

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 544.353

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ
КИСЛОТА–ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТ САМАРИЯ
(ЕВРОПИЯ, ГАДОЛИНИЯ)–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ**

© 2022 г. И. И. Бабаян^а, С. В. Курдакова^а, Н. А. Коваленко^{а,*}, И. А. Успенская^а^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: Kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы, образованные ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и лантаноидами (Sm, Eu, Gd). Измерены плотности растворов Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния) – *n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан), образующих органическую фазу в процессах экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ). Показано, что модель Редлиха–Кистера позволяет описывать объемные свойства систем Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ – органический разбавитель на основании данных о бинарных подсистемах Д2ЭГФК – органический разбавитель и плотности жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ.

Ключевые слова: плотность, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, растворитель, модель Редлиха–Кистера

DOI: 10.31857/S0044453722010046

Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение как в традиционных (катализ, нефтехимия, металлургия), так и в высокотехнологичных (оборонная промышленность, электроника, гибридные автомобили) областях промышленности. При разделении РЗЭ часто используют жидкофазную экстракцию, а в качестве перспективного экстрагента – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [1]. Для снижения вязкости органической фазы в таких экстракционных процессах применяют органические разбавители, которые вместе с Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфатными комплексами лантаноидов LnA₃ (Ln – лантаноид, А – кислотный остаток Д2ЭГФК) являются составляющими органической фазы [2].

Плотности бинарных растворов, состоящих из Д2ЭГФК и органических разбавителей, представляющих интерес для экстракционных процессов, представлены во многих литературных источниках (табл. 1).

Необходимо отметить, что в литературе большинство данных представлено при температуре выше 25°C (298.15 К). Плотности в системах с Д2ЭГФК, полученные в этих работах, значительно отличаются даже для индивидуальных веществ. Например, при сопоставлении данных ра-

бот [3, 7] по системе Д2ЭГФК–гептан, плотности чистого гептана отличаются на 0.05 г/мл, а плотности чистой Д2ЭГФК – на 0.001 г/мл при температуре 303.15 К. Отличия могут быть связаны с использованием реактивов Д2ЭГФК и разбавителей с различным количеством и природой примесей.

Таблица 1. Плотности растворов бинарных систем Д2ЭГФК–разбавитель, представленные в литературе

Разбавитель	Источ-ник	Диапазоны	
		<i>T</i> , °C (<i>T</i> , К)	ρ , г/мл
Керосин	[3]	30–60 (303.15–333.15)	0.74–0.97
	[4]	30–70 (303.15–343.15)	0.7–0.95
Толуол	[5]	30–45 (303.15–318.15)	0.84–1.00
	[6]	30 (303.15)	0.85–0.96
<i>n</i> -гексан	[7]	30 (303.15)	0.65–0.96
Циклогексан	[7]	30 (303.15)	0.76–0.96
<i>o</i> -ксилол	[5]	30–45 (303.15–318.15)	0.86–1.02
	[8]	25 (298.15)	0.88–0.98
<i>n</i> -гептан	[3]	30–60 (303.15–333.15)	0.64–0.97
	[7]	30 (303.15)	0.64–0.96
<i>n</i> -додекан	[9]	25–70 (298.15–343.15)	0.71–0.77

Так, в работе [5] содержание кислоты производства Fluka Chemie AG составляло 95 мас. %, а в работе [6] – 98 мас. % (производитель Spectrum).

В большинстве приведенных в литературе работ аппроксимацию экспериментальных избыточных мольных объемов проводили с использованием полиномов Редлиха–Кистера. По величинам избыточного мольного объема авторы обычно делают выводы о преобладающем типе межмолекулярных взаимодействий и об отклонении от идеального поведения исследуемых растворов. Так, например, из рассчитанных избыточных величин в работе [7] был сделан вывод о том, что взаимодействия Д2ЭГФК с углеродной цепью *n*-алканов сильнее, чем с неполярными ароматическими или циклическими соединениями.

Несмотря на то, что наличие ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ существенно влияет на свойства органической фазы, такие системы изучены намного меньше, чем бинарные. По-видимому, единственной на данный момент такой работой является исследование [10], в котором представлены измерения плотностей в системах Д2ЭГФК – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) – *o*-ксилол и проведено описание экспериментальных избыточных объемов полиномом Редлиха–Кистера.

