

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III) СМЕСЯМИ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛ- 5-ПИРАЗОЛОНА И ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ

© 2019 г. А. Н. Туранов^{а,*}, В. К. Карандашев^б, В. Е. Баулин^{с, d},
Д. В. Баулин^с, В. А. Хвостиков^б

^а Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна 2, Черноголовка, 142432 Россия
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

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

^с Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

^d Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

Поступило в Редакцию 27 марта 2019 г.

После доработки 27 марта 2019 г.

Принято к печати 7 апреля 2019 г.

Изучена экстракция ионов редкоземельных элементов(III) из хлоридных растворов смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолонa и фосфорилсодержащих подандов в органических растворителях. Наблюдаемый значительный синергетический эффект связан с образованием гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассчитаны константы экстракции. Рассмотрено влияние строения фосфорилсодержащих подандов, природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения ионов редкоземельных элементов(III) в органическую фазу.

Ключевые слова: редкоземельных элементов(III), экстракция, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон, фосфорилсодержащие поданды, синергизм

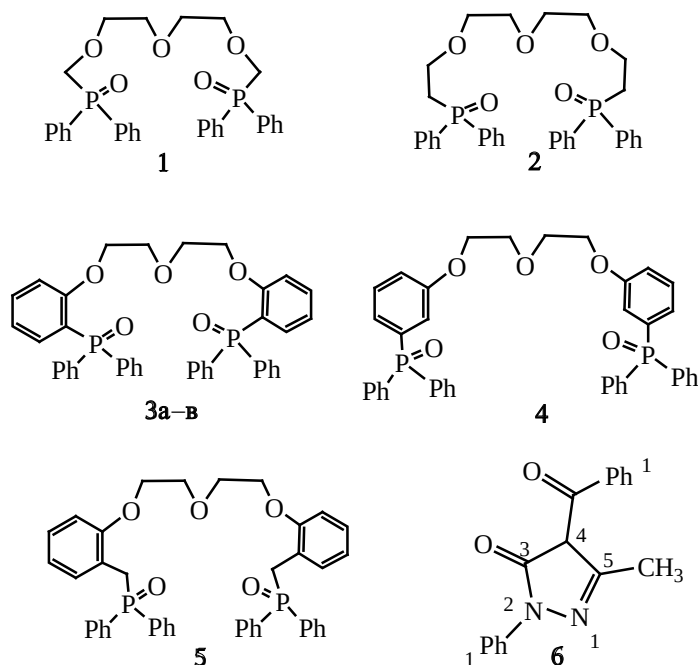
Doi: 10.1134/S0044460X19090178

Для извлечения, концентрирования и разделения ионов редкоземельных элементов широко применяются экстракционные методы [1]. С целью повышения эффективности извлечения ионов металлов из водных растворов часто используются смеси экстрагентов, дающие синергетический эффект – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов [2, 3]. Синергетический эффект обнаружен при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями хелатообразующих кислотных реагентов, таких как β-дикетоны, 4-ацил-5-пиразолонa, 4-ацил-5-изоксазолонa и другие с нейтральными донорно-активными экстрагентами [4–9]. Экстракция

редкоземельных элементов(III) растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолонa возрастает в присутствии нейтральных моно- и бидентатных фосфорорганических соединений [10–13], фосфорилсодержащих каликсаренов [14–16], краун-эфиров [17].

В последнее время растет интерес к использованию ациклических аналогов краун-эфиров – подандов с амидными или фосфорильными концевыми группами в качестве экстрагентов для извлечения редкоземельных элементов(III) из водных растворов [18, 19]. Фосфорилсодержащие поданды обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ионам редкоземельных

Схема 1.



R = Ph (**3a**), *p*-Tol (**3b**), Bu (**3в**).

элементов(III) [20–23], что связано с возможностью гибкой молекулы поданда принимать псевдомакроциклическую конформацию в процессе комплексообразования. Основными факторами, определяющими эффективность экстракции ионов металлов фосфорилсодержащими подандами, являются донорная способность фосфорильных атомов кислорода, длина полиэфирной цепочки и характер фрагмента между ней и фосфорильной группой. Представляет интерес оценить возможность использования таких соединений в качестве добавки при экстракции редкоземельных элементов(III) растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона.

