

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) СМЕСЯМИ ПИКРОЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И БИСКАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ

© 2025 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев^{2,*}, Ж. П. Бурмий²

¹ *Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия*

² *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: karan@iptm.ru

Поступило в редакцию 30 января 2025 г.
После доработки 21 марта 2025 г.
Принято к печати 24 марта 2025 г.

Установлено, что экстракция РЗЭ(III) из слабокислых хлоридных растворов в органическую фазу, содержащую бискарбамоилметилфосфиноксиды, значительно возрастает в присутствии пикролоновой кислоты. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние состава водной фазы, природы органического растворителя и структуры бискарбамоилметилфосфиноксидов на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Использование пикролоновой кислоты в качестве хелатообразующего компонента экстракционной смеси приводит к значительно большему увеличению экстракции РЗЭ(III) по сравнению с 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном.

Ключевые слова: экстракция, синергизм, редкоземельные элементы, карбамоилметилфосфиноксиды, пикролоновая кислота, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон

DOI: 10.31857/S0044460X25030079, **EDN:** DDTSRD

ВВЕДЕНИЕ

Индивидуальные редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения широко используются в различных современных отраслях промышленности, а также для производства радиофармпрепаратов [1]. Растущее потребление РЗЭ и их соединений обуславливает необходимость переработки минерального сырья с низким содержанием РЗЭ, а также вторичного сырья – отработанных сплавов и катализаторов [2, 3]. Для извлечения и разделения РЗЭ в гидрометаллургии широко используются методы жидкостной экстракции с использованием нейтральных фосфорорганических соединений [4–7], дигликолямидов [7, 8], фосфорорганических и карбоновых кислот [9–13], а также бинарных экстрагентов [14, 15]. Для повышения степени извлечения ионов металлов в

экстракционной практике широко используются смеси экстрагентов, дающие синергетический эффект – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов [16, 17].

Значительный синергетический эффект обнаружен при экстракции РЗЭ(III) смесями нейтральных экстрагентов и реагентов кислотного характера, таких как β-дикетоны, ацилпиразолонны и 4-ацил-5-изоксазолонны [18]. Известно, что экстракционная способность хелатообразующих кислотных реагентов увеличивается с возрастанием их констант диссоциации [19]. Наличие в молекуле пикролоновой кислоты (1-*n*-нитрофенил-3-метил-4-нитро-5-пиразолон, НР) двух нитрогрупп с сильными электрооакцепторными свойствами приводит к повышению ее кислотных свойств ($pK_a = 2.52$ [20]) по сравнению с ацилпиразолонна-

ми (для 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона $pK_a = 3.92$ [19]). Эффективность экстракции ионов РЗЭ(III) растворами НР существенно возрастает в присутствии нейтральных фосфорорганических соединений [21, 22], диалкилсульфоксидов [23, 24], а также краун-эфиров [20]. Особенно заметен этот эффект при экстракции ионов РЗЭ(III) растворами НР в присутствии бидентатных фосфорорганических соединений — диоксида тетрафенилметилendifосфина [25] и карбамоилметилфосфиноксидов [26].

Известно, что увеличение числа функциональных координирующих групп в молекуле нейтрального донорного экстрагента приводит к повышению его экстракционной способности по отношению к ионам металлов [27–29]. Ранее нами было показано, что коэффициенты распределения РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции из азотнокислых растворов соединениями, содержащими два бидентатных фрагмента $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NAlk}$, связанных между собой алкиленовым мостиком через амидные атомы азота, более чем на два порядка выше, чем для монокарбамоилметилфосфиноксидов [30].

