

54  
А 81



Химический факультет

На правах рукописи

П.БАЙДАЛА

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ( $Ce(IV)$ ,  $Th$  и  $U(IV)$ )  
(070 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена в лаборатории редких элементов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ и в лаборатории радиоспектроскопии Института физической химии АН СССР.

Научные руководители:

академик В.И.Спицын

кандидат химических наук, доцент Е.А.Торченкова.

Официальные оппоненты:

член-корр. АН СССР, В.В.Фомин

кандидат химических наук, доцент С.А.Моросанова.

Ведущее предприятие – Институт общей и неорганической химии АН СССР.

Автореферат разослан " " 1971 г.

Защита диссертации состоится в 1971 г.

на заседании специализированного Ученого совета № 2 отделения неорганической и аналитической химии Химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь Совета,

кандидат химических наук

(Л.Н.Симонова)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

SV  
A81

Гетерополисоединения представляют собой обширную группу высокомолекулярных неорганических комплексных соединений. Благодаря своим необычным свойствам они нашли широкое применение в ряде отраслей промышленности: в производстве красителей, как катализаторы, антикоррозийные средства, ионообменные соединения. Водные растворы гетерополисоединений используются для концентрирования и выделения продуктов деления урана, применяются как осадители при промышленном получении некоторых элементов.

Синтез новых представителей этой группы соединений и исследование их свойств расширяет рамки практического применения гетерополисоединений.

Основной задачей данной работы явилось изучение свойств гетерополисоединений с такими мало изученными центральными атомами – комплексообразователями, как торий, церий (IV), уран (IV) с целью выяснения влияния природы центрального атома на свойства соединений с общим лигандом – молибденом.

К началу работы литературные сведения, относящиеся к гетерополисоединениям церия (IV), тория были относительно немногочисленны, по ряду вопросов довольно противоречивы. Сведения о существовании гетерополисоединений урана (IV) в литературе отсутствовали.

Для выполнения поставленной задачи мы стремились наиболее детально изучить условия образования гетерополисоединений, выделить и исследовать полученные кислоты в индивидуальном состоянии и, именно, в твердом кристаллическом виде, изучить поведение кислот в водном растворе, а также проследить за характером их взаимодействия с многовалентными ионами. Сопоставление ряда полученных данных дает материал по строению, основности и реакционной способности гетерополисоединений тория, церия (IV), урана (IV), который позволяет выделить их по ряду свойств в отдельную группу гетерополикомплексов.

## 1. СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИИ.

Исходные компоненты и условия проведения синтеза для гетерополисоединений тория, церия (IV) и урана (IV) фактически являлись общими, требовалось определенное ионное состояние молибдата. Предварительное переведение иона комплексообразователя в комплексное соединение менее устойчивое, чем образующееся гетерополисоединение, как это указывалось ранее в литературе, не требовалось. Ториомолибденовое гетерополисоединение синтезировано из нитрата тория, ураниомолибденовое получено из сульфата четырехвалентного урана.

В связи с широким применением ионнообменного метода для получения растворов гетерополиокислот необходимо было синтезировать их устойчивые аммониевые соли, а также исследовать природу растворов этих солей. Поэтому был уточнен способ получения восьмизамещенной аммонийной соли торимолибденовой кислоты, т.к. метод, предложенный ранее рядом авторов, воспроизводился с трудностями, давая низкий выход комплекса. Подбор оптимальных условий кислотности и концентрации молибдата для гетерополианиона с центральным атомом торием в растворе в свою очередь позволил осуществить довольно легко синтез нового гетерополисоединения с атомом - комплексообразователем, ураном (IV).

Синтез торимолибдата аммония осуществлялся при внесении к 25% кипящему раствору парамолибдата аммония (объем 1 л) 15% раствора нитрата тория (200 мл). Появляющийся осадок при перемешивании быстро растворялся. После добавления всего количества нитрата тория раствор кипятился еще в течение 15 мин. Из раствора выпадал крупный кристаллический осадок гетерополисоли, состава  $(\text{NH}_4)_8 - /\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42} / 7\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что процесс комплексообразования не всегда протекал без образования побочных продуктов

реакции. Для удаления последних осадок соли (30-40 г) перемешивался с катионитом в  $\text{H}^+$ -форме. Полученный прозрачный раствор нейтрализовался избытком разбавленного аммиака с последующим добавлением нитрата аммония. Выпадающие гексагональные кристаллы превращаются в течение 10-15 мин. полностью в тонкие иглы соли  $\text{NH}_4 / 8 / \text{ThMo}_{12}\text{O}_{42} / 8\text{H}_2\text{O}$ .

