

Я. О. Шабловский (к.ф.-м.н., доц.)

НЕТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОВОЛНОВОЙ ХИМИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого, кафедра физики
Республика Беларусь, 246746, г. Гомель, пр. Октября, 48; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Ya. O. Shablowsky

NON THERMAL EFFECTS IN MICROWAVE CHEMISTRY OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

Sukhoi State Technical University of Gomel

48, Prospect Octiabrya Str., 246029, Gomel, Republic of Belarus; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Выявлены возможности динамического контроля гетерогенных реакций посредством воздействия микроволнового электромагнитного поля на реакционную смесь. Показано, что в зависимости от компонентного состава реакционной смеси такое воздействие способно благоприятствовать термодинамически разрешенному процессу либо обусловить нелинейное и/или бифуркативное течение процесса. Особое внимание уделено гетерогенным реакциям с участием благородных металлов. Определены режимы для микроволновой обработки осмийсодержащего сырья и для СВЧ-активации растворения высокодисперсного золота.

Ключевые слова: благородные металлы; гетерогенная реакция; динамический контроль реакции; микроволновая обработка; микроволновая химия.

Динамический контроль химических реакций, обеспечиваемый воздействием микроволнового (СВЧ) электромагнитного поля на реакционную смесь, убедительно доказал свою эффективность¹⁻³, в том числе по результатам целевого сравнения^{1, 3, 4} синтезов, инициируемых термической и микроволновой активацией. Преимущества последней при осуществлении некоторых реакций столь значительны, что позволяют говорить о микроволновом катализе⁵. Вместе с тем, возможности микроволновой химии пока недооценены. Многие авторы рассматривают микроволновую обработку реакционной смеси не как инструмент динамического контроля целевого процесса, а лишь как альтернативу тепловому нагреву⁶. В силу этого обстоятельства приоритетным направлением исследований считается обеспечение управляемости СВЧ нагрева, в то время

New possibilities for controlling reactions arise when a heterogeneous reaction mixture is being processed in high-frequency electric field. Processing like that is able both to facilitate the thermodynamically allowed process and to induce nonlinearity or bifurcation of the process in the microwave field. Special attention is paid to heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials. Regimes of microwave-assisted osmium extraction are determined. To carry out microwave-activated gold dissolving we propose to activate preferential oxidizing by UHF-processing for the pulp being in the regime of dispersed electric break-through.

Key words: dynamically controlled reaction; heterogeneous reaction; microwave processing; microwave chemistry; noble metals.

как нетермические эффекты микроволновой химии мало изучены. Настоящая работа нацелена на частичное восполнение этого пробела.

Теоретический анализ

Первичный результат воздействия микроволнового поля на вещество определяется диэлектрическим поглощением в этом веществе¹. Руководствуясь этим, для оценки характера процесса, индуцируемого микроволновым полем в данной химической системе, введем параметр микроволновой активации

$$\xi = \sum_{l=1}^n \nu_l a_l, \quad (1)$$

где ν – число молей вещества;

a – коэффициент поглощения вещества.

Существенно, что сумма (1) – алгебраическая: слагаемые, относящиеся к реагентам, должны

Дата поступления 15.08.22

учитываться с положительным знаком, а слагаемые, относящиеся к продуктам реакции, должны учитываться с отрицательным знаком. В общем случае, параметр ξ зависит не только от температуры и частоты (дисперсия коэффициентов поглощения), но и от времени (расход реагентов и накопление продуктов реакции).

Отрицательность параметра ξ указывает на то, что в данной химической системе индуцируемый микроволновым полем процесс протекает не монотонно и/или бифуркативно. Последнее имеет место, когда продукты конкурентных реакций значительно различаются по своим поглощательным свойствам. Именно это различие позволило авторам ⁷ подавить нежелательное окисление ионов Sn^{2+} до Sn^{4+} при получении SnO , проводя микроволновую обработку реакционной смеси. Не менее интересное проявление СВЧ-индуцированной химической бифуркативности – способность микроволнового поля частотой 35 ГГц индуцировать полиморфные превращения в кислом сульфате аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при температурах 222 и 242 К ⁸. Немонотонность протекания химической реакции в микроволновом поле наблюдали авторы ⁹. Проведенное ими экспериментальное изучение гидролиза ацетоуксусного эфира продемонстрировало способность микроволнового воздействия вызывать инверсию химической реакции ^{*}).