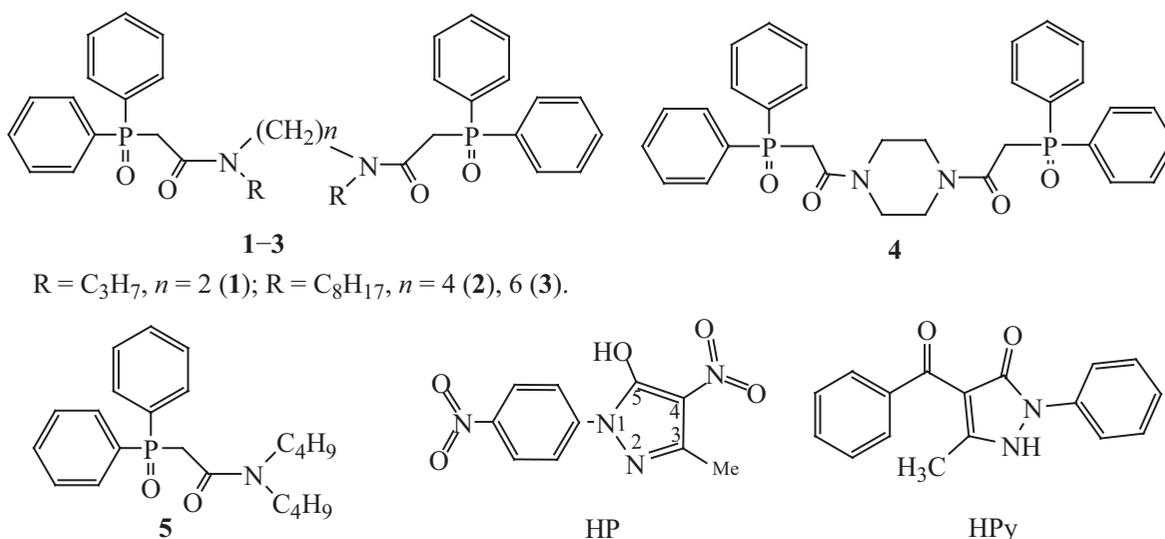
Цель данной работы – изучение влияния структуры бискарбамоилметилфосфиноксидов на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ(III) в солянокислых средах в присутствии пикролоновой кислоты. Для этого рассмотрено межфазное

распределение ионов РЗЭ(III) между растворами HCl и органической фазой, содержащей НР и соединения **1–5**, различающиеся длиной алкиленового мостика, соединяющего координирующие группы карбамоилметилфосфиноксидов. Экстракционное поведение смесей указанных лигандов и НР сравнивается с экстракционным поведением смесей бискарбамоилметилфосфиноксидов лигандов и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона (НРу) – одного из наиболее изученных хелатообразующих реагентов. Структурные формулы экстрагентов, используемых в работе, приведены на схеме 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что индивидуальные соединения **1–5** и НР не экстрагируют ионы РЗЭ(III) из 0.1 М. растворов HCl (значения D_{Ln} не превышают 10^{-2}). Однако при экстракции ионов РЗЭ(III) изомолярными смесями соединения **2** и НР извлечение этих ионов в органическую фазу существенно увеличивается (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с вытеснением лигандом **2** молекул воды из координационной сферы гидратированных пикролонатов $\text{LnP}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [31], что приводит к увеличению гидрофобности извлекаемых комплексов РЗЭ(III).

Схема 1.



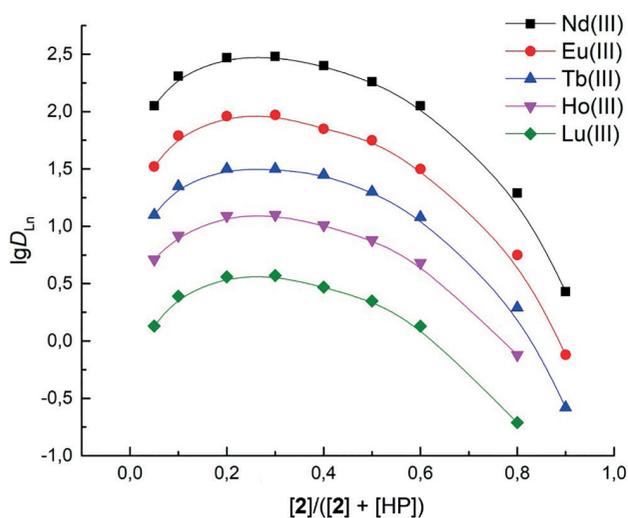


Рис. 1. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из растворов 0.1 моль/л HCl изомолярными смесями соединения 2 и пикролоновой кислоты в дихлорэтане. $[2] + [HP] = 0.005$ моль/л.

Рассмотрено влияние органического разбавителя на экстракцию ионов РЗЭ(III) смесями НР и соединения 2. Из данных рис. 2 следует, что эффективность экстракции увеличивается в ряду: хлороформ < 1,2-дихлорэтан < толуол. Такая же тенденция наблюдалась при экстракции Am(III) из 0.1 М. растворов азотной кислоты смесями НР и нефтяных сульфоксидов [23].

