УДК: 541.124.127: 66.081

Д.Э.ЧИРКСТ, Т.Е.ЛИТВИНОВА,
В.С.СТАРШИНОВА, Г.С.РОЩИН, Д.С.ЛУЦКИЙ
Санкт-Петербургский государственный
горный институт (*технический университет*)

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕРИЯ (III) И ИТТРИЯ (III) КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД

Получены данные по экстракции церия (III) и иттрия (III) растворами олеиновой и нафтеновой кислот в о-ксилоле из нитратных сред. По зависимостям коэффициента рапределения от pH и состава органической и водной фаз вычислены константы и энергии Гиббса экстракционного равновесия, определен состав сольватных комплексов.

Experimental data on solvent extraction of cerium (III) and yttrium (III) by solutions of oleinic and naphthenic acids in o-dimethylbenzene was obtained. After mathematical analysis of the dependences of the distribution coefficient from pH and composition of organic and aqueous phases was determined the structure and composition of solvate complexes and value of the Gibbs free energies and reaction equilibrium constant.

Наиболее изученной в настоящее время является экстракция редкоземельных металлов (РЗМ) из нитратных сред различными фосфорорганическими соединениями, наибольшее применение среди которых нашел трибутилфосфат (ТБФ). Однако при переработке бедного и техногенного сырья в процессах выщелачивания более эффективным оказывается использование серно-кислотной [3] или соляно-кислотной [7-9] схем, для которых применение трибутилфосфата не эффективно [7].

В кислой среде РЗМ преимущественно существуют в виде заряженных комплексов состава $[Me(An)_x]^{3-zx}$, где An – кислотный остаток; z – число гидроксильных групп в экстрагируемом сольвате; x – заряд кислотного остатка, равный единице или двум [4, 5]. Следовательно, целесообразно использование ионообменных экстрагентов, широкое распространение среди которых нашли карбоновые кислоты [1].

Целью данной работы было исследование поведения иттрия (III) и церия (III) при экстракции нафтеновой кислотой из нитратных сред.

Экспериментальная часть исследований проведена на исходном водном растворе с концентрацией по иттрию (III) или по церию (III) около 0,01 моль/кг, моделирующем по концентрации гидрометаллургические растворы, циркулирующие при экстракционном выделении РЗМ из бедного или техногенного сырья. В качестве экстрагента использовался 0,5 н. раствор олеиновой или нафтеновой кислоты в додекане. Средняя константа диссоциации нафтеновой и олеиновой кислот $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ [2] и $1{,}26 \cdot 10^{-6}$ [13] соответственно. Величину pH регулировали добавлением в систему гидроксида натрия или азотной кислоты (в зависимости от необходимого значения pH). Концентрацию РЗМ в равновесной водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом с индикатором арсеназо III [10].

Содержание РЗМ в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз:

$$C_{\text{org}} = (C_0 - C_{\text{aq}})\frac{m_{\text{aq}}}{m_{\text{org}}},$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесные концентрации ионов металла в органической и водной фазах соответственно, моль/кг; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/кг;

m_{aq}/m_{org} – соотношение масс водной и органической фаз, в наших опытах $m_{aq}/m_{org} = 40/2{,}6$ при плотности органической фазы $0{,}86 \pm 0{,}01$ г/см^3.

Коэффициент распределения $D = C_{org}/C_{aq}$.

Жидкостную экстракцию иттрия (III) и церия (III) исследовали в интервале pH ≅ 3÷5 при концентрации нафтеновой и олеиновой кислот 0,5 н (табл.1).

Таблица 1

Зависимость коэффициента распределения от величины pH

pH	D_Y	pH	D_{Ce}
Нафтеновая кислота			
3,81	1,49	4,1	2,2
3,87	0,53	4,3	5,4
4,25	6,20	4,5	13,7
4,4	8,99	4,7	27,8
4,45	10,62	4,9	37,6
4,6	25,99	5,1	41,5
4,8	48,63	5,6	48,2
4,9	62,88	–	–
5,1	78,55	–	–
Олеиновая кислота			
3,48	0,68	3,0	0,65
4	0,71	3,5	4,52
4,38	0,71	4,0	5,81
4,5	1,88	4,4	11,78
4,55	1,48	4,5	19,70
4,7	1,91	4,8	71,67
4,9	5,54	5,0	98,89
5,34	15,21	5,5	235,00
5,5	80,9	–	–