Положительность параметра ξ означает, что микроволновая обработка благоприятствует протеканию термодинамически разрешенного процесса. Случай $\xi > 0$ имеет место, если микроволновое излучение поглощают преимущественно реагенты, и реализуется «автоматически», если продукты реакции удаляются из реакционной смеси. Также случай $\xi > 0$ охватывает физические трансформации вещества в микроволновом поле – сушку, регенерацию сорбентов и т.п.

С повышением частоты усиливается не только интенсивность микроволнового воздействия, но и его пространственная неоднородность, чреватая перегревом наружных слоев обрабатываемого вещества. Это затруднение пытаются преодолеть двумя путями: оптимизацией геометрии облучения (что крайне сложно технически) либо разбавлением реакционной смеси матричным или «буферным» компонентом, поглощательная способность которого мало зависит от протекающих в микроволновом реакторе процессов. Между тем, если речь идет о гетерогенных реакциях, то на-

много более эффективной представляется корректировка рабочей частоты f микроволнового поля с целью приведения величины f в соответствие с гранулометрическим составом твердых реагентов.

Чтобы осуществить такой подбор частоты, достаточно учесть, что электромагнитная волна проникает в диэлектрик на глубину, приблизительно равную

$$\tilde{\delta} = \frac{c}{\pi f \sqrt{2\varepsilon' \left(\sqrt{1 + tg^2 \Delta\varphi} - 1 \right)}}, \quad (2)$$

где c – скорость волны;

ε – вещественная часть диэлектрической проницаемости;

$\Delta\varphi$ – угол диэлектрических потерь.

В силу этого обстоятельства характерный размер r зерен исходного вещества в микроволновом реакторе должен удовлетворять требованию

$$r \leq \tilde{\delta}. \quad (3)$$

еще большее расширение практических возможностей микроволновой химии достигается, если, помимо частоты поля, варьировать форму его волны. Обычно *a priori* полагают, что в микроволновом реакторе действуют плоские поперечные электромагнитные волны. В действительности электромагнитные волны также могут быть циркулярными, и в этом случае микроволновое воздействие на реакционную смесь позволит осуществить асимметрический синтез – стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции (например ¹⁰).

Известно, что для такой селекции в реакционной системе должен действовать какой-либо хиральный агент, способный индуцировать стабильную асимметричность в конфигурации атомов, образующих молекулу продукта реакции. Исторически первым в арсенал органической химии вошел частичный асимметрический синтез – стереоселекция энантиомеров за счет использования хиральной реакционной среды или гиротропного катализатора (например, монокристаллического кварца) либо за счет особого сочетания реагентов. На современном этапе особую актуальность приобрел абсолютный асимметрический синтез – стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции без введения в реакционную систему асимметрических веществ.

Энантиомерность продукта реакции определяется наличием в его молекулярной структуре инвариантности не только по отношению к инверсии пространства, но и по отношению к инверсии

^{*}) При этом сами авторы ⁹ расценили обнаруженное ими явление не как эффект микроволновой химии, а как феномен кооперативной когерентной динамики надмолекулярной структуры воды.

переноса; последнюю часто называют инверсией времени, что не вполне корректно. В работе ¹¹ подчеркивалось: т.к. правый и левый энантимеры изоэнергетичны, каждый из них превращается в свою хиральную противоположность при инверсии пространства, но не при инверсии переноса, сочетаемой с 180-градусным пространственным поворотом (C_2 -поворотом). Это означает, что для осуществления абсолютного асимметрического синтеза реакционная смесь должна находиться в хиральном силовом поле, представляющим собой сочетание градиентного поля с электрическим полем, вращающимся вокруг оси градиента.

