

**О КОНЦЕПЦИИ РАЗРАБОТКИ ОПТИМИЗИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ
ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$
ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ (Me – d-ЭЛЕМЕНТ)**

*Шурдумов Г.К., доктор химических наук, профессор,
Черкесов З.А., кандидат химических наук, доцент,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

Аннотация: в работе приводится материал, посвященный разработке концепции оптимизированной технологии получения молибдатов (вольфраматов) элементов d-семейства (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Ag) при относительно низкой температуре, основанной на модели физико-химической системы, в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы – донора высокодефектного оксида d-элемента, вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным Mo(W)O_3 с образованием Me Mo(W)O_4 .

В процессе решения проблемы поиска необходимых для достижения цели работы реальных прототипов выбранной модели физико-химической системы, с учетом свойств реагентов и продуктов их взаимодействия, и, в частности, термическая нестабильность карбонатов d-элементов (их средняя температура разложения 300°C), был сделан вывод о том, что ими могут быть системы типа $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$, что нашло обоснование в законах физико-химического анализа, термодинамики, химической кинетики, теориях поляризации ионов Некрасова, кислот и оснований Льюиса и подтверждение в эксперименте.

Ключевые слова: синтез, концепция, оптимизированная технология получения

**ON THE CONCEPT OF DEVELOPING OPTIMIZED TECHNOLOGY OF OBTAINING
MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF d-ELEMENTS IN THE SOLID PHASES
ON THE BASIS OF METABOLIC REACTIONS IN THE MUTUAL SYSTEMS
 $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ WITH THEIR HEAT TREATMENT ((Me – d-ELEMENT)**

*Shurdumov G.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Cherkesov Z.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Kabardino-Balkar State University named after Kh.M. Berbekov*

Abstract: the paper presents the material devoted to the development of the concept of optimized technology for the production of molybdenum (tungstates) elements of the d-family (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Ag) at a relatively low temperature, based on the model of a physico-chemical system, in which it is possible to form a thermally unstable intermediate phase – donor of high-defect oxide d-element, entering at the time of its formation into chemical interaction with thermally activated Mo(W)O_3 with the formation of MeMo(W)O_4 .

In the process of solving the problem of finding the necessary to achieve the goal of the real prototypes of the chosen model of the physico-chemical system, taking into account the properties of reagents and products of their interaction, and in particular, the thermal instability of carbonates d-elements (their average decomposition temperature 300⁰C), it was concluded that they can be a system such as MeSO₄-Na₂CO₃-Mo(W)O₃, which was justified and confirmed in the laws of physico-chemical analysis, thermodynamics, chemical kinetics, theories of polarization of Nekrasov ions, acids and Lewis's grounds and confirmation in the experiment.

Keywords: synthesis, concept, optimized production technology

Введение

Молибдаты и вольфраматы элементов d-семейства обладают широким комплексом важных физико-химических свойств и являются перспективными материалами современной науки и техники.

Так, например, молибдат хрома (III) обладает особыми магнитными, электрическими и каталитическими свойствами [1]. Катализатором окислительного дегидрирования изобутана является молибдат марганца [2]. Вольфрамат марганца – фотокатализатор (разложение метилоранжа) [3]. Молибдат железа (III) обладает интересными магнитными свойствами [4] и эффективный катализатор окисления метанола и метана [5].

Широкое применение находит и вольфрамат кобальта. Он применяется в качестве пигмента для фарфора, стекла, эмалей, катализаторов гидрогенизации, окисления и десульфирования в органическом синтезе, в производстве двойных вольфраматов щелочных металлов, полупроводников [6]. Используется он также для получения порошковых материалов, в том числе гомогенных и твердых сплавов, интерметаллидов, карбидов и металлокарбидных композиций [7]. Аналогичными свойствами обладает и вольфрамат никеля, который применяется в качестве компонента комплексного катализатора получения моноолефиновых углеводородов из ацетиленовых или диеновых углеводородов, в производстве полупроводников,

жаропрочных композиции и интерметаллидов [7, 8].

