

УДК 546(786+665):546.05:543.427.34

О. Ю. Марійчак, Ю. А. Олексій, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо

Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії, біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії, вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна

**СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ
І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ho(III)–ВМІСНИХ
ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТІВ**

Досліджено утворення Ho(III)–вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до різної кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29$ та 1.50 розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Встановлено умови синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого водного розчину за $Z = 0.80$ шляхом висолювання дією ацетону. Методом ІЧ–спектроскопії показано належність аніону $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})]^{9-}$ в синтезованій сполуці до структури Пікока–Уїклі. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність солі та визначено розмір зерен ($d = 200\text{--}400$ нм). Методами хімічного аналізу та ІЧ–спектроскопії досліджено виділену за $Z = 1.50$ подвійну сіль натрію–гольмію з лакунарним ундекавольфрамат–аніоном, похідним від структури Кеггіна, $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Синтезовано гольмію(III) паравольфрамат Б $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ за обмінної реакцією гольмію(III) нітрату з натрію паравольфраматом Б $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ та методом скануючої електронної мікроскопії доведено його однофазність.

Ключові слова: ізополіаніон, гетерополіаніон, аніон паравольфрамату Б, гольмій, мікроморфологія поверхні.

На даний час Ho(III)–вмісні поліоксовольфрамати є недостатньо вивченими. У [1] розраховано концентраційні та термодинамічні константи рівноважних процесів протонування $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})]^{9-}$, побудовано діаграми розподілу гетерополідекавольфраматгольміат(III)–аніонів, які використано для синтезу талієвих солей з аніоном зі структурою Пікока–Уїклі та контрольованою кількістю протонів – $\text{Tl}_7\text{H}_2[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tl}_6\text{H}_3[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tl}_5\text{H}_4[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. У [2] синтезовано сіль $\text{Na}_5\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ прямою реакцією WO_4^{2-} та Ho^{3+} у водному розчині за pH 2.2. У [3] синтезовано $(\text{NH}_4)_2\text{L}[(\text{Ho}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_9)((\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}))] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (L = піридин-3,5-дикарбоксилат) з використанням в якості прекурсорів амонію метавольфрамату $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ за pH = 3.5. У [4] з A- $\text{Na}_{10}(\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})$ з трилакунарним аніоном зі структурою Кеггіна та Ho^{3+} в ацетатному буферному розчині з pH 4.7 синтезовано $\text{Na}_4\text{K}_8[\{\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ з монолакунарним аніоном зі структурою Кеггіна.

Проведений аналіз літератури [1–5] вказує на складність та непередбачуваність взаємодії іонів лантанодів, зокрема Ho(III), з підкисленими водними розчинами натрію вольфрамату. Ho(III)–вмісні поліоксовольфрамати можуть бути отримані як завдяки реакціям самозбирання з Ho^{3+} та WO_4^{2-} в підкислених водних розчинах [1–2, 5], так і завдяки обмінній взаємодії Ho^{3+} з попередньо синтезованим поліоксовольфрамат–аніоном [3–4]. Представлений результат продовжує дослідження в області хімії Ln(III)–вмісних поліоксовольфраматів, серед яких нами було раніше описано гетерополісполуки з аніоном зі структурою Пікока–Уїклі та

гетероатомами Tm(III) [6], Ce(III) та Ce(IV) [7], Sm(III) [8]. Однак, у попередніх роботах ми обмежувалися лише кислотністю $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ для синтезу гетерополісполук $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6–8] та $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [7] або областю $Z = 0.90\text{--}1.20$ для встановлення границі Z утворення кислих солей $\text{Na}_{9-x}\text{H}_x[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [8], у той час як у представленій роботі проведено дослідження взаємодії гольмію(III) нітрату з розчинами Na_2WO_4 за $Z = 0.80, 1.17, 1.29$ і 1.50 , у яких окрім гетерополівольфрамат-аніону (ГПВА) можливе утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) різного складу. Це дозволило синтезувати $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ й $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ та дослідити їх методами ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні речовини. Розчин Na_2WO_4 готували розчиненням $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Розчин HNO_3 готували з концентрованої HNO_3 (х.ч., $w = 63\%$). Точну концентрацію Na_2WO_4 встановлювали гравіметрично (в формі WO_3 , $\delta = 0.5\%$), а HNO_3 – титруванням наважки перекристалізованої бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (індикатор метиловий червоний, $\delta = 0.5\%$) за описаними в [9–10] методиками. Розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ готували розчиненням $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) у дистильованій воді. Концентрацію Ho(III) визначали прямим комплексонометричним титруванням розчином трилону Б в ацетатному буферному розчині з pH 5.5 ($74.8\text{ г CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), 1 фіксанал CH_3COOH) (індикатор ксиленоловий помаранчевий) [11].

ІЧ-спектроскопічний аналіз. Інфрачервоні (ІЧ) спектри синтезованих солей, висушених на повітрі за кімнатної температури (293–298 K), записували на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin–Elmer) в області хвильових чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для цього наважки солей 3 мг перетирали з 600 мг кристалічного KBr (ос.ч.) та спресовували у тонкі диски.

