

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Курдакова Светлана Владимировна

**Термодинамические свойства и устойчивость органической
фазы в экстракционных
системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная
кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния)**

02.00.04 «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики на кафедре физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова при поддержке ОАО «УКХ УРАЛХИМ»

Научный руководитель – ***Успенская Ирина Александровна***
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты – ***Тойкка Александр Матвеевич,***
доктор химических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный
университет, заведующий кафедрой
химической термодинамики и кинетики

Гуськов Владимир Николаевич,
доктор химических наук,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник

Борисова Наталия Евгеньевна,
кандидат химических наук,
химический факультет Московского
государственного университета имени
М.В.Ломоносова, старший научный
сотрудник

Защита диссертации состоится «21» декабря 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/154198232/>

Автореферат разослан «19» ноября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производство и потребление редкоземельных элементов (РЗЭ) является одной из активно обсуждаемых тем в современной экономике, поскольку регулярно появляются новые сферы применения лантаноидов, и, в то же время, увеличивается количество продуктов, имеющих в своем составе РЗЭ. Так, значительно возросло использование лантаноидов для получения оптоволокна и устройств памяти, изготовления аккумуляторов и топливных элементов. Перспективным направлением применения РЗЭ является изготовление солнечных батарей и электромобилей. Характерной особенностью современного производства является акцентирование на наукоемкие технологии с высокой добавленной стоимостью. В этой связи следует отметить расширение круга международных компаний, занимающихся получением РЗЭ, однако монополистом в этой сфере пока остается Китай. По этой причине развитие промышленности РЗЭ в России поставлено в последние годы в разряд первоочередных. В настоящее время ведутся разработки по получению лантаноидов из фосфогипса – отходов, образующихся при получении фосфорной кислоты из апатитового сырья. Возможность попутного извлечения ценных веществ не только способствует повышению рентабельности производства фосфорной кислоты, но и частично решает проблему утилизации отходов. Одним из технологических этапов комплексной переработки фосфогипса является жидкофазная экстракция; с ее помощью можно получить концентрат РЗЭ, а при подборе подходящего экстрагента провести его разделение на индивидуальные лантаноиды. Одним из начальных этапов разработки любой новой технологии является построение физико-химических (в частности, термодинамических) моделей протекающих процессов. Для параметризации таких моделей необходимо располагать определенным набором экспериментальных данных, обеспечивающих получение статистически значимых оценок параметров.

Объектами исследования данной работы выбраны экстракционные системы ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК, H_2A_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния). Три редкоземельных элемента – самарий, европий и гадолиний – входят в среднюю группу РЗЭ, неодим находится на границе между легкой и средней группой. Принадлежность компонентов изучаемых систем к разным группам РЗЭ позволит в перспективе использовать полученные результаты для оценки эффективности использования Д2ЭГФК как для внутри-, так и межгруппового разделения редкоземельных элементов.

Цель работы – получение набора экспериментальных данных о термодинамических свойствах органической фазы и условиях ее устойчивости в системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния) для последующего построения термодинамических моделей и оптимизации процесса разделения РЗЭ экстракцией азотнокислых растворов лантаноидов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой в присутствии разбавителя; в качестве последнего в настоящей работе выбран *o*-ксилол (C_8H_{10}).

Работа является частью комплексных исследований, проводимых в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по физико-химическому моделированию экстракционных процессов разделения РЗЭ.

Для реализации цели, поставленной в диссертационном исследовании, необходимо решить следующие **задачи** (перечислены в порядке возрастания размерности изученных систем):

- исследовать фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов системы *o*-ксилол – Д2ЭГФК, оценить степень их отклонения от идеальности;
- измерить давление насыщенного пара над растворами систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, A = C₁₆H₃₄PO₄) и рассчитать парциальные термодинамические функции растворителя в этой системе, на основании чего сделать вывод о корректности использования приближения идеального раствора при описании органической фазы таких систем;
- измерить плотность растворов систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) и бинарных подсистем Д2ЭГФК – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) при температуре 298.15 К;
- определить растворимость ди-(2-этилгексил)фосфатов неодима, самария, европия и гадолиния (LnA₃) в Д2ЭГФК и в смесях *o*-ксилола с Д2ЭГФК, оценить границу устойчивости жидкой фазы систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ (Nd, Sm, Eu, Gd) при 298.15 К;
- определить составы равновесных фаз в системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния) при 298.15 К;
- уточнить составы комплексов, образующихся в органической фазе систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния) при разных условиях, оценить термодинамические константы комплексообразования ионов Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ с Д2ЭГФК в *o*-ксилоле.

Данные о равновесиях «жидкость – пар» и «жидкость – твердая фаза» необходимы для построения термодинамической модели процесса экстракции нитратов лантаноидов Д2ЭГФК с последующим прогнозом степени извлечения РЗЭ и устойчивости органической фазы; объемные свойства представляют непосредственный интерес для моделирования реологических свойств экстракционных систем на основе Д2ЭГФК и *o*-ксилола. Измерения преимущественно выполнены при 298.15 К, так как экстракционные каскады обычно функционируют при комнатной температуре.

Основными экспериментальными методами исследования, использованными в работе, являлись метод изотермического насыщения, статический вариант метода давления насыщенного пара, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ³¹P и ¹H, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ) с масс-спектральным анализом состава отходящих газов, вибрационный метод измерения плотности растворов. Химический анализ равновесного состава фаз проводили с использованием метода индуктивно-связанной плазмы (ИСП-АЭС, ИСП-

АЕС), спектрофотометрии, элементного анализа, потенциометрического титрования, рентгенофазового (РФА) и энергодисперсионного анализов (РСМА), инфракрасной спектроскопии (ИКС). Для определения параметров термодинамических моделей и проведения вспомогательных вычислений использован пакет программ MatLab.

Достоверность полученных результатов определяется использованием методологии комплексного подхода к исследованию сложных явлений, применением независимых и взаимно дополняющих методов исследования, а также сопоставлением расчетных и экспериментальных данных с имеющимися литературными данными.

Научная новизна.

В ходе исследований *впервые*

- экспериментально определены термодинамические свойства растворов и фазовые равновесия в системе *o*-ксилол – Д2ЭГФК; показано, что жидкая фаза этой системы характеризуется положительными отклонениями от идеальности;
- измерено давление насыщенного пара *o*-ксилола над растворами систем $o\text{-C}_8\text{H}_{10} - \text{H}_2\text{A}_2 - \text{LnA}_3$ ($\text{A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$, $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$) при 298.15, 303.15, 308.15 К, рассчитаны парциальные термодинамические функции *o*-ксилола; показано, что растворы таких систем не являются идеальными, что необходимо учитывать при моделировании экстракционных равновесий в реальных системах;
- измерена плотность растворов систем $\text{H}_2\text{A}_2 - \text{LnA}_3$ и $o\text{-C}_8\text{H}_{10} - \text{H}_2\text{A}_2 - \text{LnA}_3$ ($\text{A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$, $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$) при 298.15 К;
- измерена растворимость ди-(2-этилгексил)фосфатов неодима, самария, европия, гадолиния в Д2ЭГФК без разбавителя в интервале температур 283.15 – 323.15 К;
- построены фрагменты изотермических сечений фазовых диаграмм систем $o\text{-C}_8\text{H}_{10} - \text{Д2ЭГФК} - \text{LnA}_3$ ($\text{A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$, $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$) при 298.15 К без учета областей гелеобразования.

В результате проведенных исследований *уточнены*

- составы комплексов РЗЭ с Д2ЭГФК в твердой и жидкой фазах (в присутствии *o*-ксилола);
- данные по объемным свойствам растворов бинарной системы *o*-ксилол – Д2ЭГФК.

Положения, выносимые на защиту:

- фрагменты фазовых диаграмм бинарных и тройных систем, образованных *o*-ксилолом, Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфатом неодима (самария, европия, гадолиния);
- термодинамические свойства растворов бинарных и тройных систем, образованных *o*-ксилолом, Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфатом неодима (самария, европия, гадолиния);
- термодинамические константы комплексообразования Nd, Sm, Eu, Gd с Д2ЭГФК в *o*-ксилоле, рассчитанные с использованием экспериментальных данных экстракционных равновесий многокомпонентных систем (Д2ЭГФК – *o*-ксилол – во-

да – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния) с учетом неидеальности органической и водной фазы;

- рекомендации по использованию полученных экспериментальных данных при построении термодинамических моделей экстракционных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты являются основой построения термодинамических моделей реальных экстракционных систем, а также могут быть использованы при проверке адекватности различных вариантов таких моделей. Рассчитанные термодинамические функции фаз представляют собой фундаментальные физико-химические величины и могут быть использованы при расчете любых процессов с участием исследованных веществ. Работа выполнена по заказу АО «ОХК УРАЛХИМ» в рамках совместного проекта с ВМУ («Воскресенские Минеральные Удобрения») и направлена на разработку новой технологии извлечения и разделения РЗЭ из отвалов фосфогипса.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации; выполнении основного объема экспериментальной работы, связанной с получением термодинамических данных по исследуемым системам, синтезе и физико-химическом анализе стехиометрических фаз; критическом анализе и обработке данных; участии в планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения; в обсуждении результатов; подготовке публикаций и докладов.

