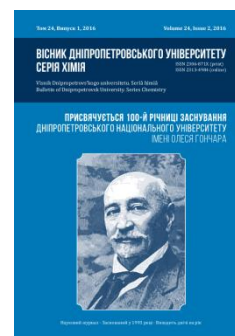




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

*p*-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 54.056+544.012

## THE SALTING-OUT OF MOLIBDOFERRATES(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THE ORGANIC SOLVENTS

Mykola V. Nikolenko, Elena Yu. Vashkevich\*, Yuri V. Kalashnikov, Vitali A. Solovov  
Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine  
Received 17 May 2016; revised 22 October 2016; accepted 23 October 2016; available online 31 December 2016

### Abstract

The aim of this work was to develop a method for producing of molybdoferrate(II) precipitates by salting-out them from aqueous solutions by means of organic solvents. Dependence of the composition of molybdoferrate(II) precipitates on the pH of the reaction solutions was studied. Experiments on salting-out of molybdoferrate(II) with various organic solvents were carried out. As a result it was found that the best reagent for the molybdoferrate(II) salting-out is acetone. By its use, lowest quantity of the ammonium sulfate impurities was obtained. It is also of importance that by using of acetone the process of regeneration by distillation of the reaction solutions is characterized by the lowest energy consumption. A functional relationship between the solubility of molybdoferrates(II) and dielectric constant of the medium was established. By increasing the dielectric constant of the solvent solubility of molybdoferrates(II) rapidly increases. The linearized dependence  $\ln(\ln S) - \ln(1/\epsilon)$  was proposed to predict the solubility of molybdoferrates(II) in various aqueous-organic solutions.

*Keywords:* molybdoferrates(II); acetone; solubility; dielectric constant.

## ВИСОЛЮВАННЯ МОЛІБДОФЕРАТІВ(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Микола В. Ніколенко, Олена Ю. Вашкевич\*, Юрій В. Калашніков, Віталій А. Соловов  
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8,  
Дніпропетровськ, 49005, Україна

### Анотація

Мета цієї роботи полягала в розробці способу отримання осадів молибдофератів(II) шляхом висолювання їх з водних розчинів за допомогою органічних розчинників. Визначено склади осадів молибдофератів(II) в залежності від рН реакційних розчинів і проведено експерименти щодо висолювання розчинених молибдофератів(II) різними органічними розчинниками. Зроблено висновок, що найкращим висолюючим реагентом для молибдофератів(II) є ацетон, оскільки при його застосуванні висолюється найменша кількість домішок сульфату амонію. Також важливою перевагою ацетону є те, що процес його регенерації шляхом відгону з реакційних розчинів характеризується найменшими енергетичними затратами. Встановлена функціональна залежність між розчинністю молибдофератів(II) і діелектричною проникністю середовища: із зростанням діелектричної проникності розчинника розчинність молибдофератів(II) швидко збільшується. Лінійну залежність в координатах  $\ln(\ln S) - \ln(1/\epsilon)$  запропоновано використовувати для прогнозування розчинності молибдофератів(II) в різних водно-органічних розчинах.

*Ключові слова:* молибдоферати(II); ацетон; розчинність; діелектрична проникність.

\*Corresponding author: tel.: +380504531926; e-mail address: vashkevich\_elenka@mail.ru

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081615

## ВЫСАЛИВАНИЕ МОЛИБДОФЕРРАТОВ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Николай В. Николенко, Елена Ю. Вашкевич\*, Юрий В. Калашников, Виталий А. Соловов  
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
просп. Гагарина, 8, Днепропетровск 49005, Украина

### Аннотация

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения осадков молибдоферратов(II) путем высаливания их из водных растворов посредством органических растворителей. Определены составы осадков молибдоферратов(II) в зависимости от pH реакционных растворов и проведены эксперименты по высаливанию растворенных молибдоферратов(II) различными органическими растворителями. Сделан вывод, что лучшим высаливающим реагентом для молибдоферратов(II) является ацетон, поскольку при его применении высаливается наименьшее количество примеси сульфата аммония. Также важным преимуществом ацетона является то, что процесс его регенерации путем отгонки из реакционных растворов характеризуется наименьшими энергетическими затратами. Установлена функциональная зависимость между растворимостью молибдоферратов(II) и диэлектрической проницаемостью среды: с ростом диэлектрической проницаемости растворителя растворимость молибдоферратов(II) быстро увеличивается. Линейную зависимость в координатах  $\ln(\ln S) - \ln(1/\epsilon)$  предложено использовать для прогнозирования растворимости молибдоферратов(II) в различных водно-органических растворах.