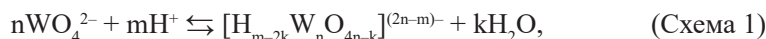
Атомно-абсорбційна спектроскопія. Визначення вмісту Натрію(I) в солях ($\delta = 2\%$) проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3» в полум'ї ацетилен-повітря з аналітичною лінією 589.6 нм, використовуючи в якості джерела резонансного випромінювання високочастотну безелектродну лампу ВСБ–2 (за сили струму $I = 70\text{ мА}$).

Мікроскопічний аналіз. Мікроскопічні дослідження проводили методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі JSM–6490LV (JEOL, Японія). Сканування поверхні порошоків $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ проводили для висушених на повітрі зразків, нанесених на графітовий скотч, у режимі зворотно-розсіяних електронів (BEC) під час елементного аналізу та в режимі вторинних електронів (SEI) під час дослідження мікроморфології поверхні одержаних солей. Елементний аналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Методики синтезу. Для синтезу солей півторакратний мольний надлишок (в перерахунку на ІПВА) або стехіометричну кількість (для синтезу ГПВА) $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ додавали за інтенсивного перемішування до 0.1 M розчинів Na_2WO_4 , підкислених

до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29, 1.50$. Саме ці значення Z відповідають утворенню гетерополідекавольфрамогільміат(III)-аніону ($[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($Z = 0.80$)), паравольфрамат-аніонів ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ ($Z = 1.17$), $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ($Z = 1.29$)), метавольфрамат-аніону ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z = 1.50$)) згідно з загальними схемами 1–2 [1, 5, 12]:

– для ПВА:



– для ГПВА:



Осади одержували з двох типів розчинів. З нерівноважного розчину – до підкисленого до необхідної кислотності Z розчину Na_2WO_4 відразу додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$. З рівноважного розчину – підкислений розчин Na_2WO_4 залишали на 2 місяці для досягнення рівноваги між окремими ПВА та після цього додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$. Додавання Ho(III) проводили за інтенсивного перемішування. Утворені осади перемішували протягом 4 годин та залишали за 279 К на 3 доби. Після чого відокремлювали осад від маточного розчину фільтруванням через фільтр «синя стрічка», промивали холодною дистильованою водою, висушували на повітрі до постійної маси.

Для синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ було використано 0.1 М розчин Na_2WO_4 , підкислений до кислотності $Z = 0.80$, до якого по краплях додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ за ретельного перемішування. Після зливання компонентів у стехіометричному співвідношенні $\text{Ln}:\text{W} = 1:10$ до системи додавали ацетон (до 50 об. %) та спостерігали утворення світло-жовтого кристалічного осаду. Знайдено (розраховано) для кристалів $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 9.0$ (8.7), $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 6.0$ (5.9), $\text{WO}_3 - 72.1$ (72.4), $\text{H}_2\text{O} - 13.1$ (13.0); вихід 91%.

З підкислених до $Z = 1.17, 1.29$ та 1.50 0.1 М розчинів Na_2WO_4 було виділено рентгенаморфні осади світло-жовтого кольору, результати хімічного аналізу яких приведено в таблиці.

Встановлено, що утворення поліоксвольфрамату з ундекавольфрамат-аніоном $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (розраховано, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 0.89$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 10.88$, $\text{WO}_3 - 73.44$, $\text{H}_2\text{O} - 14.79$) спостерігається за кислотності $Z = 1.50$ ($\text{pH} = 3.71$ до моменту додавання гольмію нітрату) з виходом за Вольфрамом 12.2 % після попереднього відокремлення фази зі співвідношенням компонентів $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 1:9.70$. Слід зазначити, що за описаною в [2] методикою, яка відрізняється від запропонованої у даній роботі, вихід $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ становив 9.1 %.

Синтез гольмію(III) паравольфрамату Б з натрію паравольфрамату Б проводили наступним чином. Наважку $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (1.1381 г, $3.165 \cdot 10^{-4}$ моль) розчиняли в 100 мл дистильованої води та за інтенсивного перемішування додавали розчин гольмію(III) нітрату ($C = 0.2298$ моль/л, $V = 4.59$ мл, $1.055 \cdot 10^{-3}$ моль). Одержаний жовтуватий осад перемішували протягом 8 годин за 279 К та залишали за цієї ж температури на 3 доби. Після чого осад відділяли від розчину фільтруванням, промивали холодною водою та висушували на повітрі до постійної маси. Для одержання $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ до розчину натрію вольфрамату

