

ШИФР
«PoCheMoN»

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА БУДОВА НАТРІЮ
ГЕТЕРОПОЛІДЕКАВОЛЬФРАМОПРАЗЕОДИМАТУ(III) З АНІОНОМ ЗІ
СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ

2019

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Сполуки Празеодиму(III) з поліоксовольфрамат-аніонами	6
1.2 Сполуки лантанідів (III) з поліоксовольфрамат-аніонами	8
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	12
2.1 Характеристика та стандартизація вихідних речовин	12
2.2 Інструментальні методи дослідження.....	12
2.3 Методика синтезу солі.....	14
2.4 Методика хімічного аналізу солей.	15
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	17
3.1 Синтез і спектроскопічний аналіз $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$	17
3.2 Рентгеноструктурний аналіз $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$	19
3.3 Мікроморфологія поверхні $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$	22
3.4 Порівняння способів синтезу солей із аніоном $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	24
ВИСНОВКИ.....	26
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	27

ВСТУП

Актуальність та наукова новизна дослідження. Поліоксометалати є обширним класом координаційних сполук, що містять десятки або навіть сотні атомів 3d-металів V–VI груп та Оксигену. Вони привертають увагу дослідників перспективами їх використання в різних галузях науки і техніки. Поліоксометалати вже давно знайшли широке використання в аналітичній хімії. Багато поліоксометалатів знаходять використання в якості гомогенних і гетерогенних каталізаторів у процесах органічного синтезу [1–2]. Можливість введення до складу поліоксометалатів різних магнітноактивних центрів робить цей клас сполук перспективним з точки зору одержання молекулярних магнетиків – магнітних матеріалів нового покоління [3].

Поліоксометалати можуть входити до складу фармакологічних (деякі володіють противірусною активністю) препаратів [4]. Так, сполука з гетерополідекавольфрамопразеодимат(III)-аніоном $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ виявляє активність відносно вірусів протеази ВІЛ (HIV – human immunodeficiency virus), вірусу імунодефіциту мавп (SIV – simian immunodeficiency virus), вірусу саркоми лейкемії мишей (MLSV – murine leukemia sarcoma virus), вірусу герпесу (HSV – herpes simplex virus). При цьому, слід відзначити, що активна концентрація, яка пригнічує 50 % вірусу, для всіх випадків є набагато меншою за токсичність. Крім того, сполука, яку можна вважати подвійною сіллю Празеодиму(III) з орто- та парамолібдат-аніоном $(\text{NH}_4)_{12}\text{H}_2[\text{Pr}_4(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{Mo}_7\text{O}_{24})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, здатна виявляти інгібуючу дію відносно протеази ВІЛ [4].

У сучасній хімії поліоксометалати є перспективними будівельними блоками для створення нових полімерних структур і, в подальшому, функціональних матеріалів на їх основі, а також здатні виступати в ролі полідентатних макролігандів по відношенню до оксофільних гетерометалів [5].

Гетерополівольфрамати, які є одним із підкласів поліоксометалатів, мають широкі перспективи використання в різних галузях науки й техніки, таких як

промисловий та тонкий органічний синтез, аналітична хімія, медицина, електроніка [2–4], що й обумовлює інтерес до їх синтезу та характеристики властивостей. Проте, не дивлячись на широкі перспективи використання поліоксометалатів, методи синтезу таких складних сполук розроблені недостатньо, що робить роботу з розробки умов синтезу празеодим (III) поліоксовольфраматів актуальною, особливо з практичної точки зору.

У представленій роботі приведено результати синтезу та визначення кристалічної структури раніше неопisanого Pr(III)–вмісного гетерополіоксовольфрамату. З точки зору експериментальної хімії новизна роботи полягає у встановленні умов синтезу та кристалічної структури нової

с
е
р
е
д
н
ь
о
ї

Мета й задачі дослідження. Метою наукової роботи є встановлення умов одержання та синтез середньої солі натрію гетерополідекавольфрамопразеодимату(III), її дослідження комплексом сучасних методів аналізу.

і Для досягнення мети було:

– вперше з підкисленого водного розчину натрію вольфрамату проведено синтез та характеристику будови аморфного поліоксидпразеодимату(III), зору теоретичної хімії новизна роботи полягає у встановленні умов синтезу та кристалічної структури монокрystalів нової чисто неорганічної гетерополісолі та визначення структурних параметрів із довжин зв'язку та валентних кутів у поліедрах WO_6 , PrO_8 , NaO_6 та NaO_5 , які являють собою фундаментальні довідкові дані та можуть бути використані науковою спільнотою світу. Унікальність результату полягає в тому, що структури поліоксовольфраматів подібного типу (як за параметрами будови, так і за складом і характером атомів) в літературі й досі не були

– методом скануючої електронної мікроскопії вивчено мікроморфологію

п

о **Об'єкт дослідження** — натрію гетерополідекавольфрамо-
вразеодимат(III).

е **Предмет дослідження** – умови синтезу, особливості кристалічної будови
ра мікроморфологія поверхні нового натрію гетерополідекавольфрамо-
вразеодимату(III).

н **Апробація роботи.**

і Результати дослідження пройшли апробацію на двох міжнародних
наукових конференціях із хімічних наук у межах України (з публікацією тез і
матеріалів доповідей), а також використані в публікації статті в науковому
журналі.

р **Об'єм і структура роботи.** Робота складається зі вступу, трьох розділів,
висновків, переліку посилань (26 літературних джерела). Роботу викладено на 29
сторінках, вона містить 13 рисунків і 2 таблиці.

к **Ключові слова:** гетерополісполука, аніон зі структурою Пікока–Уіклі,
вразеодим, кристалічна структура, поліоксовольфрамат

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Сполуки Празеодиму(III) з поліоксовольфрамат-аніонами

У літературі є досить обмежені та несистематичні дані стосовно синтезу поліоксометалатів із Празеодимом(III).

У [6] досліджено структури кристалогідратів $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) методом ПМР та охарактеризовано природу води методом ДТА. Було встановлено, що вода в $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачається в дві стадії: 9 молекул до $T = 200^\circ\text{C}$, а ще 1 молекула – в інтервалі $200\text{--}570^\circ\text{C}$. Слід додати, що за температури 570°C , після видалення останньої молекули води, спостерігається екзотермічний ефект, що відповідає перетворенню кристалічної структури.

У [7] виділено ізоструктурні сполуки складу $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) із декавольфрамолантанідат(III)-аніоном (рис. 1.1).

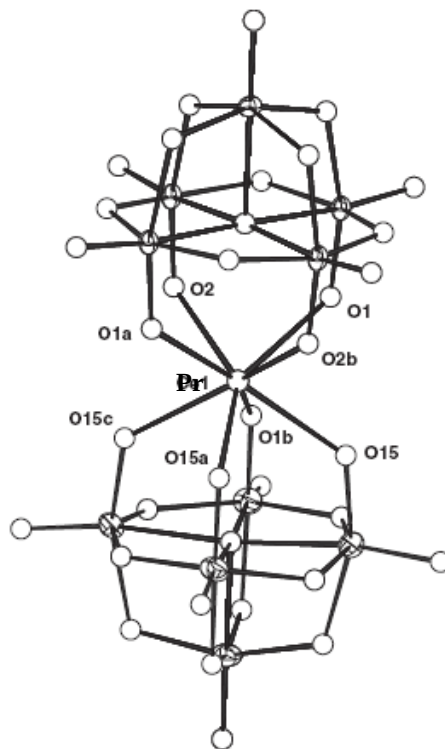


Рисунок 1.1. Аніон $[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7]

Методом РСА показано, що в структурі $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ іони Празеодиму (III) займають центральне положення в гетерополіаніоні

$[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ й мають координацію квадратної анти-призми з 8 атомів Оксигену двох лакунарних ізополіаніонів $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$ [7].