Таблица 2

Зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента

C, моль/л	D_Y	D_{Ce}
Нафтеновая кислота		
0,1	2,92	2,89
0,125	5,91	4,49
0,167	–	7,46
0,2	–	11,75
0,25	–	18,85
0,4	29,24	–
0,5	78,45	40,9

Окончание табл.2

C, моль/л	D_Y	D_{Ce}
Олеиновая кислота		
0,1	1,25	4,60
0,2	2,73	15,69
0,3	4,92	29,10
0,4	7,02	63,21
0,5	10,05	103,28
–	–	–
–	–	–

Зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента в органической фазе изучали при постоянном значении $pH = 5{,}0 \pm 0{,}1$ и при заданном молярном отношении олеиновой кислоты к металлу, равном 4 (табл.2).

В отдельных опытах было показано, что анионы соли не входят в состав экстрагируемого сольвата. Поэтому реакцию экстракции можно записать в виде

$$Me^{3+}_{(aq)} + zH_2O + (3-z)R^-_{(org)} = \\ = Me(OH)_zR_{3-z(org)} + zH^+_{(aq)}.$$

Константа равновесия

$$K = \frac{a_{Ce^{3+}_{org}} a^z_{H^+_{aq}}}{a_{Ce^{3+}_{aq}} a^{(3-z)}_{R^-_{org}}} = \frac{\gamma_{\pm_{org}} C_{Ce^{3+}_{org}} a^z_{H^+_{aq}}}{\gamma_{\pm_{aq}} C_{Ce^{3+}_{aq}} \gamma^{(3-z)}_{\pm_{org}} [R^-]^{3-z}_{org}} =$$

$$= \frac{C_{org} a^z_{H^+_{aq}}}{C_{aq} \gamma_{\pm_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}} = \frac{D a^z_{H^+_{aq}}}{\gamma_{\pm_{aq}} [R^-]^{3-z}_{org}}, \qquad (1)$$

где a – активность соответствующих ионов; $\gamma_{\pm_{aq}}$ – среднеионный коэффициент активности катиона РЗМ в равновесной водной фазе.

Равновесная концентрация нитрата церия (III) в водной фазе составляла в среднем $0{,}0030 \pm 0{,}0016$ моль/кг, ионная сила $0{,}018 \pm 0{,}010$ моль/кг, коэффициент активности приняли равным таковому для раствора хлорида лантана при данной ионной силе, т.е. $0{,}70 \pm 0{,}05$ [6]. Соответственно, $\lg\gamma_{\pm_{aq}} = -0{,}16 \pm 0{,}03$. Среднеионный коэффициент активности компонента в органиче-

ской фазе $\gamma_{\pm_{org}}$ принят равным единице ввиду использования неполярного растворителя (додекан).

Диссоциацию олеиновой или нафтеновой кислоты можно рассматривать как гетерогенный процесс, протекающий согласно уравнению

$$HR_{org} = H^+_{aq} + R^-_{org}, \qquad (2)$$

так как катионы H^+ гидратируются и полностью переходят в водную фазу, тогда как гидрофобные молекулы недиссоциированной формы кислоты и анионы кислотного остатка находятся в органической фазе.

Формально данный процесс можно рассматривать как сумму равновесий. Константа равновесия уравнения $HR_{org} = HR_{aq}$,

$$K' = [HR]_{aq} / [HR]_{org},$$

т.е. обратно пропорциональна коэффициенту распределения органической кислоты в ксилоле D^{-1}_{HR}. Константа равновесия процесса $HR_{aq} = H^+_{aq} + R^-_{aq}$ является константой диссоциации кислоты в воде. Константа равновесия процесса $R^-_{aq} = R^-_{org}$ представляет собой коэффициент распределения аниона кислотного остатка D_{R^-}. Таким образом, константа равновесия гетерогенного процесса (2)

$$K = K_d \frac{D_{R^-}}{D_{HR}} \cong K_d,$$

где K_d – константа диссоциации кислоты.

