

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДАМИ ДИФОСФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^в, В. К. Брель^{б,*}

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

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

^в Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28

* e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023, после доработки 10.07.2023, принята к публикации 13.07.2023

Исследовано влияние ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию лантанидов(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов 1,2-бис(дифенилфосфинил)этаном **I** и 1,2-бис(дифенилфосфинил)бензолом **II**. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Раствор диоксида **II** в дихлорэтано экстрагирует ионы металлов значительно более эффективно, чем раствор диоксида **I**. Установлено, что в присутствии ионной жидкости в органической фазе эффективность экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов растворами диоксида **I** значительно возрастает, а диоксида **II** – уменьшается. В результате этого в присутствии ионной жидкости в органической фазе диоксид **II** существенно уступает диоксиду **I** по эффективности экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов, что связано со значительно большей способностью диоксида **II** экстрагировать HTf_2N .

Ключевые слова: экстракция, лантаниды(III), уран(VI), торий(IV), диоксиды дифосфинов, ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0033831123050027, **EDN:** XSQQLE

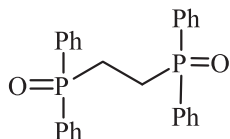
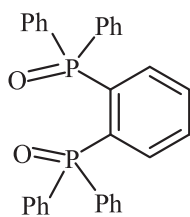
Экстракционные методы широко используются в процессах концентрирования и разделения актинидов и лантанидов, в том числе при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладают полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–7], в частности, диоксиды алкилендифосфинов. Влияние строения этих реагентов на их экстракционную способность и селективность изучено достаточно подробно [8]. Природа мостика между двумя дифенилфосфорильными группами молекулы диоксидов дифосфинов существенно влияет на их экстракционную способность. Увеличение длины алкиленового мостика в

молекуле диоксида тетрафенилметилендифосфина (ТФМДФО) приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающей при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования ТФМДФО с ионами актинидов и лантанидов (Ln) [8]. В результате этого диоксид тетрафенилэтилендифосфина **I** экстрагирует Am(III) и Ln(III) значительно менее эффективно, чем ТФМДФО [8]. С другой стороны, замена этиленового мостика в молекуле диоксида **I** на виниленовый приводит к значительному повышению D_{Am} и D_{U} [9, 10]. Это было объяснено восстановлением системы сопряженных связей в семичленном хелатном цикле, образующемся при комплексообразовании *цис*-изомера диоксида тетрафенилвинилениди-

фосфина с ионами актинидов [10]. По-видимому, с этим же связана высокая экстракционная способность 1,2-бис(дифенилфосфинил)бензола **II** по отношению к U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) в азотнокислых средах [11].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию в экстракционной практике ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей нейтральных экстрагентов [12–19]. При этом экстракция актинидов и Ln(III) растворами карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имида метилалкилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [19]. Для повышения эффективности извлечения актинидов и Ln(III) из растворов HNO_3 достаточно даже небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем нейтральный экстрагент [20–24]. Поскольку сами ИЖ практически не экстрагируют ионы актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов, ИЖ можно рассматривать как активный компонент синергетической смеси. Величина синергетического эффекта в таких системах зависит как от природы ИЖ, так и от строения экстрагента. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [20]. Влияние строения диоксидов дифосфинов на экстракцию ионов актинидов и Ln(III) в присутствии ИЖ ранее не рассматривалось.

Цель данной работы – исследование влияния строения диоксидов **I** и **II**, отличающихся природой мостика между фосфорильными группами, на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и Ln(III) в азотнокислых средах в присутствии ИЖ бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе.

**I****II**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **I** [25] и **II** [26] получены известными методами. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$) (Merck), литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf_2N) (Sigma–Aldrich) и 1,2-дихлорэтан марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Водный раствор HTf_2N получали путем пропускания раствора LiTf_2N через колонку с катионитом КУ-2. Растворы экстрагентов и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в дихлорэтано готовили по точным навескам.