У [8] синтезовано та структурно охарактеризовано кристалосольват $[\{\text{Pr}(\text{DMSO})_6(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})\cdot\text{CH}_3\text{CN}]_n$ (рис. 1.2). Встановлено, що він утворює одномірний зигзагоподібний ланцюг, побудований з поліаніонів $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ зі структурою Кеггіна та катіонів $[\text{Pr}(\text{DMSO})_6(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, які з'єднуються через містки $\text{Mo}-\text{O}_t-\text{Pr}-\text{O}_t-\text{Mo}$ (O_t – кінцевий атом Оксигену поліоксоаніону).

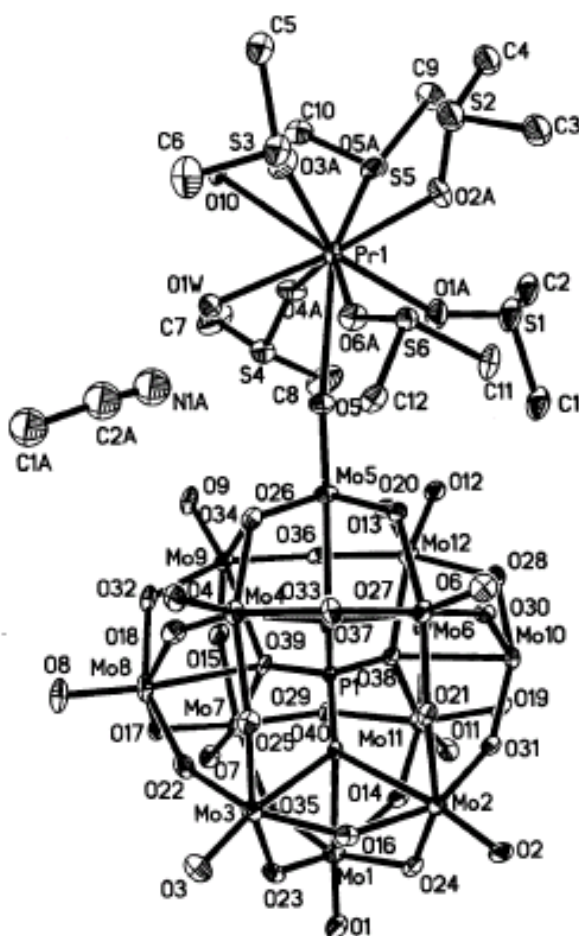


Рисунок 1.2. Структура формульної одиниці в $[\{\text{Pr}(\text{DMSO})_6(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})\cdot\text{CH}_3\text{CN}]_n$ [8].

Кількість робіт, присвячених сполукам Празеодиму(III) з поліоксометалат-аніонами, є дуже обмеженою. Тому цікаво проаналізувати наявні роботи з синтезу та дослідження поліоксометалатів із іонами інших лантанідів.

1.2 Сполуки лантанідів (III) з поліоксовольфрамат-аніонами

У [9] зазначається, що з розчину WO_3 в амоніаку за $\text{pH} \approx 7,5$ після додавання Ce(III) відбувається утворення помаранчевих кристалів $(\text{NH}_4)_{19}[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_4\{\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Ce}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Sb}_4\text{O}_4)] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, структуру аніону яких наведено на рис. 1.3.

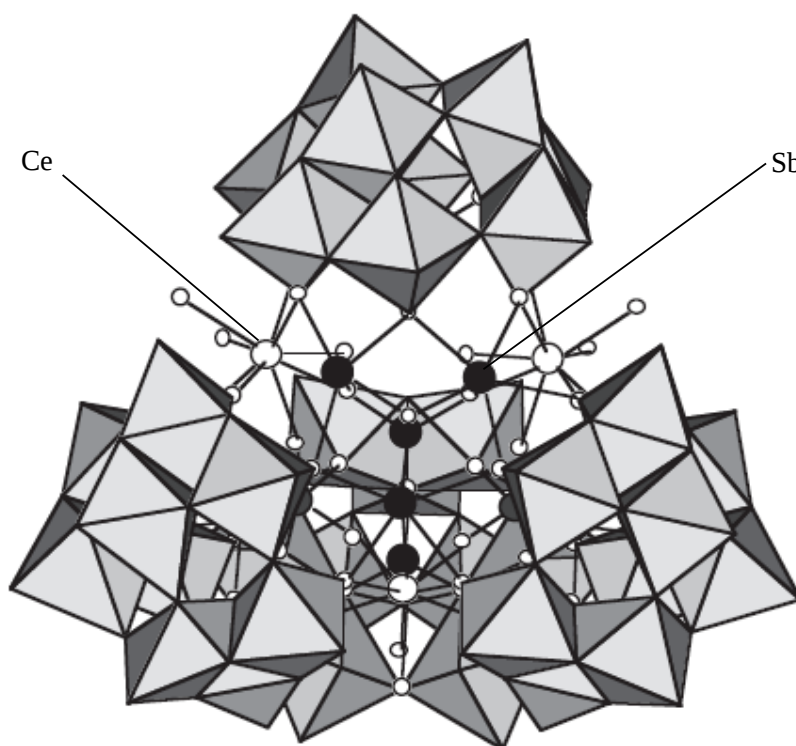
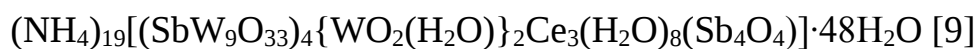
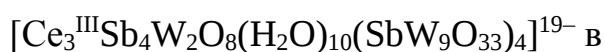


Рисунок 1.3. Поліедричне зображення аніону



Якщо ж замість стибійвмісної вихідної компоненти використовувати NaAsO_2 , то за $\text{pH} \approx 4,5$ відбувається утворення різнобарвних кристалів $\text{Na}_{25}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.4) [9].