Рентгенофазовый анализ ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ выполнен н.с. Быковым М.А. (лаборатория химической термодинамики), ИК-спектры ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ зарегистрированы к.х.н. Колесник И.В. (кафедра неорганической химии). Расчеты фазовых диаграмм, их сечений и проекций проведены совместно с сотрудником лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ к.х.н. Коваленко Н.А.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и тезисы к докладам, представленным на международных научных конференциях. Основные результаты работы докладывались на Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2016», XX и XXI Международных конференциях по химической термодинамике в России (RCCT-2015, RCCT-2017) и 29-м Европейском симпозиуме по прикладной термодинамике (ESAT 2017), на 10-й Международной конференции по f-элементам (ICFE 10).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 133 страницах машинописного текста (включая приложение), иллюстрирована 70 рисунками и 50 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 123 наименование. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их

обсуждения, перечня основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

В этом разделе обоснована актуальность изучения термодинамических свойств и фазовых равновесий в системах, образованных ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, *o*-ксилолом, водой, азотной кислотой, нитратом неодима (самария, европия, гадолиния); перечислены объекты исследования, сформулированы цель диссертации, задачи и положения, выносимые на защиту.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава «Обзор литературы» состоит из четырех разделов, первые два посвящены термодинамике экстракционных процессов, третий раздел – структуре и свойствам твердых ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, в четвертом разделе представлены выводы, обосновывающие постановку задач настоящей работы.

В первом разделе рассмотрены подходы к описанию экстракционных процессов систем различной природы, а также представлены формулы для расчета основных характеристик процесса экстракции.

Второй раздел содержит информацию об экстракционных равновесиях в системах вода – азотная кислота – органический разбавитель – Д2ЭГФК – нитрат РЗЭ. Приведены возможные механизмы комплексообразования лантаноидов с Д2ЭГФК в разных средах с различными разбавителями. Выделены факторы (концентрация экстрагента, содержание лантаноида в водной фазе, кислотность среды, природа разбавителя), оказывающее существенное влияние на извлечение РЗЭ с помощью Д2ЭГФК. Приведены литературные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим характеристикам подсистем, образующих экстракционную систему вода – азотная кислота – органический разбавитель – Д2ЭГФК – нитрат РЗЭ.

По результатам анализа литературы сделан вывод об отсутствии информации об экстракционных равновесиях индивидуальных РЗЭ в азотнокислой среде и смешанном органическом растворителе Д2ЭГФК – *o*-ксилол, необходимой для оценки численных значений параметров термодинамических моделей. Приведены аргументы, не позволяющие использовать представленные в литературе данные экстракционных экспериментов для целей настоящего исследования. Показано, что надежные экспериментальные данные для бинарных систем Д2ЭГФК – разбавитель, необходимые для термодинамического моделирования, представлены фрагментарно. При расчете коэффициентов активности Д2ЭГФК из литературных данных по коэффициентам активности разбавителя наблюдаются сильные расхождения; при этом для выяснения причин их возникновения информации, представленной в литературе, недостаточно.

В третьем разделе рассмотрены литературные данные о методах синтеза, идентификации и свойствах ди-(2-этилгексил)фосфатов. Отмечено, что отсутствуют

сведения о растворимости ди-(2-этилгексил)фосфатов в Д2ЭГФК без разбавителя, а также не найдены литературные данные по термодинамическим и объемным свойствам тройных систем ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида – Д2ЭГФК – разбавитель.

Четвертый раздел содержит выводы по результатам анализа литературных сведений и включает сформулированные задачи настоящего исследования. Ключевой задачей диссертационной работы является восполнение недостающей экспериментальной информации для последующего построения высококачественных термодинамических моделей, параметры которых можно использовать как для интерполяции, так и для экстраполяции характеристик экстракционных систем.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В разделе «**Реактивы**» приведены паспорта используемых в работе реагентов, а также методики очистки Д2ЭГФК.

Раздел «**Методы идентификации фазового состава образцов**» включает описание методов исследования и их приборное исполнение.

Дифрактограммы образцов оксидов РЗЭ получали с помощью камеры Гинье Huber (геометрия съемки на прохождение, Ge-монохроматор, Cu K α 1-излучение, интервал съемки 2θ 5–80°, шаг 0.01°). Для рентгенофазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2 и пакет программ STOE WinXPow.

Рентгеноспектральный микроанализ и элементный анализ Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ проводили с помощью растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP производства компании LEO Carl Zeiss SMT Ltd (Германия), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (EDS) INCA Energy + Oxford 350-Max 80 с дрейфовым кремниевым детектором.

Метод **газовой хроматографии** использовали для нахождения содержания основного компонента и наличия примесей в *o*-ксилоле. Для этих целей применяли газовый хроматограф Кристалл 2000М с колонкой Supelcowax-10 (30 м / 0.32 мм / 1.0 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

Кислотность растворов (*c*(HNO₃)), а также наличие примесей в Д2ЭГФК определяли **потенциометрическим титрованием** с помощью автоматического потенциометрического титратора TitroMatic 1S производства фирмы Crison.

Спектры ЯМР ¹H, ³¹P получали с помощью спектрометра ЯМР Bruker Avance 600 MHz.

Анализ на содержание воды в образцах Д2ЭГФК и *o*-ксилола проводили по методу Фишера на автоматическом титраторе Mettler Toledo C20.

Метод ИСП - АЭС использовали для определения элементного состава растворов РЗЭ и азотной кислоты с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 duo (производитель Thermo scientific).

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 (Германия) в интервале температур 298.2–503.2 К со скоростями нагрева 5–10 К/мин. Ошибку калибровки, не превышающую 2% по теплоте и 0.2°C по температуре, определяли по стандарту In.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 (Германия) в интервале температур 303.2-873.2 К в потоке осушенного воздуха со скоростью потока 10 мл/мин. Ошибка при измерении температуры составляла не более 0.1°C (величина определялась по стандартам In, Bi, Ag). Погрешность измерения потери массы не превышала 0.5% (определено по стандарту $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Спектрофотометрический анализ исходных растворов и водной фазы после экстракции проводили с помощью реагента арсеназо III (ч.д.а.) по методике, описанной в работе Uhrovchik et al. [1].

Плотность исходных реагентов и фаз после экстракции измеряли, используя вибрационный плотномер ВИП-2МР со встроенным термостатом. Точность поддержания температуры $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Предел допустимой абсолютной погрешности измерения плотности не превышал ± 0.0001 г/мл.

Вывод об отсутствии нитрат-ионов в органической фазе, равновесной с водной, делали по результатам **качественной реакции с дифениламином в сернокислой среде** (предел обнаружения NO_3^- составляет 18 мкг/мл) [2].

Раздел «**Методы исследования свойств фаз**» содержит методики экстракционных исследований, а также описание методов определения объемных и термодинамических свойств исследуемых систем.

Экстракцию проводили в делительных воронках на 100 мл при температуре $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (298.15 К). Концентрацию металла в водной фазе до и после экстракции определяли независимыми методами: спектрофотометрическим методом с реагентом арсеназо III и ИСП-АЭС.

Измерение давления насыщенного пара. Парожидкостное равновесие исследовали с помощью установки, детально описанной в работе [3]. При 298.15 К ошибка измерения не превышала 0.5%, при 308.15 К составляла 1%.

Определение растворимости. Для определения растворимости комплексов LnA_3 в Д2ЭГФК и ее смеси с *o*-ксилолом была использована оригинальная методика, основанная на изменении плотности растворителя при растворении в нем комплексов РЗЭ. Строя зависимости плотности от состава в области гомогенности и для жидкости, равновесной с твердой фазой, по пересечению двух линий определяли состав насыщенного раствора.

В разделе «**Обработка результатов измерений**» представлены аналитические зависимости, по которым рассчитывали свойства исследуемых растворов. Расчеты проводили с помощью программ, написанных в среде MATLAB. Для определения параметров моделей использовали целевые функции, минимум которых соответствовал оптимальному описанию экспериментальных данных предлагаемыми аналитическими зависимостями.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и идентификация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ. Синтез комплексов РЗЭ с Д2ЭГФК проводили согласно методике, описанной в работе [4]. Получен-

ные комплексы идентифицировали методами РФА, ТГ, ДСК, РСМА, ИКС и элементным анализом. Рефлексы на полученных дифрактограммах LnA_3 идентичны приведенным в работах [5,6]. Содержание С, Н в образцах находили, используя элементный анализатор vario MICRO cube (Германия). Количество лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Gd) и фосфора в образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом и спектрофотометрией соответственно. Микрофотография комплекса EuA_3 приведена на рисунке 1; результаты элементного анализа представлены в таблице 1.