Цель настоящей работы – исследование влияния строения бисфосфорильных эфиров диэтиленгликоля **1–5** (схема 1), отличающихся характером фрагмента между полиэфирной цепочкой и фосфорильной группой, а также природой заместителя при атомах фосфора, на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) из хлоридных растворов смесями этих соединений и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном **6** в органических растворителях.

Влияние структуры фосфорилсодержащих подандов **1–5** на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями этих соединений и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном рассмотрено путем сопоставления величин коэффициентов распределения редкоземельных элементов (D_{Ln}), определенных в одинаковых экспериментальных условиях. Предварительно установлено, что редкоземельные элементы(III) практически не экстрагируются 0.05 М. растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в дихлорэтаноле при pH = 2 (значения D_{Ln} не превышают 10^{-2}). Соединения **1–5** также практически не экстрагируют редкоземельные элементы(III) в этих условиях. Однако при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями соединений **1–5** и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном извлечение этих ионов в органическую фазу значительно возрастает. Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с образованием гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) в органической фазе.

Структура фосфорилсодержащих подандов оказывает существенное влияние на эффективность

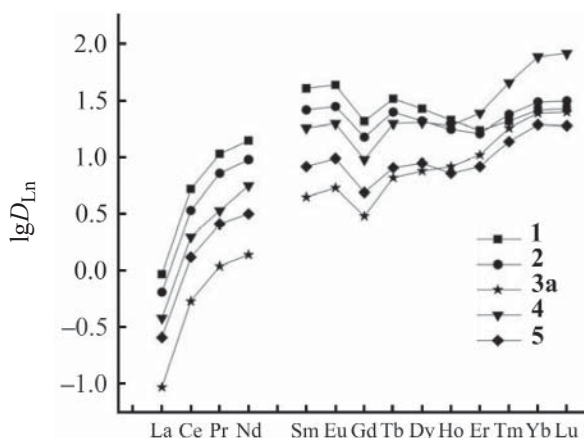


Рис. 1. Экстракция редкоземельных элементов(III) 0.05 М. растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в 1,2-дихлорэтано, содержащими 0.005 моль/л фосфорилсодержащих подандов 1–5 при pH = 2.0.

экстракции редкоземельных элементов(III) смесями этих соединений и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном. При изменении фрагмента между полиэфирной цепочкой и фосфорильной группой молекулы поданда наблюдается увеличение D_{Ln} в ряду соединений $3a < 5 < 4 < 2 < 1$ при экстракции La(III)–Dy(III) (рис. 1). Этот порядок изменяется на следующий: $5 < 3a < 1 < 2 < 4$ при экстракции тяжелых редкоземельных элементов(III). Природа заместителей при атомах фосфора в молекуле соединений **3a–в** оказывает заметное влияние на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями этих соединений и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном (рис. 2). Увеличение величин D_{Ln} в ряду соединений $3a < 3b < 3в$ связано, по-видимому, с уменьшением электроотрицательности заместителей при атомах фосфора, сопровождаемым увеличением основности реагента и ростом его комплексообразующей способности. Подобная зависимость наблюдалась при экстракции редкоземельных элементов(III) этими соединениями из нитратных растворов [22].

Природа органического растворителя также оказывает существенное влияние на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и фосфорилсодержащих подандов. Так, при экстракции растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона **6** и соединения **3в** величины D_{Ln}

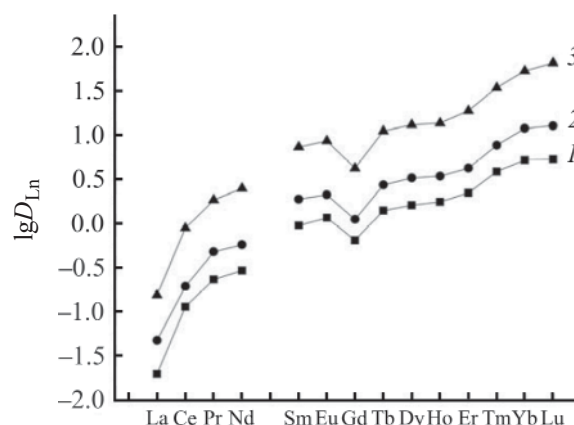


Рис. 2. Экстракция редкоземельных элементов(I–II) 0.05 М. растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в 1,2-дихлорэтано, содержащими 0.005 моль/л фосфорилсодержащих подандов **3a–в** (1–3) при pH = 2.0.

