

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III) СМЕСЯМИ НОВЫХ ТРИДЕНТАТНЫХ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ И 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, В. А. Хвостиков^b,
О. И. Артюшин^c, Н. А. Бондаренко^{d,e,*}

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

^d Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 107076 Россия

^e Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия
*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2020 г.

После доработки 21 декабря 2020 г.

Принято к печати 30 декабря 2020 г.

Изучена экстракция ионов редкоземельных элементов(III) из солянокислых растворов смесями новых тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов общей формулы $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, где R = Me, Bu, Oct, содержащих фосфорильную группу в амидной части молекулы, и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон в органических растворителях. Наблюдаемый значительный синергетический эффект связан с образованием в органической фазе гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассчитаны константы экстракции. Рассмотрено влияние природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения ионов редкоземельных элементов(III) в органическую фазу.

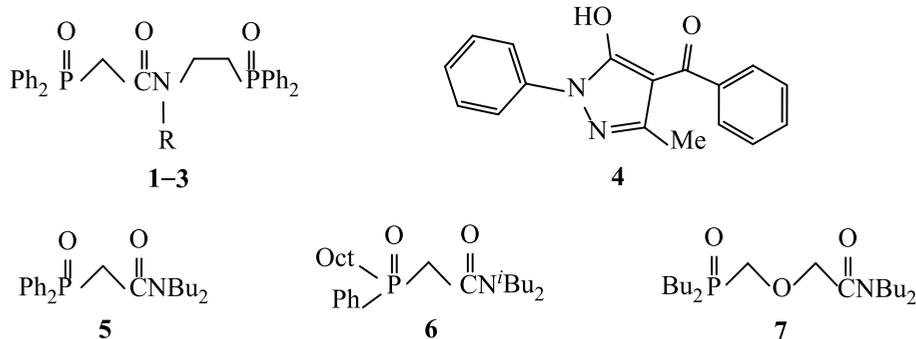
Ключевые слова: карбамоилметилфосфиноксиды, редкоземельные элементы(III), экстракция, синергизм, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон

DOI: 10.31857/S0044460X21030070

В настоящее время при выделении и разделении редкоземельных элементов, а также при их отделении от актинидов при глубокой переработке отработанного ядерного топлива, экстракционные технологии являются основными [1, 2]. Высокой экстракционной способностью по отношению к редкоземельным элементам(III) обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, среди которых особенно выделяются карбамоилметилфосфиноксиды [3–8].

С целью увеличения эффективности экстракции редкоземельных элементов(III) из водных растворов с середины прошлого века широко исследуется и используется эффект синергизма – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов при экстракции ионов металлов смесями кислотного и нейтрального экстрагентов в малополярном растворителе [9–11]. Синергетический эффект был обнаружен при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями

Схема 1.



R = Me (1), Bu (2), Oct (3).

хелатообразующих кислотных реагентов, таких как β -дикетоны, 4-ацил-5-пиразолон, 4-ацил-5-изоксазолон, пикролоновая кислота с нейтральными донорноактивными экстрагентами (краун-эфиры [9], калексарены [10, 12, 13] монодентатные фосфорилсодержащие соединения [14–16], а также би- и полидентатные карбамоилметилфосфиноксиды [15, 17–21]). По данным многочисленных исследований, проявление наблюдаемого синергетического эффекта обусловлено образованием экстрагируемого из органической фазы смешанно-лигандного комплекса редкоземельных элементов(III), более гидрофобного, чем комплексы с участием одного из использованных лигандов [10, 16]. Образованию таких комплексов способствует увеличение кислотных свойств хелатообразующих кислотных реагентов и повышение комплексообразующей способности нейтральных экстрагентов [10]. К усилению синергетического эффекта обычно приводит и увеличение числа донорноактивных групп в молекуле нейтрального экстрагента [13, 20].

С целью изучения влияния строения карбамоилметилфосфиноксидов на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) нами были синтезированы тридентатные карбамоилметилфосфиноксиды нового типа – дифенил{[N-(2-дифенилфосфинилэтил)-N-алкил]карбамоилметил}-фосфиноксиды, амиды дифенилфосфинилуксусной кислоты 1–3, содержащие в амидной части молекулы дополнительную фосфорильную группу (схема 1) [22]. Изучение экстракции микроколичеств U(VI), Th(IV) и редкоземельных элементов(III) растворами этих экстрагентов показало,

что увеличение числа координирующих групп P=O в молекуле приводит к существенному усилению способности модифицированных карбамоилметилфосфиноксидов 1–3 извлекать ионы редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов в сравнении с таковой аналогичных по строению бидентатных карбамоилметилфосфиноксидов [23].

В настоящей работе представлены результаты исследования экстракции ионов редкоземельных элементов(III) из хлоридсодержащих растворов смесями тридентатных фосфиноксидов 1–3 [22] и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон 4, ранее успешно использованного в смеси с аналогичными по строению бидентатными карбамоилметилфосфиноксидами 5–7 (схема 1) [21].

Влияние структуры амидов 1–3 на эффективность синергетической экстракции редкоземельных элементов(III) смесями этих соединений и пиразолон 4 в толуоле рассмотрено путем сопоставления величины коэффициентов распределения ионов редкоземельных элементов (D_{Ln}), найденных в одинаковых экспериментальных условиях. Прежде всего было установлено, что редкоземельные элементы(III) практически не экстрагируются 0.03 М. растворами пиразолон 4 в толуоле при pH 2 (значения D_{Ln} не превышают 10^{-2}). Соединения 1–3 также практически не экстрагируют редкоземельные элементы(III) в этих условиях. Однако при использовании смесей соединений 1–3 и пиразолон 4 извлечение ионов редкоземельных элементов(III) в органическую фазу значительно возрастает.

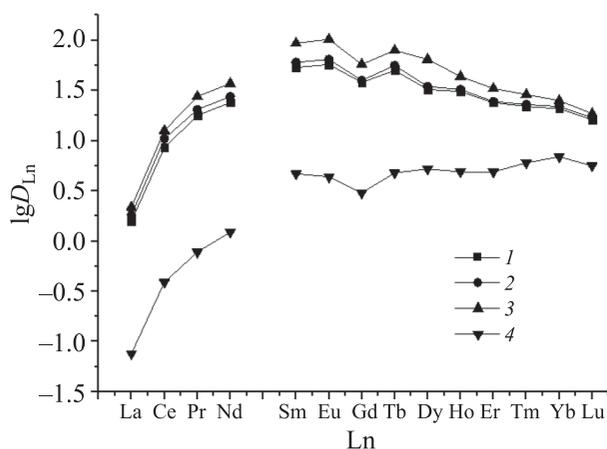


Рис. 1. Зависимость величины $\lg D_{Ln}$ ионов редкоземельных элементов(III) при их экстракции 0.03 М. растворами пиразолона **4** в толуоле, содержащими 0.002 моль/л соединений **1–3** и карбамоилметилфосфин-оксида **5** при pH 2.0.

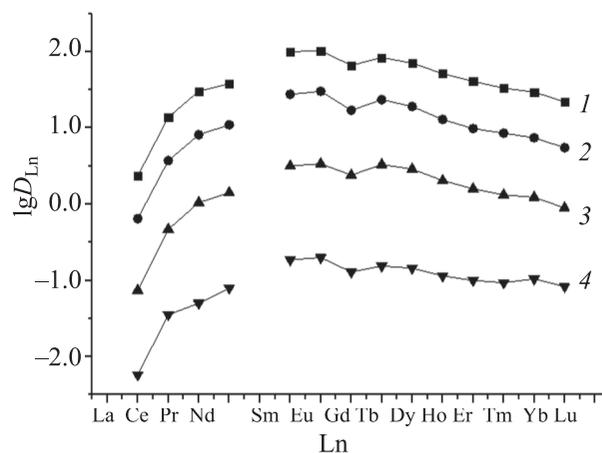


Рис. 2. Зависимость величины $\lg D_{Ln}$ ионов редкоземельных элементов(III) при их экстракции раствором смеси соединений **3** (0.002 моль/л) и **4** (0.02 моль/л) в CCl_4 (**1**), толуоле (**2**), дихлорэтане (**3**) и хлороформе (**4**) при pH 2.0.