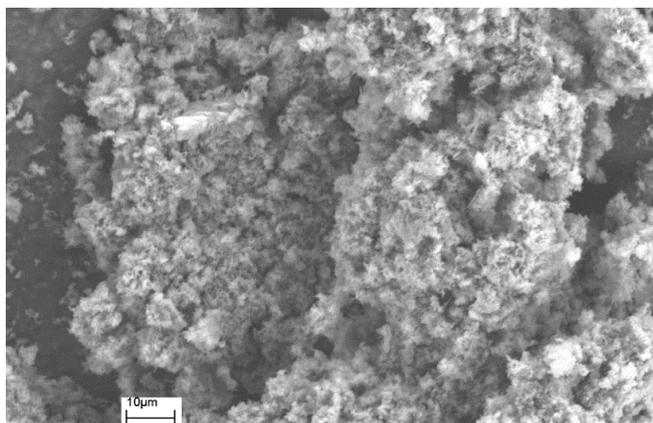


Рисунок 1. Микрофотография РЭМ ди-(2-этилгексил)фосфата европия

Таблица 1. Химический состав (w, масс.%) образцов ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ (неодима, самария, европия, гадолиния)

Ln	С		Н		Р		Ln	
	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено
Nd	52.01	51.21	9.27	9.48	8.38	8.61	13.01	12.90
Sm	51.72	51.46	9.22	9.33	8.34	8.47	13.01	13.50
Eu	51.65	51.42	9.21	9.38	8.32	8.71	13.61	13.64
Gd	51.41	51.42	9.17	9.37	8.29	8.34	14.02	13.99

Полученные комплексы являются безводными соединениями, что подтверждают ИК-спектры и ТГ-кривые.

Система *o*-ксилол – Д2ЭГФК

Объемные свойства растворов системы *o*-ксилол – Д2ЭГФК. Значения плотности для индивидуального *o*-ксилола, полученные в настоящей работе, находятся в удовлетворительном согласии с величинами, рекомендуемыми в обзоре [7], относительное отклонение не превышает 0.5%. На рисунке 2 представлены экспериментальные и расчетные значения плотности раствора системы *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) при 298.15 К.

Для описания избыточного объема раствора использовали полином:

$$V^E = x \cdot (1 - x) \cdot (l_0 + l_1 \cdot (1 - 2x)), \quad (1)$$

где x – мольная доля 2-го компонента, l_0 , l_1 – варьируемые параметры, равные $l_0 = -(0.813 \pm 0.02)$, $l_1 = -(0.488 \pm 0.06)$. Плотность растворов рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{\sum_i^N M_i \cdot x_i}{\sum_i^N \frac{M_i \cdot x_i}{\rho_i^0} + V^E}, \quad (2)$$

где M_i и ρ_i^0 – молярная масса и плотность чистого компонента i , соответственно, N – номер компонента. Отклонение между рассчитанными и измеренными значениями плотности не превышает 10^{-4} г/мл. На основании полученных данных сделан вывод о приемлемой точности определения состава раствора по результатам измерений плотности.

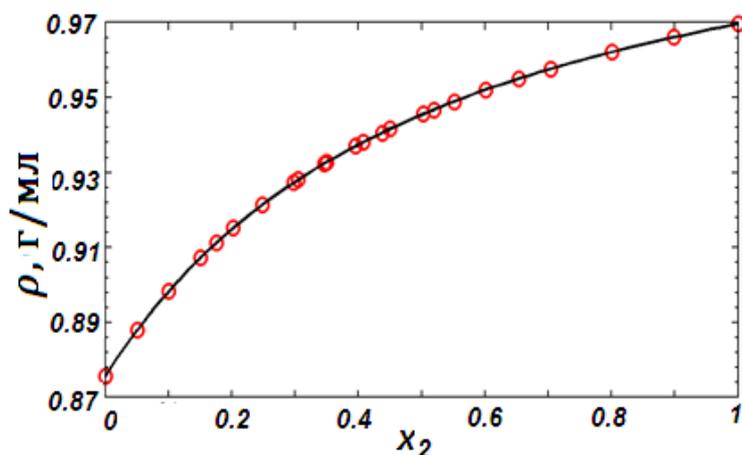


Рисунок 2. Зависимость плотности раствора системы *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) от состава при 298.15 К; символы – экспериментальные данные, линия – расчет

В исследованной области составов аномалий на концентрационной зависимости избыточного объема бинарных смесей при комнатной температуре не обнаружено. Для всех изученных растворов получены отрицательные значения избыточного мольного объема: $V^E = -0.05 \div -0.25$ мл/моль.

Измерение давления насыщенного пара. Экспериментальные данные, полученные на установке по измерению давления пара статическим методом, для исследуемых растворов системы *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) изображены на рисунке 3.

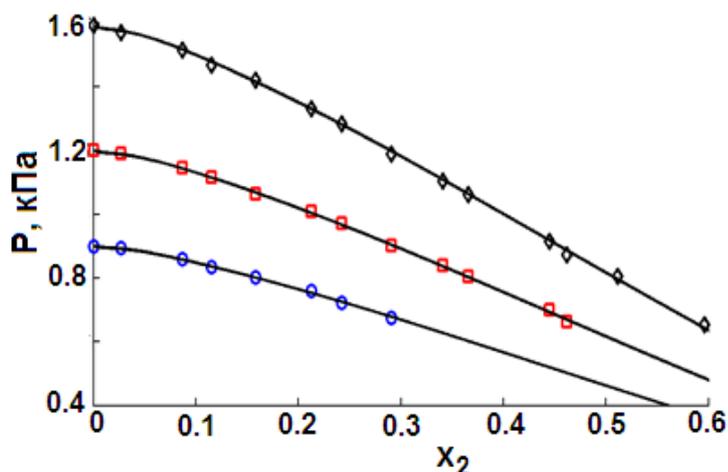


Рисунок 3. Зависимость давления насыщенного пара в системе *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) при 298.15, 303.15 и 308.15 К; символы – экспериментальные данные (круги – 298.15 К, квадраты – 303.15 К, ромбы – 308.15 К), линии – расчет по модели UNIQUAC

Расчет активности *o*-ксилола проводили по формуле:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^S}, \quad (3)$$

где P_i – парциальное давление компонента над раствором; P_i^s – давление насыщенного пара над чистым *o*-ксилолом. Значения коэффициентов активности *o*-ксилола в исследуемых растворах системы *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) при 308.15 К изображены символами на рисунке 4.

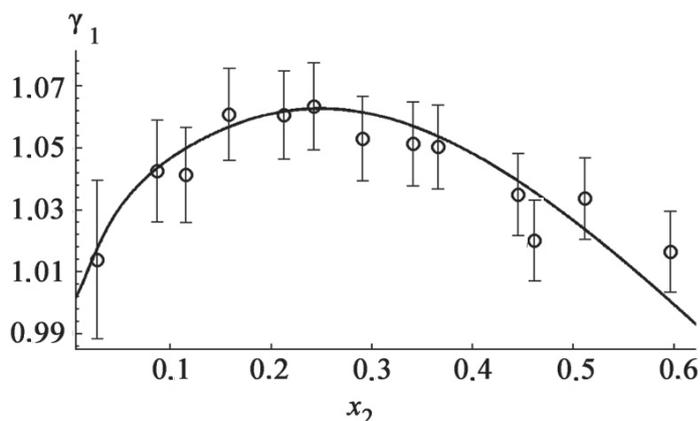


Рисунок 4. Зависимость коэффициента активности *o*-ксилола от состава раствора системы *o*-ксилол (1) – Д2ЭГФК (2) при 308.15 К; символы – экспериментальные данные, линия – расчет по модели UNIQUAC

Для построения термодинамической модели данной органической системы использована модель UNIQUAC. Рассчитанные значения давления насыщенного пара и коэффициентов активности *o*-ксилола изображены сплошными линиями на рисунках 3 и 4 соответственно. Одной из особенностей изученной системы является малая концентрационная область выполнения закона Рауля. Максимальные положительные отклонения от идеальности наблюдаются для смесей с соотношением компонентов $o\text{-C}_8\text{H}_{10}/\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4 = 3/1$.

Фазовые равновесия в системе *o*-ксилол – Д2ЭГФК исследовали методом ДСК. Составы смесей, соответствующие им температуры ликвидуса (рисунок 5), а также коэффициенты активности *o*-ксилола, рассчитанные из условия равновесия раствора с твердым *o*-ксилолом, приведены в таблице 2. Для всех исследованных составов коэффициент активности *o*-ксилола больше 1, т.е. для этого компонента наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля.

