

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800115** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.05.31

(51) Int. Cl. **C04B 35/45 (2006.01)**
C04B 35/626 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.11.27

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНО- И ТЕЛЛУРОСОДЕРЖАЩИХ КУПРАТОВ С
ЗАДАНЫМ СОСТАВОМ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ ИЗ
РАСТВОРОВ**

(96) KZ2017/086 (KZ) 2017.11.27

(71) Заявитель:
**РЕСПУБЛИКАНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
"КАРАГАНДИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА Е.А. БУКЕТОВА"
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И
НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
(KZ)**

(72) Изобретатель:
**Фомин Виталий Николаевич,
Рустембеков Кенжебек Тусупович,
Алдабергенова Сауле Кидирбаевна,
Рахимжанова Назым Жанбырбаевна,
Дюсекеева Алмагуль Тарбиевна,
Дик Антон Викторович, Ким Юлия
Юрьевна (KZ)**

(57) Изобретение относится к способам получения многоэлементных оксидов, содержащих в качестве одного из элементов селен или теллур, в качестве второго элемента медь, а также один или два щелочноземельных металла, в частности к получению шихты для изготовления оксидной керамики спеканием при высокой температуре. Задачей заявляемого способа является повышение качества промежуточного продукта - гомогенности шихты для получения синтеза купратов, содержащих кислородные соединения селена и теллура, которая в дальнейшем используется для получения высокотемпературной керамики, и понижение температуры обработки шихты при ее спекании, а также унификация метода определения состава реакционной смеси для получения различных керамических материалов. Технический результат достигается использованием в качестве осадителя щавелевой кислоты при совместном осаждении катионов меди и щелочноземельных металлов для получения шихты синтеза купратов, введением теллурита в систему в виде свежерастертого порошка теллуристой кислоты, введением селената щелочного металла или аммония в раствор осадителя - щавелевой кислоты, использованием при построении математической модели необходимого диапазона соотношения концентраций соединений элементов и интервала pH от 3 до 6, введением в реакционную смесь затравки в виде небольшого количества смеси оксалатов, обжигом керамических заготовок в заданных индивидуальных условиях.

201800115
A1

201800115
A1

Способ получения селено- и теллуросодержащих купратов с заданным составом путем совместного осаждения оксалатов из растворов

Фазы, содержащие кислородные соединения селена или теллура, меди и щелочноземельных металлов часто обладают ценными физическими свойствами. Традиционным методом получения их является совместное механическое истирание смеси исходных оксидов, карбонатов и/или других соединений и последующая термическая обработка. При традиционном методе термическую обработку неоднократно прерывают для повторного истирания реакционной смеси в ступке или мельнице. Процесс является длительным и характеризуется высокими энергозатратами на нагревание и механическое измельчение.

Известны методы получения шихты для твердофазного синтеза многоэлементных оксидов путем совместного химического осаждения гидроксидов, карбонатов и оксалатов металлов. Селениты и селенаты не могут быть химически осаждены из водного раствора гидроксидами или карбонатами щелочных металлов или аммония. Растворимость кислородных кислот теллура при применении этих реагентов также возрастает. Для совместного осаждения в рассматриваемых системах подходят, таким образом, только реагенты, позволяющие проводить осаждение при $\text{pH} < 7$. Универсальным реагентом в этом случае является щавелевая кислота и/или её водорастворимые соли. Большинство авторов рекомендуют избегать применения оксалатов щелочных металлов, так как катионы щелочных металлов трудно удаляются из осадка оксалатов и загрязняют готовый многоэлементный оксид, приводя к снижению или полной утрате необходимых свойств. Избежать загрязнения позволяет применение оксалата аммония или водного раствора аммиака для регулирования pH реакционной смеси. Проблемой является несовпадение молярного соотношения элементов в осадке с соотношением в растворе вследствие неполного и неравного осаждения каждого из компонентов смеси. Традиционно эта проблема решается добавлением избытка компонентов, плохо переходящих в осадок.

В патенте [Патент РФ №2136628. Способ получения порошков сверхпроводящей керамики Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ,] авторами предлагается использовать для совместного осаждения оксалатов в системе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O щелочного раствора оксалата натрия. Удаление натрия из осадка достигается неоднократной промывкой горячей водой. Ввести в осадок соединения селена или теллура в этих условиях затруднительно.

