

УДК 542.61:546.65/66

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, В. Е. Баулин^{а*}, Д. В. Баулин^с

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

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

^сИнститут физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: mager1988@gmail.com

Получена 22.04.2024, после доработки 26.05.2024, принята к публикации 29.05.2024

Исследовано влияние ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия – на экстракцию лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилсодержащими подандами – оксидом (2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)метилдифенилфосфина (1), оксидом (2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)этилдифенилфосфина (2) и 2-[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид]-*N,N*-диоктилацетамидом (3). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Эффективность экстракции лантанидов(III) растворами соединений 1–3 в дихлорэтаноле из азотнокислых растворов возрастает в ряду 3 < 2 < 1. Установлено, что при замене дихлорэтанола на ионную жидкость в качестве растворителя эффективность экстракции возрастает. Величина этого эффекта снижается в ряду соединений 3 > 2 > 1. В случае соединения 1 замена дихлорэтанола на ионную жидкость в качестве растворителя сопровождается снижением экстракции лантанидов(III) при [HNO₃] > 1.5 моль/л.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды(III), фосфорилсодержащие поданды, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0033831124040031

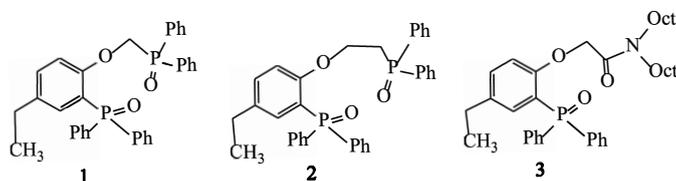
С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полиденатные нейтральные экстрагенты [2–6], в том числе замещенные диоксиды алкилендифосфинов [7] и оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [8, 9]. В последние десятилетия возрос интерес к использованию фосфорилсодержащих подандов (ФП) – соединений, молекула которых состоит из двух РО-групп, соединенных полиэфирной цепочкой – для извлечения актинидов и лантанидов. Экстракционная способность и селективность таких реагентов существенно зависят от длины полиэфирной цепи, конформационной жесткости молекулы, а также природы заместителя при атомах фосфора [10–12]. Среди известных ФП производные оксида (2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфина обладают наиболее высокой экстракционной способностью

по отношению к ионам актинидов и Ln(III) [10], существенно превосходя такую КМФО. Введение этильного заместителя в 4-е положение *o*-фениленового фрагмента оксида (2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфина приводит к повышению растворимости соединения 1 в органических растворителях и снижению перехода экстрагента в водную фазу [11].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию в экстракционной практике ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей нейтральных экстрагентов [13–18]. При этом экстракция актинидов и Ln(III) растворами КМФО в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [18]. Для повышения эффективности извлечения актинидов и Ln(III) из растворов HNO₃ достаточно даже небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем нейтральный экстрагент [19–21]. 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 строения экстрагента. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [19]. Влияние ИЖ на экстракцию ионов актинидов и Ln(III) фосфорилсодержащими подандами ранее не рассматривалось.

В данной работе исследовано влияние структуры ФП на эффективность экстракции ионов лантанидов(III) из азотнокислых растворов. Для этого рас-



смотрено межфазное распределение Ln(III) между растворами HNO_3 и растворами соединений **1–3** в дихлорэтано и ИЖ – бис[(трифторметил)сульфонил]имиде 1-бутил-3-метилимидазолия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** [11], **2** [12] и **3** [22] описан в предыдущих работах. В качестве органических разбавителей использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. и ионную жидкость – бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$), синтезированный и очищенный по известной методике [23]. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы Ln(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 . Литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имиде (LiTf_2N) (Sigma–Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Распределение ионов Ln(III) 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 1×10^{-5} 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_{Ln}).

Содержание Ln(III) 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 Ln(III) 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 водным раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения Ln(III) 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 NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции раствором соединения **1** в дихлорэтано (рис. 1). При экстракции этих ионов получены зависимости коэффициентов распределения (D) от концентрации HNO_3 с максимумом, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Положение максимума на кривой зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{HNO}_3]$ смещается в область более высокой кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) лантанида, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z . Это приводит к увеличению коэффициента разделения Lu/La , $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$, с ростом концентрации HNO_3 (рис. 1). При экстракции Ln(III) соединением **1** из азотнокислых растворов наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции Ln(III) с увеличением Z . Это связано с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с возрастанием Z [24].

Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции Ln(III) растворами соединения **2** в дихлорэтано в виде координационно сольватированных нитратов [12].

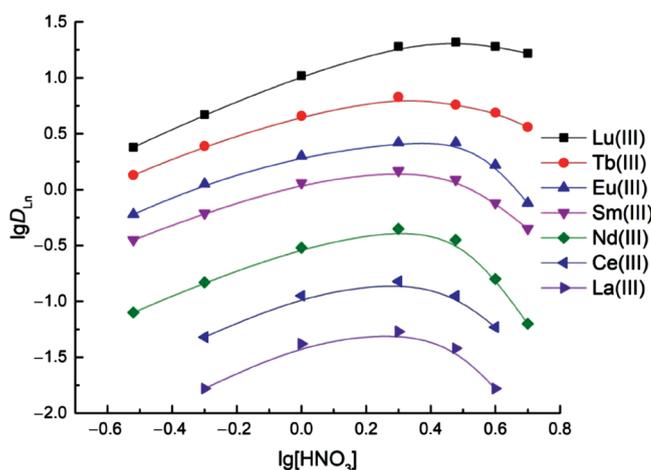
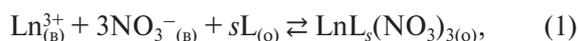


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1** в дихлорэтано.

Стехиометрическое соотношение Ln(III) : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон зависимостей $D_{Ln} - \lg[L]$ равен 1.47 ± 0.05 и 1.98 ± 0.05 при экстракции ионов Ln(III) соединениями **1** и **3** соответственно (рис. 1S), что указывает на экстракцию ионов Ln(III) из азотнокислых растворов соединением **1** в дихлорэтане в виде смеси моно- и дисольватов, а соединением **3** – в форме дисольватов. Ранее было установлено, что в виде дисольватов ионы Ln(III) экстрагируются растворами соединения **2** в дихлорэтане [12].

Исходя из полученных данных процесс экстракции ионов Ln(III) из растворов HNO_3 растворами соединений **1–3** может быть описан уравнением



где символы (о) и (в) относятся к компонентам экстракционной системы в органической и водной фазах соответственно, s – сольватное число.

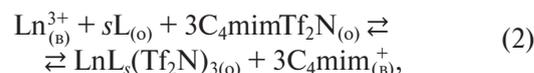
Замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения **1** на этиленовый приводит к снижению экстракции ионов Ln(III) раствором соединения **2** в дихлорэтане (рис. 1S), что может быть связано с увеличением расстояния между комплексообразующими группами в молекуле экстрагента. К еще более заметному снижению величин D_{Ln} приводит замена группы $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения **1** на $C(O)NOct_2$ (соединение **3**).

Характер зависимости $\lg D_{Ln} - [HNO_3]$ при экстракции растворами соединений **1–3** в дихлорэтане и ионной жидкости C_4mimTf_2N существенно отличается (рис. 2). При использовании C_4mimTf_2N в качестве растворителя наблюдается снижение D_{Ln} с ростом $[HNO_3]$, что отмечалось ранее при экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ [18–21]. Более высокая экстракционная способность соединений **1–3** в ионной жидкости C_4mimTf_2N , по-видимому, связана с входением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с координационно сольватированными нитратами Ln(III). Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (где D и D_0 – коэффициенты распределения при использовании в качестве растворителя ИЖ или дихлорэтана) уменьшается с ростом $[HNO_3]$, однако синергизм в системе с соединениями **2** и **3** наблюдается даже в сильно кислых средах (рис. 2). Вместе с тем, при $[HNO_3] > 1.5$ моль/л раствор соединения **1** в ИЖ экстрагирует ионы Ln(III) менее эффективно, чем раствор **1** в дихлорэтане.

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых в присутствии ИЖ, определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2S) показали, что ионы Ln(III) экстрагируются соединениями **1** и **3** в основном в виде дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln} - \lg[L]$ составляет 1.95 ± 0.05). Ранее было

показано, соединение **2** экстрагирует ионы Ln(III) в основном в виде трисольватов [12]. Увеличение сольватных чисел в системах с ИЖ связано с тем, что ионы Tf_2N^- обладают слабой координационной способностью [25], тогда как ионы NO_3^- входят во внутреннюю координационную сферу комплексов, экстрагируемых растворами соединением **1** в молекулярных растворителях [11].

