

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica



**SULFATOS COMPLEJOS
DE URANILO**

JESUS MARTIN GIL

Valladolid, 1977



Título: SULFATOS COMPLEJOS DEL ION URANILO.

Autor: MARTIN GIL JESUS

Año Académico: 1976

Universidad: VALLADOLID

Centro de Lectura: CIENCIAS

Centro Realización: DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA.- FACULTAD DE CIENCIAS.-UNIVERSIDAD DE VALLADOLID.

Director: MARTIN GIL FRANCISCO J.

Tribunal:

- NOGAREDA DOMENECH CARLOS
- GUTIERREZ DE CELIS Y HERVAS MAXIMILIANO
- GALLEGO ANDREU RAFAEL
- BAÑARES MUÑOZ MIGUEL ANGEL
- RIERA GONZALEZ VICTOR

Descriptores: QUIMICA; QUIMICA INORGANICA; QUIMICA DE LOS ACTINIDOS; COMPUESTOS COORDINADOS

Resumen: LA MEMORIA SOBRE SULFATOS COMPLEJOS DEL ION URANILO REUNE LA PREPARACION. PROPIEDADES Y ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO RADIOCRISTALOGRAFICO Y ESPECTROSCOPICO DE NUEVAS ESPCIAS COMPLEJAS DEL ION URANILO OBTENIDAS TRABAJANDO EN MEDIOS FUERTEMENTE ACIDOS EN SULFURICO. ES INCLUIDA UN DISCUSION RESPECTO A RESULTADOS OBTENIDOS POR OTROS AUTORES CON RESINAS CAMBIADORAS IONICAS.

Premios: PREMIO EXTRAORDINARIO DE DOCTORADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE VALLADOLID (1978)

Y

PREMIO DE DOCTORADO (PREMIO DEL TÍTULO) DEL COLEGIO DE DOCTORES Y LICENCIADOS DEL DISTRITO UNIVERSITARIO DE VALLADOLID (1978).

A mis abuelos

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

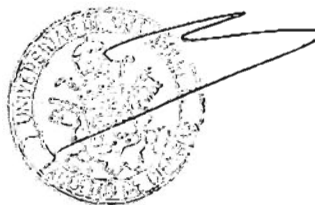
FACULTAD DE CIENCIAS

Secretaría

La presente Tesis Doctoral queda registrada en el folio N° 47 del correspondiente Libro de Registro , con el N° 143

Valladolid , 31 de Mayo de 1977

El encargado del Registro ,

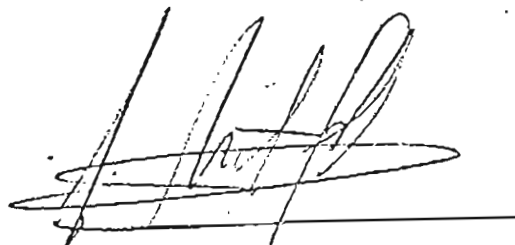


S U L F A T O S C O M P L E J O S
D E U R A N I L O

Trabajo presentado para optar al
Grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas por

JESUS MARTIN GIL

Valladolid, Mayo de 1977



Visado en Santander

en Mayo de 1977



Fdo. : MAXIMILIANO GUTIERREZ DE CELIS Y HERVAS

Catedrático de Química Inorgánica.



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
TELÉFONO 251713
VALLADOLID

VICTOR RIERA GONZALEZ , CATEDRÁTICO DE QUÍMICA
INORGÁNICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID , hace constar :

Que el trabajo titulado "SULFATOS COMPLE-
JOS DE URANILO" , ha sido realizado por D. Jesús
Martín Gil , en este Departamento de Química Inor-
gánica , bajo la dirección del Dr. D. Francisco
J. Martín Gil .

Y que tiene a bien actuar de ponente del
trabajo anteriormente citado en la Facultad de
Ciencias de esta Universidad , para que el inte-
resado pueda optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas .

Y para que conste , firmo la presente en
Valladolid a veinte de Junio de mil novecientos
setenta y siete .

Agradecimiento

He tenido el privilegio de que esta Memoria fuera supervisada por el Prof. Dr. D. Maximiliano Gutiérrez de Celis y Hervás . Sus comentarios y críticas han desembocado en mejoras muy sustanciales para el trabajo , y su generosa atención al formar parte del Tribunal que juzgaré esta Tesis, le hacen doblemente acreedor a mi profundo reconocimiento .

Al Prof. Dr. D. Víctor Riera González , Director del Dpto. de Química Inorgánica de esta Facultad de Ciencias , al aceptar la ponencia de la Memoria .

Deseo expresar también mi gratitud a los restantes miembros del Tribunal , Profesores doctores: D. Carlos Nogareda Domenech , D. Rafael Gallego Andreu , D. Miguel Bañares Muñoz y D. Joan G. Ribas Barot .

Al Dr. D. Francisco J. Martín Gil , director del trabajo y con quien he compartido los problemas surgidos en su realización .

A los compañeros de los Dptos. de Química Analítica , Química Física y Física Fundamental , de la Facultad de Ciencias , y de Bioquímica de la de Medicina : Sr. Jesús Izuel , Salvador Genent , Fernando Gutiérrez y Sr. del Carmen Domínguez .

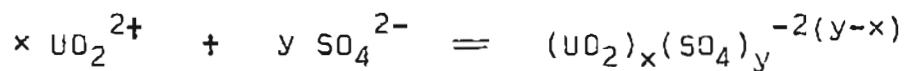
INDICE

INTRODUCCION	3
METODOS DE PREPARACION	7
ANALISIS	31
PROPIEDADES	40
CONDUCTIVIDADES	41
ESTUDIO OPTICO	47
SOLUBILIDADES	49
DENSIDADES	51
SUSCEPTIBILIDADES	55
ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD POR DEGRADACION TERMICA	66
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	102
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA	123
ESPECTROSCOPIA VISIBLE	130
REFRACCION DE RAYOS X DATOS CRISTALOGRAFICOS	144
RESUMEN Y CONCLUSIONES	173
DETERMINACION	178
ANEXOS	182

I N T R O D U C C I O N

La química de los complejos del ión uranilo ha recibido recientemente atención y se conocen bastantes compuestos de coordinación con diferentes ligandos : fluoruros , cloruros , bromuros , nitratos , acetatos ... unidos directamente al U del ión uranilo y con iones metálicos en sus segunda esfera de coordinación . Sin embargo , la bibliografía referente a sulfatos complejos de uranilo es muy escasa e inexistente para los de metales de transición .

En solución acuosa el ión uranilo forma con el ión sulfato especies complejas :



para la estequiometría más sencilla , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, se conocen los sulfatos de uranilo con alcalinos , amonio, talio y magnesio (1) . Con este anión complejo hemos preparado los compuestos de níquel , cobre , cinc y vanadilo : $\text{Ni}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de los que no existen referencias bibliográficas .

La existencia de los iones complejos $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ y $(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3^{2-}$ a pH inferior a 3,5 ha sido establecida en (2), (3) .

Considerando el hecho de que un aumento de acidez fuera el responsable del aumento de la complejidad de estas especies , empezamos a trabajar en medios más ácidos aún ,

a pH no superior a 1, obteniendo compuestos en los que, tal como esperábamos, interviene un número mayor de grupos uranilo y/o sulfato y de los que medidas de conductividad a temperaturas próximas a 0°C indican la existencia de aniones complejos con estequiometrías: $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4^{6-}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4^{4-}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5^{6-}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_4^{2-}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5^{4-}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_6^{6-}$ y $(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_7^{6-}$.

En la memoria se describe la preparación y propiedades de los complejos y se da su estudio termogravimétrico, espectral y radiocristalográfico.

Un sumario de los compuestos preparados hasta la fecha se da en la tabla 1.

Tabla 1 .- Sulfatos complejos de uranilo

$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , VO^{2+})
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	(Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Mg^{2+})
$UO_2(SO_4)_4^{6-}$	(Co^{2+})
$(UO_2)_2(SO_4)_3^{2-}$	(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+)
$(UO_2)_2(SO_4)_4^{4-}$	(Ce^{4+})
$(UO_2)_2(SO_4)_5^{6-}$	(Mg^{2+})
$(UO_2)_3(SO_4)_4^{2-}$	(Cs^+)
$(UO_2)_3(SO_4)_5^{4-}$	(Na^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+})
$(UO_2)_3(SO_4)_6^{6-}$	(La^{3+})
$(UO_2)_4(SO_4)_7^{6-}$	(Cr^{3+})

M E T O D O S D E
P R E P A R A C I O N

SULFATOS DE URANILO
(DIHIDROGENOSULFATOS DE URANILO)

Colani (4) ha estudiado el sistema $UO_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ a $25^\circ C$; obtuvo la cristalización de un determinado número de sales cuya formación depende de la concentración en ácido sulfúrico. Las fases sólidas secadas a vacío son las siguientes:

- I) $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ sulfatos neutros
- II) $UO_2SO_4 \cdot 2 H_2O$
- III) $2(UO_2SO_4) \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$
- IV) $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ sulfatos ácidos
- V) $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 0,5 H_2O$

Los resultados de Colani se ilustran en la Figura 1; las coordenadas de los puntos de transición se dan en la Tabla 2.

Para obtener los $UO_2SO_4 \cdot x H_2O$ se ha de disolver el trióxido de uranio, UO_3 , en ácido sulfúrico diluido (2 a 2,5 M).

También en un medio sulfúrico diluido cristaliza el sulfato ácido $2UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ según Wyrobouff (5)

En el marco de estudio de los sulfatos ácidos de uranilo nosotros nos hemos interesado por las combinaciones $U_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot xH_2O$ que corresponden a las fases IV y V del diagrama de Colani (4). aparte de los dos hidratos mencionados en este diagrama hemos caracterizado los puntos y regiones de las fases de transición este-

Figura 1

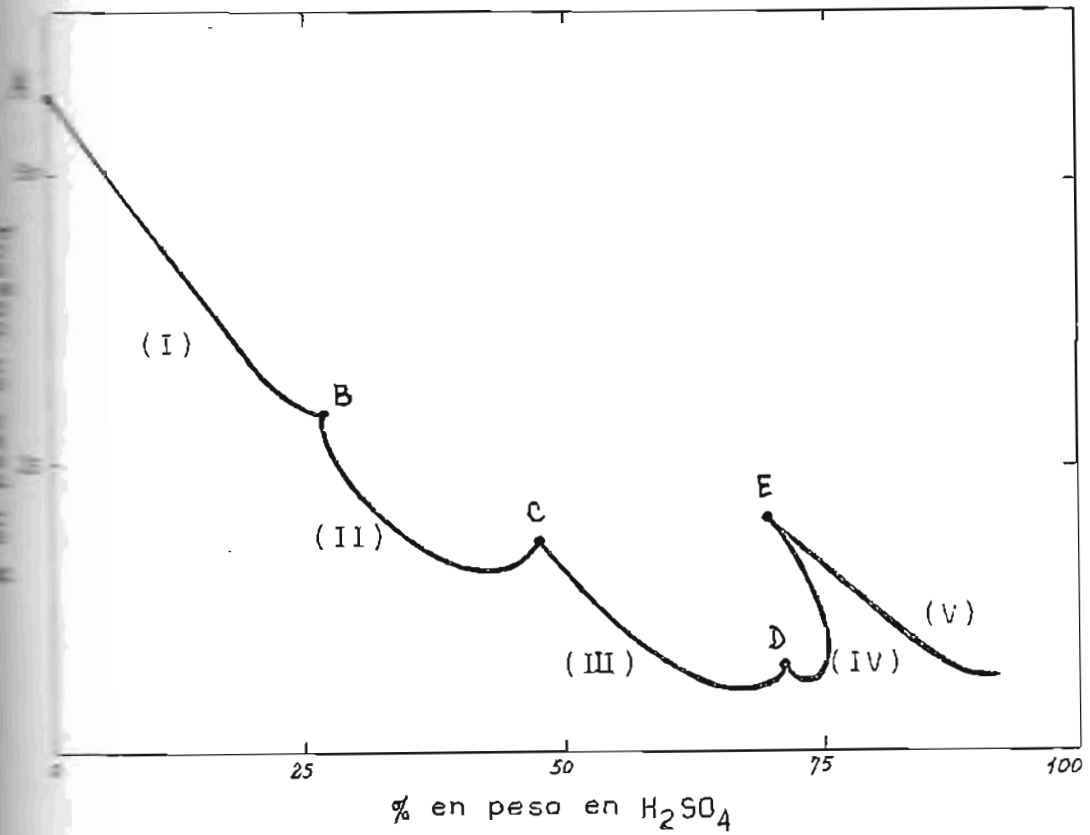


Tabla II

	% EN PESO EN $UO_2(SO_4)_2$	% EN PESO EN H_2SO_4	FASES SOLIDAS
A	61,18	0	I
B	28,65	26,99	I y II
C	17,74	47,75	II y III
D	7,09	72,49	III y IV
E	19,65	63,93	IV y V

rían colocados a la izquierda de D (Las coordenadas de paso de una fase a otra serán objeto de estudios posteriores) .

La sal $H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$, de la que se poseen citas bibliográficas desde 1871 y que fue formulada por Schultz-Sellack (6) como $(UO_2)_2(SO_4)_2H_2(HSO_4)_2$ ha sido obtenida de nuevo por nosotros a fin de realizar su estudio cristalográfico . El método de preparación seguido es el Colani (4) ; por cristalización bajo vacío de una mezcla $UO_2SO_4-H_2SO_4$ cuya relación es de 1 a 7 . Las sales $H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 5H_2O$ y $H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$ se han obtenido mediante un método análogo pero empleando sulfúrico ligeramente menos concentrado . Estos dihidrosulfatos se presentan en forma de cristales amarillo verdosos y fluorescentes . A la luz ultravioleta están dotados de una luminiscencia llamada igualmente fluorescencia y cuyo color es también amarillo verdoso (se pone en evidencia a la temperatura ordinaria y especialmente a la del oxígeno líquido).

Además de los sulfatos ácidos y neutros la bibliografía recoge varios sulfatos básicos de uranilo , de fórmula general $(UO_2)_xO_ySO_4 \cdot nH_2O$ descritos por J. Vogl (7), J. Ordway (8) y N. Athanasesco (9) .

Existen en la naturaleza sulfatos de uranilo como la zippeita que es un sulfato de uranilo hidratado formado por calentamiento de minerales de uranio primarios , de

fórmula $(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; la Uranopilita ,
 $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ó la Uranoconita , que res-
ponde a la composición $(\text{UO}_2)_3\text{O}_2\text{SO}_4 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$. La zippei-
ta está muy a menudo asociada a la Uranopilita y nu-
merosas muestras identificadas como zippeita son en
realidad Uranopilita . Es éste el más común de los sul-
fatos de uranio minerales .

SULFATOS COMPLEJOS DE URANILO Y ALCALINOS

Un buen número de sulfatos complejos de uranilo con metales alcalinos son conocidos y desde hace muchos años. Podemos decir que junto con los de talio, amonio y magnesio han sido los únicos sulfatos complejos de uranilo de que se disponía en la bibliografía.

