

# Estudios sobre complejos de Plomo(II) y Ácidos Amino Carboxílicos. 1. Sistemas Pb(II)-Nitrilotriacético, Pb(II)-Nitriloacéticodipropiónico, Pb(II)-Nitrilodiacéticopropiónico, Pb(II)-Nitrilotripropiónico y Pb(II)-H<sub>2</sub>O por medio de medidas de *Emf* en NaClO<sub>4</sub> 3.0 mol.dm<sup>-3</sup> a 25°C

Recibido: 18-05-01 Aceptado: 15-11-01

**Ramón Villarroel<sup>1</sup>, Felipe Brito<sup>\*1</sup>, Alberto Vacca<sup>2</sup>, Stefano Midollini<sup>3</sup> y Vito Lubes<sup>\*4</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Equilibrios en Solución, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV). <sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, I-50144 Firenze (Italia). <sup>3</sup>Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energética dei Composti di Coordinazione, CNR, Firenze (Italia). <sup>4</sup>PDVSA-INTEVEP Apartado 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

## Resumen

Se estudiaron los complejos de Pb(II) con los ácidos nitrilotriacético, nitrilodiacéticopropiónico, nitriloacéticodipropiónico y nitrilotripropiónico (H<sub>3</sub>L), así como sus reacciones de hidrólisis, por medio de medidas de *emf* en NaClO<sub>4</sub> 3,0 mol.dm<sup>-3</sup> a 25°C. El análisis de los datos mediante LETAGROP indica la formación de las siguientes especies: H<sub>2</sub>PbL<sup>+</sup>, HPbL, PbL<sup>-</sup>, (HO)PbL<sup>2-</sup>, PbOH<sup>+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> y Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup>. Se calcularon sus constantes de equilibrio y se discuten los diagramas de distribución de especies.

**Palabras clave:** Ácidos amino carboxílicos; constantes de estabilidad; complejos de Pb(II); hidrólisis; Equilibrios en disolución; especiación.

## Studies of Lead(II) complexes with Amino Carboxylic Acids. 1. Pb(II)-Nitrilotriacetic, Pb(II)-Nitriloaceticdipropionic, Pb(II)-Nitrilodiaceticpropionic, Pb(II)-Nitrilotripropionic and Pb(II)-H<sub>2</sub>O Systems by means of *Emf* Measurements in 3.0 mol.dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub> at 25°C

## Abstract

A study of Pb(II) complexes with nitrilotriacetic, nitrilodiaceticpropionic, nitriloaceticdipropionic and nitrilotripropionic (H<sub>3</sub>L) acids as well as its hydrolysis reactions was carried out by means of *emf*(*glass electrode*) measurements in 3.0 mol.dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub> at 25°C. The analysis

\* Autores para la correspondencia. E-mails: lubesv@pdvsa.com, fbrito@strix.ciens.ucv.ve.

of the experimental data using LETAGROP indicates the formation of the following complexes:  $H_2PbL^+$ ,  $HPbL$ ,  $PbL^-$ ,  $(HO)PbL^{2-}$ ,  $PbOH^+$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_3(OH)^{5+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  and  $Pb_6(OH)_8^{4+}$ . The stability constants were calculated and the species distribution diagrams discussed.

**Key words:** Pb(II) complexes; hydrolysis; polyamino carboxylic acids; solution equilibria; stability constants; speciation.

## Introducción

La especiación química de un elemento y sus complejos con un determinado ligando puede ser de gran relevancia en lo que respecta a su bioquímica, por las posibles reacciones de intercambio con biomoléculas en biofluidos y tejidos (1).

La toxicidad debida al plomo ha sido conocida desde hace muchos siglos. Produce una variedad de efectos adversos en mamíferos, actúa en el sistema nervioso central y periférico, induce respuesta inflamatoria, modula funciones del sistema inmune, tiene efectos genéticos y también influencia la homeostasis de iones metálicos esenciales (2).

Debido a los efectos perjudiciales que produce el plomo, es de bastante interés conocer más acerca de la química de quelación del plomo, principalmente dirigida a la búsqueda de ligandos que puedan ser empleados como posibles agentes *secuestrantes* de este metal tan tóxico.

En este trabajo hemos estudiado las reacciones de formación de los complejos de Pb(II) con la serie de ácidos amino carboxílicos nitrilotriacético (NTA), nitrilodiacético-propiónico (NDAP), nitriloacéticodipropiónico (NADP) y nitrilotripropiónico (NTP), Figura 1, por medio de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) a 25°C en  $NaClO_4$  3,0 mol.dm<sup>-3</sup>.

En la bibliografía sólo se reportan los complejos de Pb(II) y el ligando NTA (4). Con los ácidos NDAP, NADP y NTP es ésta la primera vez que se estudian sus reacciones de formación de complejos con Pb(II).

Como para estudiar adecuadamente un sistema de tres componentes H-B- L es

necesario conocer las constantes de hidrólisis del ion metálico B y las constantes de acidez del ligando L, también hemos investigado las reacciones de hidrólisis del Pb(II) y las reacciones ácido-base de los ligandos en las mismas condiciones experimentales.