В результате длительного перемешивания восьмизамещенной аммонийной соли  $\text{NH}_4 / 8 / \text{ThMo}_{12}\text{O}_{42} / 7\text{H}_2\text{O}$  в 2,5% растворе торимолибденовой кислоты образуется соль состава  $\text{NH}_4 / 5\text{H}_3 / \text{ThMo}_{12}\text{O}_{42} / 11\text{H}_2\text{O}$ .

Водный насыщенный раствор данной соли неустойчив, при нагревании до 50-60°C образуется труднорастворимое соединение состава  $\text{NH}_4 / 4 / \text{ThThMo}_{12}\text{O}_{42} / 14\text{H}_2\text{O}$ .

Насыщенный раствор нового комплекса имеет нейтральную реакцию, при контакте с катионитом в  $\text{H}^+$ -форме один из атомов тория сорбируется, а элюат представляет раствор торимолибденовой кислоты. Образование комплекса с двумя атомами тория объясняется неустойчивостью аниона торимолибденового соединения отделением иона тория, который взаимодействует с неразрушенным анионом, образуя комплекс  $\text{NH}_4 / 4 / \text{ThThMo}_{12}\text{O}_{42} / 14\text{H}_2\text{O}$ .

Такой же процесс комплексообразования наблюдается при стоянии водного раствора торимолибденовой кислоты.

Синтез ураниомолибдата аммония осуществлялся добавлением водной суспензии сульфата четырехвалентного урана к нагретому до 70°C 25% раствору парамолибдата аммония. Полученный осадок растворяли в воде и ионнообменным способом готовили раствор гетерополиокислоты, из которого нейтрализацией разбавленным аммиаком, с последующим добавлением нитрата аммония, высаживали соль состава  $\text{NH}_4 / 8 / \text{U}_{2}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42} / 8\text{H}_2\text{O}$ .



Синтез гетерополиоксидов начинался со стадии приготовления водных растворов ионнообменным способом с дальнейшим выделением их в кристаллическом состоянии. До сих пор гетерополиоксиды с металлическими атомами - комплексобразователями выделяли в виде стекловидной массы испарением водных растворов на воздухе или в вакууме. Именно, таким способом ранее была получена церимоллибденовая кислота. Этот метод ведет к загрязнению кислоты продуктами её разложения и совершенно является непригодным для торимоллибденовой кислоты, раствор которой значительно менее устойчив во времени, нежели раствор церимоллибденовой кислоты. По этой причине нами был разработан новый метод выделения гетерополиоксидов, основанный на плохой растворимости их в среде минеральных кислот. Метод состоял в том, что к свежеприготовленному 3-4% раствору гетерополиоксидов по возможности быстро вливался при тщательном перемешивании тонкой струей равный объем 60% серной кислоты. Выпадение кристаллов гетерополиоксидов начиналось при содержании в растворе 25% серной и протекало практически количественно до концентрации серной кислоты, равной 30%. Осадок гетерополиоксидов отсасывался на стеклянном фильтре, отмывался от серной кислоты концентрированной азотной кислотой и затем для удаления последней многократно (6-8 раз) осадок промывался эфиром.

На основании химического анализа (табл. ) и данных кривых титрования гетерополиоксидов тория, церия (IV) и урана (IV) можно приписать формулу  $H_8/ZMo_{12}O_{42}/18H_2O$ , где  $Z = Th, Ce/IV$  и  $U/IV$ .