Con la estequiometría $M_2^I(VO_2(SO_4)_2)$ se han aislado todos ellos (10)(11)(12). Los de potasio y cesio se los ha obtenido di y trihidratados; el de rubidio, cristalizado con dos moléculas de agua y el de sodio con tres. El mayor grado de hidratación corresponde al de litio (con 4 de H_2O).

También se han descrito otras estequiometrías para los alcalinos (12)(13)(4). Así,



Algunos de estos compuestos han sido estudiados cristalográficamente.

Como parte de nuestro trabajo, hemos preparado prácticamente todos los citados anteriormente, con idénticas observaciones respecto a su grado de hidratación (a excepción del $Li_2(VO_2(SO_4)_2)$, que le hemos aislado como dihidratado y del $K_2((VO_2)_2(SO_4)_3)$ que en vez de pentahidratado como le da Bagnall (3) le hemos obtenido con tres moléculas de agua).

En algún caso , $K_2\{UO_2(SO_4)_2\} \cdot 2H_2O$, hemos repetido el estudio cristalógráfico (14) , coincidiendo en el sistema de cristalización y difiriendo sólo en el grupo espacial .

Hemos encontrado con la estequiometría $M_2\{(UO_2)_2(SO_4)_3\}$ dos nuevos cationes : Los de sodio y rubidio . No obstante , nuestra aportación más significativa ha sido la preparación de nuevas especies complejas con los iones cesio y sodio :

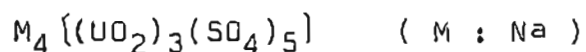
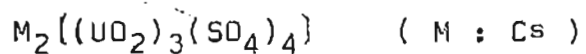
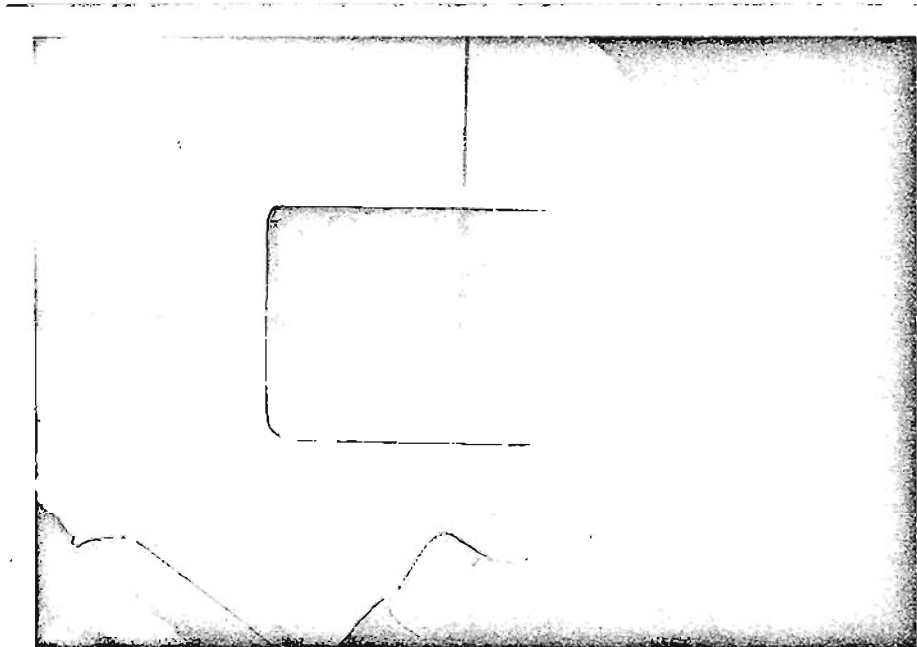
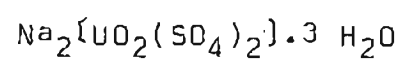


FIGURA 2



CRISTAL DE SULFATO DE URANILO Y SODIO



SULFATOS COMPLEJOS DE URANILO Y AMONIO

Como en el caso de los alcalinos , se han obtenido varios aniones complejos para un mismo ión metálico .

Para compuestos con amonio se han propuesto (15) (12) (16) las estequiometrías $M_2[UO_2(SO_4)_2]$, $M_4[UO_2(SO_4)_3]$ y $M_2\{(UO_2)_2(SO_4)_3\}$ de las que nosotros también hemos obtenido cristales .

Hemos aislado los hidratos $M_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ y $M_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ con la primera estequiometría ($M = NH_4^+$)

El complejo $(NH_4)_4[UO_2(SO_4)_3]$, que Rimbach (12) dió anhidro , ha sido obtenido por nosotros como tetrahidratado y damos sus datos cristalográficos en el capítulo de difracción de rayos X .

La especie $(NH_4)_2\{(UO_2)_2(SO_4)_3\}$ ha sido dada por Bolton (16) y Colani (13) como anhidra y por Staritzky (17) con cinco moléculas de agua .

SULFATO DE URANILO Y TALIO

Manteniendo a vacío , sobre potasa caústica , una disolución ácida sulfúrica conteniendo ambos cationes , se ha obtenido el sulfato de uranilo y talio en forma de polvo microcristalino de color amarillo claro , no fluorescente . La fluorescencia verde amarillenta de la solución de sulfato de uranilo desaparece al adicionar carbonato de talio . Este fenómeno singular fue observado primeramente por H. Goto (18) y aplicado al reconocimiento de Tl (I) en soluciones salinas , empleando para los ensayos soluciones neutras o débilmente ácidas de sulfato de uranilo .

Los análisis dan la estequiometría $Tl_2(UO_2(SO_4)_2)$ para este complejo . La densidad calculada a 25°C es anormalmente alta : $5,01 \text{ g cm}^{-3}$. El compuesto no es higroscópico .

De la bibliografía recogemos la referencia de M. Kohn (19) que le da también anhidro . En la monografía "Uranium and Atomic Power" se cita un trihidrato pero no se da autor ni detalles sobre su obtención .

SULFATOS DE URANILO Y MAGNESIO

S. Rocha (20) ha preparado el compuesto $Mg(UO_2(SO_4)_2) \cdot nH_2O$ dejando indeterminado el grado de hidratación y dando el sistema en que cristaliza (monoclinico). Aparte del dihidrato de esta sal (s. c. ; $Mg(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$) hemos aislado las especies $Mg_2(UO_2(SO_4)_3) \cdot 2H_2O$ y $Mg_3((UO_2)_2(SO_4)_5) \cdot 10 H_2O$.

Si se mezclan en caliente soluciones saturadas de sulfato de magnesio en agua con la ácida de sulfato de uranilo se observa, al enfriar, un precipitado cristalino de sulfato magnésico y/o de la sal compleja $Mg_2(UO_2(SO_4)_3) \cdot 2H_2O$, en la que la proporción de $MgSO_4$ a UO_2SO_4 es de 2 : 1. El distinto color y la fluorescencia de los cristales permite evidenciar cuando hay mezcla o no. Los cristales de la sal compleja están mal formados debido a su rápida aparición. De soluciones algo menos concentradas en sulfato magnésico se forman cristales algo más complejos en los que la proporción de $MgSO_4$ a UO_2SO_4 es de 3 : 2, lo cual entra en las previsiones lógicas. Estos cristales tardan más en aparecer y están bien formados. Son los que corresponden en forma a los de los restantes complejos. Tanto una como otra especies se han originado en medios muy ácidos. En medios menos ácidos o de soluciones acuosas de ambos sulfatos sencillos se forman los cristales correspondientes a la estequiometría más sencilla, $Mg(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$.

Las observaciones que se han derivado de la preparación de los diversos sulfatos complejos de uranio y magnesio aconsejan un estudio a fondo del sistema $MgSO_4 - H_2(UO_2(SO_4))$ ó $MgSO_4-UO_2SO_4-H_2SO_4$ en orden a la construcción de su diagrama de fases. No obstante su interés, la laboriosidad de esta empresa y el hecho de apartarse de nuestra línea fundamental de trabajo, nos ha disuadido proseguirla, dejándola para estudios posteriores.

SULFATO DE URANILO Y NIQUEL

Se obtiene como cristales de color verde amarillento cuya composición es $\text{Ni}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P.m. = 592,955) .

Para su preparación se adicionó carbonato de níquel exento de óxido a una solución ácida de sulfato de uranilo , quedando la solución mezcla de ambos cationes de un color verde esmeralda .

Dicha disolución se cristaliza en las condiciones usuales ; en desecador a vacío y empleando como absorbente hidróxido sódico o potásico en lantejas.

Al cabo de unas dos semanas se forman los cristales verde-amarillentos del compuesto . Se filtra para separarlos de las aguas madres , se lavan con tolueno y se les seca haciendo pasar una corriente de aire descarbonatado .

Los cristales de esta sal son higroscópicos y muy fluorescentes .

SULFATO DE URANILO Y COBRE

Los cristales de este compuesto tienen una estequiometría análoga al del compuesto de níquel y asimismo son hidratados como aquél. Los análisis indican la estequiometría $\text{Cu}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P.m. = 579,787) .

La preparación a partir de disoluciones de los dos sulfatos neutros no es posible ni aún llevando la disolución mezcla prácticamente a sequedad tanto en caliente como por vacío en desecador .

Utilizando sulfato de cobre (de la casa Baker) y sulfato ácido de uranilo, la solución verde esmeralda obtenida al mezclar estas sales en disolución origina al cabo de unos días cristales fluorescentes de color verde . Es conveniente que la disolución a cristalizar presente algo de acidez sulfúrica .

El sulfato de uranilo y cobre cristaliza en prismas paralelepípedicos que examinados al microscopio exhiben aparentemente una perfecta geometría .

Los cristales una vez retirados de sus aguas madres se filtran en placa de vidrio a vacío y luego se les somete a una corriente de aire seco y descarbonatado para su secado , previo lavado con tolueno . Debe guardárseles en una atmósfera con bajo índice de humedad puesto que son higroscópicos .

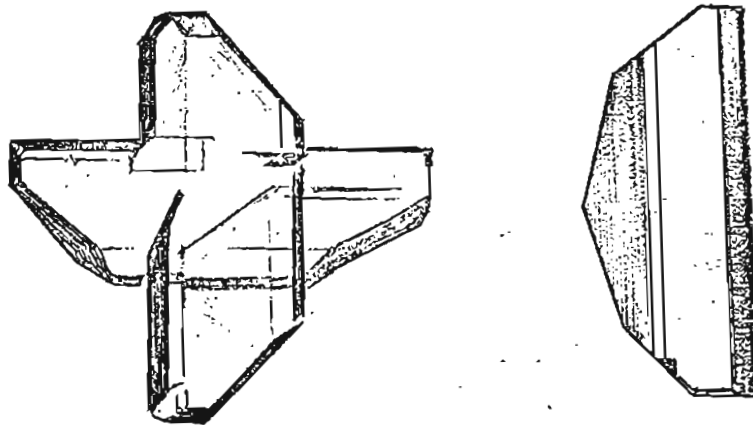
SOLFATO DE URANILO Y CINC

Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado (d. 1,84) el U_3O_8 obtenido por calcinación del nitrato de uranilo . A esta solución verde se adicionan unas gotas de perhidrol para oxidar el U (IV) a U (VI) , hasta que la solución toma color amarillo verdoso . Esta solución ácida de sulfato de uranilo se mezcla con una acuosa de sulfato de cinc y se coloca la solución en desecador a vacío para favorecer la cristalización .

Los cristales del complejo se han obtenido maclados (fig. 3) . Son de color verde amarillento y poseen la propiedad de la fluorescencia . Como es normal en las sales hidratadas del uranilo , son higroscópicos y es preciso conservarlos en un ambiente carente de humedad .

Los análisis para este compuesto le dan tetrahidratado y con la misma estequiometría que los de cobre y níquel .

Figura 3



Cristales del sulfato de uranilo y cinc

SULFATO DE URANILO Y CADMIO

Se han obtenido cristales en cuya composición entran el sulfato de uranilo y el sulfato de cadmio en la proporción de 3:2 .

Se les considera como sal compleja y deben ser formulados como $Cd_2[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 2H_2O$.

Mezclando disoluciones de los sulfatos de cadmio y uranilo (obtenidas disolviendo sulfato de cadmio en agua y tratando U_3O_8 con ácido sulfúrico concentrado y unas gotas de perhidrol , respectivamente) se forman por cristalización prismas de base paralelepédica , fluorescentes y de color amarillo verdoso . La cristalización se facilita manteniendo la solución mezcla en un desecador a vacío y sobre lentejas de sosa caústica que actúan como absorbente .

Una vez obtenidos se les separa de sus aguas madres por filtración a vacío , se les lava con tolueno y se les seca haciendo pasar una corriente de aire descarbonatado y carente de humedad .

SULFATO DE URANILO Y MERCURIO

Compuesto totalmente análogo al que en medio sulfúrico origina el ión UO_2^{2+} con el ión de su mismo grupo, el Cd^{2+} . Ofrece la misma composición y se presenta como aquél en forma de cristales prismáticos verde amarillentos y fluorescentes.

En su preparación se ha seguido idéntico método que en el caso del compuesto de cadmio; se mezcla una solución acuosa de sulfato de mercurio con otra ácida de sulfato de uranilo, que se coloca para su cristalización en desecador de vacío sobre sosa.

Con los cristales extraídos del seno de las aguas madres se procede del modo usual; lavándoles y pasándoles una corriente de aire descarbonatado y seco para su secado.

En la preparación de esta sal se ha prevenido cualquier alteración por efecto de la luz, manteniendo la solución a cristalizar en un desecador de vidrio inactivo. Los cristales obtenidos han sido también guardados en un pesasustancias de vidrio de la misma naturaleza.

SULFATO DE URANILO Y MANGANESO

Cristaliza con la estequiometría $Mn_2((UO_2)_3(SO_4)_5)$ similar a la que presentan los de cadmio y mercurio , y como ellos está hidratado .

Se ha preparado por cristalización de la solución resultante de mezclar una solución ácida de sulfato de uranilo y otra acuosa de sulfato de manganeso .

La cristalización se realiza a vacío en desecador con sosa caústica como deshidratante .

Como es usual en las preparaciones de estos compuestos es preciso retirar los cristales que de una u otra sal sencilla aparecen hasta obtener los de la sal compleja .

La concentración previa de la solución a cristalizar no es aconsejable realizarla bajo epirradiador .

SULFATO DE URANILO Y VANADILO

Se ha preparado adicionando a la solución ácida y oxidante de sulfato de uranilo, vanadio metal ó sulfato de vanadilo. Aparece inicialmente un color rojo inestable (debido a la presencia de agua oxigenada que se utilizó en la preparación de sulfato de uranilo) que evoluciona hacia color verde, lentamente en frío y rápidamente en caliente. El color verde es mezcla del que dan los iones UO_2^{2+} (amarillo) y VO^{2+} (azul) en estos medios.

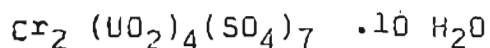
Por cristalización de esta solución se obtienen prismas ortorrómbicos de color amarillo verdoso que responden a la composición sencilla $VO(UO_2(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$.

A veces se observa en las soluciones otros cristales de color verde intenso. Dichos cristales son, aunque bien formados, muy pequeños y nunca han sido retirados en cantidad suficiente para que los resultados analíticos puedan tomarse en consideración. Actualmente se les está intentando hacer crecer por métodos especiales, ya que en la petri no han evolucionado en tamaño durante meses. Estos cristales se presentan a menudo maclados en forma de reloj de arena (tipo Augita).

SULFATO DE URANILO Y CROMO

siguiendo la técnica usual de preparación se han obtenido los cristales del sulfato de uranilo y cromo .

Es éste el compuesto para el que se ha obtenido la máxima complejidad , dado el número de grupos sulfato y uranilo presentes , estando éstos en la proporción 7 : 4 y de acuerdo con la estequiometría



Esta mayor complejidad no se traduce en una mayor inestabilidad de los cristales , a no ser la facilidad con que desprenden SO_2 (reconocible por su olor) al ser triturados en un mortero . El resto de sus características : fluorescencia , higroscopicidad ... es análogo al de otros compuestos preparados . Los cristales son verde amarillentos pero con tonalidad verdosa algo más intensa , debido al reforzamiento de color por el propio del Cr (III) .

SULFATO DE URANILO Y COBALTO

Se prepara mezclando una solución acuosa de sulfato de cobalto y otra ácida de sulfato de uranilo y poniéndola a cristalizar en desecador de vacío y con sosa caústica.

Para su preparación también se intentó partir de una mezcla de disoluciones acuosas de ambas sales pero se obtuvo un resultado negativo.

La estequiometría de esta sal compleja difiere de las propuestas para los restantes compuestos de uranilo con metales de transición. Su composición responde a la fórmula $\text{Co}_3\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

También sus cristales tienen una geometría que se desvía de la usual. Son prismas de base hexagonal y de intenso color verde, son fluorescentes, presentando algunos de ellos macías de compenetración.

Los cristales se separan de las aguas madres por filtración a vacío en placa filtrante y se secan con una corriente de aire descarbonatado y seco. Deben guardarse en ausencia de humedad.

SULFATO DE URANILO Y LANTANO

A partir de nitrato de lantano preparamos hidróxido de lantano usando como reactivo precipitante NH_4OH y lavando el precipitado obtenido con agua numerosas veces, hasta eliminar los nitratos. Si en la operación de lavado pasa a coloide el precipitado de $\text{La}(\text{OH})_3$ se disuelve en H_2SO_4 y se reprecipita. El precipitado de hidróxido es más puro y los iones amonio se eliminan por lavado del precipitado, de esta forma la peptización se retarda mucho puesto que en el agua de lavado los iones sulfato y amonio constituyen un electrolito más fuerte que antes ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3$).

El hidróxido de lantano se disuelve muy bien en solución ácida de sulfato de uranilo. La solución resultante se concentra y se deja enfriar lentamente y aparece un precipitado cristalino de color amarillo claro y de intensa fluorescencia a la luz U.V. Esta masa cristalina es muy higroscópica.

Los análisis han dado para este compuesto la estequiometría $\text{La}_2\{(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Su densidad, determinada a 25°C , es $3,015 \text{ g cm}^{-3}$.

SULFATO DE URANILO Y CERIO

Para su preparación tomamos como sales de partida sulfato de cerio (III) y sulfato de uranilo .

Se trata el sulfato de cerio (III) con agua fría (más soluble que en caliente) . Dado que el cerio (III) es un estado de carácter ácido bastante débil se produce una hidrólisis ligera como era de esperar puesto que el anión sulfato es débilmente básico .

En vez de filtrar y mezclar la solución acuosa filtrada con otra de sulfato de uranilo , se aprovechó la parte hidrolizada solubilizándola en una solución ácida de sulfato de uranilo .

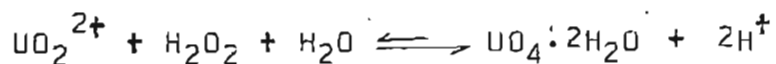
La solución mezcla se puso a cristalizar en una petri en desecador a vacío con lentejas de sosa .

En un tiempo relativamente breve (alrededor de una semana) comenzaron a aparecer los cristales de la sal compleja . Son prismas de base paralelepédica de color amarillo verdoso y muy fluorescentes .

Los resultados analíticos nos han llevado a proponer la estequiometría $Ce \{ (UO_2)_2 (SO_4)_4 \} \cdot 3H_2O$. En ella el cerio está como ión tetravalente . El paso de valencia III a IV queda justificado al trabajar en un medio fuertemente oxidante .

A N A L I S I S

Para la precipitación del uranio y separación de éste de los demás cationes se aprovecha la propiedad que tienen las soluciones neutras o ligeramente ácidas de sales de uranilo de dar con el agua oxigenada un precipitado amarillo claro de peróxido de uranio, $UO_4 \cdot 2H_2O$, según la reacción :



Es preciso operar con un exceso de agua oxigenada para desplazar el equilibrio hacia la derecha y hacerlo cuantitativo. Teóricamente convendría neutralizar la acidez liberada por la reacción con amoniaco o hidróxidos alcalinos, pero la presencia de iones amonio o alcalinos tiene una influencia desfavorable para concentraciones débiles en uranio.

Es posible la formación de hidróxido o perurranatos según la acidez pero como el precipitado va a ser calcinado hasta U_3O_8 es indiferente en cual de estas formas se encuentre.

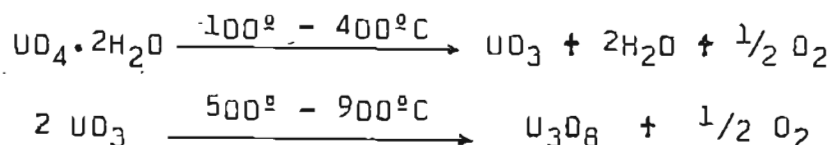
No se debe subestimar la importancia de una absorción capaz de provocar la formación de un precipitado parcialmente impurificado por iones que teóricamente debieran permanecer en solución. Los sulfatos son arrastrados y a pesar del lavado prolongado se observan porcentajes experimentales ligeramente superiores a los calculados en cuanto al uranio se refiere, mientras los porcentajes de sulfatos dan valores por debajo de los teóricos, en aquéllos compuestos en los que se ha precipitado primero el uranio y en el líquido filtrado se han analizado los sulfatos.

En cuanto a los cationes , el cobre y el cinc son arrastrados como lo demuestran los resultados analíticos.

. . .

ANALISIS DE URANIO

La determinación del uranio se realiza normalmente por precipitación con H_2O_2 al 30 % , calcinando a continuación el precipitado de $UO_4 \cdot 2H_2O$ que se forma para pesarlo como U_3O_8 .



ANALISIS DE LOS SULFATOS

se determinan gravimétricamente como sulfato de bario , La precipitación se efectúa en medio ácido clorhídrico muy diluido lo que hace al precipitado más fácilmente filtrable y la precipitación más selectiva .

El reactivo de precipitación es $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en solución al 5 % que se añade sobre la solución de sulfato muy lentamente , agitando y en caliente .

El precipitado se deje reposar durante un día y se filtra en placa de vidrio frito del nº 5 , previamente pesada , y el precipitado se lava con agua destilada .

La presencia de cationes monovalentes interfieren en la determinación , en cuyo caso se procede del siguiente modo : La solución que contiene sulfato se mezcla , al

calor de ebullición , con otra ajustada de cloruro bárico en exceso y , después de filtrar, se valora este exceso en una porción del filtrado , por complexometría .

ANALISIS DE LOS ALCALINOS

Los elementos alcalinos han sido determinados cuantitativamente en nuestros compuestos por espectroscopía de absorción atómica en un espectrofotómetro PYE UNICAM de la serie SP 1900 . Como tipo de llama se ha utilizado Aire/Acetileno .

ANALISIS DE CATIONES DE ELEMENTOS DE TRANSICION

El vanadio ha sido determinado complexométricamente . El cromo (III) , después de oxidado a cromo (VI) , se precipitó como cromato de mercurio , se calcinó y se pesó como óxido de cromo (III) . El manganeso se determina como pirofosfato . El cobalto se determina por electrodeposición . El cinc ha sido valorado frente a EDTA con erio cromo T . El mercurio se precipita a cromato y se pesa como Cr_2O_3 , o bien se determina por vía complexométrica utilizando como indicador metálico naranja de xilenol (con mejores resultados) . Para los restantes (níquel , cobre , cadmio) también se ha empleado el método complexométrico con preferencia a otros .

ANALISIS DE OTROS CATIONES

Para dar el porcentaje de amonio en el sulfato de uranilo y amonio se ha seguido el método de Kjeldahl de determinación de nitrógeno, utilizando un aparato de destilación del mismo nombre para técnica semimicro. El cerio se puede precipitar al estado de fosfato en soluciones bastante ácidas (HNO_3 3. a 6.N) sin que medie otro método de separación del uranio. El lantano ha sido determinado por complexometría; el magnesio por AAS y el talio empleando ambas técnicas de análisis.

RESULTADOS ANALITICOS

Compuesto	Calculados				Encontrados			
	% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O	% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O
H ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 2H ₂ O	47,59	38,41	0,20	7,20	47,79	38,50	-	7,40
H ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 5H ₂ O	42,95	34,66	0,36	16,25	43,25	34,68	-	15,90
H ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 6H ₂ O	41,60	33,57	0,35	18,89	41,80	33,63	-	18,60
Li ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 2H ₂ O	46,49	37,52	2,71	7,04	47,17	37,52	2,70	6,94
Li ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 4H ₂ O	43,43	35,05	2,53	13,15	43,00	35,45	2,50	13,60
Na ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 3H ₂ O	42,34	34,17	8,18	9,61	42,89	34,56	8,00	9,50
K ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 2H ₂ O	41,30	33,33	13,57	6,25	40,95	33,65	13,66	6,28
K ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 3H ₂ O	40,05	32,32	13,16	9,09	41,00	32,67	13,23	8,96
Rb ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 2H ₂ O	35,58	28,71	25,54	5,38	35,50	29,13	25,06	5,10
Cs ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 2H ₂ O	31,16	25,15	34,79	4,72	31,56	25,85	33,60	4,70
Cs ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂] · 3H ₂ O	30,44	24,57	33,99	6,91	30,23	24,98	32,88	6,81

Tabla III b

RESULTADOS ANALITICOS										
Compuesto	Calculados					Encontrados				
	% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O		% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O	
(NH ₄) ₂ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·2H ₂ O	44,56	35,96	6,75	6,74		45,18	36,21	6,58	7,14	
(NH ₄) ₂ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·3H ₂ O	43,10	34,77	6,53	9,78		43,96	35,12	6,49	8,98	
Ti ₂ (UO ₂ (SO ₄) ₂)	27,33	22,06	46,93	-		30,56	23,96	45,89	-	
Mg(UO ₂ (SO ₄) ₂)·2H ₂ O	45,56	36,77	4,65	6,89		46,00	36,97	4,78	6,99	
VO(UO ₂ (SO ₄) ₂)·6H ₂ O	37,36	30,15	7,99	16,96		38,60	30,02	8,10	16,22	
Ni(UO ₂ (SO ₄) ₂)·4H ₂ O	40,14	32,40	9,89	12,15		39,56	32,93	9,90	11,81	
Cu(UO ₂ (SO ₄) ₂)·3H ₂ O	41,06	33,13	10,96	9,32		41,54	33,12	10,03	9,39	
Zn(UO ₂ (SO ₄) ₂)·4H ₂ O	39,70	32,04	10,90	12,02		39,89	31,79	9,94	12,64	

Tabla III c

RESULTADOS ANALITICOS		
Compuesto	Encontrados	
	Calculados	
	% U % SO ₄ % M % H ₂ O	
	% U % SO ₄ % M % H ₂ O	
(NH ₄) ₄ [UO ₂ (SO ₄) ₃] · 4H ₂ O	33,88 41,02 10,27 10,25	34,18 40,09 10,32 10,14
Mg ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₃] · 2H ₂ O	37,03 44,83 7,35 5,60	36,81 45,98 7,11 5,46
Co ₃ [UO ₂ (SO ₄) ₄] · 1H ₂ O	28,04 45,25 20,82 2,12	27,49 45,91 19,03 2,20
Na ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃] · 6H ₂ O	48,47 29,34 4,68 11,00	49,12 28,82 4,95 10,93
K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃] · 3H ₂ O	49,57 30,00 8,14 5,63	50,94 28,61 8,00 5,61
Rb ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃] · 11H ₂ O	46,00 28,33 16,00 1,77	47,00 29,15 16,96 1,60
Co ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃]	43,88 26,34 24,29 -	44,15 27,00 23,11 -

Tabla III d

		RESULTADOS ANALITICOS									
Compuesto		Calculados					Encontrados				
		% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O		% U	% SO ₄	% M	% H ₂ O	
Ce	$[(UO_2)_2(SO_4)_4] \cdot 3 H_2O$	48,29	34,35	12,53	4,83		47,91	35,43	12,05	4,98	
Mg ₃	$[(UO_2)_2(SO_4)_5] \cdot 10 H_2O$	37,39	37,71	5,72	14,14		37,40	37,34	4,77	13,71	
Cs ₂	$[(UO_2)_3(SO_4)_4] \cdot 2 H_2O$	47,73	25,68	17,76	12,41		46,84	25,60	17,00	2,50	
Na ₄	$[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 2 H_2O$	50,35	33,86	6,48	2,54		50,53	34,45	5,76	2,60	
Mn ₂	$[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 5 H_2O$	47,92	32,22	7,37	6,04		47,82	32,34	7,62	6,16	
Cd ₂	$[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 2 H_2O$	46,04	30,96	14,49	2,32		46,10	30,62	14,61	2,34	
Hg ₂	$[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 3 H_2O$	40,91	27,51	22,98	3,10		41,21	27,43	21,75	3,50	
La ₂	$[(UO_2)_3(SO_4)_6] \cdot 2 H_2O$	42,00	33,90	16,34	2,12		43,67	33,55	15,56	2,10	
Cx ₂	$[(UO_2)_4(SO_4)_7] \cdot 10 H_2O$	46,75	33,01	5,11	8,84		46,13	32,10	5,22	9,02	

PROPIEDADES

CONDUCTIVIDADES

Siendo conscientes de su limitación , consideramos que la medida de conductividades en fase disuelta puede ser de gran utilidad para discernir el caracter de sal doble o compleja de los compuestos .

Como aparato para la determinación de las medidas (conductividades específicas) se ha utilizado indistintamente un conductímetro Beckman RD-R 104 y un aparato Conductivimeter CMD 2d .

Consignamos tablas de datos experimentales para seis de los compuestos estudiados (Tablas V a , b , c , d , e y f) .

