

УДК:546.31.549.76.

DOI: 10.15372/KhUR20160611

Твердофазный синтез высокодисперсного молибдата хрома (III) на основе системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$

Г. К. ШУРДУМОВ, М. М. ТЛИХУРЯЕВА, Ю. Л. КАРДАНОВА, Б. К. ШУРДУМОВ

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Россия

(Поступила 11.11.15; после доработки 21.03.16)

Аннотация

Предложен синтез востребованного молибдата хрома (III) твердофазным методом на основе системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$, в которой исходная смесь реагентов при термической обработке может преобразовываться в тройные взаимные системы обмена ($\text{Na,Cr}/\text{CO}_3,\text{SO}_4$) и вытеснения ($\text{Na(Cr)CO}_3(\text{SO}_4)\text{--MoO}_3$). Изучены термодинамические параметры указанных реакций и показано, что процессы, связанные с синтезом $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса $\Delta_r G_T^0$, а это принципиально для достижения поставленной цели. Особую роль в этом отношении играет взаимодействие $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с Na_2CO_3 , в результате которого образуется термодинамически весьма нестабильная фаза – переходное состояние $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ – донор высокодефектного Cr_2O_3 . Последний интенсивно реагирует с термически активированным MoO_3 , образуя молибдат хрома (III).

Наряду с термодинамическими данными приведены результаты кинетических исследований реакции реагентов в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ в зависимости от температуры (500 и 600 °С). По ним рассчитаны константы скоростей реакции и энергии активации и показана полная корреляция с закономерностями изменения изобарных потенциалов соответствующих процессов.

Синтез $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ осуществляли термической обработкой стехиометрической смеси реагентов заданной массы при 600 °С (точность ± 10 °С) в течение 1.5–2.0 ч с последующим выщелачиванием и выделением препарата $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. Его идентифицировали методами РФА, химического и седиментационного анализа.

Ключевые слова: твердофазный синтез, система, молибдат хрома (III)

ВВЕДЕНИЕ

Молибдат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ – один из известных представителей молибдатов элементов *d*-семейства, который обладает особыми магнитными, электрическими и каталитическими свойствами, например, способен окислять спирты [1]. Его обычно получают методами твердофазного синтеза [2, 3], соосаждением растворимой соли хрома (III) и молибденовой кислоты при постоянном значении pH раствора и последующего прокаливания при температуре 450 °С [4]; совместным термическим разложением смеси бихромата и парамолибдата аммония при 550 °С в течение 1 ч и последующим прокаливанием образу-

ющегося твердофазного продукта при 600 °С в течение 15 ч, а затем при 700 °С – в течение 10 ч [5]. Наконец, в последнее время авторы [1] осуществили его синтез в системе $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{--MoO}_3$ на основе идей и методов механохимии.

Однако, как показывает критический анализ, известные на сегодня методы синтеза молибдата хрома (III) страдают рядом недостатков, которые связаны с длительностью (10–70 и 2.5–7.5 ч) и необходимостью поддерживать высокую температуру (700–1200 и 1350 °С) твердофазных процессов, а также с величинами pH растворов реагентов и гидролитическими процессами в них.

В этой связи проблема оптимизации технологии синтеза молибдата хрома (III)

представляет научный и практический интерес.

Один из возможных путей ее решения – подбор такой физико-химической системы, реакции в которой обеспечивают формирование термически нестабильной промежуточной фазы – донора высокодефектного Cr_2O_3 , вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным MoO_3 , образуя молибдат хрома (III).

При этом в основу выбора системы положены современные представления о разупорядоченности в ионных кристаллах, роли дефектов в химии твердого тела и методах активации твердофазных реагентов, изложенные в [6–9].

В соответствии с этим априори, исходя из свойств реагентов и продуктов их взаимодействия, можно ожидать, что реальным объектом, обладающим указанными свойствами, может быть система $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$. При ее термической обработке исходная смесь реагентов преобразуется в тройные взаимные системы обмена Na , Cr // CO_3 , SO_4 и вытеснения $\text{Na}(\text{Cr})\text{CO}_3(\text{SO}_4)\text{--MoO}_3$.