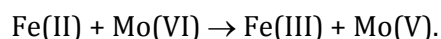
*Ключевые слова:* молибдоферраты(II); ацетон; растворимость; диэлектрическая проницаемость.

### Введение

Молибдоферраты(II) – комплексные соединения двухвалентного железа с молибдат-ионами, которые до сих пор не нашли практического применения. По нашему мнению, эти соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид [1]. В настоящее время синтез этого катализатора осуществляют путем осаждения молибдатов трехвалентного железа в сильноокислых средах (pH 1–2) в присутствии избытка молибдата аммония [2–8]. В отличие от молибдатов трехвалентного железа синтез молибдоферратов(II) можно проводить в слабоокислых средах путем простого смешения растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония. Как известно, молибдат-ионы со многими катионами d-металлов могут образовывать координационные соединения, в которых они выступают в роли монодентантных или полидентантных лигандов, образуя гетерополианионы и изополианионы [9; 10]. Вместе с тем, сведения о молибденовых гетерополикомплексах железа(II) практически отсутствуют, что связано, по-видимому, с неустойчивостью таких соединений. Проведенные нами исследования показали, что в системе Fe(II)–Mo(VI) возможны химические реакции трех типов: комплексообразования, окисления–восстановления и осаждения.

Было показано, что на первом этапе при смешении растворов солей железа(II) и молибдена(VI) относительно быстро

образуются молибденовые гетерополикомплексы железа(II). Затем в течение часа наблюдается перестройка лигандного окружения иона Fe<sup>2+</sup> с одновременным протеканием реакции внутримолекулярного окисления–восстановления:



Примерно через 60 мин наблюдается образование коллоидного раствора по причине образования малорастворимых фаз молибдата железа(III), гидратированного триоксида молибдена(VI) и молибденовой сини.

Для использования молибдоферратов(II) в качестве прекурсора железо-молибденового катализатора их следует выделить из раствора в виде твердой фазы. Как известно, наиболее простым методом выделения неорганических солей из растворов является метод кристаллизации, основанный на упаривании раствора. Поскольку этот метод требует относительно больших энергетических затрат, то нами была изучена возможность выделения молибдоферратов(II) из реакционных растворов методом высаливания органическими растворителями. Метод высаливания широко применяют в химической технологии для интенсификации гетерогенных процессов извлечения и разделения в системах «жидкость – жидкость» и «жидкость – твердое вещество» для перевода ценного компонента в осадок или другую жидкую фазу.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения осадков молибдоферратов(II) путем высаливания их из водных растворов посредством

органических растворителей. При выборе оптимального растворителя руководствовались возможностью получения целевого продукта с наименьшим содержанием посторонних простых солей, а также стремились выбрать наименее затратный способ регенерации использованного растворителя. Для определения оптимальных условий проведения процесса высаливания исследовали функциональную зависимость растворимости молибдоферратов(II) от диэлектрической проницаемости водно-органических растворов.

### Методика эксперимента

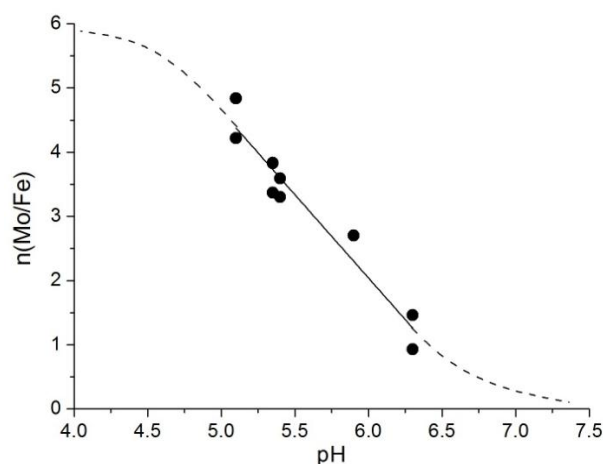
Синтез молибдоферратов(II) проводили способом постепенного смешивания 0,1–1 М растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония при заданной кислотности среды и непрерывном перемешивании при помощи магнитной мешалки. Растворы готовили растворением в дистиллированной воде солей  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.». Корректирование кислотности растворов осуществляли 1 М растворами серной кислоты и водного раствора аммиака квалификации «ч.д.а.». Для удаления растворенного кислорода растворы солей перед смешением в течение 30 мин продували азотом. Все опыты проводили при температуре  $17 \pm 2$  °С.