Таблиця
Результати хімічного аналізу осадів, отриманих за $Z = 1.17-1.50$

Table

The results of chemical analysis of solids isolated at $Z = 1.17-1.50$

Результати хімічного аналізу	w, мас. %		
	Ho ₂ O ₃	WO ₃	H ₂ O
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.17$	15.06	69.48	13.25
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.17$	15.50	67.48	14.08
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.29$	14.26	71.02	13.82
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.29$	17.02	67.52	13.92
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$	12.50	74.37	13.22
Знайдено для кристалічного осаду Na ₂ Ho ₂ [Ho ₂ (H ₂ O) ₁₀ W ₂₂ O ₇₂ (OH) ₂] ₃ ·46H ₂ O, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$ після відокремлення рентгенаморфного осаду	10.82 Ho ₂ O ₃ , 0.80 Na ₂ O	74.35	14.63
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.50$	17.73	64.99	17.20

($C_w = 0.20$ моль/л, $V = 200$ мл) додавали нітратну кислоту ($C = 0.6127$ моль/л; $V = 38.19$ мл) до досягнення кислотності $Z = 1.17$. За 2 тижні білі кристали Na₁₀[W₁₂O₄₀(OH)₂]₂·27H₂O відділяли від розчину фільтруванням, промивали холодною водою та висушували на повітрі до постійної маси. Знайдено (розраховано) для світло-жовтого порошку Ho₁₀[W₁₂O₄₀(OH)₂]₃·54H₂O, мас. %: Ho₂O₃ – 16.7 (16.8), WO₃ – 73.9 (74.1), H₂O – 9.2 (9.1); вихід 93%.

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

1. Кислотність $Z = 0.80$. За результатами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії (рис. 1) виділеному кристалічному осаду приписано формулу Na₉[Ho(W₅O₁₈)₂]₂·23H₂O. Характер коливань каркасу Вольфрам–Оксиген в ІЧ-спектрі солі свідчить про наявність у її складі гетерополіаніону 10-го ряду зі структурою Пікока–Уіклі, [Ho(W₅O₁₈)₂]⁹⁻. Синтез цієї середньої солі був виконаний за методикою, раніше розробленою для отримання солей із іншими Ln-гетероатомами [6, 13].

Мікроскопічний аналіз показує, що поверхня зерен Na₉[Ho(W₅O₁₈)₂]₂·23H₂O має нечіткі розмиті границі. Розмір зерен зразка знаходиться у межах 200–400 нм (рис. 2a). Рівномірний контраст поверхні в режимі ВЕС свідчить про однофазність одержаної сполуки (рис. 2b).

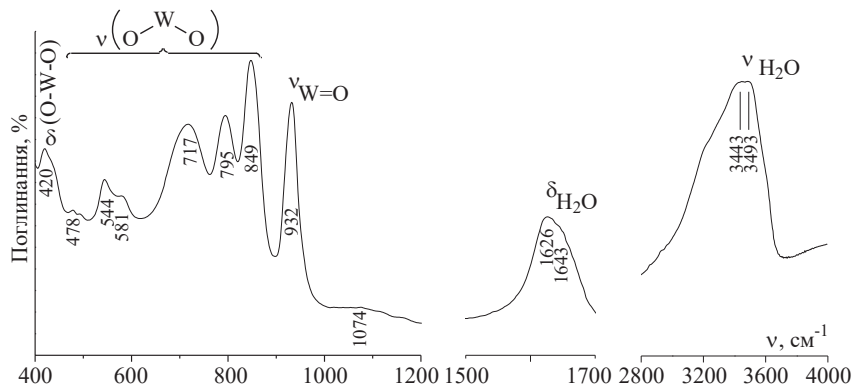


Рис. 1. ІЧ-спектр $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1. FT-IR spectrum for $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

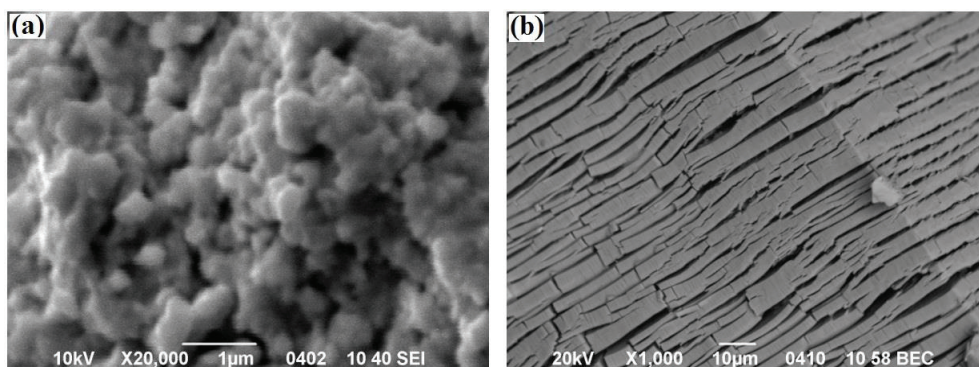


Рис. 2. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$:
(a) у режимі SEI ($\times 20\,000$ разів); (b) у режимі BEC ($\times 1\,000$ разів).

Fig. 2. SEM image for $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ powder surface:
(a) in SEI mode ($\times 20,000$); (b) in BEC mode ($\times 1,000$).

