

ГИДРАЗИДЫ α -РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ СРЕД

© А. В. Радусhev, В. А. Никитина, Т. Д. Батуева

Институт технической химии УрО РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: avradu@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2019 г.

После доработки 3 марта 2021 г.

Принята к публикации 3 марта 2021 г.

Производные гидразина и α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракций C_{10} и C_{15} – C_{19} : 1,2-диацилгидразины C_{10} , гидразиды C_{15} – C_{19} , N,N -диметилгидразиды C_{15} – C_{19} , N',N' -диметилгидразиды C_{10} и гидразиды C_{10} — в виде 0.1–0.5 моль·л⁻¹ растворов в керосине протестированы в качестве экстрагентов ионов лантаноидов — Y, La, Ce, Sm, Er и Yb в кислых водных средах. Наилучшие экстракционные свойства проявил гидразид C_{15} – C_{19} . На примере La^{3+} определены условия и число ступеней экстракции (из растворов, содержащих 0.5 моль·л⁻¹ H_2SO_4) и реэкстракции (реэкстрагент — 5 М HCl) до насыщения реэкстракта (до 43 г·л⁻¹ La^{3+}). Рассчитаны константы распределения (D) и разделения (β) для перечисленных лантаноидов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы; сульфатные среды; гидразид; α -разветвленные третичные карбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044461821050066

В настоящее время основными процессами, применяемыми в схемах разделения редкоземельных металлов (РЗМ), являются экстракционные [1, 2]. В промышленной практике для разделения лантаноидов преимущественно используют трибутилфосфат, ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту, карбоновые кислоты (нафтеновые, Versatic), соли аммониевых оснований, а также смеси (в том числе бинарные) экстрагентов. В ближайшие 3–5 лет увеличение производства РЗМ в России, по мнению ведущих специалистов, возможно при освоении технологии их попутного извлечения при переработке апатита (с использованием азотной и серной кислот для получения экстракционной фосфорной кислоты, фосфогипса и

лопарита [3]). В работе [4] изучена переработка фосфогипса — многотоннажного отхода производства удобрений, содержащего 0.4–0.6 % РЗМ, серной кислотой, позволяющая выщелачивать редкоземельные металлы. Однако в доступной литературе не найдено сведений об эффективных экстрагентах для селективного извлечения лантаноидов в промышленных условиях из сернокислых растворов выщелачивания [5]. Поиск новых экстракционных реагентов, позволяющих получать суммарные редкоземельные концентраты из сернокислых растворов переработки и разделять их, весьма актуален.

В связи с этим особый интерес представляют гидразиды *орто*-гидроксibenзойных [6] и ацикличе-

ских карбоновых кислот, демонстрирующие высокую эффективность при жидкостной экстракции меди [7]. Будучи бидентатными лигандами, они способны в амидной форме взаимодействовать с переходными металлами в кислой среде с образованием координационных и сольватационных комплексов. Ранее учеными уже были синтезированы комплексы некоторых гидразидов карбоновых кислот с европием [8] и церием [9]. Однако продолжено исследование комплексов редкоземельных металлов с гидразидами не было.

Исследование производных гидразина и α -разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагентов ионов РЗМ из сернокислых сред представляет интерес ввиду наличия в α -положении к карбоксильной группе экранирующих разветвленных алкильных радикалов, повышающих устойчивость лигандов к гидролизу и окислению [10] по сравнению с гидразидами *орто*-гидроксibenзойных [6] и ациклических карбоновых кислот [7]. Предположительно, α -положение алкильных радикалов может позволить эффективно использовать данные соединения для экстракции из водных сред, содержащих окислители.

Цель работы — поиск и исследование потенциальных экстрагентов редкоземельных металлов из кислых сульфатных растворов среди гидразидов α -разветвленных карбоновых кислот.

Экспериментальная часть

В работе использовали растворы нитратов РЗМ — La, Ce, Sm, Y, Er, Yb, приготовленные путем растворения соответствующих оксидов в 6 М HNO_3 с последующим выпариванием избытка кислоты и разбавлением дистиллированной водой. В ходе данных операций получали «концентраты» — концентрированные растворы нитратов РЗМ. Рабочие растворы готовили разбавлением концентратов растворами серной кислоты и использовали эти растворы в качестве водной фазы при экстракции. В качестве органической фазы использовали 0.1–1.0 моль \cdot л⁻¹ растворы реагентов в осветительном керосине.

