

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.23>

Volume 2, Number 440 (2020), 56 – 61

UDC 541.128: [546.171.5+547.235]

IRSTI 31.15.33

S.A. Dzhumadullaeva<sup>1</sup>, A.B. Bayeshov<sup>2</sup>, A.V. Kolesnikov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokol'sky, Almaty Kazakhstan;

<sup>3</sup>JSC D.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

E-mail: sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz

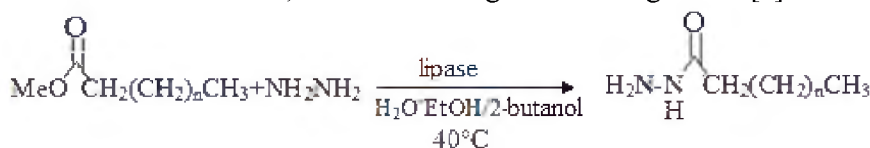
## STUDY OF THE CATALYTIC HYDRAZINOLYSIS OF HIGHER FATTY ACIDS

**Abstract.** In this work, the reaction of hydrazinolysis of higher fatty acid in the presence of an ionite catalyst is considered for the first time. Synthetic commodity anion exchange resin AB-17-8 was used as a catalyst. Before use, the anionite was converted to OH-form and its exchange capacity was determined. The experiments were made in the static conditions in a glass reactor with mixing of the reaction mixture. The reaction of palmitic acid with hydrazine yielded the corresponding hydrazide. The influence of various factors (quantity of hydrazine hydrate, catalyst, butyl alcohol, temperature, reaction duration) on the formation of palmitic acid hydrazide was studied. It is shown that with an increase in the amount of hydrazine hydrate in the initial mixture from 2.0 to 2.52 g per gram of palmitic acid, the yield of hydrazide increases, and further increase in the concentration of this reagent leads to a decrease in the selectivity of the process, due to the occurrence of side condensation reactions. Increasing the amount of catalyst from 2 to 3 g per gram of palmitic acid leads to an increase in the yield of hydrazide. It reveals optimum conditions of synthesis under which the most palmitic hydrazide yield made 90%. The analysis of the initial substances and the reaction product was carried out using the photocolometric method. As a result, the IR spectroscopic researches of the mechanism of hydrazinolysis reaction of the palmitic acid with active centers of anion-exchange. It is shown that the reaction proceeds with the formation of transition complexes on the surface of the anion exchange resin. The practical value of this work is to develop an effective method of palmitic acid hydrazide preparation.

**Keywords:** palmitic acid, hydrazine, hydrazide, catalyst.

**Introduction.** Higher fatty acid hydrazides and their derivatives are widely used in medical practice, in various sectors of the national economy [1-4]. For example, hydrazides of oleic, linoleic, linolenic and palmitic acids have been used as antibacterial, anti-fungal, and anthelmintic drugs, fungicides, chelating agents, and metal corrosion inhibitors [5,6].

There are various methods of obtaining hydrazides of higher fatty acids [6]. For example, the most promising way to produce hydrazides is the hydrazinolysis of esters, mainly methyl or ethyl esters of the corresponding carboxylic acids, when heated in a solvent medium. Hydrazides of oleic, linoleic, and linolenic acids have been prepared from the corresponding methyl esters under argon within 3–4 h in anhydrous alcohol [6]. Another method of synthesis of these compounds is enzymatic hydrazinolysis of methyl esters with lipase in an aqueous-alcoholic medium at 40°C [5]. The drawbacks of this method are mediocre yield of the hydrazides (70–75%), poor selectivity of the process, sophisticated isolation of the target product from the reaction mixture, and the need to grow microorganisms [5].



In addition, methods are known based on the thermal decomposition of carboxylic acid salts with hydrazine [7]. The disadvantage of these methods is that, along with the main product, are obtained incommensurate amounts of impurities - 1,2-diacylhydrazines and cyclic compounds. The yield of the main product (hydrazide) is increased, in particular, by azeotropic distillation of water. Also known is a method of producing hydrazides by thermal decomposition of salts of carboxylic acids with hydrazine hydrate, including mixing carboxylic acid and hydrazine hydrate in a molar ratio of CA: HH = 1: 1.2, heating under reflux in the presence of butanol, active aluminum oxide and benzene, distilling water as an azeotrope at a temperature of 95 °C for 2-8 hours, filtering the melt of the reaction mixture, crystallization, washing and drying the product in vacuum [8]. The yield of hydrazides is 80-95%.

The disadvantage of this method is that it is suitable for obtaining only hydrazides of lower carboxylic aliphatic acids with the radicals R = CH<sub>3</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. In addition, this method uses solvents that deteriorate the organoleptic properties of the product, which requires additional purification of the target product.

At present, the synthesis of carboxylic acids and their derivatives using heterogeneous catalysts - ionites is the most promising method [8-10]. In this regard, the synthesis of practically important higher fatty acid hydrazides in the presence of heterogeneous catalysts is an important task.

The purpose of this study is to investigate the hydrazinolysis of palmitic acid in the presence of the anion-exchanger AV-17-8 in the OH-form.

**Experimental part.** Experiments are carried out in static conditions. In a three-neck round-bottom flask with a capacity of 250 ml, equipped with a mechanical stirrer, a thermometer and a reflux condenser, 1 g (0.0039 mol) of palmitic acid, 2.52 g (0.0504 mol) of hydrazine hydrate, 3 g of anion exchanger AV-17-8 in OH -form, 8 g (0.44 mol) of water are introduced. The reaction mixture is heated on a water bath, stirring for 3 hours at a temperature of 95°C. After this time, the mixture is cooled and the anion-exchanger is filtered off from the liquid part, washed with 30 ml of water. The water is distilled off from the solution, the remaining solid residue is dried at 60°C. The analysis of palmitic acid hydrazide is carried out by the photocolometric method. The melting point of hydrazide is 150-152°C. The IR spectra of the starting materials and reaction products are taken on "Impact 410" spectrometer (USA).

**Results and discussion.** Palmitic acid hydrazinolysis was investigated in the presence of anion exchanger AV-17-8 in the OH-form.



Under the conditions studied, the main product of the interaction of palmitic acid with hydrazine hydrate is palmitic hydrazide. The influence of various factors (the amount of hydrazine hydrate and anion-exchanger, temperature and duration of the reaction) on the formation of hydrazide are given in the table. During hydrazinolysis of palmitic acid, the optimum process conditions are the mass ratio palmitic acid: hydrazine hydrate : water: anion-exchanger = 1:2.52:8:3, temperature of 95°C, 3 hours of reaction time, while the hydrazide yield amounted to 90%.

Table 1- Palmitic acid hydrazinolysis (palmitic acid mass is 1 g)

hydrazine hydrate, g	anion exchanger, g	water, g	reaction time, hours	temperature, °C	the hydrazide yield, %
3,86	2	8	3	95	47
3,20	2	8	4	95	64
2,52	2	8	3	95	82
2,52	3	8	3	95	90
2,00	3	8	3	95	45
2,52	3	10	3	95	87
2,52	3	12	3	95	86
2,52	3	8	3	80	53

In the infrared spectrum of palmitic hydrazide, absorption bands of valence vibrations are observed in the region of 1641, 1706 cm<sup>-1</sup> (C = O), 2959, 2927, 2849 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1274- 1094 cm<sup>-1</sup> (C - C), 3433, 3220 cm<sup>-1</sup> (NH) groups, as well as deformation vibrations in the region of 1509 cm<sup>-1</sup> (NH) groups.

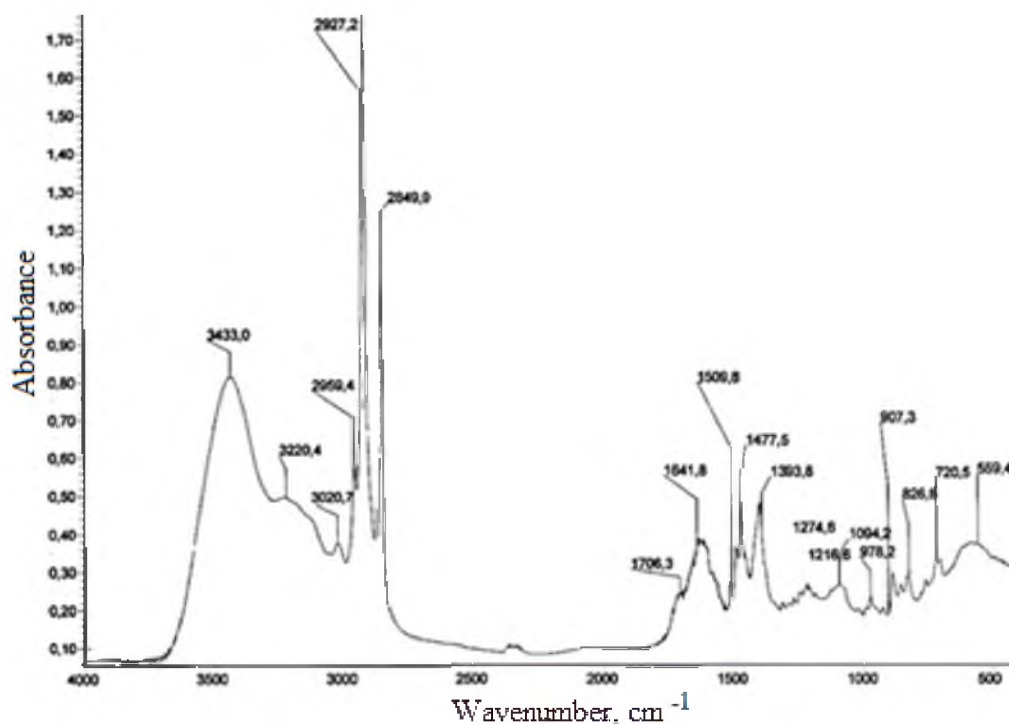
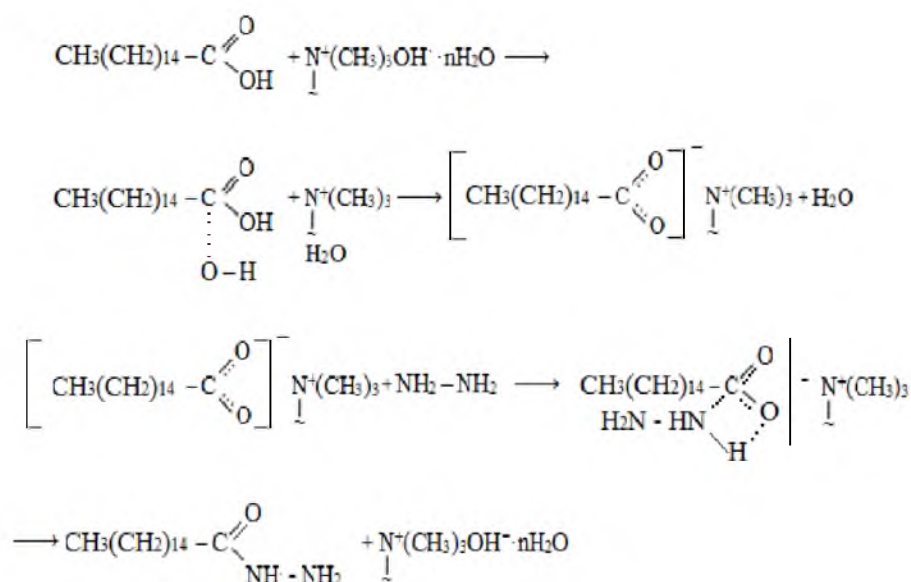


Figure - IR spectrum of palmitic acid hydrazide

The mechanism of hydrazinolysis of higher fatty acids is still not well understood. According to [11-20], it can be assumed that hydrazinolysis of oleic acid in the presence of an ion exchange resin AV-17-8 (OH) is carried out by heterogeneous catalysis and the active centers of the anion exchanger are polymer-bound quaternary ammonium ions and hydroxyl ions. During the adsorption of palmitic acid on the anion-exchange resin, an intermediate complex is formed, which then interacts with hydrazine to form hydrazide and regenerate the active centers of the ion exchanger.



**Conclusion.** Thus, we first studied the hydrazinolysis of higher fatty acids using the example of palmitic acid in the presence of AV-17-8 (OH) anion exchanger, found the optimal process conditions and made conclusions regarding the reaction mechanism.

С.А. Жұмаділлаева<sup>1</sup>, Ә.Б. Башов<sup>2</sup>, А.В. Колесников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;

<sup>2</sup>Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup>Д.И. Менделеева атындағы Ресей химия - технологиялық университетінің технопаркі, Москва, Ресей

### ЖОГАРЫ МАЙЛЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ КАТАЛИТТІК ГИДРАЗИНОЛИЗІН ЗЕРТТЕУ

**Аннотация.** Жоғары майлы қышқылдардың гидразидтері және олардың туындылары медициналық практикада, халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Айталық, мысалы, олеин, линол, линолен және пальмитин қышқылдарының гидразидтері антибактериалды, вирусқа қарсы, антигельминтті агенттер, фунгицидтер, хелат түзуші агенттер, сонымен қатар полимерлер, тұрақ-тандырғыштар мен бояулар өндірісі үшін қолданылады.

Жоғары майлы қышқылдардың гидразидтерін алудың әртүрлі әдістері белгілі. Мысалы, гидразидтерді алудың анағұрлым қолайлы әдісіне күрделі эфирлердің гидразинолизі, әсіресе жоғары майлы қышқылдардың метилді немесе этилді эфирлерін еріткіште қыздыру әдісі жатады.

Сонымен қатар олеин, линол, линолен және пальмитин қышқылдарының гидразидтерін синтездеуді өздеріне сәйкес метилді эфирлерді қолданып, азот атмосферасында 3-4 сағат бойы абсолюттік спирт ортасында жүзеге асырады. Сондай-ақ, карбон қышқылдарының тұздарын гидразинмен термиялық ыдыратуға негізделген әдістер де белгілі. Бұл әдістердің кемшілігіне негізгі өніммен (гидразидпен) бірге көп мөлшерде 1,2-диацилгидразиндердің және циклды қосылыстардың қоспалары түзілетіндігі жатады. Гидразидтерді алудың келесі әдісі бойынша карбон қышқылдарының тұздарын гидразингидратпен 1:1,2 мольдік қатынасында кері мұздатқышпен бутанол, активті алюминий оксиді және бензол қатысында қыздырып, 95°C температурада 2-8 сағат бойы азеотроп түрінде суды айдап, реакциялық қоспаның қатты бөлігін сүзіп, оны қайта кристалдайды, шаяды және вакуумде кептіреді. Гидразидтер шығымы 80-95%.