На мікрофотографіях порошку солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Ho, Na, W, O без сегрегацій і ліквацій, що підтверджує однофазність продукту (рис. 3).

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошку з різною площею підтвердив результати класичного хімічного аналізу та склав для $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ мольне відношення елементів Ho:Na:W = 1.0:9.1:10.1 (розраховане Ho:Na:W = 1.0:9.0:10.0).

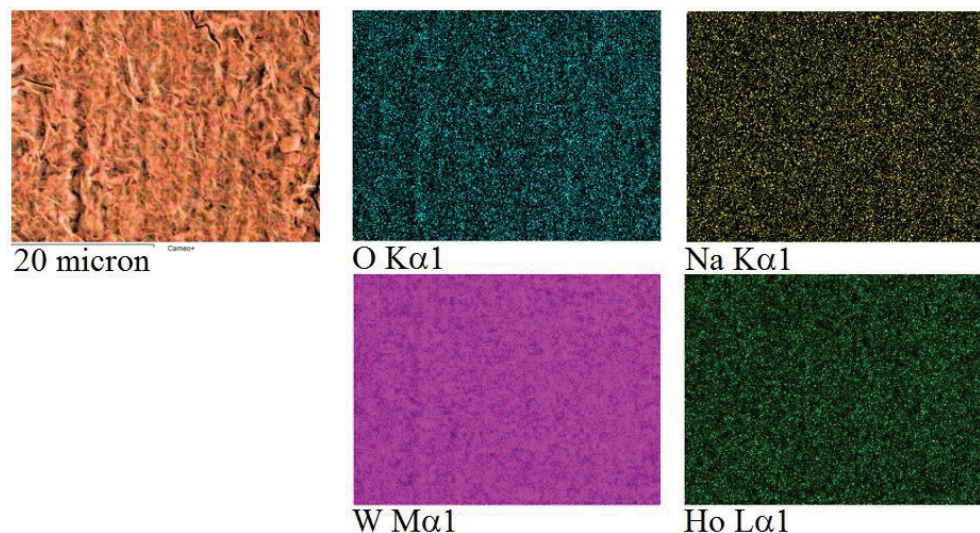


Рис. 3. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ в характеричному рентгенівському випромінюванні.

Fig. 3. Image of the $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation.

2. Кислотність $Z = 1.17\text{--}1.50$. Усі виділені з нерівноважних і рівноважних розчинів за $Z = 1.17\text{--}1.50$ осади виявилися рентгенаморфними, що не дозволило провести належну ідентифікацію їх будови. Відношення Ho:W (див. таблицю) у складі солей, виділених із нерівноважних розчинів (1:3.76 для $Z = 1.17$, 1:4.06 для $Z = 1.29$, 1:4.85 для $Z = 1.50$) і рівноважних розчинів (1:3.54 для $Z = 1.17$, 1:3.23 для $Z = 1.29$, 1:3.86 для $Z = 1.50$), також не відповідають індивідуальним сполукам, та, скоріш за все, свідчать про утворення сумішей гольмію паравольфрамату Б (відношення Ho:W = 1:3.60) та гольмію гідрогептавольфрамату $\text{Ho}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (відношення Ho:W = 1:4.20). ІЧ-спектри цих фаз також не можна віднести до ІЧ-спектрів індивідуальних гольмію гептавольфраматів [14] або паравольфраматів Б [15–16].

Виявився цікавим той факт, що в інтервалі $Z = 1.17\text{--}1.50$ у складі осадів, виділених із нерівноважних розчинів, лінійно зростає вміст W(VI), у той час як вміст Ho(III) зменшується (рис. 4). Це дозволяє синтезувати зразки з заданим вмістом Гольмію(III) та Вольфраму(VI), що може виявитися цікавим із точки зору цілеспрямованого одержання фаз із необхідним співвідношенням Ho:W.

За результатами хімічного аналізу (таблиця) та з урахуванням даних ІЧ-спектроскопії (рис. 5) виділені за $Z = 1.50$ з нерівноважного розчину кристали можна ідентифікувати як натрію–гольмію ундекавольфрамогольміат(III) – $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Як було показано в [2], в аніоні $[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$ два атоми Гольмію виступають містками, які додатково стабілізують два лакунарних фрагменти зі структурою Кеггіна, котрі з'єднані двома термінальними атомами Оксигену.

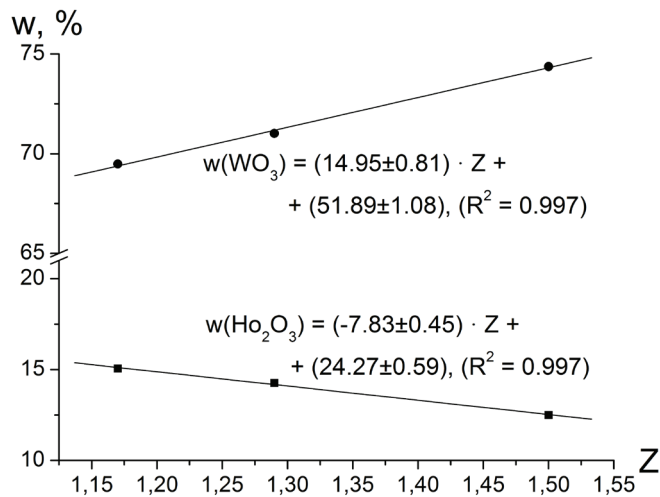


Рис 4. Залежність вмісту WO_3 та Ho_2O_3 в осадах, виділених із нерівноважних розчинів, від Z осадження.