Объектами исследования служили пять реагентов: производные гидразина и кислот Versatic, синтезированные и изученные ранее в Институте технической химии УрО РАН (табл. 1).

Для синтеза соединений использовали неodeкановую кислоту Versatic10 (CAS 52 627-73-3) и неокислоты Versatic1019* (Momentiv Specialty Chemicals Inc.).

* Паспорт продукта: Versatic 1019 Acid. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Momentive Specialty Chemicals B. V. Revision date 29.06.2011.

Реагенты получали при взаимодействии гидразина и $\text{N}'\text{,N}'$ -диметилгидразина с ангидридами или хлорангидридами неокислот указанных фракций по методикам [11]. Чистоту реагентов подтверждали данными элементного анализа [анализатор Vario EL cube CHNS (Elementar)], хроматомасс-спектрометрии [хроматограф Agilent Technologies 6890N/5975B (колонка HP-5ms, 30 м \times 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, электронная ионизация, 70 ЭВ; диапазон сканирования 35–435 а. е. м.)], ИК-спектроскопии [Фурье-спектрометр Vertex 80V (Bruker)]; суспензия в вазелиновом масле, число сканирований 64, разрешающая способность 2 см⁻¹]; ЯМР ¹H спектроскопии [спектрометр Bruker Avance Neo (400 МГц; в CDCl_3 , внутренний стандарт — гексаметилдисилазан (0.055 м. д.)].

Экстракционные равновесия изучали при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ при соотношениях объемов органической (V_o) и водной фаз (V_v) от 1:10 до 10:1. Продолжительность перемешивания составляла 5–30 мин, время расслаивания фаз — 3–5 мин. До и после экстракции содержание ионов лантаноидов и сопутствующих элементов в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре PRODIGY 7 (Teledyne Leeman Labs).

Степень извлечения (E , %) ионов редкоземельных металлов оценивали методом введено–найдено по уравнению

$$E = \left(1 - \frac{c_n V_n}{c_v V_v}\right) \cdot 100,$$

где c_v — концентрация ионов редкоземельного металла в водной фазе до экстракции (г \cdot л⁻¹), c_n — концентрация ионов редкоземельного металла в водной фазе после экстракции (г \cdot л⁻¹), V_v — объем водной фазы до экстракции (л), V_n — объем водной фазы после экстракции (л).

Коэффициенты распределения (D) рассчитывали по уравнению

$$D = \frac{E \frac{V_v}{V_o}}{100 - E},$$

где E — степень экстракции металла (%), V_v и V_o — объемы водной и органической фаз (л).

Коэффициенты разделения (β) рассчитывали по уравнению

$$\beta = \frac{D_{\text{Me}_1}}{D_{\text{Me}_2}},$$

где D_{Me_1} , D_{Me_2} — коэффициенты распределения ионов редкоземельных металлов.

Таблица 1
Характеристики использованных реагентов

Обозначение	Общая формула	Молекулярная масса, г·моль ⁻¹	Название	Содержание
ДАГ10	RC(O)NHNH(O)CR	346	1,2-Диацилгидразин кислоты Versatic10	98 мас%
ГД1519	RC(O)NHNH ₂	~280	Гидразиды кислот Versatic1519	1.9 моль·л ⁻¹ в керосине
ДМГД1519	RC(O)NHN(CH ₃) ₂	~300	N',N'-Диметилгидразиды кислот Versatic1519	1.9 моль·л ⁻¹ в керосине
ДМГД10	RC(O)NHN(CH ₃) ₂	217	N',N'-Диметилгидразид кислоты Versatic10	94 мас%
ГД10	RC(O)NHNH ₂	189	Гидразид кислоты Versatic10	92 мас%

Реэкстракцию проводили из экстракта 0.5 моль·л⁻¹ раствора ГД1519 в керосине, содержащего 4.75 г·л⁻¹ La³⁺, растворами HCl и NH₄Cl с концентрацией от 1 до 5 моль·л⁻¹. Водную фазу (реэкстракт) после перемешивания отделяли и определяли в ней равновесное содержание ионов La методом АЭС-ИСП.

Степень реэкстракции (*R*) рассчитывали по уравнению

$$R = \frac{c_p V_p}{c_o V_o} \cdot 100,$$

где *c*_о — количество РЗМ(+3) в органической фазе (г·л⁻¹); *c*_р — количество ионов лантаноидов, найденное в реэкстракте (водной фазе) (г·л⁻¹); *V*_о — объем органической фазы (л); *V*_р — объем реэкстракта (л).

