

Р. С. Нагиев (соиск.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), И. М. Борисов (д.х.н., проф.),
С. Р. Сахибгареев (к.х.н., асс.), М. Р. Султанова (асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ НОНАМОЛИБДОНИКЕЛАТА (IV) АММОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: nagiev.amin@mail.ru

R. S. Nagiev, A. D. Badikova, I. M. Borisov, S. R. Sakhibgareev, M. R. Sultanova

STUDY OF STRUCTURE AND THERMAL RESISTANCE AMMONIUM NONAMOLYBDONICELATE (IV) ON THE SURFACE ALUMINUM OXIDE FOR PREPARING CATALYSTS FOR HYDROTREATING MIDDLE DISTILLATES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: nagiev.amin@mail.ru

Для приготовления гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.), NH_4OH (ч.д.а.), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ч.д.а.), вода дистиллированная. Исследована термостойкость нанесенного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности оксида алюминия, а также образцов сравнения – массивного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нанесенного парамolibдата аммония на оксиде алюминия термогравиметрическим анализом в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией. Термостойкость нанесенного гетерополисоединения и сравнительных образцов была исследована термогравиметрическим методом в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией. Структура приготовленного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопией пропускания. Отмечена более высокая степень дисперсности частиц гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с массивным образцом гетерополисоединения, что подтверждалось смещением максимумов и минимумов пиков на кривых термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией в области более низких температур. Отмечены перспективы использования гетерополисоединения

The following chemical reagents were used to prepare a heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, distilled water. The thermal stability of the applied heteropoly compound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the surface of aluminum oxide, as well as comparison samples of massive heteropoly compound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and applied ammonium paramolybdate on aluminum oxide, was studied by thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry. The thermal stability of the applied heteropoly compound and comparative samples were studied by thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry. The structure of the prepared heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was confirmed by X-ray diffraction analysis and IR transmission spectroscopy. A higher degree of dispersion of the particles of the heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was noted compared with the massive sample of the heteropoly compound, which was confirmed by the displacement of the maxima and minima of peaks on the curves of thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry in the region of lower temperatures. The prospects of

Дата поступления 11.01.24

$(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, представляющих собой NiMo-композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой степенью дисперсности частиц активной фазы.

Ключевые слова: гетерополисоединения; ИК-спектроскопия; катализаторы гидроочистки средних дистиллятов; координационные соединения; нонамолибдоникелат (IV) аммония; оксид алюминия; парамолибдат аммония; рентгеноструктурный анализ; соединения никеля (IV); термогравиметрический анализ.

Широкое применение гетерополисоединений (многозарядных полианионов высокой симметрии) в различных областях науки и техники обусловлено их высокой химической активностью, связанной с большими молекулярными массами и высокими значениями величин зарядов анионов^{1,2}. Гетерополисоединения активно применяются в аналитической химии для определения ряда химических элементов; в биохимии для выделения алкалоидов; в нанохимии для приготовления наноструктурированных функциональных материалов; в катализе при приготовлении катализаторов процессов окисления, гидрирования и др.³⁻⁷.

В практике приготовления катализаторов гидроочистки средних дистиллятов (бензиновые и дизельные фракции) применяются гетерополисоединения структуры Кеггина $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, структуры Андерсона $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ и структуры Доусона $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$, где обычно М – Мо или W; X – центральный атом-комплексобразователь⁴.

Высокая растворимость гетерополисоединений в водных средах позволяет синтезировать катализаторы гидроочистки средних дистиллятов на различных видах носителей методом пропитки по влагоемкости. Для переработки средних дистиллятов обычно используют катализаторы гидроочистки, нанесенные на гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с распределением пор в диапазоне 6–18 нм при величине удельной площади поверхности в диапазоне от 180–750 м²/г.

В целях приготовления катализаторов гидроочистки средних дистиллятов для получения современных экологически чистых моторных топлив актуальны исследования фазовых превращений гетерополисоединений после их нанесения на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Применение гетерополисоединений при приготовлении катализаторов гидроочистки средних дистиллятов при повышенных температурах также определяет актуальность изучения фазовых превращений, происходящих в нанесенных слоях при термических воздействиях. В литературе крайне мало информации в направлении исследований фазовых превращений гетерополисоединений состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{5,6}.

using heteropoly compounds of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the direction of preparing deposited hydrotreating catalysts of middle distillates, which are NiMo compositions on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a high degree of dispersion of active phase particles, are noted.