Таким образом, целью настоящей работы является построение моделей, которые позволяют описывать и предсказывать объемные свойства систем, образованных ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, ди-(2-этилгексил)фосфатами лантаноидов и органическими разбавителями (*n*-гептаном, толуолом, *n*-гексаном, циклогексаном и *o*-ксилолом). В данной работе получены недостающие экспериментальные данные о плотности органических растворов и проведена параметризация наиболее перспективных моделей для описания и прогноза плотности жидкости в исследуемых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Д2ЭГФК (Acros Organics, ≥97.00 мас. %) и органические разбавители – толуол, циклогексан (Компонент реактив, ≥99.80 мас. %), *n*-гептан, *n*-гексан (Экос-1, ≥99.20 мас. %). Исходными реагентами для синтеза ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов являлись оксид самария (Ganzhou Jin Chengyuan New Material Co., Ltd., ≥ 99.95 мас. %), нитраты гадолиния и европия (ЛАНХИТ, ≥99.90 мас. %), ацетон (Экос-1, ≥99.85 мас. %).

Нитрат самария синтезировали растворением навесок оксида Sm₂O₃ в концентрированной азотной кислоте (Компонент реактив, ≥70 мас. %) и дистиллированной воде. Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ – 4 – 02 – “ЭМО”. Ди-

(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (LnA₃) синтезировали по методике [11]. Синтезированные образцы LnA₃ идентифицировали методами термогравиметрии, поглощения в инфракрасном диапазоне и порошковой рентгеновской дифракции, элементного анализа.

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 в интервале температур 30.0–800.0°C (303.15–1073.15 К) в потоке осушенного воздуха (скоростью 20 мл/мин). Инструментальная ошибка при измерении температуры составляла не более 0.2°C. Погрешность измерения потери массы не превышала 0.5% (определено с использованием стандарта CaC₂O₄ · H₂O).

Полученные термогравиметрические кривые для синтезированных комплексов аналогичны приведенным в работе [10, 12]. Потери массы не наблюдалось до температуры разложения синтезированных образцов – ди(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов (240–260°C/513.15–533.15 К). Потеря массы составляла 65.20 мас. % для комплекса с самарием, 63.30 мас. % – с европием, 64.53 мас. % – с гадолинием. По данным порошковой рентгеновской дифракции образцы разлагались с образованием Ln(PO₃)₃. На основании полученных результатов считали, что образцы не содержат воду и разбавитель, который использовался для синтеза соединений.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) в области 400–4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре Bruker ALPNA (алмазная приставка). Образцы предварительно измельчали для обеспечения удовлетворительного контакта изучаемых образцов с измерительной поверхностью (элементом НПВО), а затем использовали микропресс, предусмотренный конструкцией прибора. Спектры регистрировали 24 раза с последующим усреднением.

Инфракрасные спектры синтезированных в настоящей работе комплексов ди-(2-этилгек-

Таблица 2. Содержание элементов в синтезированных комплексах

Элемент	SmA ₃		EuA ₃		GdA ₃	
	I	II	I	II	I	II
C, мас. %	51.49	51.72	51.42	51.65	51.23	51.41
H, мас. %	9.10	9.22	9.38	9.21	9.09	9.17
P, мас. %	7.91	8.34	8.71	8.32	8.06	8.29
Ln, мас. %	13.51	13.49	13.64	13.61	13.86	14.02

Примечание. Содержание элементов указано из экспериментальных данных элементного анализа (I) и рассчитанных (II) из предполагаемой формулы LnA₃ (Ln = Sm, Eu, Gd, A = C₁₆H₃₄PO₄).