Один из значимых представителей молибдатов элементов d-семейства – молибдат кобальта – катализатор широкого спектра действия: получение акрилонитрила [9], разложение уксусной кислоты [10] окислительного дегидрирования изобутана [11]. Молибдат кобальта находит применение также в электронике и биотехнологии, магнетик, обладает антибактериальными свойствами [12]. Аналогичные молибдату кобальта каталитические свойства проявляет и молибдат никеля. Другое важное соединение среди молибдатов элементов d-семейства – молибдат меди (II), который находит применение для приготовления реактива Швейцера, в качестве пигмента в красках, ингибитора коррозии, катализатора реакции разложения пероксида водорода. Имеет смысл подчеркнуть, что каталитическими свойствами обладают также промежуточные соединения восстановления молибдата меди (II) типа Cu₆Mo₅O₄, Cu₂Mo₃O₁₀ и Cu₂Mo₃O₈ [13]. Значительный интерес представляет и вольфрамат меди (II), – низкоразмерный антиферромагнетик, полупроводник, материал для получения оксидных вольфрамовых бронз меди, катализатор в неорганической и органической химии [14]. Важным представителем вольфраматов d-переходных элементов является вольфрамат цинка

– фотопроводник [20], люминофор [15, 16], сцинтиллятор [17], фотокатализатор [18]. Подробный обзор его применения нашло отражение в [19]. Не меньший интерес представляет молибдат цинка и, в частности, $Zn^{100}MoO_4$ – один из самых перспективных материалов для сцинтилляционных детекторов двойного безнитринного β -распада, поскольку цинк не имеет радиоактивных изотопов и, следовательно, не создает помех при регистрации сигнала [20].

Заметное место среди молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства занимают молибдат и вольфрамат кадмия, которые обладают люминесцентными свойствами и привлекают внимание физиков и химиков как перспективных материалов в физике высоких энергий [21, 22].

Как следует из приведенного краткого обзора областей применения молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства, они образуют большой класс востребованных современной наукой и техникой веществ – материалов, но методы получения, которых страдают рядом недостатков, связанных с высокой температурой и длительностью твердофазных реакций, а также с величинами pH растворов реагентов и гидролитическими процессами в них [6, 8, 14, 19].

Таким образом, одной из важнейших проблем химии молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства и, следовательно, настоящей работы, является поиск путей оптимизации технологии их получения, для решения которой с учетом современных представлений о роли дефектов в химии твердого тела и методах активации твердофазных реагентов [23], необходимым и достаточным условием является подбор такой

физико-химической системы, в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы-донора высокодефектного оксида d-элемента, вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным $Mo(W)O_3$ с образованием $MeMo(W)O_4$.

Физико-химический анализ, термодинамика и кинетика в системах $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$

Реальными объектами подобных систем с учетом свойств реагентов и продуктов их взаимодействия и, в частности, термической нестабильности $MeCO_3$ (их средняя температура разложения $360^\circ C$), могут быть системы типа $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$, что и подтверждает эксперимент. В соответствии с этим при их термической обработке, в них прежде всего протекают обменные реакции $MeSO_4$ с Na_2CO_3 в результате чего исходные смеси реагентов преобразовываются в комплекс – переходное состояние тройных взаимных систем обмена $Na, Me//CO_3, SO_4$ и вытеснения $Na(Me)CO_3(SO_4)-Mo(W)O_3$, геометрический образ которого правильная четырехгранная пирамида (основание – $Na, Me//CO_3, SO_4$, ребра – одна из диагоналей взаимных систем вытеснения $Na(Me)CO_3(SO_4) - Mo(W)O_3$).

Как нетрудно заметить, возможные преобразования переходного состояния при продолжении изотермического нагревания систем будет определяться термодинамикой и кинетикой указанных реакций в образующих его системах. Ниже в таблице для иллюстрации сказанного приводятся данные по системе $CuSO_4 - Na_2CO_3 - WO_3$ при температуре $873K$ – одна из оптимальных температур синтеза $CuWO_4$.