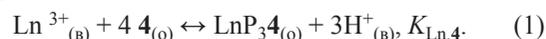
Триденатные карбамоилметилфосфиноксиды **1–3** в смеси с пиразолоном **4** экстрагируют редкоземельные элементы(III) значительно более эффективно, чем бидентатный карбамоилметилфосфиноксид **5** (рис. 1), что, по-видимому, связано с участием в комплексообразовании с ионами редкоземельных элементов(III) еще одной электронодонорной группы P=O молекулы.

Различие в эффективности экстракции La(III) и Lu(III) карбамоилметилфосфиноксидами **3** и **5** $D_{Ln}(3)/D_{Ln}(5)$ уменьшается от 28.8 до 3.3 соответственно по мере уменьшения ионных радиусов редкоземельных элементов(III). Следует отметить, что длина углеводородной цепочки при атоме азота в молекуле соединений **1–3** не оказывает заметного влияния на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) (рис. 1). По-видимому, действие стерических факторов, препятствующих комплексообразованию с ионами металлов, компенсируется увеличением гидрофобности этих лигандов.

Существенное влияние на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями соединений **1–3** и пиразолона **4** оказывает природа органического растворителя. Так, при экстракции растворами смеси соединения **3** и пиразолона **4** величина D_{Ln} возрастает в ряду 1,2-дихлорэтан < толуол < CCl_4 по мере снижения полярности органических растворителей (рис. 2). Подобная

тенденция наблюдалась при экстракции смесями хелатирующих агентов и моноденатных нейтральных экстрагентов типа триалкилфосфиноксидов $Alk_3P=O$ [16, 24]. Значительное снижение эффективности экстракции редкоземельных элементов(III) при использовании хлороформа в качестве растворителя, по-видимому, связано с сольватацией хлороформом фосфорильных и карбонильных групп молекулы **3**, и поэтому с уменьшением концентрации енольной формы молекулы пиразолона **4** в органической фазе.

Известно, что редкоземельные элементы(III) экстрагируются растворами пиразолона **4** в инертных органических растворителях в виде пиразолонатов (LnP_3), сольватированных молекулой **4** [18, 25], в результате реакции (1).



Здесь символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно; $K_{Ln,4}$ – константа экстракции редкоземельных элементов(III) растворами пиразолона **4**.

При экстракции редкоземельных элементов(III) смесью карбамоилметилфосфиноксидов **1–3** и пиразолона **4** происходит образованием гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона **4** из координационной сферы комплекса LnP_3 **4**.

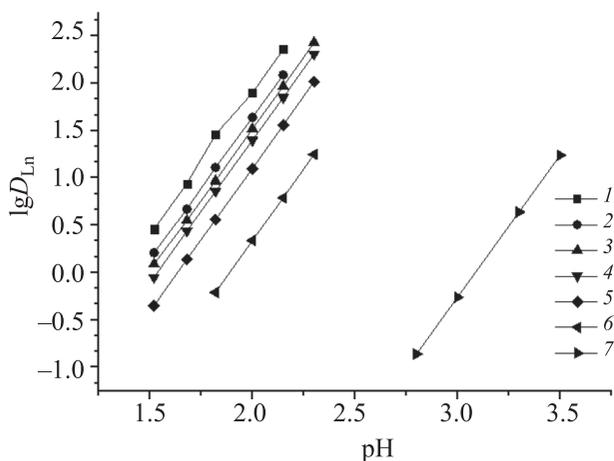


Рис. 3. Зависимость величины коэффициентов распределения ионов Tb (1, 7), Ho (2), Er (3), Yb (4), Ce (5) и La (6) при их экстракции раствором 0.03 моль/л пиразолона **4** в толуоле (7) и смесью соединений **3** (0.002 моль/л) и **4** (0.03 моль/л) в толуоле (1–6) от величины pH равновесной водной фазы.