## Materiales y Métodos

### Reactivos

Se utilizaron  $HClO_4$  60%, NaOH Titrisol,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2H_2C_8H_4O_4$ , EDTA, y NTA Merck p.a.,  $N_2$  GIV. Los ácidos NDAP, NADP y NTP fueron sintetizados en el laboratorio (5).

La disolución madre de  $Pb(ClO_4)_2$  se preparó disolviendo  $PbCO_3$  en  $HClO_4$  diluido. Después de filtrar fue ligeramente acidificada y hervida para eliminar el  $CO_2$ . El  $PbCO_3$  fue preparado precipitando  $Pb(NO_3)_2$  con  $Na_2CO_3$  y lavando hasta eliminar los nitratos. Su contenido en Pb(II) se determinó frente a una solución de EDTA normalizada (6) y la acidez libre potenciométricamente, empleando el método de Gran (7).

Las disoluciones madres de NaOH y  $HClO_4$  fueron preparadas a partir de ampollas Titrisol y  $HClO_4$  60%, respectivamente. La primera se normalizó frente a  $K_2H_2C_8H_4O_4$  (6) y la segunda potenciométricamente frente a la primera, usando el método de Gran (7).

Todas las disoluciones para las medidas de *emf* contenían  $NaClO_4$  3,0 mol.dm<sup>-3</sup> como medio iónico.

### Aparatos y procedimiento de medida

Las valoraciones potenciométricas fueron llevadas a cabo con agitación magnética en atmósfera inerte burbujeando  $N_2$  libre de  $CO_2$  y  $O_2$  en el vaso de reacción, que es un recipiente cónico de unos 100 mL, provisto

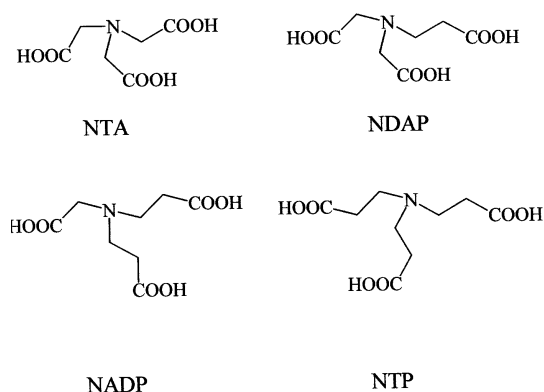


Figura 1. Fórmula estructural de los ácidos amino carboxílicos empleados en el presente trabajo.

de paredes dobles y de varias bocas para la inserción de los tubos de entrada y salida de gases, electrodos y terminal de la bureta. Se mantuvo a 25°C haciendo circular agua termostatazada entre dichas paredes.

Las medidas de  $emf(H)$  se realizaron empleando un potenciómetro HORIBA-F23 y electrodos de vidrio con referencia interna Radiometer GK2401C.

La concentración de  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determinó por medio de la pila [1], donde EV representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en



equilibrio y REF, la semipila de referencia.

A 25°C el potencial (mV) de la pila [1] viene dado por la ecuación [2],

$$E = E^\circ + 59,16 \log h + j h \quad [2]$$

donde  $E^\circ$  es el potencial normal de la pila [1] y  $j$ , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida // (8).

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas (9). La primera etapa consiste en una valoración ácido-base fuerte para determinar los valores de los paráme-

tros  $E^\circ$  y  $j$  de la ecuación [2]. La segunda etapa es el experimento propiamente dicho.

En el estudio de la hidrólisis del Pb(II), la segunda etapa consistió en añadir una alícuota de la disolución madre de Pb(II) y seguidamente valorar con NaOH. En el estudio de los ligandos, esta etapa se realizó añadiendo una cantidad pesada del ligando, llevando a  $pH$  básico y valorando por retroceso con  $HClO_4$ . Finalmente, para el estudio de los complejos de Pb(II), dicha etapa consistió en añadir una alícuota de la disolución de Pb(II), una cantidad pesada del ligando para obtener distintas relaciones  $R (=L/B)$  ligando/metal y finalmente, se valoró con NaOH.

### Tratamiento de los datos experimentales

Los datos experimentales los vamos a expresar en términos de  $Z_B$  para el sistema  $H_2O$ -Pb(II) y de  $Z_L$  para los sistema  $H^+$ -ligando y  $H^+$ -Pb(II)-ligando, donde  $Z_B$  es el número medio de moles de protones disociados por mol de metal y  $Z_L$ , el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando referido a  $L^{3-}$ , de acuerdo a las expresiones [3] y [4], respectivamente.

$$Z_B = (h - H - k_w h^{-1})/B \quad [3]$$

$$Z_L = (H - h + k_w h^{-1})/L \quad [4]$$

siendo  $H$ ,  $B$  y  $L$  las concentraciones totales (analíticas) de  $H^+$ , Pb(II) y ligando, y  $h$ ,  $b$  y  $l$ , las respectivas concentraciones en equilibrio.

El criterio de ajuste usado consiste en minimizar la función [5], siendo  $Z$

$$U = \sum (Z - Z^*)^2 \quad [5]$$

el valor experimental de  $Z_B$  o  $Z_L$  y  $Z^*$ , la respectiva función calculada. La bondad del ajuste se aprecia al conseguir un modelo y valores de las constantes de equilibrio que den el menor valor de la dispersión [6], en la

$$\sigma(Z) = (U/(n - nk))^{1/2} \quad [6]$$

cual  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de constantes de equilibrio.