Цель настоящей работы – оптимизация твердофазного способа синтеза молибдата хрома (III) в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ и разработка на ее основе рационального метода получения $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, отличающегося высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА МОЛИБДАТА ХРОМА (III) ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ ИЗ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$

В табл. 1 представлены данные по расчету изобарных потенциалов в функции от температуры для всех допустимых в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ реакций. Для сравнения здесь же приведены результаты по реакции Cr_2O_3 и MoO_3 , лежащей в основе классического твердофазного метода синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. Необходимые при этом значения термодинамических параметров реагентов и продуктов реакции заимствованы из [10–12], а их стандартные энергии Гиббса рассчитывались по методу Темкина–Шварцмана [13].

Как видно, реакции (1)–(3), связанные с процессами синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса $\Delta_r G_T^0$, тогда как процессы (4) и (5) в условиях синтеза и термической стабильности $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ термодинамически запрещены. В них величина $\Delta_r G_T^0$ реакций становится отрицательной только при $T \geq 1463$ и 1500 К. Напротив, термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания реакции (6) велика (см. табл. 1).

В то же время, как показано авторами работы [14], реакционная способность реагентов в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ относительно низкая. В частности, по их данным, при 623 и 723 К в течение 8 ч в Na_2MoO_4 превращается 8.17 и

ТАБЛИЦА 1

Стандартные энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ реакций в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G_T^0 = \varphi(T)$	$\Delta_r G_T^0$, кДж/моль, при температурах, К			
		773	823	873	923
(1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3$ $= \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^0 = 217.68 - 0.4667T - M_0 \Delta_r C_p^0 T$	-146.66	-170.68	-194.73	-218.82
(2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 = \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\Delta_r G_T^0 = -89.45 - 0.00871T + M_0 \Delta_r C_p^0 T$	-95.67	-95.99	-96.32	-96.65
(3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{MoO}_3$ $= \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^0 = 128.23 - 0.47543T - M_0 \Delta_r C_p^0 T$	-242.33	-266.67	-291.05	-315.47
(4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{MoO}_3 = \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ $+ 3\text{SO}_3$	$\Delta_r G_T^0 = 890.44 - 0.57206T - M_0 \Delta_r C_p^0 T$	442.00	412.17	382.37	352.44
(5) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G_T^0 = 267.98 - 0.18874T - M_0 \Delta_r C_p^0 T$	125.11	116.24	107.41	98.61
(6) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^0 = 13.91 - 0.15653T - M_0 \Delta_r C_p^0 T$	-109.05	-117.24	-125.46	-133.70

65.41 % Na_2CO_3 соответственно, и только при 773 К и выше процесс завершается за 0.5–1.0 ч. Очевидно, это обусловлено кинетическими затруднениями из-за высоких энергий кристаллических решеток и температур плавления для Na_2CO_3 и MoO_3 – 2337.08 и 25 588.59 кДж/моль и 1131 и 1068 К соответственно.

Таким образом, при термической обработке системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ возможность синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ на ее основе определяется реакциями (1)–(3). При этом главную роль играет реакция (1), по которой образуется термодинамически весьма нестабильная фаза – переходное состояние $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, донора высокодефектного оксида хрома (III). В условиях синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ он находится в динамическом состоянии и легко реагирует с термически активированным MoO_3 , образуя молибдат хрома (III).

Однако из сравнительного анализа данных по кинетике и термодинамике реакции (6) (см. табл. 1) следует, что для протекания реакции и ее практического использования необходимо, чтобы не только величина $\Delta_r G_T^0 < 0$, но и ее скорость была достаточной.

В связи с этим, наряду с анализом термодинамического аспекта процессов в базовой системе нами изучена кинетика реакции (3). Константы скоростей реакции вычисляли по уравнению Саковича [15]:

$$K = nk^{1/n} \tag{1}$$

Параметры k и n определяли по уравнению Ерофеева – Колмогорова [16, 17] методом графического решения его дважды логарифмированной формы в координатах $\lg [-\lg(1 - \alpha)] - \lg \tau$:

$$1 - \alpha = e^{-k\tau^n} \tag{2}$$

Далее по уравнению Аррениуса [13, 18] рассчитывали энергию активации процесса E :

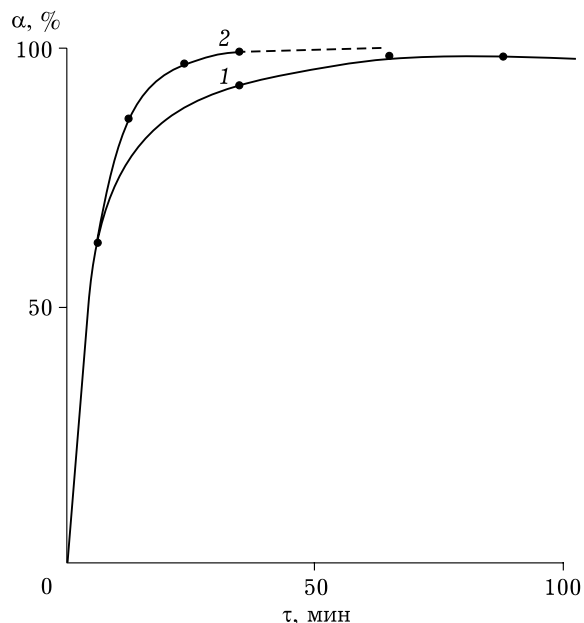


Рис. 1. Графики функции $\alpha = \varphi(\tau)$ при 550 (1) и 600 °C (2) для реакции в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$.

$$E = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

Соответствующие данные приведены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Кинетические кривые имеют характерный для твердофазных реакций S-образный вид с индукционным периодом.

Как следует из данных табл. 2 и рис. 2, кинетические параметры изученной реакции (α , %, K_{550} , K_{600} , E_A) обнаруживают полную корреляцию с закономерностями изменения ее изобарных потенциалов.

Вследствие реализации реакций (1)–(3), вполне разрешенных термодинамически и кинетически, базовая система $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ преобразуется в смесь из не растворимого в воде $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ и хорошо растворимого в ней (29.9^{25}) сульфата натрия [19]. Поскольку они химически

ТАБЛИЦА 2

Основные кинетические параметры взаимодействия реагентов в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$

Реакция	τ , мин	550 °C		600 °C		E_A , кДж/моль (550–600 °C)	
		α , %	K_{550}	α , %	K_{600}		
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	5	55.75	$40.40 \cdot 10^{-2}$	5	58.18	$69.40 \cdot 10^{-2}$	64.65
+ $\text{MoO}_3 = \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	20	87.78	$40.40 \cdot 10^{-2}$	15	85.05	$69.40 \cdot 10^{-2}$	64.65
+ $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$	50	95.17	$40.40 \cdot 10^{-2}$	35	99.37	$69.40 \cdot 10^{-2}$	64.65
	110	98.01	$40.40 \cdot 10^{-2}$	65	99.78	$69.40 \cdot 10^{-2}$	64.65
	190	99.26	$40.40 \cdot 10^{-2}$				

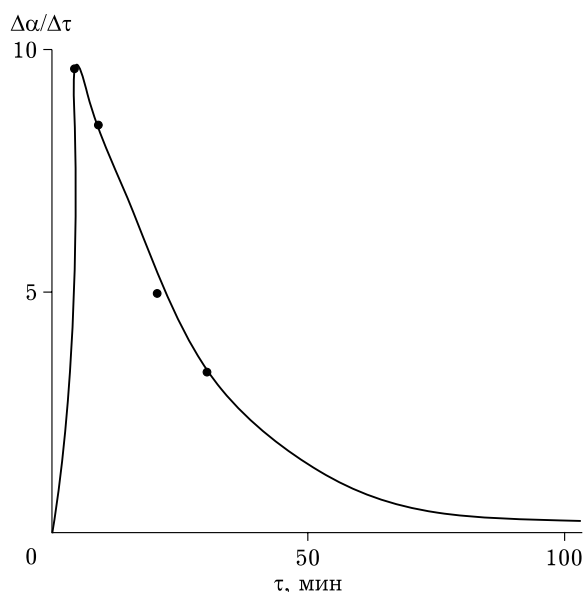


Рис. 2. Графики функции $\Delta\alpha/\Delta\tau = \varphi(\tau)$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для реакции в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$.

индифферентны друг к другу, то возможно их количественное разделение.

Таким образом, на основе системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ может быть разработан рациональный метод получения молибдата хрома (III) с высокими производительностью и выходом основного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы термодинамический и кинетический (термогравиметрический) методы, РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон-6) химический и седиментационный (на приборе Fritsch Analysette 22 Nanotec Plus) методы анализа.