Эффективность извлечения редкоземельных элементов(III) в органическую фазу смесью соединения **3** и пиразолона **4** возрастает с увеличением значения pH равновесной водной фазы (рис. 3). При этом тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln}$ – pH близок к значению 3 для всех редкоземельных элементов(III), что соответствует переходу трех ионов H^+ в водную фазу в процессе экстракции. Смещение зависимости $\lg D_{Ln}$ – pH в область более высокой кислотности водной фазы при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями карбамоилметилфосфиноксида **3** и пиразолона **4** по сравнению с таковой при экстракции раствором пиразолона **4** указывает на значительный синергетический эффект в системе редкоземельный элемент(III)–пиразолон **4**–лиганд **3**.

Для определения стехиометрического соотношения редкоземельный элемент(III)–лиганд **3** в экстрагируемых комплексах редкоземельных элементов(III) использовали метод сдвига равновесия. При постоянной концентрации пиразолона **4** в толуоле и постоянном значении pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln}$ – $\lg[L(3)]$ близок к значению 1 (рис. 4), что соответствует извлечению комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):L = 1:1. При извлечении смесью октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамо-

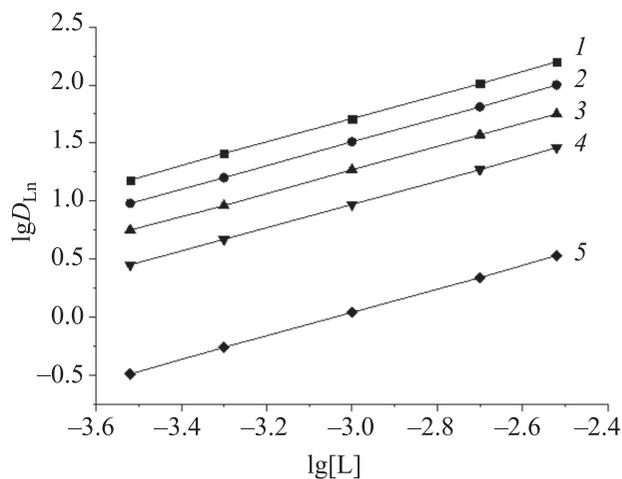


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения ионов Eu (1), Dy (2), Nd (3), Lu (4) и La (5) от концентрации раствора соединения **3** в толуоле, содержащего 0.03 моль/л пиразолона **4**, при pH 2.0

илметилфосфиноксида **6** и пиразолона **4** также отмечено образование комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):карбамоилметилфосфиноксид **6** = 1:1 [18], тогда как при экстракции Eu(III) смесью монодентатного триоктилфосфиноксида и пиразолона **4** в хлороформе получено соотношение Eu(III):Oct₃P=O = 1:2 [18].

При постоянной концентрации карбамоилметилфосфиноксида **3** в органической фазе и по-

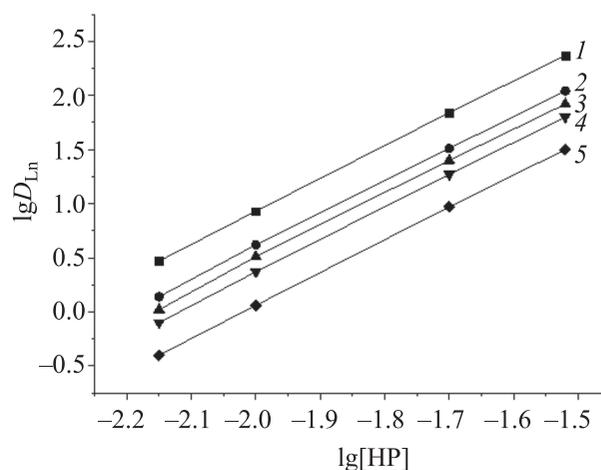


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения ионов Sm (1), Ho (2), Er (3), Yb (4) и Ce (5) от концентрации раствора пиразолона **4** в толуоле, содержащего 0.005 моль/л соединения **3**, при pH 2.0.