Процесс экстракции Ln(III) растворами соединений **1–3** в ИЖ может быть описан уравнением

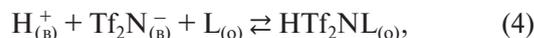


а константа экстракции выражается как

$$K_{ex} = [LnL_s(Tf_2N)_{3(O)}][Ln^{3+}]_{(B)}^{-1}[L]_{(O)}^{-s} [C_4mimTf_2N]_{(O)}^{-3} [C_4mim^+]_{(B)}^3, \quad (3)$$

где $[L]_{(O)}$ – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе.

Известно, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается растворимость ИЖ в водной фазе [26], что приводит к снижению равновесной концентрации экстрагента в органической фазе вследствие экстракции HTf_2N соединениями **1–3**, которая может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

$$K_{HTf_2N} = [HTf_2NL]/([L][H^+][Tf_2N^-]). \quad (5)$$

При экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами соединений **1–3** в ИЖ зависимость D_{Ln} от

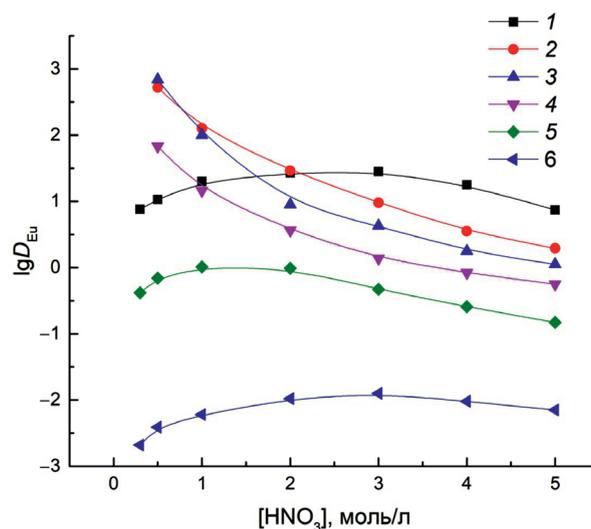


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л соединений **1** (**1**, **3**), **2** (**4**, **5**) и **3** (**2**, **6**) в дихлорэтане (**1**, **5**, **6**) и в C_4mimTf_2N (**2–4**).

концентрации компонентов органической и водной фаз может быть выражена как

$$D_{Ln} = K_{ex}[L]_{(исх)}^s[C_4mimTf_2N]_{(o)}^3[C_4mim^+]_{(b)}^{-3}f^{-3}, \quad (6)$$

где $f = 1 + K_{HNO_3(1)}[H^+][NO_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{HNO_3(2)}[H^+]^2[NO_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{HTf_2N}[H^+][Tf_2N^-]$ – поправка на связывание экстрагента HNO_3 и HTf_2N . Из этого выражения следует, что при постоянной концентрации экстрагента в ИЖ увеличение концентрации HNO_3 в водной фазе, сопровождающееся увеличением концентраций ионов C_4mim^+ и Tf_2N^- в водной фазе, приводит к уменьшению D_{Ln} .

Сопоставление величин D_{Ln} при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами соединений 1–3 показало, что изменение структуры экстрагентов различным образом влияет на эффективность экстракции ионов Ln(III) при использовании в качестве растворителя ИЖ или дихлорэтана (рис. 3). При экстракции растворами экстрагентов в дихлорэтана в виде координационно–сolvатированных нитратов величины D_{Ln} возрастают в ряду $3 < 2 < 1$. При использовании ИЖ в качестве растворителя такой порядок сохраняется только при экстракции Tm(III), Yb(III) и Lu(III). При экстракции La(III)–Gd(III) величины D_{Ln} возрастают в ряду $2 < 1 < 3$, а при экстракции Tb(III)–Er(III) – в ряду $2 < 3 < 1$ (рис. 3). Следует отметить, что при экстракции соединением 1 незначительный синергетический эффект при замене дихлорэтана на ИЖ наблюдается только при экстракции La(III) и Ce(III). Наибольший синергетический эффект наблюдается при экстракции соединением 3, при этом в ряду Ln(III) значение SC увеличивается от 350 для La(III) до 780 для Eu(III), а затем постепенно снижается до 200 при экстракции Lu(III). При использовании ИЖ в качестве растворителя соединение 3 экстрагирует легкие Ln(III) с более высокими D_{Ln} , чем соединение 1, которое при

использовании дихлорэтана в качестве растворителя существенно превосходит соединение 3 по своей экстракционной способности (рис. 3).

