

## ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) В ФАЗЕ АНИОНИТА АН-31 ПРИ СОРБЦИИ ИЗ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Анионит АН-31 относится к низкоосновным аминофункциональным анионитам, что определяет высокое сродство сорбента к ионам *d*-металлов. Вместе с тем, благодаря наличию спиртовых и эфирных групп, АН-31 проявляет селективность к германат-ионам, что позволяет применять сорбент в технологиях попутного извлечения германия из продуктивных растворов гидрометаллургической переработки отходов медного производства. Совместная сорбция ионов металлов приводит к получению сорбатов сложной структуры, что не позволяет осуществить полное разделение ионов металлов на стадии десорбции. Таким образом, с целью оптимизации производственных схем представляется актуальным выявление возможности рассмотрения германий-, медьсодержащего ионита в качестве продукта. В частности, медьсодержащие сорбенты могут применяться как катализаторы низкотемпературных процессов. Настоящая работа посвящена исследованию способа стабилизации ионов меди при сорбции из германийсодержащих растворов с целью выявления каталитически активных форм.

Сорбцию осуществляли в статических условиях при варьировании концентраций ионов металлов, рН и ионной силы раствора. Содержание металлов в растворе определяли титриметрическим и фотометрическим методами. Фаза сорбента исследовалась методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

Показано, что повышение рН маточного раствора приводит к образованию ассоциатов гидроксокомплексов, локализуемых в полостях полимерной матрицы смолы. Введение фонового электролита в раствор сорбтива приводит к повышению степени извлечения металла в составе ассоциатов гидроксокомплексов с обменно-связанными ионами меди. Присутствие в растворе сорбтива германат-ионов способствует усилению диполь-дипольных взаимодействий ионов меди, что связано с совместной сорбцией металлов в составе гетероядерных комплексов. Стабилизация ионов меди в фазе анионита АН-31 осуществляется за счет образования ковалентно-связанных гидроксоаминокомплексов меди, оксидных димеров (-Cu-O-)<sub>2</sub>, олигомерных ассоциатов Cu(OH)<sub>m</sub> и плоскоквадратных оксидных кластеров.

**Ключевые слова:** полиядерные гидроксокомплексы, ассоциаты, ионы меди, ионы германия, стабилизация, фаза сорбента, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), аксиальное искажение, оксидные кластеры.

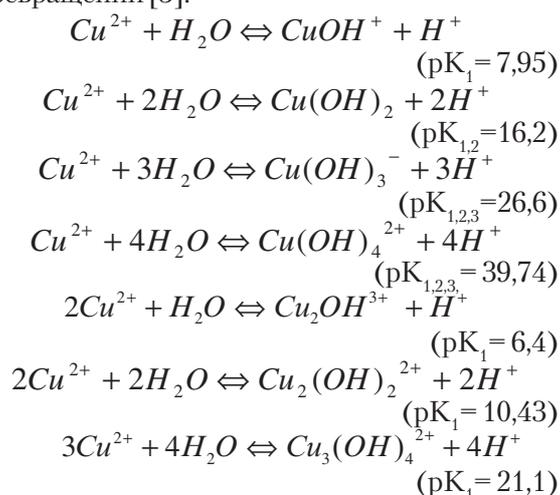
Синтезированный как избирательный к ионам германия сорбент [1], [2], анионит АН-31 уже долгое время держит лидерство среди ионообменных смол, применяемых в технологиях попутного извлечения германия из растворов гидрометаллургической переработки твердых концентратов и отходов плавильных печей медного, медно-свинцового и цинкового производств. Высокое сродство сорбента к ионам германия и *d*-металлов обуславливает получение сорбатов сложного состава, что, с одной стороны, усложняет схему последующей регенерации смолы с отдельным извлечением металлов в товарный концентрат, а с другой – являет возможность поиска иного пути применения насыщенного ионами различных металлов сорбента. Одним из вариантов подобного отступления от стандартных технологических схем, с нашей точки зрения, можно рассматривать применение медьсодержащего ионита в качестве катализатора низ-

котемпературных процессов. Проведение исследований по выявлению принципиальной возможности проявления каталитических свойств насыщенного ионами меди (II) ионита путем изучения особенностей электронного состояния ионов металла и состава их координационной сферы при взаимодействии с функциональными группами сорбента в органической матрице.