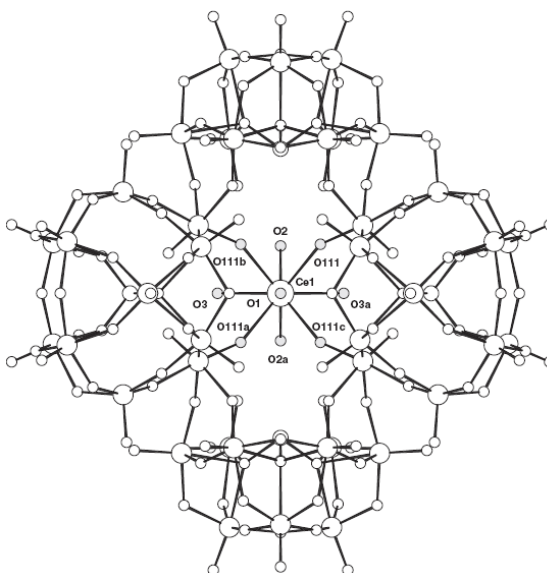
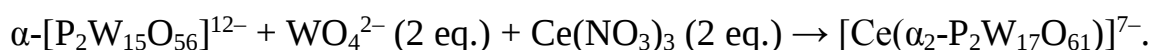
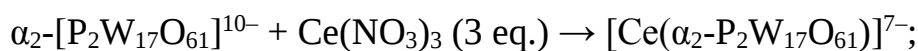


Рисунок 1.4. Аніон $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{25-}$
в $\text{Na}_{25}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ [9]

У [10] було досліджено взаємодію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ з розчинами гетерополісполук $\alpha_2\text{-K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (за $\text{pH} = 2,8$) та $\alpha\text{-Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]$ (за $\text{pH} = 5,0$). Було встановлено можливість координації лакунарних гетерополіаніонів структури Уеллса-Доусона до іонів $\text{Ce}(\text{III})$ відповідно до схем:



Методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) встановлено, що комплекс $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ce}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ у твердому стані існує у вигляді димеру (рис. 1.5).

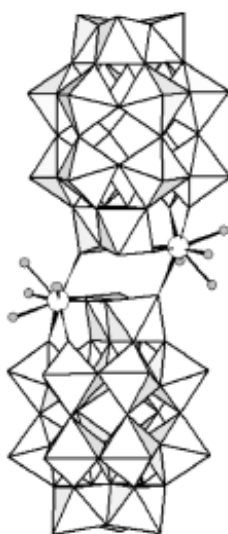
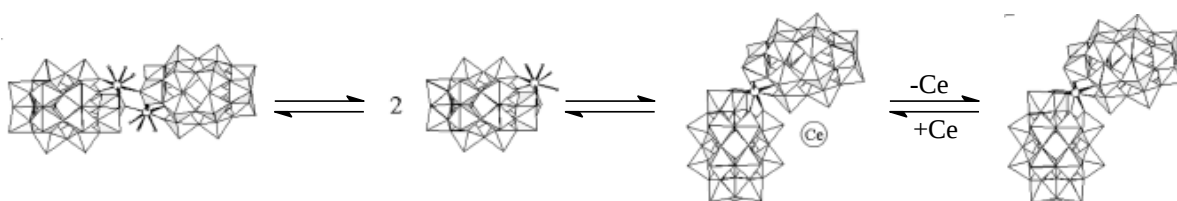


Рисунок 1.5. Поліедричне зображення димеру $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ce}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]_2^{14-}$ [10]

При цьому кожен іон Ce(III) має координаційне число 9 з поліедром у вигляді одношاپкової тетрагональної антипризми: чотири зв'язки Церій утворює з атомами Оксигену гетерополіаніону, чотири зв'язки – з атомами Оксигену молекул води, один зв'язок – із кінцевим атомом Оксигену іншого гетерополіаніону.

Методом ЯМР на ядрах ^{31}P та ^{183}W було встановлено можливість перебігу рівноважних взаємоперетворень у розчині [10]:



У [11] було досліджено взаємодію розчинів $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) з розчином Na_2WO_4 за $\text{pH} = 2,2$. Було встановлено, що після видалення жовтого осаду невідомого складу в залишеному фільтраті спостерігається утворення кристалів $\text{Na}_2\text{Ln}_2[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{Ln}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Na}_8[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, будову яких встановлено методом РСА. Автори зазначають, що координаційне число іонів лантанідів(III), що входять до складу аніону, дорівнює 9. А структуру побудовано з димерних лакунарних ізополіаніонів $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$ зі структурою Кеггіна, координованих до двох катіонів $\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{3+}$ (рис. 1.6).

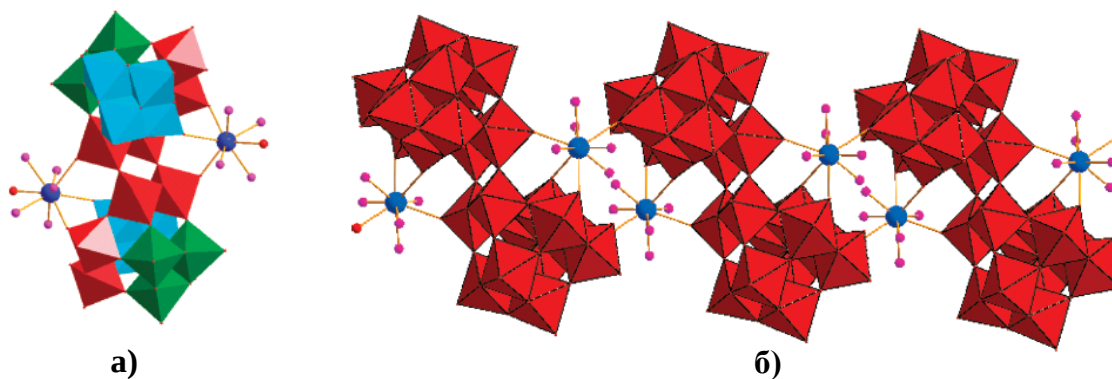
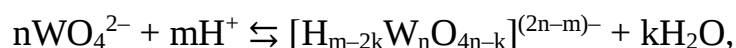


Рисунок 1.6. Аніон $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$: а) у складі $\text{Na}_2\text{Ln}_2[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; б) поліедричне зображення одномірного ланцюгу в твердому стані [11]

Слід зауважити, що в [11] серед досліджених іонів лантанідів іон Pr^{3+} відсутній. При цьому, автори не зауважили, чи був він взагалі використаний для одержання ізоструктурних солей, чи його використання не приводила до одержання монокристалних солей.

Отже, усі ці дані вказують на складність та непередбачуваність взаємодії іонів лантанідів, і зокрема Pr^{3+} , з підкисленими водними розчинами натрію вольфраму.

Саме тому в роботі було поставлено мету дослідити взаємодію празеодиму(III) нітрату з розчинами Na_2WO_4 за кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,80$. За цієї кислотності слід очікувати утворення індивідуальних солей із гетерополідекавольфрамопразеодимат(III)-аніоном. У той час, як за інших Z можливе утворення ізополівольфрамат-аніонів різного складу, загальне рівняння утворення яких відповідає рівнянню [12]:



та утворюватимуться переважно суміші різних сполук.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика та стандартизація вихідних речовин

Розчин натрію вольфрамату Na_2WO_4 готували розчиненням наважки $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Точну концентрацію ($C_w = 0,5230$ моль/л) встановлювали гравіметрично за описаною в [13] методикою (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0,5\%$). Розчини з меншою концентрацією готували розведенням відстандартизованого розчину.

Розчин нітратної кислоти HNO_3 ($C = 0,8701$ моль/л для створення необхідної кислотності під час синтезу) готували з концентрованої HNO_3 (х.ч.). Точну концентрацію встановлювали титруванням наважки натрію тетраборату ($\delta = 0,5\%$) [14]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 K [14].