Дифрактограммы полученных кислот совпадают, что указывает на их изоморфизм. Поэтому данным гетерополиоксидам можно приписать одинаковую структуру и, видимо, структуру, определенную Декстер и Сильвертоном для кислой аммонийной соли церимоллибденовой кислоты. Все три гетерополиоксиды легко растворимы в воде (~ 320 г/100 мл

воды), однако водные растворы указанной концентрации быстро разлагаются, растворимы в некоторых полярных органических растворителях, в низших спиртах, ацетоне и диметилформамиде. Кристаллы 18-водных гидратов названных кислот имеют кубическую форму. Церимоллибденовая кислота имеет яржежелтый цвет, уранимоллибденовая карминножелтой окраски, торимоллибденовая - бесцветна.

Таблица

Результаты химического анализа гетерополиоксидов.

Кислота	Составляющие компоненты	Найдено, %		Рассчитано для $H_8/ZMo_{12}O_{42} \cdot 18H_2O$ , %	
		1	2	3	4
$H_8/ThMo_{12}O_{42}/18H_2O$	$UO_2$	10,92	11,38	11,66	11,29
	$MoO_3$	71,8	72,3	72,5	72,2
	$H_2O$	16,38	16,42	16,48	16,50
$H_8/ThMo_{12}O_{42}/18H_2O$	$ThO_2$	11,06	11,07	11,11	11,05
	$MoO_3$	72,8	73,5	72,7	75,25
	$H_2O$	16,55	16,58	16,65	17,26
$H_8/CeMo_{12}O_{42}/18H_2O$	$CeO_2$	7,44	7,45	7,48	7,49
	$MoO_3$	75,1	75,7	75,9	75,25
	$H_2O$	17,33	17,28	17,21	17,26

Анализ выделенных гетерополиоксидов и их солей проводился разложением комплекса при нагревании I и раствором едкого натрия. Молибден определялся весовым методом в виде молибдата свинца. Содержание четырехвалентного церия устанавливалось титрованием его серноокислых растворов солью Мора в присутствии индикатора ферроина. Для определения тория использовался комплексометриче-

ский метод. Содержание урана устанавливалось фотометрически с перекисью водорода в карбонатно-щелочной среде. Аммиак определялся методом отгонки. Содержание воды устанавливалось по разности, прокаливанием навески при 550°С.

## 2. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТОВ ЦЕРМОЛИБДЕНОВОЙ И ТОРИМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ ПМР.

Образцы с различным содержанием гидратной воды готовились длительным выдерживанием исходных 18-водных гидратов гетерополикислот при определенной температуре. Спектры ПМР записывались на спектрометре широких линий в ИФХ АН СССР. Исследование проводилось при 80°К, т.е. в условиях, когда возможное движение молекул воды затормаживается, и форма линий спектра определяется диполь-дипольным взаимодействием ядер в сравнительно изолированных группах. Поэтому форма первой производной линии поглощения и величина второго момента могут дать информацию о характере протонсодержащих групп того или иного образца.

Первые производные линий поглощения ПМР исходных гидратов цермолибденовой кислоты  $\text{H}_8/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O}$  и торимоллибденовой кислоты  $\text{H}_8/\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O}$  состоят из узкого ( $\delta\text{H}=2\text{гс}$ ) и широкого компонентов. Широкая линия имеет два максимума  $\delta\text{H}_1=11\text{гс}$  и  $\delta\text{H}_2=19\text{гс}$ . Форма широкой линии и расстояния между соответствующими максимумами указывают, что в структуре присутствуют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Сравнение форм линий исходных гидратов цермолибденовой и торимоллибденовой кислот с близким по водности гидратами гетерополикислот фосфора, кремния и бора показывает, что узкий компонент в спектрах кислот тория и церия (IV) относится к протонам, свободным от дипольного взаимодействия с молекулами воды.

Графический анализ спектров высоководных гидратов устанавливает, что в цермолибденовой и торимоллибденовой кислотах пять или шесть протонов из восьмикислотных образуют ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Остальные два или три протона не связаны с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , образуют, вероятно, гидроксильные связи внутри аниона. В цермолибденовой кислоте число таких протонов ближе к трем, в торимоллибденовой к двум.

Таким образом, формулы исследованных гетерополикислот в кристаллическом состоянии можно представить, как

$(\text{H}_3\text{O})_{8-x}/Z \text{Mo}_{12}\text{O}_{42-x}(\text{OH})_x / (10+x) \text{H}_2\text{O}$ , где  $Z = \text{Th}$  и  $\text{Ce/IV}$  а  $x=2\div 3$ . Минимальное расстояние между протонами групп  $\text{OH}$ , определенное по величине второго момента узкой линии, составляет не менее 2,5 Å.