Целью настоящей работы явилось определение способа стабилизации ионов меди (II) в фазе ионообменной смолы АН-31 при сорбции из германийсодержащих хлоридных растворов.

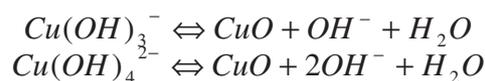
Известно, что для повышения продуктивности эксперимента при осуществлении синтеза или каких-либо целевых химических превращений необходимо знание побочно протекающих реакций. Как правило, если процесс осуществляется в водных средах, подобной реакцией является гидролиз солей. Для сорбционных процессов необходимость анализа состоя-

ний ионов металлов в водных средах с учетом реакций гидролиза обусловлена различным сродством сорбента к ионам различного заряда и состава, а также прямой зависимостью состава сорбата от состава сорбтива. Гидролиз ионов  $\text{Cu}^{2+}$  начинается в области  $\text{pH} = 5,5$  и протекает с полным осаждением  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в области  $\text{pH} = (8-10)$ . В зависимости от исходной концентрации меди в процессе гидролиза образуются различные гидроксо-формы, образование которых можно показать с помощью следующего ряда превращений [3]:



Так, согласно данным распределения гидролизных форм  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах с ионной силой, близкой к нулю [3], в области  $\text{pH} = 5,5$  уже при концентрации меди  $10^{-9}$  моль/л на фоне доминирования изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  формируются катионы  $\text{CuOH}^+$ , доля которых растет при подщелачивании системы и достигает максимума в области  $\text{pH} = 8$ . Кроме того, при  $\text{pH} = 6,8$  начинают формироваться нейтральные формы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , количество которых увеличивается с переходом в щелочную область среды и достигает максимума при  $\text{pH} = 9,5$ . Начало образования гидроксокомплексных анионов  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  приходится на  $\text{pH} = 8,3$ , достигая наибольшей доли в области  $\text{pH} = 11,5$ . В наиболее щелочных средах ( $\text{pH} > 10$ ) зафиксировано существование анионов  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ . Таким образом, в сильно разбавленных растворах наиболее широкий спектр ионных и незаряженных гидроксокомплексов меди (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ) наблюдается в области  $\text{pH}$  от 8 до 9. С повышением общей концентрации  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{pH}$  гидролиза смещается в кислую область и наблюдается образование наиболее

широкого спектра гидролизных форм. Согласно [3] для растворов с концентрацией меди более  $10^{-5}$  моль/л помимо выше перечисленных гидроксокомплексов характерно образование полиядерных катионов  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , а в области концентраций выше 0,3 моль/л обнаружено формирование частиц  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$  и  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ , а также оксида меди, существующего в равновесии с  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  (1, 2):



Для характеристики сорбционных свойств анионита АН-31 по отношению к ионам меди в хлоридных растворах, изучена зависимость степени извлечения металла от  $\text{pH}$  среды и ионной силы раствора.

*Методика эксперимента.* Навески сорбента (0,1 г), прошедшего подготовку по гостированной методике [4], загружались в модельные растворы (100 мл), содержащие нитрат меди (II) (хч) необходимой концентрации и хлорид натрия (10 г/л, 1 или 5 моль/л).  $\text{pH}$  растворов доводили до значений 0; 2; 4; 6; 8; 10; 12 с помощью растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Сорбцию осуществляли в статическом режиме на перемешивающем устройстве «Экрос6410м». После контакта в течение нескольких суток разделяли твердую и жидкую фазы методом фильтрования и анализировали раствор на остаточное содержание ионов меди титриметрическим методом с тиосульфатом натрия. Отделенный от раствора ионит промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе, перетирали до порошкообразного состояния и сушили при температуре 75-80 °С в течение 15-20 минут. Для полученных образцов записывали электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) в кюветах из кварцевого стекла диаметром 2 мм на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240 А. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществляли на спектрометре Bruker ELEXSYS 500 (?3 см) при 150К и 300К в тонкостенных ампулах из пирекса диаметром 5 мм.