Такое требование выполняется при прохождении циркулярно поляризованной СВЧ волны через жидкую диэлектрическую реакционную смесь. В самом деле, в жидкой (т.е. изначально изотропной) среде проходящий поток микроволнового излучения из-за интенсивного поглощения приобретает градиентный характер, а круговая поляризация напряженности поперечного электрического поля в волновом потоке довершает создание динамической хиральности в реакционной смеси, активируемой этим же потоком.

Микроволновая химия водных систем

В обычном состоянии вода обладает трехмерной надмолекулярной структурой, особенностями которой обусловлены специфические свойства воды ¹². В частности, вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость, и естественно ожидать, что именно ею будет преимущественно определяться результат микроволновой обработки водной системы. Вопреки этому, в гетерогенных системах при соотношении фаз Т:Ж ≥ 1 вода находится в квазинизкоразмерных состояниях – квазиодномерном (квазицилиндрическом) и квазидвумерном (квазиплоском и квазисферическом).

В таких состояниях образование надмолекулярной структуры заведомо подавлено, вследствие чего подавлена ориентационная дипольная поляризуемость молекул воды. Это, в свою очередь, означает, что диэлектрический отклик воды, заключенной в микрообластях гетерогенной системы, существенно отличается от диэлектрического отклика свободной воды. Проведенные под руководством автора измерения диэлектрических характеристик воды в квазиплоском, квазицилиндрическом и квазисферическом состоянии показали: в микроволновом диапазоне частот ($f=300$ МГц÷300 ГГц) у воды в квазинизкоразмерном состоянии

$$\epsilon' \approx 2.05 \div 2.20,$$

т.е. ниже, чем у типичных твердых изоляторов, а диэлектрические потери, описываемые эмпирической зависимостью

$$\log(\operatorname{tg} \Delta \varphi) \approx 5.251 - 5.276,$$

сравнимы с диэлектрическими потерями в фарфоре. В силу отмеченных особенностей вода, заключенная в микрообластях гетерогенной системы сложного состава, способна нивелировать перепады диэлектрических свойств у компонентов этой системы и тем самым сгладить неравномерности микроволнового нагрева. Другими словами, нахождение водной фракции гетерогенной системы в квазинизкоразмерном состоянии производит тот же эффект, что и разбавление реакционной смеси матричным («буферным») компонентом.

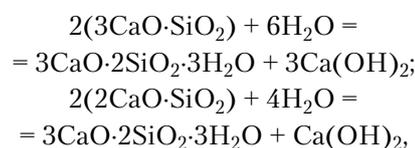
Высокая продуктивность микроволновой сушки обусловлена именно описанным эффектом диэлектрического нивелирования. Очевидно, что микроволновую сушку можно совместить с микроволновым синтезом. В качестве иллюстрации такого совмещения рассмотрим динамический контроль реакций в водно-цементных системах, для которых принципиальное значение имеет не только химический состав продукта, но и его структурные особенности.

Поскольку микроволновая обработка сопровождается разогревом, ее действие симбатно саморазогреву водно-цементной смеси в результате гидратации. Наши измерения в ячейках, моделирующих квазинизкоразмерные состояния воды, показали: микроволновой нагрев воды, замкнутой в квазинизкоразмерных полостях, снижает ее водородный показатель, причем имеет место эмпирическая зависимость

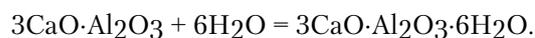
$$\text{pH} \approx \frac{1}{0.1316 + 1.1167 \cdot 10^{-3} t^{0.737}},$$

где $15^\circ\text{C} \leq t \leq 95^\circ\text{C}$.

Снижение pH ускоряет реакции гидратации трехкальциевого и двухкальциевого силикатов:



благодаря чему уменьшается «отставание» кристаллизации алитовой и белитовой фаз цементного камня от гидратации трехкальциевого алюмината



Это существенно повышает однородность цементного камня, т.е. его прочность. Аналогичный эффект достигается при микроволновой обработке глиноземистого цемента. Индуцированное этой обработкой снижение рН интенсифицирует гидратацию, ускоряя выделение аморфного гидроксида алюминия в различных основных формах и экстрагирование оксида кальция из гидратных алюминатов в воду затворения с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Микроволновая обработка минеральных пульп

При повышенных частотах, особенно для веществ с высокой диэлектрической проницаемостью, соотношение (3) может оказаться нарушенным. Возникающий в этом случае режим позволяет проводить эффективную микроволновую обработку минеральных пульп, содержащих кислотоупорные компоненты.

