTA. The points on the curve represent the pH at which the conditional formation constant K_f for each metal is 10^6 ($\log K_f = 6$), which was arbitrarily chosen as the minimum needed for a sharp end point. Note that the smaller the K_f , the more alkaline the solution must be to obtain a K_f of 10^6 (i.e., the larger α_4 must be). Thus, Ca^{2+} with K_f only about 10^{10} requires a pH of ~ 8 . The dashed lines in the figure divide the metals into separate groups according to their formation constants. One group is titrated in a highly acidic ($pH < \sim 3$) solution, a second group at $pH \sim 3$ to 7, and a third group at $pH > 7$. At the highest pH range, all the metals will react, but not all can be titrated directly due to precipitation of hydroxides. For example, titration of Fe^{3+} or Th^{4+} is not possible without the use of back-titration or auxiliary complexing agents to prevent hydrolysis. At the intermediate pH range, the third group will not titrate, and the second group of metals can be titrated in the presence of the third group. And finally, in the most acidic pH range, only the first group will titrate and can be determined in the presence of the others. Note that a moderately acidic environment is satisfactory for many divalent heavy-metal cations and that a strongly acidic medium can be tolerated in the titration of such ions as iron (III) and indium(III).

يوضح هذا الشكل العلاقة بين الرقم الهيدروجيني (pH) وثابت التكوين الشرطي (K_f) لمعايرة المعادن باستخدام EDTA، ويقسم المعادن إلى ثلاث مجموعات بناءً على الرقم الهيدروجيني الأمثل لمعايرتها.

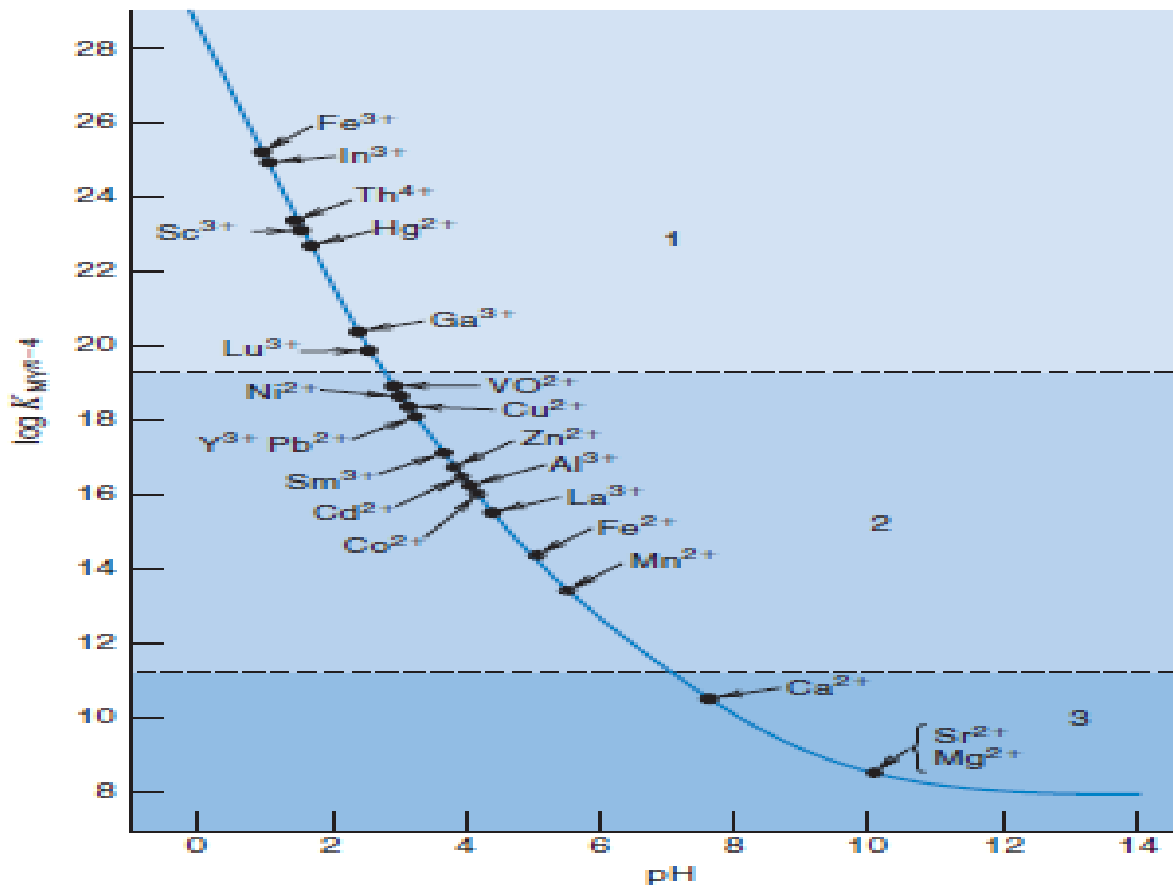
- ثابت التكوين الشرطي (K_f): مقياس لمدى استقرار المركب المتكون بين المعدن و EDTA. كلما زادت قيمة K_f ، زاد استقرار المركب.