Las medidas han sido realizadas a diferentes temperaturas . Al hacer las determinaciones en el intervalo de 0° a 5°C el número de iones que se obtiene para cada uno de nuestros compuestos nos lleva a proponer se trata de sales complejas . Con el aumento de temperatura se observa también un aumento de dicha conductividad cuyos valores solo tienen sentido real si se considera que la sal , a baja temperatura compleja , se disocia hasta comportarse como si de una sal doble se tratara .

Es por lo indicado que nos parece correcto afirmar que éstos son de tipo complejo , si bien de una labilidad considerable ya que en solución actúan como sales dobles. Podemos proponer la siguiente disociación (Tabla IV):

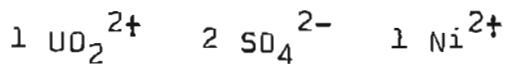
Tabla IV

sólido	solución a $t < 5^{\circ}\text{C}$	solución a 30°C
$\text{M}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2)$	$\text{M}^{2+} + \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{M}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3)$	$4\text{M}^{4+} + \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	$4\text{M}^{4+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_3(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4)$	$3\text{M}^{2+} + \text{UO}_2(\text{SO}_4)_4^{6-}$	$3\text{M}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2((\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3)$	$2\text{M}^{4+} + (\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3^{2-}$	$2\text{M}^{4+} + 2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}((\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4)$	$\text{M}^{4+} + (\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4^{4-}$	$\text{M}^{4+} + 2\text{UO}_2^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_3((\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5)$	$3\text{M}^{2+} + (\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5^{6-}$	$3\text{M}^{2+} + 2\text{UO}_2^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2((\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_4)$	$2\text{M}^{4+} + (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_4^{2-}$	$2\text{M}^{4+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2((\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5)$	$2\text{M}^{2+} + (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5^{4-}$	$2\text{M}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2((\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_6)$	$2\text{M}^{3+} + (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_6^{6-}$	$2\text{M}^{3+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{SO}_4^{2-}$
$\text{M}_2((\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_7)$	$2\text{M}^{3+} + (\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_7^{6-}$	$2\text{M}^{3+} + 4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{SO}_4^{2-}$

Tabla V - a .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y níquel , Ni [UO₂(SO₄)₂] · 4H₂O

c (M)	k (mmHO/cm)	μ (cm ² /mol-g.OHM)	t (°C)
0,01	3,100	310	25
0,005	1,675	335	25
0,0025	0,775	372	25
0,00125	0,440	415	25
0,000625	0,250	490	25

μ a la concentración 1/10²⁴ = 453
 nº de iones distintos en solución : 4



. . .

Tabla V - b .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y cinc , Zn [UO₂(SO₄)₂] · 4H₂O

c (M)	k (mmHO/cm)	μ (cm ² /mol-g.OHM)	t (°C)
0,008	3,000	300	25
0,004	1,600	320	25
0,002	0,875	350	25
0,001	0,495	396	25
0,0005	0,285	456	25
0,00025	0,175	560	25

μ a la concentración 1/10²⁴ = 396
 nº de iones distintos en solución : 4

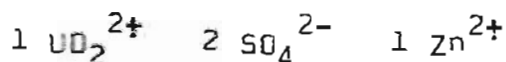
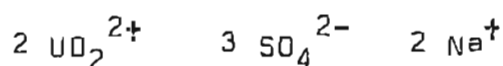


Tabla V - c .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y sodio , $\text{Na}_2\{(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

c (K)	k (MMHO/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{mol-g.OHM}$)	t ($^{\circ}\text{C}$)
0,005	2,40	480	25
0,0025	1,40	560	25
0,00125	0,80	640	25
0,000625	0,42	672	25
0,0003125	0,22	704	25
0,00015625	0,12	768	25

μ a la concentración $1/1024 = 656$
 nº de iones distintos en solución ; 7

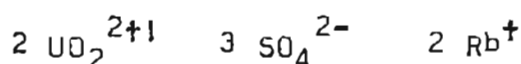


. . .

Tabla V - d .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y rubidio , $\text{Rb}_2\{(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

c (M)	k (MMHO/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{mol-g.OHM}$)	t ($^{\circ}\text{C}$)
0,01	4,23	423	25
0,005	2,50	500	25
0,0025	1,45	580	25
0,00125	0,80	640	25
0,000625	0,45	720	25

μ a la concentración $1/1024 = 680$
 nº de iones en solución distintos ; 7

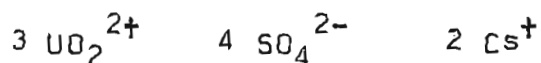


. . .

Tabla V - e .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y cesio , $\text{Cs}_2((\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

c (M)	k (mmHO/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{mol-g.OHM}$)	t (%)
0,00872	4,7	539	25
0,00436	2,8	642	25
0,00218	1,6	734	25
0,00109	0,93	858	25
0,00054	0,55	1010	25

μ a la concentración $1/1024 = 887$
 nº de iones distintos en solución ; 9 .



. . .

Tabla V - f .- Datos experimentales para el sulfato de uranilo y manganeso , $\text{Mn}_2((\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

c (M)	k (mmHO/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{mol-g.OHM}$)	t (%)
0,001	2,850	285	3
0,0005	1,475	295	3
0,00025	0,775	310	3
0,000125	0,440	352	3
0,0000625	0,250	400	3

μ a la concentración $1/1024 = 285$
 nº de iones distintos en solución ; 3



. . .

ESTUDIO OPTICO

Debido a la lentitud de su preparación , la génesis de los cristales de los compuestos y su crecimiento se consiguen en condiciones óptimas , por lo que aparecen bien formados .

La forma de los cristales de estos complejos es de prismas de base paralelepédica . A veces se obtienen prismas hexagonales achatados (que pueden estar constituidos por la asociación de tres prismas rómbicos) .

La presencia de maclas es frecuente .

A excepción del sulfato de uranilo y talio , los cristales de estos compuestos son fluorescentes a la luz normal , pero esta propiedad de la fluorescencia se resalta al utilizar la luz ultravioleta principalmente de onda corta . La fluorescencia de los complejos es verde-amarillenta brillante , del tipo de la autunita , según la clasificación de Meixner . Esta fluorescencia se acrecienta aún más al sumergir los cristales en aire líquido . A esta temperatura (te eb. aire líquido : -191°C) incluso el sulfato de uranio y talio se hace fluorescente .

La fluorescencia se pierde por calentamiento a 200°C , cuando se ha producido la deshidratación , pero es nuevamente observable en aire líquido . Esta criofluorescencia es de color amarillo .

NO son triboluminiscentes , a diferencia de otras sales de uranilo (cloruros , acetatos , bromuros) .

LOS cristales observados son biáxicos , aunque levemente (curvas cerradas) .

SOLUBILIDADES

ENSAYOS DE SOLUBILIDAD PARA LOS URANILSULFATOCOMPLEJOS

Solubles en :

AGUA , presentando la disolución color amarillo .

FORMAMIDA , coloreándola intensamente de amarillo .

N-N DIMETIL FORMAMIDA . La coloración es menos intensa que en formamida .

ALCOHOLES METILICO Y ETILICO . Parcialmente solubles , comunicándoles color amarillo y dejando residuo .

FORMALDEHIDO . Parcial solubilización . Residuo .

DIMETILSULFOXIDO . Como en los disolventes anteriores se observa también solubilización parcial y residuo .

Insolubles en :

TOLUENO

BENZOL

NUJOL

GLICERINA

XILOL

TETRALINA

ETER ETILICO

CLOROFORMO

DIOXANO

ACETONITRILO

PICOLINA

TETRACLORURO DE CARBONO

ACETONA

N-N DIMETILANILINA

D E N S I D A D E S

DENSIDADES

Se ha realizado la determinación de densidades para compuestos hidratados y los correspondientes anhidros siguiendo el método picnométrico : termostataando el picnómetro a 25 °C y utilizando tolueno rectificado como líquido picnométrico en el que nuestros compuestos son totalmente insolubles .

De los pares de valores obtenidos para cada uno de los compuestos (hidratado-anhidro) se llega , por cálculo de volúmenes moleculares , al valor del volumen molecular del agua en los mismos que resulta del orden de 20,6 , número que realmente ha de ser tomado a título orientativo debido a la dificultad de caracterización de los compuestos anhidros . No obstante el valor es alto para considerar , siguiendo los trabajos de Moles y colaboradores , que el agua está unida a anión o catión y por tanto concluimos se trata de agua reticular .

A continuación damos una tabla en la que recogemos los valores experimentales determinados para cuatro de los complejos estudiados :

Tabla VI

Compuesto	P.m.	$d_{25^{\circ}\text{C}}$	V_m	$V_m \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Ni} \{ \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	592,955	2,90	204,5	
$\text{Ni} \{ \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \}$	520,895	4,59	113,4	20,7
$\text{Cu} \{ \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	579,787	3,16	183,6	
$\text{Cu} \{ \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \}$	545,742	4,33	121,4	20,7
$\text{Mn}_2 \{ (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1490,475	3,59	415,2	
$\text{Mn}_2 \{ (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5 \}$	1400,400	4,48	312,5	20,5
$\text{Hg}_2 \{ (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5 \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1745,765	2,16	808,2	
$\text{Hg}_2 \{ (\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5 \}$	1691,720	2,33	726,0	20,6

Aparte de la información que pueden proporcionarnos sobre la naturaleza del agua, los valores de las densidades nos sirven para obtener el número de moléculas por malla en cálculos sobre datos cristalográficos. Con este fin hemos determinado las densidades de algunos complejos más (Tabla VII) :

Tabla VII

Compuesto	d 25°C (g cm ⁻³)
$H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$	2,677
$H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$	3,287
$K_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$	3,36
$Zn(UO_2(SO_4)_2) \cdot 4H_2O$	3,20
$Ni(UO_2(SO_4)_2) \cdot 4H_2O$	2,90
$VO(UO_2(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$	3,558
$(NH_4)_4(UO_2(SO_4)_3) \cdot 4H_2O$	2,781
$Na_2((UO_2)_2(SO_4)_3) \cdot 6H_2O$	3,49
$K_2((UO_2)_2(SO_4)_3) \cdot 3H_2O$	3,98
$Mg_3((UO_2)_2(SO_4)_5) \cdot 10H_2O$	2,82
$La_2((UO_2)_3(SO_4)_6) \cdot 2H_2O$	3,015

SUSCEPTIBILIDADES
MAGNETICAS

Un campo magnético está determinado por la magnitud vectorial \vec{H} denominada "intensidad de campo magnético". Si se introduce una muestra en el interior de ese campo magnético se produce en ella una imantación o magnetización \vec{M} que refuerza o disminuye al campo externo \vec{H} . La magnitud susceptible magnética viene dada por :

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

En algunos casos χ es independiente del campo aplicado y depende tan solo de la naturaleza de la sustancia que se estudia (consideración que se ha aplicado a nuestros compuestos) .

Con objeto de tener en cuenta la mayor o menor concentración de materia , mayor o menor presión , etc. , es conveniente definir otras dos magnitudes χ_m y χ_M , denominadas respectivamente susceptibilidad másica y susceptibilidad molar , definidas por las ecuaciones :

$$\chi_m = \frac{\chi}{d} \qquad \chi_M = \frac{P_m}{d} \chi$$

donde P_m es la masa molecular de la muestra y d la densidad . En consecuencia χ_m y χ_M no son adimensionales , sino que la primera representa un volumen por unidad de masa y la segunda un volumen molar .

La susceptibilidad magnética puede tomar valores positivos y negativos y esto nos permite clasificar las sustancias, en cuanto a su comportamiento macroscópico se refiere, en dos grupos: diamagnéticas, si χ es negativo y paramagnéticas, si χ es positivo.

En realidad, la determinación realizada experimentalmente es el resultado de una serie de fenómenos que se superponen y llegan a enmascarse. El origen de este comportamiento hay que buscarle a escala molecular en las distribuciones electrónicas de las moléculas.

. . .

La susceptibilidad magnética del compuesto que se estudia se suele expresar por:

$$\chi = K + \frac{L}{v} w \quad (1) \quad \text{ó} \quad \chi_m = \frac{Kv + Lw}{w} \quad (2)$$

siendo esta última relación (2) una ecuación operativa, lista para aplicar los datos suministrados por la experimentación, donde:

K es la susceptibilidad del aire ($K^{25^{\circ}\text{C}} = + 0,029 \cdot 10^{-6}$)

v es el volumen de la especie cuya susceptibilidad se quiere medir y que interesa sea constante.

L ($\text{ó } \beta$) es una constante del tubo portamuestras

y del campo aplicado en cada caso , valor que ha de ser determinado con una sustancia de calibrado de la que se conozcan los demás datos .

w es el incremento aparente de masa que se produce como consecuencia de la interacción campo magnético aplicado - sustancia problema .

W es la masa de la muestra .

(El término K_V , a menudo designado por α , representa una corrección debida al aire)

Son precisas las siguientes medidas :

m_1 = peso del tubo vacío

m_2 = peso del tubo y de la sustancia , a campo cero.

m_3 = peso del tubo y de la sustancia , con campo magnético .

Δp = variación de peso que experimenta el tubo de vidrio vacío al aplicar el campo (valor negativo debido al paramagnetismo del vidrio).

De este modo resulta que :

$$W = m_2 - m_1$$

$$w = m_3 - m_2 + \Delta p$$

Una vez determinadas las constantes del tubo utilizado:

$$v = 0,4533 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 ; \quad \Delta p = -0,18 \cdot 10^{-6} \text{ Kg}$$

y $L = 0,02356 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$, se pasó a medir la susceptibilidad de algunos sulfatos complejos de uranilo . Los resultados de las mediciones se encuentran recogidos en la Tabla VIII .

INSTRUMENTACION Y TECNICA OPERATIVA

La medida de susceptibilidades magnéticas por el método de Gouy requiere una balanza analítica de gran precisión. En nuestro caso, dispusimos de una balanza analítica semimicro Mettler H 51 GD

El platillo de la balanza dispone de un sistema de suspensión del que se puede colgar la muestra cuya susceptibilidad queremos medir. Esta muestra debe quedar entre los polos de un electroimán, para lo cual la balanza va situada sobre un soporte adecuado (Fig. 5) que debe situarse en un lugar libre de vibraciones.

El electroimán utilizado ha sido un Newport tipo C de 1,5 pulgadas, asociado a un sistema de alimentación que permite variar la intensidad mediante un transformador y va conectado en serie a un amperímetro de suficiente precisión para conocer la intensidad que circula por las bobinas y, en consecuencia, el campo magnético aplicado. La separación entre los polos es variable así como el perfil de dichos polos, con lo que se puede modificar el campo magnético con el entrehierro y su inhomogeneidad.

La muestra va contenida en un tubo de vidrio de pared estrecha, fondo plano, de 3 mm. de diámetro interior y unos 14 cm. de longitud. Este tubo va suspendido del platillo de la balanza mediante un anillo de aluminio y una cadena de material no ferromagnético (Fig.6).