Fig. 4. Dependence of the content of WO_3 and Ho_2O_3 in solids isolated from nonequilibrium solutions on Z of precipitation.

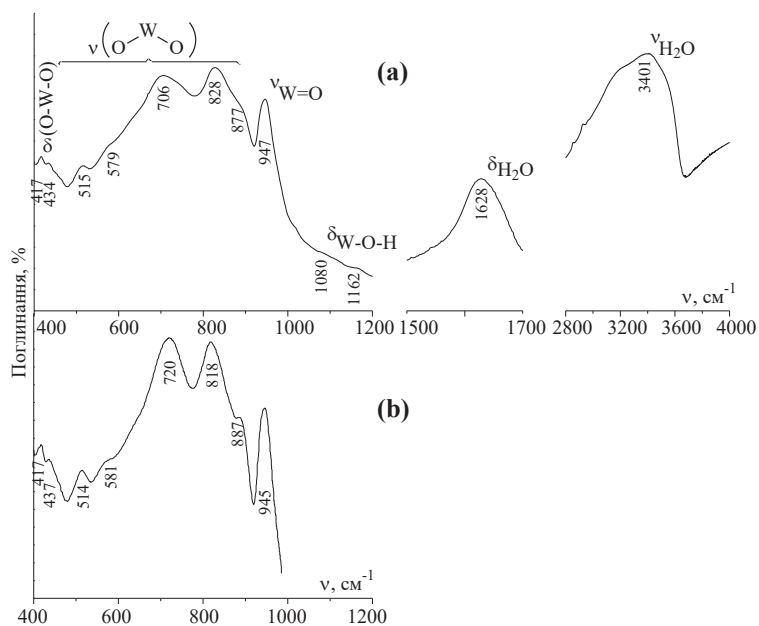


Рис 5. ІЧ-спектри: (a) $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (синтезований у роботі за $Z = 1.50$); (b) $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ [2].

Fig. 5. FT-IR spectra: (a) $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (synthesized at $Z = 1.50$ in this work); (b) $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (taken from [2]).

3. Синтез $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Гольмію(III) паравольфрамат Б $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ було синтезовано з натрію паравольфрамату Б за обмінною реакцією. Відсутність іонів $\text{Na}(\text{I})$ у складі синтезованої солі доведено методами атомно-абсорбційної спектроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу.

ІЧ-спектр солі (рис. 6а) за характером коливань у каркасі Вольфрам-Оксиген є подібним до ІЧ-спектру ніколу паравольфрамату Б, будову аніону в якому підтверджено методом РСА (рис. 6b [16]), що вказує на присутність саме цього аніону в отриманій солі.

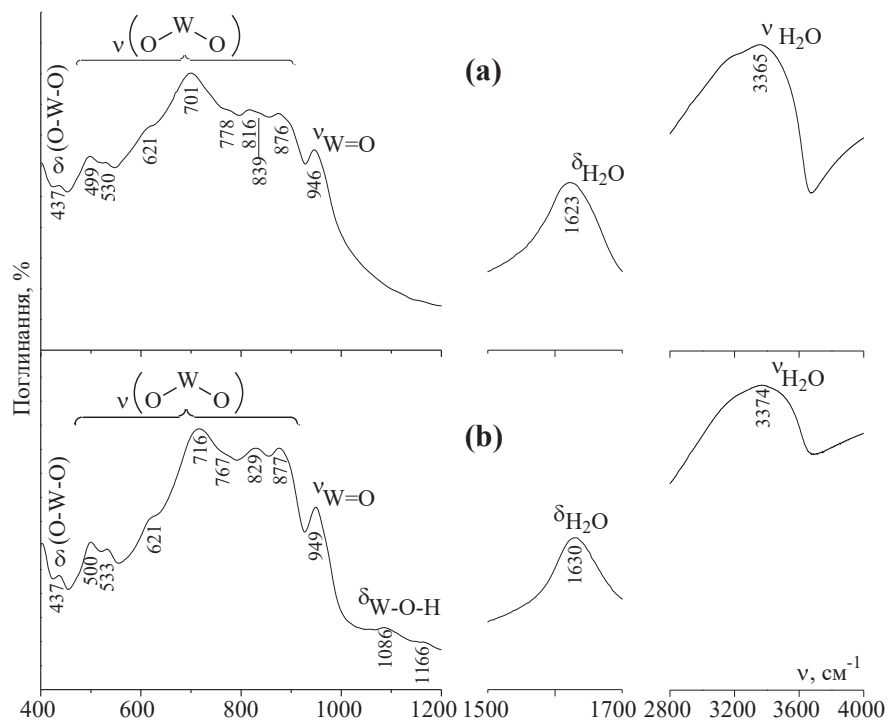


Рис. 6. ІЧ-спектри: (а) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (синтезований із натрію паравольфрамату); (б) $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ [16].