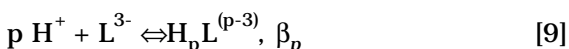
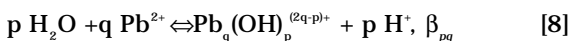
## Resultados y Discusión

El análisis de los datos experimentales se realizó mediante la versión LETAGROP/NERNST (10) del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP (11).

Ya se dijo más arriba que para llevar a cabo apropiadamente el estudio de un sistema de tres componentes H - B - L, de acuerdo al esquema general de reacciones [7], es necesario conocer tanto las constantes de hidrólisis  $\beta_{pq}$



del ion metálico B, como las constantes de acidez  $\beta_p$  del ligando L, según las reacciones generales [8] y [9], respectivamente.



### Hidrólisis del Pb(II)

La hidrólisis del Pb(II) ha sido investigada muchas veces por potenciometría, ultracentrifugación, dispersión de luz, espectroscopía Raman y difracción de rayos X.

(12, 13) Los primeros estudios realizados por Olin, (14) y Pajdowski y Olin (15) en  $\text{NaClO}_4$   $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  y un amplio intervalo de **B**, indican la formación de las especies  $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$  y  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ . Por otro lado, Hugel (16, 17) trabajando en  $\text{NaNO}_3$   $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ , propuso los complejos  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$  y  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ . En un estudio posterior de Olin (12), en  $\text{NaClO}_4$   $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  y el intervalo **B** =  $1,25 - 80 \text{ mmol.dm}^{-3}$ , detectó las especies  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  y  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ . Por otro lado, Sylva y Brown (18) trabajando en  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  y disoluciones muy diluidas de Pb(II), además de las especies anteriormente reportadas por Olin (12), encontraron el complejo  $\text{Pb}_3(\text{OH})_5^+$ . En fin, Romano *et al.* (19) trabajando en  $\text{LiClO}_4$   $3,6 \text{ mol.kg}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$  y empleando sendos electrodos de vidrio y amalgama de plomo, obtuvieron evidencia de las especies  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  y  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ .

La diversidad de modelos reportados nos motivaron a volver a investigar este sistema. En la Figura 2 se presentan los datos experimentales en términos de  $Z_B(pH)$ . Para su análisis se probaron todos los hidroxocomplejos posibles indicados en la Tabla 1. El valor de la dispersión  $\sigma(Z_B)$  refleja la bondad del ajuste, evidentemente un menor valor de la dispersión indica un mejor ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto. Las líneas de trazo continuo fueron construidas suponiendo las especies

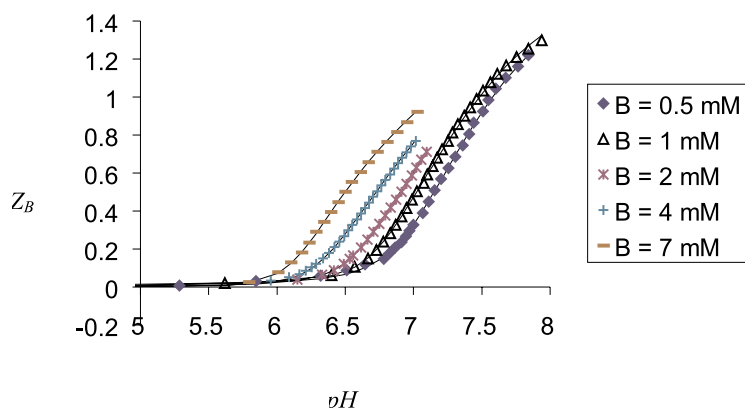


Figura 2. Datos  $Z_B(pH, B)$  de la hidrólisis del Pb(II) ( $\text{NaClO}_4$   $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Tabla 1  
Valores de las constantes  $\beta_{pq}$  de la hidrólisis del Pb(II) para distintos modelos de formación de complejos

log ( $\beta_{pq} \pm 3\sigma$ )							
Pb(OH) <sup>+</sup>	Pb <sub>2</sub> (OH) <sup>3+</sup>	Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	Pb <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>4+</sup>	Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	$\sigma(Z_B)$
-7,9(1)	-5,5(2)	-22,41(2)	-19,37(4)				0,01512
-8,0(1)		-22,44(2)	-19,60(6)			-15,75	0,01617
	-5,5(2)	-22,44(2)	-19,4886			-15,68(8)	0,01573
-7,74(3)	-5,9(2)	-22,65(2)	-19,31(2)	-42,4(1)	-30,75(4)		0,00770
-7,74(3)		-22,67(2)	-19,34(2)	-42,5(2)	-30,74(3)	-16,5(2)	0,00789
-7,76(4)	-5,9(3)	-22,66(2)	-19,32(2)	-42,4(1)	-30,75(4)	-16,51(4)	0,00784
-8,0(1)		-22,59(3)	-19,31(4)	-42,2(2)			0,01649
-7,68(3)		-22,68(2)	-19,30(2)	-42,4(1)	-30,68(3)		0,00720

Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> y Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup> y las constantes  $\beta_{pq}$  de dicha tabla (fila 7).