Распределение ионов Ln(III), U(VI) и Th(IV) между водной и органической фазами изучали при изменении концентрации HNO_3 в диапазоне 0.1–5.0 моль/л. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 2×10^{-6} моль/л. Экстракцию проводили при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором KOH. Концентрацию ионов Tf_2N^- в водных растворах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrell Ash, США).

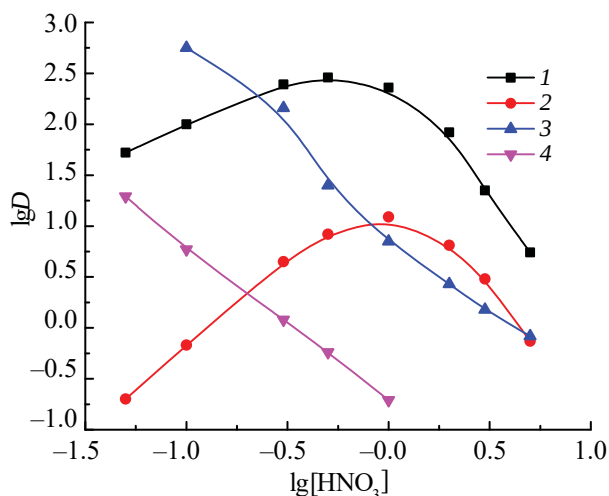


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 3) и U(VI) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л диоксида I в дихлорэтано (3, 4) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (1, 2).

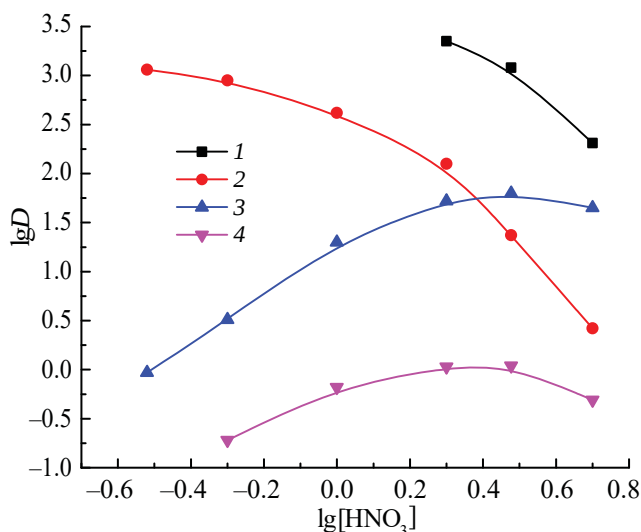


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 3) и Th(IV) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л диоксида II в дихлорэтано (1, 2) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (3, 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлены зависимости коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и Ln(III) от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции растворами диоксидов I и II в дихлорэтано (ДХЭ), содержащем $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, и чистом ДХЭ. При экстракции растворами диоксидов I и II в ДХЭ наблюдаются зависимости $\lg D - [\text{HNO}_3]$ с максимумами (рис. 1–3), что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Присутствие $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в органической фазе существенно изменяет характер зависимости $\lg D - [\text{HNO}_3]$: происходит снижение D_{U} , D_{Th} и D_{Ln} с ростом $[\text{HNO}_3]$, что отмечалось ранее при экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ [18–23]. Добавка $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в раствор диоксида I приводит к увеличению экстракции U(VI), Th(IV) (рис. 1) и Ln(III) (рис. 3) во всем исследованном диапазоне концентрации HNO_3 . Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами Ln(III), U(VI) и Th(IV). Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (где D и D_0 –

коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм в системе с диоксидом I наблюдается даже в сильноокислых средах (рис. 1, 3).