Fig. 6. FT-IR spectra: (a) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (synthesized from sodium paratungstate B); (b) $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (taken from [16]).

Мікроскопічний аналіз показав, що поверхня зерен одержаних солей має нечіткі розмиті границі. Розмір зерен зразка знаходиться у межах 200–450 нм (рис. 7а). Рівномірний контраст поверхні в режимі зворотно-розсіяних електронів ВЕС (рис. 7б) може свідчити про однофазність одержаної сполуки.

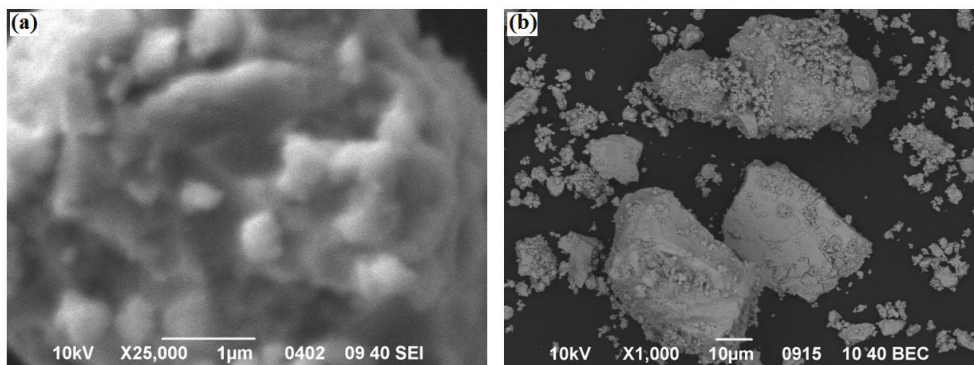


Рис. 7. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$:
(a) у режимі вторинних електронів; (b) у режимі зворотно-розсіяних електронів.

Fig. 7. SEM image of $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ powder surface:
(a) in the mode of secondary electrons; (b) in the mode of backscattered electrons.

На мікрофотографіях порошку солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Ho, W, O без сегрегацій і лікваций, що також підтверджує однофазність продукту (рис. 8).

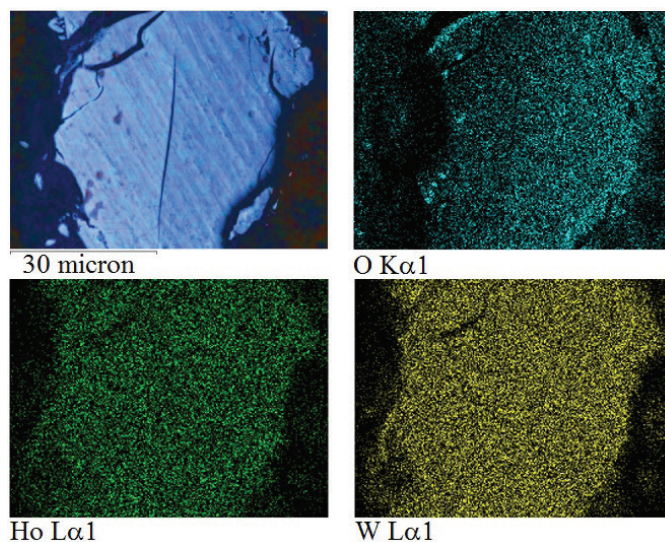


Рис. 8. Зображення поверхні порошку $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

Fig. 8. Image of $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого до $Z = 0.80$ водного розчину з відношенням $\nu(\text{Ho}):\nu(\text{W}) = 1:10$ та з додаванням ацетону. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено належність аніону в синтезованій сполуці до структури Пікока–Уїклі. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що сіль є однофазною і розмір її зерен $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах 200–400 нм. Розроблена в роботі методика одержання натрію гетерополідекавольфрамогольміату(III) є новою й дозволяє синтезувати середню сіль, що може бути використано для синтезу інших середніх натрію гетерополідекавольфрамолантанідатів(III).

2. Методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$ відбувається кристалізація натрію-гольмію ундекавольфрамату $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ з лакунарним метавольфрамат-аніоном зі структурою Кеггіна.

3. За обмінною реакцією гольмію(III) нітрату з натрію паравольфраматом Б синтезовано гольмію(III) паравольфрамат Б, будова аніону в якому ідентифікована методом ІЧ-спектроскопії. Методом скануючої електронної мікроскопії доведено однофазність зразку та встановлено, що розмір зерен $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах 200–450 нм.

ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект 0119U100025).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, N 9. – P. 1509-1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
2. 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, N 4. – P. 1559-1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
3. Zhang Z. Self-Assembly of Isopolyanion Clusters and Lanthanide-Organic Units into 2D Layers: $(\text{NH}_4)_2[(\text{Ho}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_9)(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})]n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Tb, Ho) // J. Clust. Sci. – 2011. – Vol. 22, N 1. – P. 705-714. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0416-0>
4. Firasat H., Sandriesser S., Speldrich M., Patzke G.R. A new series of lanthanoid containing Keggin-type germanotungstates with acetate chelators: $[(\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O}))_2]^{2-}$. (Ln=Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)) // J. Solid State Chem. – 2011. – Vol. 184, N 1. – P. 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.005>
5. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. – 1971. – P. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 3. – С. 38-44.
7. Марійчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез, ІК-спектроскопічний аналіз і мікроморфологія поверхності Се(III) і Се(IV)-содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 42-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388)

8. Марійчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. Синтез и исследование гетерополидекавольфрамосамарата в(III) с анионом со структурой Пикока–Уикли // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – № 6 (115). – С. 23-31.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 400 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
12. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavalova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ // J. Coord. Chem. – 2010. – Vol. 63, N 10. – P. 1678-1689. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.489947>
13. Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. Спосіб одержання лантаноїд(III)-вмісних поліоксовольфраматів // Патент України 121322. Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, СЗОВ 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. – 5 с.
14. Wang X.-F., Cao J., Huang K.-L., Xu Y.-Q., Chi Y.-N., Hu C.-W. 3D Coordination Polymer of $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ Stabilized by a Copper(II) Complex and Sodium Cations: Structure, Solid-State Stability, and Aqueous Solution Behavior // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – N 10-11. – P. 1788-1792. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200810>
15. Gumerova N.I., Dobrov A., Roller A., Rompel A. Iron(II) and copper(II) paratungstates B: a single-crystal X-ray diffraction study // Acta Cryst. C. – 2018. – Vol. 74, N 11. – P. 1252-1259. <https://doi.org/10.1107/S2053229618010021>
16. Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V. Crystal structure of nickel paratungstate B $\text{Ni}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ // J. Struct. Chem. – 2011. – Vol. 52, N 1. – P. 111-117. <https://doi.org/10.1134/S002247661101015X>

Стаття надійшла до редакції 22.06.2020

А. Ю. Марійчак, Ю. А. Олексій, Г. М. Розанцев, С. В. Радио
Донецкий национальный университет имени Василя Стуса,
факультет химии, биологии и биотехнологий, кафедра неорганической,
органической и аналитической химии,
ул. 600-летия, 21–215А, Винница, 21027, Украина

СИНТЕЗ, ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ho(III)– СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ

Исследовано образование Ho(III)–содержащих полиоксовольфраматов в подкисленных до различной кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29$ и 1.50 растворах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Установлены условия синтеза $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ из подкисленного водного раствора при $Z = 0.80$ путем высаливания действием ацетона. Методом ИК–спектроскопии показана принадлежность аниона $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в синтезированном соединении к структуре Пикока–Уикли. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность соли и определен размер зерен ($d = 200\text{--}400$ нм). Разработанная в работе методика получения декавольфрамогольмиата(III) натрия является новой и отличается тем, что позволяет синтезировать среднюю соль, что может быть использовано для синтеза других средних солей гетерополидекавольфрамолантанидатов(III) натрия. В результате попыток синтезировать соли при взаимодействии нитрата гольмия(III) с подкисленными до $Z = 1.17$ и 1.29 водными растворами вольфрамата натрия были выделены рентгенаморфные осадки, которые, скорее всего, представляют собой смеси паравольфрамата Б и гептавольфрамата гольмия. Методами химического анализа и ИК–спектроскопии исследована выделенная при $Z = 1.50$ двойная соль натрия–гольмия $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ с лакунарным ундекавольфрамат–анионом, производным от структуры Кеггина. Синтезирован паравольфрамат Б гольмия(III) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ по обменной реакции

нитрата гольмия(III) с паравольфраматом Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и методом сканирующей электронной микроскопии доказана его однофазность. Установлено, что размер зерен образца находится в пределах 200–450 нм. Отсутствие ионов натрия(I) в составе синтезированной соли доказано методами атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с различной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Na, Ho, W и O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов.

Ключевые слова: изополианион, гетерополианион, анион паравольфрамата Б, гольмий, микроморфология поверхности.