В частности, переход в такой режим создает новый путь для получения осмия – наиболее трудноизвлекаемого платиноида. В промышленной практике осмиевый концентрат получают двумя путями¹³: из растворов очистки газов обжиговых и плавильных печей либо из дисперсной фазы побочных продуктов переработки сульфидных руд (анодные шламы, пыли газовых фильтров, послеэкстракционные межфазные суспензии, побочные осадки маточных растворов).

Первый путь в его традиционном исполнении сопряжен с очень большими потерями осмия из-за использования серной кислоты для улавливания осмийсодержащих возгонов при утилизации технологических газов¹⁴. В связи с этим авторы¹⁴ заключили, что осмий предпочтительно извлекать из твердых остатков от переработки сульфидных руд. Между тем, осмийсодержащие возгоны способны служить богатым сырьем для промышленного получения осмия, если улавливать эти возгоны насыщенным раствором сернистого газа SO_2 в холодной воде (от 0 °С). Высокая эффективность такого улавливания обеспечивается спецификой температурного поведения реакционной смеси

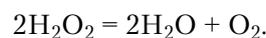


Нами установлено: понижение температуры смещает равновесие этой реакции вправо, а сама реакция протекает в прямом направлении только при температурах ниже 403 °С. Т.к. с понижением температуры симбатно увеличивается растворимость сернистого газа в воде, в холодном сернис-

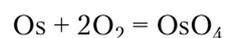
то-водном растворе осмий, возгоняющийся в форме оксида осмия(VIII), будет накапливаться в форме нелетучего и химически инертного оксида осмия(IV), из которого металлический осмий легко выделить¹⁵.

Второй путь вариативен сообразно формам нахождения осмия в имеющемся сырье. Технология переработки сырья, содержащего осмий в форме диоксида OsO_2 , описана в работе¹⁵. В анодных шламах медного и никелевого производства осмий содержится в рентгеноаморфной металлической форме, а пыли систем газоочистки наряду с металлическим осмием содержат конденсат его высшего оксида OsO_4 ¹⁶. Получение осмиевого концентрата из таких видов сырья способна обеспечить двухступенчатая микроволновая обработка с сернисто-водным улавливанием возгоняющегося оксида осмия(VIII).

Вначале осмийсодержащее сырье подвергают «сухой» микроволновой обработке для отгонки уже имеющегося в нем оксида OsO_4 . После этого твердый остаток смешивают в соотношении $0.4 \leq \text{T:Ж} \leq 0.5$ с водой, содержащей 30–40 % мас. пероксида водорода, и подвергают микроволновой обработке полученную пульпу. Из-за высокой диэлектрической проницаемости жидкой фазы^{*} в ее поверхностном слое возникает локальный перегрев, обеспечивающий протекание реакции



Распадающаяся молекула H_2O_2 отщепляет кислород в атомарном состоянии¹⁷, благодаря чему на поверхности твердой фазы пульпы происходит интенсивное окисление



с возгонкой образующегося оксида осмия(VIII), улавливаемого в холодном сернисто-водном растворе.

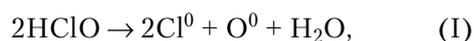
Обычно микроволновой обработке подвергают только реакционные смеси, не содержащие высокопроводящих и в особенности металлических компонентов во избежание возникновения в обрабатываемой системе электрических разрядов. Между тем, электромагнитная СВЧ обработка в режиме электрических микропробоев позволяет решить проблему неизвлекаемости тонкого и в особенности «плавучего» (чешуйчатого) золота. Обсудим эту возможность. Речь идет о высокодисперсном золоте, которое благодаря своей тонкочешуйчатой форме удерживается силой поверхностного натяжения и теряется при отделении шлихового золота промыванием. По мере истощения россыпных месторождений указанная проблема неуклонно обострялась. В связи с этим уже к середине прошлого века были пересмотрены

^{*} По данным¹⁷, 30–40%-ный водный раствор пероксида водорода имеет диэлектрическую проницаемость ~120.

