

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-23-27

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ (III) ОТ ИТТРИЯ И РЯДА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЕГО ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© Михаил Иванович Дегтев, Александра Александровна Юминова, Андрей Сергеевич Максимов, Александр Павлович Медведев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия;
e-mail: anchem@psu.ru, aleks3004@list.ru

Статья поступила 8 мая 2018 г.

Исследовано применение водной расслаивающейся системы антипирин — сульфосалициловая кислота — вода в целях селективного выделения макро- и микроколичеств скандия для его последующего определения. Предлагаемая экстракционная система исключает применение токсичных органических растворителей. Чтобы оценить возможность применения таких систем для экстракции ионов металлов, проведен анализ состава и свойств органической фазы объемом от 1,2 до 2,0 мл, которая возникает в результате расслаивания водной фазы, содержащей антипирин и сульфосалициловую кислоту. Установлены необходимые условия для образования такой фазы: наличие неорганических высаливателей, участие воды, оптимальное соотношение антипирин и сульфосалициловой кислоты, которое составляет 2:1 при концентрациях 0,6 и 0,3 моль/л в объеме водной фазы 10 мл. Полученная фаза, состоящая из сульфосалицилата антипириния, свободного антипирин и воды, количественно извлекает макро- и микроколичества скандия при $\text{pH}_{\text{равн}} = 1,54$. В этих условиях не экстрагируются макро- и микроколичества иттрия, тербия, лантана, иттербия и гадолиния, что и позволило разработать способ селективного выделения скандия из основ, содержащих указанные РЗЭ.

Ключевые слова: антипирин; сульфосалициловая кислота; вода; скандий; расслаивание; степень извлечения; сульфат натрия; иттрий; лантан; тербий; иттербий; гадолиний; макрокомпоненты.

A METHOD FOR SELECTIVE SEPARATION OF SCANDIUM (III) FROM YTTRIUM AND A NUMBER OF RARE-EARTH ELEMENTS FOR ITS SUBSEQUENT DETERMINATION

© Mikhail I. Degtev, Aleksandra A. Yuminova, Andrei S. Maksimov, Aleksandr P. Medvedev

Perm State National Research University, Perm, Russia; e-mail: anchem@psu.ru, aleks3004@list.ru

Submitted May 8, 2018.

The possibility of using an aqueous stratified system of antipyrine — sulfosalicylic acid — water for the selective isolation of scandium macro- and microquantities for subsequent determination is studied. The proposed extraction system eliminates the usage of toxic organic solvents. The organic phase with a volume of 1.2 to 2.0 ml, resulting from delamination of the aqueous phase containing antipyrine and sulfosalicylic acid is analysed to assess the possibility of using such systems for metal ions extraction. Condition necessary for the formation of such a phase were specified: the ratio of the initial components, their concentration, presence of inorganic salting out agents. The optimum ratio of antipyrine to sulfosalicylic acid is 2:1 at concentrations of 0.6 and 0.3 mol/liter in a volume of the aqueous phase of 10 ml. The obtained phase which consists of antipyrinium sulfosalicylate, free antipyrine and water, quantitatively extracts macro- and microquantities of scandium at $\text{pH} = 1.54$. Macro- and microquantities of yttrium, terbium, lanthanum, ytterbium and gadolinium are not extracted under the aforementioned conditions thus providing selective isolation of scandium from the bases containing yttrium, ytterbium, terbium, lanthanum, and gadolinium.

Keywords: antipyrine; sulfosalicylic acid; water; scandium; delamination; extraction degree; sodium sulfate; yttrium; lanthanum; terbium; ytterbium; gadolinium; macrocomponents.

Характерной особенностью классической экстракции «жидкость — жидкость» является приме-

нение легколетучих, пожароопасных и нередко токсичных органических растворителей. В дан-

ной работе предлагается другой вариант экстракции — применение водных расслаивающихся систем без органического растворителя на основе антипирина (АП) и сульфосалициловой кислоты (ССК) для экстракции катионов металлов [1 – 7]. Необходимым условием для образования органической фазы (ОФ) в объеме, достаточном для практических целей, является соотношение концентраций исходных органических основания и кислоты. Для нахождения оптимальной области расслаивания в системе H_2O – АП – ССК нами исследованы пять сечений, исходящих из вершины треугольника — ССК на сторону АП – H_2O в точки с соотношением этих компонентов (% масс.) 50:50; 40:60; 30:70; 20:80 и 10:90 (рис. 1).