Синергизм при экстракции U(VI) и Th(IV) смесями диоксида II и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ проявляется только

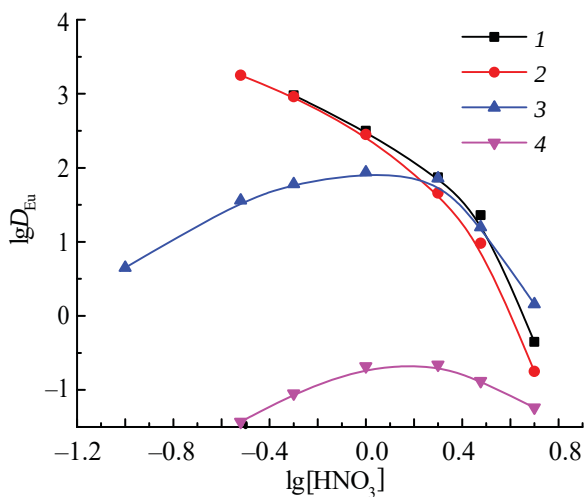


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л диоксида I (1, 4) и диоксида II (2, 3) в дихлорэтано (3, 4) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (1, 2).

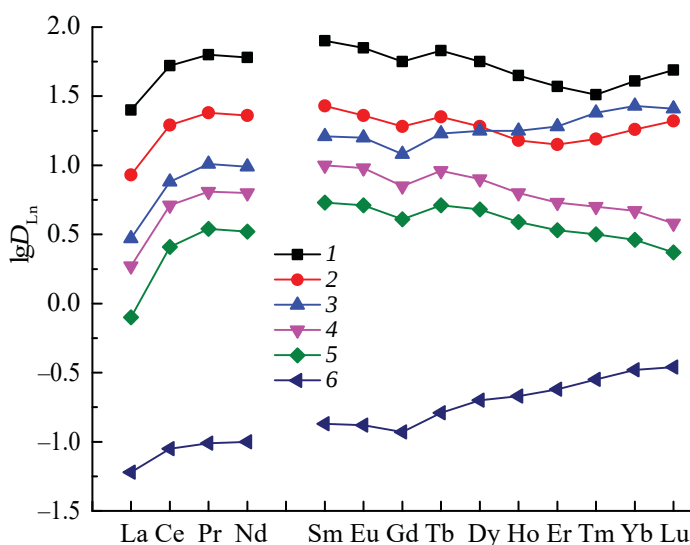


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.02 моль/л диоксида **I** (1, 2, 6) и диоксида **II** (3–5) в дихлорэтано (3, 6), дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (2, 4) и в неразбавленном $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (1, 5).

при низкой концентрации HNO_3 (рис. 2), а при экстракции Ln(III) – при $[\text{HNO}_3] < 2$ моль/л (рис. 3). В области более высокой концентрации кислоты добавка $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в органическую фазу приводит к подавлению экстракции U(VI), Th(IV) и Ln(III).

Сопоставление величин D_U и D_{Th} при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами диоксидов **I** и **II** показало, что изменение структуры диоксидов различным образом влияет на эффективность экстракции ионов металлов при использовании в качестве растворителя ДХЭ или смеси его с $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (табл. 1). Замена в молекуле диоксида **I** этиленового мостика между группами P(O) на *o*-фениленовый приводит к увеличению D_U в 1380, а D_{Th} – в 39 раз при экстракции раствором диоксида **II** в ДХЭ. В присутствии $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ диоксид **II** экстрагирует U(VI) более эффективно, чем диоксид **I**, только в 48 раз, а Th(IV) – даже значительно менее эффективно, чем диоксид **I**. Аналогичное влияние оказывает присутствие $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в органической фазе

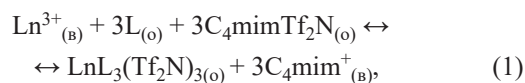
Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.0005 моль/л диоксидов **I** и **II** в дихлорэтано (D_0) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (D)

Экстрагент	U(VI)		Th(IV)	
	$\lg D_0$	$\lg D$	$\lg D_0$	$\lg D$
I	–0.38	0.45	1.28	2.47
II	2.76	2.13	1.87	0.75