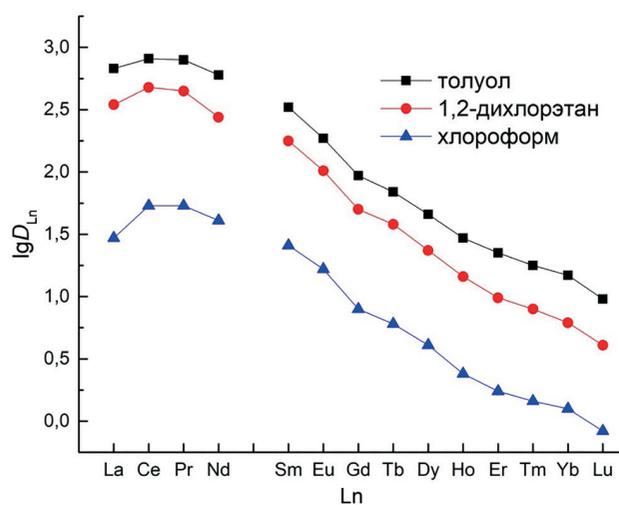


Рис. 2. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из растворов 0.3 моль/л HCl растворами смеси 0.002 моль/л соединения 2 и 0.01 моль/л пикролоновой кислоты в органических растворителях.

Для сравнения экстракционной способности бискарбамоилметилфосфиноксидов 1–4 по отношению к РЗЭ(III) определены значения D_{Ln} при экстракции из раствора 0.25 моль/л HCl смесями этих реагентов и НР в 1,2-дихлорэтане. Для того, чтобы концентрация групп карбамоилметилфосфиноксидов в данных экспериментах была одинаковой, концентрация соединений 1–4 составляла 0.025 М., а соединений 5 – 0.05 М. Из данных, представленных на рис. 3, видно, что характер соединения координирующих фрагментов в молекуле экстрагентов 1–4 существенно влияет на эффективность экстракции РЗЭ(III). Экстракционная способность соединения 4, в молекуле которого координирующие карбамоильные группы блокированы жестким пиперазиновым фрагментом, существенно снижена по сравнению с его моноаналогом 5. Такое же снижение экстракционной способности бискарбамоилметилфосфиноксида 4 по сравнению с соединением 5 отмечено нами при экстракции РЗЭ(III) этим экстрагентом из азотно-кислых растворов [30]. Напротив, экстракционная способность соединений 1–3 в смеси с НР выше, чем их моноаналога 5. Наибольший эффект увеличения числа фрагментов карбамоилметилфосфиноксидов в молекуле бискарбамоилметилфосфиноксидов наблюдается при экстракции легких РЗЭ(III). С рос-

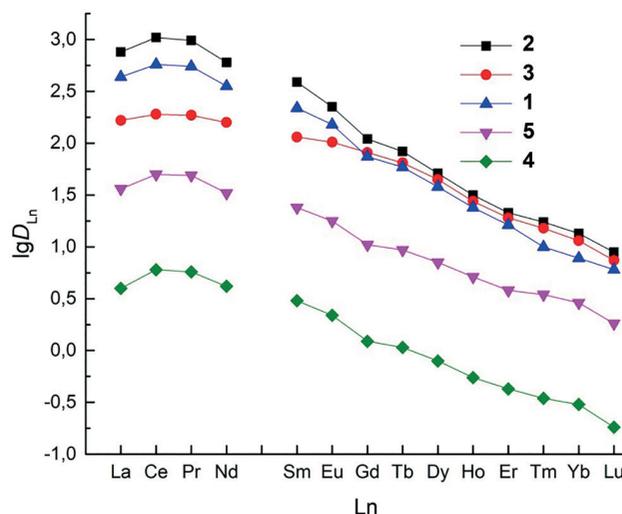


Рис. 3. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из растворов 0.25 моль/л HCl растворами 0.0025 моль/л соединений 1–4 или 0.005 моль/л карбамоилметилфосфиноксида 5 в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л пикролоновой кислоты.

том атомного номера РЗЭ (Z) величина отношения $D_{Ln}(2)/D_{Ln}(5)$ уменьшается в ряду РЗЭ(III) от 20.9 для La(III) до 4.9 для Lu(III) (рис. 3). По-видимому, синергетическое извлечение ионов легких РЗЭ(III) наиболее чувствительно к изменению структуры нейтральных экстрагентов.