возрастают в ряду 1,2-дихлорэтан < толуол < CCl_4 по мере снижения полярности органических растворителей (рис. 3). Подобная тенденция наблюдалась при экстракции смесями хелатообразующих реагентов и нейтральных фосфорорганических соединений [24–26]. Значительное снижение эффективности экстракции редкоземельных элементов(III) при использовании хлороформа в качестве растворителя связано с уменьшением концентрации енольной формы 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в органической фазе, а также сольватацией хлороформом фосфорильных групп

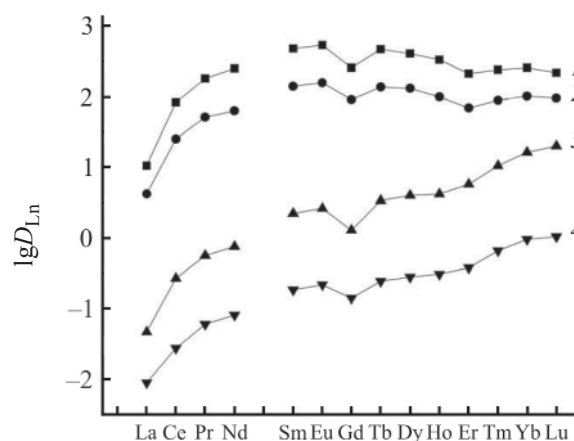


Рис. 3. Экстракция редкоземельных элементов(III) и Y(III) 0.02 М. растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в CCl_4 (1), толуоле (2), 1,2-дихлорэтано (3) и хлороформе (4), содержащими 0.005 моль/л фосфорилсодержащего поданда **3в** при pH = 2.0.

молекулы соединения **3в**. Природа органического растворителя оказывает также влияние на селективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона **6** и соединения **3в**. В сопоставимых условиях (рис. 3) величина коэффициента разделения Lu(III) и La(III) ($\beta_{Lu/La} = D_{Lu}/D_{La}$) увеличивается в ряду растворителей CCl_4 (12.6) < толуол (23.2) < 1,2-дихлорэтан (417).

Известно, что редкоземельные элементы(III) экстрагируются растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона (НР) в инертных органических растворителях в виде 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолонатов, сольватированных молекулой 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона [27], в результате протекания реакции (1):



где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно; $K_{Ln,HR}$ – константа экстракции редкоземельных элементов растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона.

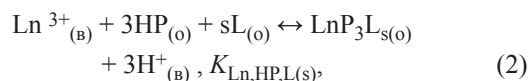
При экстракции редкоземельных элементов(III) смесью 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона **6** и фосфорилсодержащего поданда происходит образование гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона **6** из координационной сферы комплекса LnP_3HR .

Эффективность извлечения редкоземельных элементов(III) в органическую фазу смесью 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и соединения **3в** возрастает с увеличением значения pH равновесной водной фазы. При этом угол наклона прямой зависимости $\lg D_{Ln}$ –pH близок к 3 для всех редкоземельных элементов(III), что соответствует переходу трех ионов H^+ в водную фазу в процессе экстракции. Смещение зависимостей $\lg D_{Ln}$ –pH в область более высокой кислотности водной фазы при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона **6** и соединения **3в** по сравнению с экстракцией раствором 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном указывает на значительный синергетический эффект в системе редкоземельные элементы(III)–**6**–**3в**.

Для определения стехиометрического соотношения редкоземельный элемент(III)–**3в** в экстрагируемых комплексах использовали метод сдвига равновесия. При постоянной концентрации 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в 1,2-дихлорэтаноле и постоянном значении pH водной фазы наблюдается уменьшение величины угла наклона прямой зависимости $\lg D_{Ln}$ – $\lg[L(\mathbf{3в})]$ от 1.8 при экстракции La(III) до 1.2 при экстракции Lu(III), что указывает на извлечение в органическую фазу комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):L = 1:1 и 1:2. Мольная доля последних возрастает с увеличением концентрации поданда **3в** в органической фазе.