Для оценки влияния строения соединений 1–3 на экстракцию ионов Ln(III) в виде комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$ исследована экстракция этих ионов из растворов $LiTf_2N$ растворами 1–3 в дихлорэтана, т.е. в отсутствие ионов C_4mim^+ в системе. Из данных рис. 4 видно, что величины D_{Ln} возрастают в ряду $2 < 3 < 1$. По-видимому, замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения 1 на этиленовый приводит к более заметному снижению устойчивости комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$, чем замена группы $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения 1 на группу $C(O)NOct_2$ (соединение 3).

В системе с низкой концентрацией HNO_3 в водной фазе и низкой концентрацией C_4mimTf_2N в органической, когда связывание экстрагента с HNO_3 и HTf_2N минимально, значения D_{Ln} изменяются симбатно с изменением устойчивости комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$, т.е. в ряду $2 < 3 < 1$ (рис. 5). При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений 1–3 в C_4mimTf_2N из растворов с умеренной и высокой концентрацией HNO_3 порядок изменения величин D_{Ln} в ряду соединений 1–3 существенно изменяется (рис. 3). При этом экстракционная способность соединения 1 в C_4mimTf_2N существенно снижается по сравнению с таковой раствора 1 в дихлорэтана. Это связано, помимо значительной соэкстракции HTf_2N , с затруднениями при обмене ионов NO_3^- , находящихся во внутренней координационной сфере комплексов $LnL_s(NO_3)_3$, на ионы Tf_2N^- при увеличении концентрацией HNO_3 в водной фазе.

Представленные данные показали, что замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения 1 на этиленовый, а также замена группы $P(O)Ph_2$ в молекуле

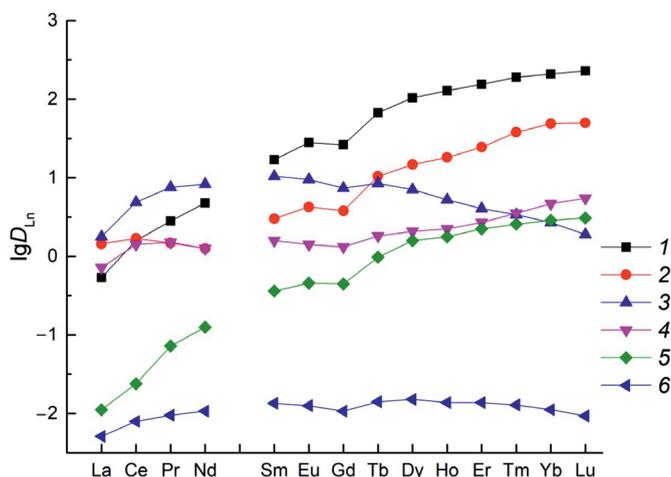


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л соединений 1(1, 2), 2 (4, 5) и 3 (3, 6) в дихлорэтана (1, 5, 6) и в C_4mimTf_2N (2–4).

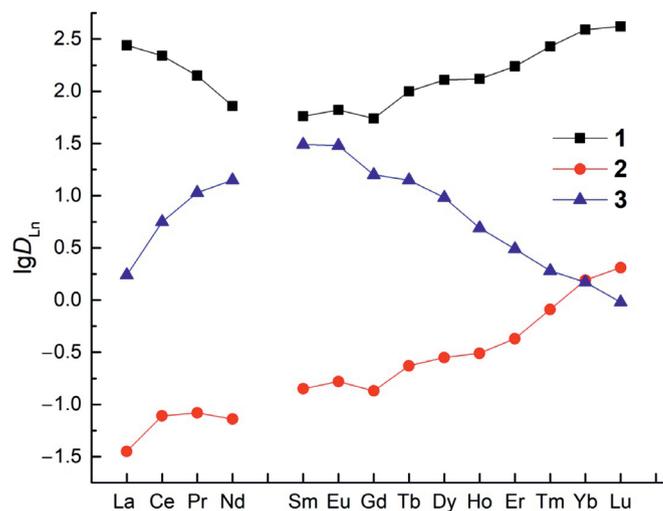


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 0.003 моль/л $LiTf_2N$ растворами 0.002 моль/л соединений 1–3 в дихлорэтана.

