

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МОЛИБДАТА КОБАЛЬТА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ
(Na₂MoO₄ - NaCl)_{эвт} – CoSO₄**

З.А. Черкесов

Заур Анатоьевич Черкесов

Кабардино-Балкарский государственный университет, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Респ., Российская Федерация, 360004

E-mail: cherkesovz@mail.ru

В работе приводится новый расчетно-экспериментальный материал по разработке рационального способа получения одного из значимых представителей молибдатов элементов d-семейства – молибдата кобальта в расплавах системы (Na₂MoO₄ - NaCl)_{эвт} – CoSO₄ в высокодисперсном состоянии при относительно низкой температуре и высокой производительности процесса. В ней собран довольно обширный материал по свойствам и областям применения молибдата кобальта, критический анализ которого указывает на необходимость разработки новых подходов к синтезу столь уникального соединения. В статье наряду с экспериментальными задачами решается также ряд вопросов теоретического характера. Речь, в частности, идет о приложении впервые выявленного авторами эффекта массообмена между системами Mn(Fe,Co)MoO₄ – Na₂CO₃ и окружающей средой к анализу синтезированного в работе препарата CoMoO₄. Механизм проявления этого явления, которое, как показывают теоретический анализ вопроса и экспериментальные данные, связано с поливалентностью кобальта. Следовательно, это связано с возможностью протекания в системе CoMoO₄–Na₂CO₃ реакции обмена CoMoO₄+Na₂CO₃ → CoCO₃+Na₂MoO₄, диссоциации CoCO₃=CoO+CO₂ и окислительно-восстановительных xCoO+1/2O₂→Co_xO_y, где y=x+1, приводящих к потере CO₂ и преобразованию CoO – продукта разложения CoCO₃ за счет кислорода окружающей среды в оксиды типа Co_xO_y, состав которых определяется температурой процесса. Полученный в работе экспериментальный материал подтверждает эффективность применения эффекта массообмена при анализе молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов. Большое внимание в статье уделено всестороннему изучению полученного молибдата кобальта в системе (Na₂MoO₄ - NaCl)_{эвт}–CoSO₄ комплексом физико-химических методов (термодинамический, рентгенофазовый, дисперсионный, химический кинетический (термогравиметрический)).

Ключевые слова: эвтектический состав, расплавная технология, синтез молибдата кобальта, идентификация CoMoO₄

**SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED MOLYBDATE OF COBALT IN THE MELT SYSTEM
(Na₂MoO₄ - NaCl)_{EVT} – CoSO₄**

Z.A. Cherkesov

Zaur A. Cherkesov

Kabardino-Balkar State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkar Rep., 360004, Russia

E-mail: cherkesovz@mail.ru

The paper presents a new computational and experimental material for the development of a rational method for obtaining one of the significant representatives of the elements of the d-family-cobalt molybdate in melts of the system $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{евт}} - \text{CoSO}_4$ in a highly dispersed state at a relatively low temperature and high process performance. It contains extensive material on the properties and applications of cobalt molybdenum, a critical analysis of which indicates the need to develop new approaches to the synthesis of such a unique compound. Along with experimental problems, the article also solves a number of theoretical issues. In particular, we are talking about the application of the mass transfer effect between $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co})\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ systems and the environment for the first time revealed by the authors to the analysis of the drug CoMoO_4 synthesized in the work. The mechanism of manifestation of this phenomenon, which, as shown by theoretical analysis and experimental data, due to polyvalences cobalt. Therefore, this is due to the possibility of leakage in the system $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ exchange reaction $\text{CoMoO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CoCO}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$, dissociation $\text{CoCO}_3 = \text{CoO} + \text{CO}_2$ and redox of $x\text{CoO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_x\text{O}_y$, where $y = x + 1$, leading to the loss of CO_2 and the transformation of CoO – product of the decomposition of CoCO_3 at the expense of the oxygen environment to the oxide type Co_xO_y , the composition of which is determined by the process temperature. The experimental data obtained in this work confirm the effectiveness of the mass transfer effect in the analysis of molybdenum and tungstates of polyvalent d-elements. Much attention is paid to the comprehensive study of the obtained cobalt molybdate in the system $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{евт}} - \text{CoSO}_4$ by a complex of physical and chemical methods (thermodynamic, x-ray phase, dispersion, chemical kinetic (thermogravimetric)).