При обезвоживании исходной цермолибденовой кислоты  $\text{H}_8/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_3/18\text{H}_2\text{O}$  до состава  $\text{H}_3\text{O}/\text{Ce}$   $\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_3/4\text{H}_2\text{O}$  спектры ПМР практически не изменяются. Дальнейшее обезвоживание в пределах двух-трех молекул воды затрагивает широкую часть спектра. Линия гидратной воды ( $\delta\text{H}_1=11\text{гс}$ ) увеличивается по сравнению с линией ионов гидроксония ( $\delta\text{H}_2=19\text{гс}$ ). Узкий компонент при этом не меняется. Далее, по мере обезвоживания уменьшаются одновременно линии ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Следовательно, термическое разрушение цермолибденовой кислоты, протекающее в начальный момент во внешней сфере, постепенно захватывает весь объем аниона. Спектр гидрата формального состава  $\text{H}_{8-x}/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42-x}(\text{OH})_x$  состоит только из линии воды и узкого компонента небольшой интенсивности. Такая же картина наблюдается и для обезвоженных препаратов торимоллибденовой кислоты с той лишь разницей, что изменения в структуре начинаются гораздо раньше.



### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ.

С целью уточнения состава и природы связанной воды гетерополикислот тория, церия (IV), урана (IV), полученных в кристаллическом виде, были подвергнуты термогравиметрическому исследованию на дериватографе при различных скоростях нагревания, а также термическому обезвоживанию на весах непрерывного взвешивания. Результаты обезвоживания показали, что церимolibденовая кислота до 165°C интенсивно и непрерывно теряет большую часть воды. Ход кривых ДТА и ДТГ говорит о различно связанной воде в молекуле кислоты. На кривой ДТГ отчетливо видно появление трех минимумов, именно, при 165, 195 и 320°C. Кислота, состава  $\text{H}_8/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O}$  на первой ступени отщепляет шесть молекул воды, на второй стадии она теряет еще три молекулы воды. Полученный продукт согласно данным ПМР и кривых титрования имеет формулу  $(\text{H}_3\text{O})_5\text{H}_3/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}/4\text{H}_2\text{O}$ . Кислота такого состава получена и изотермическим обезвоживанием над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в условиях комнатной температуры. Удаление большого количества воды, т.е. более 9 молекул вызывает разложение гетерополианиона. Церимolibденовая кислота может разлагаться уже над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 70°C.

Кривая ДТГ торимolibденовой кислоты имеет минимум при 175°C. В связи со сложным составом данного соединения условия обезвоживания сильно влияют на процесс разложения гетерополианиона. Длительное обезвоживание при 125°C приводит к образованию соединения состава  $\text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нерастворимому в воде. С другой стороны, кратковременное выдерживание препарата при 200°C ведет к возникновению соединения такого же состава, легко растворимого в воде, но не являющегося гетерополикислотой.

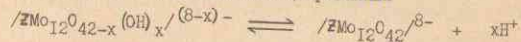
Низкая термическая устойчивость обнаружена для уранмolibденовой кислоты. При снятии кривых ДТГ со скоростью 10°C/мин.

область устойчивости безводной кислоты не обнаружена. Окисление четырехвалентного урана после разложения комплекса вызывает резкий экзотермический эффект.

Сравнение данных обезвоживания показывает, что прочность связи воды в молекуле гетерополикислот уменьшается в ряду кислот  $\text{H}_8/\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O} > \text{H}_8/\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O} > \text{H}_8/\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}/18\text{H}_2\text{O}$

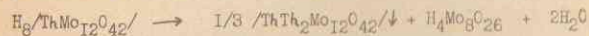
### 4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ.