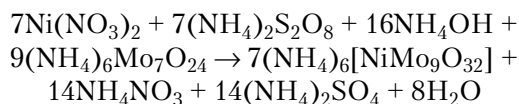
Key words: heteropoly compounds; IR spectroscopy; middle distillate hydrotreating catalysts; coordination compounds; ammonium nonamolybdonickelate (IV); aluminium oxide; ammonium paramolybdate; X-ray diffraction analysis; nickel(IV) compounds; thermogravimetric analysis.

Целью настоящей работы являлось изучение термостойкости на примере гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после стадии термической обработки для оценки перспектив возможностей приготовления на его основе катализаторов гидроочистки средних дистиллятов.

Экспериментальная часть

Приготовление гетерополисоединений

Гетерополисоединение $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ готовили на основании известной методики⁷. Расчетное количество аммония молибденовокислого 4-х водного растворяли в дистиллированной воде и полученный раствор подогревали до 70 °С. Далее к этому раствору добавляли расчетное количество аммония надсернокислого (в целях окисления Ni(II) до Ni(IV)) и водного раствора аммиака. Отдельно был приготовлен раствор нитрата никеля, который был добавлен в горячий раствор молибденовокислого аммония. Полученную смесь растворов выдерживали при 60 °С с периодическим перемешиванием в течение 1 ч до полного изменения цвета раствора. Для выделения приготовленного гетерополисоединения из полученного раствора в виде соли аммония использовали метод быстрого фильтрования из горячего раствора с последующим промыванием фильтрата смесью ацетон/дистиллированная вода (1:1), сушкой и перекристаллизацией полученных частиц:



Приготовление нанесенных образцов

Используемый в качестве подложки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладал следующими показателями пористой структуры: величина площади поверхности по БЭТ – 183 м²/г, объем пор – 0.46 см³/г и средний размер пор – 10.1 нм⁸.

Образцы для исследования получали нанесением на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полученного гетеро-

полисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и парамolibдата аммония методом пропитки по влаге-мости с последующей сушкой при достижении 120°C в течение 4 ч. Второй образец сравнения представлял собой массивное гетерополисоединение, полученное по вышеописанной методике.

Исследование гетерополисоединения и образцов сравнения

Идентификация структуры полученного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде монокристалла, полученного медленным концентрированием водного раствора, была проведена методом рентгеноструктурного анализа при температуре 22°C на дифрактометре «StadiVari Pilatus 100K», $\text{CuK}\alpha$ излучение от генератора GeniX3D Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF. Структура была определена прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. $R1=0.0217$, $wR2=0.0537$, Goodness-of-fit on $F^2=1.301$, коэффициент экстинкции 0.00034(2). Атомы водорода не определялись. При уточнении было обнаружено рацемическое дублирование кристалла, что учитывалось при проведении уточнения позиционных и тепловых параметров МНК⁹.

Структура полученного гетерополисоединения была также подтверждена на основании результатов ИК-спектроскопии.

Обсуждение результатов

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что приготовленное соединение имеет химическую формулу $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалл приготовленного соединения имеет тригональную сингонию с параметрами элементарной ячейки в гексагональной установке: $a = 15.9030(9) \text{ \AA}$, $b = 15.9030(9) \text{ \AA}$, $c = 12.3890(10) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. $P(\text{calc}) = 2.964 \text{ г/см}^3$, $Z = 3$. Пространственная группа – $R32$. Приготовленное комплексное соединение относится к классу гетерополисоединений (рис. 1) и изоструктурно ранее расшифрованному соединению аналогичного состава, в котором атом марганца находится вместо никеля¹⁰. Комплекс состоит из центрального слабо искаженного никелевого октаэдра NiO_6 , связанного ребрами и вершинами с девятью молибденовыми октаэдрами MoO_6 . Три молибденовых октаэдра MoO_6 образуют треугольник, расположенный в экваториальной плоскости. Две группы граничных молибденовых

триплета Mo_3O_{13} располагаются выше и ниже образуемого треугольника. Также в состав комплексного соединения входит шесть внешнесферных катионов аммония NH_4^+ .