При постоянной концентрации соединения **3в** в органической фазе и постоянной величине pH водной фазы тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg D_{Ln}$ – $\lg[HR]$ близок к 3, 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 смесей 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и фосфорилсодержащего поданда **3в** в 1,2-дихлорэтаноле может быть описано уравнением (2):



где $K_{Ln,HR,L(s)}$ – константа экстракции редкоземельных элементов(III) в виде смешанно-лигандных комплексов, s – стехиометрическое соотношение редкоземельный элемент(III):**3в**. Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от равновесных концентраций компонентов в органической и водной фазах при экстракции смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и фосфорилсодержащего поданда может быть выражена уравнением (3).

$$D_{Ln} = [HR]_{(о)}^3 [H^+]_{(в)}^{-3} (K_{Ln,HR,L(1)} [L]_{(о)} + K_{Ln,HR,L(2)} [L]_{(о)}^2) \quad (3)$$

Образование смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона **6** из координационной сферы комплекса LnP_3HR может быть описано уравнением (4):

Константы равновесия и величины синергетического эффекта в системе редкоземельный элемент(III)–1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон–**3в**–дихлорэтан

Ln(III)	$\lg K_{\text{Ln,HP}} [17]$	$\lg K_{\text{Ln,HP,L(1)}}$	$\lg K_{\text{Ln,HP,L(2)}}$	$\lg \beta_{\text{HP,L(1)}}$	$\lg \beta_{\text{HP,L(2)}}$	$\lg SC^a$
La	–4.90±0.02	–0.79±0.03	2.29±0.03	4.11±0.05	7.19±0.05	4.18
Ce	–4.62±0.02	0.01±0.03	3.05±0.03	4.63±0.05	7.67±0.05	4.66
Pr	–4.18±0.02	0.35±0.02	3.36±0.02	4.53±0.04	7.54±0.04	4.54
Nd	–3.62±0.02	0.44±0.02	3.51±0.03	4.06±0.05	7.12±0.05	4.11
Sm	–3.28±0.02	1.25±0.02	3.87±0.02	4.53±0.04	7.15±0.04	4.24
Eu	–3.12±0.02	1.27±0.02	3.95±0.02	4.43±0.04	7.07±0.04	4.16
Gd	–2.86±0.04	1.13±0.03	3.56±0.03	3.99±0.07	6.42±0.07	3.58
Tb	–2.45±0.04	1.65±0.02	4.01±0.02	4.10±0.06	6.46±0.06	3.65
Dy	–2.42±0.02	1.86±0.02	4.12±0.02	4.28±0.04	6.54±0.04	3.78
Ho	–2.39±0.02	1.92±0.02	4.19±0.02	4.31±0.04	6.58±0.04	3.82
Er	–2.35±0.02	2.02±0.02	4.21±0.02	4.37±0.04	6.56±0.04	3.84
Tm	–2.30±0.02	2.19±0.02	4.35±0.03	4.49±0.04	6.65±0.04	3.95
Yb	–2.28±0.02	2.39±0.02	4.47±0.02	4.67±0.04	6.75±0.04	4.10
Lu	–2.26±0.02	2.48±0.02	4.57±0.03	4.74±0.04	6.83±0.05	4.17

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

$\text{LnP}_3\text{HP}_{(o)} + s\text{L}_{(o)} \leftrightarrow \text{LnP}_3\text{L}_{s(o)} + \text{HP}_{(o)}, \beta_{\text{HP,L(s)}} \quad (4)$
 где $\beta_{\text{HP,L(s)}}$ – константы образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Взаимосвязь $K_{\text{Ln,HP,L}}$ и $\beta_{\text{HP,L(s)}}$ выражается уравнением (5).

$$\beta_{\text{HP,L}} = K_{\text{Ln,HP,L}} / K_{\text{Ln,HP}} \quad (5)$$

Константы экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон и фосфорилсодержащего поданда **3в** в 1,2-дихлорэтано, а также константы образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III), рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям (3) и (5), представлены в см. таблицу. Можно видеть, что значения $K_{\text{Ln,HP}}$, $K_{\text{Ln,HP,L(1)}}$ и $K_{\text{Ln,HP,L(2)}}$ увеличиваются с ростом атомного номера (Z) редкоземельных элементов. 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 [28]. Такой же характер зависимости $K_{\text{Ln,HP,L}}-Z$ отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пи-

разолон с дибензо-18-краун-6 (DB18C6) или дибензо-24-краун-8 (DB24C8) [17].