Таблица 3. Плотности растворов в системах LnA_3 – Д2ЭГФК–разбавитель при разных температурах

$x (\text{SmA}_3)$	$x (\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$	$x (\text{SmA}_3)$	$x (\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$
SmA_3 –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00174	0.0318	0.7050	0.00438	0.3066	0.8336
0.00000	0.0727	0.7237	0.00000	0.5575	0.8952
0.00114	0.0726	0.7265	0.00410	0.5483	0.8974
0.00315	0.0725	0.7323	0.01115	0.5447	0.9041
0.00548	0.0723	0.7379	0.01682	0.5436	0.9089
0.00000	0.1691	0.7722	0.02368	0.5411	0.9154
0.00515	0.1683	0.7824	0.03937	0.5321	0.9279
0.00000	0.3079	0.8270			
SmA_3 –Д2ЭГФК–толуол					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0619	0.8808	0.00272	0.2975	0.9275
0.00095	0.0619	0.8828	0.00602	0.2966	0.9314
0.00292	0.0618	0.8868	0.00875	0.2957	0.9344
0.00501	0.0616	0.8911	0.01186	0.2948	0.9382
0.00000	0.2984	0.9243	0.01648	0.2934	0.9428
SmA_3 –Д2ЭГФК–циклогексан					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0607	0.8050	0.00000	0.2707	0.8756
0.00096	0.0606	0.8078	0.01117	0.2677	0.8924
0.00277	0.0605	0.8129	0.01409	0.2669	0.8961
0.00461	0.0604	0.8176			
SmA_3 –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гексан					
$T = 288.15 \text{ К}$					
0.00592	0.28428	0.8360	0.01163	0.28294	0.8447
0.00847	0.28492	0.8405			
$x (\text{EuA}_3)$	$x (\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$	$x (\text{EuA}_3)$	$x (\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$
EuA_3 –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0757	0.7260	0.00648	0.3301	0.8436
0.00332	0.0754	0.7344	0.01019	0.3289	0.8481
0.00000	0.3323	0.8338	0.01293	0.3280	0.8516
0.00327	0.3312	0.8397	0.01686	0.3266	0.8565
EuA_3 –Д2ЭГФК–толуол					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0668	0.8821	0.00933	0.1576	0.9179
0.00098	0.0667	0.8842	0.00000	0.3069	0.9248
0.00286	0.0666	0.8879	0.00291	0.3060	0.9286
0.00542	0.0664	0.8927	0.00583	0.3051	0.9318
0.00000	0.1590	0.9028	0.00946	0.3040	0.9359
0.00228	0.1587	0.9063	0.01246	0.3031	0.9394
0.00448	0.1583	0.9098	0.01606	0.3020	0.9434
0.00726	0.1579	0.9140			

Таблица 3. Окончание

$x(\text{EuA}_3)$	$x(\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$	$x(\text{EuA}_3)$	$x(\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$
$\text{EuA}_3\text{--Д2ЭГФК--циклогексан}$					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0656	0.8079	0.00238	0.2748	0.8807
0.00098	0.0655	0.8104	0.00423	0.2743	0.8835
0.00259	0.0654	0.8142	0.01475	0.2714	0.8970
0.00420	0.0653	0.8188			
$\text{EuA}_3\text{--Д2ЭГФК--н-гексан}$					
$T = 288.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0620	0.7110	0.00470	0.0617	0.7247
0.00090	0.0620	0.7139	0.00592	0.2869	0.8375
0.00270	0.0618	0.7194			
$x(\text{GdA}_3)$	$x(\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$	$x(\text{GdA}_3)$	$x(\text{Д2ЭГФК})$	$\rho, \text{ г/мл}$
$\text{GdA}_3\text{--Д2ЭГФК--н-гептан}$					
$T = 288.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0731	0.7325	0.00319	0.3152	0.8424
0.00106	0.0730	0.7353	0.00989	0.3131	0.8525
0.00327	0.0728	0.7411	0.01312	0.3121	0.8572
0.00547	0.0727	0.7467	0.01690	0.3109	0.8626
0.00000	0.3162	0.8374			
$\text{GdA}_3\text{--Д2ЭГФК--н-гептан}$					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00106	0.0730	0.7277	0.01312	0.3121	0.8474
0.00989	0.3131	0.8443	0.01690	0.3109	0.8535
$\text{GdA}_3\text{--Д2ЭГФК--толуол}$					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0669	0.8823	0.00308	0.2903	0.9267
0.00095	0.0661	0.8841	0.00601	0.3044	0.9321
0.00288	0.0680	0.8881	0.00896	0.2935	0.9343
0.00482	0.0658	0.8919	0.01226	0.2941	0.9372
0.00000	0.3028	0.9246	0.01885	0.2885	0.9448
$\text{GdA}_3\text{--Д2ЭГФК--циклогексан}$					
$T = 298.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0609	0.8054	0.00279	0.2787	0.8824
0.00083	0.0613	0.8080	0.00887	0.2777	0.8907
0.00260	0.0609	0.8115	0.01530	0.2794	0.9008
0.00447	0.0603	0.8168			
$\text{GdA}_3\text{--Д2ЭГФК--н-гексан}$					
$T = 288.15 \text{ К}$					
0.00000	0.0625	0.7109	0.00272	0.2847	0.8301
0.00101	0.0620	0.7140	0.00600	0.2847	0.8357
0.00254	0.0626	0.7192	0.00909	0.2862	0.8418
0.00476	0.0640	0.7258	0.01200	0.2813	0.8452

