

BASHKËVEPRIMI I JONEVE Pb(II) ME LIGANDË ORGANIKË

INTERACTION OF Pb(II) IONS WITH ORGANIC LIGANDS

MUSAJ PAÇARIZI*, MERITA SHEHDULA, AZEM LAJÇI, SELIM JUSUFI,

FATMIR FAIKU

Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematike Natyrore, Universiteti i Prishtinës,
KOSOVË

E-mail: *m_paqarizi@yahoo.com*

PËRMBLEDHJE

Metalet toksike siç janë Pb, Cd etj. janë më pak të rrezikshme në ambientin ujor, nëse janë të helatizuara. Në këtë punim është përcjellë bashkëveprimi i joneve Pb(II) me ligandë organikë (acide karboksilike dhe aminoacide), duke përdorur kompleksimin dhe precipitimin si metoda të hulumtimit. Është punuar me këto acide karboksilike: acidin citrik, oksalik dhe tartarik, si dhe aminoacide: acidin glutamik, aspartik dhe asparaginë, në kushte të njëjta eksperimentale. Kompleksimi është përcjellë me anë të metodës së polarografisë pulsive diferenciale (DPP). Është vërtetuar se ligandët organikë me jonet Pb(II) formojnë komplekse labile, të cilat nuk paraqiten në valë të veçanta polarografike, por bashkekzistojnë dhe paraqiten në valën e Pb(II) të hidratizuar. Komplekset labile Pb(II)karboksilate janë shumë më forta se komplekset Pb(II)aminoacide, kjo vërehet nga konkurrenca më e madhe ndaj kompleksit stabil Pb(II)NTA. Për të vërtetuar këtë përfundim është punuar edhe në përqendrime shumë më të mëdha të joneve Pb(II), me ç'rast janë paraqitur precipitate të Pb(II) me ligandët e cekur. Te precipitatatet e formuara pas incizimit të spektrave infra të kuq(IR), është gjetur se shiritat absorbues të Pb(II)aminoacideve dallojnë shumë

nga ato Pb(II) karboksilate. Në këtë hulumtim është konstatuar se komplekset Pb(II) aminoacide janë më të dobëta sepse koordinimi i Pb(II) bëhet përmes grupit amin të aminoacideve.

Fjalët çelës: Ligand organik, polarografi, kompleksim, komplekse labile, precipitimi.

ABSTRACT

Toxic metals like Pb, Cd etc, when chelated are less hazardous in aquatic environments. In this work while using complexation and precipitation as an investigating method we have followed (investigated) the interaction of Pb(II) ion with organic ligands (carboxylic acids and aminoacids). In the same experimental conditions citric acid, oxalic and tartaric acid were used as carboxylic acid while as aminoacids glutamic acid, asparagines and aspartic acid. Complexation was investigated with DPP. It has been noticed (demonstrated) that organic ligands with Pb(II)ion form labile complexes which have no special polarographic wave, but they coexist and appear in hydrated Pb(II) wave. Labile complexes Pb(II)carboxilate are stronger than Pb(II)aminoacid complexes, and this can be noticed from the greater competition towards Pb(II)NTA. To improve this conclusion we have worked with much bigger Pb(II) con-

centration, where precipitates of Pb(II)ligands mentioned above. After the infrared spectre of the forming precipitates was don, it has been found that absorbing bonds of Pb(II) distinguish a lot from those Pb(II)carboxilate. In this research it has been ascertain that Pb(II)aminoacid complexes are weaker because coordination of Pb(II) goes through amin group of aminoacids.