تحليل الشكل:

- المحور الأفقي (pH): يمثل الرقم الهيدروجيني للمحلول.
- المحور الرأسي (log Kf): يمثل لو غار يتم ثابت التكوين الشرطي للمركب المتكون بين المعدن و EDTA.
- النقاط: تمثل الحد الأدنى للرقم الهيدروجيني اللازم لمعايرة كل معدن.
- الخط المنحني: يوضح العلاقة بين pH و log Kf.
- الخطوط المتقطعة: تقسم المعادن إلى ثلاث مجموعات بناءً على نطاقات الرقم الهيدروجيني المناسبة لمعايرتها:
 1. المجموعة 1 ($pH > 3$): معادن يمكن معايرتها في محاليل حمضية قوية.
 2. المجموعة 2 ($pH 3-7$): معادن يمكن معايرتها في محاليل حمضية أو متعادلة.
 3. المجموعة 3 ($pH < 7$): معادن تتطلب محاليل قاعدية لمعايرتها.

- كلما زادت قيمة Kf، انخفض الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعيرة.
- تتطلب بعض المعادن محاليل حمضية قوية، بينما يتطلب البعض الآخر محاليل قاعدية.
- يمكن معايرة العديد من كاتيونات المعادن الثقيلة ثنائية التكافؤ في محاليل حمضية معتدلة.
- لا يمكن معايرة بعض المعادن بشكل مباشر مثل Fe^{3+} or Th^{4+} ؟ لمنع ترسب الهيدروكسيدات

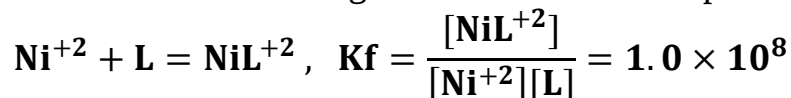
((prevent hydrolysis))، وتتطلب طرقًا بديلة مثل المعايرة العكسية (back-titration or auxiliary (complexing agents)).



Minimum pH needed for satisfactory titration of various cations with EDTA.

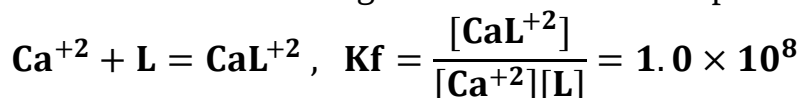
مسائل :

1. A divalent metal Ni^{+2} reacts with a ligand L to form 1:1 complex.



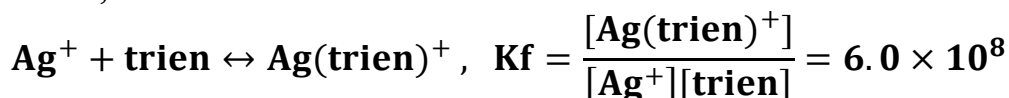
Calculate the conc. of Ni^{+2} in a solution prepared by mixing equal volume of 0.3M (Ni^{+2}) and 0.3M (L), $K_f = 1.5 \times 10^8$.

2. A divalent metal Ca^{+2} reacts with a ligand L to form 1:1 complex.

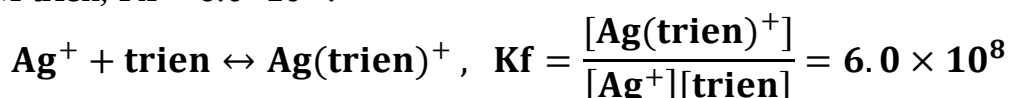


Calculate the conc. of Ca^{+2} in a solution prepared by mixing equal volume of 0.25M (Ca^{+2}) and 0.25M (L), $K_f = 3 \times 10^8$.

3. Silver ion forms a stable 1:1 complex with triethylenetetramine (trien). Calculate the silver ion conc. at equilibrium when 30 mL of 0.02 M silver nitrate is added to 60 mL of 0.03M trien, $K_f = 6.0 \times 10^8$?



4. Silver ion forms a stable 1:1 complex with triethylenetetramine (trien). Calculate the silver ion conc. at equilibrium when 40 mL of 0.02 M silver nitrate is added to 70 mL of 0.03M trien, $K_f = 6.0 \times 10^8$?