Растворы торимolibденовой и уранмolibденовой кислот аналогично церимolibденовой кислоте обладают высоким светопоглощением, быстро понижающимся с увеличением длин волн. Спектры имеют в кислой среде плечо поглощения при 235-245 нм, с повышением pH образуется максимум при 247 нм. Изобестические точки находятся при 238 нм, где  $\epsilon$  уранмolibденовой кислоты  $3,6 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon$  торимolibденовой кислоты равен  $3,8 \cdot 10^4$ . Изменение спектров поглощения в зависимости от pH объясняется, вероятнее всего, наличием двух, находящихся в равновесии форм анионов, полностью и частично диссоциированных



При потенциометрическом титровании свежеприготовленных растворов гетерополикислот раствором 0,1 н. едкого натра обнаружена восьмисновность кислот. Кривые нейтрализации показывают только один скачок и даже большой избыток едкого натра не вызывает разложения гетерополикомплекса. При титровании раствором 2 н. едкого натра, под действием высокой концентрации ионов натрия, выпадает натриевые соли гетерополикислот, которые начинают разлагаться только после двух часов нахождения в маточном сильнощелочном растворе. Особенно это хорошо видно на примере уранмolibденового соединения,

по выделению двуокиси урана черного цвета. Данные потенциометрического титрования растворов уранмолибденовой кислоты ( $2 \cdot 10^{-3}$  мол.) различного возраста показали, что раствор кислоты этой концентрации стабилен в течение суток. Раствор торимוליбденовой кислоты той же концентрации устойчив всего лишь несколько часов. Потенциометрически установлено, что кислотность растворов гетерополикислот со временем стояния снижается, возникают буферные области. Кроме того, в случае торимוליбденовой кислоты появляется осадок, и процесс разложения ее может быть представлен реакцией;



#### 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ С ДВУХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.

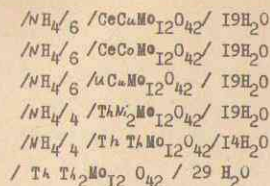
Способность церимוליбденовой кислоты вступать в реакцию комплексобразования с двумя атомами редкоземельных элементов была ранее доказана многими физикохимическими методами исследования.

Спектр гетерополикислот тория, церия (IV), урана (IV) в присутствии ионов двухвалентного металла - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, а также четырехвалентного иона металла - Th отличается от спектра самих кислот, что указывает на взаимодействие между компонентами. Отсутствие на спектре характерных для отдельных комплексов полос, видимо, объясняется близостью строения исходных кислот и образующихся комплексов. По изменению оптической плотности в серии с постоянной концентрацией гетерополикислоты и переменной концентрацией иона двухвалентного или четырехвалентного металла найдено, что отношение стехиометрических коэффициентов  $3^{2+}$ :г.п.к или  $3^{4+}$ :г.п.к в реакции взаимодействия достигает отношения, равного 2:1.

Определение состава комплексов по изменению pH в серии с постоянным содержанием гетерополиисоединения и переменным содержанием

иона двухвалентного металла показано, что в растворе находятся и комплексы с отношением компонентов, равном 1:1.

Выделенные в твердом виде комплексы:



подтвердили состав соединений в растворе.

При изучении поведения выделенных комплексов на колонке с катионом в  $\text{H}^+$ -форме выяснено, что ионы металла, введенные в гетерополианион, полностью сорбируются. Из всех выделенных комплексов особый интерес представляет нейтральный комплекс  $/\text{TlTh}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}/29\text{H}_2\text{O}$ . Методом ПМР показано, что группы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  отсутствуют. Следовательно, можно полагать, что процесс комплексобразования осуществляется без возникновения оловых связей.

Спектрофотометрическое исследование процесса комплексобразования хлората тория с церимוליбденовой и торимוליбденовой кислотами в слабокислой среде (pH ~ 2,6) установили образование комплексов состава  $\text{Tl} : \text{г.п.к} = 1:2$  и  $\text{Tl} : \text{г.п.к} = 1,33:1$ . Комплексам, видимо, можно приписать формулы  $/\text{Tl}(\text{zMo}_{12}\text{O}_{42})_2/^{12-} = /\text{TlO}_6(\text{zMo}_{12}\text{O}_{39})_2/^{12-}$  или  $/\text{Tl}(\text{zThMo}_{12}\text{O}_{42})_3/^{8-} = /\text{TlO}_6(\text{zThMo}_{12}\text{O}_{40})_3/^{8-}$ , если рассматривать гетерополианион, как двух- или трехденатный лиганд. Связь между вводимым ионом металла и кислородом осуществляется за счет разрыва двойной связи молибден-кислород в октаэдре  $\text{MoO}_6$ . И тогда атом металла, например, Tl находится на внешней сфере двух или трех гетерополианионов, соединяя их друг с другом. При этом снижается число октаэдров  $\text{MoO}_6$ , в которых молибден одновременно связан с двумя атомами кислорода двойной связью и



следовательно, структура в целом становится более стабильной.