Для определения максимально возможной концентрации ионов редкоземельных металлов в реэкстракте при постоянном соотношении фаз *V*_о:*V*_в = 3:1 многократно перемешивали один и тот же объем растворов 1 или 5 моль·л⁻¹ HCl со свежими порциями экстракта (0.5 моль·л⁻¹ ГД1519 в керосине с содержанием 5.7 г·л⁻¹ La³⁺). После расслаивания после каждого контакта определяли концентрацию La³⁺ в водной фазе методом АЭС-ИСП.

В работе использовали реактивы: La₂O₃, Sm₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃ (99.99%, ООО «ТДМ96»); Er₂O₃ (99.95%, ООО «ТДМ96»); HNO₃ (х.ч., 65%, ООО «РМ Инжиниринг»); H₂SO₄ (х.ч., 93.6–95.6%, ООО «СИГМАТЕК»); осветительный керосин марки КО-25 (ТУ-38.401-58-10-01, ООО «Синтез-пром»); HCl (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»); NH₄Cl (х.ч., АО «Башкирская содовая компания»); гидразин (гидразин-гидрат с содержанием гидразина 64.16%, АО «Вектон»); N',N'-диметилгидразин (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер D161608).

Обсуждение результатов

Предварительные исследования экстракционной способности проводили, используя 0.1–0.5 М растворы реагентов в керосине (табл. 2). Для экстракции из сред H₂SO₄ наибольший интерес как экстрагент ионов редкоземельных металлов представляет ГД1519 при использовании его в виде 0.5 М раствора в керосине. Ионы легких РЗМ (La, Ce, Sm) извлекаются значительно лучше, чем ионы Y и тяжелые РЗМ (Er, Yb). В среде 2.0 М H₂SO₄ для легких РЗМ наблюдается увеличение степени извлечения ионов с ростом концентрации экстрагента, однако для Y и тяжелых РЗМ такой зависимости не выявлено. Реагент ГД10, как и ГД1519, способен извлекать ионы лантаноидов в исследованных средах, но менее эффективно. Отсутствие экстракционной способности отмечено у реагентов ДМГД10, ДМГД1519 и ДАГ10.

На основании результатов предварительного исследования экстракционной способности реагентов по отношению к ионам РЗМ в сернокислых средах для дальнейших исследований был выбран гидразид фракции C₁₅–C₁₉ (табл. 3).

Независимо от содержания H₂SO₄ ионы легких РЗМ (La, Ce, Sm) извлекаются значительно лучше, чем ионы Y и тяжелых РЗМ (Er, Yb). Наибольшая степень извлечения наблюдается при экстракции лантаноидов из водной фазы, содержащей 0.5 моль·л⁻¹ H₂SO₄. С увеличением содержания H₂SO₄ снижаются степени извлечения всех РЗМ. Длительность перемешивания фаз с 5 до 30 мин не приводит к росту степени извлечения. Выявлено, что при соотношении фаз *V*_о:*V*_в = 1:5 степень извлечения лантаноидов 0.5 М раствором ГД1519 в керосине примерно в 2 раза меньше степени извлечения при *V*_о:*V*_в = 1:1. Увеличение концентрации экстрагента до 1.0 моль·л⁻¹

Таблица 2

Степень извлечения ионов лантаноидов 0.1 и 0.5 моль·л⁻¹ растворами органических реагентов в керосине из сернокислых сред