на соотношение D_{Ln} при экстракции диоксидами **I** и **II** (рис. 4). Если в системе с диоксидом **I** добавка $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ приводит к значительному увеличению D_{Ln} , то в системе с диоксидом **II** наблюдается снижение D_{Ln} . В результате этого в присутствии ИЖ диоксид **I** экстрагирует ионы Ln(III) более эффективно, чем диоксид **II**. Различие в эффективности экстракции ионов Ln(III) диоксидами **I** и **II** еще более увеличивается, когда в качестве растворителя используется неразбавленная ИЖ $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (рис. 4).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых в присутствии ИЖ, определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 5) показали, что Ln(III) и U(VI) экстрагируются диоксидами **I** и **II** в основном в виде трисольватов (угловой наклон зависимости $\lg D - \lg [L]$ составляет 2.85 ± 0.1). Th(IV) извлекается в этих условиях диоксидом **II** в виде трисольватов, а диоксидом **I** – в виде смеси ди- и трисольватов.

Процесс экстракции Ln(III) растворами диоксидов **I** и **II** (L) в присутствии ИЖ в органической фазе может быть описан уравнением



(где символы (о) и (в) относятся к компонентам экстракционной системы в органической и водной

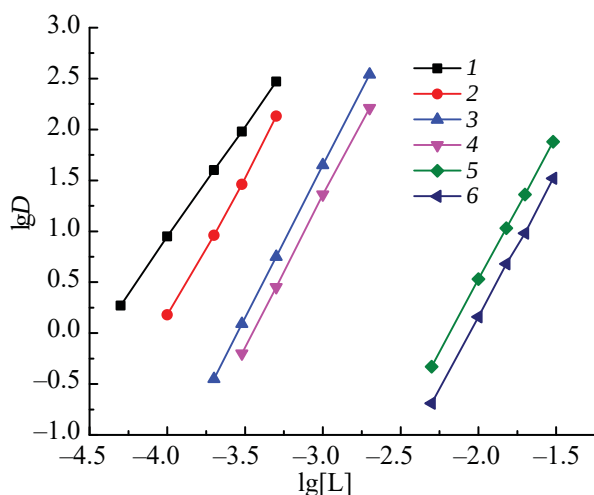


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 3), U(VI) (2, 4) и Eu(III) (5, 6) от концентрации диоксида I (1, 4, 5) и диоксида II (2, 3, 6) в дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л C_4mimTf_2N , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

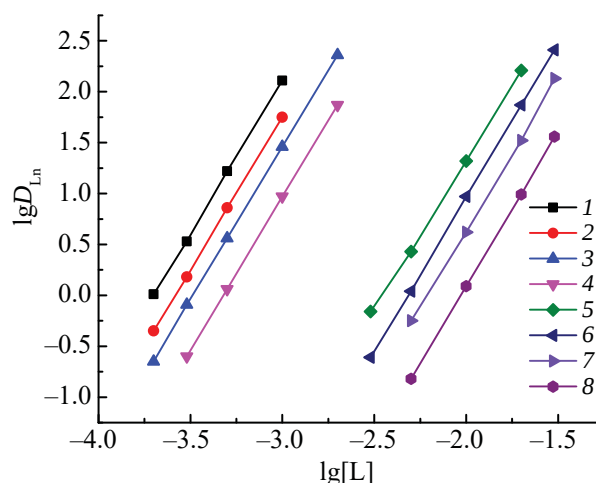


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (1, 6), La(III) (2, 7), Ho(III) (3, 8) и Lu(III) (4, 5) от концентрации диоксида I (5–8) и диоксида II (1–4) в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.001 моль/л $LiTf_2N$.

фазах соответственно), а константа экстракции выражается как

$$K_{ex} = \frac{[LnL_3(Tf_2N)_3]_{(o)}[Ln^{3+}]_{(b)}^{-1}[L]_{(o)}^{-3}[C_4mimTf_2N]_{(o)}^{-3}}{[C_4mim^+]_{(b)}^3}, \quad (2)$$

или, учитывая распределение ИЖ между фазами



$$K_{ex} = [LnL_3(Tf_2N)_3]_{(o)}[Ln^{3+}]_{(b)}^{-1}[L]_{(o)}^{-3}K_{ИЖ}^{-3}[Tf_2N^-]_{(b)}^{-3} = K_{Ln}K_{ИЖ}^{-3}, \quad (4)$$

где K_{Ln} – константа экстракции Ln(III) растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , которая характеризует устойчивость комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$.

