

KOMPLEKSIMI I JONEVE Pb(II) ME ACIDIN NITRILOTREACETIK NË PRANI TË ACIDEVE KARBOKSILIKE

COMPLEXATION OF Pb(II) IONS WITH NITRILOTRIACETIC ACID IN PRESENCE OF CARBOXYLIC ACIDS

Musaj PAÇARIZI, Merita SHEHDULA, Azem LAJÇI, Fatmir FAIKU
Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematike Natyrore,
Universiteti i Prishtinës, Kosovë
E-mail: m_paqarizi@yahoo.com

Përmbledhje

Objekt studimi në këtë punim ka qenë përcjellja polarografike e bashkëveprimit të joneve Pb(II) me mjetin kompleksues acidin nitrilotreacetik (NTA) në prani të acideve karboksilike (acid citrik, oksalik dhe tartarik) me përqendrim konstant 0.1 mol dm^{-3} .

Ky studim është bërë duke aplikuar metodën e polarografisë pulsive diferenciale (DPP).

Pas analizës së rezultateve eksperimentale të fituara nga regjistrimi i valëve polarografike kemi arritur në përfundimin se jonet karboksilate (citate, oksalate dhe tartarate) si mjete kompleksuese, me jonet Pb(II) nuk japin valë të përcaktuara polarografike. Valët polarografike të reduktimit të komplekseve Pb(II) karboksilate, bashkekzistojnë me valën e Pb(II) jo-

nik, mirëpo kemi një mënjanim të potencialit të gjysmë valës polarografike kah vlerat më negative.

Gjatë titullimit të joneve Pb(II) me NTA, në të gjithë elektrolitët u vërejt formimi i kompleksit stabil Pb(II) NTA, i cili paraqitet në potencial të caktuar. Jonet e Pb(II) në tretësira të karboksilateve formojnë komplekse labile Pb(II) karboksilate, të cilat i bëjnë konkurrencë kompleksit stabil Pb(II)NTA.

Matjet tona eksperimentale vërtetojnë se sasia e NTA-së e nevojshme për të arritur shkallën e njëjtë të kompleksimit të joneve Pb(II) është më e madhe në tretësira të oksalateve, pastaj në citrate dhe së fundi në tartarate.

Nga të dhënat eksperimentale, duke përdorur ndryshimin e potencialit katodik të reduktimit të komplekseve Pb(II)-ligande kemi llogaritur kon-

statet e stabilitetit të komplekseve Pb(II)NTA, Pb(II)oksalate, Pb(II)citrate dhe Pb(II)tartarate të cilat janë mjaft të afërta të dhëna nga literatura.

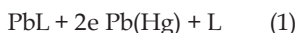
Fjalët kyçe: Polarografi, reduktim katodik, kompleksim, komplekse labile, NTA, konstantë e stabilitetit të komplekseve, joni Pb(II).

Hyrje

Specifikimi i metaleve në gjurmë në ujërat natyrore është një interes shumë i madh, sepse bashkëveprimi i këtyre metaleve me organizmat që jetojnë në ujë dhe me grimcat që ndodhen në ujë varet nga këto lloje (specie).^[1] Këto përcaktime janë shumë të komplikuar, sepse përqendrimi i këtyre metaleve në ujërat natyrore është shumë i vogël.

Metodat moderne elektrokimike (voltametria, polarografia, amperometria etj.) gjejnë aplikim për hulumtimin e metaleve të rënda në ujërat natyrore.^[2] Polarografia është teknika e cila është përdorur për përcjelljen e reduktimit të joneve Pb(II) në katodën e mërkurit. Kjo metodë mat intensitetin e rrymës së prodhuar kur komplekset (in)organike këputen elektrokimikisht.^[3] Jonet metalike dyvalente redukohen dhe formojnë amalgamën [Pb(Hg)] në sipërfaqe të elektrodës.

Ky reaksion është i pakthyeshem sepse me oksidimin e sërishëm të amalgamit në shkallë pozitive, kompleksi PbL nuk formohet rishtas:



Sa më negativ të jetë potenciali i reduktimit, aq më i fortë do të jetë kompleksi i metalit me ligand^[4-5], kjo caktohet me anë të barazimit të Nernst:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} - (0.059/n) \log K_{\text{ox}} \quad (2)$$

$$\text{dhe } K_{\text{ox}} = K_{\text{term}} = [\text{PbL}]/[\text{Pb}][\text{L}] \quad (3)$$

ku $E_{1/2}^{\circ}$ -potenciali standard i reduktimit të metalit dyvalent,

$E_{1/2}$ -potenciali i reduktimit i mostrës së matur,

n - numri i elektroneve të transferuara, dhe

$K_{\text{ox}} = K_{\text{term}}$ - konstante e stabilitetit metal-ligand

Kompleksimi i tillë i metaleve mund të përdoret në përcaktimin e K_{term} për komplekset e metaleve me ligande të panjohura, të cilat konstanta kan një pajtueshmëri me konstantat termodinamike të kompleksit të nxjerrura prej teknikave tjera analitike.

