

АНДРЕЙ КОНСТАНТИНОВИЧ ПЯРТМАН

доктор химических наук, профессор кафедры технологии редких и рассеянных элементов факультета наук о редких металлах, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация)
piartman@tu.spb.ru

ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ АНДРЕЕВ

доктор химических наук, профессор кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
andreev@psu.karelia.ru

ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА РЕМИЗОВА

кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета, Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация)
rv57@mail.ru

ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ СОБОЛЕВ

аспирант кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
andreev@psu.karelia.ru

ЭКСТРАКЦИЯ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ (III) НИТРАТОМ ТРИОКТИЛПРОП-2-ИНИЛ АММОНИЯ*

Ацетиленовые четвертичные аммониевые соли обладают лучшей селективностью при экстракционном разделении лантаноидов (III), чем их аналоги, не содержащие двойных и тройных связей.

Ключевые слова: экстракция, координация, лантаноиды, ацетиленовые четвертичные аммониевые соединения

Редкоземельные металлы (РЗМ) с каждым годом все в больших количествах применяются в различных областях науки и техники. Столь быстрый рост потребления обусловлен многими уникальными физическими и химическими свойствами этих металлов и их соединений – оптическими, магнитными, электрическими и др. [5].

Общее содержание РЗМ в земной коре относительно велико (суммарный кларк РЗМ равен 0,015 %) и выше, чем В, Cu, Co, Zn и Ni. Однако из-за того что свойства этих элементов близки друг другу, выделение индивидуальных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) – одна из самых сложных задач химической технологии.

Неутешительным является и тот факт, что в РФ получение лантаноидов и других редкоземельных металлов слабо развито [10]. Поэтому мы вынуждены закупать данные металлы в Китае. Однако недавно Китай, считая себе монополистом в области продаж ценных металлов, ввел квоты на экспорт лантаноидов и других металлов и одновременно повысил цены на данный вид продукции. Из таблицы виден рост цен на представленные металлы и их соединения.

Мировые цены на редкоземельные металлы за первые шесть месяцев 2011 года выросли в пять раз: килограмм оксида европия, который

используется в производстве плазменных телевизоров и ламп дневного света, 20 июня стоил 26–28 тысяч юаней (4015–4324 доллара), в то время как в мае его стоимость составляла 7,7–8,2 тысячи юаней за килограмм; оксид диспрозия, используемый в производстве накопителей на жестких дисках и ветряных турбин, примерно за тот же период подорожал в два раза – с 720 до 1470 долларов за килограмм. За год (с июня 2010 года по июнь 2011-го) цены на этот металл выросли в десять раз.

Поэтому поиск новых типов экстрагентов (жидкостная экстракция – главный промышленный метод разделения РЗМ), обладающих высокой селективностью по отношению к РЗМ, является чрезвычайно актуальной задачей.

Полученные нами ранее экспериментальные данные по экстракции Zn (II) и Cu (II) ацетиленовыми ЧАС [1], [3], [4] давали основание предполагать, что эти соли могут быть перспективными для выделения и значительно более мягких с точки зрения теории ЖМКО ионов металлов, таких, например, как РЗМ и трансурановых элементов.

Предварительные исследования в ПетрГУ показали, что при использовании в качестве экстрагентов РЗМ ацетиленовых ЧАС очень быстро устанавливается равновесие между водной

и органической фазы, происходит быстрое расслоение жидкостей, и для процесса экстракции из растворов HNO_3 требуется вдвое меньшее количество молей нитрата триоктилпроп-2-иниламмония (ТОПАН), чем обычно используемого для этих целей нитрата триалкилбензиламмония. Крайне важно и то, что экстрагент может быть использован многократно, так как регенерируется чрезвычайно легко и практически без потерь.