Исследования по высаливанию проводили по следующей методике: к 15 мл 1.0 М раствора сульфата железа(II) при перемешивании магнитной мешалкой приливали 30 мл 1.0 М раствора молибдата аммония и делали 15-минутную выдержку при непрерывном перемешивании раствора. Затем в полученный раствор добавляли различные объемы высаливателя, в качестве которого использовали ацетон, метиловый, этиловый или изопропиловый спирт. Полученную суспензию отфильтровывали на предварительно взвешенном нутч-филт্রে, высушивали в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре до постоянной массы и взвешивали. Количество высаливаемого продукта определяли по разности масс. Все эксперименты повторяли трижды, и результаты усредняли. Составы высушенных осадков определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА 102-02 с системой рентгеновского микроанализатора. В ряде случаев

использовали гравиметрический метод анализа. Образцы растворяли в 25 %-м растворе аммиака, отделяли осадок гидроксида железа и в полученном растворе осаждали избытком кислоты гидратированный триоксид молибдена. В качестве весовых форм использовали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ .

### Результаты и обсуждение

С целью исследования зависимости состава осадков молибденовых гетерополикомплексов железа(II) от условий синтеза были проведены опыты с различным соотношением солей железа и молибдена при разных кислотностях маточных растворов. Пример результатов таких исследований для серии синтезов с трехкратным мольным избытком молибдена представлен на [рис. 1](#).



**Fig. 1. Dependence of the molar ratio Mo/Fe in the precipitates on pH of mother solutions with initial molar ratio Mo:Fe=3:1**

**Рис. 1. Зависимость мольного соотношения Mo/Fe в осадках от величины pH маточных растворов при исходном мольном соотношении Mo:Fe=3:1**

С ростом pH растворов соотношение Mo:Fe в осадках монотонно снижается ([рис. 1](#)). Теоретически такая зависимость должна иметь S-образный характер (пунктирная линия на [рис. 1](#)). Экстраполяция данных [рис. 1](#) до  $n=0$  показывает, что при  $\text{pH} > 7$  осадок будет представлен преимущественно фазой  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , что хорошо согласуется с данными о растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Дальнейшие эксперименты проводили с растворами молибдоферратов(II), полученных при pH реакционной смеси  $5.6 \pm 0.2$ . Согласно [рис. 1](#), в этом случае образуются осадки с мольным соотношением Mo/Fe = 2.2, характерным для промышленных железо-молибденовых катализаторов [1].

Как правило, для высаливания неорганических солей из водных растворов

используют такие растворители, как метанол, этанол, изопропанол, ацетон и т. п. Их выбор основан на полной растворимости в воде, относительно низкой величине диэлектрической проницаемости и низкой температуре кипения. Предварительные эксперименты показали, что все эти растворители способны высаливать молибдоферраты(II) из реакционных растворов. Также было найдено, что при введении в реакционные растворы более чем 0.5-тикратного избытка (по отношению к объему реакционного раствора) изопропанола или этилового спирта в образующихся осадках совместно с молибдоферратами присутствует в относительно большом количестве<sup>1</sup> сульфат аммония. В то же время при использовании для высаливания ацетона или метанола содержание сульфата аммония в осадках было значительно меньше. Данные закономерности обусловлены, по-видимому, зависимостью растворимости сульфата аммония от состава водно-органических смесей по причине различия в сольватационных свойствах ОН-групп спиртов и кислорода кетонной группы ацетона. К сожалению, в справочной литературе отсутствуют подробные данные о растворимости сульфата аммония в изученных растворителях или их смесях с водой.