HYRJE

Specifikimi i metaleve në gjurmë në ujërat natyrore është interes i madh sepse ky bashkëveprim i metaleve me organizmat e gjallë dhe pjesëzat jo të gjalla varet nga llojet e tyre⁽¹⁾. Shumë teknika të ndryshme përdorën për përcaktimin e metaleve në ujërat natyrore, posaçërisht janë shumë praktike metodat elektrokimike⁽²⁾. Për përcaktime të tilla përdoren edhe metodat polarografike⁽³⁾. Këtu përcillet procesi i transferimit të elektroneve në elektrodën e punës (elektrodën e merkurit) me ç'rast ndodh reduktimi i komplekseve metalike në këtë elektrodë⁽⁴⁾. Kur jonet metalike në tretësira kompleksohen me ligandë të ndryshëm, sinjalet e tyre reduktuese do të pësojnë ndryshime, varësisht nga karakteristikat e ligandit dhe të proceseve kimike. Këtu paraqiten dy (apo më shumë) sinjale, ku sinjali i parë (apo potenciali i gjysmëvalës) paraqitet në mungesë të ligandit dhe paraqet reduktimin e joneve metalike të lira. Ndërsa sinjali i dytë paraqet reduktimin e komplekseve metalike, të cilat reduktohen në potenciale më negative⁽⁵⁾. Ligandet organike (citate, oksalate, tartarate etj.) me metalet e ndryshme përveç komplekseve të tretshme formojnë edhe precipitate, të cilat gjejnë përdorim të madh në jetën e përditshme^(6,7,8,9). Në këtë hulumtim është përcjellë bashkëveprimi i joneve Pb(II) me ligandë të ndryshëm organikë, të cilët përmbajnë grupe të njëjta funksionale - grupin karboksil. Të gjashtë ligandët e përdorur (acidi citrik, tartarik, oksalik, glutamik, aspartik dhe asparagina) përmbajnë dy e më shumë grupe funksionale (karboksil apo amin) të afta të formojnë komplekse kelate me jonet e metalit. Qëllimi i punimit ishte që të analizohet stabiliteti i komplekseve të tretshme dhe të patretshme

(precipitateve) të tyre, si dhe të krahasohet stabiliteti i tillë i komplekseve me format e mundshme strukturore të tyre.

MATERIALET DHE METODAT

Kemikatet dhe tretësirat

Në hulumtimin tonë janë përdorur kimikate me pastërti p.a. nga të cilat janë përgatitur tretësirat e nevojshme me tretjen e sasisë së caktuar të tyre në ujë të ridestiluar. Kimikatet e përdorura kanë qenë: Acidi citrik, Acidi nitrik ("Zorka" Šabac); L(+) Acidi tartarik, Perklorat natriumi ("Merck" Darmstad); Acidi oksalik, Acidi perklorik, Acidi glutamik ("Kemika" Zagreb); L Acidi aspartik, L Asparagine monohidrat, NTA(nitritotraceidi acetik), Merkuri metalik ("Fluka" Switzerland) dhe Nitratit i plumbit ("BDH Laboratory Supplies" England)

Instrumentet

Matjet polarografike janë kryer me polarografin Autolab PGSTAT 12, i pajisur me sistemin e elektrodave "663 VA Stand Metrohm" me sistemin shumë elektrodash (MME). Matjet polarografike janë zhvilluar në celulë universale prej qelqi me vëllim prej 80cm³.

Celula elektrolitike përbëhet nga: elektroda e punës-elektroda e merkurit, sistem shumelektrodash (MME); elektroda referente (krahasuese) Ag/AgCl e ngopur me tretësirë KCl 3 mol/dm³; elektroda e grafitit si elektrodë ndihmëse; përzicerësi prej tefloni, si dhe gypat për hyrje dhe dalje të azotit të pastër.

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

Për incizimin e spektrave IR të precipitateve në këtë punim është shfrytëzuar Infrared Spectrofotometer i firmës Shimadzu.

PARAMETRAT (KUSHTET) E PUNËS

Hulumtimi është bërë me dy metoda: Faza e lëngët (Kompleksimi) - është përcjellë në këtë mënyrë: Mostrat janë përgatitur në enë normale prej qelqi me vëllim 50 cm³ dhe kanë qëndruar 24 orë për arrijten e ekuilibrave. Tretësirat në enë normale janë shtuar sipas kësaj renditje:

Elektroliti bazë (perklorate ose ligandë organ-

ik); mjeti kompleksues (NTA); nitrati i plumbit dhe elektroliti bazë deri në nivelizim.

Matjet e vlerave të pH-së janë bërë para dhe pas matjeve polarografike. Matjet janë përcjellë me teknikën e polarografisë pulsive diferenciale (DPP). Tretësira është deajruar për 10 minuta në shtypje të azotit 1 bar dhe në të njëjtën kohë është përzier me përzierës të teflonit 1500 rrotullime/minutë. Gjatë matjeve potenciali është përcjellë prej 0 mV deri në -1500mV ndaj elektrodës krahasuese Ag/AgCl. Koha e pikimit të merkurit ka qenë 1s; shpejtësia e skanimit ka qenë 12 mV/s; madhësia e pikës së merkurit është mbajtur konstant 0.4 mm².

