

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki  
Instytut Chemii UAM  
Pracownia Ziem Rzadkich  
Kierownik: prof. dr Bogusław Borkowski

Izabela SOŁTYSIAK, Bogusław BORKOWSKI

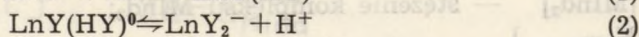
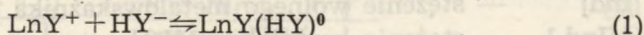
**Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kwasem 2-hydroksyfenoksyoctowym o składzie Ln : o-HPA = 1 : 2**

Определение констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов с 2-оксифеноксисукусной кислотой состава Ln : o-HPA = 1 : 2

Determination of the Stability Constants of Rare Earth Elements' Complex Compounds with 2-Hydroxyphenoxycetic Acid in the Ratio of Ln:o-HPA=1:2

Podczas prowadzenia rozdziełów jonowymiennych pierwiastków ziem rzadkich za pomocą roztworów soli kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego (o-HPA) na kationicie polistyrenosulfonowym w formie  $H^+$ , sorbowane są zarówno trójdotatnie jony lantanowców (na czole pasma), jak i ich kationowe kompleksy ( $LnY^+$ ). One to oraz produkty działania na nie nadmiarem odczynnika kompleksującego wywołują efekt wymiany jonowej.

Jak stwierdził Brandel [1] w zakresie  $pH$  6—7 (wartość  $pH$  zależna od stężeń lantanowca i o-HPA) wytrąca się w roztworach dość trudno rozpuszczalny osad o składzie  $LnY(HY)$ , gdzie Y oznacza anion o-HPA. Osad ten rozpuszcza się łatwo już przy nieznacznym podwyższeniu  $pH$ .



Eluat zawierający lantanowce ma  $pH$  7,2—7,3 [2].

Warunkowe stałe trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z o-HPA o składzie Ln: o-HPA=1:2, wyznaczone zostały przy  $pH$  7,5. Metoda pozwoliła na wyznaczenie całkowitych (kumulatywnych) stałych trwałości kompleksów.

$$K_{LnY_2} = \frac{[LnY_2^-]}{[Ln^{+3}][Y^{-2}]^2} \quad (3)$$

Do wyznaczenia stałych trwałości kompleksów  $LnY_2^-$  zastosowano metodę spektrofotometryczną opracowaną w Pracowni Ziem Rzadkich Instytutu Chemii UAM przez Borkowskiego i współpracowników [3]. Metoda ta należy do metod pośrednich i pozwala na wyznaczenie stałych trwałości kompleksów, dla których pomiar absorpcji w zakresie widzialnym nie jest możliwy. Wykorzystuje ona fakt, że gdy do roztworu zawierającego kompleks MY (M — metal, Y — ligand) dodamy metalowskaźnika  $H_nInd$ , jon metalu zostanie związany częściowo przez ligand Y, częściowo przez metalowskaźnik. Ilościowe stosunki w roztworze zależą od: a) stężeń poszczególnych składników, b) pH roztworu, c) trwałości utworzonych kompleksów.

Zmiana barwy metalowskaźnika może być mierzona spektrofotometrycznie. Pozwala to na wyznaczenie stosunku warunkowych stałych trwałości  $K_{MY}:K_{MInd}$ .  $K_{MInd}$  można wyeliminować wyznaczając w tych samych warunkach stosunek  $K_{ML}:K_{MInd}$ , gdzie L jest ligandem pomocniczym, tworzącym z jonami metalu kompleks o znanej stałej trwałości.

Znając wartość stosunku warunkowych stałych trwałości  $K_{ML}:K_{MY}$  można, mając stałą tworzenia kompleksu ML i uwzględniając współczynniki reakcji ubocznych, wyliczyć nie znaną stałą  $K_{MY}$ .