Таблица 1

Изобарно-изотермические потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K_P° реакций в системе $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{WO}_3$ при 873К

Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль	K_P°	Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль	K_P°	Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль	K_P°
1. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-73,05	$2,35 \cdot 10^4$	4. $\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$	-30,12	63,38	7. $\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$	17,05	$9,55 \cdot 10^{-2}$
2. $\text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2$	-106,33	$2,30 \cdot 10^6$	5. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-209,50	$3,41 \cdot 10^{12}$	8. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	120,97	$5,70 \cdot 10^{-8}$
3. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-179,38	$5,39 \cdot 10^{10}$	6. $\text{CuCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2$	-136,45	$1,56 \cdot 10^8$	9. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	-103,79	$1,62 \cdot 10^6$

Как видно, реакции (7), (8) в условиях синтеза и стабильности CuWO_4 , термодинамически запрещены. Реакция (9), хотя термодинамически разрешена, ее скорость из-за кинетических затруднений при температуре синтеза CuWO_4 (873К) весьма низкая [24, 25]. Таким образом, из термодинамических критериев реакционной способности химических систем переходного состояния, ведущая роль принадлежит реакциям (1), (5) и связанным с ними реакциям (2)-(4) и (6).

При этом за счет реакции (1) в переходном состоянии накапливается термически нестабильный CuCO_3 – донор высокодефектного CuO , который в момент формирования вступает в химическое взаимодействие с термически активированным WO_3 с образованием CuWO_4 . В

результате переходное состояние преобразовывается в конечное стабильное состояние – смесь из плохо растворимого CuWO_4 ($\text{PP}=1 \cdot 10^{-3}$) и высокорстворимого Na_2SO_4 ($S=27,90^{25}$), т.е. возможно их количественное разделение. С этими результатами согласовываются также данные изучения скоростей реакций (3), (5), (7) табл. 2, которые показывают существенные различия: она максимальна для (5), а далее убывает в последовательности процессов (3), (7), хорошо коррелируя с закономерностями изменения $\Delta_r G^\circ_T$, указанных процессов.

Таблица 2

**Основные кинетические параметры реакции взаимодействия реагентов в системах
CuSO₄ - Na₂CO₃ (1), CuSO₄ – Na₂CO₃ – WO₃ (5), CuSO₄ – WO₃ (7)**

Реакции	t, °C	K	t, °C	K	t, °C	K	Энергия активации E, кДж/моль 500÷700°C
CuSO ₄ +Na ₂ CO ₃ = CuO+Na ₂ SO ₄ +CO ₂ (3)	500	0,067	600	0,145	700	0,296	23,25
CuSO ₄ +WO ₃ +Na ₂ CO ₃ = CuWO ₄ +Na ₂ SO ₄ +CO ₂ (6)	500	0,067	600	0,160	700	0,310	15,14
CuSO ₄ +WO ₃ = CuWO ₄ +SO ₃ (7)	500	0,067	600	0,024	700	0,042	55,92

В связи с изложенным отметим, что приведенные выше представления о путях образования MeMo(W)O₄, в том числе и CuWO₄, на основе систем MeSO₄ – Na₂CO₃ – Mo(W)O₄ в рамках физико-химического анализа, термодинамики и кинетики, несомненно, находят объяснение и развитие также в основных положениях теорий поляризации ионов Некрасова [26] и кислот и оснований Льюиса [27]. Действительно, ионы Э²⁺ элементов d-блока, обладающие (с максимумом на Cu²⁺) значительным поляризующим потенциалом подвергают мощному контраполяризующему действию плоский карбонат-ион, которое в конечном итоге приводит к полному разрыву связей между углеродом CO₃²⁻ – иона и одним из его O²⁻ – ионом с акцептированием последнего сильной кислотой Э²⁺, а в конкретном случае катионом меди (II) с образованием высокодефектного CuO, мгновенно реагирующего с термически активированным WO₃ с образованием CuWO₄.

Очевидно, этим можно объяснить резкое уменьшение изобарного потенциала реакции (1) в системе Na,Cu//CO₃,SO₄ при введении в нее оксида

вольфрама (VI). Существенное значение имеет также и анионный фактор, поскольку CO₃²⁻ – ион сильнейшее основание в процессе контраполяризации иона O²⁻ в карбонат – ионе катионом Э²⁺ (Cu²⁺), переходит в антиоснование – кислоту CO₂, которое удаляется из системы в виде газа. Важно подчеркнуть, что концепция разработки оптимизированной технологии получения молибдатов (вольфраматов) d- элементов в твердых фазах на основе обменных реакций во взаимных системах MeSO₄ – Na₂CO₃ – Mo(W)O₃ при их термической обработке, основные идеи которой изложены в настоящей работе, прошла экспериментальную проверку и подтверждение для всех элементов d-семейства, способных к образованию нормальных молибдатов и вольфраматов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag.