Розчин празеодиму(III) нітрату $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 1,9093$ моль/л) готували розчиненням $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.) у дистильованій воді. Концентрацію Празеодиму(III) визначали прямим комплексометричним титруванням розчином трилону Б (ацетатний буферний розчин із $\text{pH} = 6,0$; індикатор ксиленоловий помаранчевий) [15]. Для приготування ацетатного буферного розчину з $\text{pH} = 6,0$ наважку $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) (236,5 г) розчиняли в дистильованій воді, додавали 1 фіксанал CH_3COOH та доводили дистильованою водою до загального об'єму 1 л.

2.2 Інструментальні методи дослідження

Інфрачервоний (ІЧ) спектр повітряно-сухого зразку синтезованої солі записували на ІЧ-спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin–Elmer) в області хвильових чисел $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Для цього наважку

солі 0,0030 г перетирали з 0,6000 г кристалічного KBr та спресовували в тонкий диск.

Фур'є-КР-спектр записано за кімнатної температури з повітряно-сухого зразка в області $3600\text{--}80\text{ см}^{-1}$ з використанням Bruker FRA-106 спектрометру (роздільна здатність 2 см^{-1} , кількість сканувань 152, $I = 1,8\text{ A}$).

Атомно-абсорбційна спектроскопія. Визначення вмісту Натрію (I) в солі ($\delta = 2\%$) проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3» в полум'ї ацетилен-повітря з аналітичною лінією 589,6 нм, використовуючи в якості джерела резонансного випромінювання високочастотну безелектродну лампу ВСБ-2 (за сили струму $I = 70\text{ mA}$).

Мікроскопічний аналіз. Мікроскопічні дослідження проведено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі JSM-6490LV (JEOL). Знімання проведено для повітряно-сухого зразку, нанесеного на графітовий скотч у режимі зворотно розсіяних електронів (BEI) при елементному аналізі фаз, які входять до складу зразка, та в режимі вторинних електронів (SEI) під час дослідження поверхні одержаної солі. Використання графіту покращувало якість зображення за рахунок виключення накопичення статистичного потенціалу на поверхні зразка й різкої диференціації електронного пучка на складові за швидкістю й енергією. Під час проведення мікроскопічних досліджень було виконано елементний аналіз із застосуванням енергодисперсійного рентгенівського спектрометру INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments). Матеріал катоду — лантану гексаборид (LaB_6). Прискорююча напруга — 10–20 кВ.

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) виконано на автоматичному рентгенівському дифрактометрі KUMA KM4 (MoK_α -випромінювання, $\lambda = 0,71073\text{ Å}$, графітовий монохроматор, CCD-детектор) за 100 К з використанням криостату Oxford Cryosystem. Збір даних та редукція виконані з використанням CrysAlis PRO [16]. Структуру розв'язано прямим методом в програмній оболонці Olex2 [17] з використанням програми ShelXT [18],

уточнення структури виконано методом найменших квадратів з використанням програми ShelXL [19].

2.3 Методика синтезу солі

Для синтезу солі стехіометричну кількість $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ додавали за інтенсивного перемішування до 0,1 М розчину Na_2WO_4 , підкисленого до $Z = \frac{\nu(\text{H}^+)}{\nu(\text{WO}_4^{2-})} = 0,80$. Саме це значення Z , як було показано для випадку інших лантанідів [20–21], відповідає утворенню гетерополі-декавольфрамопразеодимат(III)-аніону ($[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$) в розчині:



Синтез $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 0.80$) проводили наступним чином. До 71,17 мл дистильованої води додавали 19,12 мл розчину натрію вольфрамату ($C = 0,5230$ моль/л) та по краплях за інтенсивного перемішування приливали 9,19 мл розчину HNO_3 ($C = 0,8701$ моль/л). Після цього дуже повільно по краплях додавали 0,52 мл розчину $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 1,9093$ моль/л) за ретельного перемішування. Слід зауважити, що наступну краплю додавали тільки після того, як система ставала гомогенною після вливання попередньої краплі праеодиму нітрату. В кінці додавали 100 мл ацетону (ч.д.а.), щільно закривали та залишали розчин із утвореним осадом на 3 доби за 279 К.

Утворений осад залишали за 279 К на 3 доби під шаром маточного розчину. Після чого відокремлювали осад від маточного розчину фільтруванням через фільтр "синя стрічка", промивали холодною сумішшю дистильована вода : ацетон (50 : 50), висушували на повітрі до постійної маси та проводили визначення вмісту основних компонентів за допомогою хімічного аналізу.

2.4 Методика хімічного аналізу солей.

Хімічний аналіз виділеної кристалічної солі жовто-зеленого кольору проводили за наступною методикою. Вміст води ($\delta = 0,5 \%$) визначено за втратою маси після прожарювання точних наважок за 773 K:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(m_0 - m_{773}) \cdot 100\%}{m_0}.$$

де m_0 – маса повітряно-сухого зразку; m_{773} – маса залишку після прожарювання до постійного значення за 773 K.

Аналіз вмісту Вольфраму та Празеодиму проведено з однієї наважки повітряно-сухого зразку (m_1) в декількох паралельних пробах. Спочатку наважки солей (~ 0.2 г) оброблялись сумішшю з 15 мл $\text{HCl}_{(\text{к})}$ та 5 мл $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ та упарювались на водяній бані до вологого залишку. Потім було додано ще по 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ та знов упарено майже досуха. І, нарешті, додано по 70 мл дистильованої води та витримано 2 години на водяній бані. Це приводило до утворення осаду гідратованого вольфраму (VI) оксиду $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тоді як катіони Pr^{3+} залишалися в розчині. Далі осад відокремлювався фільтруванням через подвійний знезолений фільтр «синя стрічка», промивався теплим 3%-м розчином HNO_3 , висушувався на повітрі та прожарювався за 1073 K до гравіметричної форми WO_3 [13]. Процентний вміст Вольфраму (VI) розраховувався за формулою:

$$\omega(\text{WO}_3) = \frac{m(\text{WO}_3) \cdot 100\%}{m_1}.$$

В отриманому фільтраті визначався вміст Pr^{3+} та Na^+ .

Для визначення вмісту Pr(III) використано пряме комплексонометричне титрування [15]. Для цього фільтрат упарювався майже досуха, додавалось 20 мл дистильованої води та приливалось 30 мл ацетатного буферного розчину (рН 5,5). Після чого проводилось титрування розчином трилону Б. Точка еквівалентності ($V_{\text{тр}}$, мл) фіксувалась візуально за зміною забарвлення

індикатору ксиленолового помаранчевого з рожевого на жовте. Процентний вміст Празелдиму(III) (у перерахунку на Pr_2O_3) розраховано за формулою:

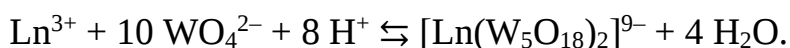
$$\omega(\text{Pr}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{Тр}} \cdot V_{\text{Тр}} \cdot M(\text{Pr}_2\text{O}_3)}{20 \cdot m_1}.$$

Вміст Натрію в фільтраті визначено атомно-абсорбційною спектроскопією (ААС «Сатурн–3», полум'я ацетилен-повітря, аналітична лінія 589,6 нм, джерело резонансного випромінювання — високочастотна безелектродна лампа ВСБ–2, $I = 70 \text{ мА}$).