Величина синергетического эффекта $SC = D(D_L + D_{\text{HP}})^{-1}$, где D_L , D_{HP} и D – коэффициенты распределения редкоземельных элементов(III) при экстракции соединением **3в**, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном **6** и их смесью соответственно, определяется устойчивостью смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) и зависит от концентрации соединений **3в** и **6** в органической фазе (6).

$$SC = (\beta_{\text{HP,L(1)}}[\text{L}]_{(o)} + \beta_{\text{HP,L(2)}}[\text{L}]_{(o)}^2)[\text{HP}]_{(o)}^{-1} \quad (6)$$

При постоянных концентрациях соединений **3в** и **6** в органической фазе величина синергетического эффекта немонотонно изменяется в ряду редкоземельных элементов(III) от La(III) до Gd(III), а затем увеличивается с ростом Z (см. таблицу). Такой же характер зависимости $SC-Z$ отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон с DB18C6 или DB24C8 в дихлорэтано [17].

Представленные данные показали, что экстракция ионов редкоземельных элементов(III) 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном зна-

чительно увеличивается в присутствии фосфорилзамещенных подандов **1–5**. Синергетический эффект связан с образованием гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) LnP_3L и LnP_3L_2 . Структура фосфорилзамещенных подандов оказывает существенное влияние на их экстракционную способность. 1,5-Бис[2-(дибутилфосфорил)феноксид]-3-оксапентан является наиболее эффективной донорно-активной добавкой в экстракционной системе, содержащей 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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.

Синтез 1,9-бис(дифенилфосфорил)-2,5,8-триоксанона **1** описан нами ранее [29], получение 1,11-бис(дифенилфосфорил)-3,6,9-триоксаундекана **2** описано в работе [30]. 1,5-Бис[2-(дифенилфосфорил)феноксид]-3-оксапентан **3а**, 1,5-бис{2-[ди(*n*-толилфосфорил)феноксид]}-3-оксапентан **3б** и 1,5-бис[2-(дибутилфосфорил)феноксид]-3-оксапентан **3в** синтезированы по методике [31]. Синтез 1,5-бис[2-(дифенилфосфорилметил)феноксид]-3-оксапентана **5** описан в работе [32].

1,5-Бис[3-(дифенилфосфорил)феноксид]-3-оксапентан (4). К суспензии 3.23 г (11.00 ммоль) 3-дифенилфосфорилфенола в 50 мл безводного диоксана добавляли 0.48 г (11.00 ммоль) 55%-ной суспензии NaNH в вазелиновом масле. Полученную смесь нагревали до кипения, перемешивали 0.5 ч, затем добавляли 2.27 г (5.50 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля. Реакционную смесь перемешивали 7 ч при 100°C, затем упаривали растворитель в вакууме. К остатку добавляли 50 мл 20%-ого раствора КОН. Смесь экстрагировали CHCl_3 (3×30 мл). Экстракт промывали 10%-ным раствором КОН (2×30 мл), затем разбавленной (1:1) HCl (2×30 мл), водой (3×35 мл) и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L (100–160 мкм), элюент – CHCl_3

и CHCl_3 –*i*-PrOH (100:1). Выход 3.0 г (71%), масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.90 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.16 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.07–7.80 м (28H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 30.70 м д. Найдено, %: C 72.59; 72.85; H 5.25, 5.32; P 9.49, 9.39. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{P}_2$. Вычислено, %: C 72.94; H 5.51; P 9.40.

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 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 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 [33]. Концентрацию редкоземельных элементов(III) в органической фазе определяли после двукратной реэкстракции 1 М. раствором HCl . Величины D_{Ln} рассчитывали как отношение концентраций 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 в рамках государственного задания Института физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института физиологически активных ве-

ществ РАН при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24069) и Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 г.г. (№ К2-2016-070).