Заключение

Как видно, в настоящей работе предложена нашедшая экспериментальное подтверждение концепция оптимизации технологии получения молибдатов (вольфраматов) d – элементов, основанная на новых принципах активации твердофаз-

ных реагентов в системах типа $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$. Отметим, что она в отличие от известных многочасовых, а в ряде случаев и многодневных синтезов, проводимых в усложненных экспериментальных условиях, дает возможность получения искомым веществ в любых количествах на

предельно упрощенной установке от десятков минут до 2 часов при температуре не выше 650-700°C. Единственный побочный продукт процесса – сульфат натрия, широко используемый во многих отраслях производства, например, стекла.

Литература

1. Synthesis of $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ from mechanically Activated precursors / D. Klissurski, M. Mancheva, R. Iordanova, B. Kunev // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 229 – 232.
2. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni, Mn. / Ю.А. Агафонов, Н.В. Некрасов, Н.А. Гайдай и др. // Кинет. и катал. 2007. Т. 48. №2. С. 271 – 280.
3. Фоторазложение метилоранжа на порошкообразном вольфрамате марганца в качестве катализатора при использовании различных источников света при разных значениях pH / Н.У. Не, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu // Desalination. 2010. Т. 252. №1-3. С. 66 – 70.
4. Pancake-like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Gao, Jing-Li Ma, Xue-Tu Chen and Zi-Ling Xue // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 2027 – 2033.
5. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического молибдата Fe (3+) на основе системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ / Г.К. Шурдумов, З.А. Абазова, Ю.Л. Карданова, Б.К. Шурдумов // 21 век: фундаментальная наука и технологии: Материалы международной научно-практической конференции. 10-11 ноября 2014 г. North Charleston USA. С. 172 – 176.
6. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт.}}\text{-CoSO}_4$ Журн. неорган. химии. 2010. Т.55.№9. С. 1568-1572.
7. Моделирование кинетики процессов восстановления углеродом вольфраматов никеля и кобальта / Н.В. Лабухова, А.Д. Верхотуров, И.Е. Аблесимов, И.Ф. Карпович // Электронный журнал. «Исследовано в России». С. 2283 – 2292.
8. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х. Синтез в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт.}}\text{-NiSO}_4$ $(\text{K,Ni/Cl,SO}_4,\text{WO}_4)$ вольфрамат никеля в высокодисперсном состоянии // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. №11. С. 11 – 15.
9. Дюмаева И.В., Мамедьяева К.Б. Первые катализаторы для получения нитрилов // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы 3 Международной научной конференции. Уфа. 2002. Т. 1. Уфа: Реактив. 2002. С. 33 – 42.
10. Halawy Samich A. Непромотированный и промотированный с помощью K_2O кобальта как катализаторы для разложения уксусной кислоты // Monatsh Chem. 2003. Т. 134. №3. С. 371 – 380.

