

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) И Sc(III) ИЗ НИТРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРОВ 1,5-БИС[ДИ(*n*-ТОЛИЛ)ФОСФОРИЛ]-3-ОКСАПЕНТАНОМ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, В. Е. Баулин^в, Д. В. Баулин^{г,*}

^а Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

^в Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^г Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023, после доработки 21.03.2023, принята к публикации 27.03.2023

Исследована экстракция U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) и Sc(III) из нитратных и перхлоратных растворов растворами фосфорилподанда 1,5-бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентана (L) в 1,2-дихлорэтане в зависимости от концентрации кислот в водной фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Установлено, что по мере увеличения концентрации кислот величина «перхлоратного» эффекта снижается, и при концентрации кислот выше 0.3 моль/л ионы PЗЭ(III) экстрагируются подандом L из растворов HClO₄ менее эффективно, чем из растворов HNO₃. При экстракции Sc(III) «перхлоратный» эффект проявляется и в области высокой концентрации кислот, что приводит к повышению коэффициентов разделения Sc(III) и PЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции подандом L из растворов HClO₄.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), скандий(III), фосфорилсодержащие поданды.

DOI: 10.31857/S0033831123040020, **EDN:** IKRTCE

В процессах переработки отработанного ядерного топлива широко используются экстракционные методы извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (PЗЭ) в азотнокислых средах [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), такие как диоксиды замещенных алкилендифосфинов и оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО) [2–5]. В последние десятилетия возрос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилсодержащих подандов (ФП) – соединений, молекула которых состоит из двух РО-групп, соединенных полиэфирной цепочкой. Экстракционная способ-

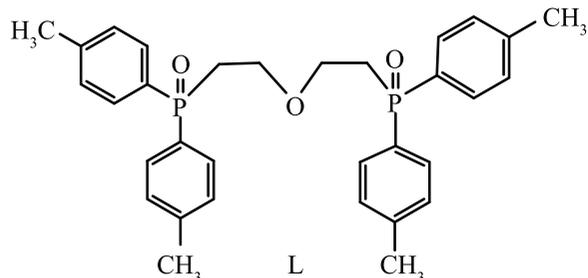
ность и селективность таких реагентов существенно зависит от длины полиэфирной цепи, конформационной жесткости молекулы, а также природы заместителя при атомах фосфора. Замена алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора молекулы ФП на арильные приводит к сильному росту коэффициентов распределения Am(III) и PЗЭ(III) при их экстракции из азотнокислых растворов [6].

В системах с БНФОС [7, 8], а также замещенными дигликольамидами [9] и дипиколинамидами [10] отмечено проявление «перхлоратного» эффекта – значительное увеличение эффективности экстракции U(VI), Am(III) и PЗЭ(III) при переходе от азотнокислых сред к хлорнокислым. Возможные причины такого эффекта обсуждались в ряде ра-

бот [11, 12]. На практике этот эффект использован для повышения степени концентрирования U(VI), Am(III) и PЗЭ(III) из растворов азотной и фосфорной кислот растворами КМФО при добавке небольших количеств хлорной кислоты или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [7].

Проявление «перхлоратного» эффекта в экстракционных системах и его величина существенно зависят от природы используемого экстрагента и кислотности водной фазы [13]. Возможность проявления этого эффекта в системах с ФП ранее не рассматривалось.

Цель работы – оценить возможность проявления «перхлоратного» эффекта при экстракции ионов металлов растворами фосфорилсодержащего поданда 1,5-бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапента (L).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,5-Бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентан впервые получен по методу, описанному в работе [14]. Исходные соединения ди(*n*-толил)фосфинистая кислота и 1,5-дихлор-3-оксапентан были закуплены в ООО «Сорбент-технологии», г. Москва. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker СХР-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85% H_3PO_4 (внешний). Температуры плавления измерены на приборе Voetius РНМК 05. Анализ содержания С и Н проводили на С,Н,Н-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Италия). Содержание Р определяли методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

1,5-Бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентан (L). Смесь 15.70 г (68.25 ммоль) ди(*n*-толил)фосфинистой кислоты и 22.00 г (136.50 ммоль) гексаметилдисилазана в токе аргона нагревали до 120°C и перемешивали 1 ч, затем по каплям прибавляли 4.84 г (34.12 ммоль) 1,5-дихлор-3-оксапента-