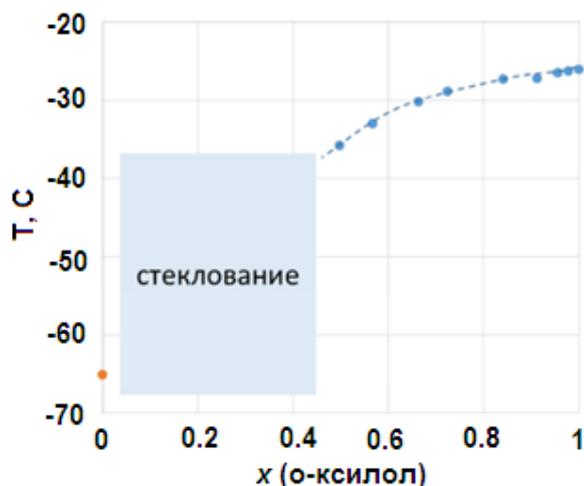


Рисунок 5. Фрагмент фазовой диаграммы системы *o*-ксилол – Д2ЭГФК

Таблица 2. Координаты кривой ликвидус и коэффициенты активности *o*-ксилола в системе Д2ЭГФК – *o*-ксилол (*w*, *x* – массовая и мольная доля *o*-ксилола)

<i>w</i>	<i>x</i>	<i>T</i> _l , К	ln γ	γ	<i>w</i>	<i>x</i>	<i>T</i> _l , К	ln γ	γ
1	1	247.07	0	1	0.725	0.889	244.34	0.044	1.045
0.977	0.992	246.88	0.003	1.003	0.664	0.857	242.98	0.042	1.043
0.955	0.985	246.68	0.005	1.005	0.568	0.8	240.14	0.032	1.033
0.913	0.97	245.99	0.002	1.002	0.497	0.75	237.34	0.016	1.016
0.841	0.941	245.91	0.029	1.03					

Составы с содержанием в смеси более 30 об.% Д2ЭГФК стекловались при температуре ниже -70°C . Область фазовой диаграммы, доступная экспериментальному изучению методом ДСК, ограничена составами с массовой долей Д2ЭГФК $x = 0.5$.

Системы *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноида

Комплексы LnA_3 не растворяются в *o*- C_8H_{10} ; этот вывод был сделан по результатам сравнения плотности полученного раствора и чистого *o*-ксилола, а также при анализе ЯМР спектров растворов, равновесных с твердой фазой, на ядрах ^{31}P . После длительного выдерживания комплексов в *o*-ксилоле растворы становились вязкими, что, вероятно, связано с набуханием ди-(2-этилгексил)фосфатов в органическом растворителе; набухание подобных соединений в CCl_4 , C_6H_6 наблюдалось в работе [4].

Системы Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат неодима (самария, европия, гадолиния)

Объемные свойства растворов. Экспериментальные и рассчитанные значения плотности индивидуальных соединений и бинарных смесей Д2ЭГФК – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) приведены в таблице 3 и на рисунке 6. В зависимости от партии изготовления, плотность Д2ЭГФК варьируется, причем разница в измеряемых значениях превышает погрешность эксперимента (0.0005 и 0.0001 г/мл, соответственно). Различия между плотностями очищенной и неочищенной Д2ЭГФК оказалась еще больше: ~ 0.002 г/мл. Для оценки влияния примесей в Д2ЭГФК на значения параметров модели поставлено несколько серий экспериментов с растворами NdA_3 в Д2ЭГФК разной степени чистоты: с неочищенной Д2ЭГФК разных поставок одного производителя и очищенной Д2ЭГФК (таблица 3). Обработка результатов эксперимента показала, что примеси Д2ЭГФК вносят не очень существенный вклад в избыточные объемы растворов (в отличие от плотностей).

Комплексы LnA_3 при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, поэтому плотности (и мольные объемы) жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ при 298.15 К оценивали как варьируемые параметры при моделировании бинарных подсистем Д2ЭГФК – LnA_3 . В ходе расчетов установили, что для адекватного описания экспериментальных данных по плотности бинарных систем Д2ЭГФК – LnA_3 парамет-

ры взаимодействия Д2ЭГФК с LnA_3 не требуются: достаточно в качестве параметра использовать плотности чистых жидких LnA_3 .

Экспериментальные и расчетные данные, полученные для бинарных растворов, были использованы для моделирования объемных свойств трехкомпонентных систем, а также в качестве калибровочных кривых для определения содержания лантаноида в Д2ЭГФК в органической фазе.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения плотности (ρ) Д2ЭГФК, *o*-ксилола, и LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при температуре $T = 298.15 \text{ K}$

Компонент	ρ , г/мл	Компонент	ρ , г/мл
Д2ЭГФК ¹	0.9710 ^a	NdA_3	1.1403 ± 0.0005^b
Д2ЭГФК ²	0.9705 ^a	SmA_3	1.1418 ± 0.0008^b
Д2ЭГФК ³	0.9691 ^a	EuA_3	1.1406 ± 0.0014^b
<i>o</i> -ксилол	0.8756 ^a	GdA_3	1.1455 ± 0.0014^b

¹ Д2ЭГФК из 1-й партии без очистки, ² Д2ЭГФК из 2-й партии без очистки, ³ Д2ЭГФК из 1-й партии после очистки, ^a экспериментальные данные, ^b расчетные значения (доверительный интервал 95%).

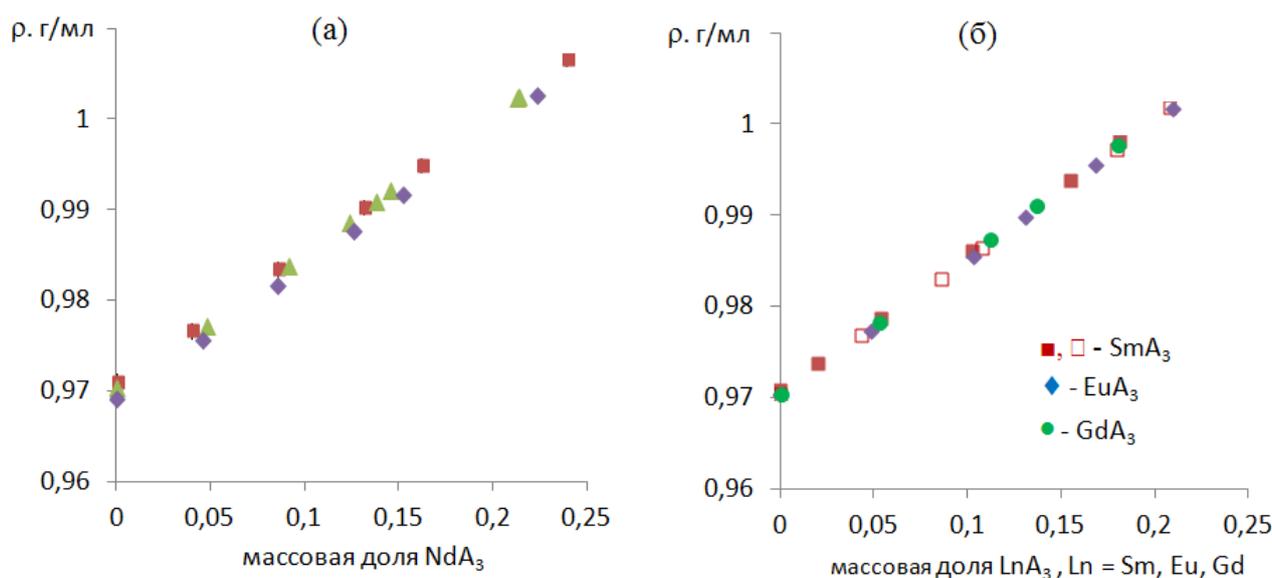


Рисунок 6. Плотность (ρ) бинарных растворов {Д2ЭГФК (1) + LnA_3 (2)} как функция массовой доли LnA_3 (w_2) при температуре 298.15 K: (а) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (б) $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$. Разными символами обозначены результаты разных серий измерений (а) и с разными Ln (б)

Давление насыщенного пара растворов бинарных систем Д2ЭГФК – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) измерить не удалось ввиду низкой летучести реагентов.

Фазовые равновесия. Метод ДСК оказался непригоден для построения фазовых диаграмм систем $\text{H}_2\text{A}_2 - \text{LnA}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) из-за стеклования растворов. Растворимость комплексов LnA_3 в Д2ЭГФК определяли с использованием результатов измерений плотности растворов, описанных выше. Метод заключался в разбавле-

нии насыщенного раствора над осадком, с последующим измерением его плотности и расчетом растворимости комплекса с учетом разбавления. Графическая иллюстрация данного метода представлена на рисунке 7 на примере NdA_3 .