В качестве исходных веществ использовались обезвоженные $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 квалификаций “ч. д. а.”, “х. ч.” соответственно, оксид молибдена (VI) квалификации “х. ч.”.

Для синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ исходные реагенты тщательно растирают и просеивают через сито (0.25 мкм). Далее из полученных отсеков в соответствии с уравнением реакции $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$

составляют стехиометрическую смесь заданной массы, которую вносили в тигель. Для ее гомогенизации туда же добавляется ацетон, который затем полностью удаляется до нача-

ла реакции. Тигель с реагентами нагревают в печи при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (точность $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$) и выдерживают в ней до достижения постоянной массы (1.5–2.0 ч). При этом потери массы CO_2 от теоретического составляют в среднем 99.95 %. Полученный таким образом спек охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей ($70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) дистиллированной водой, осадок $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Полученный продукт сушат при $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, а затем прокалывают в муфельной печи при температуре $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Выход хрома (III) молибденокислого составляет 98.50 % от теоретического.

В основу идентификации синтезированного $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ методом химического анализа положена реакция его термического разложения в твердой фазе карбонатом натрия по уравнению $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$

По достижении постоянной массы смеси Cr_2O_3 и Na_2SO_4 , в процессе ее нагревания в муфельной печи при $600\text{ }^\circ\text{C}$ спек охлаждают до комнатной температуры и выщелачивают горячей ($70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок Cr_2O_3 отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на ионы CO_3^{2-} , фильтр с осадком Cr_2O_3 высушивают, сжигают и определяют весовым методом хром в форме Cr_2O_3 . Для определения молибдена из фильтрата от Cr_2O_3 использовался разработанный авторами работы [20] метод обратного осаждения, в виде BaMoO_4 , являющегося его весовой формой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3, 4 приведены результаты химического анализа синтезированного препарата $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Как следует из данных табл. 3, 4 и данных по термодинамике реакций и выходу основного вещества, на основе системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ может быть создан рациональный метод синтеза молибдата хрома с высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества, при оптимальном температурном режиме ($550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). На это также указывают и результаты РФА синтезированного нами препарата

ТАБЛИЦА 3

Данные для хрома химического анализа $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$

Масса навески, г	Масса Cr_2O_3 , г		Содержание Cr_2O_3 , %		Содержание $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ по хрому, %
	Теоретическая	Экспериментальная	Теоретическое	Экспериментальное	
2	0.52070	0.51830	26.04	25.92	99.54
2	0.52070	0.51310	26.04	25.66	98.85
2	0.52070	0.51410	26.04	25.96	99.69

ТАБЛИЦА 4

Данные для молибдена химического анализа $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$

Масса навески, г	Масса MoO_3 , г		Содержание MoO_3 , %		Содержание $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ по молибдену, %
	Теоретическая	Экспериментальная	Теоретическое	Экспериментальное	
2	1.47936	1.45743	73.97	72.87	98.52
2	1.47936	1.47744	73.97	73.87	99.87
2	1.47936	1.47151	73.97	73.58	99.47

$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ для моноклинной установки, которые удовлетворительно согласуются с данными работы [4]: параметры $a = 15.71$ и 15.71 \AA , $b = 9.17$ и 9.16 \AA , $c = 18.14$ и 18.34 \AA соответственно

С учетом известных и возможных областей применения $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ представляет интерес информация о размерах его частиц. Из данных рис. 3 видно, что частицы молибдата хрома (III) представлены двумя фракциями, первая из которых более тонкая, с размерами частиц 25–145 нм ($\approx 74\%$), а вторая – более грубая, с размерами частиц 20–40 мкм ($\approx 25\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термодинамический анализ допустимых в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ реакций обмена и вытеснения при ее термической обработке. По результатам анализа выявлены наиболее вероятные из них и определяющие возможность синтеза в ней $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Изучена кинетика реакций в базовой системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ при стехиометрическом соотношении реагентов в зависимости от температуры (500 и 600 °С) и установлена полная корреляция полученных данных с ре-