Коэффициенты распределения карбоновой кислоты и органического аниона можно считать приближенно равными друг другу, так как гидрофобность, согласно правилу Дюкло – Траубе, определяется природой органического радикала, который в данном случае одинаков. Концентрация анионов кислоты зависит от pH:

$$[R^-]_{org} = \frac{[HR]_{org} K_d}{a_{H^+_{aq}}}, \qquad (3)$$

а концентрация недиссоциированной олеиновой кислоты в органической фазе $[HR]_{org}$

$$[HR]_{org} = C_{extr} - (3-z)C_{org} - [R^-]_{org}, \qquad (4)$$

где C_{extr} – общая концентрация экстрагента в органической фазе; C_{org} – концентрация редкоземельного металла в органической фазе.

Так, учитывается связанный в сольватный комплекс органический радикал. Совместным решением уравнений (3) и (4) находим равновесную концентрацию свободного органического иона в органической фазе:

$$[R^-]_{(org)} = \frac{C_{extr} - (3-z)C_{org}}{\left(1 + \frac{a_{H^+_{(aq)}}}{K_d}\right)}.$$

После подстановки в уравнение (1) получим

$$K = \frac{D a^z_{H^+_{(aq)}} \left(1 + \frac{a_{H^+_{(aq)}}}{K_d}\right)^{3-z}}{\gamma_{\pm} \{C_{extr} - (3-z)C_{org}\}^{3-z}}.$$

После логарифмирования уравнения можно записать выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + z\mathrm{pH} - (3-z)\lg\left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right) +$$

$$+ (3-z)\lg(C_{extr} - (3-z)C_{org}) + \lg\gamma_{\pm}. \qquad (5)$$

По данным табл.1 и 2 были построены зависимости lg$D$ от функции pH

$$\varphi(\mathrm{pH}) = z\mathrm{pH} + (3-z)\lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}] -$$

$$-(3-z)\lg\left(1 + \frac{a_{H^+}}{K_d}\right)$$

и от аргумента

$$\varphi(C_{extr}) = \lg[C_{extr} - (3-z)C_{org}],$$

представленные для различных возможных значений числа z на рис.1 и 2 соответствен-

но. По величине свободного члена полученных линейных зависимостей с учетом формулы (5) были вычислены значения констант экстракционных равновесий и энергии Гиббса. При обработке зависимостей рис.2 по величине углового коэффициента также определено значение сольватного числа (3 – z).