Для определения констант экстракции Ln(III) растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , рассмотрена зависимость D_{Ln} от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации диоксидов I и II в органической фазе. Угловым наклоном зависимости $lg D_{Ln} - lg [Tf_2N^-]$ близок к 3 для всех Ln(III), что соответствует экстракции Ln(III) в виде комплексов с стехиометрическим соотношением $Ln : Tf_2N^- = 1 : 3$. Стехиометрическое соотношение $Ln : L$ в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, составляет 1 : 3 (рис. 6), что соответствует экстракции Ln(III) из водных растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , растворами диоксидов I и II

в виде комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$. Константы экстракции Ln(III), рассчитанные по уравнению

$$K_{Ln} = D_{Ln}[L]_{(o)}^3[Tf_2N^-]_{(b)}^3, \quad (5)$$

(где $[L]_{(o)}$ – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе), приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что устойчивость комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$, образуемых диоксидом II, значительно

Таблица 2. Концентрационные константы экстракции Ln(III), $lg K_{Ln}$, растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов $LiTf_2N$

Ln(III)	$lg K_{Ln}(I)$	$lg K_{Ln}(II)$
La	15.62 ± 0.03	19.75 ± 0.03
Ce	15.96 ± 0.03	20.08 ± 0.03
Pr	16.07 ± 0.03	20.16 ± 0.03
Nd	16.04 ± 0.03	20.07 ± 0.04
Sm	16.11 ± 0.03	20.18 ± 0.04
Eu	15.97 ± 0.03	20.11 ± 0.03
Gd	15.68 ± 0.03	19.89 ± 0.05
Tb	15.56 ± 0.03	19.80 ± 0.03
Dy	15.29 ± 0.03	19.55 ± 0.04
Ho	15.09 ± 0.03	19.46 ± 0.03
Er	15.17 ± 0.03	19.30 ± 0.04
Tm	15.41 ± 0.03	19.19 ± 0.03
Yb	15.85 ± 0.03	19.13 ± 0.04
Lu	16.32 ± 0.03	18.97 ± 0.03

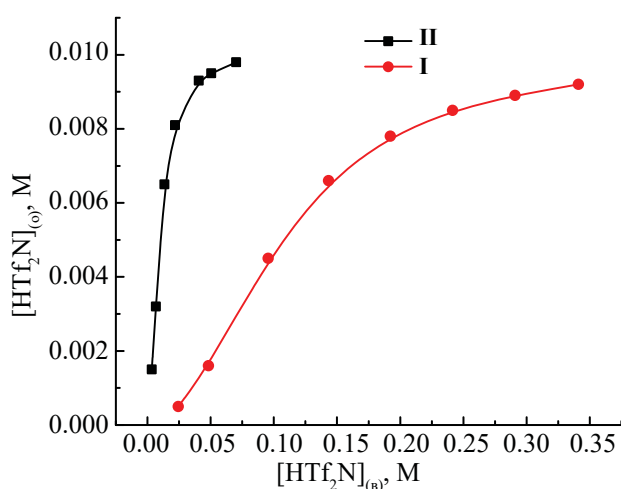


Рис. 7. Экстракция HTf₂N растворами 0.01 моль/л диоксидов **I** и **II** в дихлорэтано

выше, чем устойчивость аналогичных комплексов с диоксидом **I**. Между тем, эффективность экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов диоксидом **I** в присутствии C₄mimTf₂N выше, чем в системе с диоксидом **II** (рис. 4).