Key words: eutectic composition, melt technology, synthesis of cobalt molybdate, identification of CoMoO_4

Для цитирования:

Черкесов З.А. Синтез высокодисперсного молибдата кобальта в расплавах системы $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 70–76

For citation:

Cherkesov Z.A. Synthesis of highly dispersed molybdate of cobalt in the melt system $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{евт}} - \text{CoSO}_4$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 70–76

ВВЕДЕНИЕ

Молибдат кобальта принадлежит группе соединений, обладающих интересными структурными, электронными и каталитическими свойствами [1, 2]. Он – компонент многих промышленных катализаторов целого ряда важных в научном и прикладном отношении процессов органической химии, находит применение также в микроэлектронике [3, 4]. За последние годы молибдат кобальта стали применять для синтеза на его основе порошковых материалов методом углетермического восстановления [5]. Он склонен к образованию соединений типа дальтонилов и бертоллидов с молибдатами и фосфатами щелочных металлов и молибдатами некоторых элементов *d*-семейства, например, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ [6, 7] и нашли уже применение как новые синие красители, включающие Co^{2+} в искаженные тригональные бипирамиды. Другие интересные фазы бертоллидного и дальтонидного типов, существование которых в субсолидусной области системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{CoMoO}_4 - \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ установлено ме-

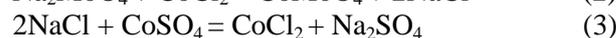
тодом РФА – $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)$ ($0 \leq x \leq 0,4$) и $\text{AgCoAl}(\text{MoO}_4)_5$, из которых первая кристаллизуется по типу NASICON (пр. гр. R3C), а вторая в триклинной сингонии (пр. гр. P1, Z = 2). Важно подчеркнуть, что они термически устойчивы до 770-780 и 760 °C [8] соответственно. И, наконец, в более поздних исследованиях по физикохимии молибдата кобальта много внимания уделяется также всестороннему и углубленному познанию его каталитических [9-10] и электрохимических свойств [11]. Как видно из изложенного, молибдат кобальта – один из значимых представителей молибдатов элементов *d*-семейства. Впервые понятие «молибдат кобальта» встречается в [12], в которой описаны фазы, свидетельствующие о гидрофильности CoMoO_4 . Именно отношение молибдата кобальта к воде и снижает вероятность использования водной технологии для синтеза качественного продукта – CoMoO_4 (сложность процесса дегидратации, высокая чувствительность молибдат-ионов к pH среды) [13]. Что же касается твердофазной технологии получения CoMoO_4 , то положенные в

ее основу процессы высокотемпературны (700-930 °С) и длительны [14, 15]. Таким образом, необходимо продолжить поиск оптимальных путей получения молибдата кобальта и разработку перспективного способа синтеза CoMoO_4 в высокодисперсном состоянии. Цель настоящей работы – решение этой задачи для достижения которой выбрана расплавная технология на основе рабочей системы $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$ – разреза внутреннего плоскостного диагонального сечения четверной взаимной системы Na,Co//Cl,SO_4 [эвтектический состав 68,07 и 31,93 мол% Na_2MoO_4 и NaCl , соответственно, $t_{\text{пл}} = 606$ °С].

Теоретический анализ возможности разработки рационального способа синтеза молибдата кобальта в расплавах системы $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$.

Рабочая система $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$ является внутренним сечением $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 -$

CoSO_4 , тетраэдра, полученного от тетраэдрации призмы четверной взаимной системы $\text{Na,Co//Cl,SO}_4, \text{MoO}_4$ плоскостным диагональным сечением $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{CoSO}_4$, включающим три взаимные системы: Na,Co//Cl,MoO_4 , Na,Co//Cl,SO_4 и $\text{Na,Co//SO}_4, \text{MoO}_4$ с шестью обменными процессами, из которых для целей синтеза CoMoO_4 имеют значение реакции:



Поэтому перед синтезом молибдата кобальта мы оценили термодинамическую вероятность протекания реакций (1)-(3) (табл. 1) с использованием значений термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций, взятых из [16-18] на основе метода Темкина-Шварцмана во втором его приближении и уравнении изотермы химических реакций Вант-Гоффа [19].