Në këtë hulumtim është përcjellur kompleksimi i joneve Pb(II) me acidin nitrilotreacetik (NTA) në prani të acideve karboksilike (citrate, tartarate dhe oksalate) te cilat janë përdorur edhe si elektrolit bazë. Matje u kryen edhe në perklorate, sepse rekomandohen si elektrolitë të përshtatshëm qe nuk formojnë komplekse me metale.^[6]

Pjesa eksperimentale

- Kemikatet dhe tretësirat

Në hulumtimin tonë janë përdorur kimikate me pastërti *p.a* nga të cilat u përgatitën tretësirat e nevojshme me tretjen e sasisë së caktuar të tyre në ujë të ridistiluar. Kimikatet e pë-

dorura kanë qenë: acidi citrik, acidi nitrik ("ZORKA" Šabac); L(+) acidi tartarik, perklorat natriumi ("Merck" Darmstad); acidi oksalik, acidi perklorik ("Kemika" Zagreb); NTA (nitritotreatetici acetik), merkuri metalik ("Fluka" Switzerland) dhe nitrati i plumbit ("BDH Laboratory Supplies" England)

Instrumentet

Matjet polarografike u kryen me polarografin Autolab PGSTAT 12, i pajisur me sistemin e elektrodave 663 VA Stand Metrohm me sistemin shumë elektrodësh (MME).

Matjet polarografike u zhvilluan në celulë universale prej qelqi me vëllim prej 80cm³. Celula elektrolitike përbëhet nga:

a) Elektroda e punës-elektroda e merkurit, sistem shumëelektrodësh (MME).

b) Elektroda referente (krahasuese) Ag/AgCl e ngopur me tretësirë KCl 3 mol/dm³.

c) Elektroda e grafitit si elektrodë ndihmëse;

d) Përzierësi prej tefloni, si dhe

e) Gypat për hyrje dhe dalje të azotit të pastër

Matja e vlerave pH të tretësirave është bërë me pH/Ion meter 781 Metrohm.

Parametrat (kushtet) e punës

Mostrat janë përgatitur në enë normale prej qelqi me vëllim 50 cm³ dhe

kanë qëndruar 24 orë për arritjen e ekuilibrave. Tretësirat në enë normale u shtuan sipas kësaj renditjeje:

Elektroliti bazë (perklorate ose karboksilate);

Mjeti kompleksues (NTA);

Nitrati i plumbit, dhe

Elektroliti bazë deri në nivelizim.

Matjet e vlerave të pH-së u kryen para dhe pas matjeve polarografike. Matjet u ndoqën me teknikën e polarografisë pulsive diferenciale (DPP). Tretësira u deajrua për 10 minuta në shtypje të azotit 1 bar dhe në të njëjtën kohë u përzie me përzierës të teflonit 1500 rrotullime/minutë. Gjatë matjeve potenciali u përcoll prej 0 mV deri në -1500mV ndaj elektrodës Ag/AgCl. Koha e pikimit ka qenë 1s, shpejtësia e skanimit ka qenë 12 mV/s, madhësia e pikës së merkurit është mbajtur konstante 0.4 mm².

3. Rezultatet dhe diskutimi

Në të gjithë elektrolitet bazë të përdorur (perklorate, citrate, tartarate dhe oksalate) gjatë hulumtimeve eksperimentale u bënë matje, në përqendrim të elektrolitit bazë, C=0.1 mol/dm³ dhe pH=4.0, ndërsa përqendrimi i plumbit është përcjellë prej C=1×10⁻⁵ deri 1×10⁻⁴ mol/dm³. Nga këto vlera u hartua vija kalibruese, e cila na nevojitet për llogaritjen e rezultateve në % të llojeve jonike (fig. 1).