При образовании комплекса, например,  $/\text{NH}_4/6/\text{CeCuMo}_{12}\text{O}_{42}/19\text{H}_2\text{O}$  ион металла,  $\text{Ca}^{2+}$  занимает свободное место над поверхностью оксаэдра между тремя  $\text{Mo}_2\text{O}_9$ -группами.

Таким образом, гетерополиоксиды тория, церия (IV) и урана (IV), имеющие структуру Декстера-Сильвертона, могут в процессе комплексобразования с многовалентными ионами образовывать димеры, тримеры, полимеры, давая, соответственно, цепочечную, пространственную или объемную структуру.

## ВЫВОДЫ.

1. На основании детального изучения условий образования гетерополиоксидов с центральными атомами - металлами уточнены методики синтеза аммонийных солей торимolibденовой кислоты. Впервые синтезировано гетерополиоксидное соединение с центральным атомом - ураном (IV).

2. Исследование свойств растворов торимolibденовой, уранмolibденовой и, частично, церимolibденовой гетерополиоксидов позволило разработать общий метод их синтеза в кристаллическом состоянии.

3. В результате рентгеновского исследования гетерополиоксидов тория, церия (IV), урана (IV) в кристаллическом состоянии обнаружен изоморфизм всех трех кислот и некоторых их солей. На основании этих сведений предположено, что указанные гетерополиоксиды имеют структуру Декстера-Сильвертона.

4. Установлено, что спектры ПМР церимolibденовой и торимolibденовой кислот в отличие от гетерополиоксидов фосфора, кремния, бора состоят из двух компонентов. Узкий компонент можно отнести к 3±2 изолированным протонам, свободным от дипольного взаимодействия с молекулами воды. Наличие широкого компонента связано с гидратной водой и 5±6 гидроксониевыми группами. Общим кислотам следует дать формулу 
$$/ \text{H}_3\text{O} / 8-x / 2^{(IV)} \text{Mo}_{12} \text{O}_{42-x} (\text{OH})_x / 10 + x / \text{H}_2\text{O}$$
 где  $x=2\pm 3$ .

5. Изучено термическое обезвоживание гетерополиоксидов тория, церия (IV), урана (IV). Термическая устойчивость понижается в ряду кислот - церимolibденовая, торимolibденовая и уранмolibденовая.

6. Исследованы свойства растворов гетерополиоксидов тория, церия (IV), урана (IV). Спектрофотометрически установлено, что гетерополиоксиды устойчивы в широком интервале pH. Потенциометрическим титрованием щелочью растворов гетерополиоксидов установлена их восьмис-



новость.

7. Физико-химическими методами доказано, что взаимодействие гетерополиоксидов тория, церия /IV/ и урана /IV/ с двух- /четырёх-/валентными ионами металлов протекает с образованием комплексных анионов.

Предложен механизм образования комплексов.

Основные результаты работы изложены в следующих работах

1. В.Ф.Чуваев, П.Бадаля, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын, "Спектры ПМР гидратов церия- и торииполиоксидной гетерополиоксидной". ДАН СССР, 196, /5/, /1971 /.

2. П.Бадаля, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын, "Новый метод выделения гетерополиоксидов и актинополиоксидов в кристаллическом виде", ДАН СССР, 196 /6/, /1971/.

3. П.Бадаля, В.С.Смурова, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын, "Об уранилидиновой гетерополиоксидной и её аммонийной соли", ДАН СССР, 197 /2/, /1971/.

4. P.Bajdala, E.A.Torchenkova, V.I.Spitsyn, "The Method of Synthesis of Heteropolyacids of Cerium-IV, Thorium and Uranium-IV in Crystalline State and Their Complexing Reactions with Di- and Tetravalent Metals", Proceedings of the Xth ICCC, No 337 (1970).