В патенте [Патент РФ № 2006470. Способ получения манганита лантана-стронция,] для получения манганита лантана-стронция предлагается использовать раствор, содержащий ацетаты марганца, лантана и стронция и осаждение карбонатом аммония в щелочной среде. В указанных условиях

ввести в состав осадка эквимольные количества кислородных соединений селена или теллура нельзя.

В патенте [Патент РФ № 2408558. Способ получения керамики] для получения керамики $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ авторы используют осаждение из раствора хлоридов металлов смесью оксалата аммония и щавелевой кислоты, и последующую промывку осадка раствором щавелевой кислоты для удаления хлорид-ионов. В описываемых авторами условиях можно получить продукт, содержащий селен или теллур, однако все соотношения компонентов в реакционной смеси должны быть заново определены экспериментально.

Разработчиками метода [Патент РФ № 2182894. Способ получения Y-Ba-Cu-O керамики совместным осаждением из концентрированных растворов] предлагается использовать концентрированные растворы нитрита бария и нитратов меди и иттрия при проведении совместного осаждения оксалатов. Уровень pH позволяет ввести в осадок селенат или теллуриат. Авторы отмечают, что метод может быть использован для получения керамик с разным соотношением меди, бария и иттрия, однако не приводят способа определения необходимых концентраций исходных веществ и pH для получения конкретного состава образца.

Использование планирования эксперимента для оптимизации процесса получения керамики на стадии термомеханической обработки описано в [Патент РФ №2258685. Способ изготовления изделий из высокотемпературных сверхпроводящих керамик]. В патенте предлагается использовать метод крутого восхождения для определения температуры, скорость и степень деформации с учетом величины гидростатического давления и размера зерен в исходной заготовке в условиях основной деформации.

Использование вероятностно-детерминированного планирования эксперимента в современном его варианте для определения условий получения осадка необходимого состава предложено в патенте Республики Казахстан [Патент на полезную модель РК №1929, 2016. Способ приготовления шихты с заданным соотношением Cu:Ca:Ba:Hg для получения купратов соосаждением оксалатов], который является ближайшим аналогом заявляемого изобретения. Авторами предложено использовать пятифакторный план эксперимента для получения математической модели, связывающей состав осадка оксалатов в системе Cu:Ca:Ba:Hg с условиями его получения. В качестве пятого фактора плана авторы используют значение концентрации оксалата, хотя ее влияние на состав осадка меньше, чем влияние pH. Кроме того, авторы не рассматривают введения в состав осадителя других анионов или использования одного из компонентов реакционной смеси в виде суспензии.

Для получения оксалатной шихты синтеза многоэлементного оксида состава $\text{Me}_w^1\text{Me}_x^2\text{Cu}_y\text{Halc}_z\text{O}_{(w+x+y+2+3z-\delta)}$ (1) предлагается следующая последовательность действий:

1) Условно выбирается главный химический элемент, относительно которого будут заданы молярные соотношения реагентов. Если используется нерастворимое соединение, например, теллуристая кислота, основным элементом удобно выбрать теллур. Для последующих расчётов желательно, чтоб коэффициент в формуле (1) при выбранном элементе был равен единице. При необходимости можно привести коэффициент к единице делением всех коэффициентов в формуле (1) на выбранный коэффициент.

2) Определяется диапазон и шаг варьирования молярных соотношений элементов в реакционной смеси для получения шихты. При этом, в большинстве случаев, достаточно диапазона $0,9/k \div 1,1/k$, k – стехиометрический коэффициент в формуле (1). При других сочетаниях элементов, диапазон и шаг варьирования соотношения концентраций могут быть выбраны исходя из литературных данных о растворимости соответствующих оксалатов. Чем больше разница в растворимости двух компонентов, тем больше избыток более растворимого требуется.

3) Определяют диапазон и шаг варьирования pH. Для рассматриваемой системы, содержащей щелочноземельные металлы, медь, селен и теллур оптимальное значение pH близко к 4, поэтому рекомендуемые значения pH для оптимизационного эксперимента составят 3; 3,5; 4; 4,5; 6. В других системах диапазон и шаг могут быть выбраны исходя из литературных данных об условиях образования соответствующих оксалатов.