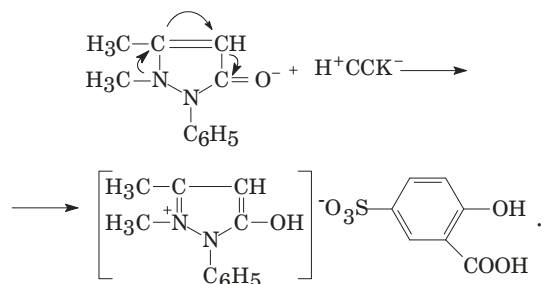
Расслаивающаяся система изучена в концентрационной области по ССК до 30 % масс. Область расслаивания представлена длинной и узкой полосой вдоль сечения, выходящего из вершины треугольника, отвечающей воде, на сторону с соотношением АП:ССК = 60:40 % масс.

Верхняя водная фаза бесцветна, а нижняя, образованная насыщенными растворами АП и ССК (ОФ), является более вязкой и окрашена в бледно-желтый цвет. Для практических целей экстракции, по нашему мнению, более эффективны растворы, содержащие от 45 до 90 % воды, от 35 до 9 % АП и от 17 до 1 % ССК. При этом происходит расслаивание водной системы и образование достаточного для аналитических целей объема ОФ. Необходимо отметить, что водная фаза после расслоения содержит до 65 % взятого АП и до 80 % ССК.

В области расслаивания построены ноды, которые направлены в сторону треугольника АП – ССК, что предполагает химическое взаимодействие между основными компонентами. АП проявляет свойства органического основания,

а ССК — кислотные, имея в своем составе три диссоциирующие группы.

В связи с этим АП и ССК склонны образовывать однокислотную соль сульфосалицилата антипиния, которая выделяется в самостоятельную органическую фазу:



Причиной образования органической фазы является высокая концентрация АП и ССК в малом объеме ОФ (1,2 – 1,8 мл), взаимодействие между ними приводит к образованию нового химического соединения. ОФ содержит определенное количество воды, обеспечивающей протекание химической реакции [1, 2, 8 – 10].

Проведенные исследования при антибатных соотношениях АП и ССК (метод изомольярных серий) показали, что при объеме водной фазы 10 мл максимальный объем нижней органической фазы обеспечивает соотношение АП и ССК, равное 2:1 ($V_{\text{ОФ}} = 1,2$ мл) [2], поэтому выбранные значения концентраций компонентов составляют 0,6 и 0,30 моль/л соответственно. При этом значение $\text{pH}_{\text{равн}}$ водной фазы составляет 1,54. Полученная ОФ позволила эффективно извлечь 0,01 моль/л ионов Fe (III), Bi (III), V (V) из водных растворов. Достоинством ОФ является ее хорошая водорастворимость, что исключает стадии реэкстракции при анализе. Нельзя не отметить и тот факт, что расслаивание водной системы и извлечение ионов металлов происходят одновременно, т.е. это одноступенчатый процесс.

Увеличение объема ОФ при выбранных значениях концентраций АП и ССК может быть достигнуто за счет применения высаливателей (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl, KCl): чем большей высаливающей способностью и энергией гидратации обладает неорганическая соль, тем больше будет объем ОФ [8 – 11].

Поскольку вода играет существенную роль в процессе фазообразования, то ее определяли в составе ОФ с помощью анализатора влажности Ohans MB 35 и методом синхронного термического анализа (СТА), антипинин — по методу Я. Перельмана [12], ССК — кислотно-основным титрованием.

Оказалось, что при соотношении компонентов в водной фазе АП:ССК = 0,60:0,30 моль/л (2:1) их содержание в ОФ (без высаливателя) составляло: АП — 44,8; ССК — 25,5; H_2O —

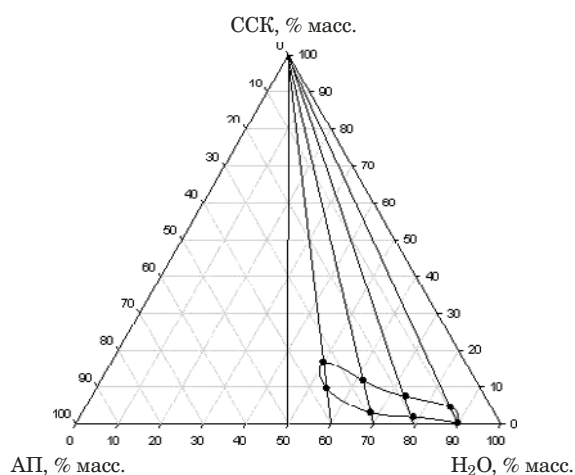


Рис. 1. Выбранные сечения и концентрационные границы расслаивания в системе АП – ССК – H_2O при 298 К