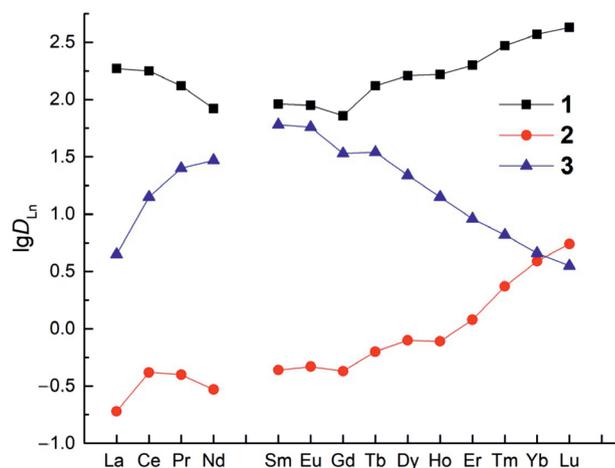


Рис. 5. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 0.01 моль/л HNO₃ растворами 0.01 моль/л соединений 1–3 в дихлорэтано, содержащем 0.05 моль/л C₄mimTf₂N.

соединения 1 на группу C(O)NOct₂ приводит к снижению экстракции ионов Ln(III) растворами соединений 2 и 3 в дихлорэтано. Замена дихлорэтано на C₄mimTf₂N в качестве растворителя сопровождается увеличением D_{Ln} при экстракции соединениями 2 и 3 во всем исследованном диапазоне изменения концентрации HNO₃ в водной фазе. В случае соединения 1 такое увеличение отмечено только при [HNO₃] < 1.5 моль/л. При более высокой концентрации HNO₃ замена дихлорэтано на C₄mimTf₂N в качестве растворителя сопровождается снижением D_{Ln}. Эффект увеличения D_{Ln} при замене дихлорэтано на ИЖ в качестве разбавителя снижается в ряду соединений 3 > 2 > 1 по мере увеличения их экстракционной способности этих соединений в дихлорэтано.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2024 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФВ РАН и ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. 1S, 2S с концентрационными зависимостями коэффициентов распределения. <https://doi.org/10.31857/S0033831124040031>

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. Аляпышев М. Ю., Бабаин В. А., Устынюк Ю. А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. N 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. DOI: 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., Birov S. M. // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067.
6. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. P. 931.
7. Розен А. М., Крупнов В. В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. N 11. С. 1052–1079; *Rozen A.M., Krupnov V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
9. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов В.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331. *Chmutova M.K., Litvina M.N., Pribylova G.A., Ivanova L.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Myasoedov V.F.* // *Radiochemistry.* 1999. Vol. 41. № 4. P. 349.
10. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551. <https://doi.org/10.1080/07366290903044683>
11. Демин С.В., Жиров 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., Tsvadze A. Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 6. P. 897. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 6. С. 919.
13. Kolarik Z. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. Vol. 31. P. 24. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
14. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 307. <https://doi.org/10.1039/c9ra08996>
15. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
16. Atanassova M. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 343. ID 117530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
17. Белова В.В. // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 1. С. 3; *Belova V.V.* // *Radiochemistry.* 2021. V. 63. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
18. 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>
19. 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. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S1066362222020072>
20. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M.* // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. P. 601.
21. *Pribilova G., Smirnov I., Novikov A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
22. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю.* // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 3. С. 396.
23. *Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M.* // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1168.
<https://doi.org/10.1021/ic951325x>
24. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257.
<https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
25. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2592.
26. *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>

Effect of Ionic Liquid on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Phosphoryl-Containing Podands

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

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

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

^c*Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia.*

^d*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, 119991 Russia*
^{*}*e-mail: mager1988@gmail.com*

Received April 22, 2024; revised May 26, 2024; accepted May 29, 2024

The effect of the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide, on the extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions with phosphoryl-containing podands (2-(2-diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy)methyl)diphenylphosphine oxide (**1**), (2-(2-diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy)ethyl)diphenylphosphine oxide (**2**), and 2-[2-(diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-N,N-dioctylacetamide (**3**) was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined. The efficiency of extraction of lanthanides(III) with solutions of compounds **1–3** in dichloroethane from nitric acid solutions increases in the order $3 < 2 < 1$. It has been established that, when replacing dichloroethane with an ionic liquid as a diluent, the extraction efficiency increases. The magnitude of this effect decreases in the series of compounds $3 > 2 > 1$. In the case of compound **1**, the replacement of dichloroethane with an ionic liquid as a solvent is accompanied by a decrease in the extraction of lanthanides(III) at $[\text{HNO}_3] > 1.5 \text{ M}$.

Keywords: extraction, lanthanides(III), phosphoryl-containing podands, ionic liquids