тана. Смесь перемешивали еще 3 ч при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ с одновременной отгонкой триметилхлорсилана. После охлаждения до 20°C реакционную смесь разбавляли 50 мл этанола, добавили 10 мл 30%-ной H_2O_2 , перемешивали 1 ч при 80°C , затем разбавляли 200 мл воды и подкисляли концентрированной HCl до pH 1. Полученную смесь экстрагировали CHCl_3 (3×50 мл), экстракт промывали 20%-ным раствором FeSO_4 (3×40 мл), водой (2×50 мл), 20%-ным раствором Na_2CO_3 (3×40 мл), водой (3×50 мл) и удаляли растворитель в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CHCl_3 и $\text{CHCl}_3 : i\text{-PrOH} = 10 : 1$). Выход L 11.76 г (65%), т.пл. $91\text{--}94^\circ\text{C}$ (бензол–гексан). Найдено, %: С, 72.34, 72.49; Н, 6.80, 6.95; Р, 11.48, 11.57 $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: С, 72.44; Н, 6.84; Р, 11.68. Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.36 с (12H, $4\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.4 м (4H, $2\text{CH}_2\text{-P}$), 3.66 м (4H, 2OCH_2), 7.24–7.44 м (8H, Ar–H), 7.60–7.75 м (8H, Ar–H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 30.29.

В экспериментах по экстракции в качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан х.ч. без дополнительной очистки.

Концентрацию HNO_3 или HClO_4 в водной фазе варьировали в диапазоне $0.003\text{--}7$ моль/л при изучении межфазного распределения ионов U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) и Sc(III). Ионы U(VI), Th(IV), Sc(III) и всех PЗЭ(III) (кроме Pm) одновременно присутствовали в водном растворе, исходная концентрация каждого из них составляла 2×10^{-6} моль/л.

Опыты по экстракции проводили при температуре $21 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Перемешивание фаз осуществляли в роторном миксере со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Концентрацию U(VI), Th(IV), Sc(III) и PЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность их определения не превышала 10%.

Концентрацию HNO_3 и HClO_4 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH , в органических – таким же образом после реэкстракции кислот водой. Параллельно определяли содержание кислот в органической фазе при экстракции кислот чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холодного опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 и HClO_4 с экстрагентом в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку процесс экстракции ионов металлов из растворов HNO_3 и HClO_4 нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием этих кислот с экстрагентом, предварительно исследована экстракция HNO_3 и HClO_4 раствором поданда L в дихлорэтане. Данные по распределению HNO_3 и HClO_4 между их водными растворами и раствором поданда L в дихлорэтане (рис. 1) указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 2. Это указывает на то, что при высокой концентрации HNO_3 в водной фазе все три донорные центры молекулы поданда L (две группы $\text{P}=\text{O}$ и эфирный атом O) участвуют в комплексообразовании с молекулами HNO_3 . При экстракции хлорной кислоты в органическую фазу переходят комплексы с соотношением $\text{HClO}_4 : \text{L} = 1 : 1$ во всем исследованном диапазоне концентрации HClO_4 . Практически полное связывание экстрагента кислотой наблюдается при $[\text{HClO}_4] > 1$ моль/л (рис. 1). Отметим, что экстракционная способность поданда L по отношению к HClO_4 значительно превышает таковую оксида дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфина (КМФО Ph_2Bu_2) и диоксида тетрафенилметиленидифосфина (ТФМДФО): при равной кислотности водной фазы концентрация HClO_4 в равновесной органической фазе, содержащей поданд L, существенно выше, чем при экстракции растворами КМФО Ph_2Bu_2 [15, 16] и ТФМДФО [17].

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 и HClO_4 в водной фазе на экстракцию U(VI) , Th(IV) , Sc(III) (рис. 2) и PЗЭ(III) (рис. 3) растворами поданда L в дихлорэтане. При экстракции из азотнокис-

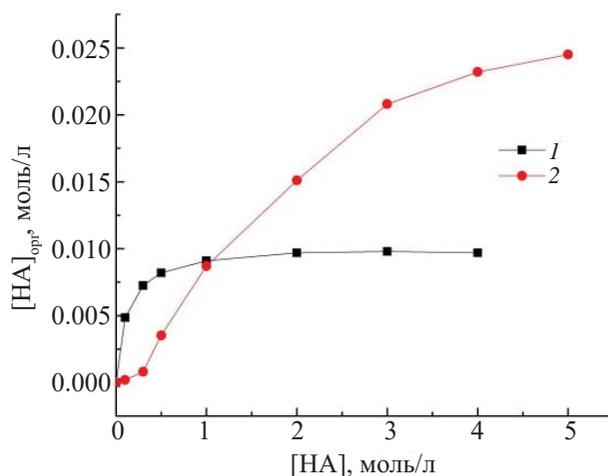


Рис. 1. Экстракция HClO_4 (1) и HNO_3 (2) растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтане.