Различие в эффективности экстракции РЗЭ(III) смесями бискарбаомилметилфосфиноксидов **1–3** и НР в дихлорэтано связано как с изменением числа метиленовых групп (n) в алкиленовом мостике между двумя координирующими группами $Ph_2P(O)CH_2C(O)NAlk$, так и со стерическими препятствиями комплексообразованию со стороны алкильных групп при атомах азота. Это различие особенно заметно при экстракции легких РЗЭ(III). Максимальные значения D_{Ln} наблюдаются при $n = 4$ (соединение **2**). Уменьшение длины алкиленового мостика в молекуле соединения **1** приводит к снижению значений D_{Ln} , что может быть связано со снижением донорной способности координирующих групп экстрагента **1** вследствие индуктивного эффекта. С увеличением n от 2 до 4 индуктивный эффект ослабевает, а значения D_{Ln} при экстракции соединением **2** увеличиваются. Ранее отмечалось снижение величины D_{Am} при экстракции Am(III) из азотнокислых растворов растворами карбаомилметилфосфиноксидов переходе от карбаомилметилфосфиноксидов с этильными и бутильными радикалами к карбаомилметилфосфиноксидов $Ph_2P(O)CH_2C(O)NOct_2$ [32].

Уменьшение D_{Ln} с ростом n от 4 (соединение **2**) до 6 (соединение **3**) может быть обусловлено увеличением расстояния между координирующими центрами молекулы экстрагента, что препятствует полидентатной координации с ионом металла. Подобная тенденция увеличения значений D_{Ln} в ряду соединений **3** < **1** < **2** наблюдалась ранее при экстракции РЗЭ(III) соединениями **1–3** из азотнокислых растворов [32].

При экстракции Ln(III) смесями НР и соединений **1–5** из солянокислых растворов наблюдается тенденция к уменьшению D_{Ln} с ростом атомного номера РЗЭ (рис. 3). Такой же характер зависимости $D_{Ln}-Z$ отмечен ранее при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами карбаомилметилфосфиноксидов или бискарбаомилметилфосфиноксидов [30] и объяснялся увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов

с ростом Z [33]. Коэффициент разделения La/Lu ($\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$) увеличивается в ряду соединений **5** (20) < **3** (22.4) < **1** (72) < **2** (85). Следовательно, наибольшую селективность при экстракции РЗЭ(III) проявляет смесь соединения **2** и НР.

Стехиометрия комплексов РЗЭ(III), экстрагируемых в системах НР–**2** определена с помощью метода сдвига равновесия. Угловой наклон зависимостей $\lg D_{Ln}-\lg[HR]$ при постоянной концентрации HCl в водной фазе и концентрации лиганда **2** в органической фазе близок трем (рис. 4). Изменение D_{Ln} в зависимости от концентрации соединения **2** в 1,2-дихлорэтано, содержащем НР, показано на рис. 5. Угловой наклон зависимостей $\lg D_{Ln}-\lg[L]$ составляет 1.0 ± 0.02 . Следовательно, одна молекула нейтрального донорного соединения **2** участвует в образовании экстрагируемых комплексов РЗЭ(III). Ранее стехиометрическое соотношение Eu(III):нейтральный лиганд = 2 получено при экстракции смесями НР и монодентатных фосфорорганических соединений, таких как триоктилфосфиноксид и трифенилфосфиноксид [21, 22]. Увеличение кислотности водной фазы сопровождается снижением величины D_{Ln} (рис. 6), что соответствует катионообменному механизму экстракции ионов металлов хелатообразующими экстрагентами. Угловой наклон зависимостей $\lg D_{Ln}-\lg[HCl]$ близок к -3 для всех

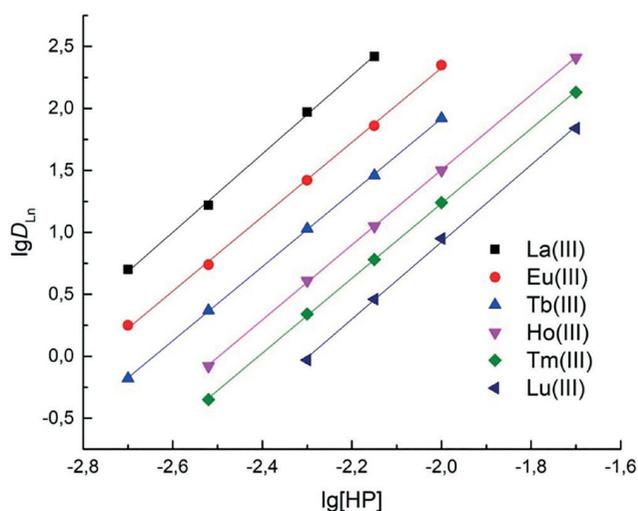


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации пикролоновой кислоты в дихлорэтано, содержащем 0.0025 моль/л соединения **2**, при экстракции из растворов 0.25 моль/л HCl.