*Результаты и их обсуждение.* Кривые, отражающие зависимость степени извлечения ионов меди (II) от  $\text{pH}$  среды, представлены на рисунке 1.

Из рисунка видно, что извлечение ионов меди анионитом осуществляется не менее чем на 70 % в широкой области рН. Максимум кривой сорбции приходится на область рН, соответствующую наибольшей концентрации в растворе незаряженных форм ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), а также моно- и полиядерных положительно заряженных гидроксокомплексов ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ). Влияние фонового электролита проявляется в смещении максимума кривой по шкале рН в кислую область на 4 единицы, что является следствием смещения рН начала гидролиза с повышением ионной силы раствора. Эффективная сорбция положительно заряженных ионов аминокислотами сорбентом может свидетельствовать о протекании процесса сорбции либо по комплексообразующему механизму, либо по механизму ионного обмена путем формирования отрицательно заряженного сорбата при участии противоионов протонированных аминокислот.

С целью уточнения механизма связывания меди, а также для определения локального окружения ионов металла нами были записаны спектры ЭПР и ЭСДО.

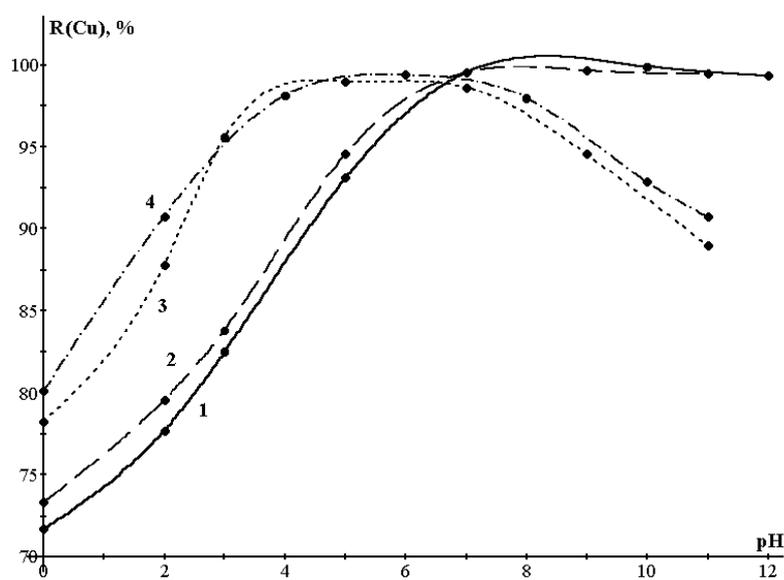
На рисунке 2а приведены спектры ЭПР ионов меди (II) в фазе ионита АН-31, записан-

ные для образцов, полученных при сорбции из растворов с различным рН.

Спектры представляют собой суперпозицию анизотропного и симметричного сигналов с разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) в параллельной ориентации и неразрешенной СТС в перпендикулярной ориентации. Проявление СТС свидетельствует об отсутствии обменных взаимодействий, т.е. ионы меди находятся на расстоянии более 4 Å друг от друга. Перпендикулярная компонента спектров смазана ( $A^{\perp}$  не разрешается) из-за наложения симметричного сигнала, но пик дополнительного поглощения (ПДП), четко проявляется. Анализ параметров спектров (таблица 1, образцы I, II, III) показал, что медь в фазе ионита находится в основном  $d_{x^2-y^2}$  электронном состоянии ( $g_{\parallel} > g^{\perp} > g_e$ ) в составе комплекса с квадратно-пирамидальным координационным окружением [5]–[7]. Сильное аксиальное искажение ( $G < 4$ ) приближает геометрию комплекса к плоскоквадратной [6]. Значения  $g_{\parallel} < 2,3$  свидетельствуют о ковалентном характере связывания меди с функциональными группами ионита. Уширение линий ЭПР с повышением рН свидетельствует об усилении магнитных взаимодействий между парамагнитными ионами в результате увеличения локальных концентраций в фазе сорбента [5–8].