Для выбора наилучшего высаливателя учитывали, что кроме различий в степени высаливания сульфата аммония, растворители отличаются также температурой кипения и теплотой парообразования. Очевидно, что эти параметры определяют условия и энергетические затраты процесса регенерации органических растворителей путем их отгонки из реакционных растворов. Согласно справочным данным, по сравнению с ацетоном спирты имеют более высокую температуру кипения и большую величину удельной теплоты парообразования (табл. 1). Поэтому их переработка для повторного использования будет сопряжена с большими энергетическими затратами.

В связи с вышесказанным для осаждения молибдоферрата(II) из реакционной смеси был выбран ацетон. Представляет практический интерес определить оптимальные условия проведения процесса высаливания молибдо-

ферратов ацетоном. Для определения минимально возможного соотношения количеств реакционного раствора и ацетона, которое обеспечивает практически полное осаждение молибдоферратов, были проведены эксперименты по исследованию зависимости растворимости исследуемых осадков от мольной доли введенного ацетона (рис. 2).

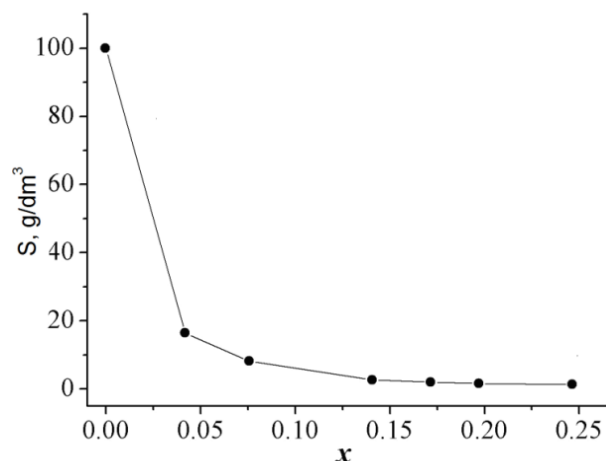
Table 1

**The boiling point and the specific heat of evaporation of various salting-out agents**

Таблица 1

**Температура кипения и удельная теплота парообразования различных высаливателей**

	Температура кипения, °С	Удельная теплота парообразования, кДж/моль
Метанол	64.7	35.06
Этанол	78.4	18.26
Изопропанол	82.4	11.47
Ацетон	56.0	9.05



**Fig. 2. The dependence of the solubility of molybdoferrates(II) on the molar fraction of acetone in the solution**

**Рис. 2. Зависимость растворимости молибдоферратов(II) от мольной доли ацетона в растворе**

При введении уже небольших количеств ацетона наблюдается резкое снижение растворимости молибдоферратов(II) (рис. 2). При добавлении ацетона более 10 % растворимость молибденовых гетерополикомплексов железа(II) перестает уменьшаться и его содержание в растворе практически не изменяется (рис. 2).

Подобные закономерности хорошо известны и объясняются уменьшением диэлектрической проницаемости водно-органических растворов по сравнению с водой [11]. Считается, что поскольку в неводных растворах электролиты находятся в

<sup>1</sup> Содержание сульфата аммония определяли путем прокаливания полученных осадков при температуре 500 °С в окислительной атмосфере.



виде ионных пар и их агрегатов, то с уменьшением диэлектрической проницаемости среды степень агрегации увеличивается, и при образовании микрокристаллических зародышей твердой фазы наблюдается процесс ее осаждения. Количественная оценка таких процессов проводится, как правило, на основании сопоставления растворимости соединений с величиной диэлектрической проницаемости растворов.

Результаты такого сопоставления для результатов наших исследований представлены ниже (рис. 3). Учитывая аддитивность диэлектрических проницаемостей компонентов раствора, ее значение для водно-органического раствора рассчитывали как сумму величин диэлектрической проницаемости исходных сред с учетом мольной доли каждого из растворителей.

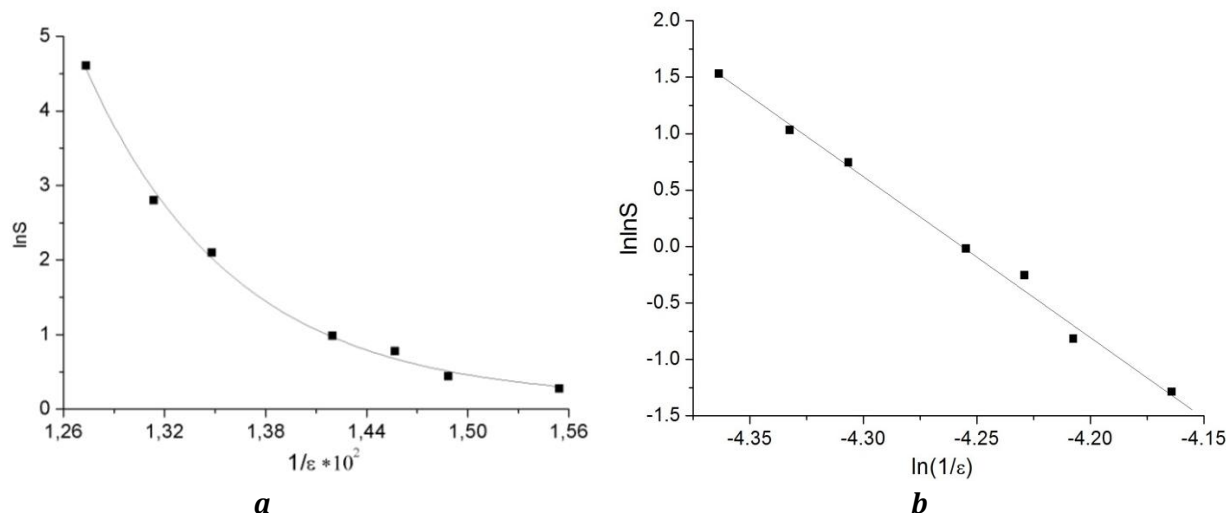


Fig. 3. The dependences of logarithm of solubility of molybdoferates(II) on the inverse dielectric permittivity (a) and of the double logarithm of solubility on the logarithm of the inverse dielectric constant (b) for water-acetone mixtures

Рис. 3. Зависимости логарифма растворимости молибдоферратов(II) от обратной диэлектрической проницаемости среды (a) и двойного логарифма растворимости от логарифма обратной диэлектрической проницаемости среды (b) для водно-ацетоновых смесей

Установлено, что зависимость  $\ln S = f(1/\epsilon)$  имеет экспоненциальный характер (рис. 3 a), а при повторном логарифмировании зависимость удовлетворительно линеаризуется (рис. 3 b) в координатах  $\ln(\ln S) = f(\ln(1/\epsilon))$  с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9974$ .

Таким образом, с ростом диэлектрической проницаемости растворимость молибдоферрата быстро увеличивается. Для объяснения наблюдаемой закономерности рассмотрим связь концентрации насыщенного раствора с диэлектрической проницаемостью. Хорошо известно [12; 13], что концентрация соли в насыщенном растворе функционально связана с константой равновесия процесса растворения и поэтому может быть выражена через термодинамическую величину – свободную энергию Гиббса процесса растворения.

Например, для растворения соли состава  $A_nB_m$  можно записать уравнение:

$$\Delta G_p = -RT \ln K_p = -RT \ln(n^n m^m S^{n+m}),$$

где  $S$  – равновесная растворимость вещества,  $K_p$  – произведение растворимости осадка.

Также следует учитывать, что энергия растворения вещества определяется соотношением сил межмолекулярных и/или межмолекулярных взаимодействий в осадке и в растворе:

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{сольв}} - \Delta G_{\text{тф}} - \Delta G_{\text{пол}},$$

где  $\Delta G_p$  – изменение энергии Гиббса при растворении одного моля вещества;  $\Delta G_{\text{сольв}}$  – энергия так называемого сольватационного комплекса<sup>2</sup>;  $\Delta G_{\text{тф}}$  – энергия межмолекулярных связей в твердой фазе вещества с ионной кристаллической решеткой;  $\Delta G_{\text{пол}}$  – энергия образования полости в растворителе.