5. Calculate the fraction of EDTA that exists as Y^{4-} at pH 10, and from this calculate pMg^{2+} in 100mL of solution of 0.1M Mg^{+2} at pH 10 ($\alpha_4 = 0.35$) after adding 100mL of 0.1M EDTA. $K_f = 3.5 \times 10^7$???

6. The formation constant for MgY^{2-} is 4.9×10^8 at pH10. Calculate pMg in 100mL of a solution of 0.20M Mg^{+2} at pH10 after addition of a 0mL, 25mL, 100mL and 125mL of 0.2M EDTA?

7. Calculate the equilibrium concentration of Ca^{2+} in a solution with an analytical CaY^{2-} concentration of 0.02 M at pH (a) 2.0 and (b) 9.0 (α_4 is 3×10^{-10} at pH 2 and 6×10^{-4} at pH 9). $K_f = 1 \times 10^8$

اسئلة شرح :

- What are masking agents, and why are they used in complexometric titrations?
- Explain complexometric titration?
- Explain the role of the heme molecule in blood as an example of complex formation
- How can increase the selectivity of complexometric titrations?
- Why is nitrogen, Oxygen, and Silver(N, O, S) considered a "good complexer" in the context of metal ions?
- Define: Chelates, Complexometric Reactions, ligand, Conditional formation constant, EDTA, EBT?

7. The term chelate is derived from the Greek term meaning.....
8. EDTA is Ethylene.....
9. The protons in EDTA Ethylene Diamine Tetra Acetic acid are displaced upon complexing with a metal ion..... charged chelate results
10. Draw EDTA ? Draw EDTA-M ion?
11. Tetraprotic acid (H_4Y) have complexing groups (hexadentate) multidentate
12. Tetraprotic acid (H_4Y) have six complexing groups..... multidentate
13. Titration curves for 100mL 0.1M Ca^{+2} versus 0.1M Na_2EDTA at pH..... and pH.....
14. Why can Fe^{3+} or Th^{4+} not be titrated directly with EDTA?

MCQs:

Complexometric titrations are primarily used for determining: a) Anions b) Metals c) Organic compounds d) Gases
Ligands in complexometric reactions are: a) Oxidizing agents b) Reducing agents c) Complexing agents d) Precipitating agents
pH control in complexometric titrations is important for: a) Increasing the concentration of the titrant b) Achieving selectivity c) Preventing precipitation d) Enhancing the endpoint detection
The heme molecule in blood demonstrates: a) Oxidation-reduction reactions b) Acid-base reactions c) Complex formation d) Precipitation reactions
EDTA is a: a) Monoprotic acid b) Diprotic acid c) Tetraprotic acid d) Inorganic base
How many complexing groups does EDTA have? a) Two b) Four c) Six d) Eight

What is the formation constant (K_f) also known as? a) Rate constant b) Equilibrium constant c) Stability constant d) Both b and c
In a complex formation reaction, the metal ion acts as a: a) Lewis base b) Lewis acid c) Bronsted-Lowry acid d) Bronsted-Lowry base
What does the alpha value (α) represent in metal complex formation? a) The rate of the reaction b) The pH of the solution c) The fraction of the total metal concentration in a specific form d) The color of the complex
What is the purpose of masking agents in complexometric titrations? a) To enhance the color change b) To adjust the pH c) To react with interfering metal ions d) To increase the reaction rate
Which of the following indicators is used in EDTA titrations and changes color from red to blue? a) Phenolphthalein b) Methyl orange c) Eriochrome Black T (EBT) d) Bromothymol blue
The conditional formation constant (K_f') is dependent on: a) Temperature only b) pH only c) Both temperature and pH d) Concentration of the metal ion
Why is pH control important in EDTA titrations? a) To increase the solubility of EDTA b) To achieve selectivity c) To enhance the color of the indicator d) To increase the reaction rate
EDTA is a: a) monodentate ligand b) bidentate ligand c) hexadentate ligand d) polydentate ligand

If the formation constant (K_f) for a metal-EDTA complex is very high, it indicates: a) An unstable complex b) A slow reaction rate c) A stable complex d) No reaction occurs
What is the term for a titration using a chelating agent? a) Redox titration b) Precipitation titration c) Chelometric titration d) Acid-base titration
What is the term "chelate" derived from? a) Latin for "ring" b) Greek for "claw-like" c) French for "complex" d) Italian for "bond"
If you need to selectively titrate Ca^{2+} in a solution containing both Ca^{2+} and Mg^{2+} using EDTA, you would typically: a) Increase the temperature b) Adjust the pH to a highly acidic level c) Adjust the pH to a slightly alkaline level d) Add a reducing agent
Nitrogen is considered a "good complexer" because it: a) Is highly reactive with acids b) Forms strong ligand bonds with metal ions c) Is a strong oxidizing agent d) Is a good reducing agent