O. Yu. Mariichak, Yu. A. Oleksii, G. M. Rozantsev, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21–215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

SYNTHESIS, FT-IR SPECTROSCOPY AND SURFACE MICROMORPHOLOGY OF Ho(III)-CONTAINING POLYOXOTUNGSTATES

The formation of Ho(III)-containing polyoxotungstates in acidified to different acidity $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29, \text{ and } 1.50$ solutions of the $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ system was studied. The conditions for the synthesis of $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to $Z=0.80$ and with acetone admixture were elaborated. The FT-IR spectroscopy was used to determine the belonging of anion $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})]^{9-}$ in the synthesized compound to the Peacock-Weakley type of structure. By the method of scanning electron microscopy salt is proved to be single-phase, and its grain size is in the range 200-400 nm. The technique developed in this work for the preparation of sodium decatungstoholmiate(III) is new and differs in that it allows one to synthesize a normal salt, which can be used for the synthesis of other normal salts of sodium heteropoly decatungstolanthanidates(III). As a result of attempts to synthesize salts by the interaction of holmium(III) nitrate with aqueous solutions of sodium tungstate acidified to $Z = 1.17$ and 1.29, X-ray amorphous solids were obtained, which most likely are mixtures of paratungstate B and holmium heptatungstate. Using the methods of chemical analysis and FTIR spectroscopy, the conditions for the formation of a sodium-holmium double salt with lacunar undecatungstate anion, derived from Keggin structure $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ are established. Procedure for the synthesis of holmium(III) paratungstate B $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ by the exchange reaction of holmium(III) nitrate with sodium paratungstate B was elaborated, and by the method of scanning electron microscopy it is proved to be single-phase. It was found that the grain size of the sample is in the range 200–450 nm. The absence of sodium(I) ions in the composition of the synthesized salt was proved by atomic absorption spectroscopy and EDX. Microphotographs of the salt powders $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18/2})] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ in the characteristic X-ray radiation show no zones with different surface morphologies, and show uniform distribution of Na, Ho, W, O is observed without segregation, which confirms the single-phase nature of the products.

Key words: isopoly anion, heteropoly anion, paratungstate B anion, Holmium, surface micromorphology.

REFERENCES

1. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509-1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
2. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. *22-Isopolytungstate Fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions*. Inorg. Chem. 2009, vol. 48, no 4, pp. 1559-1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
3. Zhang Z. *Self-Assembly of Isopolyanion Clusters and Lanthanide-Organic Units into 2D Layers: $(NH_4)_2[(Ho_3(HL)_3(H_2O)_9)((H_2W_{12}O_{40}))]nH_2O$ ($Ln = Gd, Tb, Ho$)*. J. Clust. Sci. 2011, vol. 22, no 1, pp. 705-714. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0416-0>
4. Firasat H., Sandriesser S., Speldrich M., Patzke G.R. *A new series of lanthanoid containing Keggin-type germanotungstates with acetate chelators: $[(Ln(CH_3COO)GeW_{11}O_{39}(H_2O))_3]^{12-}$. ($Ln=Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)$)*. J. Solid State Chem. 2011, vol. 184, no 1, pp. 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.005>
5. Peacock R.D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. 1971, pp. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2015, no 3, pp. 38-44.
7. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sintez, IK-spektroskopicheskii analiz i mikromorfologiya poverkhnosti Ce(III) i Ce(IV)-soderzhashchikh geteropolivol'framatov s anionom so strukturoy Pikoka-Uikli* [Synthesis, FTIR spectroscopy, and surface micromorphology of Ce(III) and Ce(IV)-containing heteropoly tungstates with Peacock-Weakley structure of anion]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3 (63), pp. 42-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388) (in Russian)
8. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sintez i issledovaniye geteropolidekavol'framosamaratov(III) s anionom so strukturoy Pikoka-Uikli* [Synthesis and study of heteropoly decatungstosamarates(III) with Peacock-Weakley type anion]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2017, no 6 (115), pp. 23-31. (in Russian)
9. Charlot G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya, 1965, 975 p. (in Russian)
10. Korostelev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]. Moscow, Nauka, 1964, 400 p. (in Russian)
11. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric Titrations]. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (in Russian)
12. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. *Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate $B Co_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$* . J. Coord. Chem. 2010, vol. 63, no 10, pp. 1678-1689. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.489947>
13. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sposib oderzhannya lantanoyid(III)-vmisnykh polioksovolframativ* [The method of obtaining of lanthanide(III)-containing polyoxotungstates]. Patent of Ukraine, no. 121322. Application № u2017 07269 from 10.07.2017, IPC (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), date of publication 27.11.2017, Bull. no. 22. (in Ukrainian)
14. Wang X.-F., Cao J., Huang K.-L., Xu Y.-Q., Chi Y.-N., Hu C.-W. *3D Coordination Polymer of $[HW_7O_{24}]^{5-}$ Stabilized by a Copper(II) Complex and Sodium Cations: Structure, Solid-State Stability, and Aqueous Solution Behavior*. Eur. J. Inorg. Chem. 2013, no 10-11, pp. 1788-1792. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200810>
15. Gumerova N.I., Dobrov A., Roiler A., Rompel A. *Iron(II) and copper(II) paratungstates B: a single-crystal X-ray diffraction study*. Acta Cryst. C. 2018, vol. 74, no 11, pp. 1252-1259. <https://doi.org/10.1107/S2053229618010021>
16. Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V. *Crystal structure of nickel paratungstate $B Ni_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$* . J. Struct. Chem. 2011, vol. 52, no 1, pp. 111-117. <https://doi.org/10.1134/S002247661101015X>