лых растворов на кривых зависимостей $\lg D - [\text{HNO}_3]$ наблюдаются максимумы, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Эффективность экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов возрастает в ряду $\text{Ln(III)} < \text{Sc(III)} < \text{U(VI)} < \text{Th(IV)}$.

При экстракции PЗЭ(III) из растворов хлорной кислоты максимумы на кривых зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HClO}_4]$ сдвинуты в область более низкой кислотности, чем при экстракции из азотнокислых растворов (рис. 3). По-видимому, это связано с тем, что ФП экстрагируют HClO_4 в большей степени, чем HNO_3 [18].

При экстракции U(VI) , Th(IV) и Sc(III) из растворов с концентрацией HClO_4 от 0.003 до 2 моль/л наблюдаются зависимости $\lg D - [\text{HClO}_4]$ с максимумами (рис. 2), что соответствует экстракции этих ионов нейтральным экстрагентом L по механизму координационной сольватации. Дальнейшее увеличение концентрации HClO_4 в водной фазе от 2 до 6 моль/л не приводит к уменьшению D_{U} и сопровождается ростом коэффициентов распределения Th(IV) и особенно Sc(III) (рис. 2). По-видимому, при экстракции из растворов с $[\text{HClO}_4] > 2$ моль/л в комплексообразовании с ионами металлов участвуют комплексы L с HClO_4 , концентрация которых в органической фазе растет с ростом концентрации HClO_4 в водной фазе. При этом эффективность экстракции Sc(III) подандом L из слабокислых (0.05–0.3 моль/л) растворов HClO_4 значительно выше, чем из растворов 3 моль/л HClO_4 (рис. 2).

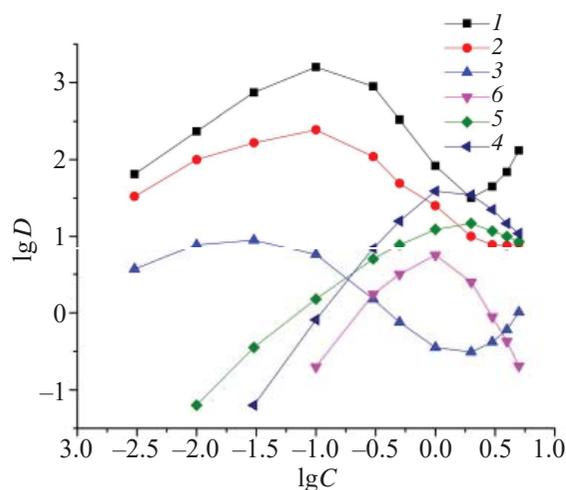


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Sc(III) (1, 6), U(VI) (2, 5) и Th(IV) (3, 4) от концентрации HClO₄ (1–3) и HNO₃ (4–6) в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтане.

Следует отметить, что эффективность экстракции ионов металлов из растворов HClO₄ возрастает в ряду Ln(III) < Th(IV) < U(VI) < Sc(III) в отличие от последовательности, наблюдаемой при экстракции из азотнокислых растворов. Причиной этого может различное строение экстрагируемых комплексов. При экстракции из азотнокислых растворов ионы NO₃⁻ координируют ионы металлов, входя во внутреннюю координационную сферу экстрагируемых комплексов [19], тогда как в присутствии ионов ClO₄⁻, обладающих слабой координирующей способностью, ионы металлов переходят в органическую фазу в виде ионных пар [Mⁿ⁺L_s][ClO₄]_n (s – сольватное число).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определяли методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 4), показывают, что из азотнокислых растворов соединение L экстрагирует РЗЭ(III) и U(VI) в виде смесей моно- и дисольватов, Sc(III) в основном в виде дисольватов, а Th(IV) в виде смеси ди- и трисольватов. При экстракции из растворов HClO₄ ионы РЗЭ(III) и U(VI) экстрагируются в виде дисольватов, а Sc(III) и Th(IV) – в основном в виде трисольватов. Увеличение значений сольватных чисел в комплексах, экстрагируемых из растворов HClO₄, связано с невозможностью непосредственной коор-