Қазіргі кезде карбон қышқылдары және олардың туындыларын гетерогенді катализаторларды иониттерді қолдану арқылы синтездеу анағұрлым болашағы бар әдіске жатады. Осыған байланысты практикалық жағынан маңызды жоғары карбон қышқылдарының гидразидтерін гетерогенді катализаторлар қатысында синтездеу өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыста алғаш рет жоғары майлы қышқылдардың гидразинолиз реакциясы ионитті катализатор қатысында қарастырылды. Катализатор ретінде тауарлы синтетикалық анион алмастырғыш шайыр АВ-17-8 қолданылды. Қолданар алдында анионит ОН-формаға көшірілді және оның алмасу сыйымдылығы анықталды. Тәжірибелер статикалық жағдайда шыны реакторда реакциялық қоспаны араластыру арқылы жүргізілді. Пальмитин қышқылының гидразинмен реакциясы арқылы оған сәйкес гидразид алынды. Пальмитин қышқылы гидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидраттың, катализатордың, судың мөлшері, температура, реакция ұзақтығы) әсері зерттелді. Бастапқы қоспада 1 г пальмитин қышқылына алынған гидразингидраттың мөлшерін 2-2,52 грамға дейін арттырғанда гидразид шығымы жоғарылады, бұл реагенттің концентрациясын ары қарай арттыру кезінде жанама конденсация реакцияларының жүруіне байланысты процестің селективтілігінің төмендейтіндігі көрсетілді. 1 г пальмитин қышқылына есептелген катализатордың мөлшерін 2-3 грамға дейін арттырғанда гидразид шығымы жоғарылайтындығы анықталды. Синтездің оңтайлы жағдайларында пальмитин қышқылы гидразидінің шығымы 90 % болды. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде пальмитин қышқылының гидразинолиз реакциясы аниониттің активті орталықтарының қатысуымен жүзеге асатын механизмі ұсынылды. Реакцияның анионит бетінде ауыспалы комплекстердің түзілуімен жүретіндігі көрсетілді. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы пальмитин қышқылының гидразидін алудың тиімді әдісін ойластыру болып табылады.

**Түйін сөздер:** пальмитин қышқылы, гидразин, гидразид, катализатор.

С.А. Джумадуллаева<sup>1</sup>, А.Б. Башов<sup>2</sup>, А.В. Колесников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Международный казахско-турецкий университет имени Ходжа Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, АО, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Технопарк Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия

### ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРАЗИНОЛИЗА ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

**Аннотация.** Гидразиды высших жирных кислот и их производные находят широкое применение в медицинской практике, в различных отраслях народного хозяйства. Так, например, гидразиды олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой кислот используются в качестве антибактериальных, противогриб-

ковых, антигельминтных средств, фунгицидов, хелатообразующих агентов, а также применяются для производства полимеров, стабилизаторов и красок.

Существуют различные методы получения гидразидов высших жирных кислот. Например, наиболее удобным способом получения гидразидов является гидразиолиз сложных эфиров, преимущественно метиловых или этиловых эфиров соответствующих высших жирных кислот при нагревании в среде растворителя.

Синтез гидразидов олеиновой, линолевой, линоленовой и пальмитиновой кислот осуществляют также из соответствующих метиловых эфиров в атмосфере азота в течение 3-4 ч в среде абсолютного спирта. Кроме того, известны способы, основанные на термическом разложении солей карбоновых кислот с гидразином. Недостатком этих способов является то, что наряду с основным продуктом (гидразидом), получают несоответствующие количества примесей - 1,2-диацилгидразинов и циклических соединений. Выход основного продукта повышают, в частности, азеотропной отгонкой воды. Также известен способ получения гидразидов термическим разложением солей карбоновых кислот с гидразингидратом, включающий смешивание карбоновой кислоты и гидразингидрата в мольном соотношении 1:1,2, нагревание с обратным холодильником в присутствии бутанола, активной окиси алюминия и бензола, отгонку воды в виде азеотропа при температуре 95°C в течение 2-8 часов, фильтрацию расплава реакционной смеси, кристаллизацию, промывку и сушку продукта в вакууме. Выход гидразидов составляет 80-95%.

В настоящее время синтез карбоновых кислот и их производных с использованием гетерогенных катализаторов - ионитов является наиболее перспективным способом. В связи с этим синтез практически важных гидразидов высших жирных кислот в присутствии гетерогенных катализаторов является актуальной задачей.