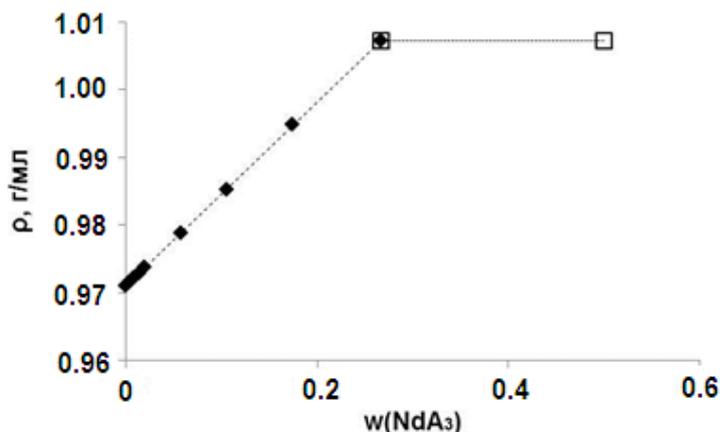


Рисунок 7. Определение растворимости NdA_3 в Д2ЭГФК. Сплошные ромбы – плотность раствора, незакрашенные квадраты – плотность раствора над осадком

В ходе аналогичных экспериментов с LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) установлено, что растворимость комплексов в Д2ЭГФК уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ и увеличивается с ростом температуры (рисунок 8).

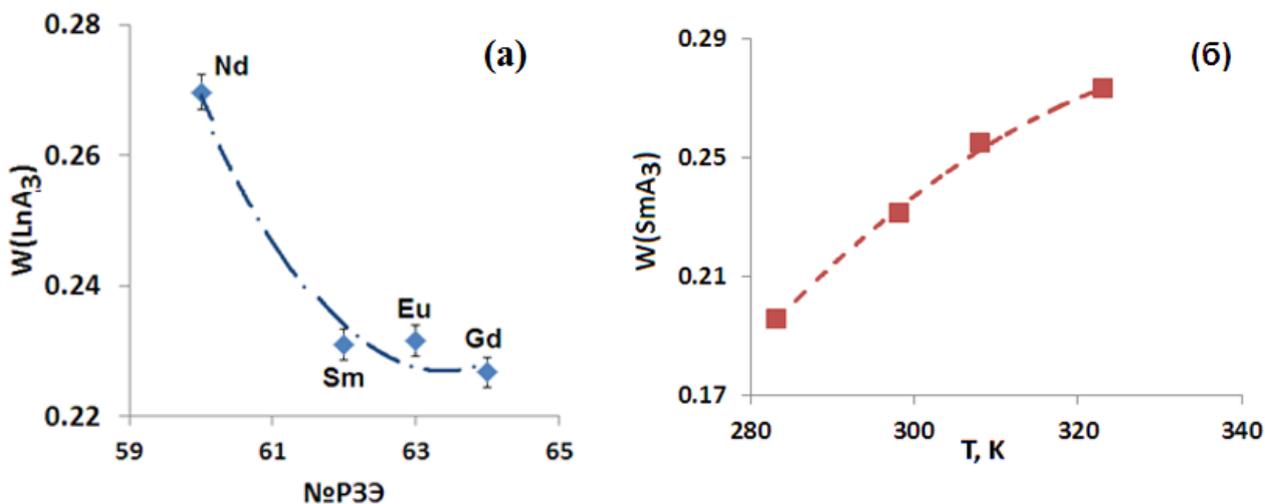


Рисунок 8. Зависимость растворимости ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ от порядкового номера (а) и температуры (б)

Из общей зависимости выпадает EuA_3 , растворимость данного комплекса в пределах погрешности равна растворимости SmA_3 . Подобная аномалия в изменении свойств наблюдалась и в рассчитанных значениях плотности жидких LnA_3 (таблица 2). Причиной этого является особенность заполнения электронной оболочки европия, вследствие чего проявляются аномалии в физико-химических свойствах соединений данного элемента по сравнению с другими РЗЭ легкой и средней группы [8].

Системы *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфат неодима (самария, европия, гадолиния)

Объемные свойства растворов. Измеренные значения плотности жидкой фазы систем *o*-C₈H₁₀ – H₂A₂ – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd), при 298.15 К и разных соотношениях H₂A₂/*o*-C₈H₁₀ приведены на рисунках 9 – 12. Для описания избыточного объема раствора использовали полиномиальные зависимости

$$V^E = x_1x_2(l_{12}^0 + l_{12}^1(x_1 - x_2)) + x_1x_3(l_{13}^0 + l_{13}^1(x_1 - x_3)) + x_2x_3(l_{23}^0 + l_{23}^1(x_2 - x_3)) \quad (4),$$

где x – мольная доля; l_{12}^0 и l_{12}^1 – параметры взаимодействия бинарной системы *o*-ксилол – Д2ЭГФК; l_{13}^0 и l_{13}^1 – параметры взаимодействия компонентов бинарных систем LnA₃ – Д2ЭГФК (приняты равными нулю); l_{23}^0 и l_{23}^1 – параметры взаимодействия компонентов бинарной системы *o*-ксилол – LnA₃. Исследования системы *o*-ксилол – NdA₃ методами ³¹P ЯМР и термогравиметрии показали, что растворимость ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов в *o*-ксилоле находится за пределами обнаружения. Поэтому бинарные параметры взаимодействия *o*-ксилол – LnA₃ (l_{23}^0) были определены при моделировании объемных свойств трехкомпонентных систем Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3). Значения параметров приведены в таблице 4. Если приписать нулевое значение бинарному параметру взаимодействия l_{23}^0 , то максимальное отклонение (МО) значений ρ достигает $6.0 \cdot 10^{-4}$ г/мл, тогда как при его варьировании величина МО не превышает $3.5 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Таблица 4. Значения параметров для вычисления плотности трехкомпонентных растворов систем Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3)

Система	l_{23}^0	СОО, %	МО·10 ⁴ , г/мл
Д2ЭГФК – <i>o</i> -ксилол – NdA ₃	0	0.013	2.8
	-2.6 ± 1.4	0.010	1.3
Д2ЭГФК – <i>o</i> -ксилол – SmA ₃	0	0.021	6.0
	-7.3 ± 1.1	0.005	1.4
Д2ЭГФК – <i>o</i> -ксилол – EuA ₃	0	0.014	4.1
	-2.1 ± 2.5	0.013	3.3
Д2ЭГФК – <i>o</i> -ксилол – GdA ₃	0	0.017	5.6
	-5.1 ± 3.0	0.011	3.5

l_{12}^0 и l_{23}^0 – параметры бинарной системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол; не представленные в таблице параметры l_{ij} приняты равными нулю. Среднее относительное отклонение $COO = 1/N \cdot \sum |\rho^{экс} - \rho^{расч}| / \rho^{экс} \cdot 100\%$, где $\rho^{экс}$ и $\rho^{расч}$ – экспериментальное и расчетное значение плотности, N – номер экспериментальной точки; максимальное отклонение $МО = \max(|\rho^{экс} - \rho^{расч}|)$.

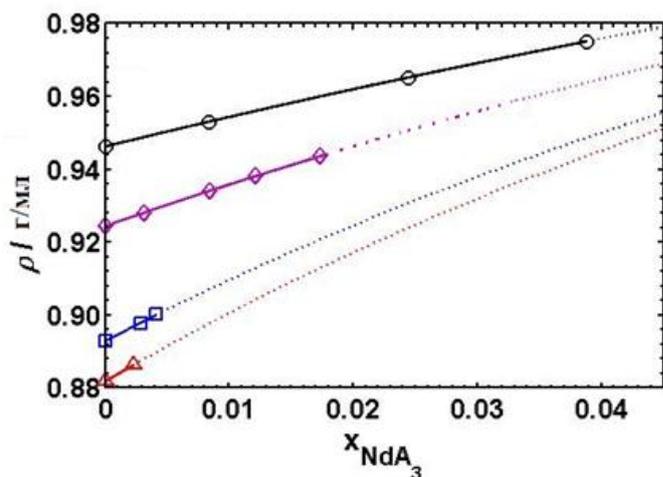


Рисунок 9. Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) значения плотности растворов системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – NdA_3 (3). Черные круги – $x_1/x_2 = 0.9991$, фиолетовые ромбы – $x_1/x_2 = 0.3674$, синие квадраты – $x_1/x_2 = 0.0781$, красные треугольники – $x_1/x_2 = 0.0246$