Podemos observar que el modelo propuesto por Sylva y Brown (18) es el que mejor explica los presentes datos experimentales.

Por último, en la Figura 3 se dan los diagramas de distribución de especies para  $B = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  y  $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Se puede apreciar que los complejos Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> y Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup> son muy importantes en disoluciones concentradas de Pb(II), mientras que en disoluciones diluidas predominan las especies Pb(OH)<sup>+</sup> y Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Empero, el complejo Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup> sólo existe en cantidad apreciable a  $pH > 7$ .

#### Constantes de protonación de los ligandos

En la Figura 4 se presentan los datos experimentales para los ligandos estudiados en términos de  $Z_L(pH)$  y en la Figura 5, el respectivo diagrama de distribución de especies para el ligando NDAP. Se puede apreciar que la especie HL<sup>2-</sup>, que corresponde a la forma *switteriónica*, es la que predomina en una amplia región de  $pH$ .

Las Tablas 2 y 3 reúnen los valores de las constantes de protonación  $\beta_p$  y los  $pk_i$  co-

rrespondientes. Ambos conjuntos concuerdan con los reportados en la literatura (4).

El orden de basicidad NTA < NDAP < NADP < NTP está en concordancia con la sucesiva substitución de grupos acetato por grupos propionatos, los cuales tienen un mayor efecto inductivo donador electrónico, debido al grupo adicional CH<sub>2</sub>. Los valores de  $pk_i$  de las reacciones ácido-base H<sub>4</sub>L<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>L, H<sub>3</sub>L/H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>/HL<sup>2-</sup> corresponden fundamentalmente a protones de los grupos carboxílicos, mientras que el valor para la reacción HL<sup>2-</sup>/L<sup>3-</sup> tiene que ver con la protonación del átomo de N (5).

#### Constantes de estabilidad de los complejos de Pb(II)

En la Tabla 4 contiene los valores de  $\beta_{pqr}$  de los sistemas estudiados.

En la Figura 6 se presentan los datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup>-Pb(II)-NTA en la forma  $Z_L(pH)$ . La línea de trazo continuo fue trazada suponiendo los valores de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de la Tabla 4 (fila 2).

Finalmente, en las Figuras 7-10 se muestran los respectivos diagramas de distribución de especies de los complejos de Pb(II) con los ligandos NTA, NDAP, NADP y

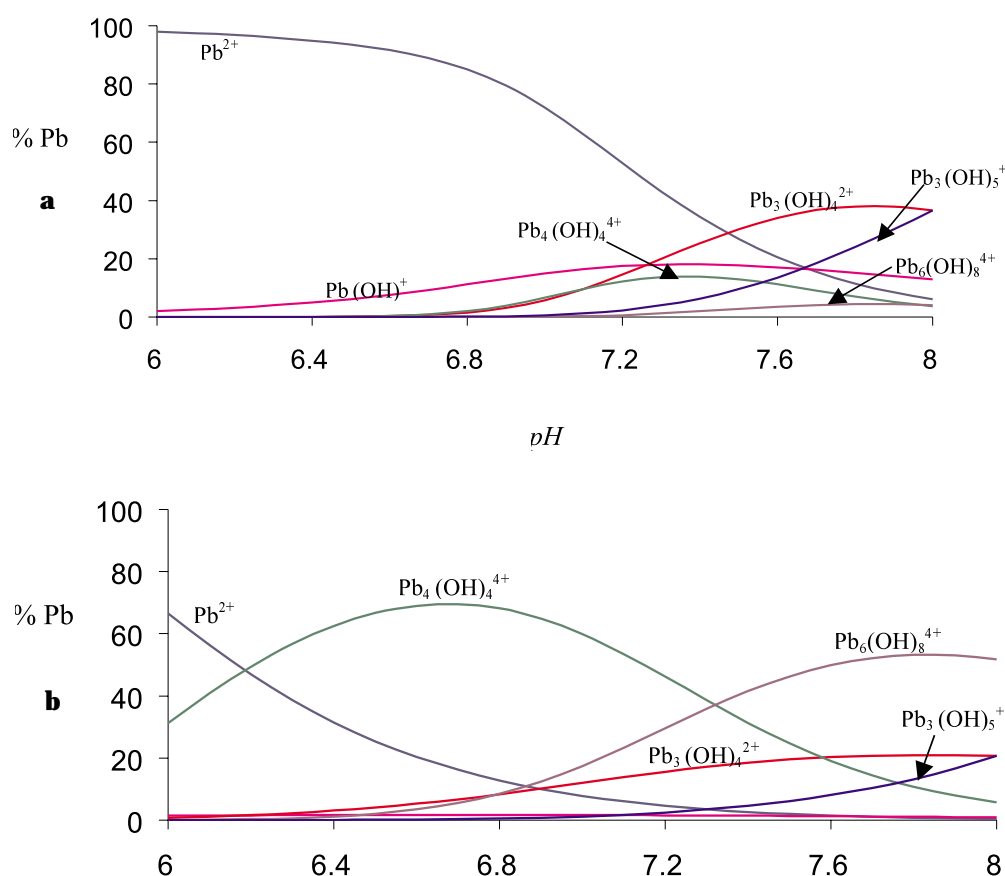


Figura 3. Diagramas de distribución de especies del sistema  $H_2O$ -Pb(II) para (a)  $A = 0,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$  y (b)  $B = 20 \text{ mmol.dm}^{-3}$ .