Это доказывает присутствие ассоциатов гидроксокомплексов, образующихся в результате гидролиза и локализуемых в полостях полимерной матрицы смолы. Параметры спектров ЭПР медьсодержащих образцов сорбента, полученных при сорбции в различных условиях, приведены в таблице 1.

Для сорбента с очень малой массовой долей ионов меди ( $\bar{\omega}(\text{Cu}) = 0,2\%$ ) удалось зарегистрировать ДСТС от атомов азота на параллельной компоненте ( $g_{\parallel} = 2,12_9 \pm 0,01$ ,  $g_{+} = 2,09 \pm 0,01$ ,  $A_{\parallel} = (185 \pm 5)$  Гс, рисунок 2б). Присутствие девя-



1  $-C_0(\text{Cu}^{2+}) = 10$  мг/л, 2  $-C_0(\text{Cu}^{2+}) = 100$  мг/л, 3  $-C_0(\text{Cu}^{2+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Cl}^-) = 1$  моль/л, 4  $-C_0(\text{Cu}^{2+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Cl}^-) = 10$  г/л

Рисунок 1 – Зависимости степени извлечения меди ионитом АН-31 от рН раствора в условиях различной исходной концентрации ионов металла ( $C_0(\text{Cu}^{2+})$ ), хлорид-ионов ( $C(\text{Cl}^-)$ ), при эмпирическом соотношении твердой фазы к жидкой (т:ж) 1:1000

ти линий ДСТС с  $A_N \approx 12$  Гс указывает на координацию четырех атомов азота в хелатном узле [5-7]. По данным спектра ЭСДО в таком комплексе  $d-d$  переход наблюдается в области  $15700 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3, 1), что ниже энергии  $d-d$  переходов ионов меди в низкомолекулярных тетрааммиаках [8], [9].

С повышением содержания меди в фазе сорбента (рисунок 3, 2, 3), полоса  $d-d$ -перехода смещается в ИК область, что свидетельствует об уменьшении количества ковалентно-связанных аминогрупп сорбента до трех ( $14800-15000 \text{ см}^{-1}$ ) и двух ( $14100-14300 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, анализ ЭСДО спек-

тров показал высокую вероятность присутствия оксидных димеров ( $-\text{Cu}-\text{O}-$ ), для которых специфично поглощение при  $27000 \text{ см}^{-1}$  [10], а также олигомерных ассоциатов  $\text{Cu}_n(\text{OH})_m$ , в составе которых перенос заряда с мостичного кислорода ОН-групп на  $d$ -орбиталь иона  $\text{Cu}^{2+}$  с  $d_{x^2-y^2}$  основным состоянием осуществляется в области  $31500-32500 \text{ см}^{-1}$  [11]. Полоса переноса заряда лиганд-металл (ППЗЛ-М)  $43200 \text{ см}^{-1}$ , видимо, также может быть отнесена к мостиковым ассоциатам.

Введение фонового электролита в маточный раствор сорбтива приводит к возрастанию значения  $g$  магнитных центров и одновременно

Таблица 1. Параметры ЭПР спектров медьсодержащих образцов АН-31, полученных при сорбции из растворов различного состава

Образец	pH	$I$ , моль/л	$\bar{\omega}$ (Cu), %	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ , Гс	$G = \frac{(g_{\parallel} - 2)}{(g_{\perp} - 2)}$	$\tau$ , Гс
I	3	0	5,9	$2,19_3$	$2,07_5$	186	2,6	207
II	5	0	3,3	$2,20_5$	$2,07_4$	179	2,8	210
III	8	0	6,7	$2,19_4$	$2,07_5$	182	2,6	238
IV	5	0	3,3	$2,20_5$	$2,07_4$	179	2,8	210
V	5	1	6,7	$2,21_9$	$2,08_4$	169	2,6	155
VI	5	0	2,5	$2,19_7$	$2,07_2$	186	2,7	223
VII	5	1	5,2	$2,19_5$	$2,09_2$	186	2,1	173