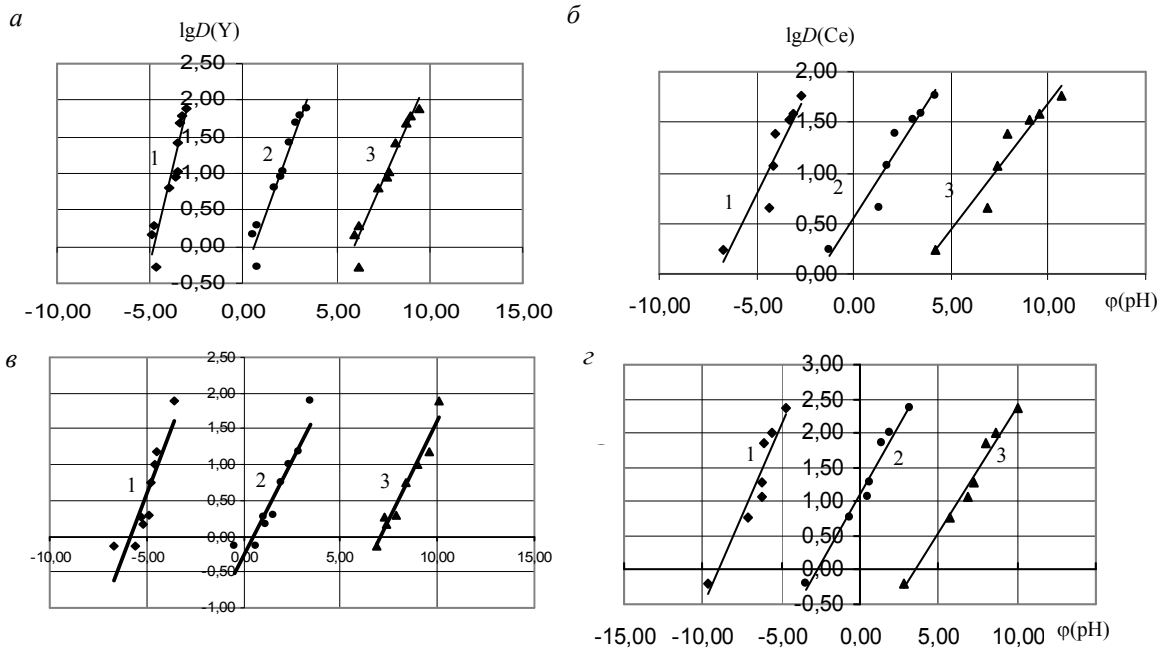


Рис.1. Зависимости логарифма коэффициента распределения иттрия (*а*, *в*) и церия (*б*, *г*) от функции pH при экстракции 0,05 М нафтеновой кислотой (*а*, *б*) и олеиновой кислотой (*в*, *г*)

1 – z = 0; 2 – *z* = 1; 3 – *z* = 2

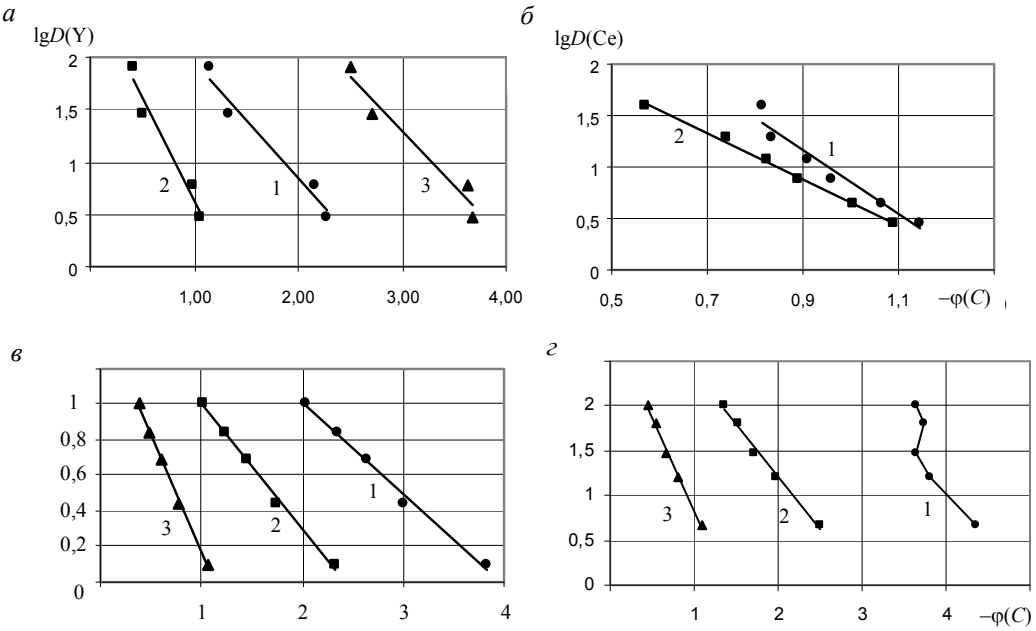


Рис.2. Зависимости логарифма коэффициента распределения иттрия (*а*, *в*) и церия (*б*, *г*) от функции концентрации экстрагента при экстракции 0,05 М нафтеновой кислотой (*а*, *б*) и олеиновой кислотой (*в*, *г*)

1 – *z* = 0; 2 – *z* = 1; 3 – *z* = 2

При экстракции нафтеновой кислотой зависимость коэффициента распределения иттрия от функции pH описывается (рис.1, *а*) при z = 0; *z* = 1 и *z* = 2 соответственно уравнениями

$$\lg D = 1{,}03\varphi(\text{pH}) + 4{,}97;\ \lg K = 4{,}96;$$

$$\Delta_r G = -28{,}3 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}58\varphi(\text{pH}) - 0{,}14;\ \lg K = -0{,}14;$$

$$\Delta_r G = 1{,}81 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}45\varphi(\text{pH}) - 2{,}42;\ \lg K = -2{,}42;$$

$$\Delta_r G = 13{,}8 \text{ кДж/моль}$$

с фактором достоверности $R^2 = 0{,}96$.