Ndërsa faza e ngurtë (precipitimi) është punuar me anë të serive të epruvetave ku për një seri kemi përdorur 40 epruveta, të cilat i kemi ndarë në dy rende nga njëzet. Në rendin e parë e kemi shtuar tretësirën e Pb(NO₃)₂, ndërsa në rendin e dytë i kemi shtuar tretësirat e ligandëve (acide karboksilike ose aminoacide) dhe në të njëjtën kemi shtuar bazë (NaOH) me përqendrim të ndryshme në mënyrë që të arrihet vlera e nevojshme e pH për precipitim. Gjithashtu është shtuar edhe ujë në mënyrë që vëllimi i përgjithshëm në secilën epruvetë të jetë 10 ml. Në fund të dy rendet e epruvetave i kemi përzier 8-9 herë dhe tretësirat i kemi lënë të qëndrojnë në temperaturë të dhomës 24 orë për arrijten e ekuilibrave.

REZULTATET DHE DISKUTIMET

Në të gjithë elektrolitët bazë të përdorur (citate, tartarate, oksalate, asparaginate, aspartate dhe glutamate) gjatë hulumtimeve kemi përcjellë kompleksimin dhe precipitim të tyre me jonet Pb(II) në kushte të njëjta eksperimentale.

Kompleksimin e kemi përcjellë në përqendrim të elektrolitit bazë, C=0.1 mol/dm³ në pH=4.0 dhe pH=6, përqendrimin e joneve Pb(II) e kemi mbajtur konstant C=4x10⁻⁵ mol/dm³, ndërsa kemi ndryshuar përqendrimin e mjetit kompleksues NTA prej C=1x10⁻⁵ deri C=2x10⁻³ mol/dm³. Në fillim, në secilin elektrolit, para se të shtohet NTA, paraqitet vetëm një valë polarografike, vala e Pb(II)jonik, e cila paraqitet në potencial prej -330 mV deri në -450 mV ndaj elektrodës

krahasuese Ag/AgCl, varësisht nga kushtet e reaksionit (lloji i elektrolitit dhe pH). Kur shtohet mjeti kompleksues (NTA) paraqitet edhe vala e dytë polarografike e kompleksit Pb(II)NTA në potencial -620 mV, intensiteti i së cilës rritej sa më shumë që shtohet NTA. Duke i analizuar rezultatet, kemi vërejtur se ligandët organikë i bëjnë konkurrencë mjetit të fortë kompleksues (NTA), sepse për ta kompleksuar plotësisht jonin Pb(II) nevojitej sasi shumë më e madhe e NTA-së se sa në tretësira të perklorateve, të cilat merren si tretësira standarde për krahasim. Matjet eksperimentale vërtetuan se acidet karboksilike (citate, tartarate dhe oksalate) formojnë komplekse labile më të forta se ato të formuara me aminoacide (asparaginate, aspartate dhe glutamate), sepse në aminoacide nevojitej sasi më e vogël e NTA-së se sa në acide karboksilike, por gjithsesi më e madhe se në perklorate. Në figurën 1, kemi paraqitur rezultatet e kompleksimit të joneve Pb(II) në oksalate dhe asparaginate në pH=4, ku shihet se në oksalate (në përqendrim 0.01 M) edhe kur kemi shtuar NTA deri C=2x10⁻³ mol/dm³ akoma nuk është kompleksuar as 60% e sasisë së tij.

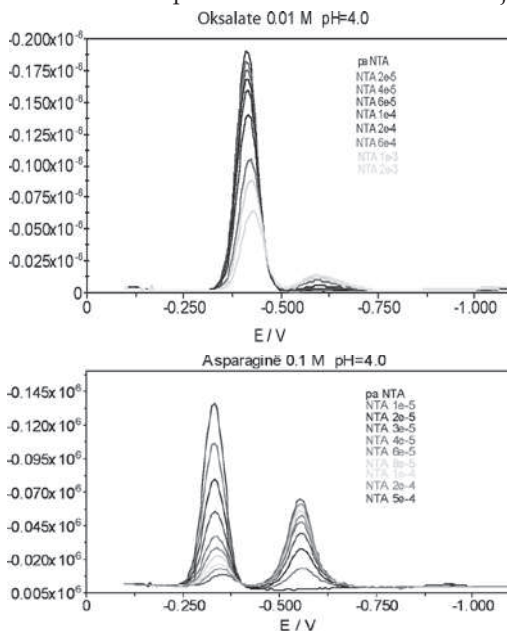


Figura 1. Kompleksimi i joneve Pb(II) me NTA, në pH=4 në elektrolit të ndryshëm: a) Oksalate me C=0.01 mol/dm³; b) Asparaginate me C=0.1 mol/dm³

Ndërsa në asparaginate (në përqendrim 0.1 M) jonet Pb(II) pothuajse kompleksohen plotësisht në përqendrim të NTA-së $C=5 \times 10^{-4}$ mol/dm³.

Janë bërë matje në elektrolit të njëjtë edhe në pH=6, dhe është vërejtur se për ta kompleksuar të njëjtën sasi të joneve Pb(II) nevojitet sasi më e vogël e NTA-së sesa në tretësirat me pH=4, shih figurën 2. Pra konkurrenca e ligandëve organikë në kompleksimin e joneve Pb(II) me mjetin e fortë kompleksues (NTA) është më e vogël në pH=6 se në pH=4. Gjatë matjeve eksperimentale është përcjellë edhe ndryshimi i potencialit të reduktimit të Pb(II)jonik në elektrolit të ndryshëm. Është vërejtur se komplekset Pb(II)karboksilate reduktohen në potenciale më negative se ato Pb(II)aminoacide, figura 3. Në bazë të kësaj themi se komplekset labile Pb(II)karboksilate janë më të forta se komplekset Pb(II)aminoacide, sepse i bëjnë konkurrencë më të madhe NTA-së

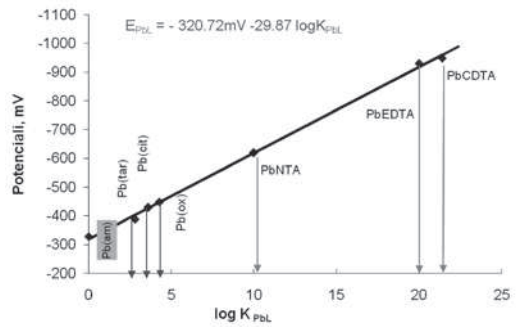


Figura 3. Varësia e konstantave të stabilitetit të komplekseve të ndryshme nga potenciali i gjysmëvalës

në kompleksim. Nga pjerrtësia e drejtëzës vërehet se kemi reduktim dyelektronikë. Në mënyrë të ngjashme autorë të ndryshëm^(2,5,10,11,12), në bazë të ndryshimit të potencialit, kanë llogaritur konstantat e stabiliteti të komplekseve.

Në këtë punim janë bërë edhe hulumtime të fazës së ngurtë (precipitateve). Në përqendrime të joneve Pb(II) prej $C=4 \times 10^{-3}$ deri $C=1.5 \times 10^{-2}$ mol/dm³, me ligandët e lartpërmendur (acidet karboksilike dhe aminoacide), në vlera të caktuara të pH-së është paraqitur faza e ngurtë. Është punuar në përqendrime të ndryshme të ligandit prej $C=0.1$ deri 0.7 mol/dm³ (varësisht nga lloji i ligandit) dhe është vërejtur se me rritjen e përqendrimit të ligandëve organikë gradualisht rritet edhe tretja e precipitateve Pb(II)ligande, sepse këto precipitate kalojnë në komplekse të tretshme stabile, figura 4. Këto precipitate janë izoluar dhe analizuar me spektroskopi infra të kuqe (IR) dhe janë krahasuar me spektrat IR të ligandëve të pastër. Nga spektrat IR të fazës së ngurtë, të krahasuar me spektrat IR të acidit citrik të pastër, shihet mënjanimi i grupit karbonil të acidit nga numri valor 1750 cm^{-1} në dy shirita absorbues, në 1600 cm^{-1} dhe 1400 cm^{-1} , të cilat rrjedhin nga tendosjet asimetrike dhe simetrike të grupit karboksil. Nga ajo që u tha më lart, me një siguri të plotë mund të themi se ka ardhur deri te bashkëveprimi mes joneve Pb(II) me acid citrik (figura 5), konstatime të ngjashme janë paraqitur edhe nga autorët^(6,13). Gjithashtu edhe në precipitatet e Pb(II) me tartarate dhe oksalate,

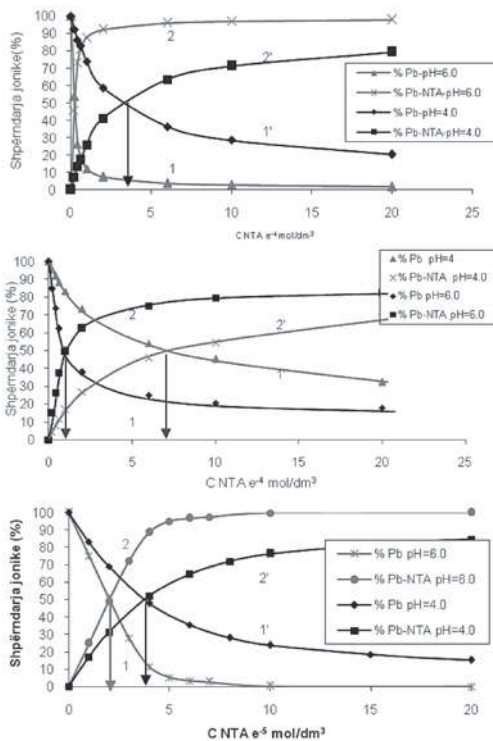


Figura 2. Kompleksimi i joneve Pb(II) me NTA, në pH=4 dhe pH=6 në elektrolit të ndryshëm: a) Tartarate; b) Oksalate, dhe c) Aspartate

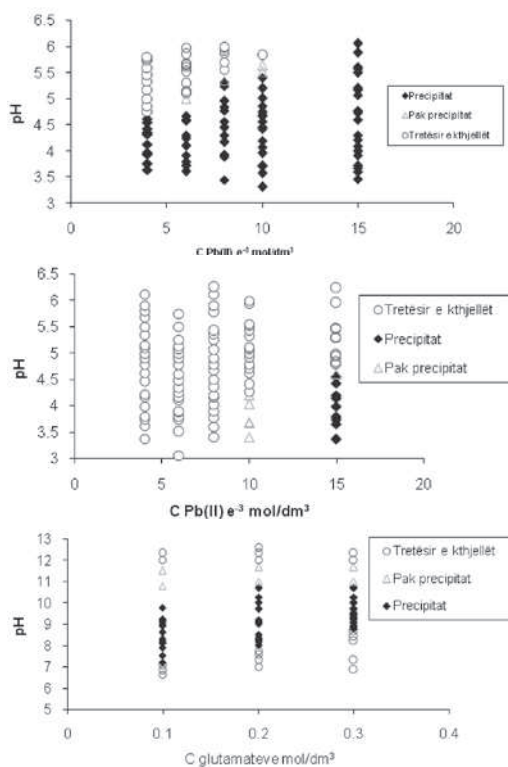


Figura 4. Diagrami i tretshmërisë së precipitateve në varësi të vlerave pH, në përqendrime të ndryshme të: a) citrateve: 0.2 mol/dm^3 dhe b) 0.7 mol/dm^3 dhe c) glutamateve prej $0,1$ deri $0,3 \text{ mol/dm}^3$

paraqiten shiritat absorbues të ngjashëm me ato në citrate, figura 6.

Nga krahasimi i spektrave IR të precipitateve të Pb(II) me asparaginate dhe glutamate me spektrat IR të ligandëve të pastër (asparaginë dhe acid glutamik) shihet se ka ardhur deri te mbulimi i grupeve karboksilike dhe paraqitja e një shiriti absorbues me numër valor 1400 cm^{-1} , i cili është përcaktues se koordinimi është bërë përmes grupit amin- NH_2 ⁽¹⁴⁾ (figura 7). Në ligandin e vetëm, në të cilin nuk janë paraqitur precipitate është aspartati, edhe kur $C(\text{Pb}^{2+})=1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; edhe pse kemi ndryshuar mjaft shumë vlerën e pH-së. Ndoshta këtu nuk paraqitet precipitat për shkak të formimit të komplekseve të tretshme Pb(II)aspartate, të cilat janë më stabile se sa komplekset Pb(II)glutamate dhe Pb(II)as-