Таким образом, в общем виде связь между растворимостью и энергиями межмолекулярного и межмолекулярного взаимодействия выражается уравнением:

<sup>2</sup> В современных исследованиях процессов сольватации используется приближение «супермолекулы», согласно которому сольватационный комплекс – это совокупность молекулы или иона растворяемого вещества с некоторым ограниченным числом молекул растворителя в ближайшем окружении.

$$\ln S = a - b(\Delta G_{\text{сольв}} - \Delta G_{\text{тф}} - \Delta G_{\text{пол}}),$$

где  $a$  и  $b$  – константы для данных условий процесса высаливания.

В приближении дискретной (микроскопической) модели раствора для полярных растворителей и осадков с ионным типом связи каждая составляющая этого уравнения может быть описана электростатическим взаимодействием между ионами, ион-дипольным и/или диполь-дипольным взаимодействием. Величины зарядов и дипольных моментов, как и геометрия их распределения, определяют энергию электростатического взаимодействия ионов растворенного вещества с электростатическим полем, создаваемым частицами окружающего раствора [14; 15]. Величина этой энергии, в общем случае, определяется интегралом:

$$E_{\text{эл}} = \int \rho(r)V(r)d\tau,$$

где интегрирование должно быть проведено по всему объему ( $\tau$ ) молекулы,  $\rho(r)$  – плотность ее заряда,  $V(r)$  – потенциал электростатического поля сольватационного комплекса,  $r$  – расстояние между зарядами и диполями.

Формула электростатического<sup>3</sup> (кулоновского) потенциала, например, для единичного точечного заряда  $Q_i$  в среде (не в вакууме) имеет вид:

$$V_i = k \frac{Q_i}{r_i \varepsilon},$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от системы единиц измерения;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Очевидно, что определение плотности распределения зарядов и геометрии сольватационных комплексов требует проведения квантово-химических расчетов. Для практических целей наиболее простой способ оценки межмолекулярного электростатического взаимодействия (а значит, и оценки влияния состава и природы растворителя на растворимость вещества) возможен на основе эмпирических корреляций растворимости с диэлектрической проницаемостью среды.

С учетом вышеприведенных уравнений связь между растворимостью и диэлектрической проницаемостью можно

описать уравнением:

$$\ln S = a - b\left(\frac{A_{\text{сольв}}}{\varepsilon_p} - \frac{B_{\text{тф}}}{\varepsilon_{\text{тф}}} - \frac{C_{\text{пол}}}{\varepsilon_p}\right) = a_1 - b_1 \frac{1}{\varepsilon_p},$$

где  $A_{\text{сольв}}$ ,  $B_{\text{тф}}$  и  $C_{\text{пол}}$  – интегралы электростатического взаимодействия для каждой составляющей процесса растворения,  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_{\text{тф}}$  – диэлектрические проницаемости раствора и твердой фазы,  $a_1$  и  $b_1$  – константы для данных условий процесса высаливания.

Согласно этому выражению, при условии  $a_1 \ll b_1 \frac{1}{\varepsilon_p}$ , зависимость  $\ln(\ln S) = f(\ln(1/\varepsilon))$

может быть линейной, что хорошо объясняет данные рис. 3 б. Таким образом, наблюдаемая закономерность уменьшения растворимости молибдоферратов(II) при уменьшении диэлектрической проницаемости жидкой фазы не противоречит общепринятым представлениям теории растворения твердых фаз в полярных растворителях.

Для каждой конкретной системы «растворитель – растворенное вещество» существует своя функциональная зависимость  $E_p = f(\varepsilon)$ , вид которой определяется соотношением величин энергии сольватационного комплекса, энергии кристаллической решетки и энергии образования полости в растворителе. Очевидно, что из-за большого числа факторов, влияющих на величину свободной энергии Гиббса процесса растворения, формы зависимостей растворимости от диэлектрической проницаемости среды могут быть самыми разнообразными. Так, в настоящее время на многочисленных примерах показано, что растворимость веществ с ростом диэлектрической проницаемости растворителя может расти (как в случае с молибдоферратом), уменьшаться или даже проходить через максимум [11; 12].