Për të krahasuar efektin konkurues të ligandëve organik (citrate, tartarate dhe oksalate) në kompleksimin

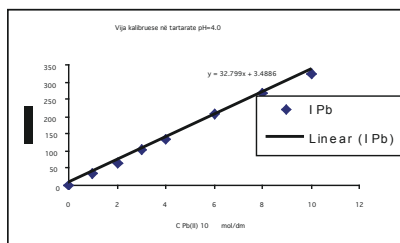


Fig. 1. Varësia e intensitetit të rrymave nga përqendrimi i $Pb(NO_3)_2$ në tartarate me përqendrim $C=0.1 \text{ mol/dm}^3$

e joneve $Pb(II)$ me NTA, përqendrimin e $Pb(II)$ jonik e kemi mbajtë konstant $C=4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, ndërsa është ndryshuar përqendrimi i NTA-së prej $C=1 \times 10^{-5}$ deri $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Në tretësira të *citrateve* si elektrolit bazë, kur janë prezent vetëm jonet $Pb(II)$, paraqitet vetëm një valë polarografike, paraqitet $Pb(II)$ jonik i cili reduktohet në potencial -430 mV ndaj elektrodës $Ag/AgCl$. Kjo valë paraqitet në potencial shumë më negativë se në tretësira të perklorateve (-330 mV) në kushte të njëjta eksperimentale. Kjo shmanjie e potencialit kah vlerat më negative vjen si rezultat i formimit të komplekseve $Pb(II)$ citrate. Me shtimin e mjetit të fortë kompleksues (NTA) në tretësirë paraqitet edhe vala e dytë polarografike, kompleksi $Pb(II)NTA$, i cili reduktohet në mënyrë irreversible në potencial -620 mV . Sa më shumë shtohet përqendrimi i NTA-së në tretësira, aq më shumë zvoglohet intensiteti i vales së $I^{\text{rë}}$ polarografike dhe shmanjia e potencialit kah vlerat më negative (Fig. 2).

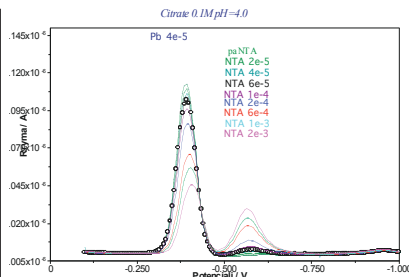


Fig. 2. Polarogramet e mbivendosura të $Pb(II)$ jonik dhe kompleksit $Pb(II)NTA$ në citrate me përqendrim $C=0.1 \text{ mol/dm}^3$

Për të krahasuar shkallën e kompleksimit të $Pb(II)$ jonik me NTA në citrate, kemi bërë matjet e njëjta edhe në perklorate dhe i kemi ndërtuar lakoret e shpërndarjeve jonike të $Pb(II)$ jonik dhe kompleksit $Pb(II)NTA$ në citrate dhe perklorate në $pH=4.0$ (Fig. 3). Lakorja e valës së parë (1) paraqet $Pb(II)$ jonik në formë të hidratizuar në elektrolit bazë perklorat, ndërsa në citrat (1') kjo valë përfshin edhe komplekset labile $Pb(II)$ citrat, ndërsa lakorja e dytë (2,2') në të dy rastet paraqet kompleksin $Pb(II)NTA$. Nga figura 3,

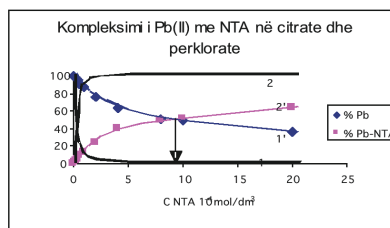


Fig. 3. Shpërndarja jonike e sistemit $Pb(II)/Pb(II)NTA$ në citrate (1', 2') dhe perklorate (1, 2) me $pH=4$.

vërehet se për kompleksimin e sasisë së njëjtë të Pb(II)jonik, në 50% të vlerës së tij nevojitet sasi shumë më e madhe e NTA-së ($C=1 \times 10^{-3}$ mol/dm³) në tretësira të citrateve se sa në perklorate. Rezultatet tona janë në pajtueshmëri të plotë me të dhënat nga literature.¹⁷⁻⁸¹ Fig.3. Shpërndarja jonike e sistemit Pb(II)/Pb(II)NTA në citrate (1', 2') dhe perklorate (1, 2) me pH=4.

Në tretësira të tartarateve, kur përqendrimit e NTA-së kanë ndryshuar prej $C=2 \times 10^{-5}$ deri 2×10^{-3} mol/dm³, të paraqitura me polarogramet (Fig. 4), shihet se në fillim kemi vetëm një valë polarografike, valën e Pb(II)jonik, e cila reduktohet në potencial -400 mV ndaj elektrodës krahasuese Ag/AgCl, ndërsa me shtimin e NTA-së, paraqitet vala e dytë, kompleksi Pb(II)NTA në potencial -620 mV.