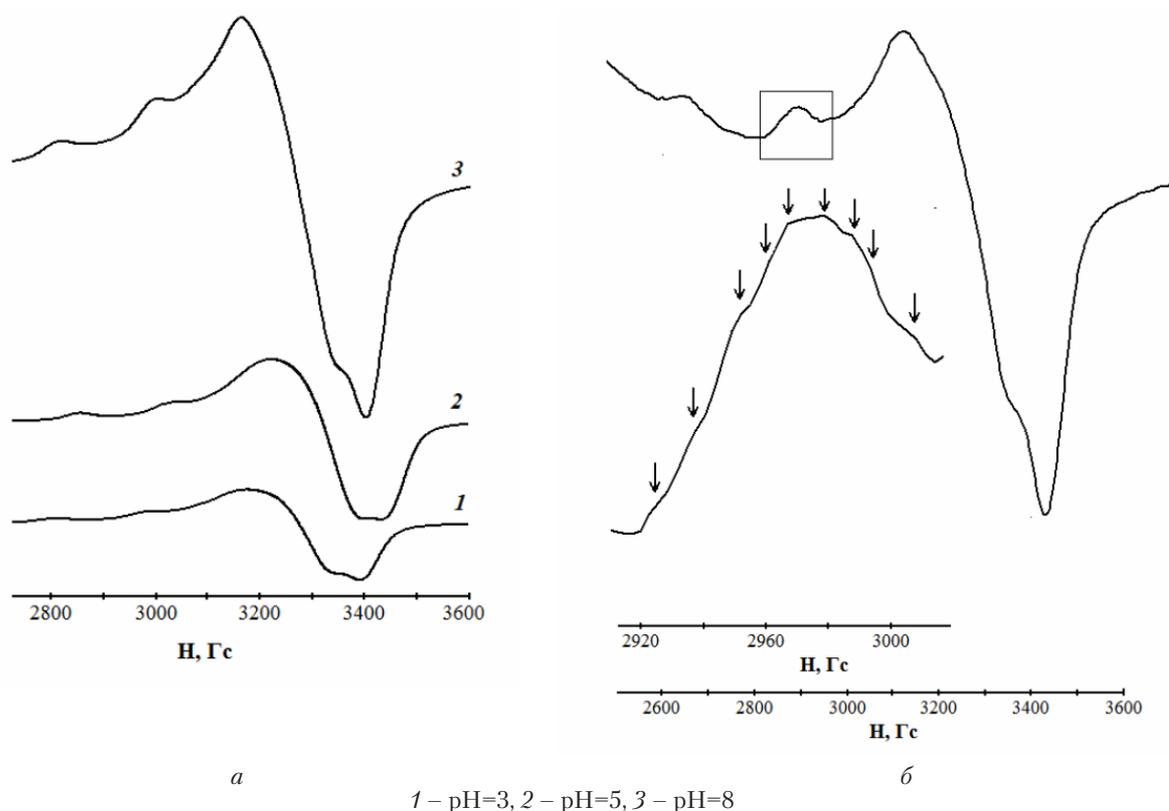
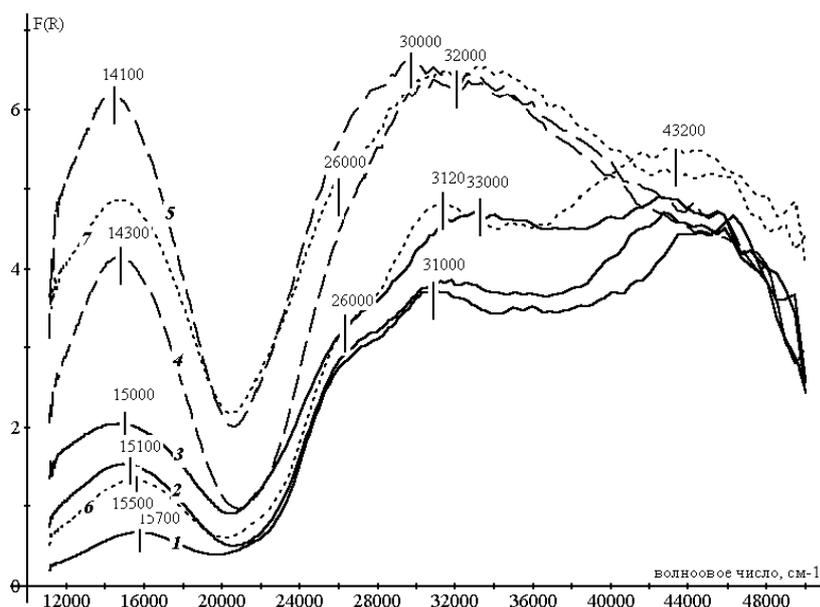