NTP para  $B = 2 \text{ mmol.dm}^{-3}$  y  $R = 1$ , los cuales fueron construidos suponiendo las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de la Tabla 4.

En la Figura 6 se puede apreciar el buen ajuste obtenido entre los datos experimentales para el sistema  $H^+$ -Pb(II)-NTA y el modelo propuesto, formado por las especies  $HPbL$ ,  $PbL^-$  y  $(OH)PbL^{2-}$ . Los valores de  $\beta_{pqr}$  para las dos primeras especies concuerdan con los reportados en la literatura (4), mientras que la especie  $(OH)PbL^{2-}$  es la primera vez que se reporta.

También, con los ligandos NDAP, NADP y NTP es ésta la primera vez que se estudian sus complejos de Pb(II). En estos sistemas el modelo que mejor explica los datos

experimentales es el formado por las especies  $H_2PbL^+$ ,  $HPbL$  y  $PbL^-$ . Es de suponer que en el complejo  $PbL^-$  los ligandos se coordinan al Pb(II) a través de los tres átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos y el átomo de nitrógeno, mientras que en los complejos ácidos  $H_2PbL^+$  y  $HPbL$  los grupos carboxílicos deben estar protonados y en estos casos los ligandos estarían coordinados de manera bidentada y tridentada respectivamente.

Cuando consideramos los valores de la constante de formación  $\beta_{pqr}$  del complejo  $PbL^-$ , se tiene el siguiente orden de estabilidad  $NTA > NDAP > NADP > NTP$ , lo cual puede ser debido a que con el Pb(II), al igual que con el Ni(II), Cu(II), lantánidos y otros elementos pesados, los anillos quelatos de 5

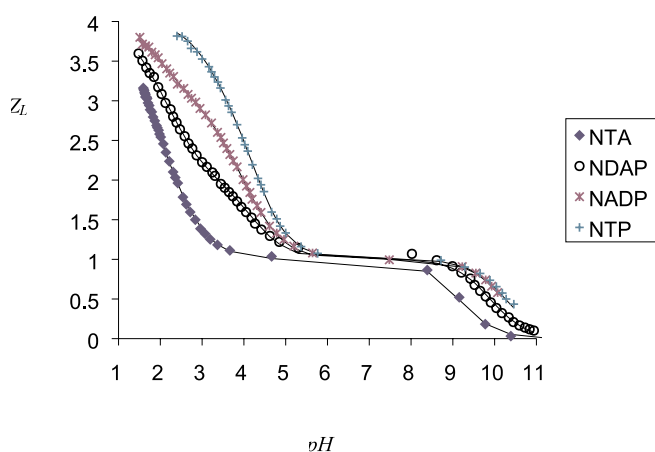


Figura 4. Datos  $Z_L(pH)$  de la protonación de los ligandos NTA, NDAP, NADP y NTP ( $\text{NaClO}_4$  3,0 mol  $\text{dm}^{-3}$ , 25°C).

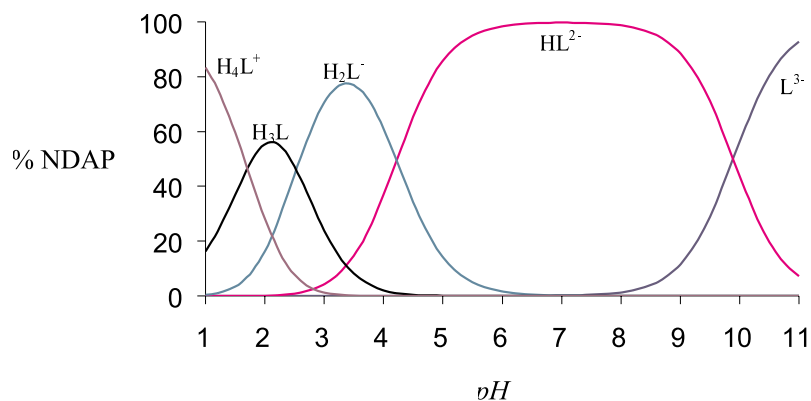


Figura 5. Diagrama de distribución de especies para el ligando NDAP.

miembros son más estables que los anillos quelatos de 6 miembros (5), ya que al sustituir un grupo acético por un grupo propiónico se forman anillos quelatos de 6 miembros, es decir, que al ir aumentando paulatinamente el número de grupos propiónicos, el complejo que se forma va siendo menos estable.

En las Figuras 7-10 se muestra los diagramas de distribución de especies de los sistemas  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NTA,  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NDAP,  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NADP y  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NTP para  $B = 2$  mmol. $\text{dm}^{-3}$  y  $R = 1$ , los cuales fueron construidos suponiendo las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de la Tabla 4.