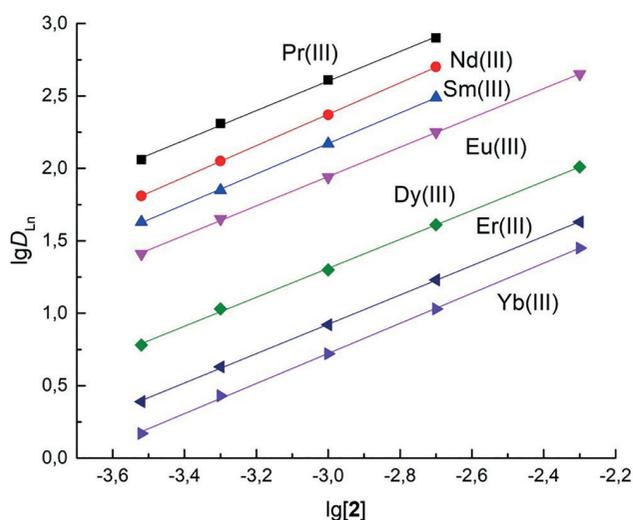


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации соединения **2** в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л пикролоновой кислоты, при экстракции из растворов 0.25 моль/л HCl.

ионов РЗЭ(III). На основе полученных данных процесс экстракции ионов РЗЭ(III) смесями НР и бискарбамоилметилфосфиноксида **2** (L) можно описать следующим уравнением:

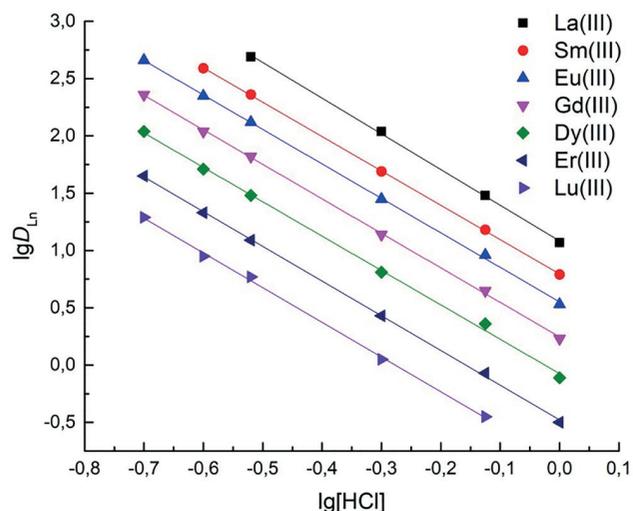
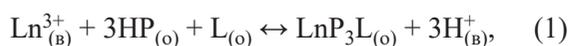


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HCl в водной фазе при экстракции растворами смеси 0.0025 моль/л соединения **2** и 0.01 моль/л пикролоновой кислоты в дихлорэтане.

Таблица 1. Константы экстракции РЗЭ(III) смесями бис-карбамоилметилфосфиноксидов **2** и пикролоновой кислоты ($\lg K_{\text{НР,L}}$) и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном ($\lg K_{\text{НРy,L}}$) в дихлорэтане.

Ln(III)	$\lg K_{\text{НР,L}}$	$\lg K_{\text{НРy,L}}$
La	9.67±0.03	1.02±0.03
Ce	9.81±0.02	1.44±0.02
Pr	9.78±0.03	1.69±0.03
Nd	9.57±0.02	1.84±0.02
Sm	9.38±0.02	2.26±0.02
Eu	9.14±0.02	2.34±0.02
Gd	8.63±0.03	2.25±0.03
Tb	8.71±0.02	2.35±0.02
Dy	8.50±0.02	2.32±0.03
Ho	8.29±0.02	2.27±0.02
Er	8.12±0.03	2.21±0.03
Tm	8.03±0.02	2.19±0.02
Yb	7.92±0.03	2.15±0.03
Lu	7.74±0.02	2.05±0.02

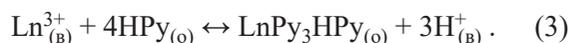
где индексы «в» и «о» относятся к компонентам экстракционной системы в водной и органической фазах соответственно.