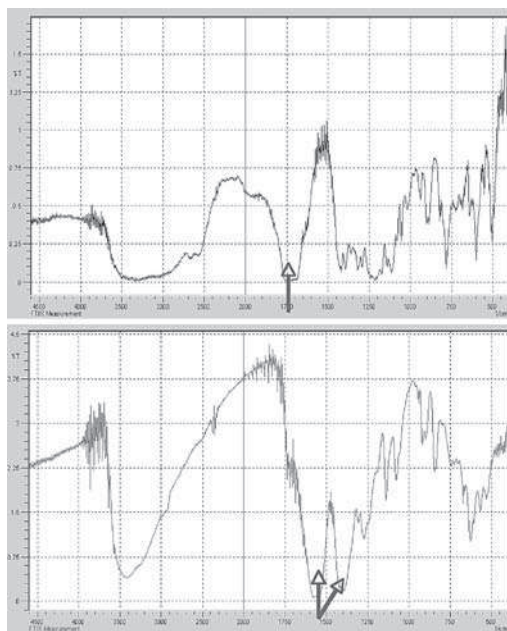


Figura 5. Spektrat infra të kuq (IR) të: a) Acidit citrik të pastër, dhe b) Komponentit të izoluar të Pb(II) me citrate 0.1 mol/dm^3 në $\text{pH}=4.50$, dhe $C\text{Pb(II)}=1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

paraginate.

PËRFUNDIM

Bashkëveprimi i joneve Pb(II) me ligandët organikë është i përcjellë me formimin e komplekseve labile, të cilat i bëjnë konkurrencë mjaft të madhe mjetit të fortë kompleksues (NTA). Matjet eksperimentale vërtetuan se komplekset Pb(II) karboksilate janë më të forta se komplekset Pb(II) aminoacide. Duke i analizuar spetrat infra të kuq (IR) të precipitateve Pb(II)karboksilate dhe Pb(II) aminoacide, konstatuam se në acide karboksilike koordinimi i Pb(II) bëhet nga grupi karboksil, ndërsa në aminoacide ky koordinim bëhet përmes grupit amin. Këto përfundime janë në pajtueshmëri me të dhënat nga literatura ^(14,15).

BIBLIOGRAFIA

- Omanovic D. (2006): *Determination of Stability Constants of Labile Metal Complexes*; Croatica Chemica Acta, 79 (1) ; 67-76
- Rozan T. et al (2003): *Determination of Pb Complexation in Oxic and Sulfidic Waters Using Pseudovoltametry*;

Environ. Sci. Technol, 37, 3845-3852.

Omanovic D., Branica M. (2004): *The comparison of the reversible, quasireversible and irreversible electrode reactions*; Journal of Electroanalytical Chemistry, 565; 37-48.

Zhang J., Shi Q. (2006): *Determination of stability Constants of Cadmium-Glycine Complexes by a Unified Treatment for Potentiometric and Polarographic Data*, Chinese Journal of Chemical Physics, 19(2); 164-168.

Esteban M., Arino C., Cruz M. (2003). *Metal complexation by electroanalytical techniques: hard-and soft modeling approaches*, Contributions to Science, 2(3); 359-373.

Kourgiantakis M. et al (2000) *Lead-citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II) - citrate aqueous complex*, Inorganica chimica Acta, 297, 134 - 138

Periera M., Mantas P. (1998) *Preparation of oxalate Precursor of PLZT. Characterization of the Individual Components*, Journal of the European Ceramic Society, 18; 565-582

Choy, J. et al (1997), *Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb (Zr, Ti) O₃ oxide*, J. Mater. Chem, 7 (9); 1807-1813.

Marta, L. et al (2003), *Analytical Study of Oxalates co-*

precipitation, Leonardo Journal of Sciences, 72-82.

Paçarizi M., Shehdula M., Lajçi A., Faiku F. (2008): *Kompleksimi i joneve Pb(II) me acidin nitrilotreacetik në prani të acideve karboksilike*, AKTE të Takimit II Ndërkombëtar Vjetor IASH 2007, 1(2), 121-127.

Paçarizi M., Shehdula M., Bacaj M., Hashani I.: (2005), *Hulumtimi polarografik i bashkëveprimit të joneve Pb(II) me acidin nitrilotreacetik në tretësirë puferike citrate me pH 4 dhe 6*, Acta Chim. Kosovica, 14(1), 33-40.

Bipos L., Valenta P., Nurnberg H.W. and Branica M. (1979) *Proceeding of the International Experts Discussion on "Lead -Oxurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment"*, Rovinj, October 1977, M. Branica and Z. Konrad (eds), Pergamon Press, 61-76.

Wilson, O.C. & Riman, R.E. (1994), *Morphology control of lead carboxylate powders via anionic substitutional effects*. J. Coll. Interf. Sci., 167, 358.

Nakamoto K. (1986), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edn. Wiley, New York

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