сил)фосфатов лантаноидов идентичны ранее полученным NdA_3 [13, 14], YtA_3 [14], SmA_3 , EuA_3 , GdA_3 [10].

Колебаниям углеводородных связей соответствуют полосы поглощения в диапазоне $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$; к деформационным колебаниям алкильных радикалов относятся полосы $920\text{--}1070$, 727 , 769 , 1380 , 1462 см^{-1} . Дублет в диапазоне $1166\text{--}1183\text{ см}^{-1}$ отвечает антисимметричным валентным колебаниям фосфатной группы, симметричным – при 1095 см^{-1} . В синтезированных образцах не содержалась вода, поскольку отсутствовали полосы поглощения в области выше 3000 см^{-1} .

Дифрактограммы образцов ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ получали с помощью камеры Гинье Huber (геометрия съемки на прохождение, Ge-монохроматор, $\text{Cu K}\alpha 1$ -излучение, интервал съемки $2\theta 2 - 26^\circ$, шаг 0.01°).

Полученные в данной работе дифрактограммы синтезируемых образцов идентичны представленным в литературе NdA_3 [12, 13, 15, 16], PrA_3 [2, 16], ErA_3 [2, 16]. Наиболее интенсивный сигнал наблюдался при значении 2θ , равным 6° .

При проведении элементного анализа синтезированных комплексов содержание РЗЭ в исследуемых образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом; после разделения продуктов сжигания на одной абсорбционной колонке и определения детектором по теплопроводности с помощью анализатора Elementar vario MICRO cube находили содержание углерода и водорода; методом спектрофотометрии в виде синего молибденового комплекса устанавливали содержание фосфора.

Результаты элементного анализа синтезируемых комплексов приведены в табл. 2.

Таким образом, совокупность проведенных независимых методов идентификации синтезированных образцов подтвердила, что вещества являются ди-(2-этилгексил)фосфатами лантаноидов.

Приготовление растворов

Для приготовления исследуемых растворов использовали два способа. Для систем, содержащих n -гексан, первоначально растворяли точные навески ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ в известной массе ДЭГФК. Для взвешивания реактивов использовали весы Sartorius ($\pm 1 \times 10^{-4}$ г). После перемешивания к этой смеси прибавляли точное количество разбавителя. Данная методика применялась, чтобы избежать изменения состава смеси во время перемешивания, ввиду высокой летучести разбавителя. При увеличении порядкового номера РЗЭ время, которое требуется на растворение ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

в ДЭГФК, увеличивается, поэтому при работе с ди-(2-этилгексил)фосфатом гадолиния со всеми растворителями применяли тот же подход. В остальных случаях сначала готовили смесь ДЭГФК и разбавителя, а после растворяли в ней ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ. Последний вариант приготовления растворов позволял исследовать сечения трехкомпонентной системы с постоянным соотношением ДЭГФК : разбавитель.

Определение плотности растворов

Плотности исследуемых растворов измеряли при 25°C (298.15 K) и 15°C (288.15 K) с помощью плотномера ВИП-2МР со встроенным термостатом (ООО “Термэкс”, абсолютная ошибка измерения плотности не превышала 0.0001 г/мл). Точность поддержания температуры встроенного в плотномер термостата составляла $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Калибровку прибора проводили по воздуху, дистиллированной воде и раствору со стандартизированной плотностью (эталонный материал ВНИИМ 03.02.002-20/06 (РЭП-2)).