Jako komplekson pomocniczy stosowano HEDTA, jako metalowskaźnik — 4-(2-pirydylozo)-rezorcynol. PAR, którego sól sodowa dobrze rozpuszczalna w wodzie ma barwę żółtą, tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich czerwone kompleksy. Skład kompleksów w zakresie pH 6—9,5,  $M:Ind=1:2$ ,  $\lambda_{max}=515$  nm [4, 5].

### Symbolika

[M]	— stężenie wolnego kationu M;
[Y]	— stężenie o-HPA;
[MY <sub>2</sub> ]	— stężenie kompleksu $LnY_2^-$ ;
[L]	— stężenie kompleksonu pomocniczego (HEDTA);
[ML]	— stężenie kompleksu ML;
[Ind]	— stężenie wolnego metalowskaźnika (PAR);
[MInd <sub>2</sub> ]	— stężenie kompleksu MInd <sub>2</sub> ;
$K_{MY_2}$	} — odpowiednie warunkowe stałe trwałości;
$K_{ML}$	
$K_{MInd_2}$	
$K_{MY_2}^*$	} — stałe tworzenia odpowiednich kompleksów;
$K_{ML}^*$	

- $E_{\text{Ind}}^{\text{max}}$  — absorbcja roztworu metalowskaźnika o stężeniu  $c$ ;  
 $E_{\text{MInd}_2}^{\text{max}}$  — absorbcja roztworu metalowskaźnika o tym samym stężeniu, całkowicie związanego w kompleks;  
 $E_{\text{Ind}}$  — absorbcja wolnego metalowskaźnika w danej próbie;  
 $E_{\text{MInd}_2}$  — absorbcja kompleksu wskaźnika z metalem w tej próbie;  
 $E$  — sumaryczna, mierzona absorbcja,  $E = E_{\text{Ind}} + E_{\text{MInd}_2}$ ;  
 $\epsilon_{\text{Ind}}$  } — molowe współczynniki absorbcji wolnego i skompleksowa-  
 $\epsilon_{\text{MInd}_2}$  } nego wskaźnika;  
 $\gamma$  — stosunek  $\frac{\epsilon_{\text{MInd}_2}}{\epsilon_{\text{Ind}}}$   
 $c$  — stężenie metalowskaźnika;  
 $d$  — grubość warstwy (kiuwety);  
 $[Y]$ ,  $[L]$ ,  $[\text{Ind}]$  — stężenie wszystkich form anionowych obecnych w roztworze w danych warunkach.

Procent zmiany barwy metalowskaźnika jest zdefiniowany przez Schwarzenbacha [6] następującym równaniem:

$$\%U = \frac{100 [\text{MInd}]}{[\text{MInd}] + [\text{Ind}]} = \frac{100}{1 + \frac{[\text{Ind}]}{[\text{MInd}]}} \quad (4)$$

Uwzględniając wyrażenia określające warunkowe stałe trwałości kompleksów ML i MInd równe:

$$K_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \quad \text{oraz} \quad K_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}] \cdot [\text{Ind}]}$$

wprowadzając współczynnik  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{\epsilon_{\text{MInd}}}{\epsilon_{\text{Ind}}} = \frac{E_{\text{MInd}}^{\text{max}}}{E_{\text{Ind}}^{\text{max}}} \quad (5)$$

oraz stosując do układu prawa addytywności absorbcji, otrzymujemy:

$$\frac{K_{\text{ML}}}{K_{\text{MInd}}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{L}]} \cdot \frac{\gamma(E_{\text{MInd}}^{\text{max}} - E)}{\gamma E - E_{\text{MInd}}^{\text{max}}} \quad (6)$$

Jeśli metalowskaźnik tworzy z jodem metalu kompleks MInd<sub>2</sub> o warunkowej stałej trwałości, określonej wzorem:

$$K_{\text{MInd}_2} = \frac{[\text{MInd}_2]}{[\text{M}] \cdot [\text{Ind}]^2}$$

to stosunek stałych warunkowych kompleksów ML i MInd<sub>2</sub> jest równy:

$$\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}} = \frac{[ML] \cdot [Ind]}{[L] \cdot [MInd_2]} [Ind] \quad (7)$$