Константы экстракции ионов РЗЭ(III) смесями НР и бискарбамоилметилфосфиноксида **2** можно описать выражением (2):

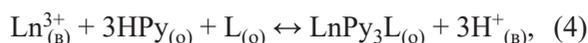
$$K_{\text{НР,L}} = ([\text{LnP}_3\text{L}]_{(о)}[\text{H}^+]_{(в)}^3)/([\text{Ln}^{3+}]_{(в)}[\text{НР}]_{(о)}^3[\text{L}]_{(о)}^{-1}) = D_{\text{Ln}}[\text{H}^+]_{(в)}^3/[\text{НР}]_{(о)}^3[\text{L}]_{(о)}^{-1}. \quad (2)$$

Значения констант равновесия $K_{\text{НР,L}}$ представлены в табл. 1. Видно, что в ряду РЗЭ(III) значения $K_{\text{НР,L}}$ уменьшаются с ростом Z. Уменьшение констант устойчивости смешанных комплексов LnP_3L_s (L – трибутилфосфат или диалкилсульфоксид) в ряду РЗЭ(III) от Ce(III) к Eu(III) отмечалось в работе [21].

Для оценки влияния природы хелатообразующего реагента на экстракцию ионов РЗЭ(III) была рассмотрена экстракция этих ионов смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и бискарбамоилметилфосфиноксидов **2** в 1,2-дихлорэтане. Ранее установлено, что ионы РЗЭ(III) экстрагируются растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона (НРy) в отсутствие донорно активных добавок НРy в виде аддуктов $\text{LnPy}_3\text{НРy}$ [34], и их экстракция описывается уравнением (3):



Предварительно установлено, что ионы РЗЭ(III) практически не экстрагируются 0.03 М. растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в 1,2-дихлорэтане из водных хлоридных растворов с рН = 2 (значения D_{Ln} не превышают 10^{-2}). При экстракции РЗЭ(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и нейтрального лиганда **2** наблюдается синергетический эффект. Стехиометрия экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) в системе НРy–**2** определена методом сдвига равновесия. Экспериментальные данные по экстракции РЗЭ(III) смесями НРy и **2** представлены на рис. 7–9. На основании полученных данных стехиометрическое соотношение Ln(III)–Рy–**2** в экстрагированных комплексах составляет 1:3:1. Следовательно, синергетическую экстракцию ионов РЗЭ(III) в этой системе можно описать уравнением (4), а величины констант экстракции $K_{Py,L}$ можно вычислить с помощью уравнения (5):



$$\lg K_{Py,L} = \lg D_{Ln} - 3\lg[НРy]_{(O)} - \lg[L]_{(O)} - 3pH. \quad (5)$$

При экстракции РЗЭ(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и соединения **2** значения $K_{Py,L}$ увеличиваются в ряду РЗЭ(III) от La(III) к Tb(III), а затем наблюдается небольшое уменьшение значений $K_{Py,L}$ (табл. 1). Такой же характер зависи-

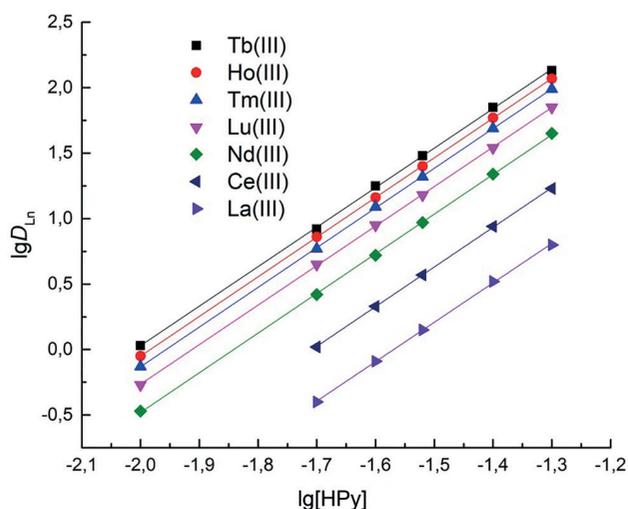


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона (НРy) в дихлорэтане, содержащем 0.005 моль/л соединения **2**, при экстракции из растворов с рН = 2.0.

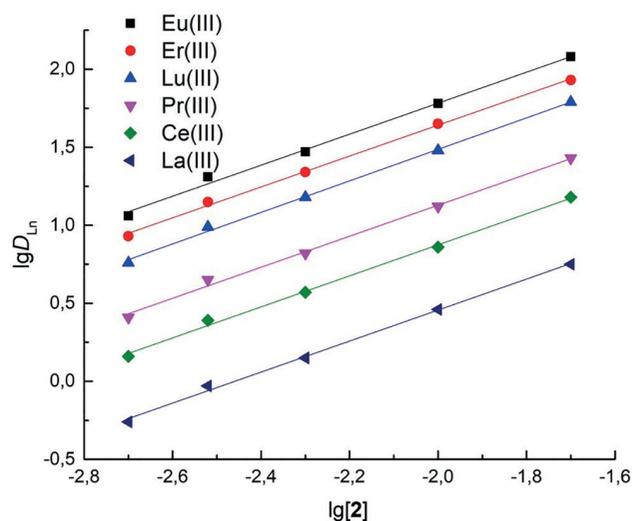


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации соединения **2** в дихлорэтане, содержащем 0.03 моль/л 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона, при экстракции из растворов с рН = 2.0.