В этой работе впервые рассмотрена реакция гидразиолиза высших жирных кислот в присутствии ионитного катализатора. В качестве катализатора использовали товарную синтетическую анионообменную смолу АВ-17-8. Перед использованием анионит переводили в ОН-форму и определяли его обменную емкость. Опыты проводили в статических условиях в стеклянном реакторе с перемешиванием реакционной смеси. Реакцией пальмитиновой кислоты с гидразином был получен соответствующий гидразид. Изучено влияние различных факторов (количества гидразингидрата, катализатора, воды, температуры, продолжительности реакции) на образование гидразида пальмитиновой кислоты. Показано, что с повышением количества гидразингидрата в исходной смеси от 2,0 до 2,52 г на грамм пальмитиновой кислоты выход гидразида возрастает, дальнейшее увеличение концентрации этого реагента приводит к снижению селективности процесса, за счет протекания побочных реакции конденсации. Повышение количества катализатора от 2 до 3 г на грамм пальмитиновой кислоты приводит к возрастанию выхода гидразида. В оптимальных условиях синтеза выход гидразида пальмитиновой кислоты составил 90 %. Анализ исходных веществ и продукта реакции проводили фотоколориметрическим методом. В результате ИК- спектроскопических исследований предложен механизм реакции гидразиолиза пальмитиновой кислоты с участием активных центров анионита. Показано, что реакция протекает с образованием переходных комплексов на поверхности анионита. Практическая значимость работы состоит в разработке наиболее эффективного способа получения гидразида пальмитиновой кислоты.

**Ключевые слова:** пальмитиновая кислота, гидразин, гидразид, катализатор.

#### Information about authors:

Dzhumadullaeva Sveta Absadykovna - candidate of chemical Sciences, Professor of the Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, E-mail: [sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz](mailto:sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-2673-2915>;

Bayeshov Abduali Bayeshovich - doctor of chemical Sciences, academic of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Institute of Fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V.Sokolsky, Almaty, E-mail: [bayeshov@mail.ru](mailto:bayeshov@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>;

Kolesnikov Artem Vladimirovich - candidate of technical Sciences, senior scientific researcher of JSC D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. E-mail: [artkoles@list.ru](mailto:artkoles@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4586-6612>

#### REFERENCES

- [1] Ioffe B.V., Kuznetsov M.A., Potekhin A.A. (1979) Chemistry of organic derivatives of hydrazine [Khimiya organicheskikh proizvodnykh gidrazina]. L.: Himiya., 224 p. (in Russ.).
- [2] Colla V.E., Berdinsky I.S. (1976) Pharmacology and chemistry of derivatives of hydrazine [Farmakologiya i khimiya proizvodnykh gidrazina]. Jashkar-Ola: Mariyskiy book edition, 264 p. (in Russ.).
- [3] Toliwal C., Jadav K., Patel K. (2009) Synthesis and biological evaluation of fatty hydrazides of By-products of oil processing industry. Indian J. Pharm. Sci. . Vol. 71 (2). P. 144-149. doi: 10.4103/0250-474X.54282 (in Eng.).
- [4] Yousef E. A., Zaki M. E., Megahed M. G. (2003) Fatty acid hydrazides in organic synthesis. Heterocyclic Comm. N 9. P. 293-298 (in Eng.).
- [5] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2019) Study of kinetics and mechanism of heterogenous catalytic hydrazinolysis of oleic acid. Russ. J. Gen. Chem. Vol. 89, P. 190-193. doi: 10.1134/S1070363219020038 (in Eng.).