Con el ligando NTA se observa que el complejo  $\text{HPbL}$  se forma en pequeña proporción a  $pH \approx 2$ ,  $\text{PbL}^-$  es la especie más abundante en el intervalo  $4 \leq pH \leq 9$  y el hidroxocomplejo  $(\text{OH})\text{PbL}^{2-}$  predomina a  $pH > 10$ .

Con los ligandos NDAP, NADP y NTP el modelo obtenido es ligeramente diferente al del sistema  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NTA. Con ellos se forma además el complejo  $\text{H}_2\text{PbL}^+$  y no fue detectado ningún hidroxocomplejo. En el sistema  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NDAP las especies  $\text{H}_2\text{PbL}^+$  y  $\text{HPbL}$  se forman en una pequeña proporción y el complejo  $\text{PbL}^-$ , igual que en el sistema  $\text{H}^+$ -Pb(II)-NTA, es la especie más importante en el intervalo  $5 \leq pH \leq 9$ . Con los ligandos NADP y NTP su capacidad para coordinarse

Tabla 2

Valores de las constantes de protonación  $\beta_p$  de los ligandos NTA, NDAP, NADP y NTP ( $\text{NaClO}_4$  3,0 mol.dm<sup>-3</sup>, 25°C).

Ligando	Log $\beta_1$	Log $\beta_2$	Log $\beta_3$	Log $\beta_4$	$\sigma(Z_l)$
NTA	9,14(2)	11,83(2)	13,79(3)	15,30(2)	0,02199
NDAP	9,89(3)	14,11(3)	16,64(4)	18,35(4)	0,02379
NADP	10,21(2)	14,60(2)	18,18(2)	20,22(3)	0,01962
NTP	10,26(2)	14,83(3)	18,91(2)	22,10(2)	0,02101

El n° entre paréntesis representa  $3\sigma$ .

Tabla 3

Valores de  $\beta_{pk_i}$  de los ligandos NTA, NDAP, NADP y NTP ( $\text{NaClO}_4$  3,0 mol.dm<sup>-3</sup>, 25°C).

	NTA	NDAP	NADP	NTP
$\text{H}_4\text{L}^+/\text{H}_3\text{L}$	1,51(4)	1,71(5)	2,04(4)	3,19(3)
$\text{H}_3\text{L}/\text{H}_2\text{L}^-$	1,96(4)	2,53(5)	3,58(3)	4,08(4)
$\text{H}_2\text{L}^-/\text{HL}^{2-}$	2,69(2)	4,22(4)	4,29(3)	4,57(4)
$\text{HL}^{2-}/\text{L}^{3-}$	9,14(2)	9,89(3)	1,21(2)	10,26(2)

El n° entre paréntesis representa  $3\sigma$ .

Tabla 4

Valores de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de los complejos de Pb(II) con los ligandos NTA, NDAP, NADP y NTP ( $\text{NaClO}_4$  3,0 mol.dm<sup>-3</sup>, 25°C).

	log ( $\beta_{pqr} \pm 3\sigma$ )				$\sigma(Z_l)$
	$\text{H}_2\text{PbL}^+$	HPbL	$\text{PbL}^-$	(HO)PbL <sup>2-</sup>	
NTA		12,81(4)	10,86(2)	-0,2(2)	0,01125
NDAP	16,40(6)	13,54(5)	10,47(2)		0,02606
NADP	16,86(4)	13,26(1)	7,46(1)		0,01356
NTP	17,48(4)	13,51(2)	6,52(6)		0,01787

al Pb(II) disminuye, por lo que no pueden desplazar efectivamente la hidrólisis del metal. Con el ligando NADP ya el complejo  $\text{PbL}^-$  se forma en un 85% a  $\text{pH} \approx 8$  y al igual que con el NDAP, los complejos  $\text{H}_2\text{PbL}^+$  y  $\text{HPbL}$  se forman en una pequeña cantidad en el intervalo  $3 \leq \text{pH} \leq 6$ , respectivamente, mientras que la hidroxoespecie  $\text{Pb}_3(\text{OH})_5^+$  se hace muy importante a  $\text{pH} > 10$ .

Finalmente, el ligando NTP es el que peor que coordina al Pb(II), formándose los

productos de la hidrólisis del Pb(II) en cantidades apreciables.

En este caso, las especies  $\text{HPbL}$  se forma en un 60% a  $\text{pH} 6$ , mientras que el complejo  $\text{PbL}^-$  sólo alcanza un 40% a  $\text{pH} \approx 7,5$ .

## Conclusiones

En este trabajo hemos vuelto a investigar la hidrólisis del Pb(II), encontrando que el modelo de Sylva y Brown (18), el cual su-