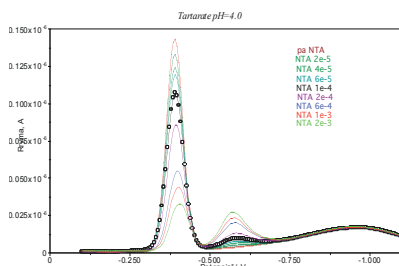


Fig. 4. Polarogramet e mbivendosura të Pb(II)jonik dhe kompleksit Pb(II)NTA në tartarate me përqendrim $C=0.1$ mol/dm³

Për të parë a kanë efekt konkurrues tartaratet në kompleksimin e Pb(II) jonik me NTA, matjet tona i kryem edhe në perklorate në kushte plotësisht

të njëjta me tartaratet dhe kemi vërejtur se sasia e nevojshme e NTA-së për kompleksimin e njëjtë të Pb(II) jonik është shumë më e madhe në prezencë të tartarateve ($C=2 \times 10^{-4}$ mol/dm³) se sa në perklorate (fig. 5); për shkak se në valën e Pb(II)jonik (lakorja 1') kemi edhe komplekset labile Pb(II)tartarate, të cilat i bëjnë konkurrencë kompleksit stabil Pb(II)NTA.

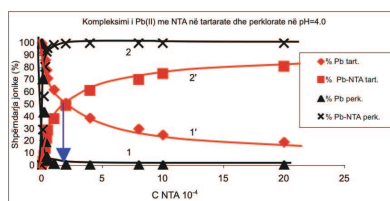


Fig. 5. Shpërndarja jonike e sistemit Pb(II)/Pb(II)NTA në perklorate (1, 2) dhe tartarate (1', 2') me pH=4.0

Në tretësira të oksalateve me përqendrim $C=0.1$ mol/dm³, ku nuk kemi shtuar NTA paraqitet vetëm një valë polarografike, Pb(II) jonik i cili reduktohet në potencial -450 mV. Kur shtuam NTA vërejtëm se edhe në pikën e fundit të titullimit me NTA ($C=2 \times 10^{-3}$ mol/dm³), sasia e Pb(II) jonik të kompleksuar ka qenë minimale (më pak se 5%). Kjo vjen si rezultat i formimit të komplekseve Pb(II) oksalate, të cilat janë mjaft të qëndrueshme dhe kanë efekt konkurues shumë më të madh në kompleksin Pb(II) me NTA, se sa citratet dhe tartaratet.

Për të vërtetuar efektin e joneve oksalat në kompleksim, matjet tona eksperimentale i kemi bërë në përqen-

drime më të holluar të oksalateve: $C=1 \times 10^{-2}$ dhe 1×10^{-3} mol/dm³.

Nga polarogramet (Fig. 6), kur përqendrimi i oksalateve ka qenë $C=1 \times 10^{-2}$ mol/dm³, shihet se në fillim, kur nuk kemi shtuar NTA, paraqitet vetëm vala e Pb(II)jonik në potencial -420 mV, kurse me shtimin e NTA-së, paraqitet edhe vala e kompleksit Pb(II)NTA në potencial -620 mV.

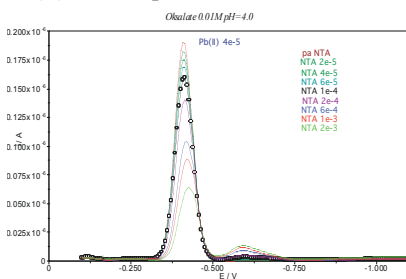


Fig.6. Polarogramet e mbivendosura të Pb(II) jonik dhe kompleksit Pb(II) NTA në oksalate me përqendrim $C=0.01$ mol/dm³

Për të krahasuar kompleksimin e Pb(II)jonik me NTA në përqendrime të ndryshme të oksalateve, kemi ndërtuar diagramin e shpërndarjeve jonike të sistemit Pb(II)/Pb(II)NTA në oksalate me përqendrim $C=1 \times 10^{-3}$ mol/dm³ (lakoret 1, 2) dhe $C=1 \times 10^{-2}$ mol/dm³ (lakoret 1', 2') të paraqitur në fig. 7. Këtu shihet se për ta kompleksuar 50% të Pb(II)jonik, në oksalate me përqendrim 10 herë më të holluar ($C=1 \times 10^{-2}$ mol/dm³) se sa në citrate dhe tartarate ($C=0.1$ mol/dm³), nevojitet përqendrim i NTA-së diku $C=8 \times 10^{-4}$ mol/dm³.

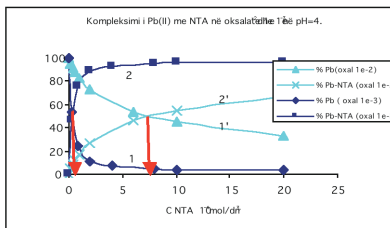


Fig. 7. Krahasimi i kompleksimit të joneve Pb(II) me NTA në oksalate me $C=1 \times 10^{-2}$ (1', 2') dhe 1×10^{-3} mol/dm³ (1, 2) në pH=4.0

Nga rezultatet tona eksperimentale janë llogaritur konstantat e stabilitetit të komplekseve Pb(II) ligande duke matur ndryshimin e potencialit të gjysmëvalës (ekuacioni 2). Këto konstanta janë shumë të afërta me ato të nxjerra nga literatura.^[7-8] Në fig. 8 vërehet se sa më negativ të jetë potenciali i reduktimit të gjysmëvalësë kompleksit aq më stabil është kompleksi.

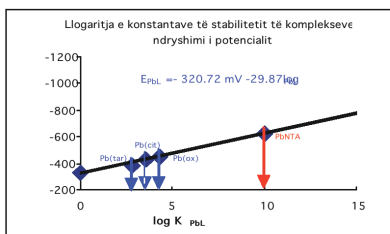


Fig. 8. Varësia e konstantave të stabilitetit të komplekseve të ndryshme nga potenciali i gjysmëvalës

Varësia e potencialit të gjysmëvalës në funksion të konstantave të stabilitetit të komplekseve na jep një drejtëz me pjerrtësi 29.87 mV, e cila i përgjigjet

reduktimit dyelektronik të Pb(II) jonik. Në mënyrë të njëjt shumë autorë [9-15] kanë llogaritur konstantat e stabilitetit të komplekseve të metaleve me ligand të ndryshëm.

Përfundimi

Kompleksimi i joneve Pb(II) me NTA në acide karboksilike përcillet me formimin e komplekseve labile Pb(II)citrate, Pb(II) tartarate dhe Pb(II) oksalate të cilat bashkëeksistojnë me komplekset stabile Pb(II)NTA.

Rezultatet eksperimentale vërtetuan se më stabile janë komplekset Pb(II) oksalate, pastaj ato Pb(II) citrate dhe në fund ato Pb(II) tartarate. Këto rezultate janë pajtueshmëri me të dhënat nga literatura.

Bibliografia

1. Omanovic, Dario: Determination of Stability Constants of Labil Metal Complexes. *Croatica Chemica Acta*, 79, 1, 2006, 67-76
2. Omanovic D. & Branica M.: Pseudopolarography of trace metals. Part. II. The comparison of the reversible, quasireversible and irreversible electrode reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565, 2004, 37-48.
3. Rozan, F.T. et al.: Determination of Pb Complexation in Oxidic and Sulfidic Wa-

ters Using Pseudovoltametry, *Environ. Sci. Technol.* 37, 2003, 3845-3852.

4. Lewis, B.L.; Luther, G.W., III; Lane, H.; Church, T.M. *Electroanalysis* 7, 1995, 166-177

5. Bond, A.M. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1980

6. Rodriguez-Placeres, J.C; Barrera, M.; Fernandez, R.M. and Arevalo A; *J. Electroanal. Chem.*, 169, 1984, 69-76

7. Ringbom, A; *Complexation in analytical chemistry* Interscience publishers a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963.

8. Martell, A. & Smith, R.: *Critically selected stability constants of metal complexes database (Vers. 5.0)*, Texas A. & M. University, 1998, College Station, TX.

9. Paçarizi. M; Shehdula. M; Bacaj. M; Hashani. I: *Acta Chim. Kosovica* 14,1, 2005, 33-40.

10 Taylor, S.W.; Luther, G.W., III; Waite, J. H *Inorg. Chem.* 33, 1994, 5819-5824

11. Taillefert, M.; Luther, G.W., III; Nuzzio, D.B. *Electroanalysis* ;12, 2000, 401-412

12. Lovric, M.; Magjer. T. & Branica, M.: Electrochemical Kinetic Measurements and Metal speciation with the Vibrating Dropping Mercury Electrode; *Croatica Chemica Acta* 57,1, 1984, 153-163

13. Luther, G.W., III; Rozan, T.F.; Witter, A.; Lewis, B. *Geochem.trans.* 9, 2001

14. Paçarizi. M.; Shehdula. M.; Jusufi S.; Lajçi A.; Mehmeti A.: *ICOSECS* 5, Ohrid, 2006, 547

15. Shehdula, M.; Bacaj, M. & Branica, M.: *IV Jugoslav. Simp. za analit. Kemiju*, 1985, Split, knj. Sazetaka D.