Принцип работы данного прибора основан на измерении периода резонансных колебаний в измерительной ячейке, в которой находится исследуемый раствор. Плотность раствора связана с периодом резонансных колебаний соотношением:

$$\rho = At^2 + B, \quad (1)$$

где t (мс) – период резонансных колебаний, ρ (г/мл) – плотность раствора, A и B – калибровочные константы.

С учетом зависимости наблюдаемых значений плотности от вязкости образца, расширенную неопределенность значения плотности оценили в $5 \times 10^{-4}\text{ г/мл}$ (доверительная вероятность 95%).

Составы и экспериментально определенные плотности анализируемых растворов приведены в табл. 3.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для построения модели плотности исследуемых растворов использовали выражение (полином Редлиха–Кистера):

$$V^E = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \left(x_i x_j \sum_{i=0}^v (x_i - x_j)^v l_{ij}^v \right), \quad (2)$$

где V^E – избыточный объем раствора, N – номер компонента, l_{ij} – бинарные варьируемые параметры. В свою очередь избыточный объем связан с плотностью раствора соотношением (3):

$$V^E = \frac{\sum_i^N M_i x_i}{\rho} - \left(\sum_i^N \frac{M_i x_i}{\rho_i^0} \right), \quad (3)$$

Таблица 4. Оцененные плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ и их отклонения от экспериментальных значений

LnA ₃	ρ (LnA ₃), г/мл	Разбавитель	T, К	Количество точек	MAD × 10 ⁴ , г/мл	AAD × 10 ⁴ , г/мл	
SmA ₃	1.1448 ± 0.003	<i>n</i> -гептан	298.15	15	7.67	3.68	
		толуол		10	5.60	2.54	
		циклогексан		9	3.89	1.86	
		<i>o</i> -ксилол		14	4.49	1.35	
EuA ₃	1.185 ± 0.05 1.1427 ± 0.003	<i>n</i> -гексан	288.15	3	5.88	4.38	
		<i>n</i> -гептан		298.15	8	8.01	5.68
		толуол			15	8.08	2.23
		циклогексан			7	7.86	3.73
<i>o</i> -ксилол	22	3.01	1.31				
GdA ₃	1.216 ± 0.06 1.1464 ± 0.004	<i>n</i> -гексан	288.15	5	7.59	4.78	
		<i>n</i> -гептан		298.15	4	9.98	6.98
		Толуол			10	10.1	2.48
	циклогексан	7	9.15		3.39		
	1.1765 ± 0.009	<i>o</i> -ксилол	288.15	12	5.08	1.34	
		<i>n</i> -гептан		9	9.12	4.07	
		<i>n</i> -гексан		8	6.27	2.77	

Примечание. Плотности при разных температурах моделировали отдельно. MAD – максимальное абсолютное отклонение, AAD – среднее абсолютное отклонение.

где M_i и ρ_i^0 – молярная масса и плотности чистого компонента i соответственно; N – номер компонента, x_i – мольная доля i -го компонента; ρ и V^E – плотность и мольный избыточный объем раствора.

Расчет параметров модели осуществляли с помощью метода наименьших квадратов, минимизируя суммы квадратов разности отклонений между экспериментальными и рассчитанными с помощью модели величинами. В общем виде такую сумму можно представить как:

$$OF(\mathbf{l}, \boldsymbol{\rho}) = \sum (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}}(\mathbf{l}))^2, \quad (4)$$

где \mathbf{l} – вектор оптимизируемых параметров модели, $\boldsymbol{\rho}$ – значения плотности.

В дополнение к найденным параметрам рассматривали их доверительные интервалы для 95% вероятности по следующим формулам:

$$J = \left(\frac{\partial OF(\mathbf{l}, P_i)}{\partial l_j} \right)_{\forall k \neq j, l_k = l_{k,0}}, \quad (5)$$

$$C_{ij} = (J^T J)^{-1}, \quad (6)$$

$$\Delta l_j = t_{0.05, \nu} \sqrt{C_{ij} s_R^2}, \quad (7)$$

где J – якобиан целевой функции, $l_{k,0}$ – оптимизированные параметры модели, $t_{0.05, \nu}$ – коэффициент Стьюдента для ν степеней свободы и довери-

тельной вероятности 95%, C_{ij} – элементы ковариационной матрицы, s_R^2 – остаточная дисперсия.