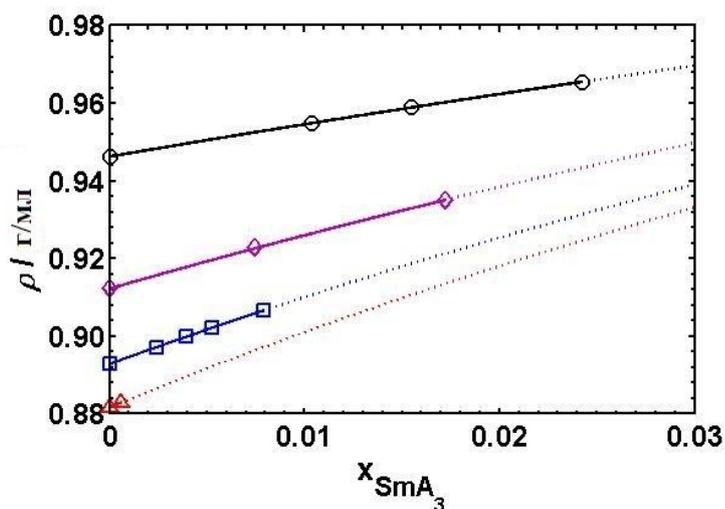


Рисунок 10. Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) значения плотности растворов системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – SmA_3 (3). Черные круги – $x_1/x_2 = 0.9991$, фиолетовые ромбы – $x_1/x_2 = 0.2190$, синие квадраты – $x_1/x_2 = 0.0781$, красные треугольники – $x_1/x_2 = 0.0246$

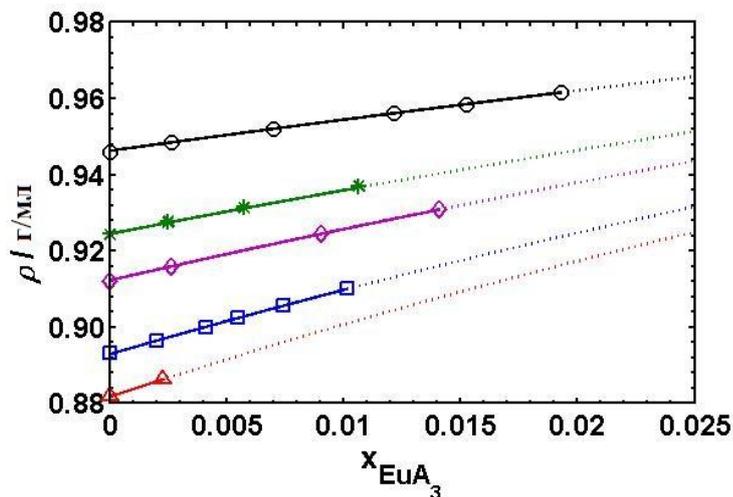


Рисунок 11. Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) значения плотности растворов системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – EuA_3 (3). Черные круги – $x_1/x_2 = 0.9991$, зеленые звездочки – $x_1/x_2 = 0.3674$, фиолетовые ромбы – $x_1/x_2 = 0.2190$, синие квадраты – $x_1/x_2 = 0.0782$, красные треугольники – $x_1/x_2 = 0.0246$

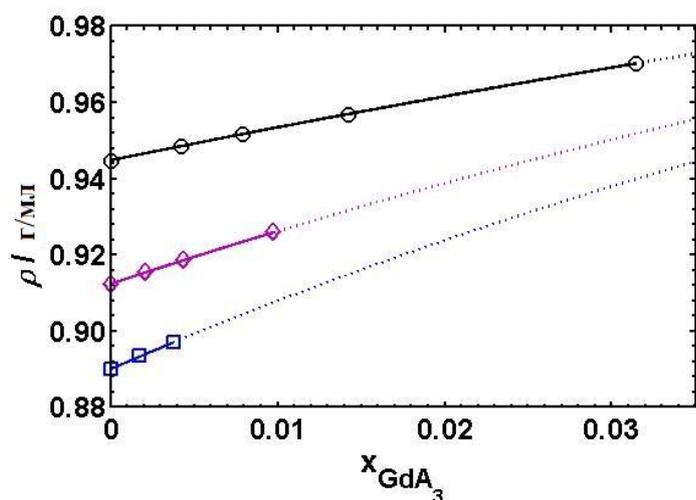


Рисунок 12. Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) значения плотности растворов трехкомпонентной системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – GdA_3 (3). Черные круги – $x_1/x_2 = 0.9243$, фиолетовые ромбы – $x_1/x_2 = 0.2206$, синие квадраты – $x_1/x_2 = 0.0634$

*Парциальные термодинамические свойства *o*-ксилола в растворах систем $o-C_8H_{10} - H_2A_2 - LnA_3$* рассчитывали по результатам измерения давления насыщенного пара статическим методом. Предельное содержание лантаноида в растворе определяли растворимостью комплекса в смешанном органическом растворителе. Измерения проводили при температурах 298.15, 303.15 и 308.15 К.

На рисунке 13 красными символами изображены коэффициенты активности *o*-ксилола в тройной системе с NdA_3 ; для сравнения на график нанесены значения $\gamma(o-C_8H_{10})$ в бинарной системе. Как оказалось, значения коэффициентов активности *o*-ксилола в трехкомпонентной системе не зависят от температуры в исследуемом температурном интервале и попадают в коридор ошибок значений $\gamma(o-C_8H_{10})$ бинарных растворов с близким соотношением $o-C_8H_{10}/C_{16}H_{35}PO_4$.

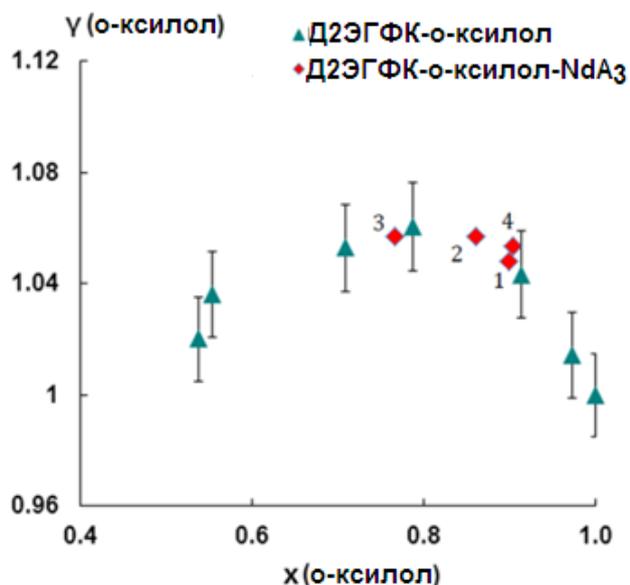


Рисунок 13. Коэффициенты активности *o*-ксилола в бинарных и тройных растворах: красные ромбы – система Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – NdA_3 (3) при разных составах NdA_3 , синие символы – система *o*-ксилол – Д2ЭГФК. Точка № 1: $x_1 = 0.10108$, $x_3 = 0.00131$; № 2: $x_1 = 0.13869$, $x_3 = 0.00884$; № 3: $x_1 = 0.23249$, $x_3 = 0.00592$; № 4: $x_1 = 0.09509$, $x_3 = 0.00954$

На основании полученных результатов сделан вывод, что для тройных растворов с содержанием одного из лантаноидов $x(NdA_3) = 0 \div 0.01$; $x(SmA_3) = 0 \div 0.012$; $x(EuA_3) = 0 \div 0.006$; $x(GdA_3) = 0 \div 0.005$ отклонение свойств от идеального поведения

определяется преимущественно отличием от идеальности свойств смешанного растворителя Д2ЭГФК – *o*-ксилол. Это означает, что при моделировании энергии Гиббса смешения жидкой фазы в изученном интервале концентраций комплексов можно ограничиться параметрами взаимодействия, рассчитанными для бинарной системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол.

Фазовые равновесия. Изучение фазовых равновесий в системах *o*-ксилол – Д2ЭГФК – LnA_3 является нетривиальной задачей: есть проблемы с анализом состава органической фазы, комплекс LnA_3 имеет полимерную природу, следовательно, склонен к набуханию и образованию гелей, достижение равновесного состояния может требовать значительного времени. В связи с проблемами проведения химического анализа, в настоящей работе в качестве параметра, чувствительного к изменению состава, выбрана плотность растворов. Однако в ходе опытов было обнаружено несколько необычное явление – не сильно выраженное, но систематическое изменение плотности растворов, равновесных с твердой фазой, полученных после центрифугирования осадка (рисунок 14).