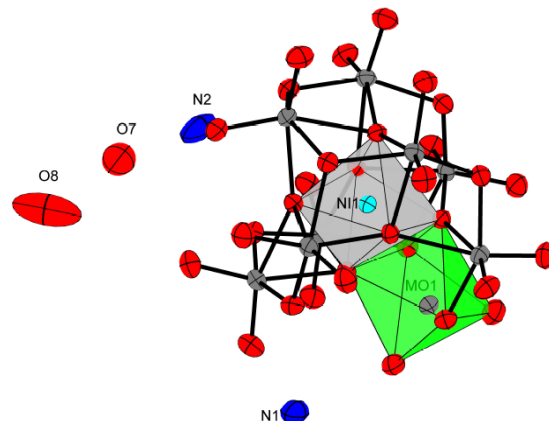
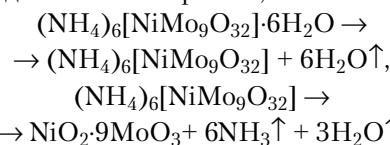


Рис. 1. Пространственная структура молекулы гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

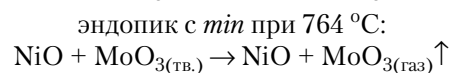
В ИК-спектре раствора приготовленного гетерополисоединения (рис. 2) наблюдали полосы поглощения, описанные в табл. 1.

При ТГ+ДСК исследовании образца гетерополисоединения в процессе нагрева до 800°C в инертной атмосфере аргона (рис. 3) зафиксирована потеря массы 20.49% мас. На кривой ТГ+ДСК наблюдали 4 эндотермических пика с максимумами при температурах 101; 217; 265 и 764°C и 3 экзотермических пика при температурах 324; 426 и 465°C . Эндотермические пики с максимумами при 101; 217 и 265°C соответствовали удалению сначала внешнесферных молекул H_2O , а затем внутрисферных молекул H_2O и NH_3 , что подтверждалось соответствующей потерей массы^{5, 6}. Экзотермические пики при температурах 324; 426 и 465°C соответствовали удалению молекул O_2 , образующихся, по-видимому, в результате восстановления Ni(IV) в Ni(II) . Последний – наиболее ярко выраженный эндотермический пик при 764°C соответствовал удалению молекул MoO_3 , что отражалось в резкой потере массы гетерополисоединения. Следует отметить, что молекулы MoO_3 в структуре рассматриваемого гетерополисоединения начинают удаляться при температурах выше 730°C ^{5, 6}:

эндопики с *min* при 101, 217 и 265°C :



экзопики с *max* при 324, 426 и 465°C :
 $2\text{NiO}_2\cdot 9\text{MoO}_3 \rightarrow 2\text{NiO} + 9\text{MoO}_3 + \text{O}_2\uparrow$;



**Отнесение полос в инфракрасном спектре образца приготовленного
гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе**

Полоса(ы) поглощения, см^{-1}	Вид связи	Тип колебания: δ (деформационное), ν (валентное)	Литература
541, 597 и 736	Mo–O–Mo	δ	[8]
972	Mo=O	ν	[8]
1056 и 1167	Ni–O	ν	[8]
1443	H–N–H	δ	[8]
1667	H–O–H	δ	[8]
3112	N–H	ν	[8]
3292	O–H	ν	[8]
514 и 1250	S=O	ν	[11]
819 и 1361	N=O	ν	[12]