мости $K_{Py,L}$ –Z наблюдался при экстракции РЗЭ(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и дибутил-(N,N-дибутилкарбамоилметокси)фосфин-оксида [35]. Сравнение значений $K_{P,L}$ и $K_{Py,L}$ показало, что $K_{P,L} \gg K_{Py,L}$. При извлечении La(III) значение $K_{P,L}$ более чем на 8 порядков превышает значение $K_{Py,L}$, а при извлечении Lu(III) – более чем на 5 порядков.

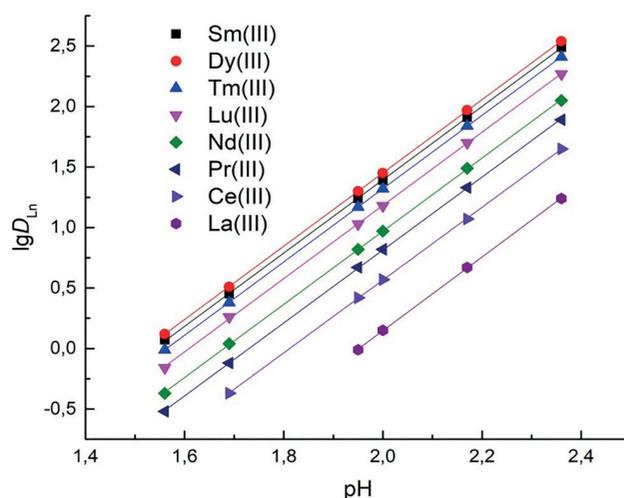


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от рН водной фазы при экстракции растворами смеси 0.005 моль/л соединения **2** и 0.03 моль/л 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в дихлорэтане.

ВЫВОДЫ

Представленные данные показали, что при экстракции РЗЭ(III) смесями пикролоновой кислоты и бискарбамоилметилфосфиноксидов из слабокислых растворов HCl наблюдается значительный синергетический эффект. Структура лигандов бискарбамоилметилфосфиноксидов оказывает заметное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III). Наибольший синергетический эффект наблюдается при использовании бискарбамоилметилфосфиноксида **2**, в молекуле которого два координирующих фрагмента $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NAlk}$ соединены между собой тетраметиленовой цепочкой через амидные атомы азота. Использование пикролоновой кислоты в качестве хелатообразующего компонента экстракционной смеси приводит к значительно большему увеличению экстракции РЗЭ(III) по сравнению с 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бискарбамоилметилфосфиноксидов **1–4** [36] и дифенил-(N,N'-дибутилкарбамоилметил)-фосфиноксида **5** [37] описан ранее. Коммерческие продукты – пикролоновая кислота (Chemapol) и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон (Вектон) – использовались в том виде, в котором они были получены. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, хлороформ и толуол (Вектон) марки ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих хлоридов в воде с последующим добавлением HCl до требуемой концентрации. Ионную силу поддерживали постоянной на уровне 1.0 М. с помощью NaCl. Исходная концентрация ионов РЗЭ(III) составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для приготовления всех водных растворов использовали деионизированную воду из системы очистки NANOPURE (Thermo Scientific, США) с удельным сопротивлением 18 МОм.

Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли как разницу между концентрациями до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (D_{Ln}) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HCl в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH. Для измерения pH использовался цифровой pH-метр pH-150.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Бурмий Жанна Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4195-9392>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН и Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН на 2025 г. (№ 075-00295-25-00).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balaram V.* // Geosci. Front. 2019. Vol. 10. P. 1285. doi 10.1016/j.gsf.2018.12.005
2. *Hidayah N.N., Abidin S.Z.* // Miner. Eng. 2018. Vol. 121. P. 146. doi 10.1016/j.mineng.2018.03.018
3. *Swain N., Mishra S.* // J. Clean. Prod. 2019. Vol. 220. P. 884. doi 10.1016/j.jclepro.2019.02.094