Зависимость логарифма коэффициента распределения иттрия от концентрации нафтеновой кислоты (рис.2, *а*) при z = 0; z = 1 и z = 2 соответственно имеет вид

$$\lg D = 0{,}79\varphi(C_{\text{HNaft}}) + 3{,}79;\ \lg K = 4{,}6;$$

$$\Delta_r G = -26{,}1 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 1{,}03\varphi(C_{\text{HNaft}}) + 3{,}01;\ \lg K = -1{,}7;$$

$$\Delta_r G = 9{,}7 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 1{,}83\varphi(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}55;\ \lg K = -7{,}6;$$

$$\Delta_r G = 43{,}3 \text{ кДж/моль}$$

с $R^2 = 0{,}95$.

С данными рис.1, *а* согласуется значение энергии Гиббса, полученное для модели с *z* = 0. Для *z* = 1 и *z* = 2 значение константы равновесия и энергии Гиббса противоречат экспериментальным данным.

Сольватное число иттрия при его экстракции нафтеновой кислотой *z* = 3 и процесс экстракции можно представить уравнением

$$\text{Y}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{HR}_{\text{org}} = \text{YR}_{3_{\text{org}}} + 3\text{H}^{+}_{\text{aq}}.$$

При обработке зависимостей рис.1, *б* и 2, *б* были получены зависимости коэффициента распределения церия (III) от pH при z = 0; *z* = 1 и *z* = 2 соответственно:

$$\lg D = 0{,}4\varphi(\text{pH}) + 2{,}75;\ \lg K = 2{,}75;$$

$$\Delta_r G = -15{,}7 \text{ кДж/моль}; \qquad (6)$$

$$\lg D = 0{,}3\varphi(\text{pH}) + 0{,}56;\ \lg K = 0{,}56;$$

$$\Delta_r G = -3{,}2 \text{ кДж/моль}; \qquad (7)$$

$$\lg D = 0{,}25\varphi(\text{pH}) - 0{,}83;\ \lg K = -0{,}83;$$

$$\Delta_r G = 4{,}7 \text{ кДж/моль} \qquad (8)$$

с $R^2 = 0{,}93$.

Коэффициент распределения иттрия от концентрации нафтеновой кислоты (рис.2, *б*) при z = 0 и z = 1 соответственно

$$\lg D = 3{,}9\varphi(C_{\text{HNaft}}) + 3{,}1;$$

$$\lg D = 2{,}2\varphi(C_{\text{HNaft}}) + 2{,}9$$

с $R^2 = 0{,}95$.

Сольватное число церия (III) z = 2,33, что указывает на одновременное протекание реакций

$$\text{Ce}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{R}^{-}_{\text{org}} = \text{CeR}_{3_{\text{org}}};$$

$$\text{CeOH}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{R}^{-}_{\text{org}} = \text{CeOHR}_{2_{\text{org}}},$$

сумма которых с коэффициентами пропорциональности, соответствующими содержанию той или иной формы существования церия (III) дает уравнение экстракции церия нафтеновой кислотой:

$$\text{Ce}^{3+}_{\text{aq}} + 0{,}67\text{H}_2\text{O} + 2{,}33\text{R}^{-}_{\text{org}} =$$

$$= \text{CeOH}_{0{,}67}\text{R}_{2{,}33_{\text{org}}} + 0{,}67\text{H}^{+}_{\text{aq}}.$$

С учетом термодинамических характеристик процесса гидролиза церия (III), для которого значение энергии Гиббса $\Delta_h G$, вычисленное по справочным данным [12], составляет 53,98 кДж/моль, энергия Гиббса процесса сольватации может быть вычислена по разности энергий Гиббса экстракции и гидролиза с учетом углового коэффициента зависимости $\lg D = \varphi(\text{pH})$:

$$\Delta_{\text{solv}} G = \Delta_{\text{extr}} G - 0{,}67\Delta_{\text{h}} G =$$

$$= -36{,}2 \pm 1{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, экстракция РЗМ нафтеновой кислотой обусловлена преимущест-

венным переходом в органическую фазу катионов Me^{3+} и частично гидроксокомплексов состава $[MeOH]^{2+}$.