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. Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 3442. doi 10.1021/ie000356j
3. Liu Y., Lee M., Senanayake G. // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 268. P. 667. doi 10.1016/j.molliq.2018.07.097
4. Rao L., Xia Y., Rapko B.M., Martin P.F. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1998. Vol. 16. P. 913. doi 10.1080/07366299808934560
5. Pavithran R., Reddy M.L.P. // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 536. P. 219. doi 10.1016/j.aca.2004.12.042
6. Hasegawa Y., Tsusima S., Noro J., Kusakabe S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 24. P. 663. doi 10.1080/07366290600760748
7. Bou-Maroun E., Arichi J., Boos A., Goetz-Grandmont G.J. // *Sep. Purif. Technol.* 2007. Vol. 53. P. 259. doi 10.1016/j.seppur.2006.07.008
8. Petrova M.A., Kurteva V.B., Lubenov L.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 12170. doi 10.1021/ie201207n
9. Zhao J., Meng S., Li D. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. Vol. 81. P. 1384. doi 10.1002/jctb.1572
10. Mukai H., Umetani S., Matsui M. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2003. Vol. 21. P. 73. doi 10.1081/SEI-120017548
11. Santhi P.B., Reddy M.L.P., Ramamohan T.R., Damodaran A.D., Mathur J.N., Murali M.S., Iyer R.H. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1994. Vol. 12. P. 633. doi 10.1080/07366299408918229
12. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
13. Pai S.A., Lohithakshan K.V., Mithapara P.D., Aggarwal S.K. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. Vol. 245. P. 623. doi 10.1023/A:1006794201866
14. Varbanov S., Tashev E., Vassiliev N., Atanassova M., Lachkova V., Tosheva T., Shenkova S., Dukov I. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 134. P. 135. doi 10.1016/j.poly.2017.06.013
15. Atanassova M., Vassiliev N., Tashev E., Lachkova V., Varbanov S. // *Sep. Sci. Technol.* 2016. Vol. 51. P. 49. doi 10.1080/01496395.2015.1078358
16. Atanassova M., Kurteva V. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/C5RA22306G
17. Atanassova M., Dukov I.L. // *Acta Chim. Slov.* 2006. Vol. 53. P. 457. doi 10.1039/C5RA22306G
18. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 1751. doi 10.1021/cr200002f
19. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
20. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1999. Vol. 17. P. 1423. doi 10.1080/07366299908934656
21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551. doi 10.1080/07366290903044683
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // *ЖНХ.* 2006. Т. 51. № 11. С. 1942; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 61. N 11. P. 1829. doi 10.1134/S0036023606110210
23. 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.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 6. P. 897. doi 10.1134/S0036023612060095
24. Akiba K., Wada M., Kanno T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. Vol. 43. P. 1031. doi 10.1016/0022-1902(81)80169-8
25. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // *Радиохимия.* 1982. Т. 24. № 1. С. 25.
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 3. С. 323; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 3. P. 407. doi 10.1134/S003602361903020
27. Jordanov V.M., Atanassova M., Dukov I.L. // *Sep. Sci. Technol.* 2002. Vol. 37. P. 3349. doi 10.1081/SS-120006166

28. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
29. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 3. С. 403; Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Demin S.V., Zhilov V.I., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 3. P. 384. doi 10.1134/S0036023616030141
30. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 518; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Tsvetkov E.N. // Russ. Chem. Bull. 1993. Vol. 42. P. 472. doi 10.1007/BF00698434
31. Цветков Е.Н., Сундюкова В.Х., Баулин В.Е. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2456; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Bondarenko N.A., Syundyukova V.Kh., Tsvetkov E.N. // Bull. Akad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1989. Vol. 38. N 9. P. 1828. doi 10.1007/BF00957771
32. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Бондаренко Н.А., Сундюкова В.Х., Цветков Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 1990.
33. 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) with Mixtures of 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Phosphoryl-Containing Podands

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

^a Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Osip'yana 2, Chernogolovka, 142432 Russia
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

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

^c A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^d Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Received March 27, 2019; revised March 27, 2019; accepted April 7, 2019

Extraction of rare-earth elements(III) ions from chloride solutions with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and phosphoryl-containing podands in organic solvents was studied. The observed significant synergistic effect is associated with the formation of hydrophobic mixed ligand complexes of rare-earth elements(III). The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the extraction constants were calculated. The influence of the structure of phosphoryl-containing podands, the nature of the organic solvent and the composition of the aqueous phase on the efficiency of the extraction of rare-earth element(III) ions into the organic phase was considered.

Keywords: rare earth elements(III), extraction, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone, phosphoryl-containing podands, synergism