Una de las precauciones que se ha de tomar es que el fondo del tubo coincida con el centro del entrehierro y que el llenado se extienda más allá de la zona en que exista campo magnético .

El conjunto del tubo que contiene la muestra y el resto del sistema de suspensión van encerrados en una camisa de vidrio para evitar perturbaciones externas como podrían ser las corrientes de aire . Esta camisa posee un dispositivo para alojar un termómetro ya que la temperatura a la que se realice la experiencia puede modificar grandemente el resultado de la medida .

Otra de las precauciones a tomar es que todo el conjunto esté libre de rozamientos y que el tubo de la muestra cuelgue libremente entre los polos del electroimán .

La primera operación a realizar es la puesta a punto de la balanza ajustando el punto cero . [Este ha de buscarse no para la balanza sola sino para la balanza con todo el sistema de suspensión incorporado incluyendo el tubo de vidrio vacío , puesto que es así como se va a utilizar normalmente la balanza .

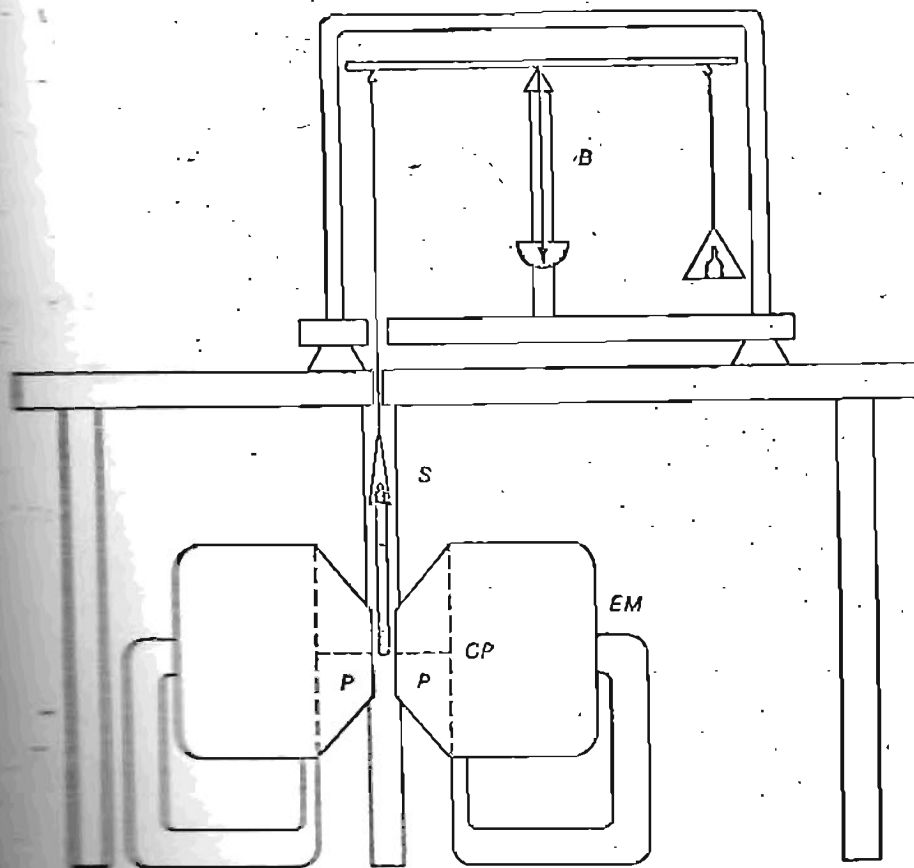
En nuestro caso como lo que nos interesan son diferencias de pesadas , no pesadas absolutas , no importa en qué valor esté el punto cero con tal de que esté bien ajustado .(Si se quisiera utilizar esta balanza para hacer pesadas normalmente habría que eliminar el sistema de suspensión que pende del platillo y buscar el nuevo punto cero , que ahora coincidiría con el cero de la escala).

El campo magnético que puede aplicarse tiene sus limitaciones ya que las bobinas del electroimán se calientan con lo que se modifica su resistencia . Por eso es necesario , o bien no pasar de una cierta intensidad de corriente durante cortos periodos de tiempo , o recurrir a una refrigeración por agua , para lo cual el modelo utilizado tiene incorporado un circuito de refrigeración .

Debido a los fenómenos de histéresis deben utilizarse siempre campos crecientes tomando la precaución , antes de desconectar , de reducir la intensidad para evitar la acumulación de energía en las bobinas y dejando pasar algún tiempo antes de volver a conectar .

Las muestras sólidas deben ser pulverizadas hasta obtener un grano fino con el fin de obtener un buen empaquetamiento , lo más homogéneo posible y a la vez compacto , ya que defectos en el empaquetado de la muestra dan origen a una gran dispersión en las medidas , que han de repetirse hasta que resulten constantes .

FIGURA 5



B- Balanza.

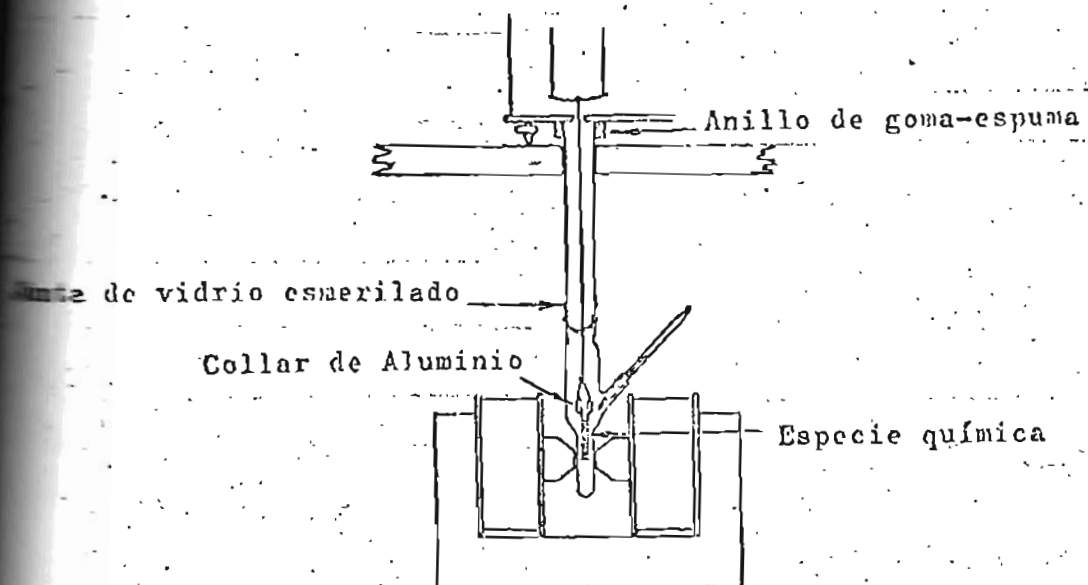
S- Cámara protectora de vidrio.

EM- Electroimán.

P- Centro de las caras de los polos.

S- Caras de los polos.

FIGURA 6



RESULTADOS

En la bibliografía se da al ión uranilo como paramagnético y a las soluciones de sulfato de uranilo como diamagnéticas .

De las medidas de susceptibilidad llevadas a cabo para algunos sulfatos complejos de uranilo (ver Tabla VIII) se deduce su paramagnetismo . Los valores de χ_M pueden corregirse ($\chi_M^{corr.}$) para la obtención de conclusiones acerca de la estructura electrónica , pero las condiciones en que se ha operado y el hecho de que sean algo higroscópicos no ofrecen mucha garantía para estos fines . No obstante es preciso hacer notar que aún cuando los valores obtenidos para χ_M son bajos , son del mismo orden de magnitud que otras sales sencillas del ión uranilo : acetato de uranilo , $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (109,6 $\cdot 10^{-6}$ unidades c.g.s.) ; nitrato de uranilo , $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (137,7) ; oxalato de uranilo , $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ (77,8) ; formiato de uranilo , $UO_2(HCOO)_2 \cdot H_2O$ (166,5) , succinato de uranilo , $UO_2(C_4H_4O_4) \cdot 3H_2O$ (140,9) .

Tabla VIII

Susceptibilidades magnéticas molares de sulfatos
complejos de uranilo

Compuesto	$\chi_M \cdot 10^6$ unidades c.g.s.
$Rb_2 \{(UO_2)_2(SO_4)_3\} \cdot H_2O$	85
$Cs_2 \{(UO_2)_2(SO_4)_3\}$	85
$Ce \{(UO_2)_2(SO_4)_4\} \cdot 3H_2O$	92
$Mg_3 \{(UO_2)_2(SO_4)_5\} \cdot 10H_2O$	(90)
$Cs_2 \{(UO_2)_3(SO_4)_4\} \cdot 2H_2O$	135

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD
POR DEGRADACION TERMICA

ESTUDIO TERMICO

Con objeto de estudiar el comportamiento de los complejos con la temperatura se han utilizado una serie de técnicas agrupadas con la denominación común de análisis térmico .

Siguiendo un programa de temperatura determinado hemos medido la masa de la muestra calentada o enfriada en función del tiempo y de la temperatura por Termogravimetría (TG) . También en función de estos parámetros se han registrado las variaciones de energía por Análisis térmico diferencial (ATD ó DTA) .

Los registros se han obtenido con un termoanalizador 2 Mettler cuyos datos técnicos damos más adelante .

La información visual complementaria la hemos obtenido , independientemente , calentando las muestras en capilar en un aparato Electrothermal de los utilizados corrientemente para la determinación de puntos de fusión , con selector de velocidad de calentamiento y lente de amplificación para seguir el comportamiento de los compuestos a medida que progresa la temperatura con el tiempo .

Aparte de la utilización de estas técnicas , se ha seguido en estufa la evolución térmica de los compuestos a diversas temperaturas , que se mantenían constantes durante periodos de tiempo de uno o más días

Hemos utilizado un termoanalizador Mettler , modelo 2 . Consta de un horno cilíndrico de cuarzo con la resistencia de kantal embutida en él . La balanza está aislada del horno por una placa de acero por la que circula agua para su refrigeración . El termopar es de Pt/Pt-Rh, 10% . Las soldaduras frías del termopar se mantienen a una temperatura $T_0 = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ mediante un baño de agua termostatada . Como se puede ver en la Fig. 7 , el sistema de pesaje del termoanalizador está instalado en un recinto de paredes dobles de acero al cromo-níquel pudiendo ser termorregulado . El principio de compensación de fuerza garantiza una precisión de medida excepcionalmente elevada , de gran estabilidad . Un sistema de baffles separa el carter de balanza del recinto en que se produce la reacción . El baffle sirve a la vez de reflector de radiaciones y de conducción de gas ; al mismo tiempo , impide el paso hacia el carter de balanza de los polvos .

El esquema del sistema de ATD se representa en la Fig. 8

El termoanalizador dispone de los paneles siguientes :

- = Panel TG con dos sensibilidades :
 - 1000 mg , con escala ampliada a 100 mg
 - 100 mg , con escala ampliada a 10 mg
- sensibilidad : $\pm 0,05$ mg.
tara máxima : 16 g .

= Panel ATD , con posición regulable del cero y con las siguientes gamas : 20 , 50 , 100 , 200 y 500 μ V y 1 mV .

=. Panel regulador de la programación del horno y de un registrador electrónico Elliot , modelo Bristol , de seis canales : temperatura , T_s , (1) , ATD (2) , masa ampliada , TG_2 , (2) , masa normal , TG_1 , (1) .

. . .

Se da a continuación para cada compuesto el comentario de su curva termogravimétrica (TG) y de su curva térmica diferencial (ATD) , designando a su conjunto con el término , aunque desusado , de termograma .

. . .