Математическая обработка зависимостей рис.1, *в* и 2, *в* показала, что процесс экстракции иттрия (III) олеиновой кислотой при $z = 0$; $z = 1$ и $z = 2$ описывается уравнениями соответственно

$$\lg D = 0{,}71\varphi(\text{pH}) + 4{,}14;\ \lg K = 4{,}14;$$

$$\Delta_r G = -23{,}6 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}58\varphi(\text{pH}) - 0{,}31;\ \lg K = -0{,}31;$$

$$\Delta_r G = 1{,}77 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}57\varphi(\text{pH}) - 4{,}05\ \lg K = -4{,}05;$$

$$\Delta_r G = 23{,}10 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\lg D = 1{,}5\varphi(C) + 2{,}03;\ \lg K = 4{,}92;$$

$$\Delta_r G = -28{,}05 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 1{,}4\varphi(C) + 1{,}71;\ \lg K = -1{,}36;$$

$$\Delta_r G = 0{,}008 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 1{,}3\varphi(C) + 1{,}51;\ \lg K = -7{,}51;$$

$$\Delta_r G = 42{,}8 \text{ кДж/моль};$$

с $R^2 = 0{,}93$.

Угловой коэффициент соответствует сольватному числу иттрия $z = 1{,}35$ и указывает на процесс сольватации гидроксокомплексов иттрия (III):

$$YOH^{2+}_{aq} + 2R^{-}_{org} = YOHR_{2_{org}};$$

$$Y(OH)^{+}_{2_{aq}} + R^{-}_{org} = Y(OH)_2 R_{org}.$$

Суммарный процесс экстракции можно представить уравнением:

$$Y^{3+}_{aq} + 1{,}65H_2O + 1{,}35R^{-}_{org} =$$

$$= YOH_{1,65}R_{1,35_{org}} + 1{,}65H^{+}_{aq}.$$

Образование гидроксокомплексов иттрия $[Y(OH)_z]^{(3-z)+}$, где $z = 1$ или $z = 2$, обусловлено процессами гидролиза:

$$Y^{3+} + H_2O = [YOH]^{2+} + H^{+};$$

$$[YOH]^{2+} + H_2O = [Y(OH)_2]^{+} + H^{+},$$

для которых значения энергий Гиббса, вычисленные по справочным данным [6, 12], соответственно составляют 51,05 и 57,5 кДж/моль. При расчете энергии Гиббса гидролиза иттрия принималось во внимание, что для катионов трехвалентных металлов показатель константы гидролиза первой ступени меньше показателя константы гидролиза по второй ступени в среднем на 0,9: $pK_{h1}(Fe^{3+}) = 2{,}17$; $pK_{h2}(Fe^{3+}) = 3{,}26$; $pK_{h1}(Ga^{3+}) = 2{,}81$; $pK_{h2}(Ga^{3+}) = 3{,}51$; $pK_{h1}(In^{3+}) = 3{,}58$; $pK_{h2}(In^{3+}) = 4{,}24$; $pK_{h1}(Sc^{3+}) = 4{,}61$; $pK_{h2}(Sc^{3+}) = 5{,}7$ [13].

Энергия Гиббса процессов сольватации при z = 1 и z = 2 соответственно

$$[YOH]^{2+}_{aq} + 2R^{-}_{org} = Y(OH)R^{-}_{2_{org}};$$

$$[Y(OH)_2]^{2+}_{aq} + R^{-}_{org} = Y(OH)_2 R^{-}_{org}$$

может быть вычислена по разности энергий Гиббса экстракции и гидролиза:

$$\Delta_{solv}G = \Delta_{extr}G - \Delta_h G,$$

где $\Delta_{extr}G$ определена из экспериментальных зависимостей коэффициента распределения иттрия (III) от функции pH и концентрации экстрагента. Для реакций (7) и (8) соответственно

$$\Delta_{solv}G_{(23)} = 0{,}89 - 51{,}05 = -50{,}16 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{solv}G_{(24)} = 32{,}95 - 57{,}5 = -24{,}55 \text{ кДж/моль}.$$

Энергия Гиббса суммарного процесса с учетом процессов гидролиза равна −33,09 кДж/моль, константа равновесия $6{,}27 \cdot 10^5$.

Обработка зависимостей рис.1, *г* дала при z = 0, z = 1 и z = 2 соответственно следующие уравнения зависимости коэффициента распределения церия (III) от pH и концентрации олеиновой кислоты:

$$\lg D = 0{,}52\varphi(\text{pH}) + 4{,}72;\ \lg K = 4{,}72;$$

$$\Delta_r G = -26{,}9 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}41\varphi(\text{pH}) + 1{,}11;\ \lg K = 1{,}11;$$

$$\Delta_r G = -6{,}3 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg D = 0{,}37\varphi(\text{pH}) - 1{,}29;\ \lg K = -1{,}29;$$

$$\Delta_r G = 7{,}4 \text{ кДж/моль}$$

с $R^2 = 0{,}93$.