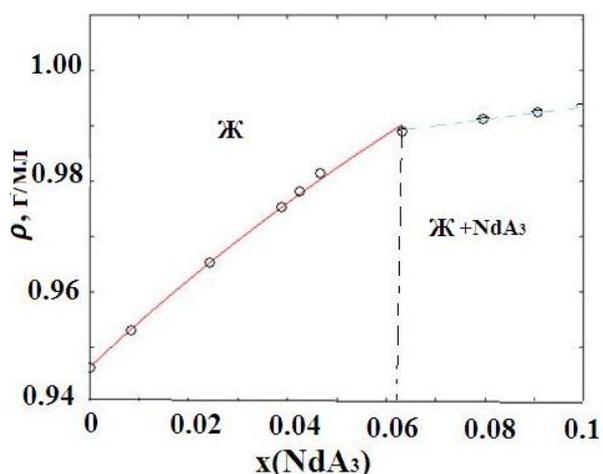


Рисунок 14. Зависимость плотности раствора трехкомпонентной системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – NdA_3 (3) от содержания твердого комплекса $\{x(\text{NdA}_3)\}$

На основании результатов проведенных анализов (термогравиметрии с одновременной масс-спектральной регистрацией состава отходящих газов и элементным анализом отфильтрованного и высушенного осадка) была исключена гипотеза об образовании смешанного сольвата. По-видимому, увеличение плотности раствора над осадком связано с уменьшением содержания *o*-ксилола в растворе вследствие набухания полимера. Наличие такого эффекта не позволило использовать метод определения растворимости, аналогичный методу, описанному выше для системы Д2ЭГФК – LnA_3 . Границу области гомогенности жидкой фазы определяли по появлению осадка в растворе по мере насыщения его комплексом; фрагменты фазовых диаграмм систем Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA_3 (3) при 298.15 К в прямоугольных координатах изображены на рисунке 15 (в качестве примера приведены две из четырех исследованных систем). Впоследствии эти данные можно будет сравнить с результатами расчета границы «твердое – жидкость» с использованием термодинамической модели тройного раствора.

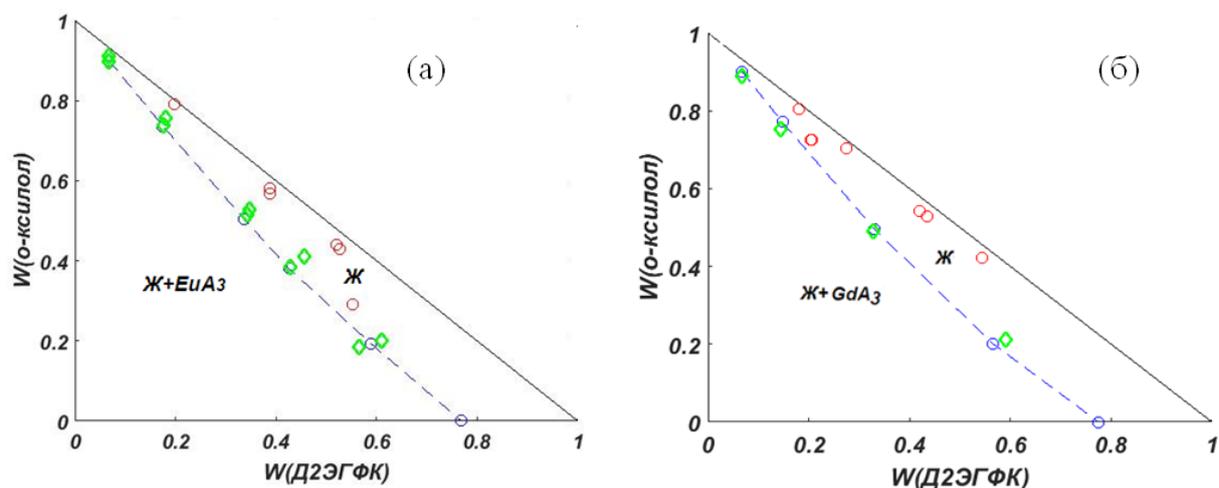


Рисунок 15. Фрагменты фазовых диаграмм систем *o*-ксилол – Д2ЭГФК – LnA_3 . Синие круги (расчет), зеленые ромбы (эксперимент) – растворимость LnA_3 ; красные круги – составы, для которых исследовано парожидкостное равновесие: а) EuA_3 ; б) GdA_3 . Помимо границ растворимости (синие символы), в области гомогенности жидкости символами красного цвета отмечены составы растворов, для которых экспериментально получены данные по парожидкостным равновесиям

Системы *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния)

Всего было проведено 55 экстракционных опытов. Анализ количества РЗЭ в водной и органической фазе проводили с использованием методов спектрофотометрии и ИСП-АЭС. Концентрацию азотной кислоты в исходных растворах и в водных фазах после экстракции определяли кислотно-основным потенциометрическим титрованием. Вывод об отсутствии нитрат-ионов в органической фазе, равновесной с водной, делали по результатам качественной реакции с дифениламином в сернокислой среде (предел обнаружения NO_3^- составляет 18 мкг/мл). Содержание воды в органической фазе определяли титрованием по Фишеру; количество ее в исходных органических реагентах (0.02 – 0.09 мол.%) и в органической фазе после экстракции оказалось практически одинаковым (в среднем не превышало 0.06 мол.%), на основании чего сделан вывод, что при экстракции РЗЭ средней группы дополнительного обогащения органической фазы водой, по-видимому, не происходит.

Экспериментальные данные и график поверхности $\lg D$ как функции концентрации HNO_3 и LnA_3 на примере нитрата самария представлены на рисунке 16. Видно, что коэффициенты распределения растут с увеличением концентрации экстрагента (Д2ЭГФК), а также с уменьшением концентрации РЗЭ и азотной кислоты в равновесной водной фазе.

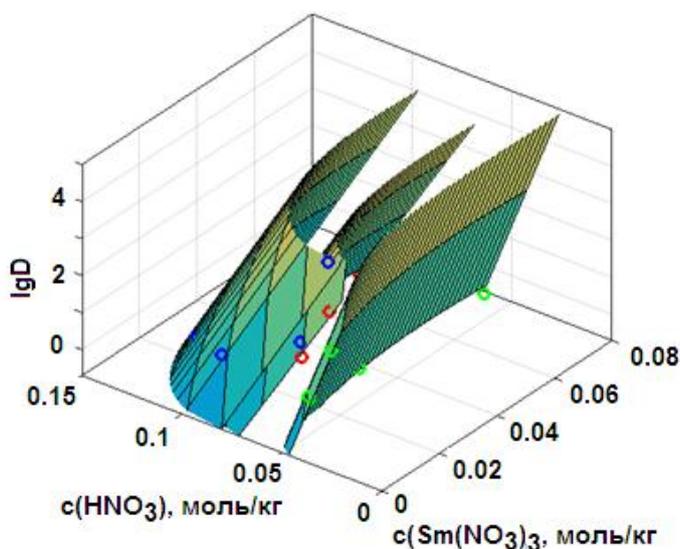
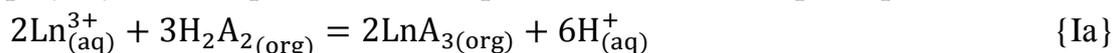
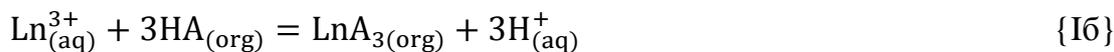


Рисунок 16. Зависимость коэффициента распределения самария ($\lg D$) от равновесной концентрации лантаноида (c , моль/кг) и азотной кислоты (c , моль/кг) при постоянной концентрации экстрагента: экспериментальные точки и поверхность, отражающая общий тренд. Зеленые символы – $c(\text{Д2ЭГФК}) = 0.237$ моль/кг; красные символы – $c(\text{Д2ЭГФК}) = 0.476$ моль/кг; синие символы – $c(\text{Д2ЭГФК}) = 0.668$ моль/кг.

Состав комплексов, образующихся в органической фазе, подтвержден методами ИСП-АЭС и ^{31}P ЯМР, что позволило записать реакцию переноса Ln в органическую фазу с учетом образования димера Д2ЭГФК в неполярных разбавителях как:



или в эквивалентной форме, без учета димера Д2ЭГФК:



с константой равновесия

$$K_a = \frac{a_{\text{LnA}_{3(\text{org})}} a_{\pm, \text{HNO}_{3(\text{aq})}}^3}{a_{\pm, \text{Ln}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}} a_{\text{HA}_{(\text{org})}}^3} \quad (5)$$

Результаты изучения экстракционных равновесий использованы совместно с результатами моделирования органической фазы для оценки термодинамических констант реакции {I}. Коэффициенты активности составляющих водной фазы находили по модели Питцера. Рассчитанные значения термодинамических констант реакции комплексообразования {I} при 298.15 К приведены в таблице 5.

Таблица 5. Термодинамические константы реакции комплексообразования {I} при $T = 298.15$ К

Ln	$\ln(K_a)$	Ln	$\ln(K_a)$
Nd	-6.198 ± 0.07	Eu	-2.044 ± 0.01
Sm	-3.261 ± 0.05	Gd	-1.366 ± 0.04

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Синтезированы и идентифицированы безводные комплексы ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Gd).