Таблица 1

Изобарно – изотермические потенциалы ΔrG°_T и константы равновесия K°_p обменных реакций (1)-(3)
Table 1. Isobaric – isothermal potentials ΔrG°_T and equilibrium constants K°_p of exchange reactions (1)-(3)

Реакции	Уравнения $\Delta rG^{\circ}_T = \varphi(T)$	ΔrG°_T , кДж/моль и K°_p при температурах, К		
		873	923	973
1. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CoSO}_4 = \text{CoMoO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG^{\circ}_T = -182,67 - 0,0107T + \Delta rC_p^{\circ} M_0 T$	-191,08 $2,70 \cdot 10^{11}$	-191,47 $6,83 \cdot 10^{10}$	-191,85 $1,99 \cdot 10^{10}$
2. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CoCl}_2 = \text{CoMoO}_4 + 2\text{NaCl}$	$\Delta rG^{\circ}_T = -172,92 - 0,00946T + \Delta rC_p^{\circ} M_0 T$	-180,96 $6,70 \cdot 10^{10}$	-181,39 $1,84 \cdot 10^{10}$	-181,83 $9,87 \cdot 10^9$
3. $2\text{NaCl} + \text{CoSO}_4 = \text{CoCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG^{\circ}_T = -22,61 + 0,00143T + \Delta rC_p^{\circ} M_0 T$	-21,36 4,04	-21,29 3,71	-21,23 3,45

Хотя термодинамический потенциал реакции (2) велик, как видно из табл. 1, она реализуется слабо и формирование CoMoO_4 в системе $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$ практически происходит за счет реакции (1), что подтверждается также приводимыми в табл. 1 значениями констант равновесия реакций (1)-(3). Система приходит в равновесие как только израсходуются Na_2MoO_4 и CoSO_4 , т.е. как завершится процесс преобразования эвтектики $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}}$ системы $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$ в эвтектику $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4]_{\text{эвт}}$ системы $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoMoO}_4$. Из изложенного следует ряд обобщений, имеющих принципиальное значение для разработки рационального способа синтеза CoMoO_4 в расплавах системы $[\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4]_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$, главное из которых – преобразование базовой системы $\text{Na,Co//Cl,SO}_4, \text{MoO}_4$ из-за протекания в ней в основном реакции (1) в гетерогенную смесь из хлорида и сульфата натрия и образующегося молибдата кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения молибдата кобальта в качестве исходных веществ использовались перекристаллизованные и обезвоженные молибдат натрия, хлорид натрия и сульфат кобальта марки «ч», «х.ч.» и «ч» соответственно, качество которых проверяли их температурами плавления и разложения [18]. В фарфоровую чашку вносили рассчитанные количества просеянных через сито (0,25 мм) реагентов – молибдата натрия, хлорида натрия и сульфата кобальта в мольных отношениях 0,2741, 0,1286 и 0,2741 или 40,50, 19,00 и 40,51 мол.% соответственно; их тщательно перемешивали и выдерживали в муфельной печи при температуре 650-700 °С 1 ч с последующим охлаждением расплава с осадком образующегося CoMoO_4 до комнатной температуры и выщелачиванием его горячей (70-80 °С) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок CoMoO_4 отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отрица-

тельной реакции на сульфат (хлорид) – ионы. Полученный продукт сушили при 200-250 °С до полного удаления воды, а затем прокачивали в муфельной печи при 400-450 °С до постоянной массы. Выход кобальта молибденовокислого составил 97,90%. Идентификацию синтезированного CoMoO_4 проводили кинетическим (термогравиметрическим) методом, методами химического, рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН-6) анализом, а также изучена дисперсность полученного препарата на приборе (Fritsch Analysette 22 Nano Tec). При этом в основу кинетического метода анализа CoMoO_4 положена реакция обменного разложения молибдата кобальта карбонатом натрия, которую казалось, можно выразить уравнением



Однако, как показано в работе [20], вопрос здесь обстоит несколько сложнее в связи с возможностью распределения d -элементов с большой вероятностью на постоянновалентные (Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg) и переменн(поли)валентные (Mn, Fe, Co) группы, обусловленные различием квантохимических особенностей строения их атомов и катионов и т.д.

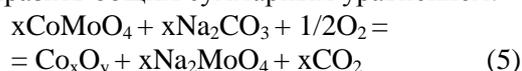
Ниже в табл. 2 приводятся уравнения и термодинамические параметры окислительно-восстановительных реакций преобразования монооксида кобальта в Co_2O_3 и Co_3O_4 и обменных твердофазных процессов молибдата кобальта с карбонатом натрия.

Таблица 2

Изобарные потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K_p° реакций окисления CoO в Co_2O_3 и Co_3O_4 и обменных реакций CoMoO_4 с Na_2CO_3
Table 2. Isobaric potentials $\Delta_r G^\circ_T$ and equilibrium constants K_p° of oxidation reactions of CoO in Co_2O_3 and Co_3O_4 and metabolic reactions of CoMoO_4 with Na_2CO_3

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль и K_p° при температурах, К			
		573	923	1023	1073
1. $2\text{CoO} + 1/2\text{O}_2 = \text{Co}_2\text{O}_3$	$\Delta_r G^\circ_T = -98,40 - 0,01098T + \Delta_r C_p^\circ M_0 T$	-101,06 $1,62 \cdot 10^9$	-94,96 $2,36 \cdot 10^5$	-92,91 $5,10 \cdot 10^4$	-90,72 $2,61 \cdot 10^4$
2. $3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2 = \text{Co}_3\text{O}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -161,10 - 0,01796T + \Delta_r C_p^\circ M_0 T$	-173,43 $6,42 \cdot 10^{15}$	-186,18 $3,43 \cdot 10^{10}$	-190,45 $5,28 \cdot 10^9$	-192,63 $2,38 \cdot 10^9$
3. $\text{CoMoO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CoO} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -61,21 - 0,14427T - \Delta_r C_p^\circ M_0 T$	-20,39 72,19	-70,23 $9,42 \cdot 10^3$	-84,48 $2,06 \cdot 10^4$	-91,46 $2,83 \cdot 10^4$
4. $2\text{CoMoO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -85,58 - 0,16262T - \Delta_r C_p^\circ M_0 T$	-180,67 $2,93 \cdot 10^{16}$	-243,69 $6,15 \cdot 10^{13}$	-262,22 $2,40 \cdot 10^{13}$	-271,55 $1,65 \cdot 10^{13}$
5. $3\text{CoMoO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -3,46 - 0,30110T - \Delta_r C_p^\circ M_0 T$	-180,77 $2,99 \cdot 10^{16}$	-301,44 $1,14 \cdot 10^{17}$	-337,24 $1,64 \cdot 10^{17}$	-355,30 $1,97 \cdot 10^{17}$

Как можно заметить, из данных табл. 2 следует ряд примечательных особенностей указанных реакций, в числе которых термодинамическая разрешенность и высокие отрицательные значения энергии Гиббса реакций окисления монооксида кобальта в Co_2O_3 и Co_3O_4 и преобразования CoMoO_4 в CoO , Co_2O_3 и Co_3O_4 через реакцию с карбонатом натрия. Процессы, связанные с окислением CoO , отличаются максимальной термодинамической вероятностью – следствие высокой химической активности фазы в момент ее образования. Таким образом, реакции в системе $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ с учетом их многостадийности можно выразить общим суммарным уравнением:



Другая особенность реакций в табл. 2 состоит в том, что независимо от стехиометриче-

ских соотношений реагирующих веществ CoO , CoMoO_4 , Na_2CO_3 и состава образующихся оксидных фаз кобальта, количество вещества кислорода, вступающего в химические процессы, остается постоянным, так как остается неизменным число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительных процессах. И, наконец, третья и самое главное обобщение заключается в том, что в системе $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ реализуется два взаимосвязанных и противоположно направленных процесса – рост ее массы за счет поглощения ею кислорода из внешней среды (воздуха) и ее уменьшение из-за потери ею CO_2 . Система – донор CO_2 и акцептор O_2 , а среда (воздух) – донор O_2 и акцептор CO_2 . Отметим, что состав образующихся при окислении CoO оксидных фаз кобальта определяется температурным режимом ведения обменного процесса CoMoO_4 с Na_2CO_3 .

Совершенно очевидно, что без учета данного эффекта невозможна рациональная обработка данных термогравиметрии по системе $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ и правильное ведение связанных с ними аналитических расчетов и графических построений (рис. 1).

В подтверждение выше указанных обобщений автором, в результате теоретического анализа проблемы и обработки экспериментальных данных, выведены цифровые значения кажущихся предельных теоретических потерь углекислого газа: 44 г CO_2 (100% CO_2), 28 г CO_2 (63,64% CO_2), 72 г CO_2 (81,82% CO_2) и 116 г CO_2 (87,88% CO_2). Эти константы для различных типов реакций преобразования смеси CoMoO_4 с Na_2CO_3 заданного количественного и качественного состава в разные продукты процесса характеризуют значения кажущихся предельных теоретически ожидаемых степеней превращения реагентов в продукты реакций с учетом выявленного в работе [20] эффекта. Отсюда следует, что указанные цифры – универсальные константы термогравиметрического метода анализа не только молибдата кобальта, но и молибдатов поливалентных d -элементов Mn, Fe на основе данных по обменным реакциям в системах $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co})\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$.

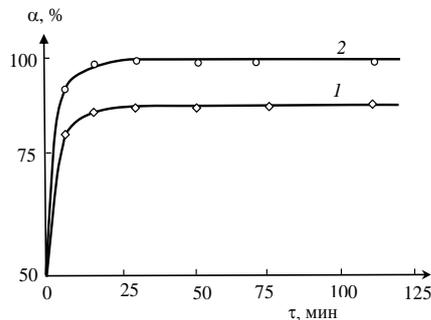


Рис. 1. Графики функции $\alpha, \% = \varphi(\tau, \text{мин})$ системы $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ при 973 К для кажущейся (1) и реальной (2) степеней превращения реагентов

Fig. 1. Graphs of function $\alpha, \% = \varphi(\tau, \text{min})$ of $\text{CoMoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ system at 973 K for apparent (1) and real (2) degrees of reagent transformation

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, одной из важных характеристик качества синтезированного вещества является корреляция между теоретическими и экспериментальными данными. В нашем случае это данные по параметрам элементарной ячейки (a, b, c) CoMoO_4 . Методом рентгенофазового анализа нами получены следующие результаты: $a - 10,21000 \text{ \AA}$, $b - 9,26800 \text{ \AA}$, $c - 7,02200 \text{ \AA}$ (теория); $a - 9,670000 \text{ \AA}$, $b - 8,85000 \text{ \AA}$, $c - 7,76000 \text{ \AA}$. Как

видно, эти результаты хорошо согласуются. Эти данные подтверждает и химический анализ: среднее содержание CoMoO_4 в синтезированном препарате по Co – 99,77%; по MoO_3 – 99,68% (из 3 навесок по 2 г). В связи с возможными областями применения CoMoO_4 , на приборе Feitcsch Analysette 22 Nanotec Plus определялась дисперсность синтезированного порошка CoMoO_4 (рис. 2).

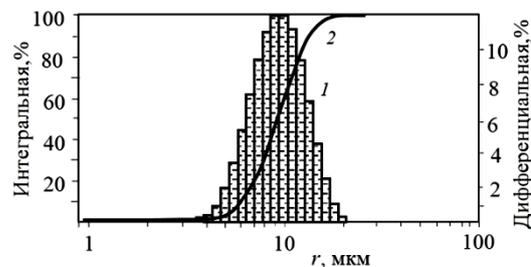


Рис. 2. Дифференциальная и интегральная кривая распределения частиц молибдата кобальта, синтезированного в расплаве системы $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$

Fig. 2. Differential and integral distribution curve of cobalt molybdenum particles synthesized in the melt of the system $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4$

Как видно, образец полидисперсный: размер частиц составляет от 3 до 20 мкм, что может представлять практический интерес. Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о достижении поставленной в работе цели.

