

Н.И.Гумерова, А.О.Пилипенко, Г.М.Розанцев, С.В.Радио

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и доказана его однофазность. С помощью термического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов изучен термолиз $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и установлено, что прокалывание гетерополисоли до температуры 250 °С не приводит к разрушению гетерополианиона со структурой Андерсона, а продуктами полного термолиза являются NiWO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

ВВЕДЕНИЕ. Температура разложения является фундаментальным параметром для любого химического соединения, в том числе и для полиоксометаллатов (ПОМ), определение момента разложения и диапазон температур существования дискретных полианионов в которых часто вызывает трудности. Обычно термическое разложение кристаллосольватов ПОМ происходит ступенчато с удалением молекул из кристаллосольватной оболочки и образованием двух или более (в зависимости от состава катионной подрешетки) оксидных фаз, как правило, при высоких температурах. Чаще всего полная дегидратация гетерополисоединений приводит к разложению гетерополианиона с последующим образованием соли, включающей гетероатом, и полимерных солей внешнесферного катиона. Поэтому изучение термолиза ПОМ дает возможность не только определить области температур существования дискретных полианионов, а и установить оптимальные условия образования оксидных фаз, так как и те и другие пригодны для дальнейшего использования.

Выяснение температурного интервала термической устойчивости особенно важно из-за использования гетерополисоединений с анионом со структурой Андерсона $[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ (M = Mo, W; X — гетероатом) в катализе. Так, в реакциях глубокого десульфуривания дизельной фракции для каталитического окисления используется $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, что требует его устойчивости в диапазоне температур 30—70 °С [1]. Активность $\text{XMo}_6(\text{S})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-XMo}_6(\text{S})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Al, Ga, In, Fe, Co, Ni) [2] как катализаторов в реакциях гидрогенолиза тиофена и гидроочистки дизельной фракции фиксируется в

диапазоне температур 300—400 °С. При этом в первом случае речь идет о соли с дискретным гетерополианионом, а во втором каталитическую активность проявляют продукты термолиза.

Изучению термических превращений гетерополисоединений с анионом $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ (M = Mo, W) посвящено небольшое число публикаций. Так, для гетерополигексавольфрамоникелат (II)-аниона в $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ предел термической устойчивости составил 230 °С, а полная дегидратация после 370 °С привела к его разрушению и образованию WO_3 и NiWO_4 [3]. Авторами работы [4] показано, что природа катиона в солях $\text{M}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) и $\text{M}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) существенно влияет на термическую стабильность гетерополианиона в их составе, причем температуры их разложения могут отличаться на 200 °С. Также показано, что гексавольфрамоникелаты с ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ при термолизе образуют фазы переменного состава с кубической гранцентрированной структурой типа пирохлора, а соли с катионами щелочно-земельных металлов — соединения со структурой гексагональных вольфрамовых бронз.

Термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализами было установлено, что анион в соединениях $\text{M}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Na^+ , Rb^+ , Cs^+) [5] остается устойчивым до температур 290—320 °С, в $[\{\text{N}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ag}_2\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6] — до 170 и 220 °С соответственно, а в $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7] — до 210 °С. Таким образом, разрушение никельсодержащих гетерополианионов со структурой Андерсона происходит при температурах 170—

320 °С в зависимости от природы катиона.

Поэтому данное исследование посвящено описанию морфологии поверхности, изучению продуктов термических превращений гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ при 50—700 °С и установлению температурного интервала устойчивости гетерополианиона со структурой Андерсона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для исследований использовали водные растворы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), HNO_3 (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), концентрации которых устанавливали по стандартным методикам: Na_2WO_4 — гравиметрически (гравиметрическая форма WO_3 , $\delta = 0.5\%$) [8]; HNO_3 — титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный, $\delta = 0.5\%$) [9]; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — гравиметрически (гравиметрическая форма $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, $\delta = 0.5\%$) [10].

Синтез и химический анализ гетерополисоли $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ осуществляли по методике, описанной в работе [11].

Термогравиметрический анализ (ТГА) соли проводили на дериватографе Q 1500 D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 25—800 °С. Скорость нагревания 5 °С/мин, тигли — керамические без крышки. Для термических исследований в стационарном режиме точные навески гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия (~0.20 г) переносили в тигли и прокаливали при соответствующей температуре в течение 2 ч.

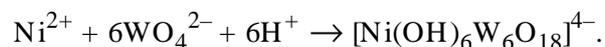
ИК-спектроскопический анализ продуктов термолитиза выполняли на ИК-спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел 400—4000 cm^{-1} . Навеску соли 0.0030 г перетирали с 0.6000 г монокристаллического KBr и спрессовывали в тонкие диски.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных фаз методом порошка осуществляли на рентгендифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490 LV (JEOL). Съемку выполняли для воздушно-сухих образцов, нанесенных на токопроводящий графитовый скотч, в режиме обратно рассеянных электронов (BEC) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных

электронов (SEI) при изучении морфологии поверхности. 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).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно [11], что в подкисленном до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1.0$ растворе вольфрамата натрия в присутствии стехиометрического количества ионов Ni^{2+} происходит образование гетерополигексавольфрамоникелат (II)-аниона:



Через 2 мес после приготовления раствора ($C(\text{WO}_4^{2-}) = 0.1$, $C(\text{H}^+) = 0.1$, $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0167$ моль/л) были выделены голубые кристаллы, состав которых определен по данным химического анализа. Найдено (вычислено), % мас.: Na_2O 6.3 (6.42); NiO 4.0 (3.87); WO_3 71.9 (72.0); H_2O 17.6 (17.71).

Идентификация и отнесение аниона в составе выделенной соли к структурному типу Андерсона сделано на основе ИК-спектроскопического анализа (рис. 1, 2). В структуре аниона имеется 6 *цис*- WO_2 групп и 6 мостиковых групп $\text{W}-\text{O}-\text{W}$, центральный октаэдр занят гетероатомом. При полной симметрии аниона $[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ (X — гетероатом, M — Mo, W) D_{3d} ИК-спектр должен характеризоваться 24 колебаниями: $\Gamma_{\text{ИК}} = 9A_{2u} + 15E_u$ [12], хотя многие из них могут не проявляться вследствие низкой интенсивности или вырождения. В ИК-спектре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ колебания концевых связей $\text{W}=\text{O}$ проявляются в области ~955 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 884 cm^{-1} , которую иногда необоснованно относят к колебаниям концевых связей $\text{W}=\text{O}$ [12, 13], а также полосы в области 470—700 cm^{-1} соответствуют валентным асимметричным и симметричным колебаниям фрагментов $\text{W}-\text{O}-\text{W}$. В ИК-спектре наблюдаются также полосы поглощения при 1620—1660 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, и при 3300—3500 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ в молекулах H_2O

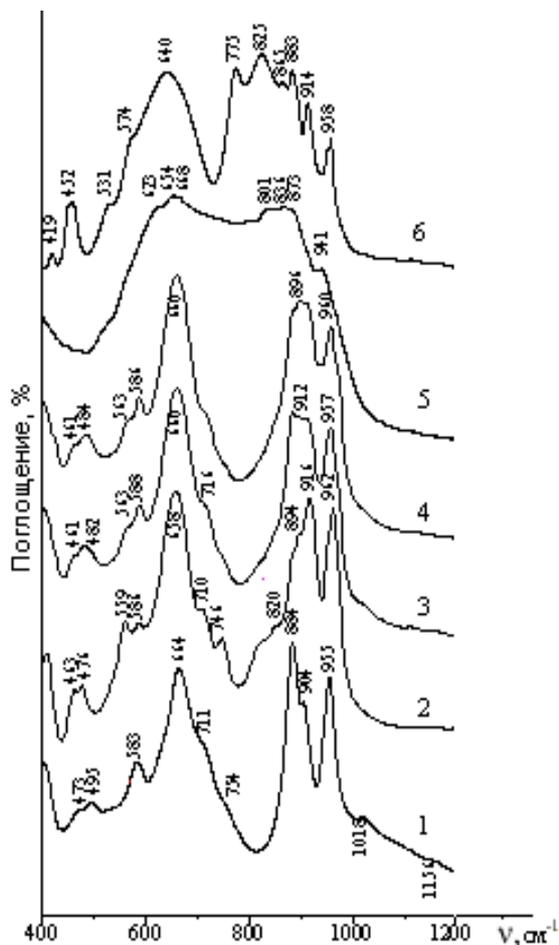


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: воздушно-сухой образец (1); образец, прокаленный при 70 (2); 150 (3); 200 (4); 300 (5); 500 °С (6).

и OH-группах в структурном фрагменте $\text{Ni}(\text{OH})_6$ гетерополианиона.

Изучение морфологии поверхности методом SEM показало, что кристаллы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ имеют гладкую, однородную поверхность (рис. 3). Большое количество трещин на поверхности вызвано удалением кристаллогидратной воды во время съемки. Перетирание кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (15 мин, агатовая ступка) приводит к получению порошка с размерами зерен в пределах 200–400 нм (рис. 3).

Равномерный контраст повер-

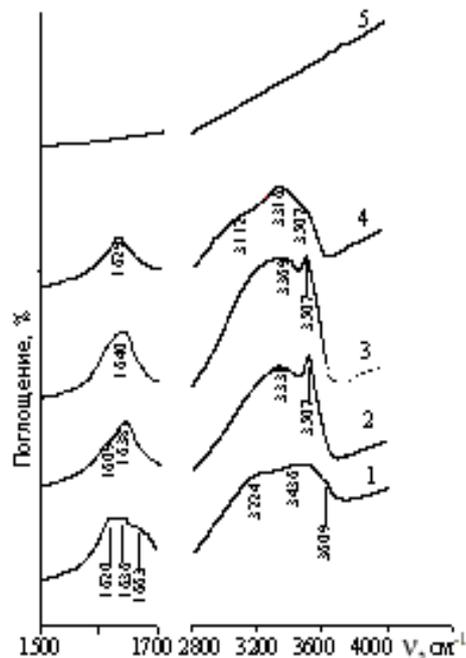


Рис. 2. Колебания OH-групп в ИК-спектре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: воздушно-сухой образец (1); соль, прокаленная при 70 (2); 150 (3); 200 (4); 300 °С (5).

хности в режиме ВЕС свидетельствует об однофазности полученной соли (рис. 4). На микрофотографиях порошка $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении ($\text{Na } K_{\alpha 1-2}$, $\text{Ni } K_{\alpha 1}$, $\text{W } M_{\alpha 1}$, $\text{O } K_{\alpha 1}$) отсутствуют области с разной морфологией поверхности и наблюдается равномерное распределение Ni, Na, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили в разных областях поверхности порошка с

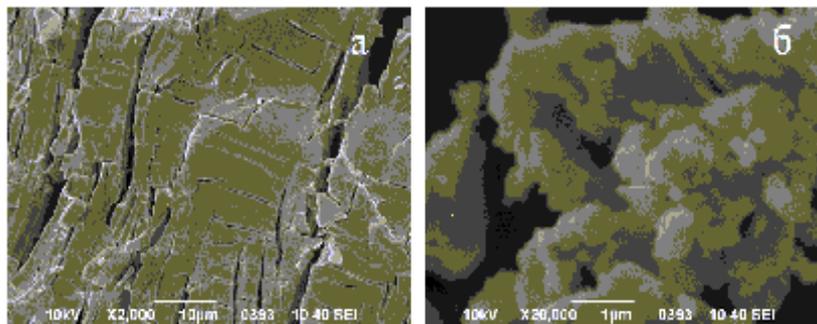


Рис. 3. SEM-изображение поверхности $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: а — кристалла (x2 000 раз); б — порошка (x20 000 раз).

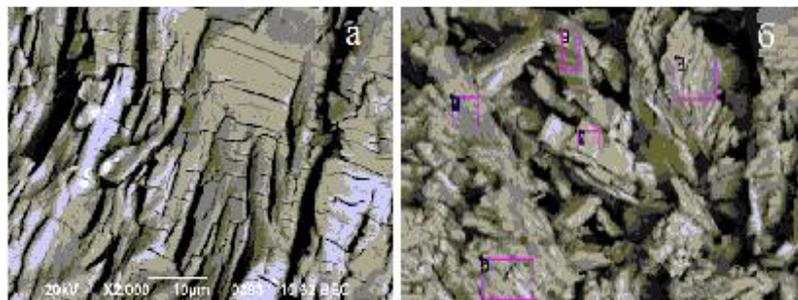


Рис. 4. Изображение поверхности порошка $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: *a* — в режиме ВЕС; *b* — с указанием областей, в которых выполнен элементный анализ (см. табл. 1).

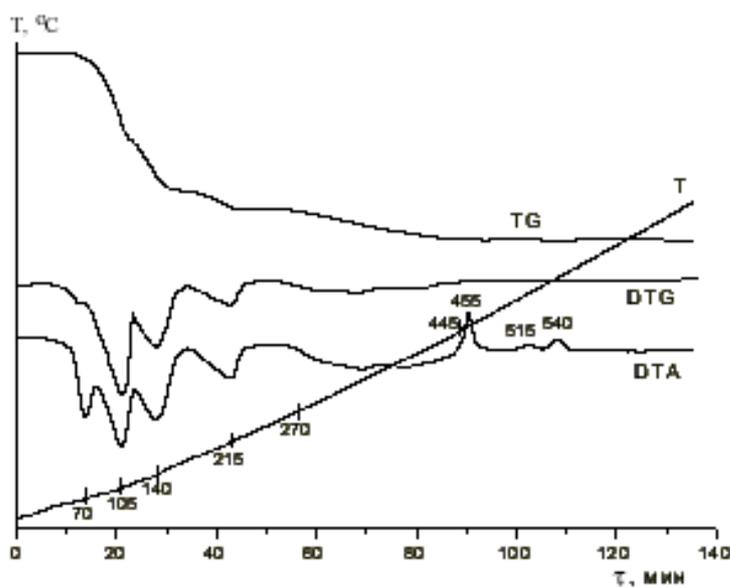


Рис. 5. Дериватограмма $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

различной площадью (от 3.4×3.0 до 8.4×6.7 мкм). Результаты элементного анализа (рис. 4, табл. 1) идентичны результатам классического химического анализа и дают для $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ мольное соотношение элементов $\text{Na} : \text{Ni} : \text{W} = 3.94 : 1.00 : 5.97$ (вычисленное — $4 : 1.00 : 6.00$).

На дериватограмме $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) фиксируется несколько температурных областей потери массы: $55\text{--}100\text{--}115$ °С, $115\text{--}138\text{--}155$, $160\text{--}215\text{--}225$, $270\text{--}445$ °С. На кривой ДТА наблюдаются максимумы эндоэффектов при 70 , 105 , 140 , 215 , $270\text{--}445$ °С (широкий) и экзоэффекты при 455 , 515 и 540 °С. Эндоэффекты сопровождаются потерей массы, которая вызвана дегидратацией соединения.

Для уточнения достаточно широких темпе-

ратурных интервалов эндоэффектов, полученных при нагревании гетерополисоли в динамическом режиме, было проведено точечное прокаливание в стационарном режиме. Прокаливание соли при температуре 70 °С сопровождается потерей первых 9 молекул H_2O (табл. 2).

Это приводит к образованию кристаллогидрата $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В пользу такого предположения говорит то, что ИК-спектр полученной соли в областях $650\text{--}670$ и $880\text{--}960$ cm^{-1} сохраняет три интенсивных колебания, характерных для гетерополианиона со структурой Андерсона (рис. 1), смещение максимумов поглощения и изменение интенсивности которых может быть объяснено изменением числа молекул воды в структуре соли, что ранее наблюдалось для различных кристаллогидратов солей с изополианионом со структурой α -Андерсона $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [14] и $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [15]. Удаление достаточно большого количества воды уменьшает число водородных связей в структуре, что позволяет более точно зафиксировать валентные колебания ОН-групп в составе аниона, которые проявляются в виде узкой

Т а б л и ц а 1

Мольное соотношение* элементов $\text{Na} : \text{Ni} : \text{W}$ в разных областях порошка $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Параметры	$\nu(\text{Ni})$	$\nu(\text{Na})$	$\nu(\text{W})$
Теоретическое соотношение	1	4	6.00
Область 1	1	3.86	5.90
Область 2	1	3.95	5.89
Область 3	1	4.09	5.94
Область 4	1	3.94	6.11
Область 5	1	3.87	5.99
Среднее значение	1	3.942	5.966
Стандартное отклонение, S		0.092	0.090

* Соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения.

Т а б л и ц а 2

Результаты термического анализа $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

$T, ^\circ\text{C}$	Потеря воды, %	N
70	8.42	9
150	13.23	14
200	14.26	15
300	17.49	19
500	17.55	19

П р и м е ч а н и я. T — температура прокаливания; N — количество молекул воды, моль/1 моль $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

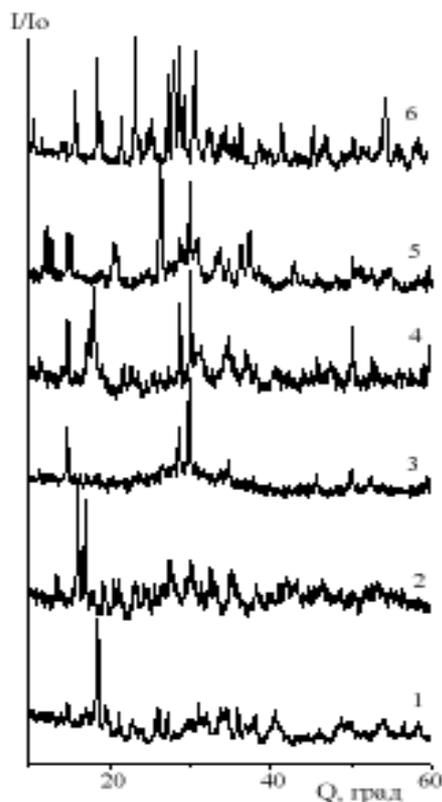


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, прокаленного при 70 (1); 150 (2); 200 (3); 300 (4); 400 (5); 550 °C (6).

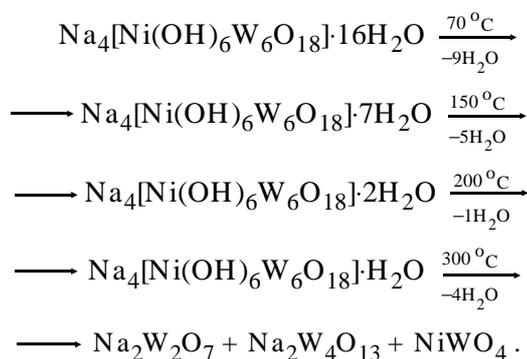
полосы при 3507 см^{-1} (рис. 2). Аналогичные валентные колебания ОН-групп наблюдаются также в ИК-спектрах гидросиапатита кальция [16] и гидроксида никеля [17].

Удаление следующих 5 молекул воды происходит при $150 ^\circ\text{C}$. Дифрактограмма полученного образца отличается от семиводного кристаллогидрата, образованного при $70 ^\circ\text{C}$ (рис. 6). В то же время ИК-спектр остается подобным ИК-спектру непрокаленной соли. Данные изменения могут указывать на то, что образуется новый кристаллогидрат $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Потеря еще одной молекулы воды при $200 ^\circ\text{C}$ сопровождается формированием кристаллогидрата с анионом структуры Андерсона, о чем свидетельствует ИК-спектр образца (рис. 1), но набор пиков в его дифрактограмме различается с предыдущими (рис. 6). Полное обезвоживание $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ при $300 ^\circ\text{C}$ приводит к разрушению аниона из-за удаления ОН-групп, входящих в координационную сферу никеля. Дальнейшее повышение температуры не сопровождается потерей массы. Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500 — $700 ^\circ\text{C}$, содержат одинаковые рефлексы, что свидетельствует об их идентичности. Кроме того, положение рефлексов на рентгенограмме (рис. 6) указывает на то, что в процессе термолитизации не удается получить фазу $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, описанную в работе [18], а образуются гидраты $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сопоставление рентгенограммы образца, прокаленного при $700 ^\circ\text{C}$, с данными работы [19] показывает, что конечными продуктами термолитизации являются дивольфрамат натрия (ICDD PDF № 32-1185), тетравольфрамат натрия (ICDD PDF № 27-1425) и ортовольфрамат никеля (ICDD PDF № 15-755).

По результатам потери массы при прокаливании, ИК-спектроскопии и РФА предлагается следующая схема термических превращений $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$:



ВЫВОДЫ. Синтезирован гетерополигексавольфрамоникелат (II) натрия и методами термического анализа, РФА и SEM проведена характеристика его свойств. Методами ДТА, ИК-спектроскопии и РФА установлено, что прокаливание гетерополисоли до температуры 250 °С происходит без разрушения гетерополианиона со структурой Андерсона. Потеря массы, ИК-спектры и порошковые дифрактограммы указывают на идентичность продуктов термолитиза после прокаливании в диапазоне 500—700 °С. Методом РФА подтверждено, что продуктами термолитиза $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (500 °С) являются $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и NiWO_4 .

РЕЗЮМЕ. Методами термічного аналізу, РФА та ІЧ-спектроскопії вивчено термоліз $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, за допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні й доведено однофазність сполуки. Встановлено, що прожарювання гетерополісоли до температури 250 °С відбувається без руйнування гетерополіаніону зі структурою Андерсона, а продуктами повного термолізу є NiWO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ та $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

SUMMARY. The surface morphology of sodium heteropoly hexatungstonickelate (II) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ was investigated by scanning electron microscopy and the single-phase nature of the obtained sample was proven. Thermal transformations of $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ was investigated by thermal analysis, XRD, and FTIR spectroscopy. It was found that destroying of the heteropoly anion with Anderson structure takes place after calcination of heteropoly salt above 250 °C. The thermolysis products of $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ are NiWO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Донецкий национальный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lu H., Ren W., Wang H. et al.* // Appl. Catal. A: General. -2013. -P. 376—382.
2. *Томина Н.Н., Никульшин П.А., Цветков В.С. и др.* // Кинетика и катализ. -2009. -**50**, № 2. -С. 233—241.
3. *Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г.* // Неорган. материалы. -2002. -**38**, № 9. -С. 1133—1139.
4. *Мороз Я.А., Груба А.И., Заяц М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 4. -С. 927—932.
5. *Ольгин-Киньонес С., Иванов-Эмин Б.Н.* // Там же. -1978. -**23**, № 2. -С. 461—464.
6. *Feng-Xian Liu, Marchal-Roch C., Dambournet D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -P. 2191—2198.
7. *Nikul'shin P.A., Tomina N.N., Eremina Yu.V. et al.* // Russian J. Appl. Chem. -2009. -**82**, № 1. -P. 86—93.
8. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. -Л.: Химия, 1965.
9. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
10. *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др.* Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.
11. *Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И. и др.* // Журн. структурн. химии. -2009. -**50**, № 2. -С. 311—319.
12. *Казанский Л.П., Голубев А.М.* Химия соединений Мо (VI) и W(VI). -1979.
13. *Орешикина А.В., Казиев Г.З.* // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 1. -С. 30—32.
14. *Бурцева К.Г., Кочубей Л.А., Воропанова Л.А. и др.* // Там же. -1981. -**26**, № 8. -С. 2121—2123.
15. *Петруньков П.П., Бурцева К.Г., Семченко Д.П.* // Там же. -1976. -**21**, № 9. -С. 2380—2183.
16. *Ежова Ж.А., Захарова Н.А., Коваль Е.М. и др.* // Там же. -2013. -**58**, № 10. -С. 1316—1321.
17. *Patnaik P., Biswal A., Tripathy B.C. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. -2013. -**23**. -P. 2977—2983.
18. *Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H. et al.* // J. Solid State Chem. -2006. -**179**, № 7. -P. 2093—2100.
19. *Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data.* -Newtown Square. -PA, 2005.

Поступила 08.10.2013