11. Физико-химическое исследование катализаторов окислительного дегидрирования изобутана – молибдатов кобальта, никеля и марганца / Ю.А. Агафонов, Н.В. Некрасов, Н.А. Гайдай, М.А. Ботавина и др. // Кинет. И катализ. 2009. Т. 50. №4. С. 599 – 604.
12. Photoluminescent properties of CoMoO₄ nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven / Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, Paula F.S. Pereira, Ieda L.V. Rosa and ets. // Advances in Chemical engineering and Science. 2012. №2. P. 465 – 473.
13. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. Углетермическое восстановление оксидов и молибдатов меди, никеля и кобальта // Неорган. матер. 2008. Т. 44. №8 С. 1003 – 1006.
14. Твердофазный синтез вольфрамата меди на основе системы CuSO₄ – Na₂CO₃ – WO₃. / Г.К. Шурдумов, Ю.Л. Карданова, К.А. Буздов, Б.К. Шурдумов // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 3. №3. С. 291 – 298.
15. Овечкин А.Е., Шолкин А.Р., Минков Б.И. Фотопроводимость и люминесценция кристаллов вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения: Матер. 6 Всес. Симп. Львов. 26-28 авг. 1988. Львов. 1989. С. 151.
16. Lou Zhidong, Hao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ thin perared by spay pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V. 99. №4. P. 349 – 354.
17. Growing of ¹⁰⁶CdWO₄, ZnWO₄, ZnMoO₄. / E.N. Galahov, T.M. Denisov, I.M. Ivanov, E.P. Makarov and ets. // Scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Crochralskitehigue. Funct.: Mater. 2010. V. 17. №4. P. 504 – 508.
18. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yangfa Zhu. ZnWO₄ Photocatalyst with High Activity for Degradation Organic Contaminants. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432. №1-2. P. 269 – 276.
19. Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л. Разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы (K₂WO₄-KCl)_{эвт} – ZnSO₄ [K, Zn//Cl, SO₄, WO₄] // Расплавы. 2015. №2. С. 101 – 112.
20. Poda D.V. Scintillating bolometers based on ZnMoO₄ and Zn¹⁰⁰MoO₄ crystals to search for 0 v 2β decay of ¹⁰⁰Mo (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory. 37 th International Conferential Conference of high Energyphysics. 2-7 July 2014. Valencia. P. 1 – 14.
21. Реут Е.П. Спектральная зависимость собственной люминесценции молибдата кадмия // Оптика и спектроскопия. 1996. №3. С. 426 – 429.
22. Оптические и люминесцентные свойства сцинтилляторов на основе вольфраматов кадмия и цинка / В.Н. Колобанов, В.Н. Махов, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский и др. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №1. С. 30 – 34.
23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции М: Химия, 1978. 360 с.
24. Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Керэфов З.О. Синтез вольфрамата натрия на основе системы Na₂C₂O₄-NaNO₃-WO₃ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. №5. С. 739 – 742.
25. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

26. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2 М.: Химия, 1973. 688 с.
27. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.

References

1. Synthesis of $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ from mechanically Activated precursors / D. Klissurski, M. Mancheva, R. Jordanova, B. Kunev // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2005. T. 13. S. 229 – 232.
2. Kinetika i mekhanizm okislitel'nogo degidrirovaniya izobutana na molibdatah Co, Ni, Mn. / YU.A. Agafonov, N.V. Nekrasov, N.A. Gajdaj i dr. // *Kinet. i katal.* 2007. T. 48. №2. S. 271 – 280.
3. Fotorazlozhenie metiloranzha na poroshkoobraznom vol'framate marganca v kachestve katalizatora pri ispol'zovanii razlichnyh istochnikov sveta pri raznyh znacheniyah pH / H.Y. He, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu // *Desalination*. 2010. T. 252. №1-3. S. 66 – 70.
4. Pancake-like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Gao, Jing-Li Ma, Xue-Tu Chen and Zi-Ling Xue // *New J. Chem.* 2010. V. 34. P. 2027 – 2033.
5. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza nanokristallicheskogo molibdata Fe (3+) na osnove sistemy $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{MoO}_3$ / G.K. SHurdumov, Z.A. Abazova, YU.L. Kardanova, B.K. SHurdumov // *21 vek: fundamental'naya nauka i tekhnologii: Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. 10-11 noyabrya 2014 g. North Charleston USA*. S. 172 – 176.
6. SHurdumov G.K., Tlimahova E.H., SHurdumov B.K. Sintez vol'framata kobal'ta v rasplavah sistemy $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt-CoSO}_4$ *ZHurn. neorgan. himii*. 2010. T.55.№9. S. 1568-1572.
7. Modelirovanie kinetiki processov vosstanovleniya uglerodom vol'framatov nikelya i kobal'ta / N.V. Labuhova, A.D. Verhoturov, I.E. Ablesimov, I.F. Karpovich // *EHlektronnyj zhurnal. «Issledovano v Rossii»*. S. 2283 – 2292.
8. SHurdumov G.K., Tlimahova E.H. Sintez v rasplavah sistemy $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt-NiSO}_4$ $(\text{K,Ni//Cl,SO}_4,\text{WO}_4)$ vol'framat nikelya v vysokodispersnom sostoyanii // *Izvestiya VUZov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2009. T. 52. №11. S. 11 – 15.
9. Dyumaeva I.V., Mamed'yaeva K.B. Pervye katalizatory dlya polucheniya nitrilov // *Sovremennye problemy istorii estestvoznaniya v oblasti himii, himicheskoy tekhnologii i neftyanogo dela: Materialy 3 Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. Ufa. 2002. T. 1. Ufa: Reaktiv. 2002. S. 33 – 42.*
10. Halawy Samich A. Nepromotirovannyj i promotirovannyj s pomoshch'yu K_2O kobal'ta kak katalizatory dlya razlozheniya uksusnoj kisloty // *Monatsh Chem.* 2003. T. 134. №3. S. 371 – 380.
11. Fiziko-himicheskoe issledovanie katalizatorov okislitel'nogo degidrirovaniya izobutana – molibdatov kobal'ta, nikelya i marganca / YU.A. Agafonov, N.V. Nekrasov, N.A. Gajdaj, M.A. Botavina i dr. // *Kinet. I kataliz.* 2009. T. 50. №4. S. 599 – 604.
12. Photoluminescent properties of CoMoO_4 nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven / Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, Paula F.S. Pereira, Ieda L.V. Rosa and ets. // *Advances in Chemical engineering and Science*. 2012. №2. R. 465 – 473.