Рисунок 2 – Спектры ЭПР медьсодержащих образцов ионита АН-31, полученных при сорбции из растворов с ионной силой, близкой к 0: а – при различных pH; б – сорбция при pH=5

к уменьшению константы СТС (таблица 1, IV, V). Как правило, подобные изменения свидетельствуют об ослаблении экваториальных связей вследствие изменения локального окруже-

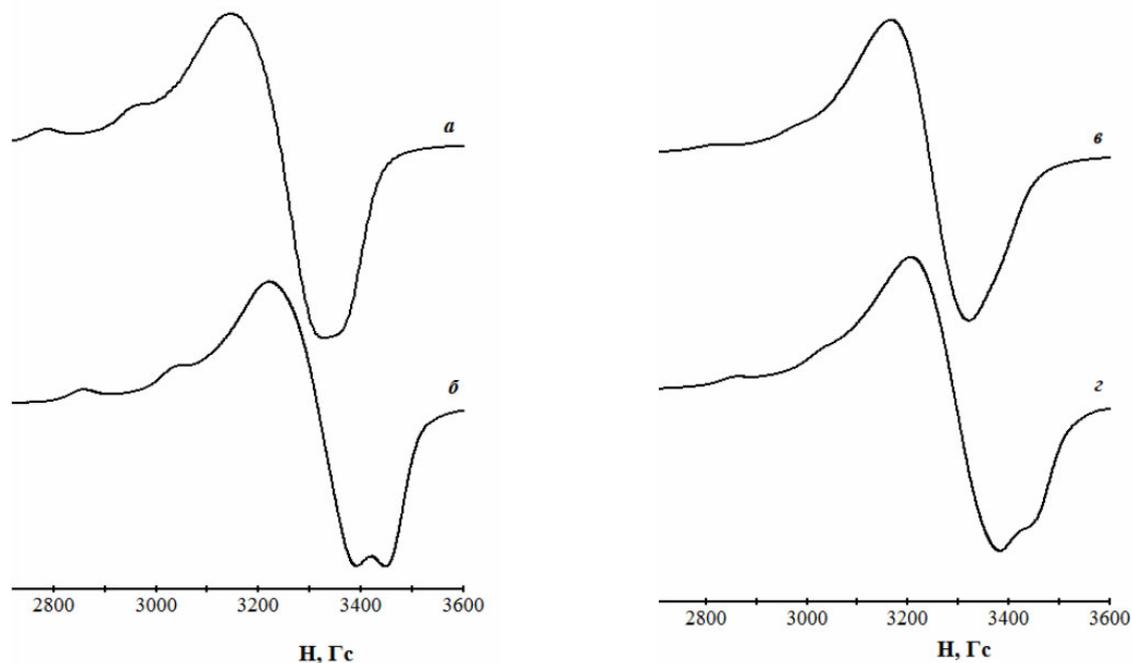
ния иона металла. Сужение полосы и смазывание СТС спектра с повышением ионной силы раствора (рисунок 4, а, в) говорит о присутствии в ионите обменно-связанных ионов меди.