## Выводы

На основании проведенных экспериментов установлено, что с ростом pH растворов содержание молибдена в осадках молибдоферратов(II) аммония монотонно снижается. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что при pH > 7 наиболее устойчивой в данной системе является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

В качестве высаливающего реагента для молибдоферратов(II) исследовали ацетон,

<sup>3</sup> Для ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия величина  $r_i$  берется, соответственно, в квадрате и кубе. Вместо заряда используется величина дипольного момента.

метилловый, этиловый и изопропиловый спирты. С учетом минимизации энергетических затрат в процессе регенерации органических растворителей при их отгонке из реакционных растворов и количества сосаждаемого сульфата аммония сделан вывод, что наилучшим высаливающим реагентом для молибдоферратов(II) является ацетон.

Растворимость осадков молибдоферратов(II) быстро увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. Предложено обоснование такой зависимости на основании рассмотрения процесса растворения ионных твердых фаз в полярных растворителях. Зависимость двойного логарифма растворимости молибдоферратов(II) от логарифма обратной диэлектрической проницаемости среды является линейной, и ее можно использовать в практических целях при оптимизации условий процесса высаливания органическими растворителями.

### Библиографические ссылки

- [1] Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferrate(II) precursor / N. V. Nikolenko [et al.] // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2016. – (in the press). Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2016.04.002>
- [2] The Chemical Precipitation of Iron(III) Molybdate + Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization / N. V. Nikolenko [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2014. – Vol. 50, N 11. – P. 1140–1145. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168514110120>
- [3] Kinetics of the Thermal Treatment of an Iron–Molybdenum Catalyst / A. O. Kostynyuk [et al.] // *Kinet. Catal.* – 2014. – Vol. 55, N 5. – P. 649–655. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1134/S0023158414050073>
- [4]  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  nano-structured catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde / G. Jin [et al.] // *J. Catal.* – 2012. – Vol. 296. – P. 55–64. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cat.2012.09.001>
- [5] The Calculation of the Thermodynamic Equilibrium in the System  $\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}^+(\text{OH}^-)/\text{H}_2\text{O}$  and Determination of the Reasonable Conditions for the Deposition of Iron Molybdate / N. V. Nikolenko [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 85, N 12. – P. 1814–1819. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1134/S107042721212004X>
- [6] Bowker M. Rules for Selective Oxidation Exemplified by Methanol Selective Oxidation on Iron Molybdate Catalysts / M. Bowker // *Top. Catal.* – 2015. – Vol. 58, N 10. – P. 606–612. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-015-0399-4>
- [7] Methanol oxidation on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts and the effects of surface Mo / M. Bowker [et al.] // *Faraday Discuss.* – 2016. – Vol. 188. – P. 387–398. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1039/C5FD00225G>
- [8] Brookes C. Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol / C. Brookes, M. Bowker, P. P. Wells // *Catalysts.* – 2016. – Vol. 6. – P. 92–119. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.3390/catal6070092>
- [9] Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М. С. Поп. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
- [10] Ammam M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing / M. Ammam // *J. Mater. Chem.* – 2013. Vol. 1, N 21. – P. 6291–6312. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01663C>
- [11] Minkin V. I. Quantum Chemistry of Organic Compounds: Mechanisms of Reactions / V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, R. M. Mityaev. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 270 p. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-75679-5>
- [12] Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, М. Ю. Панов. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.
- [13] Hine J. Structural effects on rates and equilibria. XIX. Intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlations in terms of structural contributions / J. Hine, P. K. Mookerjee // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, N 3. – P. 292–298. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1021/jo00891a006>
- [14] Hall G. G. The Lennard-Jones lecture. The continuing importance of electrostatics in chemistry / G. G. Hall // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1989. – Vol. 85, N 4. – P. 251–260. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1039/F29898500251>
- [15] Gadre S. R. Electrostatics in chemistry 2. Electrostatic potentials of atoms, ions and molecules / S. R. Gadre, P. K. Bhadane // *Reson.* – 1999. – Vol. 4, N 5. – P. 40–51. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/BF02834319>