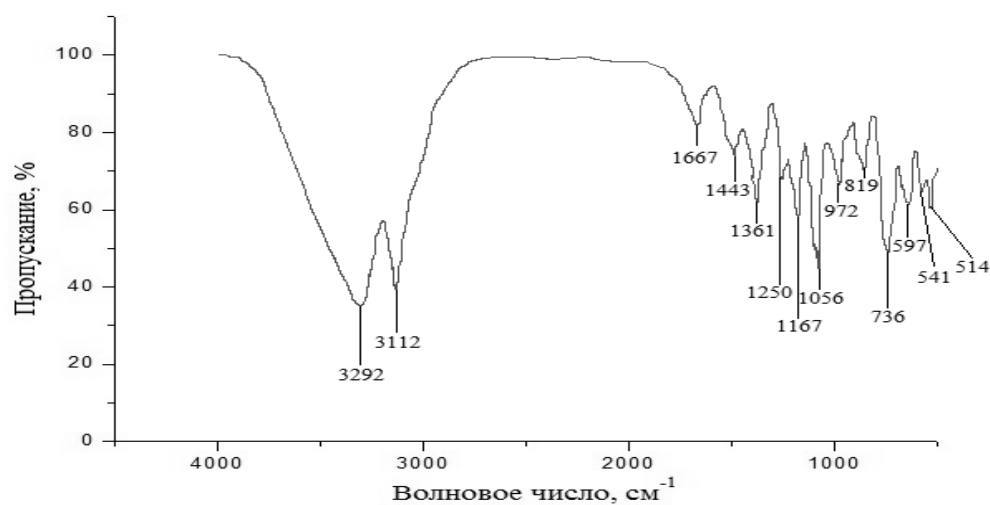


Рис. 2. Инфракрасный спектр образца гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

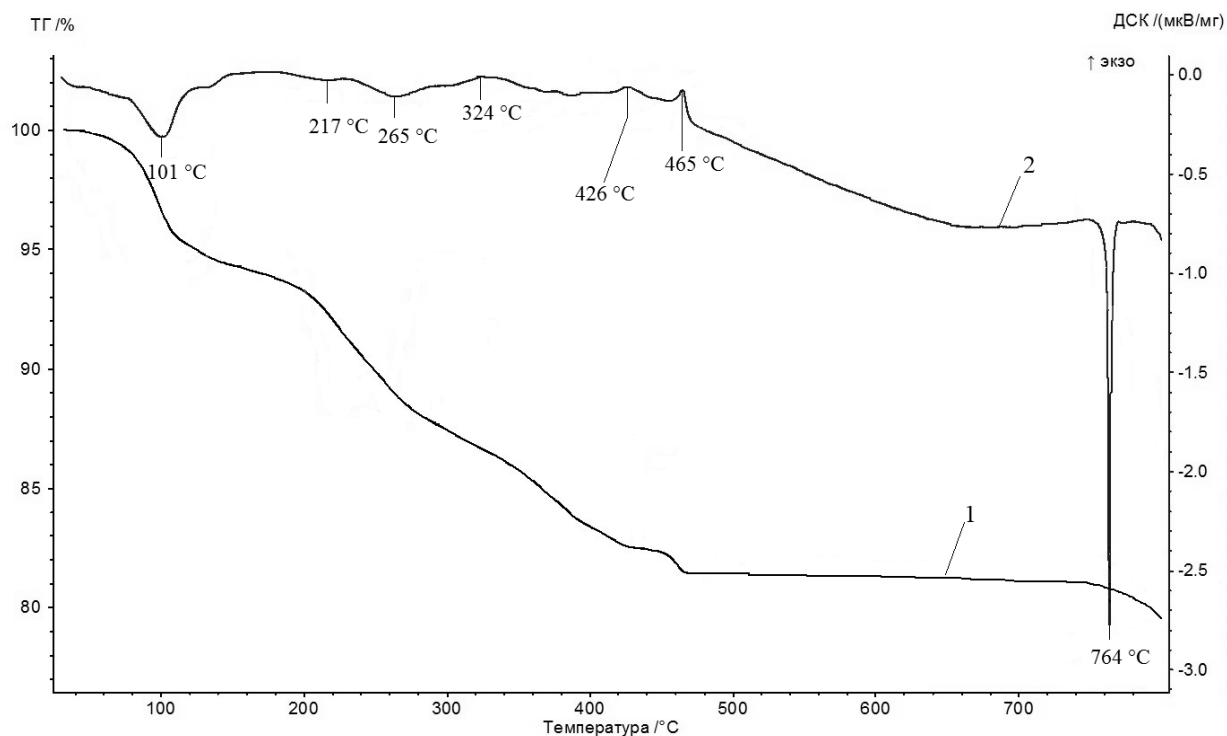
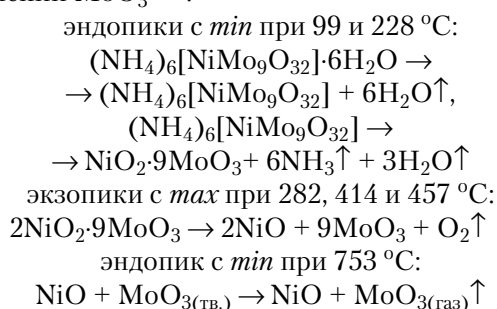


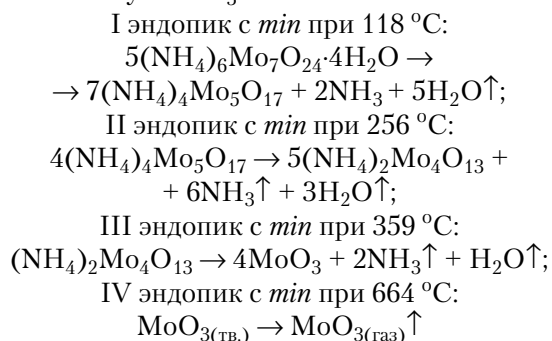
Рис. 3. ТГ+ДСК кривые массивного образца гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере
Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

При ТГ+ДСК исследовании образца нанесенного гетерополисоєдинения на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере от 25 до 800 °C (рис. 4) потеря массы при температуре 700 °C составила 2.37% мас. Эндотермические пики с максимумами при 99 и 228 °C соответствовали удалению сначала внешнесферных молекул H_2O , а затем внутрисферных молекул H_2O и NH_3 , что было подтверждено результатами масс-спектрометрического анализа отходящих газов ^{5, 6}. Экзотермические пики с максимумами при 282, 414 и 457 °C соответствовали удалению молекул O_2 . Резкая потеря массы при температуре свыше 720 °C ярким выражением *эндо-эффекта* свидетельствовала об удалении MoO_3 ^{5, 6}:



При ТГ+ДСК исследовании образца нанесенного парамolibдата аммония на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере от 25 до 700 °C (рис. 5) потеря массы при температуре 700 °C составила 4.46% мас. Были выявлены эндотермические пики

с максимумами при 118, 256, 359 и 664 °C. Первый пик при 118 °C свидетельствовал об удалении молекул H_2O и NH_3 с соответствующим переходом исходного гептамолибдата аммония в пентамолибдат. Второй пик при 256 °C также связан с удалением молекул H_2O и NH_3 и переходом пентамолибдата аммония в тетрамолибдат аммония. Третий пик при 359 °C свидетельствовал о разложении тетрамолибдата аммония до MoO_3 , сопровождавшийся удалением остаточных молекул H_2O и NH_3 . Высокотемпературный эндопик с максимумом при 668 °C свидетельствовал об удалении молекул MoO_3 :



Следует отметить, что пары MoO_3 начинают выделяться из образца приготовленного гетерополисоєдинения в газовую фазу при температуре порядка 700 °C, а для реакции разложения парамolibдата аммония данная температура ниже ~ 530 °C ¹³. Существенная разница в температурах выделения паров MoO_3 на более 100 °C обуслов-