13. Lebuхова N.V., Karpovich N.F. Ugletermicheskoe vosstanovlenie oksidov i molibdatov medi, nikelya i kobal'ta // Neorgan. mater. 2008. T. 44. №8 S. 1003 – 1006.
14. Tverdogaznyj sintez vol'framata medi na osnove sistemy $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{WO}_3$. / G.K. SHurdumov, YU.L. Kardanova, K.A. Buzdov, B.K. SHurdumov // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya. 2015. T. 3. №3. S. 291 – 298.
15. Ovechkin A.E., SHolkin A.R., Minkov B.I. Fotoprovodimost' i lyuminescenciya kristallov vol'framata kadmiya i vol'framata cinka // Lyuminescentnye priemniki i preobrazovateli ioniziruyushchego izlucheniya: Mater. 6 Vses. Simp. L'vov. 26-28 avg. 1988. L'vov. 1989. S. 151.
16. Lou Zhidong, Hao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 thin perared by spay pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V. 99. №4. P. 349 – 354.
17. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , ZnMoO_4 . / E.N. Galahov, T.M. Denisov, I.M. Ivanov, E.P. Makarov and ets. // Scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Crochralskitechigue. Funct.: Mater. 2010. V. 17. №4. R. 504 – 508.
18. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yangfa Zhu. ZnWO_4 Photocatalyst with High Activity for Degradation Organic Contaminants. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432. №1-2. P. 269 – 276.
19. SHurdumov G.K., Unezheva Z.H., Kardanova YU.L. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza vol'framata cinka v rasplavah sistemy $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt} - \text{ZnSO}_4$ [K, Zn//Cl, SO_4 , WO_4] // Rasplavy. 2015. №2. S. 101 – 112.
20. Poda D.V. Scintillating bolometers based on ZnMoO_4 and $\text{Zn}_{100}\text{MoO}_4$ crystals to search for $0 \nu 2\beta$ decay of ^{100}Mo (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory. 37 th International Conferentional Conference of high Energyphysics. 2-7 July 2014. Valencia. P. 1 – 14.
21. Reut E.P. Spektral'naya zavisimost' sobstvennoj lyuminescencii molibdata kadmiya // Optika i spektroskopiya. 1996. №3. S. 426 – 429.
22. Opticheskie i lyuminescentnye svojstva scintillyatorov na osnove vol'framatov kadmiya i cinka / V.N. Kolobanov, V.N. Mahov, V.V. Mihajlin, D.A. Spasskij i dr. // Neorganicheskie materialy. 2001. T. 37. №1. S. 30 – 34.
23. Tret'yakov YU.D. Tverdogaznye reakcii M: Himiya, 1978. 360 s.
24. SHurdumov G.K., CHerkesov Z.A., Kerefov Z.O. Sintez vol'framata natriya na osnove sistemy $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-NaNO}_3\text{-WO}_3$ // ZHurn. neorgan. himii. 2007. T. 52. №5. S. 739 – 742.
25. Bokij G.B. Kristallohimiya. M.: Nauka, 1971. 400 s.
26. Nekrasov B.V. Osnovy obshchej himii. T. 2 M.: Himiya, 1973. 688 s.
27. Viting L.M. Vysokotemperaturnye rastvory-rasplavy. M.: Izd-vo MGU, 1991. 221 s.