1 – рН = 5,  $I > 0$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  0,25 масс. %; 2 – рН = 5,  $I > 0$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  3,91 масс. %; 3 – рН = 5,  $I > 0$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  5,97 масс. %; 4 – рН = 5,  $I = 1$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  3,61 % масс.; 5 – рН = 5,  $I = 1$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  13,9 % масс.; 6 – рН = 5,  $I > 0$  моль/л, Ge:Cu = 1:10; 7 – рН = 5,  $I = 1$  моль/л, Ge:Cu = 1:10

Рисунок 3 – Электронные спектры медьсодержащих образцов анионита АН-31, полученных при сорбции из растворов различного состава

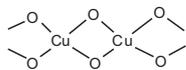
Причиной подобного влияния солевого фона может быть сорбция полиядерных гидроксокомплексов меди, легко образующихся в результате разрушения сольватной оболочки ионов металлов. В пользу этого предположения свидетельствует существенное увеличение емкости сорбента в хлоридных растворах с ионной силой ( $I$ ) 1 моль/л. Согласно данным ЭСДО (рисунок 3, 4, 5), ионы меди при сорбции из хлоридных растворов в фазе анионита стабилизируются в виде три- и диаминокомплексов.



а – рН = 5,  $I > 0$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  3,61 % масс; б – рН = 5,  $I > 0$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  2,82 % масс, Ge:Cu = 1:10; в – рН = 5,  $I = 1$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  5,97 % масс; г – рН = 5,  $I = 1$  моль/л,  $\omega(\text{Cu}^{2+})$  4,75 % масс, Ge:Cu = 1:10

Рисунок 4 – Спектры ЭПР медьсодержащих образцов АН-31, полученных при сорбции из индивидуальных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (а, в) и в присутствии метагерманат-иона  $\text{HGeO}_3^-$  (б, г)

Проявление широкой неоднородной полосы ППЗL-M 29500-34000 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии каталитически активных плоскоквадратных оксидных кластеров в фазе смолы [12]. Образование кластерных частиц



можно представить как результат стабилизации полярных катионов в полостях органической матрицы смолы. Следует также отметить, что характерной особенностью электронных спектров медьсодержащих хлоридных образцов, явилось слияние максимумов полос ППЗ в единую широкую полосу интенсивного поглощения в области от 30000 до 33000 см<sup>-1</sup>. Такое явление свидетельствует об энергетическом выравнивании органической матрицы сорбента в результате насыщения ионами Cu<sup>2+</sup> с образованием комплексов, стабилизированных на одинаковых по структуре позициях ионита, что может служить индикатором возможности получения катализатора с равномерным распределением каталитически активных форм меди.

Наконец, влияние металла-конкурента на стабилизацию ионов меди удалось отследить методом ЭПР (рисунок 4, б, г). Данные ЭПР спектров германий-, медьсодержащих образцов ионита приведены в таблице 1 (образцы VI, VII). Как хорошо заметно из рисунка 4, введение ионов германия в раствор меди приводит к некоторому уширению линии сигнала, увеличению  $g\parallel$  а также уменьшению значения  $A\parallel$ . Данное наблюдение свидетельствует об усилении диполь-дипольных взаимодействий, а также уменьшении ковалентности связывания ионов меди с функциональными группами сорбента вследствие изменения локального окружения магнитных центров. Количество аминокрупп в экваториальном окружении ионов меди не изменилось (полоса d-d перехода в области 15000 см<sup>-1</sup>), а также не изменилось и положение ППЗ полярных оксидных кластеров и ди-

мерных структур (рисунок 3, б, 7), что позволяет предполагать удаленную аксиальную локализацию метагерманат-ионов.