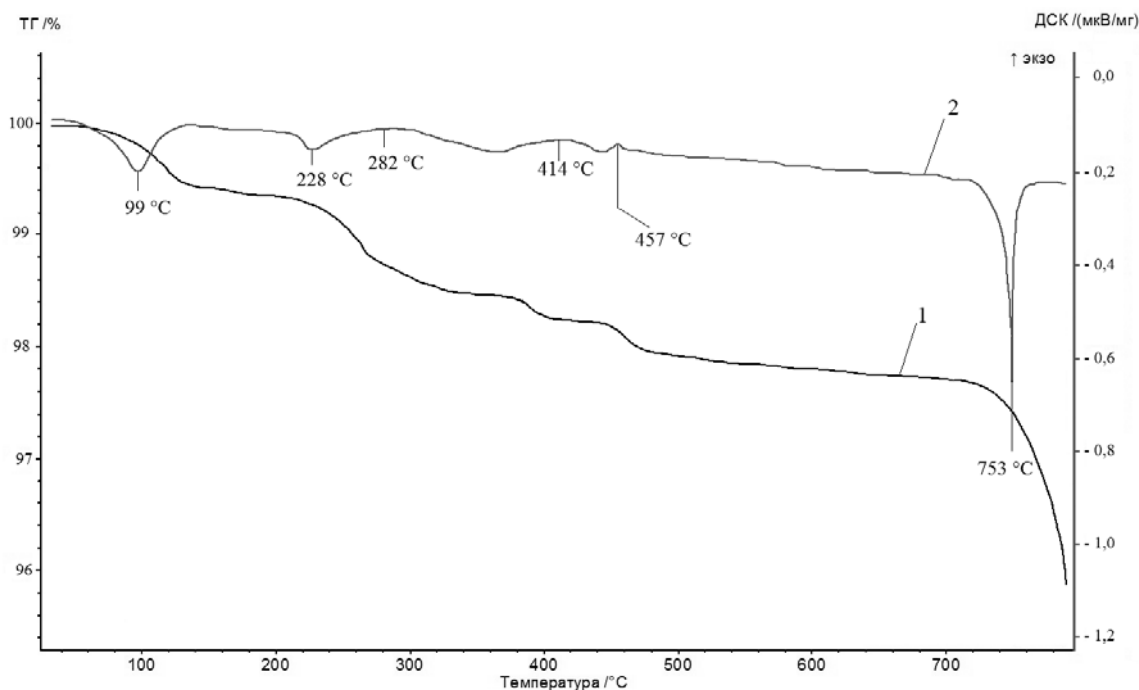


Рис. 4. ТГ+ДСК кривые образца нанесенного гетерополисоєдинения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

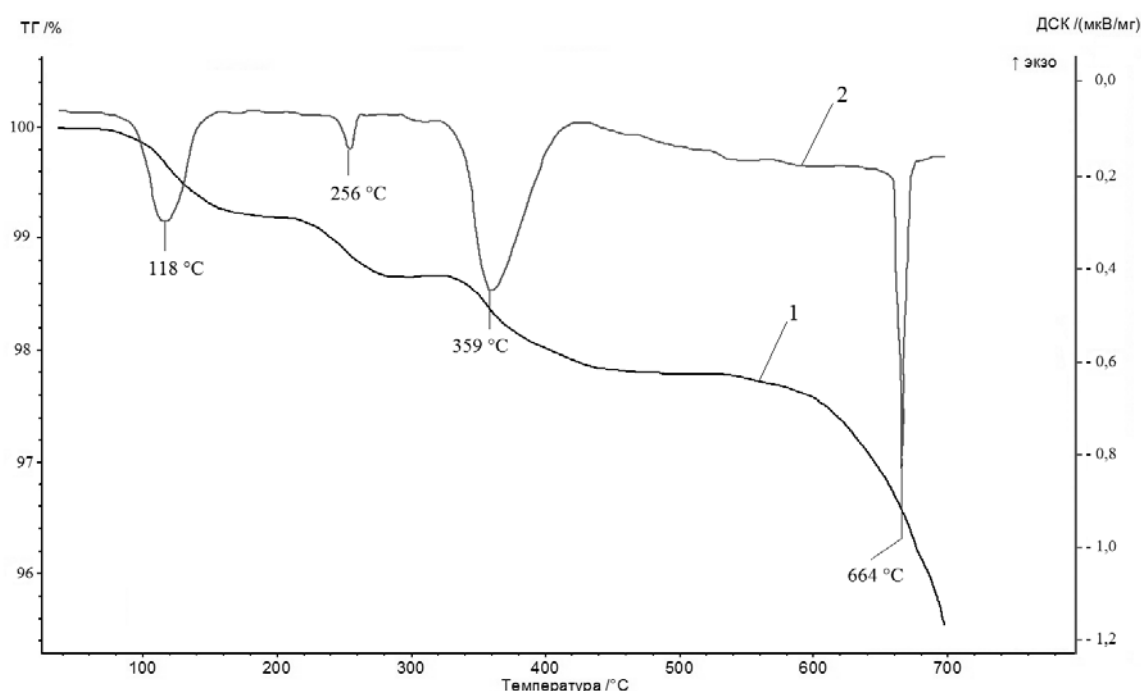


Рис. 5. ТГ+ДСК кривые образца нанесенного парамolibдата аммония на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

лена тем, что 3 триплета молибденовых октаэдров Mo_3O_{13} довольно прочно связаны с центральным катионом Ni, образуя единую структурную единицу $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$, и для разрушения этих связей требуется дополнительная энергия.