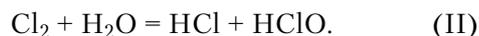
оценки рентабельности промышленного извлечения золота, вкрапленного в сульфидные минералы; типичный пример – месторождения Учалинского района Башкирии, содержащие золото не только в свободном состоянии, но и в сростках с сульфидами¹⁸.

Практика показывает¹⁹, что попытки искусственно повысить гравиконтрастность тонкого золота (например, применяя пенную флотацию либо контролируя поверхностное натяжение промывной жидкости) неизменно заводят в тупик. Следовательно, в основе переработки сырья с высокодисперсной фракцией золота должно быть не «физическое», а «химическое» концентрирование золота в жидкости с предварительным растворением золотого сырья.

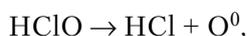
С технологической точки зрения наиболее предпочтительно концентрирование золота в форме хлорида золота(III) AuCl_3 , который можно получить прямым растворением золота в хлорной воде²⁰. Золото окисляется атомарным хлором, образующимся в результате распада хлорноватистой кислоты



которая, в свою очередь, является продуктом гидролиза хлора:



В обычных условиях скорость растворения золота в хлорной воде очень мала, т.к. распад (I) подавляется конкурентным распадом



сдвигающим влево равновесие первичной реакции (II).

Для преодоления этих неблагоприятных обстоятельств микроволновая обработка золото-

содержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, должна обеспечить возникновение в обрабатываемом объеме электрических микропробоев. Очевидно, что перенос заряда токами пробоя происходит по траекториям, состоящим из участков с минимальным электрическим сопротивлением. Благодаря этому все чешуйки золота неизбежно попадают в каналы электрических разрядов, за счет чего, во-первых, повышается химическая активность золота, а во-вторых, происходит его разогрев. Гидролиз хлора эндотермичен, поэтому повышение температуры сдвигает равновесие (II) вправо, подкисляя раствор и тем самым обеспечивая преобладание распада (I). В результате в пульпе образуется хлорид золота(III) AuCl_3 . При этом балластная минеральная фаза окисляется атомарным кислородом O^0 , не участвующим в процессе окисления золота: энергия Гиббса оксида Au_2O_3 положительна, поэтому образование оксида золота из простых веществ термодинамически невозможно.

При технической реализации необходимо учесть два обстоятельства.

Во-первых, электрическая прочность воды превосходит электрическую прочность горных пород и жидких электролитов²¹. С учетом этого фактора, действующее значение напряженности электрического поля при осуществлении вышеописанной микроволновой обработки должно составлять ~ 10 кВ/см.

Во-вторых, эффективное сечение канала электрического пробоя зависит от частоты пробивного напряжения. В обсуждаемом случае поперечный размер этого канала должен равняться среднему размеру частиц дисперсной фазы золота. Рассчитанная нами номограмма для выбора частоты f электрического поля при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы приведена на рис. 1.