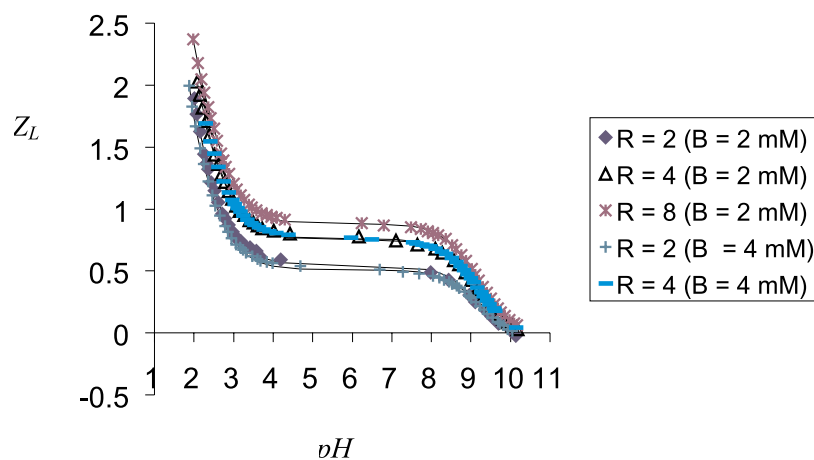


Figura 6. Datos  $Z_L(pH, B)$  del sistema  $H^+ - Pb(II) - NTA$  ( $NaClO_4$   $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $25^\circ C$ ).

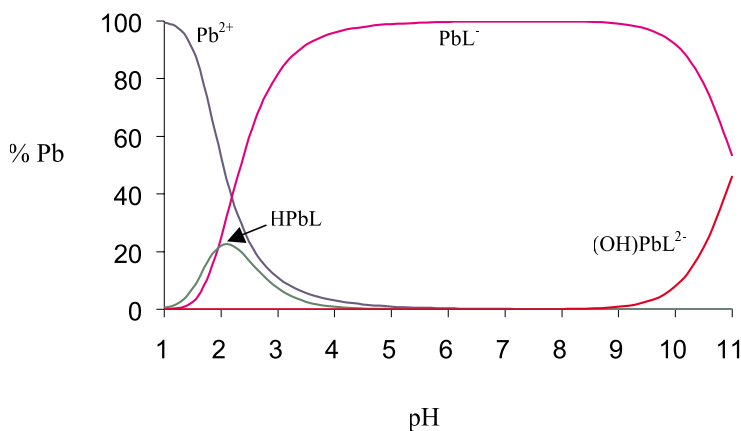


Figura 7. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Pb(II) - NTA$  para  $B = 2 \text{ mmol.dm}^{-3}$  y  $R = 1$ .

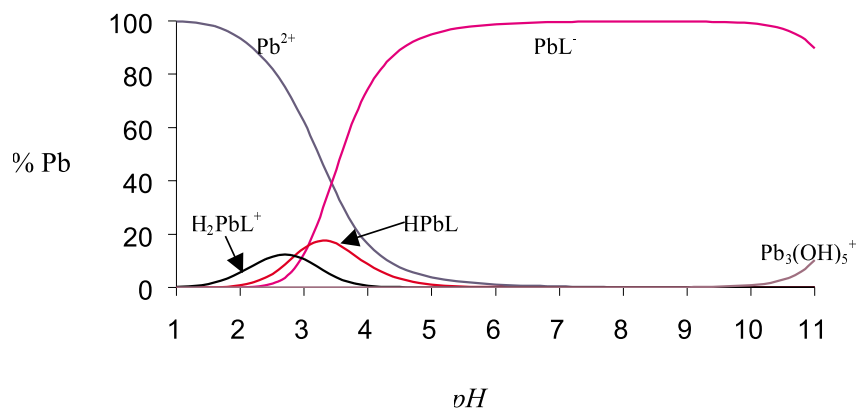


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Pb(II) - NDAP$ , para  $B = 2 \text{ mmol.dm}^{-3}$  y  $R = 1$ .

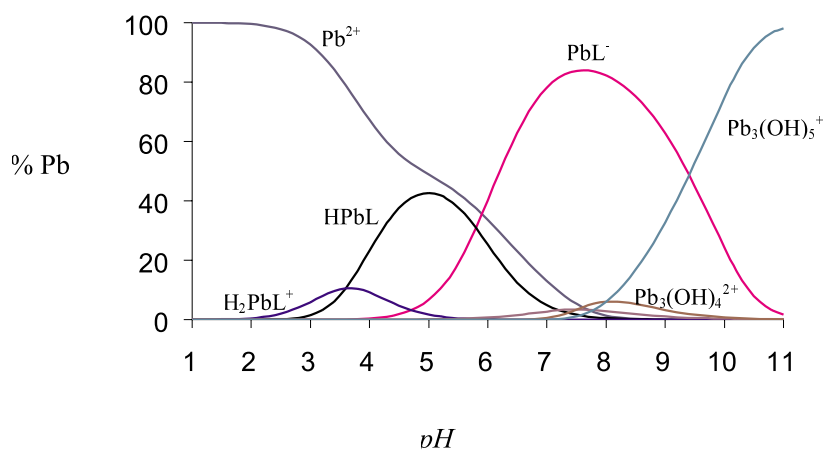


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Pb(II)-NADP, para  $B = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y  $R = 1$ .