- [6] Chrissie A. C., James A.K., Neil P. J. P. (2010) Preparation of saturated and unsaturated fatty acid hydrazides and long chain C-glycoside ketohydrazones. *Green Chemistry*. . Vol. 12. P. 2012-2018 (in Eng.).
- [7] Drozdetsky A.G., Radushev A.V., Turbin A.S., et. al. (2000) The method of obtaining hydrazides of aliphatic carboxylic acids and their mixtures [Sposob polucheniya gidrazidov alifaticheskikh karbonovykh kislot i ikh smesey]. Patent № 2147020. Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii] (in Russ.).
- [8] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B., Altynbekova M.O., Abzhalov B.S. (2018) Supramolecular complexes of ionites with organic substrates. *News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. Volume 2, Number 428 (2018), PP. 26-30. ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print). <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491>
- [9] Dzhumadullaeva S.A., Altynbekova M.O. (2013) A Mechanism for the Hydrazinolysis of Benzoic Acid in the Presence of Ion-exchange Catalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 787, (11), PP. 1943-1945 (in Eng.). <https://doi.org/10.1134/S0036024413110083> ISSN 0036-0244 (Print).
- [10] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2017) Ion-Exchange Resin Catalysts in the Liquid-Phase Hydrazinolysis of Cinnamic Acid. *Kinetics and Catalysis*. Vol. 58 (1). PP. 26-29 (in Eng ). (Print). <https://doi.org/10.1134/S0023158417010025>
- [11] Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. (2017) Reaction of hydrazinolysis of oxalic acid at presence of sulfonic acid cation exchanger. *Reports of the News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan*. Volume. 6, Number 426, PP.87-91. ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print). <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1483>
- [12] Tsundel G. (1969) Hydration and intermolecular interaction. Investigation of polyelectrolytes by infrared spectroscopy [Gidra-tatsiya i mezhmolekulyarnoye vzoimodeystviye. Issledovaniye polielektrolitov metodom infrakrasnoy spektroskopii]. M.: Mir, 310 p. (in Russ.).
- [13] Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V. (1980) Infrared absorption spectra of ion-exchange materials [Infrakrasnyye spektry pogloshcheniya ionoobmennyykh materialov]. L.: Himiya, Leningradskoe otdelenie., 96 p. (in Russ.).
- [14] Gragerov I.P., Pogorelyy V.K., Franchuk I.F. (1978) Hydrogen connection and fast proton exchange [Vodorodnaya svyaz' i bystryy protonnyy obmen]. Kiev: Naukova Dumka, 215 p. (in Russ.).
- [15] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B. (2019) Study of the catalytic reaction of hydrazinolysis of aliphatic carboxylic acids. *News of National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. Volume 2, Number 434, P. 61–65. ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286(Print). <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.20>
- [16] Kiselev A.V., Lygin V.I. (1972) Infrared spectra of surface compounds and adsorbed substances [Infrakrasnyye spektry poverkhnostnykh soyedineniy i adsorbirovannykh veshchestv]. M.: Nauka, 459 p. (in Russ.).
- [17] Bellamy L. (1957) Infrared spectra of molecules [Infrakrasnyye spektry molekul]. M.: IL., 444 p. (in Russ.).
- [18] Librovich N.B., Mayorov V.D., Saveleva V.A. (1975) Ion  $H_3O_2^+$  in vibrational spectra of aqueous solutions of strong acids [Ion  $H_3O_2^+$  v kolebatel'nykh spektrakh vodnykh rastvorov sil'nykh kislot]. *Dokl. AN SSSR.* Vol. 225 (6). P. 1358-1360. (in Russ.).
- [19] Librovich N.B., Sakun V.P., Sokolov N.D. (1978) Vibrational spectrum of a hydrated proton [Kolebatel'nyy spektr gidratirovannogo protona]. *Teoret. and exper. Chemistry.* Vol. 14 (4). P. 435-446. (in Russ.).
- [20] Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zavyalova T.A. (1989) Infrared spectroscopy of ion-exchange materials [Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennyykh materialov]. Voronezh: Ed. VSU., 205 p. (in Russ.).