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Синтез і спектроскопічний аналіз $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$

Кислотність $Z = 0,80$ за присутності стехіометричної кількості іонів лантанідів відповідає утворенню гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніонів [7, 20–21]:



Для виділення таких частинок із іонами Празеодиму(III) в якості центрального іону було використано 0,1 М розчин Na_2WO_4 , до якого по краплях додавали розчин $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ за ретельного перемішування. Після зливання компонентів у стехіометричному співвідношенні $\text{Ln} : \text{W} = 1 : 10$ до системи додавали ацетон (50 об. %) та спостерігали утворення жовто-зеленого кристалічного осаду. За результатами хімічного (табл. 3.1) та ІЧ-спектроскопічного аналізу (табл. 3.1, рис. 3.1) виділеним кристалам приписано формулу $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ (вихід 89 %).

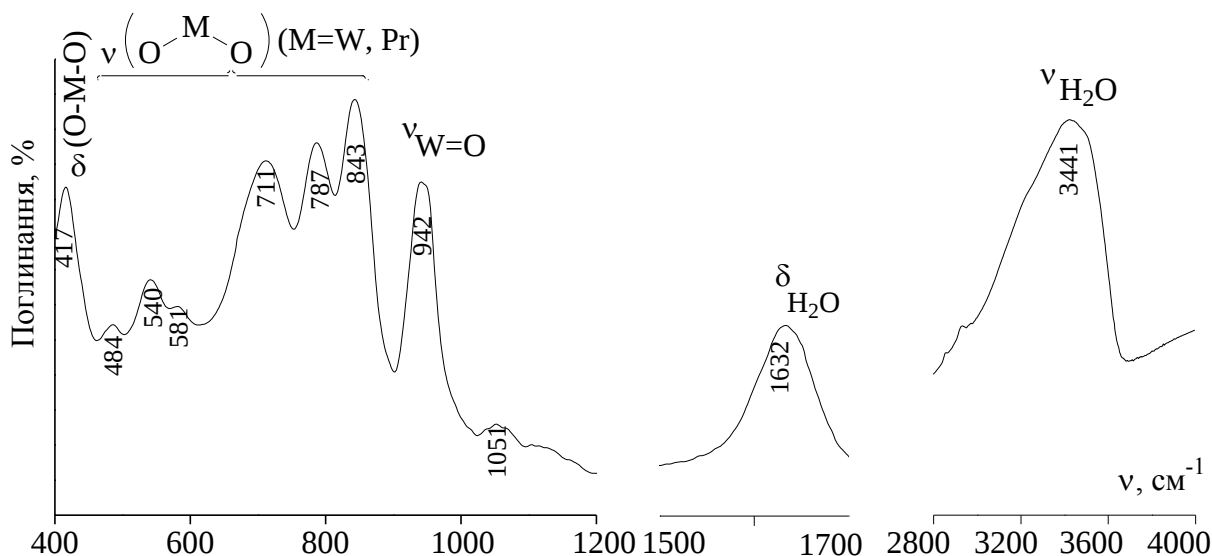
Таблиця 3.1

Результати хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу солі, отриманої за $Z = 0,80$ додаванням ацетону

Результати хімічного аналізу		O_3		
Знайдено, мас. %	8,1	4,8	68,4	18,2
Розраховано для О, мас. %	8,25	4,88	68,61	18,26
ІЧ, cm^{-1} : 417ср ($\delta(\text{O}-\text{M}-\text{O})$); 484сл, 540сл, 581сл, 711с, 787с, 843с ($\nu(\text{O}-\text{M}-\text{O})$), $\text{M}=\text{W}$, Pr; 942с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1632с ш ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3441с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				

Аналіз характеру коливань в області каркасу Вольфрам–Оксиген в ІЧ-спектрі (рис. 3.1) вказує на ідентичність до ІЧ-спектрів інших солей с

гетерополідекавольфраомолантанідат(III)-аніоном [20–22]. В ІЧ-спектрі присутні смуги характеристичних коливань в області $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням Pr--O_b та W--O_b , а також деформаційним коливанням в каркасі O--W--O , сильне коливання в області $935\text{--}955\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням кінцевих зв'язків W=O_t .



Р

и

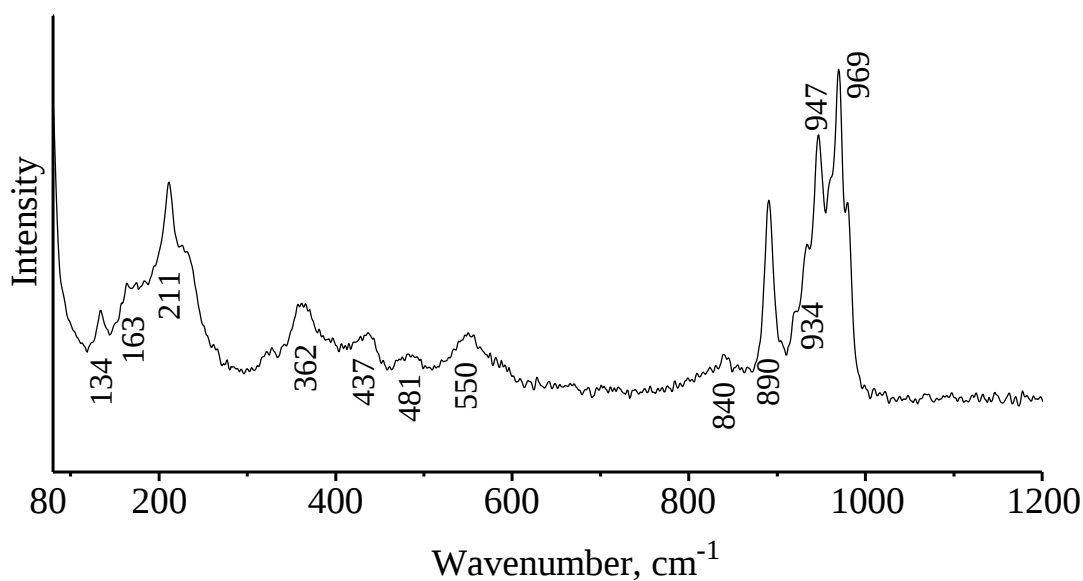
Коливання в області $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань H--O--H , а поглинання в області $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ виникає завдяки валентним коливанням зв'язків O--H в молекулах H_2O .

КР (Раманівський) спектр $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ представлений на рис. 3.2. Спектр містить смуги поглинання, які відповідають коливанню в каркасі Метал – Оксиген в аніоні $[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$: 134, 163, 211, 362, 437, 481, 550, 840, 890, см^{-1} . Виходячи із даних [23] коливання $130\text{--}440\text{ см}^{-1}$ відносять до деформаційних коливань W--O--W (O--W--O) та W--O--Pr ($(\text{W})\text{O--Pr--}$), коливання $480\text{--}890\text{ см}^{-1}$ – до симетричних і асиметричних валентних коливань містків W--O--W (O--W--O) та W--O--Pr ($(\text{W})\text{O--Pr--O}(\text{W})$), коливання $900\text{--}970\text{ см}^{-1}$ – до валентних коливань кінцевих зв'язків W=O_t .