Константы равновесия и величины синергического эффекта в системе редкоземельный элемент(III)–пиразолон 4–карбамоилметилфосфиноксид 3–толуол

Ln(III)	$\lg K_{Ln,4}$ [21]	$\lg K_{Ln,4,L}$	$\lg \beta_{4,L}$	$\lg SC^a$
La	-5.56 ± 0.03	1.61 ± 0.03	7.17 ± 0.06	6.39
Ce	-4.83 ± 0.03	2.37 ± 0.03	7.20 ± 0.06	6.42
Pr	-4.36 ± 0.03	2.71 ± 0.03	7.07 ± 0.06	6.29
Nd	-4.08 ± 0.04	2.84 ± 0.04	6.92 ± 0.08	6.14
Sm	-3.48 ± 0.03	3.24 ± 0.03	6.72 ± 0.06	5.94
Eu	-3.35 ± 0.03	3.28 ± 0.03	6.63 ± 0.06	5.85
Gd	-3.44 ± 0.04	3.03 ± 0.04	6.47 ± 0.08	5.69
Tb	-3.17 ± 0.03	3.17 ± 0.0	6.34 ± 0.03	5.56
Dy	-3.06 ± 0.04	3.08 ± 0.04	6.14 ± 0.04	5.36
Ho	-3.07 ± 0.03	2.91 ± 0.03	5.98 ± 0.06	5.20
Er	-2.94 ± 0.03	2.79 ± 0.03	5.73 ± 0.06	4.95
Tm	-2.67 ± 0.03	2.73 ± 0.03	5.40 ± 0.06	4.63
Yb	-2.43 ± 0.04	2.67 ± 0.04	5.10 ± 0.08	4.32
Lu	-2.46 ± 0.03	2.54 ± 0.03	5.00 ± 0.06	4.22

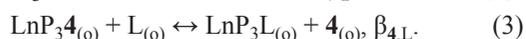
^a [4] = 0.03 моль/л, [3] = 0.005 моль/л, pH 2.0.

стоянной величине pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln} - \lg [4]$ близок к значению 3 (рис. 5), что соответствует извлечению комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):P⁻ = 1:3.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов межфазное распределение ионов редкоземельных элементов(III) в процессе их экстракции растворами смеси соединений 3 и 4 в толуоле может быть описано уравнением (2).



Здесь $K_{Ln,4,L}$ – константа экстракции редкоземельных элементов(III) в виде смешанно-лигандных комплексов. Образование таких комплексов в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона 4 из координационной сферы комплекса LnP_34 может быть описано уравнением (3).



Здесь $\beta_{4,L}$ – константа образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Взаимосвязь $K_{Ln,4,L}$ и $\beta_{4,L}$ выражается уравнением (4).

$$\beta_{4,L} = K_{Ln,4,L}/K_{Ln,4}. \quad (4)$$

Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от равновесной концентрации компонентов в органической и водной

фазах при экстракции смесями соединений 1–3 и пиразолона 4 может быть выражена уравнением (5).