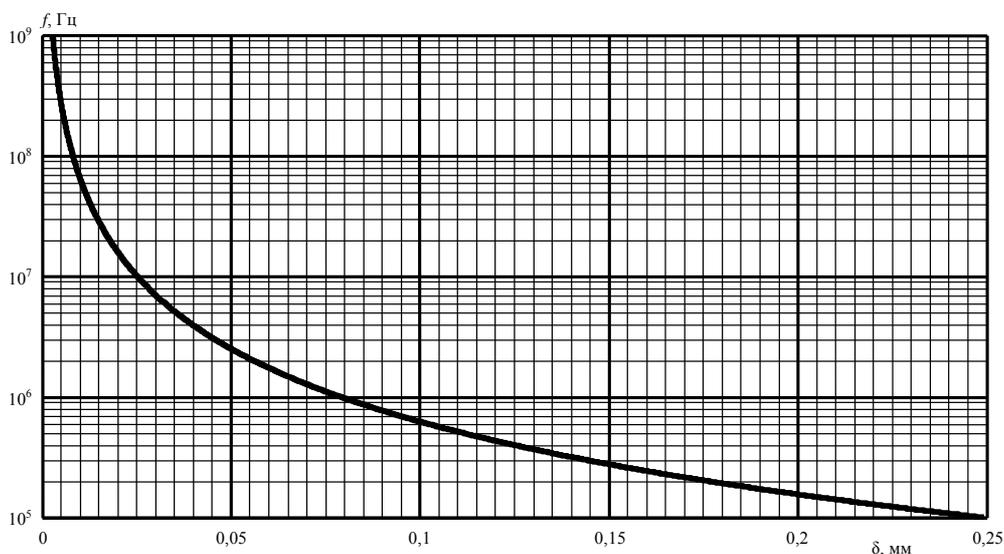


Рис. 1. Номограмма для выбора частоты микроволновой обработки золотосодержащей минеральной пульпы

Таким образом, протеканием гетерогенной реакции в микроволновом поле можно управлять, подбирая рабочую частоту поля с учетом гранулометрического состава твердых реагентов. Для протекания реакции в нормальном режиме без перегрева поверхностных слоев должно выполняться условие (3). При необходимости растворения кислотоупорных компонентов продуктивным может оказаться проведение микроволновой обработки в «аварийных» режимах:

1) нарушение условия (3), т.е. микроволновой поверхностный перегрев – эффективный режим для окисления осмия, минимизирующий потери этого платиноида при его первичном концентрировании в ходе переработки осмийсодержащего сырья;

2) режим электрических микропробоев при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, позволяет осуществить химическое концентрирование высокодисперсного золота.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
2. Злотский С. С., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. Дегидрирование изопентана на алюмохромовых катализаторах, модифицированных СВЧ-излучением. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2016. – 90 с.
3. Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н., Удалова Е.А. Применение микроволнового излучения в химии полимеров // Баш. хим. журнал. – 2010. – Т.17, №2. – С.116-120.
4. Даминев Р.Р., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Каримов О.Х. Особенности каталитической олигомеризации компонентов нефтезаводских и природных газов с применением СВЧ-излучения // Нефтехимия. – 2015. – Т.55, №6. – С. 539-541.
5. Казакова А.Н., Хайруллина А.Ф., Злотский С.С. Влияние микроволнового излучения на селективность замещения атомов хлора в 2-хлорметил-гем.-дихлорциклопропане // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.16-18.
6. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. – 2007. – Т.76, №5. – С.435-453.
7. Wu D.Sh., Han Ch.Y., Wang Sh.Y. Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites // Materials Letters. – 2002. – V.53, №3. – Pp.155-159.
8. Бердоносков С.С. Микроволновая химия // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, №1. – С.32-38.
9. Кондратова Е.В., Тимирязев А.В., Шипунов Б.П., Стась И.Е. Смещение равновесия химической реакции в зависимости от частоты и времени облучения ВЧ-полем // Известия Алтайского государственного университета. Химия. – 2011. – №3-1. – С. 122-125.

Диэлектрический отклик воды, заключенной в микрообластях гетерогенной системы, существенно отличается от диэлектрического отклика свободной воды, и нахождение водной фракции гетерогенной системы в квазинизкоразмерном состоянии производит при микроволновой обработке этой системы тот же эффект диэлектрического нивелирования, что и разбавление реакционной смеси матричным («буферным») компонентом.

Замена плоскопоперечной СВЧ волны циркулярной волной позволит осуществить асимметрический синтез. При прохождении циркулярно поляризованной СВЧ волны через жидкую диэлектрическую реакционную смесь поток микроволнового излучения приобретает градиентный характер, а круговая поляризация напряженности поперечного электрического поля в волновом потоке довершает создание динамической хиральности в реакционной смеси, активируемой этим же потоком.