І

Ч

-



Р

и

Слід додати, що у випадку приготування розчину з $\nu(\text{Pr}) : \nu(\text{W}) = 1 : 10$ за 80 без подальшого додавання ацетону, було одержано прозорий розчин жовто-зеленого кольору. Повільна кристалізація з якого не спостерігалася, а відгонка розчинника (води) ізотермічним нагріванням (60°C) на водяній бані приводила до утворення осаду $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

к

3.2 Рентгеноструктурний аналіз $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$

.

Для проведення РСА 2 було відібрано монокристал О голчастої форми жовто-зеленого кольору.

Кристалографічні дані для $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ приведено в табл. 3.2. Атоми Гідрогену в структурі локалізувати не було.

Р

-

с

п

е

к

т

р

Таблиця 3.2

Р		
Емпірична формула	е	$\text{H}_{137}\text{O}_{140,5}\text{Na}_{18}\text{Pr}_2\text{W}_{20}$
Молекулярна маса M_r , а.о.м.	з	6620,64
T, K		100(2)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$, Å	у	0,71073
Сингонія, пр. гр.	л	Триклінна, $P\bar{1}$
Параметри елементарної комірки (Å, °)	ь	$a = 18,272(5)$
	т	$b = 18,512(5)$
	а	$c = 20,865(6)$
	т	$\alpha = 113,60(3)$
	а	$\beta = 97,79(3)$
	т	$\gamma = 90,36(3)$
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	и	6393(3)
Z		2
$d_{\text{розрах}}(\text{г/см}^3)$		3,439
Коефіцієнт абсорбції $\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	р	18,846
Розміри монокристалу, мм	с	0,079×0,175×0,208
θ, град.	а	$2.94 \leq \theta \leq 36.78$
Індекси		$-30 \leq h \leq 28,$
		$-31 \leq k \leq 30,$
	м	$-34 \leq l \leq 29$
Кількість рефлексів загальна / незалежні	о	56096 / 31886 ($R_{\text{int}} = 0,1107$)
Completeness / θ_{lim}	н	99,80% / $26,32^\circ$
Data / parameters		56096 / 1378
Goodness-of-fit S on F^2	о	1,030
Показники недостовірності:		
R ($I > 2\sigma_I$)	р	$R_1 = 0,0832,$ $wR^2 = 0,1547$
R (всі рефлекси)	и	$R_1 = 0,1634,$ $wR^2 = 0,2035$
Залишкова густина $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$	е	6,091 / $-5,733 \text{ e/Å}^3$
Т		

На рис. 3.4-3.5 показано будову а кристалографічно незалежної частини яке складають атоми Оксигену, координаційним поліедром є викривлені октаедри. Координаційним поліедром атомів Натрію (окрім Na5 та Na12) є також викривлені октаедри, які складаються з молекул H₂O та термінальних атомів

Оксигену поліаніону. Координаційним поліедром атомів Na5 та Na12 є викривлені тетрагональні піраміди, які складаються з молекул H_2O та термінальних атомів Оксигену поліаніону.

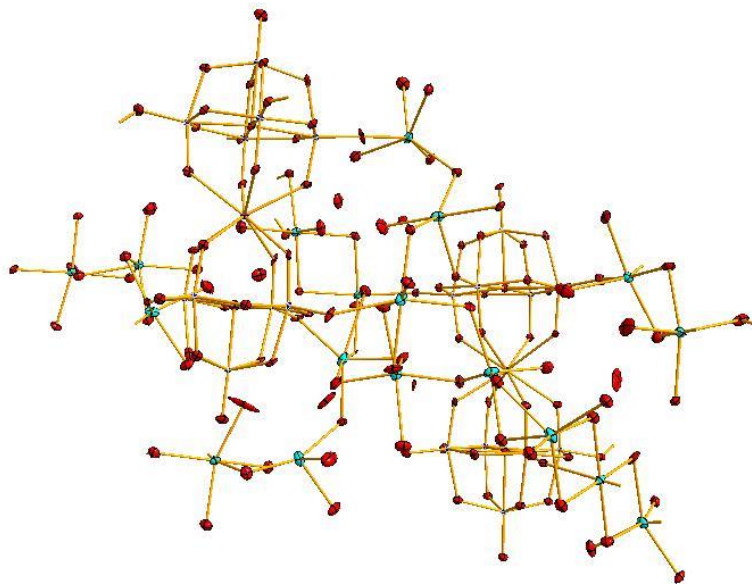


Рисунок 3.4. Кристалографічно незалежна частина $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ у вигляді шаро-стержньової моделі

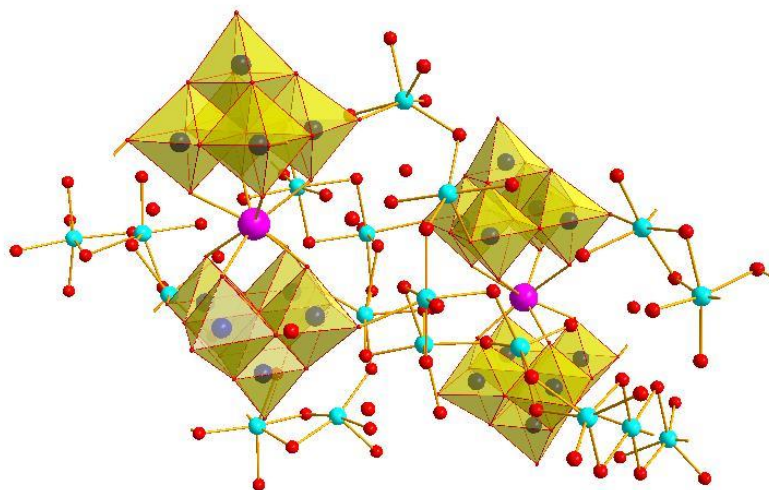


Рисунок 3.5. Поліедричне зображення аніону $[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в атоми Pr – рожеві кульки, атоми Натрію – блакитні кульки, атоми Оксигену – червоні кульки, лакунарні фрагменти $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ – жовті поліедри з синіми атомами Вольфраму.

Координаційним поліедром атома Празеодиму є квадратна анти-призма, яка складається з восьми атомів Оксигену від двох лакунарних фрагментів 6^- .

3.3 Мікроморфологія поверхні $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$

Проведення мікроскопічних досліджень в наш час є дієвим механізмом встановлення однофазних синтезованих солей, коли це неможливо зробити із застосуванням рентгенофазового аналізу.

Розмір зони збудження в окремих точках становив до 5 мкм в діаметрі й до 5 мкм у глибину. Усі вимірювання (визначення хімічного складу), сканування за поверхнею (для отримання зображень) й одержання зображень у режимі ВЕС проводили за прискорюючої напруги 20 кВ, сканування у режимі SEI — за 10 кВ (для кращої роздільної здатності, оскільки за меншої прискорюючої напруги діаметр пучка електронів є меншим, відповідно це дозволяє бачити дрібні деталі рельєфу).

Мікроскопічений аналіз показав, що поверхня зерен солі $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ після перетирання в агатовій ступці має нечіткі розмиті границі, поверхня солі побудована зі сферичних зерен, розмір яких знаходиться в межах 200–450 нм (рис. 3.6а). Рівномірний контраст поверхні зразка в режимі ВЕС (рис. 3.6б) вказує на його однофазність.