4) Составляется шестифакторный план эксперимента с пятью уровнями варьирования факторов. Позиция шестого фактора оставляется вакантной. Позицию первого фактора занимает концентрация главного элемента – C_M , позиции со второй по четвертую – соотношения главный элемент/другой элемент. Позицию пятого фактора занимает pH. Указанный порядок является наиболее удобным, но не обязательным. Максимальная концентрация главного элемента (C_M) выбирается такой, чтобы концентрация других исходных веществ, определённая по формуле $C = \frac{C_M \times L}{k}$, не превышала максимально возможную концентрацию, рассчитанную по растворимости компонента. (Здесь L – нижняя граница диапазона варьирования соответствующего коэффициента). Объем раствора для опытов выбирается одинаковым и зависит от метода анализа получаемых образцов и возможностей точного дозирования компонентов.

5) По числовым данным плана эксперимента, применяя общепринятые формулы, рассчитываются количества вносимых компонентов реакционной смеси.

6) Осуществляются 25 экспериментов по полученному плану. Для инициирования процесса осаждения оксалатов в реакционную смесь вносят затравку, состоящую из свежерастертых оксалатов элементов, взятых в необходимой пропорции. Масса вносимой затравки составляет 1-5 мг на 50 мл реакционной смеси. После отделения раствора от осадка проводится

количественный анализ раствора и/или осадка атомными спектральными методами, и рассчитываются соотношения элементов в осадке.

7) Путём математической обработки, принятой в методе вероятностно-детерминированного планирования эксперимента, выводятся три уравнения, связывающих молярные соотношения элементов в осадке с условиями осаждения. Одновременным решением полученных уравнений определяются условия, необходимые для получения осадка заданного состава.

8) По результатам расчёта составляется необходимое количество реакционной смеси, проводится реакция. Осадок отделяется фильтрованием, промывается на фильтре 1-1,5% раствором щавелевой кислоты, высушивается до постоянной массы при температуре 100-130°C и подвергается необходимой термической обработке, режим которой зависит от природы входящих в состав элементов.

9) При необходимости в ходе осуществления экспериментов по плану могут быть определены другие результаты, например общая степень осаждения, степень осаждения самого дорогого компонента, средний размер частиц осадка и другие величины. Для каждой из них, с применением метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента, может быть получено отдельное уравнение. Их решение одновременно с уравнениями, описывающими состав осадка, позволяет оптимизировать или предсказать эти параметры.

Пример 1. Получение смешанного оксида состава $Ba_{0.3}Sr_{0.7}Cu_2TeO_{5-\delta}$

В качестве главного элемента выбирают теллур, т.к. его ввод в реакционную смесь осуществляется в виде порошкообразной теллуристой кислоты. Медь, стронций и барий вводят в реакционную смесь в виде нитратов. Наименьшую растворимость среди рассматриваемых соединений имеет нитрат бария (около 0,35 моль/л). Максимальная концентрация теллура может составить $C_M = \frac{C \times k}{L} = \frac{0.35 \times 0.9}{0.3} = 1.05$. Выбирают объем раствора солей равным 50 мл и составляют план эксперимента. В таблице 1 приводится план эксперимента и его результаты для вывода формул:

Таблица 1. План и результаты эксперимента по осаждению оксалатов.