References

1. Rahmankulov D.L., Bikbulatov I.Kh., Shulaev N.S., Shavshukova S.Yu. *Mikrovolnovoe izluchenie i intensifikatsiya khimicheskikh protsessov* [Microwave radiation and intensification of chemical processes]. Moscow, Khimiya Publ., 2003, 220 p.
2. Zlotsky S. S., Daminev R.R., Karimov O.H., Kas'yanova L.Z., Karimov E.Kh. *Degidrirovaniye izopentana na alyumokhromovykh katalizatorakh, modifitsirovannykh SVCh-izlucheniem* [Dehydrogenating isopentane on Al-Cr catalysators modified by UHF radiation]. Ufa, Neftegazovoe delo Publ., 2016, 90 p.
3. Shavshukova S. Yu., Vikhareva I.N., Udalova E.A. *Primeneniye mikrovolnovogo izlucheniya v khimii polimerov* [Application of microwave radiation in polymer chemistry]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol. 7, no.2, pp.116-120.
4. Daminev R.R., Chanyshev R.R., Latypova F.N., Vil'danov F.Sh., Karimov O.Kh. *Osobennosti kataliticheskoy oligomerizatsii komponentov neftezavodskikh i prirodnykh gazov s primeneniem SVCh-izlucheniya* [Features of catalytic oligomerization of factory's and natural gases with UHF radiation]. *Neftehimiya* [Oil chemistry], 2015, vol.55, no.6, pp.539-541.
5. Kazakova A.N., Khairullina A.F., Zlotsky S.S. *Vliyaniye mikrovolnovogo izlucheniya na selektivnost' zameshcheniya atomov khloro v 2-khlormetil-gem.-dikhlorsiklopropane* [The influence of microwave irradiation on the selectivity of the substitution of chlorine atoms in the 2-chloromethyl-gem.-dichlorocyclopropane]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.16-18.
6. Vanetsev A.S., Tretyakov Yu.D. [Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol.76, no.5, pp.397-413.
7. Wu D.Sh., Han Ch.Y., Wang Sh.Y. [Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites]. *Materials Letters*, 2002, vol.53, no.3, pp.155-159.
8. Berdonosov S.S. *Mikrovolnovaya khimiya* [Microwave chemistry]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros' educational journal], 2001, vol.7, no.1, pp.32-38.