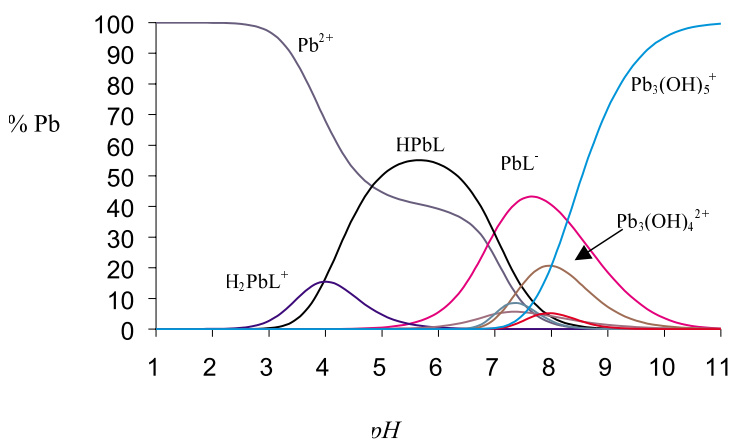


Figura 10. Diagrama de distribución de especies en función del pH del sistema  $H^+$ -Pb(II)-NTP para  $B = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  y  $R = 1$ .

pone la formación de las hidroxoespecies  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_3(OH)_5^+$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  y  $Pb_6(OH)_8^{4+}$ , es el que mejor explica los datos experimentales. En cuanto a los sistemas  $H^+$ -Pb(II)-NTA,  $H^+$ -Pb(II)-NDAP,  $H^+$ -Pb(II)-NADP y  $H^+$ -Pb(II)-NTP, hemos encontrado que con el ligando NTA el modelo que mejor explica los datos experimentales es el constituido por las especies  $HPbL$ ,  $PbL^-$  y  $(OH)PbL^{2-}$ , mientras que con los ligandos NDAP, NADP y NTP, el mejor modelo es el constituido por los complejos  $H_2PbL^+$ ,  $HPbL$  y  $PbL^-$ . Para el complejo  $PbL^-$  obtuvimos el siguiente orden de estabilidad  $NTA > NDAP > NDPA > NTP$ , probablemente debido a la

mayor estabilidad de los anillos de 5 miembros.

El ligando EDTA es el agente *quelante* más utilizado para el tratamiento de las intoxicaciones con plomo, pero no es específico y debe ser empleado por cortos períodos de tiempo. Sin embargo, los ligandos NTA y NADP podrían en principio ser empleados en su lugar, ya que logran formar el complejo  $PbL^-$  en un 100% a valores del pH fisiológico.

### Reconocimientos

Agradecemos al CDCH (UCV) la subvención recibida (Proyecto B03.12.4562.1999). Vito Lubes quiere ex-

presar su agradecimiento a las siguientes instituciones: CDCH, Postgrado en Química (UCV), DICORI (UCV) y Red ALFA Metales y Problemas Medio Ambientales (Proyecto AL-RIB73011/94.04-5.02739, Unión Europea) por la Pasantía de Estudios realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Florencia (UF, Italia) durante el año 2000.

### Referencias

1. KISS T., JAKUSCH T., KILYÉN M., KISS E., LAKATOS A. *Polyhedron* 19: 2389-2401, 2000.
2. DA COSTA C., SIGEL H. *Inorg Chem* 39: 5985-5993, 2000.
3. GASQUE L., BERNÉS S., FERRARI R., DE BARBARÍN C.R., GUTIÉRREZ M.J., MENDOZA-DÍAZ, G. *Polyhedron* 19: 649-653, 2000.
4. SMITH R.M., MARTELL A.E. *NIST Critical Stability Constants Of Metal Complexes Database*, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD 1993.
5. MEDEROS A., DOMÍNGUEZ S., MEDINA A.M., BRITO F., CHINEA E., BAZDIKIAN K. *Polyhedron* 6: 1365-1373, 1987.
6. CHARLOT G. *Methods d'Analyse Quantitative Mineral* Masson et Cie, París pp. 250-260, 1949.
7. GRAN G. *Analyst* 77: 661-671, 1952.
8. BIEDERMANN G., SILLÉN L.G. *Arkiv Kemi* 5: 452, 1953.
9. ARMAS M.T., MEDEROS A., GILI P., DOMÍNGUEZ, S., HERNÁNDEZ-MOLINA R., LORENZO P., BARAN E., ARAUJO M.L., BRITO, F. *Polyhedron* 20: 799-804, 2001.
10. BRITO F. GONCALVES J.M., Project N° 51.78.31-S1-1228. CONICIT, Caracas (Venezuela), 1981.
11. ARNEK R., SILLÉN L.G., WARNQVIST B. *Ark Kem* 31: 341-352, 1969.
12. OLIN A. *Acta Chem Scand* 14: 126-150, 1960.
13. BAES C.F., MESMER R.E. *The hydrolysis of Cations*, Wiley- Interscience New York, pp. 358-365, 1976.
14. OLIN A. *Acta Chem Scand* 14: 814-822, 1960.
15. PAJDOWSKI L., OLIN A. *Acta Chem Scand* 16: 983-990, 1962.
16. HUGEL R. *Bull Soc Chim France* 1462-1469, 1964.
17. HUGEL R. *Bull Soc Chim France* 968-971, 1965.
18. SYLVA R., BROWN P. *J Chem Soc Dalton Trans* 1577-1581, 1980.
19. FIORE M., ORECCHIO S., ROMANO V., RUGGIRELLO G., ZINGALES R. *J Chem Soc Dalton Trans* 4597-4603, 1996.