2. Экспериментально изучены свойства фаз в **5-и бинарных системах**:

- в системе о-ксилол – Д2ЭГФК методом ДСК определены координаты ликвидуса и построен фрагмент фазовой диаграммы; изучены объемные свойства растворов и парожидкостные равновесия; получены данные об активности о-ксилола;
- в системах ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида (Nd, Sm, Eu, Gd) – Д2ЭГФК исследованы объемные свойства; получены калибровочные зависимости плотности раствора от концентрации РЗЭ в области гомогенности растворов Д2ЭГФК – LnA_3 , позволяющие определять растворимость комплексов в Д2ЭГФК; при моделировании бинарных подсистем Д2ЭГФК – LnA_3 оценены плотности (и мольные объемы) жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ при 298.15 К; найдена растворимость ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (Nd, Sm, Eu, Gd) в Д2ЭГФК в температурном интервале 283.15 – 323.15 К.

3. Экспериментально изучены свойства фаз в **4-х тройных системах**:

- измерены плотности и предложены аналитические зависимости для описания объемных свойств растворов в системах Д2ЭГФК – о-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$);
- измерено давление насыщенного пара над растворами и рассчитаны парциальные термодинамические функции растворителя в растворах систем Д2ЭГФК – о-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$);
- получены дополнительные сведения о границах области растворимости ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (Nd, Sm, Eu, Gd) в смеси (Д2ЭГФК – о-ксилол) постоянного состава при 298.15 К; построены фрагменты фазовых диаграмм (без учета областей гелеобразования).

4. Исследованы **4-е пятикомпонентные экстракционные системы** Д2ЭГФК – о-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния) при 298.15 К:

- определены составы равновесных фаз;
- измерены плотности органической фазы;
- уточнены составы комплексов, образующихся в органической фазе при разных начальных условиях (варьируемые концентрации РЗЭ, Д2ЭГФК, азотной кислоты);
- оценены термодинамические константы комплексообразования нитратов неодима, самария, европия и гадолиния с Д2ЭГФК в о-ксилоле при 298.15 К.

6. ВЫВОДЫ

1. При моделировании экстракционных равновесий необходимо учитывать неидеальность растворов систем $\text{o-C}_8\text{H}_{10} - \text{H}_2\text{A}_2$ и $\text{o-C}_8\text{H}_{10} - \text{H}_2\text{A}_2 - \text{LnA}_3$ ($\text{A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$, $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$).
2. Растворимость ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов в о-ксилоле очень мала (находится за пределами использованных в работе методов), в этой связи для

определения параметров соответствующих бинарных взаимодействий необходимо использовать данные о трехкомпонентных системах.

3. Растворимость ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (Nd, Sm, Eu, Gd) в смеси *o*-ксилола и Д2ЭГФК уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ и увеличивается с ростом температуры, что может быть использовано для подбора условий дробной кристаллизации при разделении лантаноидов.
4. Калибровочные уравнения зависимости плотности от состава растворов можно использовать для определения растворимости в системах ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида (Nd, Sm, Eu, Gd) – Д2ЭГФК; применить аналогичную методику в случае тройных растворов нельзя из-за набухания LnA_3 в смеси *o*-ксилола и Д2ЭГФК.
5. Для адекватного описания экспериментальных данных по плотности бинарных систем Д2ЭГФК – LnA_3 параметры взаимодействия Д2ЭГФК с LnA_3 не требуются; при описании объемных свойств трехкомпонентных систем *o*-ксилол – Д2ЭГФК – LnA_3 необходимо учитывать бинарные параметры взаимодействия «*o*-ксилол – LnA_3 ».
6. Термодинамические свойства тройных растворов Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, A} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4$) адекватно описываются параметрами бинарной системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол, если мольная доля LnA_3 в растворе не превышает 0.010 (NdA_3); 0.012 (SmA_3); 0.006 (EuA_3) и 0.005 (GdA_3).

7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ЖУРНАЛАХ, ИНДЕКСИРУЕМЫХ В БАЗАХ ДАННЫХ WEB OF SCIENCE, SCOPUS, RSCI

1. **Курдакова, С.В.** Термодинамические свойства растворов в системе *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота / С.В. Курдакова, Н.А. Коваленко, И.А. Успенская // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. – 2016. – Т. 71. – № 3. – С. 147–153. doi: 10.3103/S0027131416030068. Импакт-фактор журнала 0.525.
2. **Kurdakova, S.V.** Liquid – Liquid Equilibria in Multicomponent Systems Containing *o*-Xylene, Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, Water, Nitric Acid, and Europium (Gadolinium, Dysprosium) Nitrate at 298.15 K/ S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, V.G. Petrov, I.A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. – 2017. – Vol. 62. – № 12. – P. 4337 – 4343. doi: 10.1021/acs.jced.7b00696. Импакт-фактор журнала 2.2.
3. **Kurdakova, S.V.** Volumetric properties of the D2EHFA – *o*-xylene – neodymium (samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium) di-(2-ethylhexyl)phosphate systems at 298.15 K / S.V. Kurdakova, T.V. Zapolskih, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. – 2018. – Vol. 63. – № 10. – P. 3839 – 3845. doi: 10.1021/acs.jced.8b00487. Импакт-фактор журнала 2.2.

8. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ В СБОРНИКАХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕЗИСОВ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. Kurdakova, S.V. Complexation of rare earth nitrates with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid / S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, T.V. Zapolskih, M.N. Mamontov, I.A. Uspenskaya // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Book of Abstracts. – Nizhniy Novgorod, Russia. – 22-26 June, 2015. – P. 364.
2. Kurdakova, S.V. Thermodynamic properties of solutions in the D2EHPA – *o*-xylene – di-(2-ethylhexyl)phosphate lanthanide system / S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, T.V. Zapolskih, V.M. Genkin, I.A. Uspenskaya // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Book of Abstracts. – Novosibirsk, Russia. – 26-30 June, 2017. – P. 68.
3. Kurdakova, S.V. Volumetric properties of D2EHPA – *o*-xylene – di-(2-ethylhexyl)phosphate lanthanide solutions / S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, T.V. Zapolskih, I.A. Uspenskaya // 29th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2017). Book of Abstracts. – Bucharest, Romania, 2017. – P. 253.
4. Запольских, Т.В. Термодинамические свойства растворов системы *o*-ксилол – ди-2-(этилгексил)фосфорная кислота [Электронный ресурс] / Т.В. Запольских, S.V. Kurdakova // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016». Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы». – М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
5. Kurdakova, S. Extraction of samarium (III) and europium (III) from nitrate medium by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid [Electronic resource] / S. Kurdakova, N. Kovalenko, I. Uspenskaya // 10th International Conference on f-Elements ICFE-10, Lausanne, Switzerland, 3-6 September, 2018. – Режим доступа: http://icfe10.epfl.ch/wp-content/uploads/sites/6/Program/Abstracts/abstracts_session_10.pdf

9. СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhrovčík, J. Possibility of the Spectrophotometric Determination of Europium By Means of Arsenazo III / J. Uhrovčík, M. Gyeváthová, J. Lesný // Nov. Biotechnol. Chim. – 2013. – Vol. 12. – № 2. – P. 93–99.
2. Suter, H.A. A selective spot test for nitrate ion / H.A. Suter, P.H. Suter // Mikrochim. Acta. – 1956. – Vol. 44. – № 7–8. – P. 1136–1139.
3. Kovalenko, N.A. The water-18-crown-6 system: Experimental investigation and thermodynamic modeling / N.A. Kovalenko, E.A. Pustovgar, I.A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. – 2013. – Vol. 58. – № 1. – P. 159–166.
4. Трифонов, Ю.И. Растворение ди-2-этилгексилфосфатов РЗЭ в смеси октан-октанол под действием газообразного аммиака / Ю.И. Трифонов, Е.К. Легин, Д.Н. Суглобов // Радиохимия. – 1985. – Т. 27. – № 4. – С. 422–429.

5. Harada, T. Characterization of iron and rare-earth polymers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // T. Harada, M. Smutz, R.G. Bautista // J. Chem. Eng. Data. – 1972. – Vol. 17. – № 2. – P. 203–204.
6. Трифонов, Ю.И. Строение ди-2-этилгексилфосфата неодима и его взаимодействие с газообразным аммиаком/ Ю.И. Трифонов, Е.К. Легин, Д.Н. Суглобов // Радиохимия. – 1987. – Т. 29. – № 6. – С. 750–755.
7. Zhou, Y. Thermodynamic Properties of o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, and Ethylbenzene / Y. Zhou, J. Wu, E.W. Lemmon // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2012. – Vol. 41. – № 2. – P. 23103.
8. Савицкий, Е.М. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, О.П. Наумкин // Успехи физических наук. – 1963. – Т. LXXIX. – № 2. – С. 263–293.