Метод наименьших квадратов был реализован в виде функции `lsqnonlin` из MATLAB Optimization Toolbox. Данная функция использует метод доверительных областей (trust-region method) для минимизации суммы квадратов отклонений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании плотности тройных систем {Д2ЭГФК (1) + разбавитель (2) + LnA₃ (3)} в формуле (3) для расчета необходима плотность жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ (ρ_3^0), в настоящей работе она выбрана в качестве оптимизируемого параметра модели, аналогично работе [10]. Также было установлено, что для описания объемных свойств исследуемых тройных систем достаточно тех параметров l_{ij} (2), которые относятся только к бинарной системе Д2ЭГФК + разбавитель. Таким образом, при расчете избыточных мольных объемов системы {Д2ЭГФК (1) + разбавитель (2) + LnA₃ (3)} экспериментальные данные аппроксимировали полиномом Редлиха–Кистера:

$$V^E = x_1 x_2 (l_{12}^0 + l_{12}^1 (x_1 - x_2)), \quad (8)$$

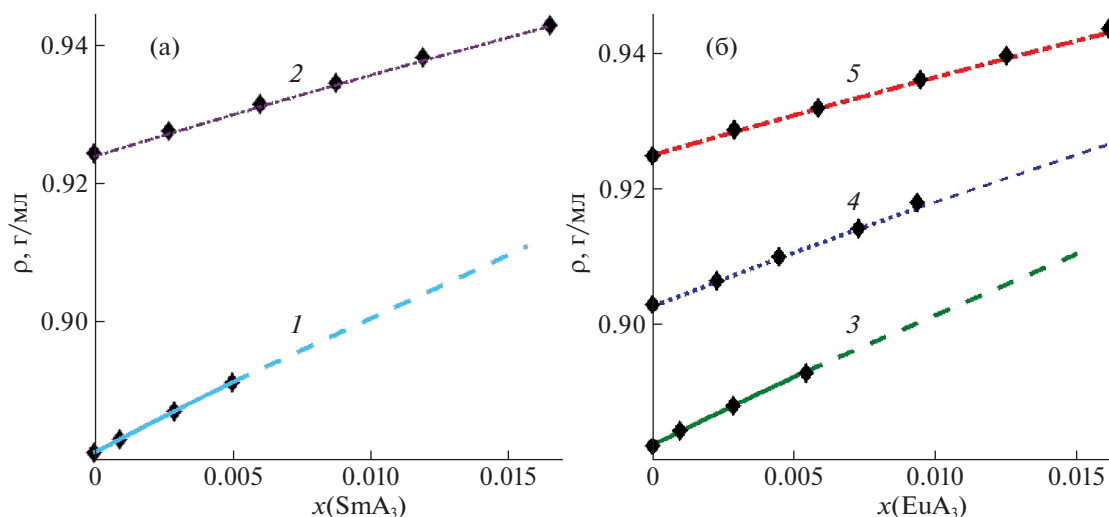


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и рассчитанные значения плотности в системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия) – толуол. На линиях одного цвета отношение мольной доли Д2ЭГФК к доле растворителя постоянно: — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.066$ (1); — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.425$ (2); — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.072$ (3); — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.189$ (4); — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.443$ (5). Пунктирными линиями показана экстраполяция за пределы изученных значений переменных.

где x_1, x_2 – мольные доли компонентов, l_{12}^0, l_{12}^1 – оптимизируемые параметры. Параметры l_{12}^0, l_{12}^1 для систем Д2ЭГФК (1) – разбавитель (2) определены ранее [8, 17, 18].

Для увеличения набора данных, используемых для оптимизации, а также улучшения описания и получения устойчивых к смене растворителя значений плотностей жидких комплексов проведена оптимизация по результатам экспериментов при 298.15 К данных настоящей работы и экспериментальных данных в системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния)–*o*-ксилол работы [10]. В качестве целевой функции при поиске параметров модели использовали абсолютную ошибку целевой функции (4).

В табл. 4 приведены параметры для тройных систем, содержащих *n*-гептан, толуол, циклогексан или *o*-ксилол в качестве разбавителей, при 298.15 К и для систем, содержащих *n*-гексан, при 288.15 К. Согласно полученным результатам, увеличение температуры на 10 К приводит к значительному уменьшению плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ (табл. 4). Необходимо отметить, что сравнение полученных значений плотностей жидких комплексов настоящей работы при 298.15 К с данными, приведенными в работе [10] показывает, что величины согласуются в пределах заявленного доверительного интервала.

Отклонение рассчитанных значений от экспериментально определенных плотностей показано в табл. 4.

Удовлетворительное описание плотностей (рис. 1, табл. 4) получили с использованием полу-

ченных ранее параметров взаимодействия Д2ЭГФК–разбавитель и значений плотности жидкого комплекса РЗЭ, зависящего от температуры, но являющегося постоянным для каждого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ во всех разбавителях. Максимальное среднее абсолютное отклонение составило 6.98×10^{-4} г/мл для системы GdA_3 – *n*-гептан – Д2ЭГФК.

В качестве примера на рис. 1 приведены данные для растворов Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия) – толуол.

Разности экспериментально определенных плотностей и рассчитанных значений для всех составов показаны на рис. 2.

Значение параметра, описывающего плотность комплекса в жидком состоянии, не зависит от разбавителя и состава раствора; данный подход можно считать предсказательным, так как он позволяет оценивать с хорошей точностью плотности растворов в промышленных объектах, где предполагается использование смешанного растворителя (например, керосина). Предложенный подход не требует изучения объемных свойств комплексов РЗЭ в растворах различного состава, т.к. для предсказания плотности тройного раствора необходимо знать только плотности в бинарной системе Д2ЭГФК–разбавитель, а также плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, которые определены в данной работе для соединений самария, европия и гадолиния.

Таким образом, в ходе данной работы синтезированы и охарактеризованы комплексы, образованные ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и лантаноидами (Sm, Eu, Gd). Экспериментально

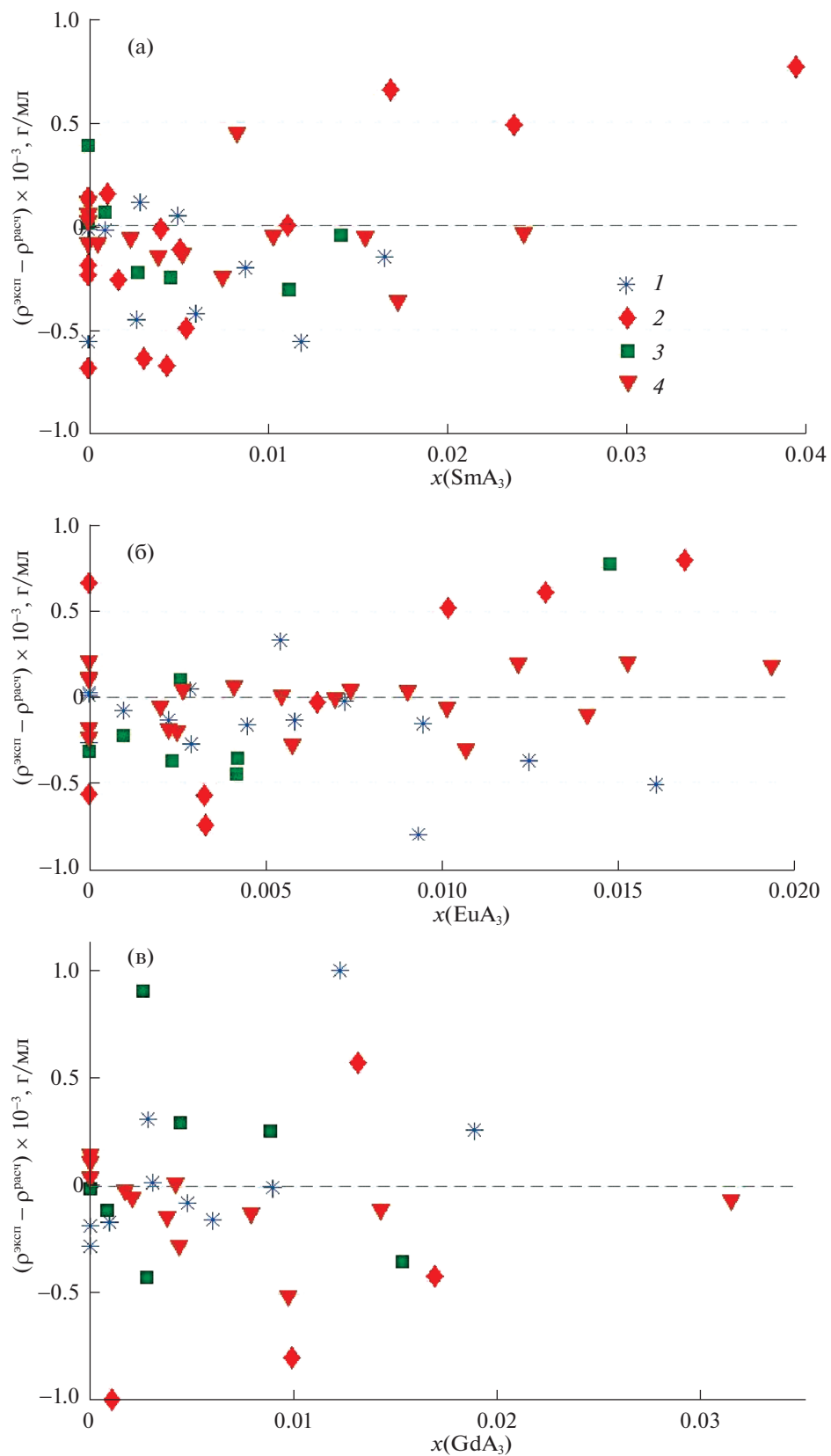


Рис. 2. Разность между рассчитанными и определенными экспериментально плотностями в тройных системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–разбавитель: SmA_3 (а), EuA_3 (б), GdA_3 (в). Растворы, содержащие толуол, обозначены звездами, гептан – красными ромбами, циклогексан – квадратами, *o*-ксилол – треугольниками.

измерены плотности растворов и получен набор параметров моделей, позволяющих описывать объемные свойства систем Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния) – *n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан). Показано, что полиномы Редлиха–Кистера с параметрами, полученными из описания бинарных систем, позволяют воспроизводить измеренные значения плотности растворов в системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–органический разбавитель (*n*-гептан, толуол, циклогексан, *n*-гексан) с точностью не хуже 0.001 г/мл. Полученные в работе модели обладают прогнозирующими свойствами по отношению к системам большей размерности: корректные зависимости плотности от состава в системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–органический разбавитель могут быть оценены на основании информации о бинарных подсистемах Д2ЭГФК–органический разбавитель и плотности ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в жидком состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-33-70269), а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xie F.* // Minerals Engineering. 2014. № 56. P. 10.
2. *Harada T., Smutz M., Bautista R.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. № 2. P. 203.
3. *Srirachat W.* // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 434. P. 117.
4. *Koekemoer L.R. et al.* // J. Chem. Eng. Data 2005. V. 50. № 2. P. 587.
5. *Swain N. et al.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. № 3. P. 233.
6. *Dalai B. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 93. P. 143.
7. *Dalai B. et al.* // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. № 10. P. 5323.
8. *Kurdakova S., Kovalenko N., Uspenskaya I.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2016. V. 71. № 3. P. 147.
9. *Rout A., Mishra S., Ramanathan N* // J. Mol. Liq. 2020. V. 313. № 1.
10. *Kurdakova S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 10. P. 3839.
11. *Трифонов Ю.И.* // Радиохимия. 1985. № 4. С. 422.
12. *Milanova M., Todorovsky D.* // Termochim. Acta. 1994. V. 243. № 1. P. 27.
13. *Трифонов Ю., Легин Е., Суглобов Д.* // Радиохимия. 1987. Т. 6. № 2. С. 750.
14. *Спиряков В.* // Радиохимия. 1972. Т. 14. № 4. P. 574.
15. *Bozukov L., Milanova M., Todorovsky D.* // Crystal Research and Technology. 1995. V. 30. № 7. P. 985.
16. *Tasaki-Handa Y.* // J. of Colloid and Interface Science. 2014. V. 413. P. 65.
17. *Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2021. In press.
18. *Biswas R.K., Banu R.A., Islam M.N.* // Hydrometallurgy. 2003. V. 69. P. 157.