Следует также отметить, что нанесение гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на

поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может открыть перспективы в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, представляющих собой NiMo-композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой степенью дисперсности частиц активной фазы.

Литература

1. Heravi M., Bamoharram F. Chapter 2 – Heteropoly acids: An overview // In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. – Elsevier, 2022. – Pp.61-140.
2. Rezvani M.A., Miri O.F. Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V.369. – Pp.775-783.
3. Migliorero M.B.C., Palermo V., Romanelli G.P., Vazquez P.G. New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation // *Catalysis Today*. – 2021. – V.372. – Pp.89-97.
4. Liu Y., Wu Y., Su M., Liu W., Li X., Liu F. Developing Brensted-Lewis acids bifunctionalized ionic liquids based heteropolyacid hybrid as high-efficient solid acids in esterification and biomass conversion // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – V.92. – Pp.200-209.
5. Guoyan H., Guotang H., Yuping W. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*. – 2003. – V.23, №2.

References

1. Heravi M., Bamoharram F. [Chapter 2 – Heteropoly acids: An overview]. In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. Elsevier, 2022, pp.61-140.
2. Rezvani M.A., Miri O.F. [Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol.369, pp.775-783.
3. Migliorero M.B.C., Palermo V., Romanelli G.P., Vazquez P.G. [New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation]. *Catalysis Today*. 2021. vol.372. pp.89-97.
4. Liu Y., Wu Y., Su M., Liu W., Li X., Liu F. [Developing Brensted-Lewis acids bifunctionalized ionic liquids based heteropolyacid hybrid as high-efficient solid acids in esterification and biomass conversion]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, vol.92, pp.200-209.
5. Guoyan H., Guotang H., Yuping W. [Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2003, vol.23, no.2.

6. Hua Y., Wei L., Wen-yu Z., Xiao-zhen F., Ning G. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*.– 2003.– V.30, №4.
7. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery // *Solid State Ionics*.– 2016.– V.285.– Pp.83-90.
8. Нагиев Р.С., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В., Чернов Е.Б., Виссер Е.Е. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*.– 2017.– №12.– С.12-18.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst // *Catal Lett.*– 2014.– V.144.– Pp.1735-1744.
10. Waugh J.L.T., Shoemaker D.P., Pauling L. On the Structure of the Heteropoly Anion in Ammonium 9-Molybdomanganate, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst.*– 1954.– V.7.– Pp.438- 441.
11. Raman Liu Y. Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars // *Planetary and Space Science*.– 2018.– V.153.– Pp.1-25.
12. Zapata F., Garcia-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.– 2017.– V.189.– Pp.535-542.
13. Бедункевич А., Кравчик М., Габриэль-Польрольничак У. и др. Анализ термического разложения $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне // *J Therm Anal Calorim.*– 2014.– V.116.– Pp.715-726.
6. Hua Y., Wei L., Wen-yu Z., Xiao-zhen F., Ning G. [[Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2003, vol.30, no.4.
7. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. [Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery]. *Solid State Ionics*, 2016, vol.285, pp.83-90.
8. Nagiyev R.S., Vodyankina O.V., Mamontov G.V., Chernov E.B., Visser E.E. *Oksidnyye predshestvenniki katalizatorov gidroochistki s bimodal'nyim raspredeleniye por, prigotovlennyye na osnove geteropolisoyedineniya sostava $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$* [Oxide precursors of hydrotreating catalysts with a bimodal pore distribution, prepared on the basis of a heteropolycompound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2017, no.12, pp.12-18.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. [Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst]. *Catal Lett.*, 2014, vol.144, pp.1735-1744.
10. Waugh J.L.T., Shoemaker D.P., Pauling L. [On the Structure of the Heteropoly Anion in Ammonium 9-Molybdomanganate, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. *Acta Cryst.*, 1954, vol.7, pp.438- 441.
11. Raman Liu Y. [Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars]. *Planetary and Space Science*, 2018, vol.153, pp.1-25.
12. Zapata F., Garcia-Ruiz C. [The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, vol.189, pp.535-542.
13. Bedunkevich A., Kravchik M., Gabriel'-Pol'rol'nichak U. *Analiz termicheskogo razlozheniya $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v argone* [Analysis of the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in argon]. *J Therm Anal Calorim.*, 2014, vol.116, pp.715-726.