[Ind] można wyliczyć z następujących układów równań:

$$I \left\{ \begin{array}{l} E = E_{MInd_2} + E_{Ind} \\ \gamma = \frac{E_{MInd_2}}{E_{Ind}^{max} - E_{Ind}} \end{array} \right. \quad II \left\{ \begin{array}{l} E_{Ind}^{max} = \varepsilon_{Ind} \cdot c \cdot d \\ E_{Ind} = \varepsilon_{Ind} \cdot [Ind] \cdot d \end{array} \right. \quad (8)$$

$$[Ind] = \frac{(\gamma E_{Ind}^{max} - E) \cdot c}{\gamma E_{Ind}^{max} - E_{Ind}^{max}}$$

po uwzględnieniu wartości  $\gamma$  według równania (5):

$$[Ind] = \frac{(E_{MInd_2}^{max} - E) \cdot c}{E_{MInd_2}^{max} - E_{Ind}^{max}} \quad (9)$$

Wstawiając wyliczoną wartość [Ind] do równania (6), otrzymać można wzór końcowy wiążący wielkości pomiarowe  $E$ ,  $E_{MInd}^{max}$ ,  $E_{Ind}^{max}$  ze sto-

sunkiem warunkowych stałych trwałości  $\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}}$

$$\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}} = \frac{[ML]}{[L]} \cdot \frac{\gamma (E_{MInd_2}^{max} - E)^2 \cdot c}{(\gamma E - E_{MInd_2}^{max}) \cdot (E_{MInd_2}^{max} - E_{Ind}^{max})} \quad (10)$$

analogicznie dla badanego kompleksu MY<sub>2</sub>:

$$\frac{K_{MY_2}}{K_{MInd_2}} = \frac{[MY_2]}{[Y]^2} \cdot \frac{\gamma (E_{MInd_2}^{max} - E)^2 \cdot c}{(\gamma E - E_{MInd_2}^{max}) \cdot (E_{MInd_2}^{max} - E_{Ind}^{max})} \quad (11)$$

Mając wyznaczony stosunek warunkowych stałych trwałości  $K_{ML}/K_{MY_2}$ , można obliczyć całkowitą (kumulatywną) stałą trwałości kompleksu MY<sub>2</sub>

$$\beta_2 = K_{MY_2}^* = \frac{K_{ML}^* \cdot \alpha_{Y(H)}^2}{\frac{K_{ML}}{K_{MY_2}} \cdot \alpha_{L(H)}} \quad (12)$$

gdzie:

$\alpha_{Y(H)}$  i  $\alpha_{L(H)}$  są współczynnikami reakcji ubocznych

$$\alpha_{L(H)} = \frac{[L']}{[L]} = 1 + [H^+]k_{HL} + [H^+]^2 k_{HL} \cdot k_{H_2L} + [H^+]^3 k_{HL} \cdot k_{H_2L} \cdot k_{H_3L}$$

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]}{[Y']} = 1 + [H^+]k_{HY} + [H^+]^2 k_{HY} \cdot k_{H_2Y}$$

$k_{HY}$ ,  $k_{H_2Y}$ ,  $k_{HL}$  itd. są odpowiednimi stałymi protolizy. Logarytmy stałych protolizy HEDTA, o-HPA i PAR-u zestawiono w tab. 1, a logarytmy współczynników  $\alpha_{(H)}$  dla różnych wartości pH — w tab. 2.

Tab. 1. Logarytmy stałych protolizy HEDTA, o-HPA i PAR-u

	HEDTA [7]	PAR [8]	o-HPA [9]
$\lg K_1$	9,73	12,4	10,5
$\lg K_2$	5,33	6,95	2,98
$\lg K_3$	2,64	2,30	

Tab. 2. Logarytmy współczynników  $\alpha_{(H)}$  HEDTA, o-HPA i PAR-u

pH	HEDTA	PAR	o-HPA
7,5	2,24	5,01	3,00
8,0	1,74	4,44	
8,5	1,26	3,91	
9,0	0,81	3,40	

Warunkowe stałe trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z o-HPA  $[LnY_2]^-$  wyznaczono przy pH 7,5. Przy tej wartości pH kompleksy pierwiastków ziem rzadkich z PAR-em okazały się za słabe w stosunku do kompleksów z HEDTA. Ponieważ warunkowe stałe trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z PAR-em rosną wyraźniej

wraz ze wzrostem pH niż kompleksów z HEDTA, stosunek  $\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}}$

wyznaczono przy wyższych wartościach pH, a następnie przeliczono na pH 7,5 wg przykładu:

$$\frac{K_{ML}^{pH 7,5}}{K_{MInd_2}} = \frac{\alpha_{L(H)}^{pH 9} \cdot \alpha_{Ind(H)}^2{}^{pH 7,5}}{\alpha_{L(H)}^{pH 7,5} \cdot \alpha_{Ind(H)}^2{}^{pH 9}} \cdot \frac{K_{ML}^{pH 9}}{K_{MInd_2}} \quad (13)$$

Z pracy Gupty i Powella [10] wiadomo, że pierwiastki ziem rzadkich tworzą z HEDTA dość trwałe hydroksokompleksy. Ze względu na to, że pomiary z HEDTA prowadzone były przy różnych i dość wysokich wartościach  $pH$ , w końcowym wyniku uwzględniono ich wpływ:

$$\beta_2^* = K_{MY_2}^* = \frac{K_{ML}^* \cdot \alpha_{Y(H)}^2 \cdot \alpha'_{ML(OH)}}{\frac{K_{ML}}{K_{MY_2}} \cdot \alpha_{L(H)}} \quad (14)$$

$$\alpha_{ML(OH)} = 1 + [OH] K_{ML(OH)}^{OH}$$

$\alpha_{ML(OH)}$  jest stosunkiem współczynników  $\alpha_{ML(OH)}$  dla wartości  $pH$  pomiarowej i 7,5.

Wartości logarytmów współczynników  $\alpha_{ML(OH)}$  hydroksokompleksów pierwiastków ziem rzadkich z HEDTA, obliczonych dla różnych wartości  $pH$ , zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Logarytmy współczynników  $\alpha_{ML(OH)}$  hydroksokompleksów pierwiastków ziem rzadkich z HEDTA

Ln <sup>+3</sup>	lg K <sub>ML(OH)</sub> <sup>OH</sup> [10]	lg α <sub>ML(OH)</sub>			
		pH 7,5	pH 8	pH 8,5	pH 9
La	3,46				0,01
Pr	3,69				0,02
Nd	3,59				0,02
Sm	3,70			0,01	0,02
Eu	4,03			0,01	0,05
Gd	3,98			0,01	
Tb	4,52	0,01			
Dy	4,88	0,01		0,04	
Ho	5,12	0,02	0,03	0,09	
Er	5,14	0,02	0,03	0,15	
Tm	5,11	0,02		0,16	
Yb	5,21	0,02		0,15	0,36
Lu	5,23	0,02		0,18	0,42
Y	4,76	0,01		0,15	
				0,07	

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Odczynniki

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, — cz. 99,9% otrzymane w Pracowni Ziem Rzadkich Instytutu Chemii UAM;  
Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 99,9% Koch Light Lab. Ltd.;

Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— <i>puriss</i> Fluka AG;
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 99,9% BDH;
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— spektr. cz. Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej Instytutu Chemii UMCS;
kw. 2-hydroksyfenoksyoctowy	— cz. Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS;
HEDTA	— cz. oczyszczony przez wielokrotną krystalizację z wody redestylowanej
PAR	— ośrodek wytwórczości IChO PAN
HCl	— cz.d.a. ZA Tarnów
NaOH, CH <sub>3</sub> COOH, KCl	— cz.d.a. POCh Gliwice

### Aparatura

Pehametr Radiometer PHM-26 A, titrator Radiometer TTT-11 z automatyczną biuretą ABU-1, spektrofotometr Spekol firmy Zeiss z przystawką do miareczkowania spektrofotometrycznego, spektrofotometr Unicam SP 600, spektrofotometr rejestrujący Ultrascan firmy Hilger.

### Roztwory wyjściowe

0,025 M roztwory chlorków p.z.r.z.; 0,025 M roztwór HEDTA; 0,1% roztwór PAR-u; 0,05 M roztwór NaHY; 1 M bufor CH<sub>3</sub>COOH+NH<sub>3</sub>·aq o pH 7,5, 8, 8,5, 9; 2 M roztwór KCl. Wszystkie roztwory sporządzono na wodzie dejonizowanej.

### Przygotowanie roztworów

1. Roztwory chlorków pierwiastków ziem rzadkich otrzymano przez rozтворzenie odpowiedniej ilości świeżo wyprażonych tlenków w ok. 3 N kwasie solnym, odparowanie nadmiaru kwasu, przeniesienie ilościowe do kolb miarowych i rozcieńczenie wodą dejonizowaną. Roztwory te były standaryzowane przez miareczkowanie standardowym roztworem EDTA wobec arsenazo III w buforze octanowym o pH 4, za pomocą spektrofotometru Spekol przy  $\lambda=655$  nm.

2. Roztwór HEDTA — po rozpuszczeniu odważonej ilości w wodzie był również standaryzowany przez miareczkowanie roztworem LnCl<sub>3</sub> w identyczny sposób.

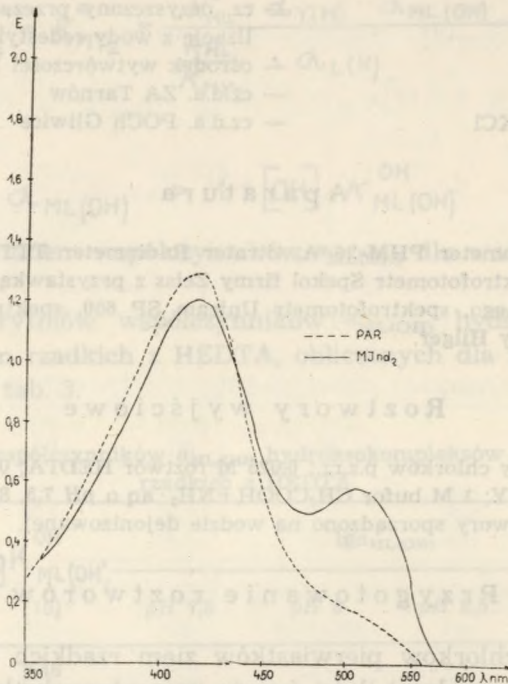
3. Roztwór NaHY 0,05 M otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości o-HPA i NaOH bezwęglanowego w wodzie dejonizowanej i dopełnienie w kolbie miarowej do kreski.

4. Bufor CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>+NH<sub>4</sub>OH 1 M otrzymano przez rozcieńczenie wodą odpowiedniej ilości lodowatego kwasu octowego i dodanie amoniaku do odpowiedniego pH.

5. Pozostałe roztwory uzyskano przez rozpuszczenie odważonych ilości substancji w odpowiedniej ilości wody.

## Określenie roboczej długości fali

Przy pomocy spektrofotometru rejestrującego zdjęto widmo metalo-wskaźnika wolnego i związanego w kompleks z lantanowcem przy pH 7,5 i 8 (ryc. 1). Następnie przy pomocy spektrofotometru punktowego znale-



Ryc. 1. Widma absorpcyjne roztworu PAR-u i kompleksu PAR-u z neodymem. ziono, że największa różnica w wartościach absorpcji wskaźnika związanego w kompleks i wolnego występuje przy długości fali  $\lambda = 505$  nm.

Oznaczenie ilości kationu potrzebnej do całkowitego związania wskaźnika dodawanego do każdej próby

2 ml 0,1% PAR-u, 2 ml buforu octanowego o pH 7,5 po rozcieńczeniu wodą miareczkowano 0,0025 M roztworem  $\text{NdCl}_3$  do maksimum absorpcji przy  $\lambda = 505$  nm.  $a = 2$  ml 0,0025 M  $\text{NdCl}_3 = 0,2$  ml 0,025 M  $\text{NdCl}_3$ .

Próby do oznaczania wartości  $E_{\text{Ind}}^{\text{max}}$ . Do kolby 100 ml odpipetowano 2 ml 0,1% PAR-u, 2 ml buforu octanowego, 5 ml 2 M KCl i uzupełniono wodą.



Próby do oznaczania wartości  $E_{MInd_2}^{max}$ . 2 ml 0,1% PAR-u, 2 ml buforu octanowego, 5 ml 2 M KCl i 0,2 ml 0,025 LnCl<sub>3</sub> przeniesiono do kolby miarowej 100 ml i uzupełniono wodą.

Próby do oznaczania wartości  $\frac{K_{MY_2}}{K_{MInd_2}}$ . Do naczynka titratora odpipetowano 2 ml 0,025 M LnCl<sub>3</sub>, 2 ml PAR-u x ml 0,05 M o-HPA (x=10, 15, 20 ml), za pomocą autobiuirety napełnionej 0,1 M NaOH doprowadzono pH roztworu do wartości 7,5. Mieszaninę przenoszono ilościowo do kolby miarowej, dodawano 2 ml buforu, 5 ml 2 M KCl i uzupełniano do objętości 100 ml.

Próby do oznaczania wartości  $\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}}$ . Analogicznie

jak poprzednio: 5 ml roztworu LnCl<sub>3</sub>, 2 ml PAR-u, x ml HEDTA doprowadzono do odpowiedniego pH, dodawano 2 ml buforu, 5 ml KCl i uzupełniono do objętości 100 ml.

Dla każdej wartości pH (7,5, 8, 8,5, 9) sporządzono oddzielne roztwory do oznaczania wartości  $E_{Ind}^{max}$  i  $E_{MInd_2}^{max}$  przy danym pH. Wszystkie próby pozostawiono w stałej temperaturze (22°C) na okres 24 godz. Po upływie doby mierzono wartości absorpcji za pomocą spektrofotometru punktowego Unicam SP-600 w kiuwetach o grubości 2 cm przy  $\lambda=505$  nm. W obliczeniach wykorzystano wartości stałych trwałości kompleksów

Tab. 4. Logarytmy stałych trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z o-HPA

Ln <sup>+3</sup>	pH pom.	$\frac{K_{MY_2}}{K_{MInd_2}} \cdot C$	pH pom.	$\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2}} \cdot C$	$\frac{K_{ML}}{K_{MInd_2, pH 7,5}} \cdot C$	$\frac{K_{ML}}{K_{MY_2}}$	$K_{MY_2}^* = \beta_2^*$
La	7,5	3,56	9	1,03	2,81	5,24	12,37
Pr	7,5	3,65	9	1,56	3,34	5,69	13,05
Nd	7,5	3,61	9	1,46	3,06	5,63	13,31
Sm	7,5	3,48	9	1,21	2,99	5,51	13,91
Eu	7,5	3,33	8,5	1,44	2,66	5,33	14,06
Gd	7,5	3,28	8,5	1,09	2,31	5,03	14,18
Tb	7,5	3,21	8,5	1,00	2,22	5,01	14,34
Dy	7,5	3,37	8,5	1,02	2,24	4,87	14,48
Ho	7,5	3,66	8	1,69	2,33	4,67	14,67
Er	7,5	3,67	8	1,67	2,31	4,54	14,87
Tm	7,5	3,72	8,5	1,25	2,47	4,75	15,14
Yb	7,5	3,79	8,5	1,30	2,52	4,73	15,36
Lu	7,5	3,59	8,5	1,03	2,25	4,66	15,48
Y	7,5	3,94	8,5	1,28	2,50	4,56	14,29

pierwiastków ziem rzadkich z HEDTA podane przez Powella i Mackeya [11]. Wyniki zebrane są w tab. 4.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki otrzymano przy założeniu, że w danych warunkach ( $pH$  7,5) istnieje tylko jeden typ kompleksu —  $[LnY_2]^-$ .

Wartości stałych trwałości kompleksów ziem rzadkich z HEDTA, konieczne do obliczeń, wzięte zostały z pracy Powella i Mackeya [11]. Nie wyznaczono stałej trwałości kompleksu  $[CeY_2]^-$  ze względu na

konieczność stosowania wysokiego  $pH$  przy oznaczaniu wartości  $\frac{K_{ML}}{K_{MInd2}}$ .  
Przy  $pH$  9  $Ce^{+3}$  łatwo utleniał się do  $Ce^{+4}$ .

Celowość wprowadzenia poprawek uwzględniających tworzenie się kompleksu  $Ln(OH)HEDTA$  wykazać można na przykładzie kompleksów  $Ho^{+3}$ .

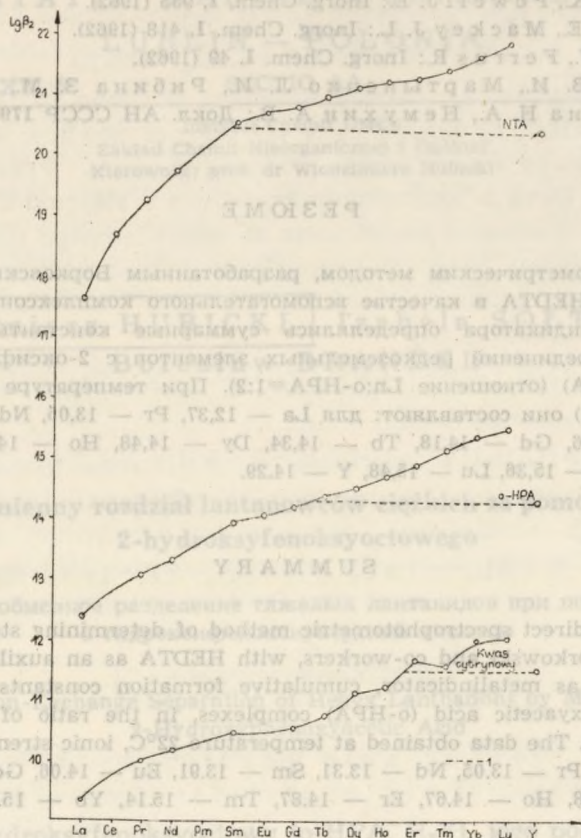
Pomiary służące do wyznaczenia wartości  $\frac{K_{ML}}{K_{MInd2}}$  dla  $Ho^{+3}$  prowadzone były przy różnych wartościach  $pH$ . Wyniki dla  $pH$  8 i 8,5 oraz stałe wyliczone bez uwzględnienia wartości  $\alpha Ln(OH)L$  i po ich uwzględnieniu zestawiono w tab. 5. Wyraźne zmniejszenie różnicy obu wartości potwierdza słuszność stosowania wyżej omówionych poprawek.

Tab. 5. Wartości  $\beta_2$  dla kompleksu  $HoY_2^-$  obliczone na podstawie pomiarów przy różnych wartościach  $pH$

$pH$ pom.	$\lg \frac{K_{ML}}{K_{MInd2}} \cdot C$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_2^*$
8	4,67	14,64	14,67
8,5	4,74	14,57	14,70

Zależność wartości logarytmów kumulatywnych stałych wartości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z o-HPA o składzie  $Ln:o-HPA=1:2$  od liczby  $Z$  pierwiastka przedstawia ryc. 2. W celu porównania na rysunku umieszczono wartości  $\lg \beta_2$  kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z NTA [12] i z kwasem cytrynowym [13].

Otrzymane wyniki są zgodne z obserwowanym zachowaniem się pierwiastków ziem rzadkich podczas wymywania ich z kationitu polistyrenosulfonowego alkalicznymi roztworami o-HPA. Itr towarzyszy w rozdzielach gadolinowi i terbowi.



Ryc. 2. Logarytmy stałych trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z NTA, o-HPA i kwasem cytrynowym; 1 — położenie itru

#### PIŚMIENNICTWO

1. Brandel B.: Rozprawa doktorska. UMCS 1970.
2. Hubicki W., Sołtysiak I., Brandel B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **31/32**, 53 (1976/1977).
3. Borkowski B., Bańczyk K., Borkowska A.: Z. phys. Chem. **256**, 5/6, 379 (1973).
4. Munshi K. N., Dey A. K.: Anal. Chem. **36**, 2003 (1964).
5. Munshi K. N., Dey A. K.: Microchim. acta **5**, 751 (1971).
6. Schwarzenbach G.: Complexometric Titration. Intersc. New York 1957.
7. Chaberek S. Jr., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1477 (1955).
8. Corsini A., Yih J. M. L., Fernando Q., Freiser H.: Anal. Chem. **34**, 1090 (1962).
9. Hubicki W., Brandel B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **31/32**, 23 (1976/1977).

10. Gupta A. K., Powell J. E.: Inorg. Chem. **1**, 955 (1962).
11. Powell J. E., Mackey J. L.: Inorg. Chem. **1**, 418 (1962).
12. Moeller T., Ferrus R.: Inorg. Chem. **1**, 49 (1962).
13. Спицын В. И., Мартыненко Л. И., Рибина З. М., Рибин К. Н., Добрынина Н. А., Немухин А. В.: Докл. АН СССР **179**, 1348 (1968).

## РЕЗЮМЕ

Спектрофотометрическим методом, разработанным Борковским и сотр., при использовании HEDTA в качестве вспомогательного комплексона и PAR в качестве металиндикатора определялись суммарные константы устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов с 2-оксифеноксиуксусной кислотой (o-HPA) (отношение Ln:o-HPA=1:2). При температуре 22°C и ионной силе  $\mu=0,1$  (KCl) они составляют: для La — 12,37, Pr — 13,05, Nd — 13,31, Sm — 13,91, Eu — 14,06, Gd — 14,18, Tb — 14,34, Dy — 14,48, Ho — 14,67, Er — 14,87, Tm — 15,14, Yb — 15,36, Lu — 15,48, Y — 14,29.

## SUMMARY

Using the indirect spectrophotometric method of determining stability constants elaborated by Borkowski and co-workers, with HEDTA as an auxiliary complexing agent and PAR as metalindicator, cumulative formation constants of rare earth-2-hydroxyphenoxyacetic acid (o-HPA) complexes, in the ratio of Ln:o-HPA=1:2 were determined. The data obtained at temperature 22°C, ionic strength  $\mu=0.1$  (KCl) are: La — 12.37, Pr — 13.05, Nd — 13.31, Sm — 13.91, Eu — 14.06, Gd — 14.18, Tb — 14.34, Dy — 14.48, Ho — 14.67, Er — 14.87, Tm — 15.14, Yb — 15.36, Lu — 15.48, Y — 14.29.