№	План для расчета					План для эксперимента					Результаты		
	$C_{H_2TeO_3}$	Te / Ba	Te / Sr	Te / Cu	pH	$m_{H_2TeO_3}, \text{г}$	$m_{Ba(NO_3)_2}, \text{г}$	$m_{Sr(NO_3)_2}, \text{г}$	$m_{Cu(NO_3)_2}, \text{г}$	$V_{Ox} 1M$	Ba / Te	Sr / Te	Cu / Te
1	0.1	3.7	1.59	0.55	3	0.8881	0.3532	0.6646	1.7051	13.59	0.2396	0.5366	1.7740
2	0.1	3.51	1.5	0.53	3.5	0.8881	0.3723	0.7044	1.7694	14.19	0.2602	0.5989	1.8452
3	0.1	3.33	1.43	0.5	4	0.8881	0.3924	0.7389	1.8756	15.00	0.2854	0.6704	1.9390
4	0.1	3.175	1.3605	0.48	4.5	0.8881	0.4116	0.7767	1.9538	15.67	0.3026	0.6994	1.9596
5	0.1	3.03	1.3	0.4545	6	0.8881	0.4313	0.8128	2.0634	16.50	0.2927	0.6868	1.7840
6	0.3	3.7	1.5	0.5	4.5	2.6642	1.0595	2.1133	5.6268	44.05	0.2586	0.6365	1.9144
7	0.3	3.51	1.43	0.48	6	2.6642	1.1169	2.2167	5.8613	46.01	0.2569	0.6329	1.8089
8	0.3	3.33	1.3605	0.4545	3	2.6642	1.1773	2.3300	6.1901	48.53	0.2688	0.6181	2.2102
9	0.3	3.175	1.3	0.55	3.5	2.6642	1.2347	2.4384	5.1153	43.54	0.3021	0.6805	1.8074
10	0.3	3.03	1.59	0.53	4	2.6642	1.2938	1.9937	5.3083	42.69	0.3195	0.6051	1.8286
11	0.5	3.7	1.43	0.4545	3.5	4.4403	1.7659	3.6946	10.3168	79.24	0.2542	0.6315	2.2213
12	0.5	3.51	1.3605	0.55	4	4.4403	1.8615	3.8833	8.5255	70.95	0.2759	0.6804	1.7702
13	0.5	3.33	1.3	0.53	4.5	4.4403	1.9621	4.0640	8.8472	73.91	0.2880	0.7501	1.8736
14	0.5	3.175	1.59	0.5	6	4.4403	2.0579	3.3228	9.3780	73.60	0.2790	0.5752	1.8275
15	0.5	3.03	1.5	0.48	3	4.4403	2.1564	3.5222	9.7688	77.00	0.2901	0.5609	2.0588
16	0.8	3.7	1.3605	0.53	6	7.1044	2.8254	6.2133	14.1555	115.68	0.2443	0.6595	1.7999
17	0.8	3.51	1.3	0.5	3	7.1044	2.9783	6.5025	15.0048	122.17	0.2556	0.6543	1.9622
18	0.8	3.33	1.59	0.48	3.5	7.1044	3.1393	5.3165	15.6300	120.50	0.2773	0.5737	2.0672
19	0.8	3.175	1.5	0.4545	4	7.1044	3.2926	5.6355	16.5069	127.27	0.2992	0.6234	2.1343
20	0.8	3.03	1.43	0.55	4.5	7.1044	3.4502	5.9113	13.6407	113.90	0.3267	0.6888	1.8184
21	1.05	3.7	1.3	0.48	4	9.3245	3.7083	8.5345	20.5144	163.95	0.2619	0.7197	2.0447
22	1.05	3.51	1.59	0.4545	4.5	9.3245	3.9091	6.9779	21.6653	163.49	0.2790	0.6012	2.1285
23	1.05	3.33	1.5	0.55	6	9.3245	4.1204	7.3966	17.9035	146.22	0.2690	0.5982	1.7044
24	1.05	3.175	1.43	0.53	3	9.3245	4.3215	7.7586	18.5791	152.31	0.2885	0.5831	1.8348
25	1.05	3.03	1.3605	0.5	3.5	9.3245	4.5283	8.1550	19.6938	160.92	0.3049	0.6776	1.9668

Обрабатывают данные методом, принятым в ВДПЭ, и получают три формулы, связывающие состав осадка с условиями его получения:

$$\frac{Ba}{Te} = \frac{0.2926 \cdot 0.9659^{X_2} \left(0.2801 - \frac{0.000469}{X_1} \right) \left(0.00276 - \frac{0.9209}{X_2} \right) \cdot 0.005832e^{4.596X_4} X_4^{-2.254} \cdot 0.1574e^{-0.295X_5} X_5^{1.286}}{0.006007}$$

$$\frac{Sr}{Te} = \frac{0.6358X_1^{0.0004092} \cdot 0.6627 \cdot 0.9877^{X_2} \cdot 0.5878e^{0.4577X_3} X_3^{-1.611} \cdot 27.38e^{-4.418X_4} X_4^{2.235} \cdot 0.2823e^{-0.5648X_5} X_5^{1.636}}{0.1632}$$

$$\frac{Cu}{Te} = \frac{2.049e^{-0.05563X_1} X_1^{0.04067} \cdot 1.293e^{-0.3888X_2} X_2^{1.407} \cdot 7.088e^{-1.441X_3} X_3^{2.12} \cdot 0.4655e^{0.9851X_4} X_4^{-1.335} \cdot 1.774e^{-0.143X_5} X_5^{0.4825}}{13.5358}$$