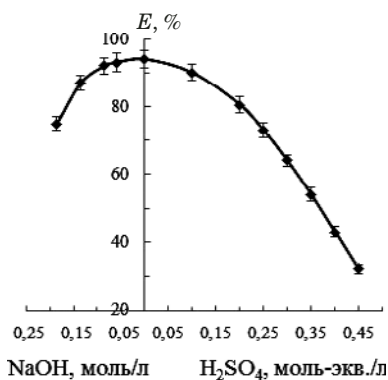


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль Sc^{3+} от кислотности среды в системе АП – ССК – H_2O (АП/ССК = 0,60/0,30 моль/л; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл)

29,6 % масс., а в присутствии Na_2SO_4 (1,0 моль/л) — 50,2; 28,4 и 21,3 % масс. соответственно, объем ОФ увеличился с 1,2 до 2,0 мл. Приведенные данные отвечают следующему соотношению компонентов в органической фазе, полученной без высаливателя: АП:ССК: H_2O = 2,04:1,00:14,06. В присутствии Na_2SO_4 это соотношение изменяется только по количеству воды — 2,05:1,00:9,08. Таким образом, ОФ, полученная в присутствии высаливателя и ССК, содержит меньшее количество воды, чем без него.

В указанной системе исследована экстракция макроколичеств скандия, иттрия и ряда редкоземельных элементов. Установлено, что в системе АП – ССК – H_2O кривая экстракции Sc (III) проходит через максимум (94 %) при $\text{pH} = 1,54$ (рис. 2).

Увеличение концентрации ионов водорода или введение гидроксид-ионов в систему уменьшает извлечение Sc. По характеру зависимости $E(\text{Sc}) - \text{pH}$ кривая экстракции скандия (III) близка к таковым при извлечении комплексов внедрения диантипирилметаном в хлороформ [13]. Значение pH полуэкстракции скандия (III) достигается при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,19$ моль/л. Извлечение скандия (III) становится количественным при $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л.

В оптимальных условиях извлечения скандия (III) построена изотерма его экстракции (рис. 3), которую можно разделить на два участка. Тангенс угла наклона зависимости $\lg C(\text{Sc})_0 - \lg C(\text{Sc})_в$ в интервале концентраций Sc (ВФ) 0,01 – 0,08 моль/л близок к 1, что предполагает извлечение скандия в виде моноядерного комплекса. Насыщение органической фазы ионами Sc^{3+} наступает при его концентрации в водной фазе $\geq 0,32$ моль/л, при этом в ОФ переходит 0,26 моль/л скандия.

Поскольку скандий (III), как и трехзарядные катионы редкоземельных элементов, не образует комплексных анионов с галогенид-, тиоцианат-,

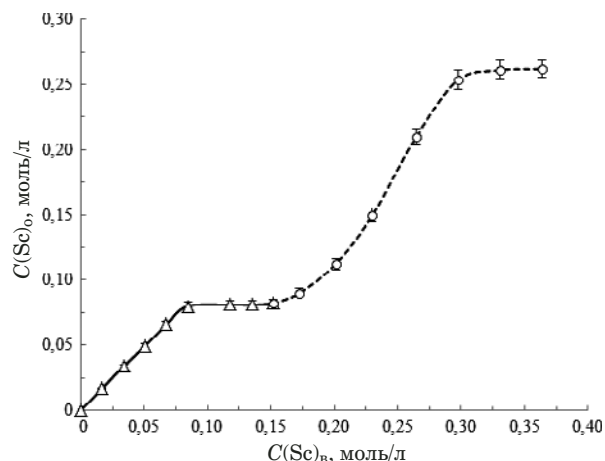
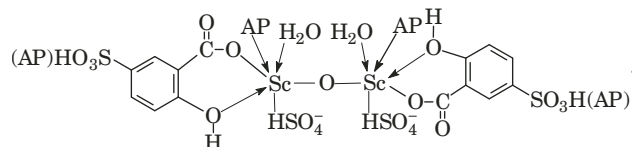


Рис. 3. Изотерма экстракции скандия в системе АП – ССК – H_2O – Na_2SO_4 (АП/ССК = 0,60/0,30 моль/л; 0,75 моль/л Na_2SO_4 ; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл)

нитрат и нитрит-ионами, то следовало ожидать его экстракцию в системе АП – ССК – H_2O в виде комплексов внедрения или смешанных комплексов с АП и ССК.