Среднегодовые китайские цены (\$/кг) на РЗМ в 2008–2010 годах [10]

Металлы и их оксиды	Год			Увеличение цены по сравнению с 2009 годом, %
	2008	2009	2010	
Оксид диспрозия	87,9	82,7	180,6	118
Диспрозий	120,0	112,2	200,5	79
Иттрий	34,9	36,6	43,5	19
Оксид лантана	4,5	3,6	4,5	26
Лантан	8,3	6,5	8,0	23
Оксид неодима	22,3	11,9	29,6	148
Неодим	30,1	16,3	36,8	126
Оксид празеодима	21,2	11,4	27,7	142
Празеодим	29,2	15,7	34,6	120
Оксид самария	2,4	2,5	2,7	10
Оксид тербия	519,0	269,8	402,8	49
Тербий	681,7	354,2	498,0	41
Оксид церия	1,7	2,2	3,5	57
Церий	7,0	6,1	7,1	16
Оксид эрбия	368,5	360,6	409,2	13
Европий	667,0	690,0	701,4	2
Оксид европия	472,5	475,0	550,5	16

Детальные исследования экстракции лантаноидов (III) посредством ТОПАН были проведены совместно с сотрудниками Санкт-Петербургского государственного технологического института.

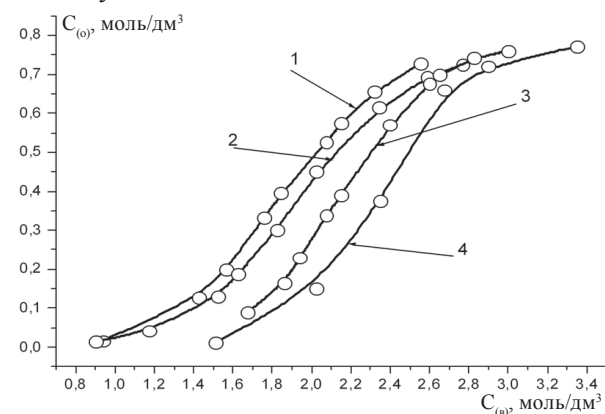


Рис. 1. Изотермы экстракции нитратов РЗМ (III) 0,78 М раствором нитрата триоктилпроп-2-иниламмония в толуоле при $T = 298,15 \text{ К}$; «о» – органическая, «в» – водная фазы; 1 – Gd(III), 2 – Pr(III), 3 – Er(III), 4 – Lu(III)

Полученные изотермы экстракции нитратов РЗМ (III) 0,78 М раствором нитрата триоктилпроп-2-иниламмония в толуоле при $T = 298,15 \pm 0,2 \text{ К}$ (например, для Gd(III), Pr(III),

Er(III) и Lu(III)) они представлены на рис. 1) во всех случаях характеризуются пределом насыщения органической фазы, стремящегося к соотношению $C_s : C_0 \rightarrow 1 : 1$, где C_s – общая (аналитическая) концентрация экстрагента, а C_0 – равновесная концентрация лантаноида (III) в органической фазе. Это позволяет предполагать, что для РЗМ (III) при насыщении органической фазы образуются соединения состава $(R_4N)[Ln(NO_3)_4]$, где Ln – лантаноид.

Следует отметить, что такое поведение ацетиленового ТОПАН весьма необычно, так как в работах [6], [7] показано, что при экстракции лантаноидов (III) нитратами насыщенного триалкилметиламмония и жирноароматического триалкилбензиламмония в толуоле образуются молекулярные ассоциаты $[(R_4N)_4Ln(NO_3)_4] \cdot 4R_4NNO_3$ или соединения состава $[(R_4N)_2Ln(NO_3)_5]$ соответственно. При этом, согласно рис. 2, максимальное значение K_{ex} наблюдается для Nd, но селективность разделения значительно лучше в ряду Gd – Lu.