4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A., Turkington J.R., Grant R.A., Love J.B.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 1. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. *Werner E.J., Biroš S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 12. P. 2067. doi 10.1039/c9qo00242a
6. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // Усп. хим. 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. doi 10.1070/RCR4588
7. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
8. *Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1751. doi 10.1021/cr200002f
9. *Liu T., Chen J.* // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 276. Art. 119263. doi 10.1016/j.seppur.2021.119263
10. *Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F.* // Miner. Eng. 2014. Vol. 56. P. 10. doi 10.1016/j.mineng.2013.10.021
11. *Wei H., Li Y., Zhang, Z., Liao W.* // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 191. Art. 105242.
12. *Li D.* // J. Rare Earths. 2019 Vol. 37. P. 468. doi 10.1016/j.jre.2018.07.016
13. *Belova V.V., Tsareva Y.V., Zakhodyaeva Y.A., Ivanov V.K., Voshkin A.A.* // Processes. 2021. Vol. 9. Art. 2222. doi 10.3390/pr912222
14. *Belova V.V., Tsareva Y.V.* // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. P. 116. doi 10.1016/j.mencom.2021.01.036
15. *Белова В.В., Мартынова М.М., Баулин В.Е., Баулин Д.В.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 8. С. 894; *Belova V.V., Martynova M.M., Baulin V.E., Baulin D.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. P. 1059. doi 10.1034/S0036023619080023
16. *Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 3442. doi 10.1021/ie000356j
17. *Atanassova M.* // Separations. 2022. Vol. 9. Art. 371. doi 10.3390/separations9110371
18. *Atanassova M., Kurteva V.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/c5ra22306g
19. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977.
20. *Rehman H., Ali A., Anwar J., Ahmed S.* // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. P. 475. doi 10.1524/ract.2006.94.8.475
21. *Kuvatov Yu., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E., Kolyadina O.A., Myasoedov B.F.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. Vol. 94. P. 76. doi 10.1016/S0020-1693(00)94538-9
22. *Rehman H., Ali A., Waquar F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 139. doi 10.1007/s10967-014-3440-3
23. *Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Куватов Ю.Г., Никитин Ю.Е.* // Радиохимия. 1981. Т. 23. № 1. С. 43.
24. *Fazil S., Mena F., Liaqat K., Khan M.H., Rehman W., Khan M.M., Siraj U.I. Haq, Sajid M., Farooq M., Mena B., Hafeez M.* // Comb. Chem. High Throughput Screen. 2022. Vol. 25. P. 861. doi 10.2174/1386207324666210210105511.
25. *Turanov A.N., Karandashev V.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 104. doi 10.1080/07366299.2017.1288044
26. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. С. 156; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L.* // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. P. 203. doi 10.1134/S1066362213020100
27. *Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36. P. 367. doi 10.1039/B603847F
28. *Varbanov S., Tashev E., Vassilev 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
29. *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
30. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. С. 356; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. P. 454. doi 10.1134/S1066362221040081
31. *Osman M.M., Abou Ali S.A., Ali G.Y.* // Pak. J. Sci. Inf. Res. 1984. Vol. 27. P. 85.
32. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Нестерова Н.П., Клименко В.Е., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1995. Т. 37. С. 430.
33. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
34. *Atanassova M., Dukov I.* // Acta Chim. Slov. 2006. Vol. 53. P. 457.
35. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2014. Vol.32. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
36. *Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф., Серебрякова О.Г., Болтнева Н.П., Ковалева Н.В.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 7. С. 1120; *Yarkevich A.N., Brel V.K., Makhaeva G.F., Serebryakova O.G., Boltneva N.P., Kovaleva N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1644. doi 10.1134/S1070363215070129
37. *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. № 7. С. 1109; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.

Extraction of REE(III) with Mixtures of Picrolonic Acid and Bis-Carbamoymethylphosphine Oxides

A. N. Turanov¹, V. K. Karandashev^{2,*}, and J. P. Burmii²

¹ *Yu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

² *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: karan@iptm*

Received January 30, 2025; revised March 21, 2025; accepted March 24, 2025

It was found that the extraction of REE(III) from weakly acidic chloride solutions into an organic phase containing bis-carbamoymethylphosphine oxides increases significantly in the presence of picrolonic acid. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, the effect of the aqueous phase composition, the nature of the organic solvent and the structure of bis-CMPO on the efficiency of metal ion extraction into the organic phase was considered. The use of picrolonic acid as a chelating component of the extraction mixture leads to a significantly greater increase in the extraction of REE(III) compared to 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone.

Keywords: extraction, synergism, rare earth elements, carbamoymethylphosphine oxides, picrolonic acid, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone