

УДК 546(786+659):546.05:543.421/424:543.427.34

*А.Ю. Марийчак, Г.М. Розанцев, С.В. Радио***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИДЕКАВОЛЬФРАМОСАМАРАТОВ(III) С АНИОНОМ СО СТРУКТУРОЙ ПИКОКА-УИКЛИ****Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница**

Определены условия синтеза средней соли гетерополидекавольфрамосамарата(III) натрия $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,80$) и кислых солей с гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионом $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,90$) и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$) из подкисленных до $Z=v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})=0,80-1,00$ водных растворов вольфрамата натрия с соотношением $v(\text{Sm}):v(\text{W})=1:10$ при добавлении ацетона. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность гетерополианиона в выделенных солях к структуре Пикока-Уикли. Методом сканирующей электронной микроскопии доказана однофазность $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ и установлено, что размер зерен соли находится в пределах 250–550 нм. По данным термогравиметрии, термическое разложение соли сопровождается процессами дегидратации; конечными продуктами термолитиза являются фазы $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{WO}_4$, идентифицированные методом РФА. С привлечением данных РФА подтверждено уменьшение количества натрия(I) в составе синтезированных солей $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что граничной кислотностью, при которой возможно выделение солей с гетерополианионом со структурой Пикока-Уикли и Sm-гетероатомом, является $Z=1,10$.

Ключевые слова: гетерополивольфрамат, гетерополианион со структурой Пикока-Уикли, самарий, ИК-спектроскопия, микроморфология поверхности.

Введение

В настоящее время известны три группы Sm-содержащих полиоксвольфраматов, построенных из лакунарных изополивольфрамат-анионов [1–6]. К первой группе можно отнести гетерополивольфрамосамараты 10-го ряда с анионом со структурой Пикока-Уикли, $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, в котором два лакунарных пентавольфрамат-аниона $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, производных от аниона со структурой Линдквиста $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, координированы к Sm-гетероатому [2–4]. Ко второй группе можно отнести соединение с анионом 11-го ряда, $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$, в котором ионы Sm(III) выступают мостиками, дополнительно стабилизирующими лакунарные метавольфрамат-анионы со структурой Кеггина. При этом анионы 11-го ряда соединены двумя μ_2 -O вершинами [5]. К третьей группе относятся соли с V-образным полианионом $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{28}\text{O}_{93}(\text{OH})_2]^{14-}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$), которые были выделены прямой реакцией Ln^{3+} и WO_4^{2-} в подкисленных водных растворах при pH 2 [6]. Было установлено, что кластер {W28} состоит

из двух ундекавольфраматов {W11}, лакунарных производных аниона со структурой Кеггина и фрагмента гексавольфрамата {W6}. Кроме того, в твердом состоянии два фрагмента {W28} соединяются друг с другом ионами Ln(III), формируя анион {W56}, $([\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{28}\text{O}_{93}(\text{OH})_2]^{14-})_2$ [6].

Представленная работа продолжает исследование [7,8] по установлению оптимальных условий синтеза гетерополисоединений с анионом со структурой Пикока-Уикли и представляет итоги получения и исследования свойств соединений с анионом $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Полученные результаты позволили установить предел кислотности водного раствора, при котором возможно выделение солей с гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионом.

Интерес к получению соединений с анионом со структурой Пикока-Уикли обусловлен перспективами их практического использования. Так, установлено [9], что растворы натриевых солей с анионами $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$; $C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) оказывают антимикробное действие на грамположительные микроорганизмы (стафилококки и дрожжеподобные грибы

рода *Candida*), а также вызывают морфологические изменения грамотрицательной микрофлоры. Соединение $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ также нашло применение для получения плёнок Ленгмюра-Блоджетт [10]: синтез гибридного $\text{Sm}(\text{III})$ -содержащего полиоксометаллата $(\text{DDTA})_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (DDTA – катион додецилтриметиламмония, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$), в котором гидрофильные ядра инкапсулируются гидрофобными оболочками из алкильных радикалов, был проведен по обменной реакции $(\text{DDTA})\text{Br}$ с $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом саму натриевую соль получали по предложенной в [2] методике, которая за счет использования ацетатного буферного раствора может приводить к образованию кислых солей с разным числом протонов $\text{Na}_{(9-x)}\text{H}_x[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-2$). Поэтому результаты данной работы могут представлять интерес с точки зрения установления условий синтеза как средней, так и кислых солей с анионом $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ с целью дальнейшего изучения их свойств и реакционной способности.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ($C_w=0,5451$ моль/л) был приготовлен путем растворения $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.») в дистиллированной воде. Раствор азотной кислоты ($C=0,4136$ моль/л) был получен путем разбавления концентрированной HNO_3 («х.ч.», 63%). Раствор нитрата самария ($C=0,2300$ моль/л) готовили растворением навески $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.») в дистиллированной воде. Точную концентрацию Na_2WO_4 устанавливали гравиметрически (в форме WO_3 , $\delta=0,5\%$), HNO_3 – титрованием навески перекристаллизованного декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный; $\delta=0,5\%$), $\text{Sm}(\text{III})$ – прямым комплексометрическим титрованием раствором трилона Б в ацетатном буферном растворе с рН 5,5 (74,8 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), 1 фиксанал CH_3COOH в 1 л раствора; индикатор ксиленоловый оранжевый; $\delta=0,8\%$). Подробные методики описаны в [7,8]. Для выделения солей с гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионом использовали ацетон («ч.д.а.»).

ИК-спектроскопический анализ

Для идентификации аниона в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры воздушно-сухих образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Для этого

навески образцов $0,0030$ г перетирали с $0,6000$ г кристаллического KBr («ос.ч.») и спрессовывали в тонкие диски.

Микроскопический анализ

Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6490LV (JEOL). Съёмка поверхности порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ проводилась для воздушно-сухого образца, нанесенного на токопроводящий графитовый скотч. Элементный анализ выполнен в режиме обратно рассеянных электронов (BEC). Изучение морфологии поверхности проведено в режиме вторичных электронов (SEI). Использование графита улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Атомно-абсорбционная спектроскопия

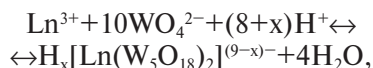
Определение содержания натрия(I) в солях ($\delta=1,5\%$) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн-3» в пламени ацетилен-воздух ($\lambda=589,6$ нм), используя в качестве источника резонансного излучения высокочастотную безэлектродную лампу ВСБ-2 (сила тока $I=70$ мА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолитиза полученных солей методом порошка выполняли на рентгендифрактометре «ДРОН-3» (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Рентгенограммы записывали в области брегговских углов $3^\circ < \theta < 30^\circ$.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе Q1500D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне $20-700^\circ\text{C}$. Скорость повышения температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$; образцы находились в керамическом тигле без крышки.

Методика синтеза солей

Для синтеза солей в растворах вольфрамата натрия ($C_w=0,1000$ моль/л) создавали кислотность $Z=v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})=0,80-1,20$ введением HNO_3 . После чего добавляли по каплям стехиометрическое количество раствора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$. И использованные значения Z соответствуют образованию гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионов $\text{H}_x[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{(9-x)-}$ ($x=0-4$) [7,8,11]:



$$Z = \frac{v(\text{H}^+)}{v(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{8+x}{10}$$

Все синтезы проведены при комнатной температуре (22–25°C).

Для синтеза $\text{Na}_9[\text{SmW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ к 57,96 мл дистиллированной воды приливали раствор вольфрамата натрия ($V=18,35$ мл, $C=0,5451$ моль/л) и по каплям при интенсивном перемешивании вливали раствор HNO_3 ($V=19,34$ мл, $C=0,4136$ моль/л), создавая $Z=0,80$. После этого, очень медленно по каплям при интенсивном перемешивании добавляли раствор $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ($V=4,35$ мл, $C=0,2300$ моль/л). Следует отметить, что следующую каплю прибавляли только после того, как система становилась гомогенной после прибавления предыдущей капли раствора нитрата самария. Синтез кислых солей с гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионом $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,90$; $V(\text{H}_2\text{O})=55,54$ мл, $V(\text{HNO}_3)=21,76$ мл) и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$; $V(\text{H}_2\text{O})=53,12$ мл, $V(\text{HNO}_3)=24,18$ мл) проводили аналогичным образом. Для выделения осадков солей к растворам прибавляли по 100 мл ацетона, плотно закрывали и оставляли растворы на 3 суток при 6°C.

Методика химического анализа

Анализ содержания вольфрама, самария и натрия в каждой соли проводили в трех параллельных пробах воздушно-сухих образцов. Навески солей (~0,2000 г) обрабатывали смесью из 15 мл HCl (35%) и 5 мл HNO_3 (63%) и упаривали на водяной бане до мокрого осадка. Далее добавляли ещё по 10 мл HNO_3 и снова упаривали практически досуха. Приливали по 70 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 2 ч на водяной бане, что приводило к образованию осадка $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тогда как катионы $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Na}(\text{I})$ оставались в растворе. Осадок отделяли фильтрованием через двойной обеззоленный фильтр «синяя лента», промывали теплым раствором HNO_3 (3%), и прокаливали при 800°C до гравиметрической формы WO_3 ($\sigma=\pm 0,15\%$).

В фильтрате определяли содержание катионов $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Na}(\text{I})$. Определение содержания $\text{Sm}(\text{III})$ проводили прямым комплексонометрическим титрованием. Для этого фильтрат упаривали практически досуха, прибавляли дистил-

лированную воду до конечного объема 100 мл и отбирали аликвоту (1,00 мл) для последующего определения $\text{Na}(\text{I})$. Раствор выпаривали до 20 мл и добавляли 30 мл ацетатного буферного раствора (pH 5,5), после чего проводили титрование отдельных аликвот раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксировали визуально по изменению окраски индикатора ксиленолового оранжевого с розовой на желтую ($\sigma=\pm 0,2\%$). Содержание натрия ($\sigma=\pm 0,2\%$) в фильтрате определяли при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание воды ($\sigma=\pm 0,15\%$) в составе синтезированных солей определяли по потере массы после прокаливания точных навесок при 500°C.

Результаты химического анализа

Рассчитано (мас.%) для белых кристаллов соли $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: Na_2O 8,42; Sm_2O_3 5,26; WO_3 70,00; H_2O 16,32; найдено (мас.%): Na_2O 8,8; Sm_2O_3 5,3; WO_3 69,8; H_2O 16,2. Выход 92%.

Рассчитано (мас.%) для белых кристаллов соли $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: Na_2O 6,86; Sm_2O_3 5,52; WO_3 73,37; H_2O 14,25; найдено (мас.%): Na_2O 7,1; Sm_2O_3 5,6; WO_3 73,2; H_2O 14,4. Выход 90%.

Рассчитано (мас.%) для белых кристаллов соли $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$: Na_2O 5,18; Sm_2O_3 5,83; WO_3 77,54; H_2O 11,45; найдено (мас.%): Na_2O 5,2; Sm_2O_3 5,7; WO_3 77,6; H_2O 11,6. Выход 60%.

Рентгеноспектральный микроанализ, проведенный в разных областях поверхности порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ с различной площадью (рис. 1, табл. 1), показал результат, иден-

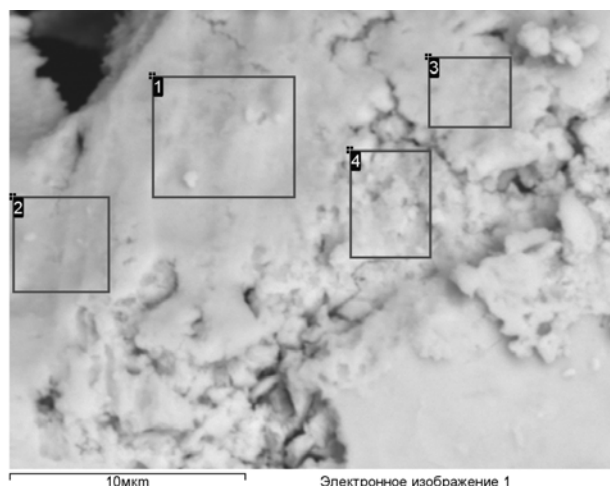


Рис. 1. СЭМ-изображение порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ (табл. 1)

точный результат химического анализа. Мольное отношение элементов составило Sm:Na:W=1,00:9,02:10,14 (вычисленное Sm:Na:W=1,00:9,00:10,00).

Таблица 1
Мольное отношение* элементов Sm:Na:W в разных областях поверхности порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

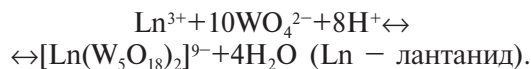
	v(Sm)	v(Na)	v(W)
Теоретическое отношение	1	9,00	10,00
Область 1	1	9,10	10,32
Область 2	1	9,11	10,05
Область 3	1	8,92	10,06
Область 4	1	8,93	10,12
Среднее значение		9,02	10,14
Стандартное отклонение, S		0,1041	0,1255

Примечание: * – отношение пересчитано на 1 моль Sm для упрощения

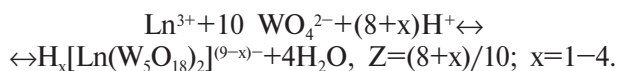
Результаты и их обсуждение

Соли с анионом $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$

Как известно, кислотность $Z=0,80$ в присутствии стехиометрического количества ионов лантанидов отвечает образованию гетерополидекавольфрамолантанидат(III)-анионов [7,8,11]:



Значения $Z=0,90-1,20$, как было установлено в [11], в присутствии стехиометрических количеств ионов лантанидов отвечают образованию протонированных гетерополианионов:



Для выделения таких частиц с ионами Sm(III) в качестве центрального иона были использованы растворы Na_2WO_4 ($C_w=0,1000$ моль/л), к которым добавляли по каплям растворы HNO_3 до достижения кислотности $Z=0,80-1,20$, а после этого при интенсивном перемешивании прибавляли раствор $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$. После сливания компонентов в стехиометрическом отношении к системам прибавляли ацетон (50 об.%), что приводило к образованию осадков белого цвета. По результатам химического (табл. 1) и ИК-спектроскопического (рис. 2, табл. 2) анализа выделенным осадкам приписаны формулы $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,80$; игольчатые кри-

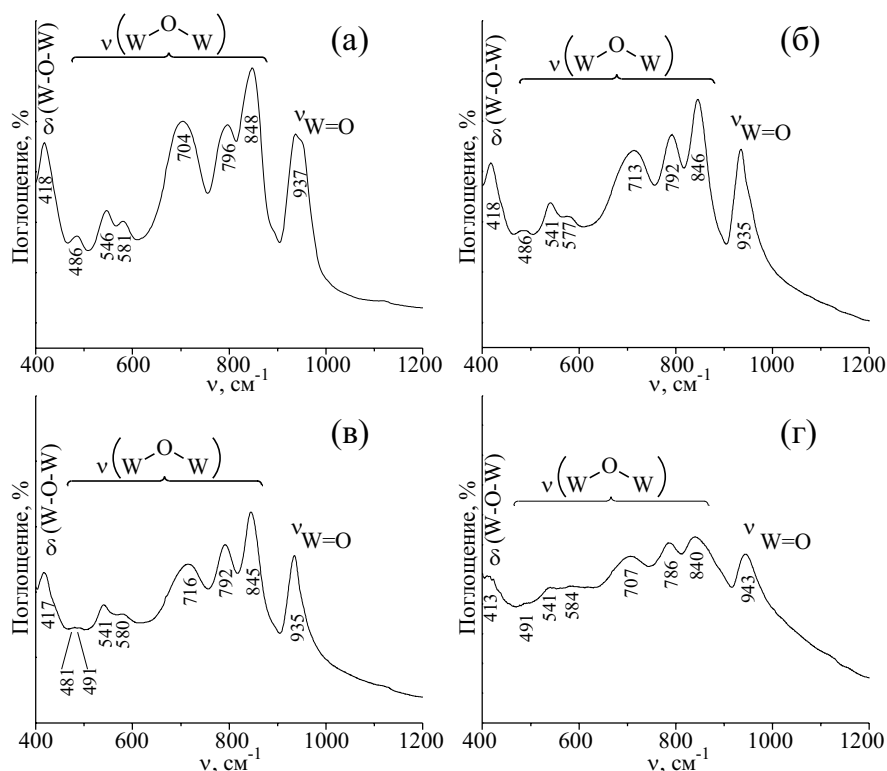


Рис. 2. ИК-спектры: а – $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; в – $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; г – соли, выделенной при $Z=1,10$

Таблица 2

Частоты колебаний поглощения в ИК-спектрах солей с анионом $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, выделенных при $Z=0,80-1,20$

Z	$\delta(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{W}-\text{O}-\text{Sm})$	$\nu(\text{W}=\text{O})$
0,80	418	486; 546; 581; 704; 796; 848	937
0,90	418	486; 541; 577; 713; 792; 846	935
1,00	417	481; 541; 580; 716; 792; 845	935
1,10	413	491; 541; 584; 707; 786; 840	943
1,20	414	588; 620; 670; 713; 794; 832; 876	941
Tm*	422	492; 544; 582; 715; 791; 849	932
Nd*	421	500; 542; 598; 724; 794; 852	943
Sm*	–	486; 545; 574; 703; 796; 848	935

Примечание: $Z=0,80$ соответствует $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$; $Z=0,90$ соответствует $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $Z=1,00$ соответствует $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; $Z=1,10$ соответствует соли, выделенной при $Z=1,10$; $Z=1,20$ соответствует соли, выделенной при $Z=1,20$.

Tm* – $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ [8]; Nd* – $\text{Ti}_8\text{H}[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [11]; Sm* – $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12].

сталлы), $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,90$; пластинчатые кристаллы) и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$; стеклообразный осадок). Следует добавить, что выделенные при $Z=1,00-1,20$ составы были вязкими и стеклообразными; химический анализ осадков, выделенных при $Z=1,10$ и $1,20$, провести не удалось по причине их неустойчивости на воздухе – при хранении выделенные соли частично выветривались, что делало невозможным точное определение количества кристаллогидратной воды в их составе.

Характер колебаний в каркасе M–O–W (M=W, Sm) в ИК-спектрах воздушно-сухих солей свидетельствует о наличии в их составе гетерополианиона 10-го ряда со структурой Пиккока-Уикли $[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. В данном анионе к Sm-гетероатому координируются два лакунарных тетраэдратных пентавольфрамат-аниона $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, образуя координационный полиэдр в форме квадратной антипризмы.

Принято считать [12], что интенсивные полосы поглощения при $930-950 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями концевых связей $\text{W}=\text{O}$, полосы при $830-860 \text{ см}^{-1}$ – валентными колебаниями мостиковых групп $\text{W}-\text{O}-\text{Ln}$, полосы при $480-590, 690-710$ та $780-800 \text{ см}^{-1}$ – симметричными и асимметричными валентными колебаниями мостиковых групп $\text{W}-\text{O}-\text{W}$.

Следует отметить, что выделение $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ происходит не при теоретической кислотности (Z_T) образования соответствующего гетерополианиона в водном растворе ($Z_T=1,00$ для $\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{7-}$; $Z_T=1,20$ для $\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{5-}$), а при $Z=0,90$ и $Z=1,00$, соответственно. Это, по всей видимости, связано с гидролизом гетерополидекавольфрамосамарат(III)-аниона,

который усиливается при подкислении раствора. Подобное несоответствие теоретического и экспериментального результата наблюдалось ранее в [11], и для его устранения было использовано создание в исходном растворе, подкисленном до необходимой величины Z , буферной среды со значением pH, соответствующим данной Z . Это достигалось введением ацетатного буферного раствора, что позволяло стабилизировать значение pH, которое соответствовало образованию анионов $\text{H}_x[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{(9-x)-}$.

Анализ ИК-спектров показал отсутствие ярко выраженных колебаний при значениях волновых чисел $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$, которых следовало бы ожидать при увеличении числа фрагментов $\text{W}-\text{O}-\text{H}$ в структуре соли. Возможно, это связано с наличием системы водородных связей и наложением указанных колебаний на валентные колебания O–H-групп молекул H_2O и фрагментов $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$, которые характеризуются широкой полосой при $3300-3600 \text{ см}^{-1}$.

Следует добавить, что характер колебаний каркаса $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ соли, выделенной при $Z=1,20$ (табл. 2), по положению максимумов полос поглощения отличается от спектров солей, выделенных при $Z=0,80-1,10$. Это указывает на наличие в составе данной соли, скорее всего, гептавольфрамат-аниона, образование которого возможно при близком значении Z [13]:



$$x=0-1, Z=1,14-1,29.$$

Исследование термолита соли $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ методами ДТА и РФА
В процессе термолита $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

на дериватограмме (рис. 3) фиксируется несколько температурных областей потери массы: 30–64–90°C, 90–120–150°C, 150–300°C. На кривой DTA наблюдаются эндо-эффекты при T=30–90, 90–130–150, 657°C и экзо-эффект при T=360–370°C. Эндо-эффекты при T=30–90, 90–130–150°C сопровождаются потерей массы, что обусловлено процессом дегидратации соли.

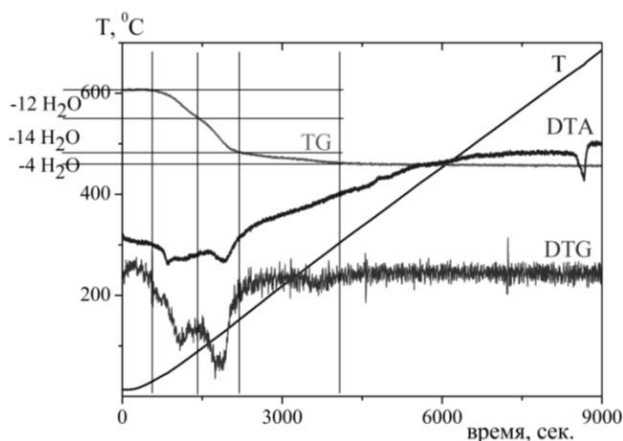


Рис. 3. Дериватограмма $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (кривые: T – температуры, TG – термогравиметрическая, DTG – дифференциальная термогравиметрическая, DTA – дифференциально-термического анализа)

Число моль H_2O , которое теряется на разных этапах дегидратации, приведено в табл. 3.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

Температура, $T_{\text{нач.}} - T_{\text{макс.}} - T_{\text{ков.}}$, °C	Количество потерянной воды, моль/1 моль $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
30–64–90	12
90–120–150	14
150–300	4

Из анализа кривых TG и DTG (рис. 3) следует, что потеря массы происходит до температуры 300°C, дальнейшее нагревание приводит к появлению экзо-эффекта на кривой DTA (360–370°C).

Был проведен РФА кристаллического осадка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, однако сопоставить полученную рентгенограмму с аналогом из картотеки ICDD [11] не удалось, поскольку такая фаза отсутствует в указанной базе данных. На рентгенограмме продуктов термолитиза (2 часа при 500°C) $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ фиксируются реф-

лексы фаз $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (ICDD PDF 00-032-1186 [14]) и $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{WO}_4$ (ICDD PDF 00-025-0829 [14]) (рис. 4).

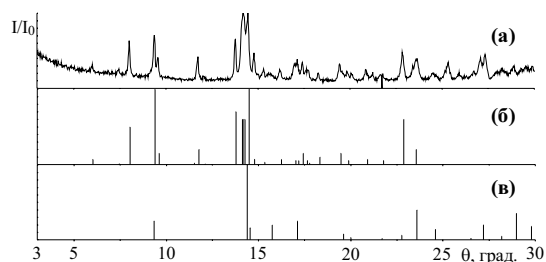
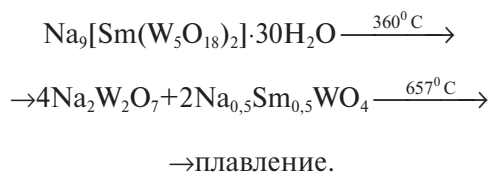


Рис. 4. Рентгенограммы: а – продуктов термолитиза $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (2 часа при 500°C); б – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (ICDD PDF 00-032-1186 [14]); в – $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{WO}_4$ (ICDD PDF 00-025-0829 [14])

Это позволяет заключить, что наблюдаемый на кривой DTA экзо-эффект является следствием кристаллизации фаз дивольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и ортовольфрамата натрия-самария $\text{Na}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{WO}_4$, а также предложить общую схему термолитиза $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$:



Эндо-эффект при 657°C, который не сопровождается потерей массы на кривой TG, соответствует плавлению образующихся фаз. Следует отметить, что при термолитизе, по всей видимости, образуется отсутствующая в картотеке ICDD фаза $\text{Na}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{WO}_4$, изоструктурная соединению $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{WO}_4$ (ICDD PDF 00-025-0829 [14]) исходя из близости ионных радиусов катионов лантанидов и положения рефлексов на рентгенограмме.

Следует добавить, что на рентгенограммах продуктов термолитиза (2 часа при 500°C) $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ также фиксируются рефлексы фаз $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{WO}_4$. При этом наблюдаемое уменьшение интенсивности линий, соответствующих фазе $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, свидетельствует об уменьшении количества натрия (I) в составе выделенных солей (рис. 5).

Исследование микроморфологии поверхности $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ методом СЭМ

В [15] было показано, что, используя методику Пикока и Уикли [2] для получения гетеро-

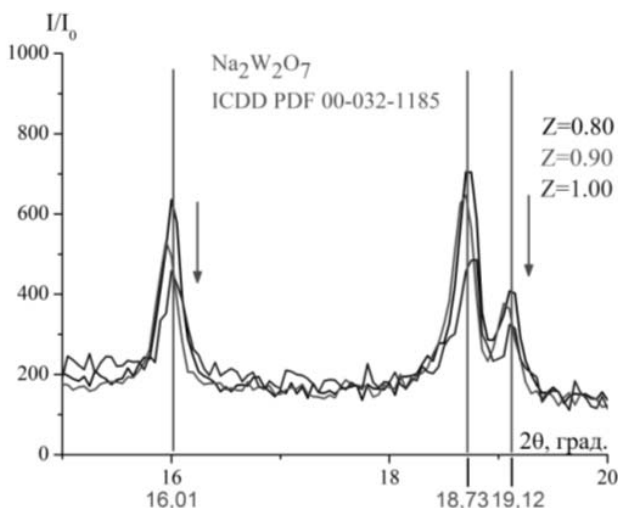


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм продуктов термолитиза (2 ч при 500°C) солей, выделенных при $Z=0,80-1,00$ (вертикальные линии указывают положения рефлексов на рентгенограмме $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (ICDD PDF 00-032-1186 [14]; стрелками показано уменьшение относительной интенсивности рефлексов)

полисолей в системе $\text{Ln}^{3+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Gd}$), не удается получить однофазный продукт, а происходит кристаллизация основного продукта $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также примесей $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Ln}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$.

Микроскопический анализ $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ показал, что поверхность зёрен полученной соли имеет нечеткие размытые края. Размер зёрен перетертого кристаллического образца находится в пределах 250–550 нм (рис. 6,а). Равномерный контраст поверхности, наблюдаемый в режиме ВЕС, может свидетельствовать об однофазности полученной соли (рис. 6,б).

На микрофотографиях порошка соли в характеристическом рентгеновском излучении

($\text{O K}_{\alpha 1}$, $\text{Na K}_{\alpha 1-2}$, $\text{Sm L}_{\alpha 1}$, $\text{W M}_{\alpha 1}$) отсутствуют области с разной морфологией поверхности. При этом наблюдается равномерное распределение Sm , Na , W , O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продукта синтеза (рис. 7).

Заключение

Разработаны условия синтеза средней соли гетерополидекавольфрамосамарата(III) натрия $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ из подкисленного до $Z=0,80$ водного раствора при добавлении ацетона (50 об.%). Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность гетерополианиона в синтезированном соединении к структуре Пикока-Уикли. Однофазность соли $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии; оценен размер зёрен соли, находящийся в пределах 250–550 нм. Предложенная в работе оригинальная методика получения гетерополидекавольфрамосамарата(III) натрия может быть использована для синтеза других средних гетерополидекавольфрамолантанидов(III) натрия.

Показано, что продуктами термолитиза соли $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ являются дивольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и двойной ортовольфрамат натрия-самария $\text{Na}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{W}_4$.

Установлены условия синтеза двух кислых солей с гетерополидекавольфрамосамарат(III)-анионом состава $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0,90$) и $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$), гетерополианион которых, судя по характеристикам ИК-спектров, имеет структуру Пикока-Уикли.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

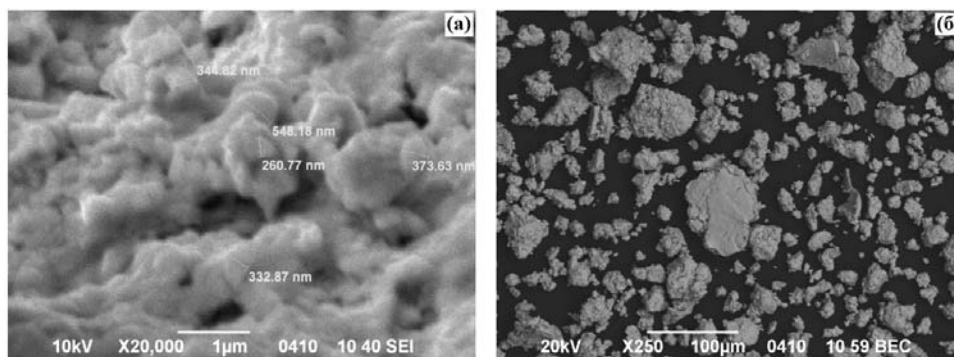


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: а – в режиме вторичных электронов (SEI), увеличение $\times 20000$; б – в режиме обратно рассеянных электронов (BEC), увеличение $\times 250$

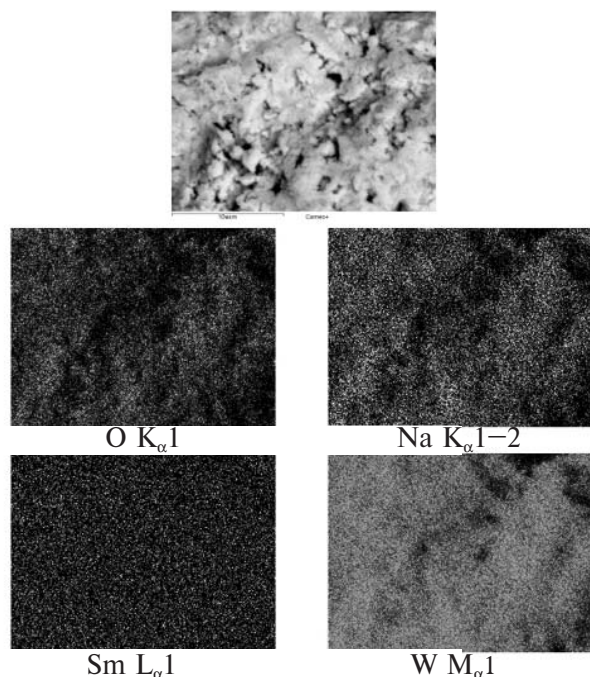


Рис. 7. Изображение поверхности порошка $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении ($\text{Sm L}_{\alpha 1}$, $\text{Na K}_{\alpha 1-2}$, $\text{W M}_{\alpha 1}$, $\text{O K}_{\alpha 1}$)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bassil B.S., Kortz U.* Recent advances in lanthanide-containing polyoxotungstates // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – Vol.636. – No. 12. – P.2222-2231.
2. *Peacock R.D., Weakley T.J.R.* Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // *J. Chem. Soc. Sect. A.* – 1971. – P.1836-1839.
3. *Ozeki T., Yamase T.* Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) crystals // *Acta Crystallogr.* – 1994. – Vol.B50. – P.128-134.
4. *Magnetic excitations* in polyoxotungstate-supported lanthanoid single-molecule magnets: an inelastic neutron scattering and ab initio study / M. Vonci, M.J. Giansiracusa, W. Van den Heuvel et al. // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol.56. – No. 1. – P.378-394.
5. *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. – No. 4. – P.1559-1565.
6. *Synthesis* and structural characterization of the 28-isopolytungstate fragment $[\text{H}_2\text{W}_{28}\text{O}_{95}]^{20-}$ stabilized by two external lanthanide ions $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{28}\text{O}_{93}(\text{OH})_2]^{14-}$ / A.H. Ismail, B.S. Bassil, A. Suchoapar et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – Vol.34. – P.5247-5252.
7. *Гетерополидекавольфрамодиспрозиат(III) натрия* $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: синтез, свойства, микроморфология поверхности / С.В. Радио, Т.А. Каплюк, Э.С. Иванцова, и др. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 6. – С.91-97.
8. *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.
9. *Антимікробна дія поліоксометаллатів на представників різних груп мікроорганізмів* / В.В. Ігнат'єва, Г.М. Розанцев, О.М. Піддубна та ін. // *Вісник гігієни та епідеміології.* – 2010. – Т.14. – № 1. – С.139-142.
10. *LB film of hybrid polyoxometalate Sm-POM encapsulated with dodecyltrimethylammonium cation* / N.M. Tuong, H.S. Kim, D.T.M. Hoa et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2006. – Vol.284-285. – P.198-201.
11. *Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V.* Ionic equilibria for hetero-10-tungstoneodimates: study and modeling // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol.33. – No. 9. – P.641-647.
12. *Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}: \text{La}-\text{Yb}$): 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. – No. 2. – P.193-198.
13. *Equilibrium* in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ / S.V. Radio, M.A. Kryuchkov, E.G. Zavalova, et al. // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol.63. – No. 10. – P.1678-1689.
14. *Powder Diffraction File*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square. – PA. – 2005.
15. *Isolation of an asymmetric lanthanide polyoxometalate, $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{18})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$, containing two distinct isopolyanions* / D. Ortiz-Acosta, R.K. Feller, B.L. Scott, et al. // *J. Chem. Crystallogr.* – 2012. – Vol.42. – No. 7. – P.651-655.

Поступила в редакцию 23.10.2017

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HETEROPOLY DECATUNGSTOSAMARATES(III) WITH ANION OF PEACOCK-WEAKLEY STRUCTURE

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

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

We determined the conditions for the synthesis of a normal salt of sodium heteropoly decatungstosamarate(III) $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0.80$) and acid salts with heteropoly decatungstosamarate(III)-anion $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0.90$), and $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1.00$) from aqueous solutions of sodium tungstate acidified to $Z=\nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})=0.80-1.20$, having the ratio of $n(\text{Sm}):n(\text{W})=1:10$ and with addition of acetone. By means of FTIR spectroscopy, we showed that heteropoly anion contained in the isolated salts belongs to Peacock-Weakley structural type. In this anion, two lacunar tetradentate pentatungstate-anions $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ are coordinated to Sm(III)-heteroatom, thus forming a coordination polyhedron in the shape of a square antiprism. Using scanning electron microscopy, the surface morphology of $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ was studied, and it was found out that the grain size is within the range of 250–550 nm. Single-phase condition of the synthesized salt was confirmed by the surface uniform contrast in backscattered electron mode. There are no regions with different surface morphology on the micrographs of $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ powder in characteristic X-ray emission, and there is an even distribution of Sm, Na, W, O, without segregation and eliquation. DTA method was used to study thermal decomposition of the $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, while powder XRD analysis revealed the formation of sodium ditungstate $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ and double sodium-samarium orthotungstate $\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{WO}_4$ as a result of thermolysis. Powder XRD analysis of products obtained during the thermolysis of $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ was used to confirm the decrease of Na(I) in the composition of the synthesized salts (as shown by a decrease in relative intensity of the lines indicating a $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ phase). It was established that maximum acidity, at which the isolation of salts with Peacock-Weakley heteropoly anion and Sm-heteroatom occurs, is $Z=1.10$.

Keywords: heteropoly tungstate; Peacock-Weakley type anion; samarium; FTIR spectroscopy; surface micromorphology.

REFERENCES

1. Bassil B.S., Kortz U. Recent advances in lanthanide-containing polyoxotungstates. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2010, vol. 636, pp. 2222-2231.
2. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971, pp. 1836-1839.
3. Ozeki T., Yamase T. Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) crystals. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 1994, vol. B50, pp. 128-134.
4. Vonci M., Giansiracusa M.J., Van den Heuvel W., Gable R.W., Moubarak B., Murray K.S., Yu D., Mole R.A., Soncini A., Boskovic C. Magnetic excitations in polyoxotungstate-supported lanthanoid single-molecule magnets: an inelastic neutron scattering and ab initio study. *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, pp. 378-394.
5. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. 22-Isopolytungstate fragment $[\text{H}_2\text{W}_{28}\text{O}_{95}]^{14-}$ coordinated to lanthanide ions. *Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 48, pp. 1559-1565.
6. Ismail A.H., Bassil B.S., Suchopar A., Kortz U. Synthesis and structural characterization of the 28-isopolytungstate fragment $[\text{H}_2\text{W}_{28}\text{O}_{95}]^{20-}$ stabilized by two external lanthanide ions $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{28}\text{O}_{93}(\text{OH})_2]^{14-}$. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 34, pp. 5247-5252.
7. Radio S.V., Kaplyuk T.A., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M. Geteropolidekavol' framodisproziat (III) natriya $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: sintez, svoistva, mikromorfologiya poverkhnosti [Sodium heteropoly decatungstatedysprosiat(III) $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: synthesis, properties and surface micromorphology]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, no. 6, pp. 91-97. (in Russian).
8. 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.
9. Ignat'eva V.V., Rozantsev G.M., Piddubna O.M., Lebedeva N.Yu., Zhadins'kiy N.V. Antimikrobnaya diya polioksometalativ na predstavnykh riznykh grup mikroorganizmiv [The antimicrobial action of polyoxometalates on representatives of various groups of microorganisms]. *Visnyk Higieny ta Eepidemiologii*, 2010, vol. 14, no. 1, pp. 139-142. (in Ukrainian).
10. Tuong N.M., Kim H.S., Hoa D.T.M., Lee B.-J., Park D.H., Lee N.S., Kwon Y.-S. LB film of hybrid polyoxometalate: Sm-POM encapsulated with dodecyltrimethylammonium cation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 284-285, pp. 198-201.
11. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Ionic equilibria for hetero-10-tungstoneodimates: study and modeling. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2007, vol. 33, pp. 641-647.
12. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La–Yb): the contribution of 4fⁿ electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 234, pp. 193-198.
13. 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) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate $\text{B Co}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, vol. 63, pp. 1678-1689.
14. *Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data*. Newtown Square, PA. 2005.
15. Ortiz-Acosta D., Feller R.K., Scott B.L., Del Sesto R.E. Isolation of an asymmetric lanthanide polyoxometalate, $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{18})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$, containing two distinct isopolyanions. *Journal of Chemical Crystallography*, 2012, vol. 42, pp. 651-655.