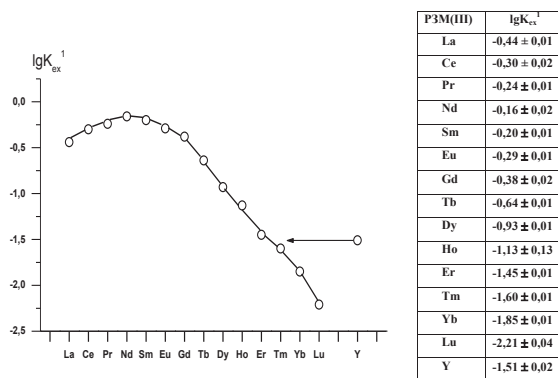


Рис. 2. Зависимости логарифмов констант экстракции от порядкового номера лантаноида (III). Справа – значения логарифмов констант фазовых равновесий при экстракции нитратов РЗМ (III) 0,78 М раствором ТОПАН в толуоле

На основании данных, полученных нами на примере экстракции Zn(II), Cu(II) и РЗМ (III), а также принимая во внимание тот факт, что мягкие кислоты Льюиса (например, катионы серебра, РЗМ, семейства платины) легко образуют комплексы π, ν -типа, можно предположить, что и экстрагируемые ТОПАН соединения, содержащие РЗМ, имеют (подобно аддуктам ацетиленовых ЧАС с Zn(II) и Cu(II) [1], [3], [4]) хелатное строение, где катион РЗМ одновременно связан с тройной связью и (через нитрат-анион) с атомом азота ЧАС.

Представленные нами в данной статье и описанные ранее [1], [3], [4], [8] результаты свидетельствуют о перспективности ацетиленовых ЧАС для экстракционного разделения и концентрирования не только Zn(II), Cu(II) и РЗМ (особенно в ряду Gd – Lu), но и других d- и f-элементов периодической таблицы Д. И. Менделеева, а также о необходимости дальнейших

исследований природы образующихся молекулярных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромид проп-2-инилтриоктиламмония получали, как описано в работах [1], [2].

Раствор нитрата проп-2-инилтриоктиламмония готовили перемешиванием раствора бромид

да в толуоле с насыщенным водным раствором нитрата аммония (2–3-кратная смена раствора, соотношение 1 : 1 по объему). Проверку отсутствия галогенида в органической фазе осуществляли с помощью пробы Бельштейна [9].

Условия проведения экспериментов по экстракции аналогичны описанным в работах [6], [7], [8].

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов и ацетиленовых аминов с π -акцепторами как модель исследования нуклеофильности и основности соединений с пространственно доступными реакционными центрами: Дис. ... д-ра хим. наук. Петрозаводск, 2007. 427 с.
2. Андреев В. П., Кочеткова Е. В., Ремизова Л. А., Фаворская И. А. Кватернизация ацетиленовых аминов 2-пропинил- и алкилгалогенидами // ЖОрХ. 1979. Т. 15. Вып. 3. С. 464–467.
3. Андреев В. П., Тунина С. Г., Ремизова Л. А. Экстракция цинка и меди ацетиленовыми четвертичными аммониевыми основаниями // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 712–718.
4. Андреев В. П., Тунина С. Г., Усов В. В., Ремизова Л. А. Экстракция цинка бромидом гепт-2-инилтриоктиламмония // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 1094–1098.
5. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикевич Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
6. Пяртман А. К., Андреев В. П., Кескинов В. А., Лищук В. В. Экстракция нитратов лантаноидов (III) и иттрия нитратом триоктил-2-гептиниламмония: Тез. докл. XIII Российской конференции по экстракции «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических веществ». 19–24 сентября 2004 г. М., 2004. Ч. 1. С. 167.
7. Пяртман А. К., Ковалев С. В., Кескинов В. А., Копырин А. А. Экстракция нитратов лантанидов (III) иттриевой группы и иттрия нитратом триалкилбензиламмония в толуоле // Радиохимия. 1997. Т. 39. Вып. 2. С. 141–144.
8. Пяртман А. К., Ковалев С. В., Кескинов В. А., Хохлова Н. В. Экстракция нитратов лантанидов (III) нитратом триалкилметиламмония в толуоле // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 6. С. 534–536.
9. Рево А. Я. Практикум по органической химии (Качественные микрохимические реакции): Учеб. пособие для медицинских вузов. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1971. 208 с.
10. Среднегодовые китайские цены на редкоземельные металлы [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.metalresearch.ru/page163.html>