ВЫВОДЫ

Настоящая работа посвящена решению проблемы оптимизации технологии получения одного из значимых представителей молибдатов и вольфраматов элементов d -семейства – молибдата кобальта. В ней дан аналитический обзор способов его получения и некоторых важных областей его применения и показано, что известные в настоящее время способы его синтеза далеко не предел совершенства. Исходя из этого автор воспользовался расплавной технологией, обеспечивающей высокую производительность процесса и качество синтезируемого вещества, гомогенность и упрощение его выделения, снижение температуры синтеза и исключение влияния гидролитических факторов на состав искомой фазы. Как видно из представленного в работе материала, все эти проблемы решены. Дано термодинамическое обоснование возможности обменных реакций в системе, положенных в основу расплавной технологии синтеза CoMoO_4 . В работе также уделено внимание приложению выявленного авторами [20] эффекта массообмена систем $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co})\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ с окружающей средой к идентификации молибдата кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агофонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А.** Исследование кинетики и механизма окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах кобальта и никеля. *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42. № 6. С. 899-906.
2. **Агафонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Лapidус А.Л.** Кинетика и механизм окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni и Mn. *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 2. С. 271-280. DOI: 10.1134/S0023158407020097.
3. **Xia X., Lei W., Hao Q., Wang W., Wang X.** One-step synthesis of CoMoO₄/graphene composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. *Electrochem. Acta*. 2013. V. 99. P. 253-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.131.
4. **Veerasubramani G.K., Krichnamoorthy K., Kim S.J.** Electrochemical performance of an asymmetric supercapacitor based on graphene and cobalt molybdate electrodes. *RSC. Adv.* 2015. V. 5. N 21. P. 16319-16327. DOI: 10.1039/C4RA15070H.
5. **Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф.** Углетермическое восстановление оксидов и молибдатов меди, никеля, кобальта. *Неорган. матер.* 2005. Т. 44. № 8. С. 1003-1006.
6. **Радищевская Н.И., Егорова Л.А., Самойлов А.В.** Изучение состава и физико-химических свойств молибдофосфатов. *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76. № 6. С. 892-895.
7. **Robertson L., Duttine M., Gandon M., Demourgues A.** Cobalt-zinc molybdates as new blue pigments involving Co²⁺ idistorted trigonal bipyramids and octahedra. *Chem. Mater.* 2011. V. 23. N 9. P. 2419-2427. DOI: 10.1021/cm200795p.
8. **Котова И.Ю.** Фазообразования в системе с участием молибдатов серебра, кобальта и алюминия. *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 8. С. 1066-1070.
9. **Maione Andrea, Devillers Michel.** Solid Solution of Ni and Co molybdates in silica disperced and buек catalysts prepared by sol-gel and citrate methods. *J. Solid State. Chem.* 2004. V. 177. N 7. P. 2329-2349. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.03.022.
10. **Агафонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Ботавина М.А., Давыдов П.Е., Лapidус А.Л.** Физико-химическое исследование катализаторов окислительного дегидрирования изобутана молибдатов кобальта, никеля и марганца. *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 4. С. 599-604. DOI: 10.1134/S0023158409040156.
11. **Veerasubramani G.K., Krichnamoorthy K., Radhakrishnan N.-J.** Syntesis, characterization and electrochemical properties of CoMoO₄ nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 5186-5193. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.069.
12. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Mo. System-Nummer 53. Berlin. 1935. 393 p.
13. **Гринвуд Н.Н., Эрншо А.** Химия элементов. М.: БИНОМ. 2008. Т. 2. 670 с.