При $z = 2$ значения константы равновесия и энергии Гиббса противоречат экспериментальным данным (достаточно высокое значение коэффициента распределения) и данная модель признана неверной.

Как видно из рис.2, *г* линейный характер зависимости получается только при $z = 1$ и с $R^2 = 0{,}97$, описывается уравнением

$$\lg D = 1{,}2\varphi(C) + 3{,}59.$$

Угловой коэффициент соответствует сольватному числу церия $z = 2$, что соответствует сольватации гидроксокомплекса церия $CeOH^+$ и протеканию процесса $Ce^{3+}_{aq} + H_2O + 2R^-_{org} = CeOHR_{2_{org}} + H^+_{aq}$. Средние значения константы и энергии Гиббса экстракции соответственно $K_{extr} = 8 \pm 4$ и $\Delta_{extr}G = -4{,}6 \pm 1{,}7$ кДж/моль.

Образование катиона $[CeOH]^{2+}_{aq}$ обусловлено процессом гидролиза

$$Ce^{3+} + H_2O = [CeOH]^{2+} + H^+,$$

согласно справочным данным энергия Гиббса $\Delta_h G = 53{,}98$ кДж/моль.

Энергия Гиббса процесса сольватации $[CeOH]^{2+}_{aq} + 2R^-_{org} = CeOHR_{2_{org}}$ может быть вычислена по разности энергий Гиббса экстракции и гидролиза:

$$\Delta_{solv}G = \Delta_{extr}G - \Delta_h G =$$

$$= -58{,}6 \pm 1{,}7 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, экстракция РЗМ олеиновой кислотой протекает за счет сольватации катионов $[MeOH]^{2+}$ и, частично, гидроксокомплексов состава $[Me(OH)_2]^+$.

В табл.3 приведена сравнительная характеристика экстракции нитратов иттрия (III) и церия (III) 20-процентным раствором трибутилфосфата (ТБФ) в о-ксилоле, 0,5 М раствором нитрата триалкилбензиламмония (ТАБАН) в о-ксилоле, 0,5 М раствором нафтеновой кислоты в о-ксилоле и 0,5 М раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле.

Таблица 3

Характеристики экстракции нитрата иттрия (III) и нитрата церия (III) различными экстрагентами

Экстрагент	pH	D	$-\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	Сольватное число
ТБФ	5 5	7,5 ± 0,3 9,0 ± 0,4	4,1 ± 0,2 6,3 ± 0,3	2,0 1,6
ТАБАН	3 3	10,2 ± 0,4 35 ± 4	7,9 ± 0,5 8,9 ± 0,3	1 1
Нафтеновая кислота ($pK_d = 5{,}1$)	5 5	78,5 39 ± 1	27,6 ± 0,4 36,2 ± 0,3	3,00 2,33
Олеиновая кислота ($pK_d = 5{,}9$)	5 5	10,1 ± 0,2 100 ± 3	33,1 ± 0,4 58,6 ± 0,7	1,35 2

Примечание. В числителе и знаменателе – для иттрия и церия соответственно.

Как следует из данных табл.3, к уменьшению коэффициента распределения приводит снижение сольватного числа и переход от экстракции по ионообменному механизму к сольватному (ТБФ) [11].

В случае нафтеновой кислоты сольватное число и коэффициент распределения для иттрия (III) больше, чем у церия. Данный факт объясняется большим ионным потенциалом иттрия (соотношением $z/r_{кр}$), т.е. меньшим кристаллографическим радиусом $r_{кр}$. Иттрий (III) образует более прочные связи с анионами кислот, которые вытесняют воду из первой координационной сферы. Олеиновая кислота является более слабой кислотой, чем нафтеновая и при pH = 5 нафтеновая кислота диссоциирована почти наполовину, тогда как олеиновая кислота при