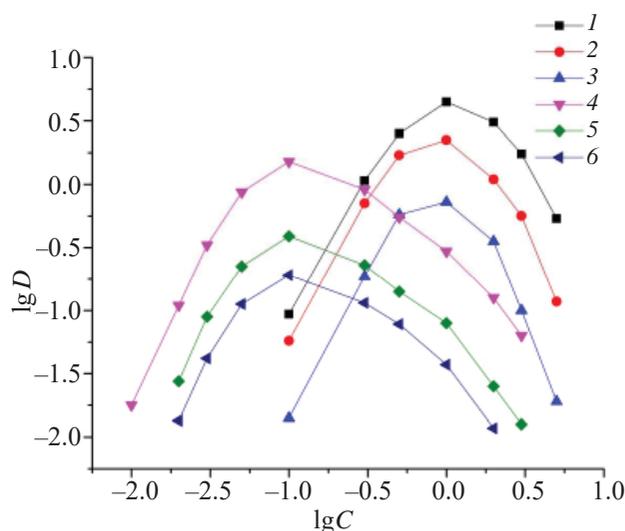


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1, 4), Eu(III) (2, 5) и Nd(III) (3, 6) от концентрации HNO₃ (1–3) и HClO₄ (4–6) в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л поданда L в дихлорэтане.

динации ионов ClO₄⁻ с ионами экстрагируемых металлов. Более высокая гидрофобность анионов ClO₄⁻, а также увеличение значений сольватных чисел в экстрагируемых комплексах определяют более эффективную экстракцию ионов U(VI), Th(IV), Sc(III) и РЗЭ(III) подандом L из перхлоратных растворов, чем из нитратных, т.е. проявление «перхлоратного» эффекта. Величину такого эффекта обычно определяют как отношение коэффициентов распределения ионов металлов при экстракции из растворов, содержащих ионы ClO₄⁻ и NO₃⁻, в сопоставимых условиях, $K(ClO_4^-/NO_3^-) = D(ClO_4^-)/D(NO_3^-)$.

Сопоставление значений *D* при экстракции U(VI), Th(IV), Sc(III) (рис. 2) и РЗЭ(III) (рис. 3) соединением L из растворов HClO₄ и HNO₃ показало, что только при экстракции Sc(III) соединением L «перхлоратный» эффект проявляется во всем исследованном диапазоне концентрации кислот. Это приводит к увеличению коэффициента разделения Sc(III) и ионов других металлов ($\beta_{Sc/M} = D_{Sc}/D_M$). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтане $\beta_{Sc/Eu} = 250$, а U(VI) и Th(IV) экстрагируются более эффективно, чем Sc(III). При экстракции же из раствора 3 моль/л HClO₄ растворами поданда L такой же концентрации $\beta_{Sc/Eu} = 8.9 \times 10^5$, $\beta_{Sc/Th} = 107$ и $\beta_{Sc/U} = 5.7$.

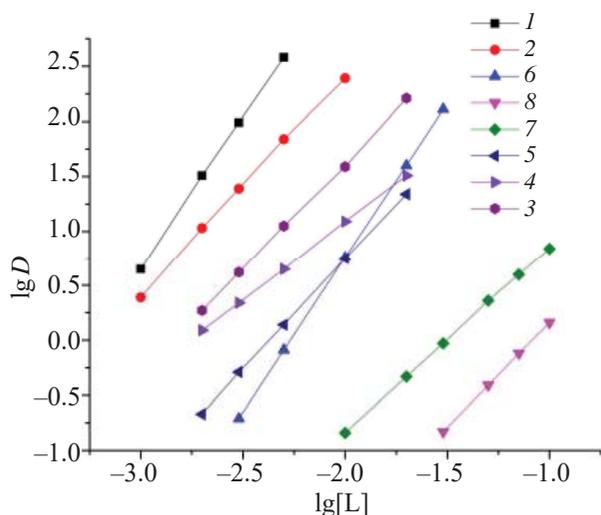


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Sc(III) (1, 5), U(VI) (2, 4), Th(IV) (3, 6) и Eu(III) (7, 8) от концентрации поданда L в дихлорэтано при экстракции из растворов 0.1 моль/л HClO_4 (1, 2, 6, 8) и 1 моль/л HNO_3 (3–5, 7).

Ионы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) экстрагируются из растворов хлорной кислоты более эффективно, чем из растворов азотной кислоты, только при достаточно низкой кислотности водной фазы. Увеличение кислотности водной фазы приводит к уменьшению величины «перхлоратного» эффекта. Например, при экстракции U(VI) увеличение концентрации кислот от 0.01 до 1 моль/л сопровождается уменьшением величины $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$ от 1580 до 2.0.