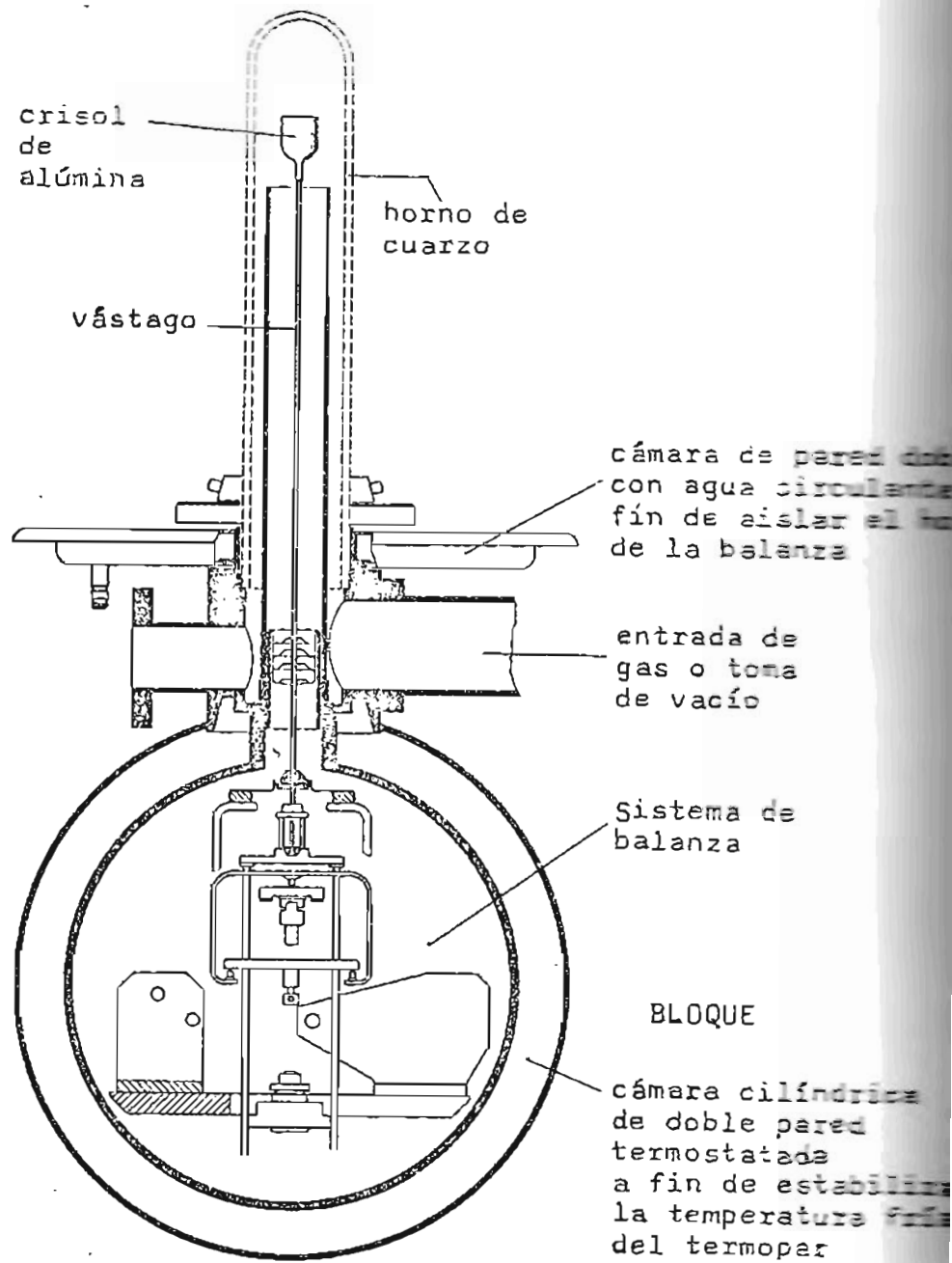


FIGURA 7

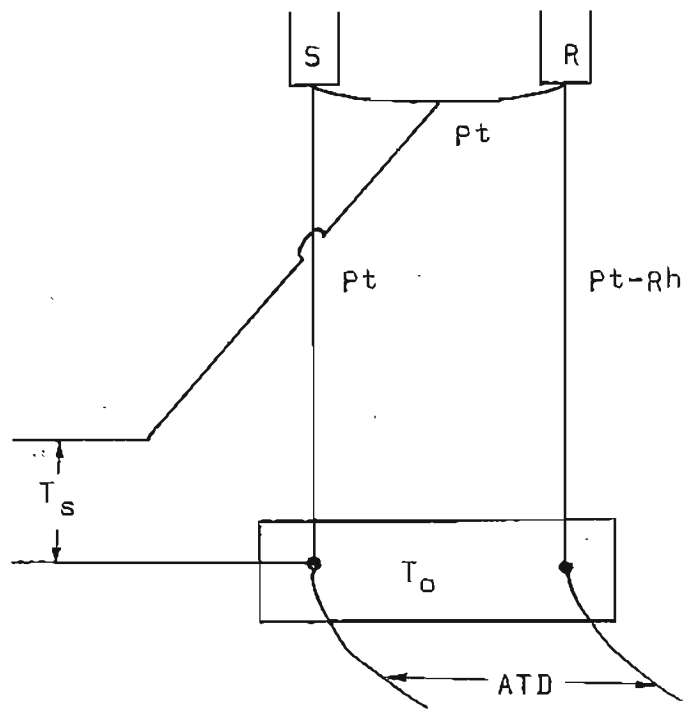
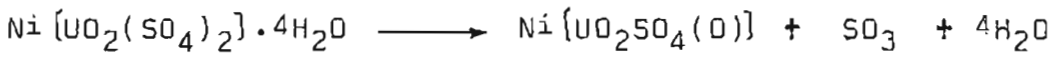


FIGURA 8

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y NIQUEL

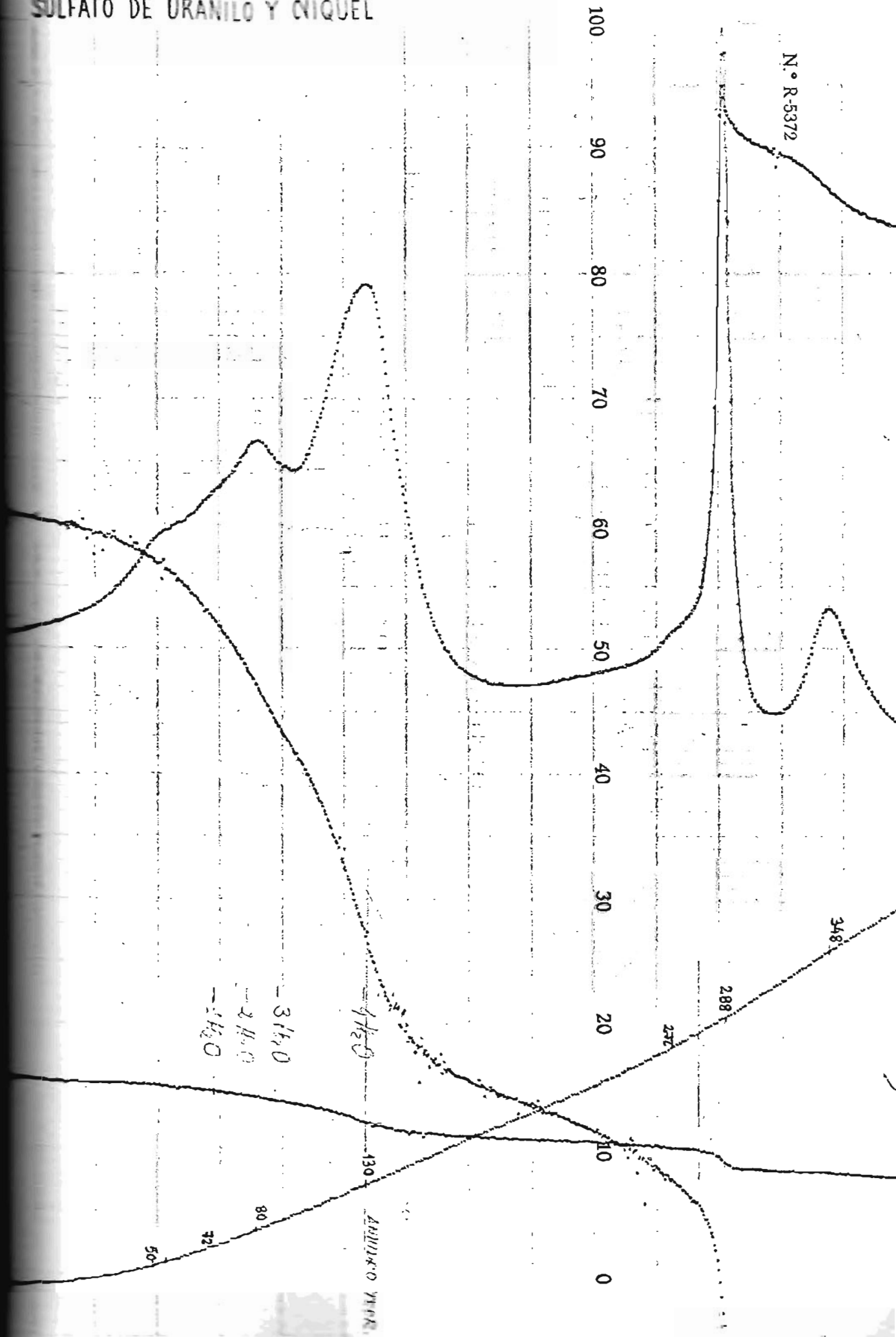
La línea registradora de pérdida de peso (TG) acusa ya desde el principio de la experiencia una leve pérdida que a partir de 50°C se va haciendo cada vez mayor . A 72°C comienza una línea de gran pendiente , muy caracterizada siguiendo el curso de TG₂ (pérdida de peso ampliada) . A 80°C y 130°C el ATD da picos que justifican esta apreciación. Estas primeras pérdidas se corresponden con las que por deshidratación experimenta el compuesto . Trás la pérdida de agua no se registra horizontal para el compuesto anhidro , pero sí una línea de poca pendiente entre 130°C y 278°C , intervalo en el que no aparece ningún pico de ATD . A 288°C se caracteriza bien la termolisis por un pico agudo al que sigue otro menor a 348°C . Esta horizontal corresponde a una oxisal , Ni {UO₂SO₄(O)} , de color amarillo .

La transformación :



supone una pérdida téórica de 25,65 % de peso . La desviación de TG desde que se inició el calentamiento hasta el final representa un 25,97 % de pérdida experimental .

SULFATO DE URANILO Y NIQUEL



Thermoanalyse no. Date: *Mayo, 1975* Début:
 Fin :

Balance no. : *346619* Pression barométrique :
Sensibilité contrôlée : Diagramme no. *4* :

Substance *Ni [20₂ (SO₄)₂] · 4H₂O* Résidu de la substance *Ni [40₂ SO₄ (O)]*
Poids du creuset avec substance : g Couleur *amarillo* :
Poids du creuset vide : g Mis dans l'ampoule no. :
Poids de la substance : *30,8 mg*

Matière du creuset : *Alúmina* Support de creuset :
Forme : *Y* pour TG } *Pt/Pt-Rh, 10%*
Volume : pour ATD }

Atmosphère : *Aire estático*
Débit : Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion
Vide préliminaire : mm Hg
Vide poussé : mm Hg
Réfrigérant :

Type de four : *Cilíndrico* Avance du papier *6"/h*
Vitesse d'échauffement: *5°C/min*

Temp. lors des Isothermes : TG :
Temp. max. de l'essai : Gamme : *100 mg* :
Temp. soudure froide : *25°C*

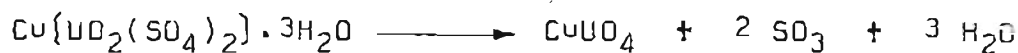
ATD : TGD :
Gamme : *50 μV* Gamme :
Matériau de référence : *γ-Al₂O₃*
Quantité :
Remarques :

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y COBRE

Al calentar el sulfato de uranilo y cobre observamos que pronto comienza a perder su agua reticular. La línea de ATD, durante la deshidratación, da tres picos a 95°, 140° y 165°C. Dos picos a 220°C y 265°C, menos pronunciados que los anteriores, preceden a un gran pico que a 288°C sensibiliza la pérdida atribuible a la demolición del compuesto.

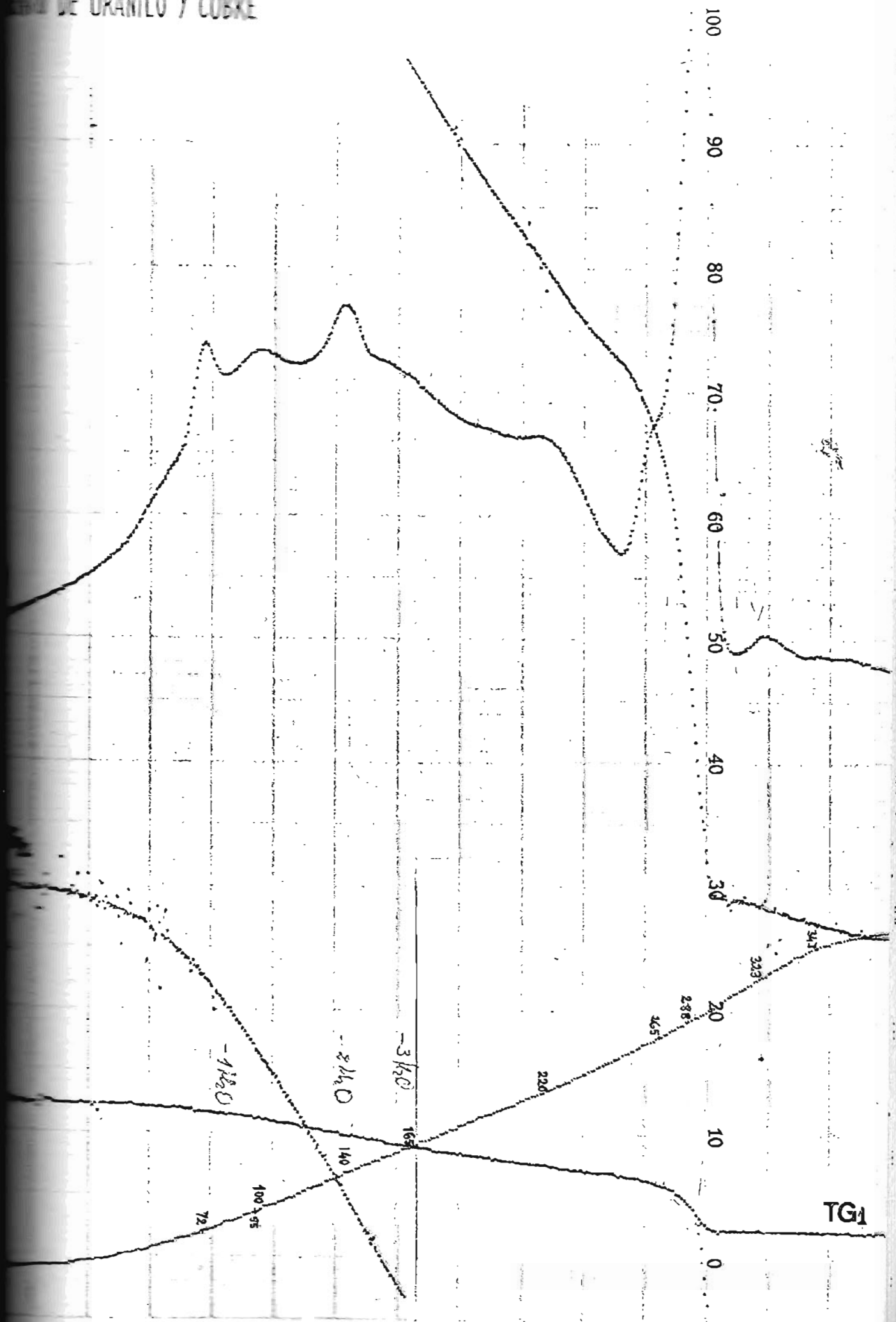
La línea TG, registradora de pérdida de peso, no da horizontales correspondientes a los hidratos intermedios ni al anhidro ya que desde el principio la pérdida es continua aunque especialmente intensa alrededor de 288°C. La horizontal que se registra al final del termograma es del uranato de cobre, muy estable.

Los resultados analíticos para la degradación:



son sensiblemente coincidentes

d_p teórico : 36,94 % d_p experimental : 37,13 %



Thermoanalyse no.

Date: Avril 1975 Début:

~~XXXXXXXXXX~~

Fin :

Batterie no. : 346619
Substance contrôlée :

Pression barométrique :
Diagramme no. 1 :

Substance $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Poids du creuset avec substance : g
Poids du creuset vide : g

Résidu de la substance $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Couleur verte :
Mis dans l'ampoule no. :

Poids de la substance : 38,7mg

Matière du creuset : Alumina
Forme : U
Volume :

Support de creuset :
pour TG } Pt/Pt-Rh, 10%
pour ATD }

Atmosphère : Aire statico
Débit : Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion

Vide préliminaire : mm Hg

Vide poussé : mm Hg

Réfrigérant :

Type de four : cylindrico Avance du papier 6"/h

Vitesse d'échauffement: 5°C/min.