таком pH почти не диссоциирует. Соответственно при экстракции олеиновой кислотой при pH = 5 должно произойти вытеснение катиона водорода из недиссоциированной молекулы кислоты:

$$[\mathrm{Me(H_2O)}_m\mathrm{(OH)}_z]_{\mathrm{aq}}^{(3-z)} + (3-z)\mathrm{HR}_{\mathrm{org}} =$$

$$= [\mathrm{Me(H_2O)}_{m-(3-z)}\mathrm{(OH)}_z\mathrm{R}_{(3-z)}]_{\mathrm{org}} + (3-z)\mathrm{H}_{\mathrm{aq}}^{+}.$$

Из состава комплекса с металлом, кроме того, вытесняются менее прочно связанные молекулы воды. С одной стороны, катион Y^{3+} более гидратирован и слабее вытесняет H^+ из состава экстрагента, чем Ce^{3+}. С другой стороны, иттрий (III) сильнее гидролизуется, чем Ce^{3+}: $\Delta_f G([YOH]^{2+}) = -28{,}86$ кДж/моль, тогда как $\Delta_f G([CeOH]^{2+}) = -25{,}87$ кДж/моль. Поэтому у иттрия меньше заряд экстрагируемого гидроксокомплекса, слабее взаимодействие с олеатионом и ниже сольватное число.

В случае нафтеновой кислоты нафтенат-ионы легко вытесняют воду из первой координационной сферы. Кроме того, прочность связи $\mathrm{Me-Naft}$ у иттрия (III) выше из-за меньшего радиуса, что и приводит к большему значению коэффициента распределения иттрия (III) по сравнению с церием.

Если рассматривать систему $\mathrm{OH}^- \xrightarrow{+I_1} \mathrm{Me}^{3+} \xleftarrow{+I_2} \mathrm{R}^-$, то индуктивный эффект $I_2 > I_1$, за счет π-связи карбоксильной группы с кратностью $\frac{1}{2}$, которая легко поляризуется усиливая индуктивный эффект. Это облегчает вытеснение OH^- и приводит к большему, чем в случае олеиновой кислоты, значению сольватного числа иттрия (III), обладающего большим по сравнению с церием (III) поляризующим действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воропанова Л.А.* Селективная экстракция ионов меди и цинка из водных растворов / Л.А.Воропанова, В.Н.Яковлева // Записки Горного института. СПб, 2005. Т.165. С.51-52.

2. *Девяткин П.Н.* Развитие теории и практики применения процесса пенной флотоэкстракции для извлечения металлов из растворов / П.Н.Девяткин, И.А.Дибров, Н.Н.Воронин // Цветные металлы. 2003. № 7. С.52-57.

3. *Дибров И.А.* Распределение элементов при серно-кислотной переработке эвдиалитового концентрата / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Цветные металлы. 2002. № 12. С.38-41.

4. *Дибров И.А.* Термодинамическое моделирование экстракции церия (III) из сульфатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // ЖПХ. 2002. Т.75. Вып.2. С.197-201.

5. *Дибров И.А.* Экстракции иттрия (III) из сульфатных растворов сульфатом триалкилбензиламмония / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Цветные металлы. 2003. № 7. С.112-115.

6. Краткий справочник физико-химических величин / Ред. А.А.Равдель, А.М.Пономарева. СПб: Иван Федоров. 2003. 240 с.

7. *Лебедев В.Н.* Выделение редкоземельных элементов из эвдилитового концентрата / В.Н.Лебедев, В.А.Маслобоев // Химическая технология. 2004. № 3. С.26-30.

8. *Лебедев В.Н.* Выделение редкоземельных элементов при соляно-кислотном разложении эвдиалита / В.Н.Лебедев, А.В.Руденко // Химическая технология. 2003. № 1. С.26-29.

9. Разработка соляно-кислотной комплексной переработки эвдиалита / В.И.Захаров, Н.Б.Воскобойников, Г.С.Скиба, А.В.Соловьев, Д.В.Майоров, Д.А.Матвеев // Записки Горного института. СПб, 2005. Т.165. С.83-85.

10. *Савин С.Б.* Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 265 с.

11. Термодинамическое исследование экстракции церия и иттрия трибутилфосфатом / Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова, А.А.Чистяков, М.Ю.Ионова // ЖПХ. 2004. Т.77. Вып.9. С.1430-1434.

12. Термодинамические константы веществ: Справочник / Ред. В.П.Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978. Т.8. 574 с.

13. *Хан И.В.* Химия флотационных реагентов / И.В.Хан, Ю.А.Габриэлова. М.: Наука, 1981. 278 с.