В формулах: X_1 - $C_{H_2TeO_3}$, X_2 - молярное соотношение Te/Ba в реакционной смеси, X_3 - молярное соотношение Te/Sr в реакционной смеси, X_4 - молярное соотношение Te/Cu в реакционной смеси, X_5 - pH.

Одновременно решают полученные уравнения методом перебора, и получают условия для образования осадка, максимально соответствующего формуле (1). $C_{H_2TeO_3} = 1.05M$, $Te/Ba = 3.03$, $Te/Sr = 1.26$, $Te/Cu = 0.47$, $pH = 3.8$

Проводят синтез в указанных условиях, сушат полученный осадок и подвергают термической обработке в муфельной печи в атмосфере воздуха. При этом вначале нагревают порошок в течение 60 минут до $400^\circ C$ в открытой широкой кварцевой или фарфоровой чашке при толщине слоя 5-10 мм до выгорания органических веществ, затем в той же чашке в течении 1 часа при $800^\circ C$ до выгорания углерода и окисления восстановившихся меди и теллура. После этого порошок истирают в агатовой ступке, прессуют с усилием 50 атмосфер, и подвергают нагреванию до $1000^\circ C$ в виде брикетов в кварцевых или алундовых тиглях в течение 2 часов. По сравнению с традиционным методом получения теллуридов, длительность термической обработки снижается в 5-7 раз.

Формула изобретения

Способ получения шихты для синтеза многоэлементных оксидов, содержащих в качестве одного из элементов селен или теллур, в качестве второго элемента медь, а также один или два щелочноземельных металла, отличающийся тем, что оптимизацию рН и состава реакционной смеси для получения осадка смеси нерастворимых соединений с заданным соотношением элементов проводят методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента, при этом процесс осаждения проводят в присутствии небольшого количества затравки в виде механической смеси требуемого состава, растворимые соединения селена вводят в реакцию вместе с осадителем – щавелевой кислотой, нерастворимые соединения теллура применяют в виде суспензии.

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800115

Дата подачи: 27 ноября 2017 (27.11.2017)		Дата испрашиваемого приоритета:	
Название изобретения: Способ получения селено- и теллуросодержащих купратов с заданным составом путем совместного осаждения оксалатов из растворов			
Заявитель: РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ «КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА Е.А.БУКЕТОВА» МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН			
☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) ☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		C04B 35/45 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) C04B 35/01, 35/45, C01G 3/00-3/02, C04B 35/626, C01B 13/18, 13/36			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	
A, D	KZ 1929 U (РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ «КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАД. Е.А.БУКЕТОВА» МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН) 30.12.2016, формула	1	
A	RU 2021226 C1 (КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН) 15.10.1994	1	
A	UA 5674 A (НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "МОНОКРИСТАЛЛРЕАКТИВ") 28.12.1994	1	
A	US 5173475 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO et al.) 22.12.1992, кол. 3-4, пример 3	1	
☒ последующие документы указаны в продолжении графы В * Особые категории ссылок документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники "Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее "О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. "Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета "D" документ, приведенный в евразийской заявке		☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении "I" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения "Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности "У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории "&" документ, являющийся патентом-аналогом "L" документ, приведенный в других целях	
Дата действительного завершения патентного поиска:		13 июля 2018 (13.07.2018)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо:  О. В. Кишкович Телефон: № (499) 240-25-91	

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

Номер евразийской заявки:

201800115

ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	ФОМИН ВИТАЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ и др. Исследование совместного осаждения оксалатов в системе CU^{2+} - BA^{2+} - SR^{2+} - ND^{3+} . Наука вчера, сегодня, завтра: сб. ст. по матер. XXXIX междунар. Науч.-практ. Конф. №10 (32)- Новосибирск: СибАК, 2016.- с. 105-111	1