Temp. de des

Isolations :

Temp. max. de l'essai : 365°C

Temp. soudure froide : 25°C

ATD

Gamme : 50 mV

Matériau de référence : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

C :

Remarques :

TG :

Gamme 100 mg :

TGD :

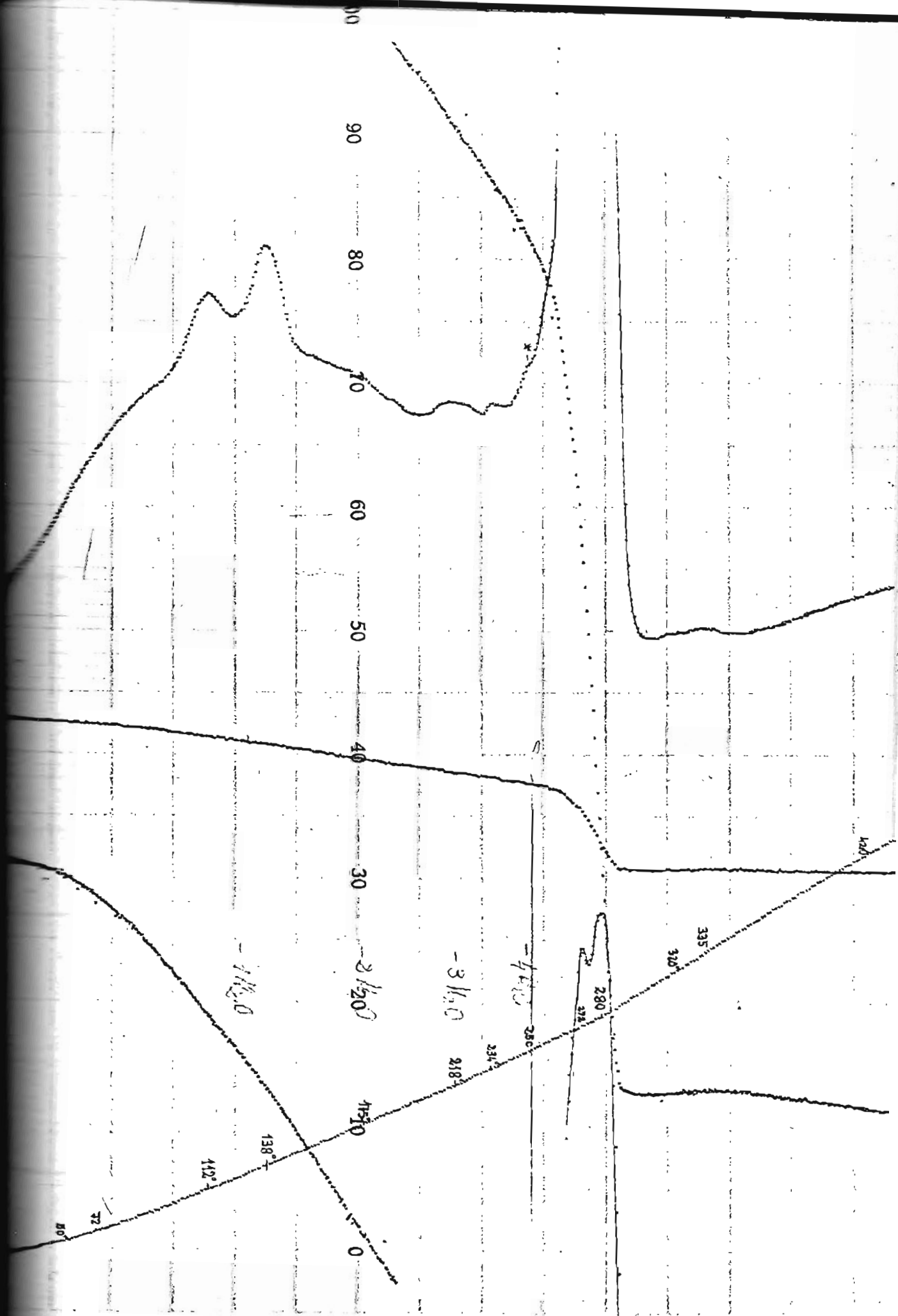
Gamme :

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y CINC

En el curso de la degradación termogravimétrica del sulfato de uranilo y cinc se observa que hasta 50°C el complejo tetrahidratado es estable. A partir de esta temperatura comienza la pérdida de agua. Picos de ATD a 112°C, 138°C, 218°C y 234°C sensibilizan esta deshidratación siendo los dos primeros relativamente importantes. Tras la pérdida del agua se registra la demolición del compuesto sin mediación de continuidad. Un pico extraordinariamente grande a 280°C pone de manifiesto la profunda transformación. Una ligera pérdida precede a la horizontal que se extiende desde 420°C a 478°C. Esta horizontal corresponde a la especie estable $Zn(UO_2SO_4(O))$ según los resultados analíticos;

$$dp_{teórico} : 25,37 \% , \quad dp_{experimental} : 25,26 \%$$

Sucesivamente a la curva de calentamiento se registró la de enfriamiento para ver si un nuevo pico de ATD aparecía al bajar la temperatura a 280°C, dado que, caso de presentarse, se podría interpretar como la solidificación correspondiente al proceso de fusión en la de calentamiento. No apareció este pico y de nuevo surge el problema planteado en las observaciones de calentamiento en capilar de lo que ocurre con los compuestos a la temperatura de 290°C aprox., que será objeto de discusión más adelante.



10

32

1120

138

0

1120

2180

3180

4200

5200

6200

7200

8200

9200

30

40

50

60

70

80

90

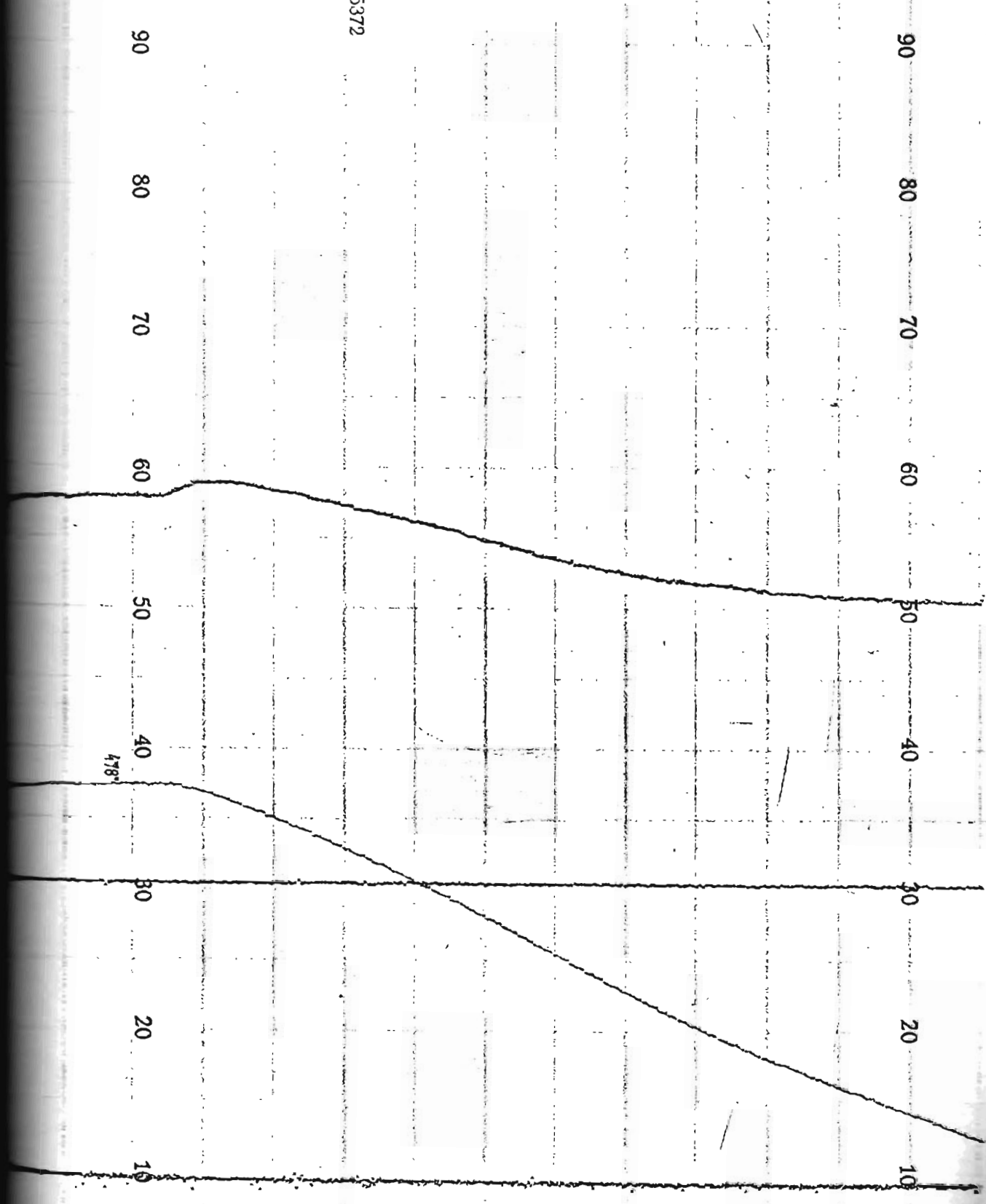
100

1000

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

N.º R-5372



SULFATO DE URANILO Y CINC

Thermoanalyse no.

Date: *Mayo, 1975* Début:

~~71121121~~

Fin :

Balance no. : *346619*

Pression barométrique :

Sensibilité contrôlée :

Diagramme no. *3* :

Substance *Zn [UO₂(SO₄)₂] · 4H₂O*

Résidu de la substance *Zn [UO₂(SO₄) (O)]*

Poids du creuset avec

Couleur *amarillo* :

substance : g

Mis dans l'ampoule no. :

Poids du creuset vide : g

Poids de la substance : *47,5 mg*

Matériau du creuset : *Alúmina*

Support de creuset :

Forme : *Y*

pour TG } *Pt/Pt-12h, ±0.2%*

Volume :

pour ATD }

Atmosphère : *Aire estático*

Débit : Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion

Vide préliminaire : mm Hg

Vide poussé : mm Hg

Réfrigérant :

Type de four : *Cilindrico* Avance du papier *6" / h* :

Vitesse d'échauffement: *5 °C / min.*

Temp. lors des

TG :

isothermes :

Gamme *100 mg.* :

Temp. max. de l'essai : *485 °C*

Temp. soudure froide : *25 °C*

ATD :

TGD :

Gamme : *50 μV*

Gamme :

Matériau de référence : *γ-Al₂O₃*

Quantité :

Remarques :

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y MANGANESO

Siguiendo el desarrollo de su termograma observamos que este complejo pentahidratado permanece estable hasta 50°C aproximadamente. A partir de esta temperatura el compuesto sufre una pérdida continua de peso atribuible a la pérdida de sus cinco moléculas de agua en primer lugar, seguida de su inmediata descomposición. Por encima de 390°C se registra una horizontal hasta 490°C, temperatura con que cerramos la experiencia.

Durante su curso la línea de ATD da picos a 69°C, 95°C, 123°C, 147°C, 243°C, 257°C, 270°C y 318°C, atribuibles los primeros a la deshidratación y el gran pico a 270°C junto con sus satélites a la descomposición.

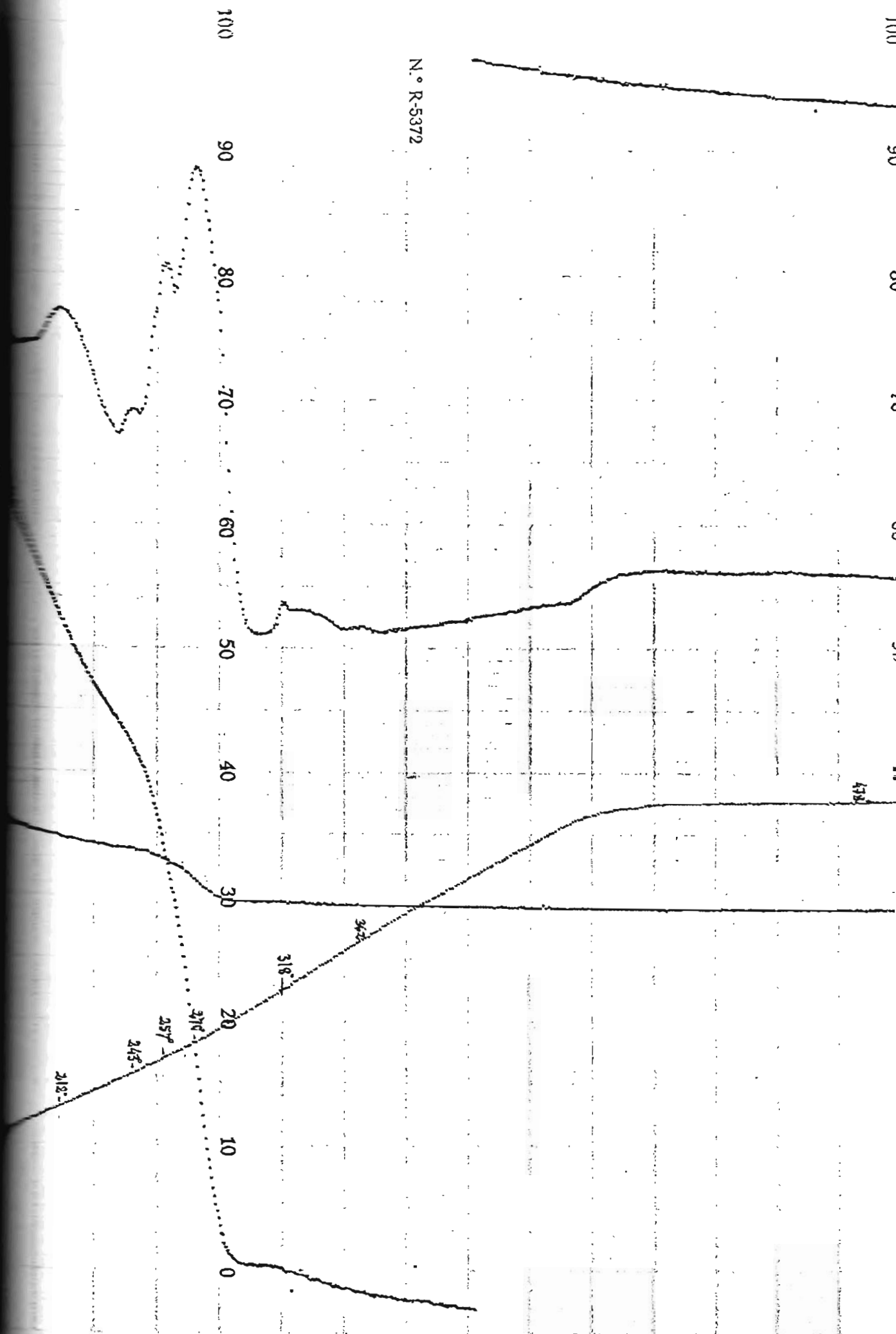
La horizontal de 390°C hasta el final del calentamiento debe atribuirse a la oxisal $Mn_2\{(UO_2)_3SO_4(O)_4\}$ procedente de la eliminación de cuatro moléculas de SO_3 , según:

$$Mn_2\{(UO_2)_3(SO_4)_5\} \cdot 5H_2O \longrightarrow Mn_2\{(UO_2)_3SO_4(O)_4\} + 4SO_3 + 5H_2O$$

Esto parece deducirse de los resultados que los cálculos teóricos y experimentales dan para la transformación.

$dp_{teórico} : 27,53 \% , dp_{experim} : 28,38 \%$

N.° R-5372



Thermoanalyse no.