Рассмотрим возможные причины таких изменений эффективности экстракции ионов Ln(III) растворами диоксидов **I** и **II** в присутствии ИЖ. Процесс экстракции ионов металлов растворами этих экстрагентов в присутствии ИЖ из кислых растворов сопровождается взаимодействием экстрагентов с HNO₃ и HTf₂N, находящейся в растворе вследствие заметного перехода компонентов C₄mimTf₂N в водную фазу [27]. Данные по распределению HTf₂N между ее водными растворами и растворами соединений **I** и **II** в дихлорэтано (рис. 7) указывают на то, что отношение концентрации HTf₂N, связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе близко к 1. Следовательно, экстракция HTf₂N растворами диоксидов **I** и **II** может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

$$K_{\text{HTf}_2\text{N}} = [\text{HTf}_2\text{NL}] / ([\text{L}][\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]). \quad (7)$$

Концентрационные константы экстракции HTf₂N растворами диоксидов **I** и **II** в дихлорэтано, рассчитанные исходя из данных рис. 7, составляют 92.6 ± 5.6 и $(9.11 \pm 0.92) \times 10^3$ соответственно.

При экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами диоксидов **I** и **II** в присутствии ИЖ зависимость D_{Ln} от концентрации компонентов органической и водной фаз может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{Ln}} K_{\text{ИЖ}}^{-3} [\text{L}]^3_{(о) \text{ исх.}} f^{-3} [\text{Tf}_2\text{N}^-]^3_{(в)}, \quad (8)$$

где $f = 1 + K_{\text{HNO}_3(1)}[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{\text{HNO}_3(2)}[\text{H}^+]^2[\text{NO}_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{\text{HTf}_2\text{N}}[\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ – поправка на связывание экстрагента HNO₃ и HTf₂N. Различие в эффективности экстракции Ln(III) диоксидами **I** и **II** в сопоставимых условиях, выраженное как отношение коэффициентов распределения $D_{\text{Ln}}(\text{I})/D_{\text{Ln}}(\text{II})$, зависит от устойчивости комплексов LnL₃(Tf₂N)₃, экстракционной способности диоксидов по отношению к HNO₃ и HTf₂N, а также концентрации HNO₃ и ионов Tf₂N[–] в водной фазе:

$$D_{\text{Ln}}(\text{I})/D_{\text{Ln}}(\text{II}) = K_{\text{Ln}}(\text{II})K_{\text{Ln}}(\text{I})^{-1}f(\text{I})^{-3}f(\text{II})^3. \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что при экстракции Ln(III) из нейтральных и слабокислых растворов $D_{\text{Ln}}(\text{I})/D_{\text{Ln}}(\text{II}) \approx K_{\text{Ln}}(\text{I})/K_{\text{Ln}}(\text{II})$, т.е. диоксид **I** в присутствии ИЖ экстрагирует Ln(III) менее эффективно, чем диоксид **II**. С ростом концентрации HNO₃ величина отношения $f(\text{II})/f(\text{I})$ возрастает, и диоксид **I** в присутствии C₄mimTf₂N экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем диоксид **II**. Поскольку величина f зависит от концентрации ионов Tf₂N[–] в равновесной водной фазе, увеличение концентрации ИЖ в органической фазе приводит к увеличению величины $f(\text{II})/f(\text{I})$ и соответственно к росту $D_{\text{Ln}}(\text{I})/D_{\text{Ln}}(\text{II})$. Поэтому при использовании чистой ИЖ C₄mimTf₂N в качестве растворителя различие между $D_{\text{Ln}}(\text{I})$ и $D_{\text{Ln}}(\text{II})$ возрастает (рис. 4). Можно заключить, что, хотя диоксид **II** образует более устойчивые комплексы LnL₃(Tf₂N)₃, чем диоксид **I** ($K_{\text{Ln}}(\text{II}) \gg K_{\text{Ln}}(\text{I})$), его более высокая способностью экстрагировать HTf₂N ($K_{\text{HTf}_2\text{N}}(\text{II}) \gg K_{\text{HTf}_2\text{N}}(\text{I})$) приводит к тому, что он в присутствии C₄mimTf₂N менее эффективно экстрагирует ионы металлов из растворов с умеренной и высокой концентрации HNO₃, чем диоксид **I**.