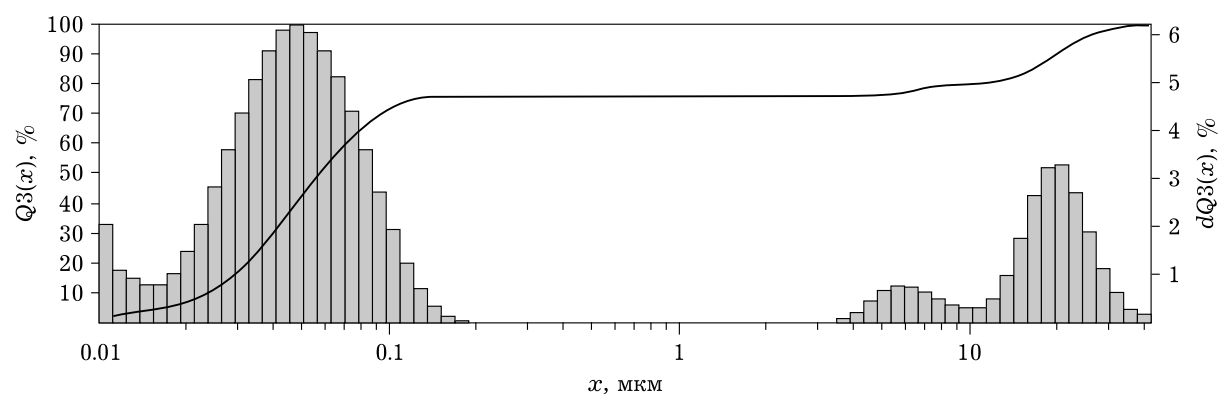


Рис. 3. Дисперсность порошков молибдата хрома $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного в системе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ при 600 °С.

зультатами термодинамических расчетов. Сделан вывод о возможности использования системы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ для оптимизации синтеза $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. Предложенный метод отличается относительно низкой температурой процесса (65 мин при 600 °С) и высоким выходом основного вещества (98.5 %) от теоретического. Синтезированный препарат имеет квалификацию “ч. д. а.”, размер частиц 0.01–10 мкм.

Перечисленные особенности разработанного метода получения $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также простота его технологического оформления, доступность исходных реагентов и безотходность производства определяют его перспективность для реализации на промышленном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 2. С. 229–232.
- 2 Трунов В. К., Ковба Л. М. // *Неорган. материалы.* 1960. Т. 2, № 1. С. 151–154.
- 3 Doyle W. P., Meguirde M., Clark G. M. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28, No. 5. P. 1185–1190.
- 4 Плясова Л. М., Кефели Л. М. // *Неорган. материалы.* 1967. Т. 3, № 5. С. 906–908.
- 5 Бутуханов В. Л., Гельман Б. И., Мохосоев М. В. // *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17, № 4. С. 1169–1171.
- 6 Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей.* Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 7 Хауффе К. *Реакции в твердых телах и на их поверхности.* В 2-х ч. М.: Мир, 1963. Ч. 1. 415 с.
- 8 Болдырев В. В. *Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ.* Томск: Изд-во Том. ун-та, 1963. 246 с.
- 9 Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции.* М.: Химия, 1978. 360 с.
- 10 *Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках.* / Редкол.: академик В.П. Глушко (ответ. ред.) и др. Вып. X. Ч. I. М.: Наука, 1981. 298 с.
- 11 Тамм М. Е., Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия.* в 3-х т. М.: Академия, 2004. Т. 1. 240 с.
- 12 Кубашевский О., Олкок И. Б. *Металлургическая химия.* М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- 13 Стромберг А. Г., Семченко Д. П. *Физическая химия.* М.: Высш. шк., 2006. 528 с.
- 14 Черкесов Б. Х., Дорогов М. Э., Дзуев А. Д. *Кинетика процесса взаимодействия молибденового ангидрида с карбонатами щелочных металлов.* В сб.: *Химия и технология молибдена и вольфрама.* Вып. 4. Нальчик: Эльбрус, 1978. 160 с.
- 15 Болдырев В. В. *Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ.* Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1958. 250 с.
- 16 Ерофеев Б. В. // *Докл. АН СССР.* 1946. Т. 52, № 6. С. 515–520.
- 17 Колмогоров А. Н. // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* 1937. № 3. С. 355–359.
- 18 Бульгакова Т. И. *Реакции в твердых фазах.* М.: Изд-во МГУ, 1972. 53 с.
- 19 Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник.* Л.: Химия, 1991. 432с.
- 20 Шурдумов Г. К., Тлимахова Е. Х., Шурдумов Б. К. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55, № 9. С. 1568–1572.