**Выводы.** Показано, что стабилизация ионов меди в фазе анионита АН-31 осуществляется за счет образования ковалентно связанных гидроксоаминокомплексов меди в квадратно-пирамидальном координационном окружении аминокрупп сорбента. Сильное аксиальное искажение ( $G < 4$ ) приближает геометрию комплексов к плоскоквадратной. С увеличением концентрации ионов меди в фазе сорбента наблюдается уменьшение количества участвующих в стабилизации комплексов аминокрупп от четырех до двух. Повышение рН маточного раствора приводит к проявлению диполь-дипольных взаимодействий в ассоциатах гидроксокомплексов, образующихся в результате гидролиза и локализуемых в полостях полимерной матрицы смолы. Введение фонового электролита в раствор сорбтива приводит к образованию обменно-связанных ионов меди. Причиной подобного влияния солевого фона может быть образование полярных структур в процессе гидролиза, легко проникающих в полимерную сетку ионита в результате разрыхления сольватной оболочки при повышении ионной силы раствора. Присутствие в растворе сорбтива германат-ионов способствует усилению диполь-дипольных взаимодействий ионов меди, что, вероятно, связано с совместной сорбцией металлов в составе гетероядерных комплексов. Методом ЭСДО обнаружено, что в фазе анионита медь стабилизируется в составе оксидных димеров  $(-Cu-O-)_2$ , олигомерных ассоциатов  $Cu_n(OH)_m$  и плоскоквадратных оксидных кластеров. Локализация последних возможна как на поверхности полимерной матрицы ионита, так и в полостях гранул сорбента. Обнаружение в фазе ионита оксидных кластеров меди (II) дает основание ожидать проявления каталитических свойств медьсодержащего сорбента.

10.10.2015

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 14-33-50262, грант «мол\_нр»**

**Список литературы:**

1. Собинякова, Н.М., Аносов, В.В., Балихина, С.И. и др. Извлечение германия из оборотных растворов производства германия // Цветные металлы. – 1972. – №8. – С. 50-54.
2. А.с. 288301 СССР, МКИ 39 В 22/04, МПК С 08 G. Способ получения селективного к германию ионита / А.Ф. Четвериков, Л.Л. Грачев, И.В. Самборский - № 940615/23-5; заявл. 30.01.1965; опубл. 03.12.1970, Бюл. № 36.

3. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals With Inorganic Ligands. Part 2: The  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  Systems // Pure Appl. Chem., 2007. Vol. 79. No. 5. pp. 895–950. doi:10.1351/pac200779050895
4. ГОСТ 101986. Иониты: подготовка к испытаниям. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1986. – 17 с.
5. Peter H. Haffner, Joseph E. Coleman. Cu (II) -Carbon Bonding in Cyanide Complexes of Copper Enzymes / Peter H. Haffner, Joseph E. Coleman. The Journal of Biological Chemistry. Vol. 248. N 19. 1973. PP. 6626-6629.
6. Characterization of Starburst Dendrimers by the EPR Technique. 1. Copper Complexes in Water Solution 661-671 66 / M. Francesca Ottaviani, Stefan Bossmann, Nicholas J. Turro and Donald A. Tomalia. J. Am. Chem. Soc. 1994. 116. P.661-671.
7. Вишневская, Г.П., Фролова Е.Н., Первова И.Г. и др. Исследование особенностей комплексообразования меди (II) с гетарилформазанами в растворах, поликристаллах и модифицированном анионите // Координационная химия. 2005. Т.31. № 11. С. 873-878.
8. Экспериментальные методы химической кинетики: Уч. пособие / Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 384 с.
9. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М.: Мир, 1987. Т. 2. 493 с.
10. Ануфриенко, В.Ф., Максимов, Н.Г., Шинкаренко, В.Г. и др. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С.113-154.
11. Шутилов, Р.А. Состояние и локализация медьсодержащей компоненты в катализаторах Cu/ZSM-5 и их влияние на каталитические свойства в реакциях превращения оксидов азота: автореф. дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2012. – 16 с.
12. Ануфриенко, В.Ф., Яшник, С.А., Булгаков, Н.Н., Ларина, Т.В. и др. Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО. // Физическая химия. 2003. Т. 392, № 1. С. 67-71.

Сведения об авторах:

**Строганова Елена Алексеевна**, старший преподаватель кафедры химии  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13  
Тел.: (3532) 340685  
E-mail: Stroganova\_Helen@mail.ru

**Ануфриенко Владимир Феодосьевич**, ведущий научный сотрудник Института катализа  
Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук  
63.00.90, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5  
Тел.: (383) 3269711