Принимая во внимание, что скандий с КЧ = 6 не образует комплексных анионов, то можно допустить извлечение смешанного ВКС в расслаивающейся системе в виде биядерного комплекса:



Поскольку скандий в природе часто встречается совместно с иттрием, представляло интерес изучить его экстракцию в присутствии иттрия и ряда РЗЭ иттриевой подгруппы, применяемых в скандийсодержащих сплавах. Экспериментально установлено, что в оптимальных условиях количественного извлечения скандия не экстрагируются иттрий, а также тербий, иттербий, лантан и гадолиний. В связи с этим предложен селективный способ экстракционного выделения макроколичеств скандия (III) для его комплексонометрического определения.

Методика выделения и определения. В делительную воронку на 50 мл вводили растворы АП и ССК с концентрацией 2 моль/л (3,00 и 1,50 мл соответственно), анализируемый раствор, содержащий 0,45 – 3,00 г/л скандия (III) в 0,5 М H_2SO_4 , и необходимое количество щелочи для нейтрализации кислоты. В качестве высаливателя вводили 1,0 моль/л сульфата натрия и доводили общий объем водной системы до 10 мл дистиллированной водой. Делительную воронку встряхивали в течение 5 мин, что достаточно для полного рас-

Таблица 1. Результаты определения макроколичеств скандия в модельных растворах, содержащих Y, La, Tb, Yb, Gd ($C(\text{АП}) = 0,60$; $C(\text{ССК}) = 0,30$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл, $\lambda = 520$ нм, $n = 3$; $P = 0,95$)

Sc^{3+} , мг/10 мл	Введено		Найдено	S_r
	Y^{3+} , Tb^{3+} , мг	La^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , мг	Sc^{3+} , мг	
4,50	8,90; 16,00	—	$4,41 \pm 0,12$	0,015
7,50	8,90; 16,00	—	$7,48 \pm 0,19$	0,014
11,25	—	13,90; 17,30; 7, 85	$11,23 \pm 0,24$	0,012
15,00	17,80; 23,95	—	$14,96 \pm 0,38$	0,014
18,75	—	20,85; 8,65; 15,70	$18,70 \pm 0,62$	0,018
30,00	17,80; 23,95	—	$29,97 \pm 0,94$	0,017

слоения и извлечения скандия однократной экстракцией.

После расслаивания органическую фазу количественно отделяли и определяли скандий прямым титрованием раствором ЭДТА (0,025 моль/л) при $\text{pH} = 2,02$ с индикатором кислородным оранжевым [14]. Необходимое значение pH создавали введением 5,0 мл ацетатного буферного раствора. Изменение окраски в точке эквивалентности фиксировал фотометрический сенсор DP5 Phototrode при 520 нм. Предварительно задавали режим титрования (до точки эквивалентности), скорость перемешивания (30 мин^{-1}), шаг дозирования титранта (0,04 мл) и пороговое значение (120 мВ/мл). С помощью фототрода фиксировали зависимость потенциала от объема введенного титранта, получали первую производную кривой титрования и автоматически идентифицировали точку эквивалентности. Результаты комплексонометрического определения ионов скандия приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, значительные количества солей иттрия, тербия, иттербия, лантана и гадолиния не мешают селективному и количественному выделению (4,50 – 30,00 мг) скандия. Относительное стандартное отклонение находится в пределах 0,012 – 0,018.

Анализ таблетки скандий-иттриевого оксалатного производства. Для получения такой таблетки проводилось вскрытие тортвейтита сплавлением со щелочью с дальнейшим выщелачиванием и осаждением оксалата при определенных условиях. В разных технологических схемах получения оксида скандия, как правило, выделяют три этапа: 1) вскрытие руды; 2) получение технического оксида скандия (или богатого скандием концентрата); 3) очистка в целях получения чистого (>99 %) оксида [15].