Ионы РЗЭ(III) экстрагируются поданном L из растворов азотной кислоты значительно более эффективно, чем из растворов хлорной кислоты, при концентрации кислот выше 0.3 моль/л (рис. 3). Это связано с тем, что увеличение кислотности водной фазы при постоянной концентрации ионов ClO_4^- приводит к уменьшению D_{Ln} при экстракции поданном L (рис. 5) вследствие снижения концентрации свободного экстрагента, вызванного связыванием его в виде комплексов с хлорной кислотой.

При экстракции ионов РЗЭ(III) из перхлоратных сред растворами поданда L наблюдается тенденция увеличения D_{Ln} с увеличением атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 6). Такой характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$ обычно связывают с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с увеличением Z [20]. При экстракции ионов РЗЭ(III) из нитратных растворов D_{Ln} возрастают в

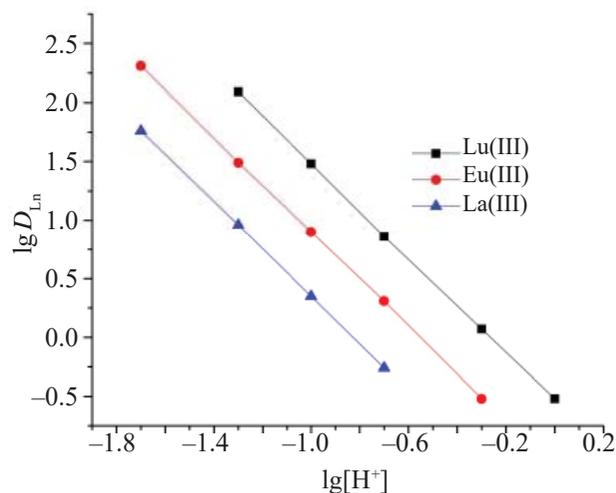


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Eu(III) (2) и La(III) (3) от концентрации ионов H^+ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л поданда L в дихлорэтано. $[\text{ClO}_4^-] = 1$ моль/л.

ряду РЗЭ(III) от La(III) к Ho(III), а затем мало изменяются с увеличением Z (рис. 6). По-видимому, при экстракции тяжелых РЗЭ(III) действие двух факторов (увеличение прочности экстрагируемых комплексов и увеличение энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z), влияющих на переход ионов Ln^{3+} в органическую фазу в противоположном направлении, взаимно компенсируется.

При экстракции РЗЭ(III) поданном L из раствора NH_4ClO_4 значения D_{Ln} на два порядка выше, чем при экстракции из раствора NH_4NO_3 . В случае же экстракции из растворов соответствующих кислот такой же концентрации «перхлоратный» эффект не наблюдается (рис. 6). В системах с БНФОС, в молекулах которых две координирующие группы P(O) и/или C(O) группы соединены метиленовым мостиком, «перхлоратный» эффект проявляется и в кислых средах. Например, при экстракции Eu(III) растворами КМФО Ph_2Bu_2 из растворов 3 моль/л HClO_4 и HNO_3 величина $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$ составляет 3×10^5 [15].

Резкое различие в поведении поданда L и БНФОС в экстракционных системах с HClO_4 может быть связано с более высокой устойчивостью протонированного комплекса, образуемого поданном L, чему способствует участие эфирного атома кислорода в образовании такого комплекса [21]. Ранее отмечалось, что изменение структуры БНФОС, приводя-