10. Чанышева А.Р., Юсупова Ю.К., Зорин В.В. Асимметрический синтез (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол // Баш. хим. ж.– 2021.– Т.28, №2.– С.33-36.
11. Barron L.D. False chirality, absolute enantioselection and CP violation: Pierre Curie's legacy // *Magnetochemistry*.– 2020.– V.6, №1.– Pp.(5-1)-(5-12).
12. Крымский В.В., Литвинова Е.В. Электротехнологические способы изменения свойств воды // Баш. хим. ж.– 2010.– Т.17, №4.– С.93-95.
13. Amdur A., Fedorov S., Pavlov V. The reasons for the platinum losses in the metallurgical processing of copper-nickel ores // *Proceedings 29th International Conference on Metallurgy and Materials*.– Brno, Czech Republic, 2020.– Pp.930-935.
14. Баркан В.Ш., Попков Е.В., Косовер В.М., Остроброд М.Д. Распределение осмия в сернокислотном переделе медно-никелевого производства и возможности его извлечения // *Цветная металлургия*.– 1976.– №10.– С.25-27.
15. Шабловский Я.О. Магнитохимическое выделение природных изотопов ^{25}Mg , ^{235}U и ^{187}Os // *Армянский химический журнал*.– 2022.– Т.75, №1.– С.37-47.
16. Грейвер Т.И., Косовер В.М., Баркан В.Ш., Попков Е.В. Поведение спутников платины при пирометаллургической переработке медно-никелевых руд и пути их извлечения // *Цветная металлургия*.– 1976.– №3.– С.14-16.
17. Schumb W. C., Satterfield Ch. N., Wentworth R. L. *Hydrogen peroxide*.– New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955.– 759 p.
18. Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Беликова Г.И., Бердников П.Г. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (золото). Ч.1.– Уфа: Экология, 2003.– 222 с.
19. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов.– Чита: ЧитГТУ, 2003.– 188 с.
20. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд.– Иркутск: Иргиредмет, 1999.– 342 с.
21. Малахов В. С., Каляцкий И. И., Кривко В. В. Исследование пробоя увлажненных горных пород при импульсном воздействии напряжения // *Известия Томского политехнического института*.– 1970.– Т.157.– С.196-200.
9. Kondratova E.V., Timiryazev A.V., Shipunov B.P., Stas I.E. *Smeshcheniye ravnovesiya khimicheskoy reaktsii v zavisimosti ot chastoty i vremeni oblucheniya VCH-polem* [Offset balance of the chemical reaction due to the frequency and time of exposure to high-frequency field]. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Bulletin of the Altai State University. Chemistry], 2011, no.3-1, pp.122-125.
10. Chanysheva A.R., Yusupova Yu. K., Zorin V.V. *Asimmetricheskii sintez (S)-(-)-1-(4-khlorfenil)etanola* [Asymmetric synthesis of (S)-(-)-1-(4-chlorophenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.2, pp.33-36.
11. Barron L.D. [False chirality, absolute enantioselection and CP violation: Pierre Curie's legacy] *Magnetochemistry*, 2020, vol.6, no.1, pp.(5-1)-(5-12).
12. Krimskiy V.V., Litvinova E.V. *Elektrotekhnologicheskiye sposoby izmeneniya svoystv vody* [Electrotechnological methods of water properties changing]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.93-95.
13. Amdur A., Fedorov S., Pavlov V. [The reasons for the platinum losses in the metallurgical processing of copper-nickel ores]. *Proceedings 29th International Conference on Metallurgy and Materials*. Brno, 2020, pp.930-935.
14. Barkan V.Sh., Popkov E.V., Kosover V.M., Ostrobrod M.D. *Raspredelenie osmiya v sernokislomnogo peredele medno-nikelevogo proizvodstva i vozmozhnosti ego izvlecheniya* [Distribution of osmium in the wastes of copper-nickel manufacturing]. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 1976, no.10, pp.25-27.
15. Shablovskiy Ya.O. *Magnitokhimicheskoye vydeleniye prirodnykh izotopov ^{25}Mg , ^{235}U i ^{187}Os* [Magnetochemical enriching in natural isotopes ^{25}Mg , ^{235}U and ^{187}Os]. *Armenian Journal of Chemistry*, 2022, vol. 75, no. 1, pp. 37-47.
16. Grejver T.I., Kosover V.M., Barkan V.Sh., Popkov E.V. *Povedenie sputnikov platiny pri pirometallurgicheskoy pererabotke medno-nikelevykh rud i puti ih izvlecheniya* [Platinum satellites in the copper-nickel ores and their extraction]. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 1976, no.3, pp.14-16.
17. Schumb W. C., Satterfield Ch. N., Wentworth R. L. [Hydrogen peroxide]. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1955, 759 p.
18. Salikhov D.N., Kovalev S.G., Belikova G.I., Berdnikov P.G. *Poleznyye iskopayemyye Respubliki Bashkortostan (zoloto). Ch.1* [The resources of the Bashkortostan Republic (gold) Part 1]. Ufa, Ekologiya Publ., 2003, 222 p.
19. Rybakova O.I., Shevchenko Yu.S. *Izvlechenie tonkogo zolota iz rossypey i otval'nykh produktov* [Extracting thin gold from waste products]. Chita, ChitGTU Publ., 2003, 188 p.
20. Lodejshnikov V.V. *Tehnologiya izvlecheniya zolota i serebra iz upornykh rud* [Extracting gold and silver from ores]. Irkutsk, Irgiredmet Publ., 1999, 342 p.
21. Malakhov V. S., Kalyatskiy I. I., Krivko V. V. *Issledovanie proboya uvlazhnyomykh gornykh porod pri impul'snom vozdeystvii napryazheniya* [Wet rocks' break-through at impulse voltage]. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo instituta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute], 1970, vol.157, pp.196-200.