Экстрагент в керосине, моль·л ⁻¹	Степень извлечения, %, лантаноидов из 0.5 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄					
	La ³⁺	Ce ³⁺	Sm ³⁺	Y ³⁺	Er ³⁺	Yb ³⁺
1.2-Диацилгидразин кислоты Versatic10, 0.1	7.4 ± 3.8	6.2 ± 3.8	1.6 ± 1.1	2.8 ± 2.7	2.4 ± 1.8	3.8 ± 3.3
	5.0 ± 3.9	4.3 ± 3.6	2.4 ± 2.0	2.0 ± 1.4	1.2 ± 0.9	2.5 ± 2.0
Гидразиды кислот Versatic1519, 0.1	45.4 ± 2.2	45.9 ± 2.2	27.6 ± 3.0	2.7 ± 2.5	1.0 ± 0.7	2.5 ± 2.2
	36.9 ± 2.6	38.4 ± 2.5	23.1 ± 3.1	7.5 ± 3.8	3.9 ± 3.4	6.6 ± 3.8
Гидразиды кислот Versatic1519, 0.5	93.0 ± 0.3	91.2 ± 0.4	82.7 ± 0.7	21.8 ± 3.2	23.6 ± 3.1	18.1 ± 3.3
	54.8 ± 1.8	57.1 ± 1.8	41.5 ± 2.4	6.0 ± 3.8	5.3 ± 3.9	4.6 ± 3.8
N',N'-Диметилгидразиды кислот Versatic1519, 0.1	6.3 ± 3.8	6.7 ± 3.8	3.3 ± 3.1	3.7 ± 3.3	2.6 ± 2.3	3.4 ± 3.1
	13.3 ± 3.5	13.9 ± 3.5	10.0 ± 3.7	10.1 ± 3.7	9.4 ± 3.7	11.9 ± 3.6
N',N'-Диметилгидразид кислоты Versatic10, 0.1	1.6 ± 1.1	1.6 ± 1.1	0.0	0.3 ± 0.2	0.0	0.4 ± 0.3
	3.6 ± 3.2	4.1 ± 3.5	2.0 ± 1.4	1.9 ± 1.3	1.4 ± 1.0	2.5 ± 2.2
Гидразид кислоты Versatic1519, 0.1	45.5 ± 2.2	44.8 ± 2.3	36.4 ± 2.6	12.1 ± 3.6	10.8 ± 3.6	11.4 ± 3.6
	16.0 ± 3.4	12.6 ± 3.6	13.0 ± 3.6	8.8 ± 3.7	7.0 ± 3.8	9.2 ± 3.7

Примечание. Соотношение фаз $V_0:V_B = 1:1$, длительность встряхивания и расслаивания по 5 мин ($P = 95\%$; $n = 3$); содержание ионов лантаноидов в водной фазе, г·л⁻¹: La³⁺ — 0.504, Ce³⁺ — 0.787, Sm³⁺ — 0.851, Y³⁺ — 0.756, Er³⁺ — 0.782, Yb³⁺ — 0.810.

в керосине при $V_0:V_B = 1:5$ приводит к повышению степени извлечения РЗМ только на 15–20%.

Для ионов лантаноидов, находящихся в растворах, содержащих H₂SO₄ 0.5 моль·л⁻¹, рассчитаны коэффициент распределения D и коэффициент разделения β (табл. 4). Коэффициенты распределения составили: La — 13.50 ± 0.59, Ce — 10.0 ± 0.45, Sm — 6.9 ± 0.32, Y — 0.37 ± 0.06, Er — 0.42 ± 0.06, Yb — 0.31 ± 0.05 — при соотношении $V_0:V_B = 1:1$. Представленные данные подтверждают, что при использовании ГД1519 в качестве экстрагента возможно разделение некоторых пар РЗМ, имеющих $\beta > 2$.

На примере La³⁺, хорошо извлекаемого ГД1519, определена емкость 0.5 моль·л⁻¹ ГД1519 в керосине (рис. 1), равная 5.4–5.7 г·л⁻¹ и достигаемая за три ступени экстракции (при исходном содержании La³⁺ 1.0 г·л⁻¹ и соотношении $V_B:V_0 = 3:1$). Использование более концентрированного раствора экстрагента (1.0 моль·л⁻¹ ГД1519 в керосине) не приводит к увеличению емкости, так как наблюдается гелеобразование смеси.

Если экстрагент обладает выраженными комплексобразующими свойствами, следствием являются трудности при реэкстракции. Пример — полиалкил-

Таблица 3

Степень извлечения лантаноидов 0.5 моль·л⁻¹ растворами гидразидов α -разветвленных трет-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине из сернокислых сред

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль·л ⁻¹	Степень извлечения лантаноидов, %					
	La ³⁺	Ce ³⁺	Sm ³⁺	Y ³⁺	Er ³⁺	Yb ³⁺
0.1	74.2 ± 1.1	75.9 ± 1.0	68.2 ± 1.3	17.8 ± 3.4	30.6 ± 2.8	22.3 ± 3.2
0.5	93.1 ± 0.3	90.9 ± 0.4	87.3 ± 0.5	27.1 ± 3.0	29.7 ± 2.9	23.8 ± 3.1
1.0	75.9 ± 1.0	76.4 ± 1.0	63.1 ± 1.5	12.2 ± 3.6	13.4 ± 3.5	11.0 ± 3.6
1.5	66.2 ± 1.4	67.6 ± 1.3	52.3 ± 1.9	15.2 ± 3.5	15.4 ± 3.5	14.1 ± 3.5
2.0	54.4 ± 1.9	56.8 ± 1.8	37.6 ± 2.5	9.2 ± 3.7	9.5 ± 3.7	9.0 ± 3.7

Примечание. Соотношение фаз $V_0:V_B = 1:1$, длительность встряхивания и расслаивания по 5 мин; содержание в водной фазе, г·л⁻¹: La³⁺ — 0.551, Ce³⁺ — 0.789, Sm³⁺ — 0.638, Y³⁺ — 0.837, Er³⁺ — 0.848, Yb³⁺ — 0.873 ($P = 95\%$, $n = 3$).