### References

- [1] Nikolenko, N. V., Kozhevnikov, I. V., Kostyniuk, A. O., Bayahia, H., & Kalashnykov, Yu. V. (2016). Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferrate(II) precursor *J. Saudi Chem. Soc.* (in the press). doi: [10.1016/j.jscs.2016.04.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2016.04.002)
- [2] Nikolenko, M. V., Kostynyuk, A. O., Goutenoire, F., & Kalashnikov, Yu. V. (2014). Chemical Precipitation of Iron(III) Molybdate + Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization. *Inorg. Mater.*, 50(11), 1140–1145. doi: [10.1134/S0020168514110120](http://dx.doi.org/10.1134/S0020168514110120)

- [3] Kostynyuk, A. O., Gutenuar, F., Kalashnikova, A. N., Kalashnikov, Yu. V., & Nikolenko, N. V. (2014). Kinetics of the Thermal Treatment of an Iron–Molybdenum Catalyst. *Kinet. Catal.*, 55(5), 649–655. doi: [10.1134/S0023158414050073](https://doi.org/10.1134/S0023158414050073)
- [4] Jin, G., Weng, W., Weng, Z., Dummer, N., Taylor, S., Kiely, C., Bartley, J., & Hutchings, G. (2012). Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> nano-structured catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. *J. Catal.*, 296, 55–64. doi: [10.1016/j.cat.2012.09.001](https://doi.org/10.1016/j.cat.2012.09.001)
- [5] Nikolenko, N. V., Kostynyuk, A. O., Kalashnikov, Yu. V., & Cheremis, E. A. (2012). The Calculation of the Thermodynamic Equilibrium in the System Fe<sup>3+</sup>/MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sup>+</sup>(OH<sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O and Determination of the Reasonable Conditions for the Deposition of Iron Molybdate. *Russ. J. Appl. Chem.*, 85(12), 1814–1819. doi: [10.1134/S107042721212004X](https://doi.org/10.1134/S107042721212004X)
- [6] Bowker, M. (2015). Rules for Selective Oxidation Exemplified by Methanol Selective Oxidation on Iron Molybdate Catalysts. *Top. Cat.* 58 (10), 606–612. doi: [10.1007/s11244-015-0399-4](https://doi.org/10.1007/s11244-015-0399-4)
- [7] Bowker, M., Gibson, E. K., Silverwood, I. P., & Brookes, C. (2016). Methanol oxidation on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the effects of surface Mo. *Faraday Discuss.* 188, 387–398. doi: [10.1039/C5FD00225G](https://doi.org/10.1039/C5FD00225G)
- [8] Brookes, C., Bowker, M., & Wells, P. P. (2016). Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol. *Catalysts*, 6, 92–119. doi: [10.3390/catal6070092](https://doi.org/10.3390/catal6070092)
- [9] Pop, M. S. (1990). Heteropoly- and isopolyoxometallates. – Novosibirsk, USSR: Science (in Russian).
- [10] Ammam, M. (2013). Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mater. Chem.*, 1(21), 6291–6312. doi: [10.1039/C3TA01663C](https://doi.org/10.1039/C3TA01663C)
- [11] Minkin, V. I., Simkin, B. Ya., & Minyaev, R. M. (1990). Quantum Chemistry of Organic Compounds: Mechanisms of Reactions. – Berlin, Germany: Springer-Verlag. doi: [10.1007/978-3-642-75679-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-75679-5)
- [12] Belousov, V. P., & Panov, M. Y. (1983). Thermodynamics of aqueous solutions of nonelectrolytes. – Leningrad, USSR: Chemistry (in Russian).
- [13] Hine, J., & Mookerjee, P. K. (1975). Structural effects on rates and equilibria. XIX. Intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlations in terms of structural contributions. *J. Org. Chem.*, 40(3), 292–298. doi: [10.1021/jo00891a006](https://doi.org/10.1021/jo00891a006)
- [14] Hall, G. G. (1989). The Lennard-Jones lecture. The continuing importance of electrostatics in chemistry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85(4), 251–260. doi: [10.1039/F29898500251](https://doi.org/10.1039/F29898500251)
- [15] Gadre, S. R., & Bhadane, P. K. (1999). Electrostatics in chemistry 2. Electrostatic potentials of atoms, ions and molecules. *Reson.*, 4(5), 40–51. doi: [10.1007/BF02834319](https://doi.org/10.1007/BF02834319)