$$D_{Ln} = K_{Ln,4,L} [4]_{(о)}^3 [L]_{(о)} [H^+]_{(в)}^{-3}. \quad (5)$$

Константы экстракции редкоземельных элементов(III) смесями карбамоилметилфосфиноксида 3 и пиразолона 4 в толуоле, а также константы образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III), рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям (5) и (4), представлены в таблице. Можно видеть, что значения $K_{Ln,4}$ и $\beta_{4,L}$ увеличиваются с ростом атомного номера (Z) редкоземельного элемента. Это связано с увеличением устойчивости комплексов редкоземельных элементов(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с увеличением Z [26]. Значения $K_{Ln,4,L}$ увеличиваются в ряду редкоземельных элементов(III) от La(III) до Eu(III), а затем наблюдается немонотонное изменение величин $K_{Ln,4,L}$, связанное с проявлением тетрадного эффекта при экстракции редкоземельных элементов(III) [27, 28]. Такой же характер зависимости $K_{Ln,4,L} - Z$ отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями пиразолона 4 с дибутил-(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфиноксидом 7 [21].

Величина синергетического эффекта SC (6) определяется устойчивостью смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) и зависит от концентрации карбамоилметилфосфиноксида **3** и пиразолона **4** в органической фазе (7).

$$SC = D(D_L + D_4)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь D_L , D_4 и D – коэффициенты распределения редкоземельных элементов(III) при экстракции карбамоилметилфосфиноксидом **3**, пиразолоном **4** и их смесью соответственно.

$$SC = \beta_{4,L}[4]_{(o)}^{-1}[L]_{(o)}. \quad (7)$$

При постоянной концентрации соединений **3** и **4** в органической фазе величина синергетического эффекта уменьшается в ряду редкоземельных элементов(III) от La(III) к Lu(III) (см. таблицу). Такой же характер зависимости $SC-Z$ отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями дибутил-(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)-фосфиноксида **7** [21] или фосфорилсодержащим каликс[6]ареном [13] с пиразолоном **4**.

Представленные данные показали, что эффективность экстракции ионов редкоземельных элементов(III) тридентатными карбамоилметилфосфиноксидами **1–3** значительно увеличивается в присутствии 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона. Обнаруженный синергетический эффект связан с образованием в органической фазе гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) состава LnP_3L . Введение дополнительной координирующей группы $R=O$ в амидную часть молекулы нейтрального экстрагента приводит к увеличению экстракционной способности модифицированных тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов **1–3** по сравнению с таковой аналогичных по строению бидентатных карбамоилметилфосфиноксидов. Аналогичное влияние строения фосфорилсодержащего экстрагента на эффективность синергетической экстракции было показано в случае использования бис- [19] и триподандных карбамоилметилфосфиноксидов [19, 20], а также каликсаренов с $Me_2P(O)CH_2$ -группами [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дифенил{[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]карбамоилметил} фосфиноксидов **1–3** [22] и дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)-фосфиноксида **5** [29] описан ранее.

1-Фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон марки ХЧ (Вектон) использовали без дополнительной очистки. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод и толуол марки ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Исходные водные растворы хлоридов редкоземельных элементов готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением растворов HCl до требуемой концентрации. Постоянную ионную силу полученных растворов (0.1 М.) поддерживали с помощью NaCl. Концентрация каждого из редкоземельных элементов(III) в исходных водных растворах составляла 2×10^{-6} моль/л. Все используемые реактивы соответствовали марке ХЧ.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $22 \pm 1^\circ C$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений D_{Ln} .

Концентрацию редкоземельных элементов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [30]. Концентрацию редкоземельных элементов(III) в органической фазе определяли после двукратной реэкстракции 1 М. раствором HCl. Величины D_{Ln} рассчитывали как отношение концентрации редкоземельных элементов(III) в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения D_{Ln} не превышала 5%. Величину pH равновесных водных фаз определяли с использованием pH-метра pH 150 со стеклянным электродом.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо

чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт-ИРЕА».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
3. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П., Койро О.Э., Кочеткова Н.Е., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. N 9. С. 2121.
4. Myasoedov V. F., Chmutova M. K., Kochetkova N. E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 1. P. 61.
5. Horwitz E. P., Martin K. A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449.
6. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. ж. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
7. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51.
8. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 1. P. 65. doi 10.1080/07366299.2019.1592923
9. Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. N 10. P. 3442. doi 10.1021/ie000356j
10. Atanassova M., Kurteva V. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/c5ra22306g
11. Atanassova M., Kurteva V., Dukov I. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 81250. doi 10.1039/C6RA18478B
12. Tashev E., Atanassova M., Varbanov S., Tosheva T., Shenkov S., Chauvin A.-S., Dukov I. // Sep. Purif. Technol. 2008. Vol. 64. P. 170. doi 10.1016/j.seppur.2008.09.011
13. Varbanov S., Tashev E., Vassiliev N., Atanassova M., Lachkova V., Tosheva T., Shenkov S., Dukov I.L. // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 135. doi 10.1016/j.poly.2017.06.013
14. Petrova M.A., Kurteva V.B., Lubenov L.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 12170. doi 10.1021/ie201207n
15. Pavithran R., Reddy M.L.P. // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 536. P. 219. doi 10.1016/j.aca.2004.12.042
16. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 1. С. 25; Shmidt V.S., Rybakov K.A., Rubisov V.N. // Radiochemistry. 1982. Vol. 24. N 1. P. 25.
17. Rao L., Xia Y., Rapko B.M., Martin P.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. P. 913. doi 10.1080/07366299808934560
18. Santhi P.B., Reddy M.L.P., Ramamohan T.R., Damodaran A.D. Mathur J.N., Murali M.S., Iyer R.H. // Solv. Extr. Ion Exch. 1994. Vol. 12. N 3. P. 633. doi 10.1080/07366299408918229
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 156; Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 2. P. 203. doi 10.1134/S1066362213020100
20. Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryantsev I.Yu., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Godovikova M.I., Baulina T.V., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2019. Vol. 161. P. 276. doi 10.1016/j.poly.2019.01.036
21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 5. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
22. Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С 1867. doi 10.31857/S004444 60X201200094; Bondarenko N.A., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2273. doi 10.1134/S1070363220120099
23. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Хвостиков В.А., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. doi 10.31857/S0044457X20060240; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S., Khvostikov V.A., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 6. P. 905. doi 10.1134/S0036023620060248
24. Akiba K., Wada M., Kanno T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. N 5. P. 1031. doi 10.1016/0022-1902(81)80169-8
25. Jordanov V.M., Atanassova M., Dukov I.L. // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 37 N 14. P. 3349. doi 10.1081/SS-120006166
26. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
27. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31. N 7. P. 2271. doi 10.1016/0022-1902(69)90044-X
28. Михайличенко А.И. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 3. С. 352; Mikhaylichenko A.I. // Radiochemistry. 1975. Vol. 17. N 3. P. 352.
29. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
30. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.А. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 11. С. 1926; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. Vol. 40. N 11. P. 1854.

Extraction of Rare-Earth Elements(III) Ions with Mixtures of Some Novel Carbamoylmethylphosphine Oxides and 4-Benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one from Hydrochloric Acid Solutions

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. A. Khvostikov^b,
O. I. Artyushin^c, and N. A. Bondarenko^{d,e,*}

^a Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^d Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 107076 Russia

^e National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: bond039@mail.ru

Received November 25, 2020; revised December 21, 2020; accepted December 30, 2020

The solvent extraction of rare-earth elements(III) ions from hydrochloric acid solutions into an organic phase with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one and novel tridentate carbamoylmethylphosphine oxides $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$) has been studied. The observed significant synergistic effect is due to the formation of hydrophobic mixed-ligand complexes of rare-earth elements(III) ions in the organic phase. The stoichiometry of extracted complexes was determined and the equilibrium constants were calculated. The effect of the organic solvent nature and the composition of the aqueous phase on the extraction efficiency of rare-earth elements(III) ions into the organic phase is considered.

Keywords: tridentate carbamoylmethylphosphine oxides, rare-earth elements(III), synergistic extraction, 4-benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one