Таблица 4

Коэффициенты разделения (β) ионов редкоземельных металлов при экстракции 0.5 моль·л⁻¹ растворами гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине из сред, содержащих 0.5 моль·л⁻¹ H₂SO₄

Me ₁	Me ₂				
	Ce	Sm	Y	Er	Yb
La	1.30	2.00	36.30	32.00	43.20
Ce		1.50	27.00	23.80	32.10
Sm			18.50	16.30	22.00

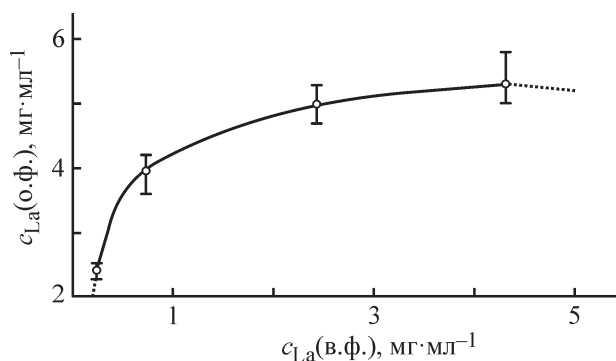


Рис. 1. Изотерма экстракции La³⁺ 0.5 моль·л⁻¹ раствором гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине в среде 0.5 моль·л⁻¹ H₂SO₄; V_в:V_о = 3:1.

фосфонитрильная кислота, извлекающая ионы лантаноидов из сульфатных сред [12]. Из-за прочности комплексов предложена твердофазная реэкстракция ионов редкоземельных металлов из органической фазы растворами карбоната аммония, которая приводит к гидролизу и потерям экстрагента.

Для гидразидов характерно образование координационных соединений с переходными металлами [7–9]. Молекулы гидразидов, в том числе ГД1519 (НА), способны протонироваться в кислых средах с образованием ионов H₂A⁺. В свою очередь ионы лантаноидов в сульфатных средах связываются в комплексы состава [Ln(SO₄)_n]³⁻ⁿ, где n = 1–3. Таким образом, можно предположить, что механизм экстракции будет сольватационным или ионного обмена с образованием, например, комплексов [(LnSO₄·HSO₄)·mHA] или [(Ln(SO₄)₂⁻·(H₂A⁺)·mHA].

При реэкстракции растворами 1, 3 и 5 М NH₄NO₃ и 3 М HCl формировались устойчивые эмульсии, расслаивание в процессе экстракции отсутствовало. С 1, 3 и 5 М NH₄Cl и 1 и 5 М HCl расслаивание проходило легко (табл. 5).

Таблица 5

Степень реэкстракции La³⁺
Органическая фаза — 0.5 моль·л⁻¹ раствор гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине с содержанием 4.75 г·л⁻¹ La³⁺

Реэкстрагент, моль·л ⁻¹	Степень реэкстракции, %
H ₂ O	8.1 ± 0.3
HCl, 1	99.6 ± 4.1
HCl, 5	102.8 ± 4.4
NH ₄ Cl, 1	51.2 ± 2.1
NH ₄ Cl, 3	72.0 ± 2.9
NH ₄ Cl, 5	77.3 ± 3.2

Примечание. Соотношение V_о:V_в = 1:1, перемешивание и расслаивание фаз по 5 мин (P = 95%, n = 3).

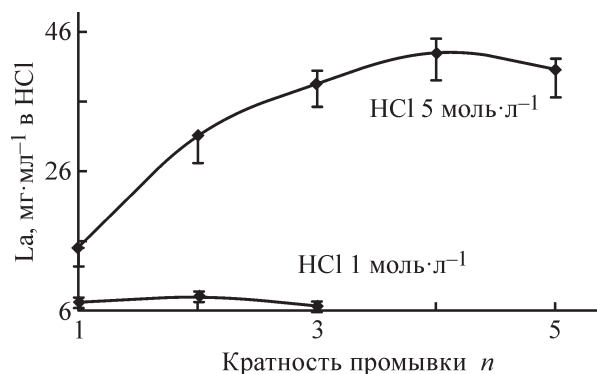


Рис. 2. Содержание La³⁺ в растворах HCl после многократных промывок экстрактом — 0.5 моль·л⁻¹ раствором гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине с содержанием 5.7 г·л⁻¹ La; соотношение V_о:V_в = 3:1, перемешивание и расслаивание по 5 мин.