Нами проведен анализ третьего этапа при получении чистого оксида скандия. Таблетка содержала 13,1 % скандия, 62,1 % иттрия, содержание обнаруженных примесей не превышало 3,56 мкг/г пробы (0,0004 %).

Разложение навесок измельченного образца массой 50,0, 52,2 и 53,1 мг проводили в 10,0 мл

концентрированной HNO_3 , используя лабораторную микроволновую систему закрытого типа для высокотемпературной подготовки проб Mars 5. Давление в герметичных сосудах составляло 1,17 МПа; температура смеси — 200°C . Разложение протекало в течение 25 мин. Далее содержимое автоклавов количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл.

Для получения сведений об общем элементном составе таблеток скандий-иттриевого производства их проанализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). В качестве стандартных образцов использовали Internal Standard Mix (Agilent Part Number: 5183-4681); Initial calibration verification standard (Agilent Part Number: 5183-4682). Результаты анализа следующие (мкг/г): Al — 0,336; Cr — 0,062; Mg — 0,036; Ba — 0,071; Fe — 0,045; Mn — 0,018; Ca — 1,094; K — 0,156; Mo — 0,116; Na — 1,341; Tb — 0,177; Pb — 0,034; V — 0,070; Sc — $1,31 \cdot 10^5$; Y — $6,21 \cdot 10^5$ ($n = 3$).

Как и предполагалось, основными компонентами являются скандий и иттрий. Значения их концентраций имеют один порядок, другие найденные элементы содержатся в образце в значительно меньших количествах.

Экстракцию компонентов в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O проводили в оптимальных для извлечения условиях (АП:ССК = 2:1, $V_{\text{вф}} = 10,0$ мл, $\text{pH} = 1,5 - 2,0$, высаливатель — Na_2SO_4) по описанной схеме, а анализ — методом комплексонометрического титрования ($C(\text{ЭДТА}) = 0,01$ моль/л), поскольку количества металлов в таблетке скандий-иттриевого производства для этого достаточны (табл. 2).

Скандий количественно переходит в ОФ расслаивающейся системы, а иттрий остается в водной фазе. Для определения следовых количеств скандия в водной фазе и иттрия в органической вновь воспользовались методом ИСП-АЭС.

Оптимальным для экстракции скандия является диапазон $\text{pH} = 1,5 - 2,0$. Поскольку иттрий как более основной ион металла в этом диапазоне не

Таблица 2. Результаты определения скандия и иттрия в таблетке скандий-иттриевого производства ($C(\text{АП}) = 0,60$; $C(\text{ССК}) = 0,30$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл; $\lambda = 520$ нм; $n = 3$; $P = 0,95$)

Me^{3+}	m навески образца, г	Найдено Me^{3+} в ОФ, мг/л	S_r	Найдено Me^{3+} в ВФ, мг/л	S_r
Sc^{3+}	0,2514	$656,1 \pm 15,7$	0,013	$2,29 \cdot 10^{-3}$	—
Y^{3+}		$9,71 \cdot 10^{-4}$	—	$3106,1 \pm 79,9$	0,014

«—» — статистическую обработку не проводили.

извлекается, становится возможным их эффективное разделение.

Результаты также были подтверждены атомно-эмиссионным анализом с применением спектрометра ДФС-458. В полученных спектрах органической фазы отсутствуют самые чувствительные линии иттрия, что свидетельствует о том, что иттрий переходит в органическую фазу только в следовых количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юминова А. А. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов: дис. ... канд. хим. наук. — Казань, 2016. — 151 с.
2. Дегтев М. И., Рогожников С. И., Попова О. Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты. — Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. — 116 с.
3. Дегтев М. И., Попова О. Н., Юминова А. А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя — эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов / Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 8. С. 1174 – 1183.
4. Дегтев М. И., Попова О. Н., Юминова А. А. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан — органическая кислота — вода / Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7/8. С. 1239 – 1242.
5. Дегтев М. И., Юминова А. А., Аликина Е. Н. Расслаивающаяся система антипирин — сульфосалициловая кислота — вода для извлечения макроколичеств ионов индия (III) / Вода: химия и экология. 2014. № 1(66). С. 86 – 91.
6. Дегтев М. И., Юминова А. А., Амиджанов А. А., Максимов А. С. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов / Доклады Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. № 4. С. 315 – 320.
7. Дегтев М. И., Юминова А. А., Максимов А. С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя / Вода: химия и экология. 2015. № 10(88). С. 75 – 81.
8. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли — водный раствор полиэтиленгликоля / Доклады АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107 – 110.
9. Краснопорова А. П., Ткаченко В. В., Юхно Г. Д. Нетрадиционные экстракционные системы / Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Серия «Биологическая химия». 2011. Т. 24(63). № 3. С. 132 – 137.
10. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. — М.: Мир, 1974. — 381 с.
11. Амиджанов А. А., Дегтев М. И., Юминова А. А., Попова О. Н. Диантипирилалканы — эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами / Изв. АН Республики Таджикистан. 2014. № 1(154). С. 76 – 83.
12. Перельман Я. М. Анализ лекарственных форм: практическое руководство. — Л.: Медгиз, 1961. — 616 с.

13. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / Ученые записки Пермского гос. ун-та, 1974. № 324. — 280 с.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии (изд. Четвертое, перераб. и дополненное). — М.: Химия, 1971. — 373 с.
15. Коршунов Б. Г., Резник А. М., Семенов С. А. Скандий. — М.: Металлургия, 1987. — 184 с.

REFERENCES

1. Yuminova A. A. Separating systems based on antipyrine for extraction of macro- and micro quantities of metal ions: diss. ... cand. chem. sciences. — Kazan, 2016. — 151 p. [in Russian].
2. Degtev M. I., Rogozhnikov S. I., Popova O. N. Extraction in exfoliating systems of antipyrine and its derivatives. Antipyrine and diantipyrylalkanes as extraction reagents. — Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. — 116 p. [in Russian].
3. Degtev M. I., Popova O. N., Yuminova A. A. Organic-solvent-free systems with phase separation as efficient and safe systems for extraction of metal ions / J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86. N 8. P. 1152 – 1160.
4. Degtev M. I., Popova O. N., Yuminova A. A. Phase equilibria and distribution constants of metal ions in diantipyrylalkane — organic acid — hydrochloric acid — water systems / Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. N 8. P. 1419 – 1422.
5. Degtev M. I., Yuminova A. A., Alikina E. N. Separating system antipyrine — sulphosalicylic acid — water for extraction of indium (III) ions macroquantities / Voda Khimiya. Ékol. 2014. N 1(66). P. 86 – 91 [in Russian].
6. Degtev M. I., Yuminova A. A., Amindzhanov A. A., Maksimov A. S. Separating systems of antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulfate and water for extraction of macroquantities of metal ions / Dokl. Resp. Tadjzhikistan. 2014. Vol. 57. N 4. P. 315 – 320 [in Russian].
7. Degtev M. I., Yuminova A. A., Maksimov A. S. The method of concentrating microquantities of gallium, indium, iron (III), scandium and thallium (III) without the usage of organic solvent / Voda Khimiya. Ékol. 2015. N 10(88). P. 75 – 81 [in Russian].
8. Zvarova T. I., Shkinev V. M., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu. A. Liquid extraction in the system aqueous solution of salt — an aqueous solution of polyethylene glycol / Dokl. AN SSSR. 1983. Vol. 273. N 1. P. 107 – 110 [in Russian].
9. Krasnoperova A. P., Tkachenko V. V., Yuxhno G. D. Unconventional extraction systems / Uch. Zap. Tav. Univ. im. V. I. Vernadskogo. 2011. Vol. 24(63). N 3. P. 132 – 137 [in Russian].
10. Albertson P. O. Separation of cellular particles and macromolecules. — Moscow: Mir, 1974. — 381 p. [Russian translation].
11. Amindzhanov A. A., Degtev M. I., Yuminova A. A., Popova O. N. Diantipyrylalkanes — effective reagents in exfoliating systems with benzoic and salicylic acids / Izv. AN Resp. Tadjzhikistan. 2014. N 1(154). P. 76 – 83 [in Russian].
12. Perelman Ya. M. Analysis of dosage forms: practical guidance. — Leningrad: Medgiz, 1961. — 616 p. [in Russian].
13. Diantipyrylmetanes and its homologues as analytical reagents / Uch. Zap. Perm. Univ. 1974. N 324. — 280 p. [in Russian].
14. Lurye Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. 4th edition. — Moscow: Khimiya, 1971. — 373 p. [in Russian].
15. Korshunov B. G., Reznik A. M., Semenov S. A. Scandium. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 184 p. [in Russian].