REFERENCES

1. **Agofonov Yu.A., Nekrasov N.V., Gaidai N.A.** Investigation of kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of isobutane on cobalt and nickel molybdates. *Kinet. Katal.* 2001. V. 42. N 6. P. 899-906 (in Russian).
2. **Agafonov Yu.A., Nekrasov N.V., Gaidai N.A., Lapidus A.L.** Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of isobutane on Co, Ni and Mn molybdates. *Kinet. Katal.* 2007. V. 48. N 2. P. 271-280 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158407020097.
3. **Xia X., Lei W., Hao Q., Wang W., Wang X.** One-step synthesis of CoMoO₄/graphene composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. *Electrochem. Acta*. 2013. V. 99. P. 253-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.131.
4. **Veerasubramani G.K., Krichnamoorthy K., Kim S.J.** Electrochemical performance of an asymmetric supercapacitor based on graphene and cobalt molybdate electrodes. *RSC. Adv.* 2015. V. 5. N 21. P. 16319-16327. DOI: 10.1039/C4RA15070H.
5. **Lebukhova N.V., Karpovich N.F.** Uglethermic reduction of oxides and molybdates of copper, nickel, cobalt. *Neorgan. Mater.* 2005. V. 44. N 8. P. 1003-1006 (in Russian).
6. **Radishchevskaya N.I., Egorova L.A., Samoilov A.V.** Study of composition and physico-chemical properties of molybdenum-phosphates. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2003. V. 76. № 6. P. 892-895 (in Russian).
7. **Robertson L., Duttine M., Gandon M., Demourgues A.** Cobalt-zinc molybdates as new blue pigments involving Co²⁺ idistorted trigonal bipyramids and octahedra. *Chem. Mater.* 2011. V. 23. N 9. P. 2419-2427. DOI: 10.1021/cm200795p.
8. **Kotova I.Yu.** Phase formation in the system with the participation of the molybdates of silver, cobalt and aluminum. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2014. V. 59. N 8. P. 1066-1070 (in Russian).
9. **Maione Andrea, Devillers Michel.** Solid Solution of Ni and Co molybdates in silica disperced and buек catalysts prepared by sol-gel and citrate methods. *J. Solid State. Chem.* 2004. V. 177. N 7. P. 2329-2349. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.03.022.
10. **Agafonov Yu.A., Nekrasov N.V., Gaidai N.A., Botavina M.A., Davydov P.E., Lapidus A.L.** Physico-chemical study of catalysts of oxidative dehydrogenation of cobalt, nickel and manganese molybdenum isobutane. *Kinet. Katal.* 2009. V. 50. N 4. P. 599-604 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158409040156.
11. **Veerasubramani G.K., Krichnamoorthy K., Radhakrishnan N.-J.** Syntesis, characterization and electrochemical properties of CoMoO₄ nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 5186-5193. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.069.
12. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Mo. System-Nummer 53. Berlin. 1935. 393 p.
13. **Greenwood N.H., Earnshaw A.** Chemistry of elements. M.: BINOM. 2008. V. 2. 670 p. (in Russian)

14. **Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.** Химическая эволюция систем типа $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ при их термической обработке, и разработка на их основе обобщенного оптимизированного способа синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства (Me-d-элемент). *Изв. Каб.-Балк. гос. ун-та*. 2016. Т. 6. № 2. С. 63-71.
15. **Haber J., Nowok J., Ziolkowski J.** High temperature X-ray investigation of the solid state reaction in the system $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 1973. V. 21. N 6. P. 479-486. DOI: 10.1002/chin.197341003.
16. **Lide D.R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90 Edition. 2010. 2760 p.
17. **Rumble J.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 100 Edition. 2019. 1532 p.
18. **Третьяков Ю.Д.** Неорганическая химия. Т.1. М.: Изд-во центр «Академия». 2004. 240 с.
19. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. М.: Высш. шк. 2006. 528 с.
20. **Шурдумов Г.К., Черкесов З.А. Мокаева Л.И.** Об эффекте массообмена систем $\text{Mn(Fe,Co)Mo(W)O}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ и окружающей среды и необходимости его учета при идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов Mn, Fe, Co на основе термогравиметрических данных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 111-120. DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5761.
14. **Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L.** Chemical evolution of $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ systems during their heat treatment, and development of a generalized optimized method for synthesis of molybdenum and tungstates of d-family elements (Me-d-element) on their basis. *Izv. Kab.-Balk. Gos. Un-ta*. 2016. V. 6. N 2. P. 63-71 (in Russian).
15. **Haber J., Nowok J., Ziolkowski J.** High temperature X-ray investigation of the solid state reaction in the system $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 1973. V. 21. N 6. P. 479-486. DOI: 10.1002/chin.197341003.
16. **Lide D.R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90 Edition. 2010. 2760 p.
17. **Rumble J.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 100 Edition. 2019. 1532 p.
18. **Tretyakov Y.D.** Inorganic chemistry. M.: Izd. Tserntr "Academiya". 2004. V. 1. 240 p. (in Russian).
19. **Stromberg A.G., Semchenko D.P.** Physical chemistry. M.: Vyssh. Shk. 2006. 528 p. (in Russian).
20. **Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Makoeva L.I.** The effect of mass transfer systems $\text{Mn(Fe Co)Mo(W)O}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ and the environment and the need to take it into account when identifying the molybdates and tungstates of a multivalent d-elements of mn, Fe, Co, on the basis of thermogravimetric data. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 111-120 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5761.

*Поступила в редакцию 28.01.2020
Принята к опубликованию 02.05.2020*

*Received 28.01.2020
Accepted 02.05.2020*