Наиболее полно ионы La реэкстрагируются 5 М раствором HCl. За 3–4 контакта можно получить реэкстракт с содержанием La³⁺ порядка 43 г·л⁻¹. При использовании 1 М HCl содержание La³⁺ в реэкстракте не превышает 8 г·л⁻¹ (рис. 2).

Выводы

Проведенный анализ экстракционной способности производных гидразина и неокрбоновых кислот позволил определить наиболее перспективный экстрагент для извлечения лантаноидов из сернокислых сред — гидрид α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ (ГД1519). Из водных сред, содержащих H₂SO₄, растворами ГД1519 в керосине ионы легких РЗМ (La, Ce, Sm) экстрагируются лучше ионов тяжелых лантаноидов (Er, Yb) и Y, что

также подтверждается коэффициентами разделения (β). Максимальные степени извлечения ионов легких РЗМ составляют 87–93%.

На примере экстракта, содержащего La^{3+} , подобран наиболее эффективный реагент для ионов РЗМ — 5 M HCl , позволяющий концентрировать La^{3+} в водных растворах до $43 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00039.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Радушев Александр Васильевич, д.т.н., в.н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2044-0850>

Никитина Вера Алексеевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4348-2746>

Батуева Татьяна Дмитриевна, к.х.н., с.н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

Список литературы

- [1] Белова В. В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 5. С. 228–240 [Belova V. V. Development of solvent extraction methods for recovering rare earth metals // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 4. P. 599–609. <https://www.doi.org/10.1134/S004057951605002X>].
- [2] Kurysheva V. V., Ivanova E. V., Prohorova P. E. Extractants for rare earth metals // Chim. Techno. Acta. 2016. N 3 (2). P. 97–120. <https://www.doi.org/10.15826/chimtech.2016.3.2.008>
- [3] Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Сарычев Г. А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // Евразийское науч. объединение. 2015. Т. 1. № 6. С. 49–60.
- [4] Локишин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О комплексной переработке фосфогипса // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 497–502 [Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R. On integrated processing of phosphogypsum // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 463–468. <https://doi.org/10.1134/S1070427213040010>].
- [5] Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. С. 53–56.
- [6] Pat. France 2213271 (publ. 1973). Les sels de hydrazides, leur obtention et application.
- [7] Радушев А. В., Ваулина В. Н., Чеканова Л. Г., Харитонов А. В., Трухинов Д. К. Экстракция меди из сульфатных растворов в присутствии сопутствующих металлов гидразидами высших кислот Versatic // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 490–495 [Radushev A. V., Vaulina V. N., Chekanova L. G., Kharitonova A. V., Trukhinov D. K. Extraction of copper from sulfate solutions with hydrazides of versatic higher acids in the presence of accompanying metals // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 560–565. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040055>].
- [8] Мачхошвилли Р. И., Гогититзе Д. А., Щелоков Р. Н., Шамилишвилли О. Х. Координационные соединения европия с гидразидами // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 8. С. 1833–1838.
- [9] Мачхошвилли Р. И., Гогититзе Д. А., Щелоков Р. Н., Шамилишвилли О. Х. Координационные соединения церия с гидразидами сульфатные и нитратные производные // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 9. С. 2120–2127.
- [10] Батуева Т. Д., Радушев А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., Катаев А. В. Гидразиды и N',N'-диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: физико-химические свойства // Хим. технология. 2014. № 11. С. 657–663.
- [11] Hinman R. L., Fulton D. The reactions of methylhydrazine and unsym-dimethylhydrazine with anhydrides of carboxylic acids // JACS. 1958. V. 80. P. 1895–1900. <https://www.doi.org/10.1021/ja01541a029>
- [12] Косынкин В. Д., Шаталов В. В., Селивановский А. К., Смольный В. М., Тарасова Н. А., Федулова Т. Т. Попутное выделение редкоземельного концентрата при азотно- и серноокислотной переработке апатита на удобрения // Хим. технология. 2001. № 1. С. 27–36.