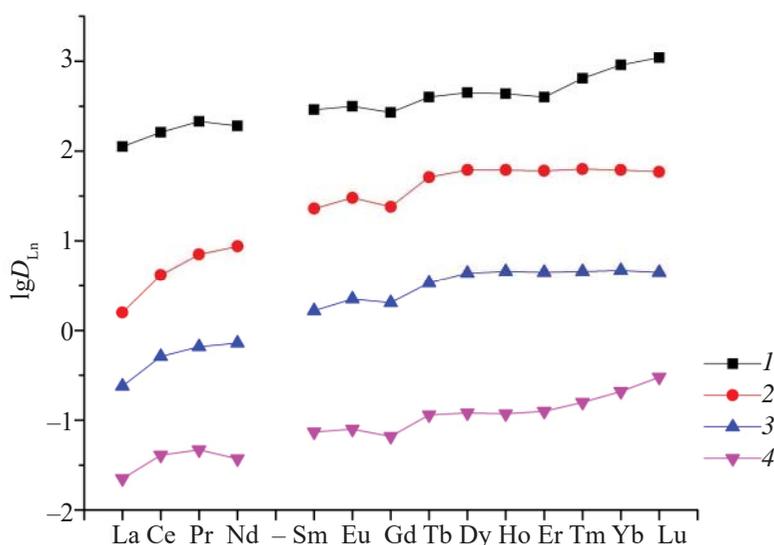


Рис. 6. Коэффициенты распределения PЗЭ(III) при экстракции растворами 0.025 (1) и 0.05 моль/л (2–4) поданда L в дихлорэтане из растворов 1 моль/л NH_4ClO_4 (1), NH_4NO_3 (2), HNO_3 (3) и HClO_4 (4).

щее к повышению их экстракционной способности по отношению к HClO_4 , сопровождается значительным снижением величины «перхлоратного» эффекта [12, 13].

Представленные данные показали, что величина «перхлоратного» эффекта при экстракции ионов металлов нейтральными фосфорорганическими соединениями сильно зависит от их строения, кислотности водной фазы и природы экстрагируемых ионов металлов. При низкой кислотности водной фазы фосфорилсодержащий поданд L экстрагирует U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) из перхлоратных растворов значительно более эффективно, чем из нитратных. По мере увеличения концентрации кислот величина «перхлоратного» эффекта снижается, и уже при концентрации кислот выше 0.3 моль/л ионы PЗЭ(III) экстрагируются подандом L из растворов HClO_4 менее эффективно, чем из растворов HNO_3 . При экстракции Sc(III) «перхлоратный» эффект проявляется и в области высокой концентрации кислот, что приводит к повышению коэффициентов разделения Sc(III) и U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) при экстракции подандом L из растворов HClO_4 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем тех-

нологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov, S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1156.
2. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 9. С. 943.
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
4. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052.
5. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
6. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Костикова Г.В., Федосеев А.М. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 11. С. 1754.

7. ЧмUTOва М.К., Юссонца М., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 56.
8. Smirnov I.V., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Efremova T.I., Bondarenko N.A., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 1.
9. Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 687.
10. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Смирнов И.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 11. С. 1827.
11. Nash K. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 911.
12. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40.
13. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 117.
14. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 518.
15. ЧмUTOва М.К., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Кочеткова Н.Е., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 88.
16. Стоянов Е.С., Воробьева Т.П., Смирнов И.В. // ЖСХ. Т. 44, № 3. С. 414.
17. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Большакова А.С. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 725.
18. Сергиевский В.В., Джакупова Ж.Е., Гарифзянов А.Р., Храмов А.Н., Торопова В.Ф. // ЖОХ. 1990. Т. 60, № 9. С. 1942.
19. Демин С.В., Жилов В.И., Неведов С.Е. Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 6. С. 970; Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57, N 6. P. 897. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>.
20. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. <https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
21. Stoyanov E.S., Smirnov I.V. // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 740. P. 9.

Extraction of U(VI), Th(IV), REE(III), and Sc(III) from Nitrate and Perchlorate Solutions with 1,5-bis[di(*p*-tolyl)phosphoryl]-3-oxapentane

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. E. Baulin^c, D. V. Baulin^{d*}

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

^b Institute of Microelectronics Technology and Highly Pure Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia

^c Institute of Physiologically Active Substances, Federal Research Center for Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^d Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Received January 16, 2023; revised March 21, 2023; accepted March 27, 2023

Extraction of U(VI), Th(IV), REE(III), and Sc(III) from nitrate and perchlorate solutions with solutions of phosphorylpodand 1,5-bis[di(*p*-tolyl)phosphoryl]-3-oxapentane (L) in 1,2-dichloroethane depending on the concentration of acids in the aqueous phase was studied. The stoichiometry of the extractable complexes was determined. It was found that, as the concentration of acids increases, the magnitude of the «perchlorate» effect decreases, and at acid concentrations above 0.3 mol/L, REE(III) ions are extracted by podand L from HClO₄ solutions less efficiently than from HNO₃ solutions. During the extraction of Sc(III), the «perchlorate» effect also manifests itself in the region of high acid concentration, which leads to an increase in the separation coefficients of Sc(III) and REE(III), U(VI), and Th(IV) during extraction with podand L from HClO₄ solutions.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), rare earth elements(III), scandium(III), phosphoryl-containing podands