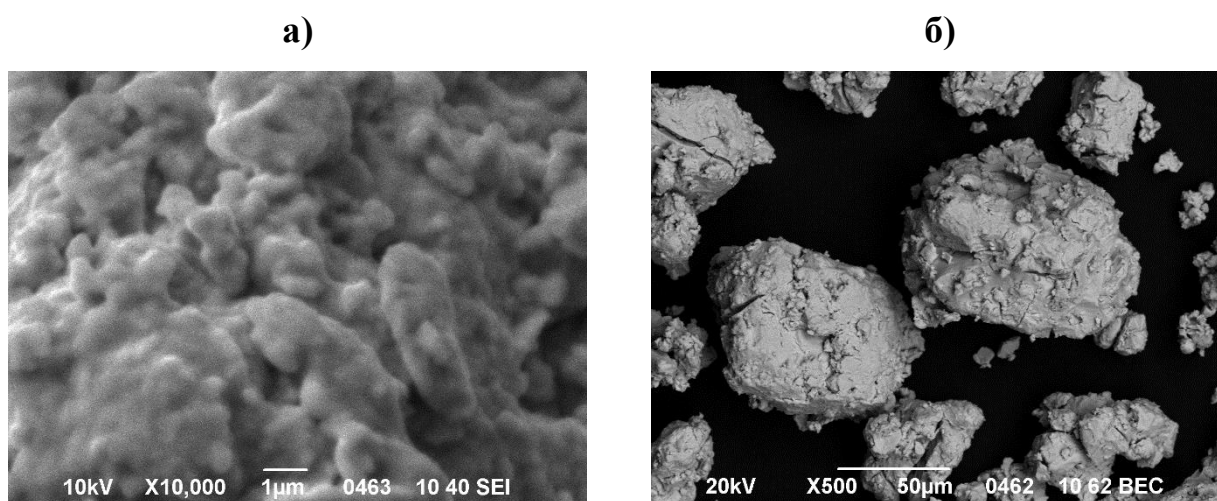


Рисунок 3.6. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$: а) у режимі SEI ($\times 10\,000$ разів); б) у режимі ВЕС ($\times 500$ разів)

Однофазність синтезованої солі підтверджується також результатами сканування ділянки поверхні зразка в характеристичному рентгенівському випромінюванні. Из рис. 3.7 можна бачити рівномірний розподіл елементів Pr, Na, W, O без сегрегацій і ліквацій. Часткова неоднорідність зареєстрованого сигналу викликана екрануванням частини випромінювання деталями рельєфу.

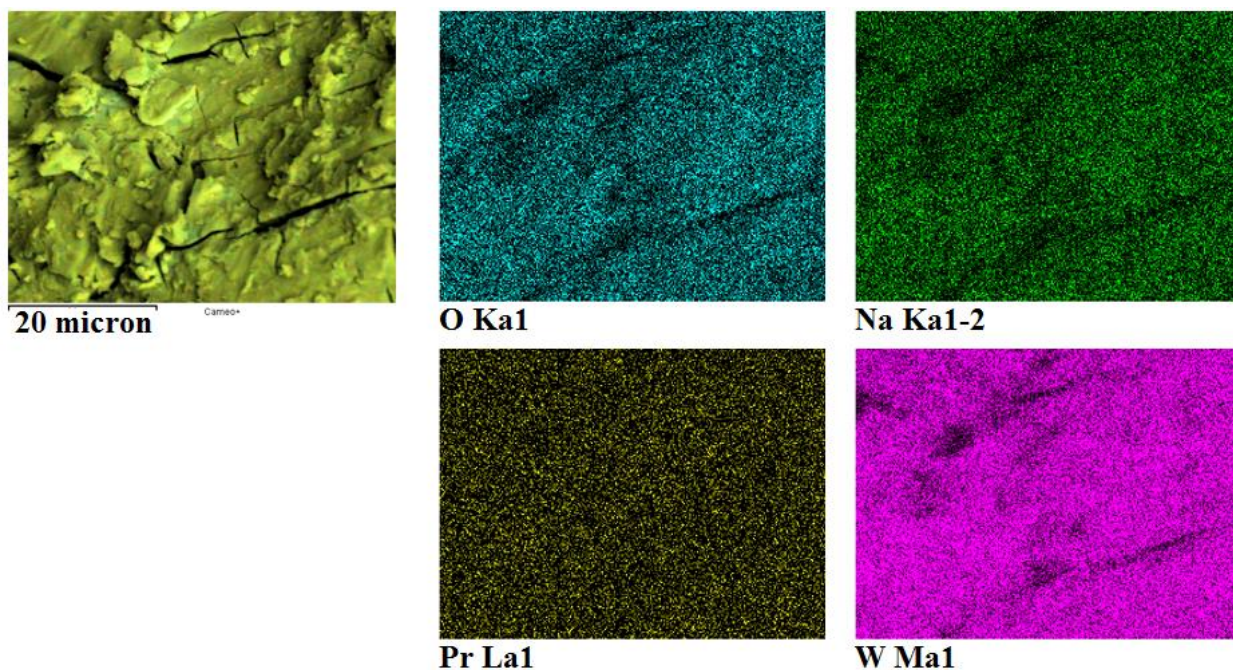


Рисунок 3.7. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні (Pr La1, Na Ka1, W La1, O Ka1)

Рентгеноспектральний аналіз, проведений у різних ділянках повітряно-сухого зразку показав на відсутність значних відхилень від мольного відношення елементів, яке для $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ теоретично становить $\text{Na} : \text{Pr} : \text{W} = 9 : 1 : 10$.

Отримані дані дозволяють встановити, що за розробленою в роботі методикою вдається отримати однофазний продукт – монокристалні зразки $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$.

3.4 Порівняння способів синтезу солей із аніоном $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$

У наш час відомі три способи синтезу солей із гетерополідекавольфрамолантанідат(III)–аніоном. Перший спосіб запропоновано в 1971 р. R.D. Peacock та T.J.R. Weakley [24], від прізвищ котрих і отримав назву відповідний гетерополідекавольфрамолантанідат(III)–аніон $^{9-}$ (Ln — La и лантаніди). Він полягає в підкисленні розчину Na_2WO_4 ацетатною кислотою до $\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$ й додаванні розчинів нітратів або хлоридів лантанідів за 90°C та за ретельного перемішування. При цьому одержання кристалічного осаду відбувається або за повільної кристалізації за кімнатної температури, або за умов охолодження розчину до 5°C . Одержувані за цією методикою солі найчастіше є не середніми, а кислими: $\text{M}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$; $n=8\text{--}17$) [24].

Другий спосіб [20], запропонований у 2006 р., полягає в підкисленні розчину до необхідної кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,80\text{--}1,30$ та стабілізації pH шляхом введення ацетатного буферного розчину за значенням pH , яке відповідає Z отримання гетерополіаніону, й додаванні надлишку розчину талію нітрату. З використанням даного способу в [20–21] вдавалося цілеспрямовано виділяти тільки аморфні талієві солі с гетероатомами Ho(III) та Nd(III) , як середні, так і з заданою кількістю протонів: $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2\text{--}4$, $m = 7\text{--}9$) [20] та $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\text{--}3$, $m = 7\text{--}11$) [21].