Представленные данные показали, что природа фрагмента, соединяющего фосфорильные группы в молекулах диоксидов дифосфинов, существенно влияет на их экстракционную способность. Замена этиленового мостика в молекуле диоксида **I** на *о*-фениленовый приводит к значительному повышению экстракционной способности диоксида **II**

по отношению к Ln(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах. Устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{TF}_2\text{N})_3$, образуемых диоксидом **II**, также значительно выше, чем устойчивость аналогичных комплексов с диоксидом **I**. Экстракция ионов металлов из азотнокислых растворов растворами диоксида **I** значительно возрастает в присутствии ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTF}_2\text{N}$ в органической фазе, а диоксида **II** – уменьшается. В системе с $\text{C}_4\text{mimTF}_2\text{N}$ диоксид **I** превосходит диоксид **II** по эффективности экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. Такое изменение порядка экстракционной способности диоксидов **I** и **II** по отношению к ионам металлов в присутствии ионной жидкости связано с более высокой способностью диоксида **II** экстрагировать HTf_2N .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН. Синтез исходных соединений выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00329).

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.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 9. С. 943; Alyapyshev M Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, N 9. P. 943.
<https://doi.org/10.1070/RCR4588>
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
5. Werner E.J., Biro S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067.
6. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // *Radiochim. Acta*. 2019. Vol. 107. P. 931.
7. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии*. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079; Rozen A.M., Krupnov B.V. // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65, N 11. P. 973.
<http://dx.doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryavtsev 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.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.036>
9. Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Коссых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С. // *Радиохимия*. 1975. Т. 17, № 2. С. 210.
10. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И. // *Радиохимия*. 1976. Т. 18, № 6. С. 846.
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костилова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // *ЖОХ*. 2022. Т. 92, № 8. С. 1289.
12. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 307.
13. Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K. // *Sep. Sci. Technol.* 2017. Vol. 52. P. 1430.
14. Khodakarami M., Alagha L. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 232. Article 115952.
15. Murakami S., Matsumiya M., Yamada T., Tsunashima K. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. Vol. 34. P. 172.
16. Kolarik Z. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. Vol. 31. P. 24.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
17. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325. P. 1.
18. Atanassova M. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 343. Article 117530.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
19. Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35. P. 408.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // *Радиохимия*. 2022. Т. 64, № 2. С. 164; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // *Radiochemistry*. 2022. Vol. 64, N 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S1066362222020072>
21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Genkina G.K., Artyushin O.I., Baimukhanova A. // *Radiochim. Acta*. 2018. Vol. 106. P. 355.

22. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435.
23. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
24. Gan Q., Cai Y., Fu K., Yuan L., Feng W. // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108. P. 239.
<https://doi.org/10.1515/ract-2019-3147>
25. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // Synthesis. 1986. N.3. P.198.
<https://doi.org/10.1055/s-1986-31510>
26. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. Article 115085.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115085>
27. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Diphosphine Dioxides in the Presence of an Ionic Liquid

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, V. K. Brel^{c,*}

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

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

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia
*e-mail: v_brel@mail.ru

Received May 2, 2023; revised July 10, 2023; accepted July 13, 2023

The effect of 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquid on the extraction of lanthanides(III), U(VI), and Th(IV) from nitric acid solutions with 1,2-bis(diphenylphosphinyl)ethane **I** and 1,2-bis(diphenylphosphinyl)benzene **II** has been studied. The stoichiometry of the extractable complexes was determined. A solution of dioxide **II** in dichloroethane extracts metal ions much more efficiently than a solution of dioxide **I**. It has been established that, in the presence of an ionic liquid in the organic phase, the efficiency of extraction of metal ions from nitric acid solutions with solutions of dioxide **I** increases significantly, while that of dioxide **II** decreases. As a result, in the presence of an ionic liquid in the organic phase, dioxide **II** is significantly inferior to dioxide **I** in terms of the efficiency of extraction of Ln(III), U(VI), and Th(IV) from nitric acid solutions, which is associated with a much higher ability of dioxide **II** to extract HTf₂N.

Keywords: extraction, lanthanides(III), uranium(VI), thorium(IV), diphosphine dioxides, ionic liquids.