Третій спосіб, запропонований у [25], передбачає використання стехіометричних кількостей реагентів ($\nu(\text{Ln}^{3+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 10 : 8$) та створення $Z = 0,80$ додаванням сильної нітратної кислоти. Використання HNO_3 виключає утворення буферного розчину й дозволяє розглядати введений із кислотою іон H^+ як реагент, який повністю витрачається у реакції самозбирання аніону $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

У [26] методами pH -потенціометрії та математичного моделювання було досліджено рівноваги в системі $[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} - \text{H}^+(\text{OH}^-) - \text{H}_2\text{O}$ за різних pH . Було показано, що за $Z = 0,80$ в розчині переважно співіснують іони

G
d
W
O

$^{9-}$ (50 мол.%) та $\text{H}[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ (35 мол.%), а також в менших мольних кількостях іони WO_4^{2-} та $[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-}$. Саме це, а також можливий гідроліз високозарядних аніонів, приводить до часткового утворення кислих солей під час використання розчинів ацетатної кислоти для синтезу гетерополісполук із аніоном зі структурою Пікока–Уіклі. Наявність великої кількості кислого гетерополіаніону зв'язано з можливим перебігом досить глибокого гідролізу високозарядного аніону $[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Використання неконтрольованої кількості ацетатної кислоти створює буферний розчин в досить широкому інтервалі $\text{pH} = 7,0\text{--}7,5$, що стабілізує також більшу кількість $\text{H}[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ й сприяє утворенню кислих солей під час синтезу за умов меншого pH та середніх солей у випадку більших значень pH . Тому в даній роботі було використано саме нітратну кислоту, яку було взято в суворо стехіометричній кількості. Це дало змогу стабілізувати в розчині саме іон $[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ та успішно синтезувати монокристалъну середню сіль $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови синтезу $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого до $Z = 0,80$ водного розчину $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ з відношенням $v(\text{Pr}) : v(\text{W}) = 1 : 10$ та висолюванням дією ацетону. Методами ІЧ та КР-спектроскопії показано належність аніону в синтезованій сполуці до структури Пікока–Уіклі. Розроблена в роботі методика одержання натрію декавольфрамопразеодимату(III) є новою та відрізняється тим, що дозволяє синтезувати середню, а не кислу сіль, що може бути використано для синтезу інших середніх натрію гетерополідекавольфрамолантанідатів(III).

2. Проведено рентгеноструктурний аналіз й одержано фундаментальні дані для кристалічної структури $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ ($a = 18,272(5)$, $b = 18,512(5)$, $c = 20,865(6)$, $\alpha = 113,60(3)$, $\beta = 97,79(3)$, $\gamma = 90,36(3)$, $V = 6\,393(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, триклінна сингонія, пр.гр. $P\bar{1}$). З аналізу результатів РСА встановлено, що структури поліоксовольфраматів подібного типу (як за параметрами ячейки, так і за складом і характером упаковки) в літературі й базах даних структур не описані.

3. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що розмір зерен порошку $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,25\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах 200-450 нм.

4. Однофазність синтезованої солі підтверджено рівномірним контрастом поверхні в режимі зворотно розсіяних електронів і рівномірним розподілом Pr, Na, W, O без сегрегацій і ліквацій під час сканування поверхні в характеристичному рентгенівському випромінюванні (шляхом проведення рентгеноспектрального мікроаналізу).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. – 1990. – 198 с. (Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. – Springer-Verlag. – Berlin. – 1983).
2. Кожевников И.В. Тонкий органический синтез с использованием гетерополисоединений // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, №5. – С. 510–528.
3. Long D.-L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices / D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36, № 1. – P. 105–121.
4. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. Polyoxometallates in Medicine // Chem. Rev. – 1998. – Vol.98, № 1. – P. 327–357.
5. Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications. [Eds. M.T. Pope, A. Müller]. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 428 p.
6. Структура кристаллогидратов молибдатов и вольфраматов церия, празеодима и неодима / А.М. Голуб, К.С. Аганьязов, В.В. Манк, М.В. Мохосоев // Теор. и эксперимент. химия. – 1968. – Т. 4, –№ 5. – С. 705–708.
7. Ozeki T., Yamase T. Effect of Lanthanide Contraction on the Structure of the Decatungstolanthanoate Anions in $K_3Na_4H_2[LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) Crystals // Acta Cryst. – 1994. – Vol. B50. – P. 128–134.
8. Niu J.-J., Wei M.-L., Wang J.-P. A novel 1D polyoxometallate-based coordination polymer $[\{ Pr(DMSO)_6(H_2O) \} (PMo_{12}O_{40}) \cdot CH_3CN]_n$: properties, crystal structure and characterization // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 689. – P. 147–152.
9. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P. Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on α - $[SbW_9O_{33}]^{9-}$ Units // J. Clust. Sci. – 2002. – Vol. 13, № 3. –P. 409–421.
10. Sadakane M., Ostuni A., Pope M.T. Formation of 1 : 1 and 2 : 2 complexes of Ce(III) with the heteropolytungstate anion α_2 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, and their interaction

with proline. The structure of $[\text{Ce}_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 63–67.

11. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. 22-Isopolytungstate Fragment $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48, № 4. – P. 1559–1565.

12. Electrospray mass spectrometry of aqueous solutions of isopolyoxotungstates / D.K. Walanda, R.C. Burns, G.A. Lawrance, [et al.] // J. Clust. Sci. – 2000. – V. 11, № 1. – P. 5–28.

13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – С. 597–602.

14. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 87–88, 227–230.

15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – С. 193–197.

16. Rigaku Oxford Diffraction (2015). CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England.

17. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. – 2009. – Vol. 42. – P. 339–341.

18. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. – 2015. – Vol. A71, Pt 1. – P. 3–8.

19. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. – 2015. – Vol. C71, Pt 1. – P. 3–8.

20. Rozantsev G.M. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions / G.M. Rozantsev, V.V. Ignatyeva // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, № 9. – P. 1509–1515.

21. Rozantsev G.M. Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling / G.M. Rozantsev, V.V. Ignatyeva // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, № 9. – P. 641–647.

22. Shiozaki R. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln(III)(W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La–Yb): the contribution of $4f^n$ electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates / R. Shiozaki, A. Inagaki, A. Nishino [et al.] // J. Alloys Compounds. — 1996. — Vol. 234, № 2. — P. 193–198.

23. Vibration spectra of $\text{XW}_{10}\text{O}_{36}^{n-}$ heteropolyanions / L.P. Kazanskii, A.M. Golubev, I.I. Baburina, [et al.] // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. — 1978. — Vol. 27, №10. — P. 1956–1960.

24. Peacock R.D. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions / R. D. Peacock, T. J. R. Weakley // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. — 1971. — P. 1836–1839.

25. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock–Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology / O. Yu. Mariichak, E. S. Ivantsova, G. M. Rozantsev, [et al.] // Вопр. химии и хим. технологии. — 2015. — № 3. — С. 38–44.

26. Rozantsev G. M. Study of ionic equilibria and computation of thermodynamic characteristics of heteropoly anion formation in $\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ solution / G. M. Rozantsev, V. V. Ignatyeva // Russ. J. Inorg. Chem. — 2014. — Vol. 59, № 9. — P. 1045–1054.