Date: *Abril 1975* Début:

METTLER

Fin :

Balance no. : *346619*

Pression barométrique :

Sensibilité contrôlée :

Diagramme no. *2* :

Substance $Mn_2[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 5H_2O$

Résidu de la substance $Mn_2[(UO_2)_3(SO_4)(O)_4]$

Poids du creuset avec

Couleur :

substance : g

Mis dans l'ampoule no. :

Poids du creuset vide : g

Poids de la substance : *37 mg*

Matière du creuset : *Alumina*

Support de creuset :

Forme : *Y*

pour TG } *Pt/Pt-Rh, 10%*
pour ATD }

Volume :

Atmosphère : *Aire statico*

Débit : Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion

Vide préliminaire : mm Hg

Vide poussé : mm Hg

Réfrigérant :

Type de four : *Cylindrico* Avance du papier *6"/h* :

Vitesse d'échauffement: *5°C/min.*

Temp. lors des

Isométries : TG :

Temp. max. de l'essai : *490°C* Gamme *100 mg* :

Temp. soudure froide : *25°C*

ATD TG :

Gamme : *50 μV* Gamme :

Matériau de référence : *Y-Al₂O₃*

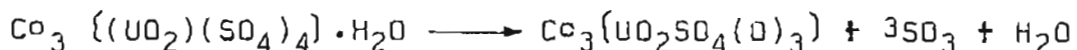
Qualité :

Remarques :

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y COBALTO

Para el sulfato de uranilo y cobalto se registra un termograma cuya primera parte no difiere de la que presentan los restantes complejos ; La línea registradora de pérdida de peso tampoco da horizontal para el compuesto anhidro sino que la pérdida de agua y la inherente a la descomposición se registran sucesivamente . La línea determinada por los puntos de ATD da picos a las temperaturas 80°C , 123°C , 187°C , 225°C , 250°C , 320°C y 355°C , pero no aparece el gran pico a 280°C que para los restantes compuestos se producía en la descomposición ; se sugiere que esta anomalía puede ser debida a la existencia en la molécula de un menor grado de hidratación .

La horizontal que se registra sucesivamente se atribuye a una oxisulfatosal según la pérdida de peso que se debe derivar de la transformación ;



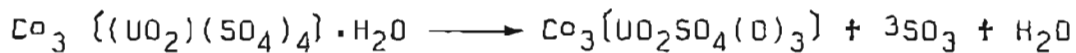
y la que se deduce de la pérdida de peso de TG evaluada por diferencia entre las horizontales inicial (sustancia de partida) y final (oxisulfatosal) . Expresadas estas pérdidas de peso en tanto por ciento ;

$$dp_{\text{teórico}} : 30,40 \% \quad ; \quad dp_{\text{experim}} : 29,37 \%$$

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y COBALTO

Para el sulfato de uranilo y cobalto se registra un termograma cuya primera parte no difiere de la que presentan los restantes complejos ; La línea registradora de pérdida de peso tampoco da horizontal para el compuesto anhidro sino que la pérdida de agua y la inherente a la descomposición se registran sucesivamente . La línea determinada por los puntos de ATD da picos a las temperaturas 80°C , 123°C , 187°C , 225°C , 250°C , 320°C y 355°C , pero no aparece el gran pico a 280°C que para los restantes compuestos se producía en la descomposición ; se sugiere que esta anomalía puede ser debida a la existencia en la molécula de un menor grado de hidratación .

La horizontal que se registra sucesivamente se atribuye a una oxisulfatosal según la pérdida de peso que se debe derivar de la transformación ;



y la que se deduce de la pérdida de peso de TG evaluada por diferencia entre las horizontales inicial (sustancia de partida) y final (oxisulfatosal) . Expresadas estas pérdidas de peso en tanto por ciento :

$$dp_{\text{teórico}} : 30,40 \% \quad ; \quad dp_{\text{experim}} : 29,37 \%$$

Numéro analyse no.

Date: *Margo, 1975* Début:

Étiquette no. : *346619*

Pression barométrique

Qualité contrôlée :

Diagramme no. *E*

Substance *Co₃(UO₂(SO₄)₄) · H₂O*

Résidu de la substance *Co₃(UO₂SO₄)₃*

Poids du creuset avec

Couleur *amarillo* :

substance : g

Mis dans l'ampoule no. :

Poids du creuset vide : g

Poids de la substance : 17,2 mg

Matériau du creuset : *Alumina*

Support de creuset :

Forme : *Y*

pour TG } *Pt / Pt-Rh, 10%*
pour ATD }

Volume :

Atmosphère : *Aire estatico*

Débit : Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion

Vide préliminaire : mm Hg

Vide poussé : mm Hg

Échantillon :

Forme de four : *Cilindrico* Avance du papier *6"/h*

Vitesse d'échauffement: *5°C/min.*

Temp. lors des

balayages : TG :

Temp. max. de l'essai : *418°C* Gamme *100 mg* :

Temp. soudure froide : *25°C*

ATD : TGD :

Gamme : *50 μV* Gamme :

Matériau de référence : *Y-Al₂O₃*

Quantité :

Remarques :

- 1.- Sulfato de uranilo y níquel
- 2.- Sulfato de uranilo y cobre
- 3.- Sulfato de uranilo y cinc
- 4.- Sulfato de uranilo y manganeso
- 5.- Sulfato de uranilo y cobalto

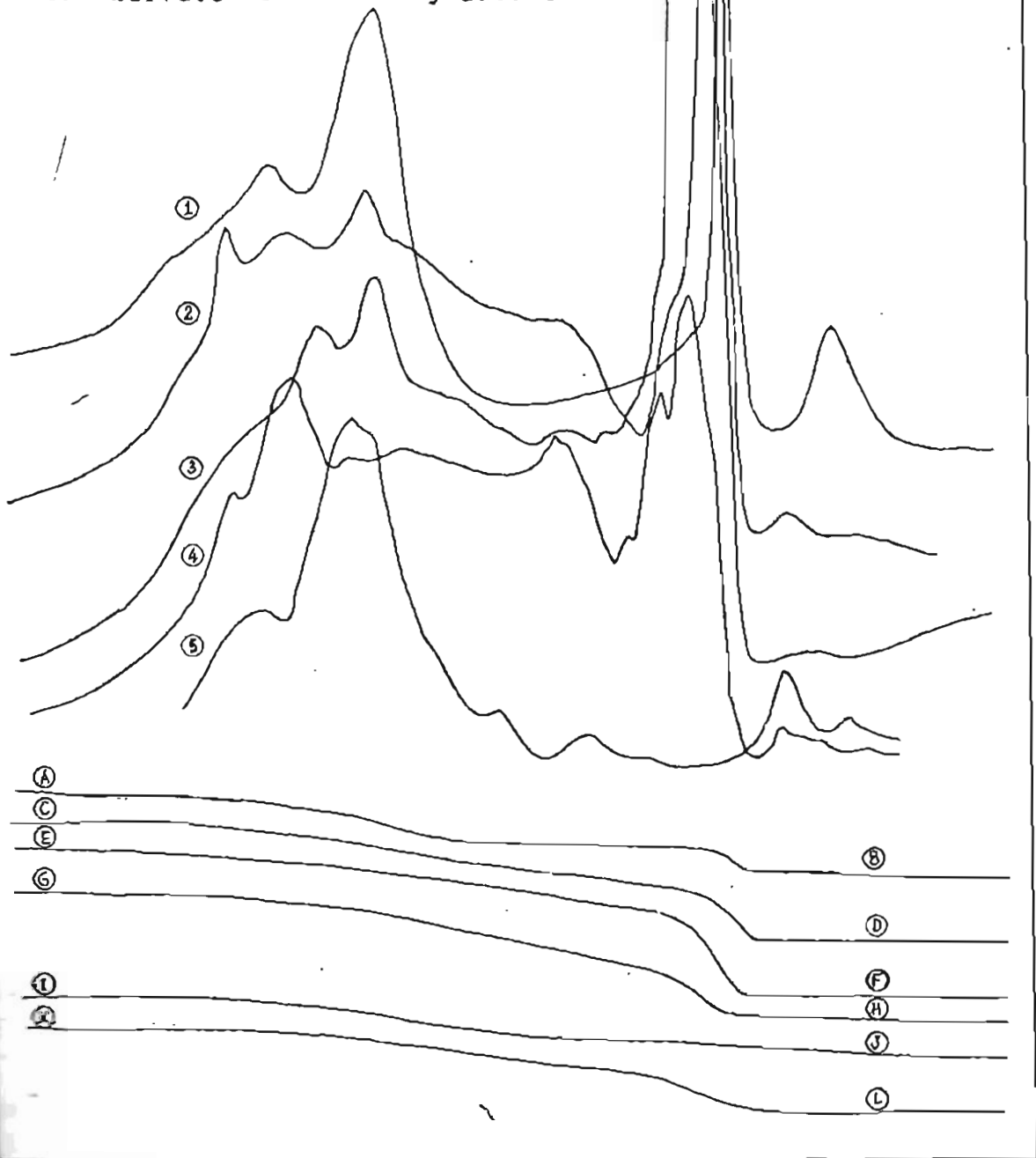


Fig. 9

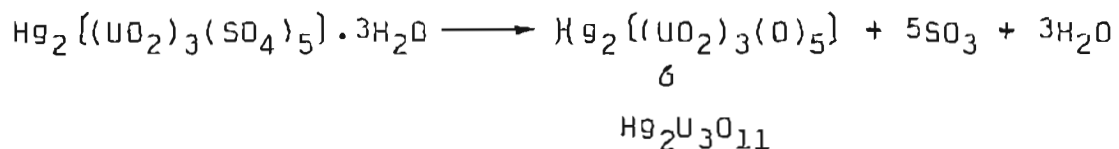
Curvas Termogravimétricas y Termogravimétricas de sulfatos complejos de uranilo .

- (A) $UO_2(SO_4)_2 \cdot Ni \cdot 4H_2O$; (B) $UO_2SO_4(O)Ni$; (C) $UO_2(SO_4)_2 \cdot Cu \cdot 3H_2O$;
 (D) UO_2Cu ; (E) $UO_2(SO_4)_2 \cdot Zn \cdot 4H_2O$; (F) $UO_2SO_4(O)Zn$;
 (G) $[UO_2]_3(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$; (H) $(UO_2)_3SO_4(O)_4Mn_2$; (I) $UO_2(SO_4)_4 \cdot Co_3 \cdot H_2O$
 (J) $UO_2SO_4(O)_2$; (K) $[UO_2]_3(SO_4)_5 \cdot Hg_2 \cdot 3H_2O$; (L) $U_3O_{11}Hg_2$;

TERMOGRAMA DEL SULFATO DE URANILO Y MERCURIO

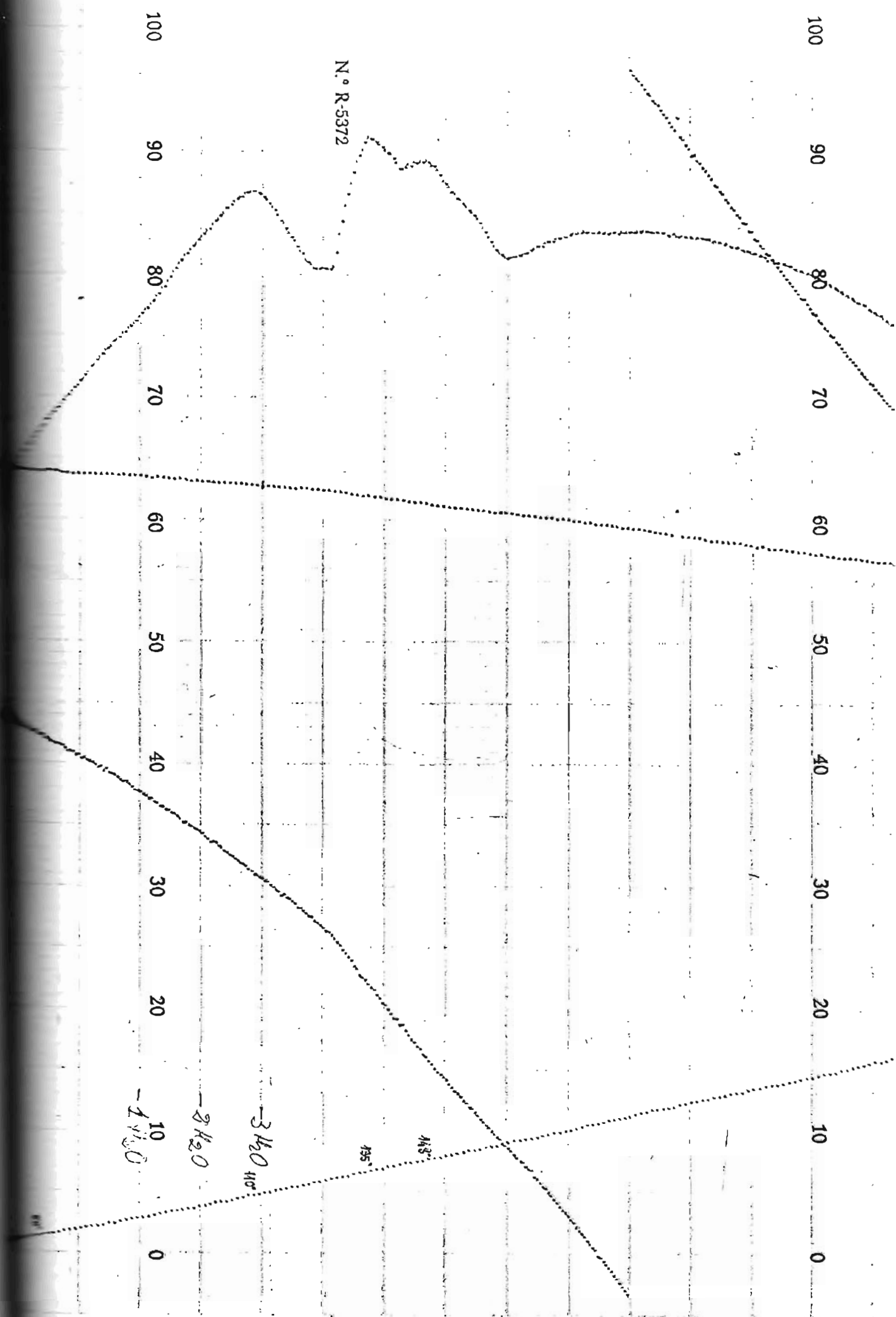
La curva termogravimétrica de este complejo, obtenida para una muestra de masa inicial 45 mg., con un programa de calentamiento de 5°C/min., pone en evidencia primero su deshidratación. Los límites de deshidratación están mal definidos pero según los cálculos de pérdida de peso en base a los análisis químicos debe ser anhídrico a 110°C, temperatura a la que se registra un pico de ATD, precedido por otro a 60°C y seguido de dos más a 135°C y 148°C.

Su transformación en triuranato de mercurio se efectúa tras una degradación primero lenta y luego drástica (A 312°C se registra un gran pico de ATD seguido de otro mucho menor a 362°C). A 427°C detuvimos el calentamiento sin que se observase desviación para la horizontal correspondiente a la oxisal obtenida. El mecanismo de transformación por calentamiento del sulfato de uranilo y mercurio trihidratado en triuranato de mercurio es como sigue:

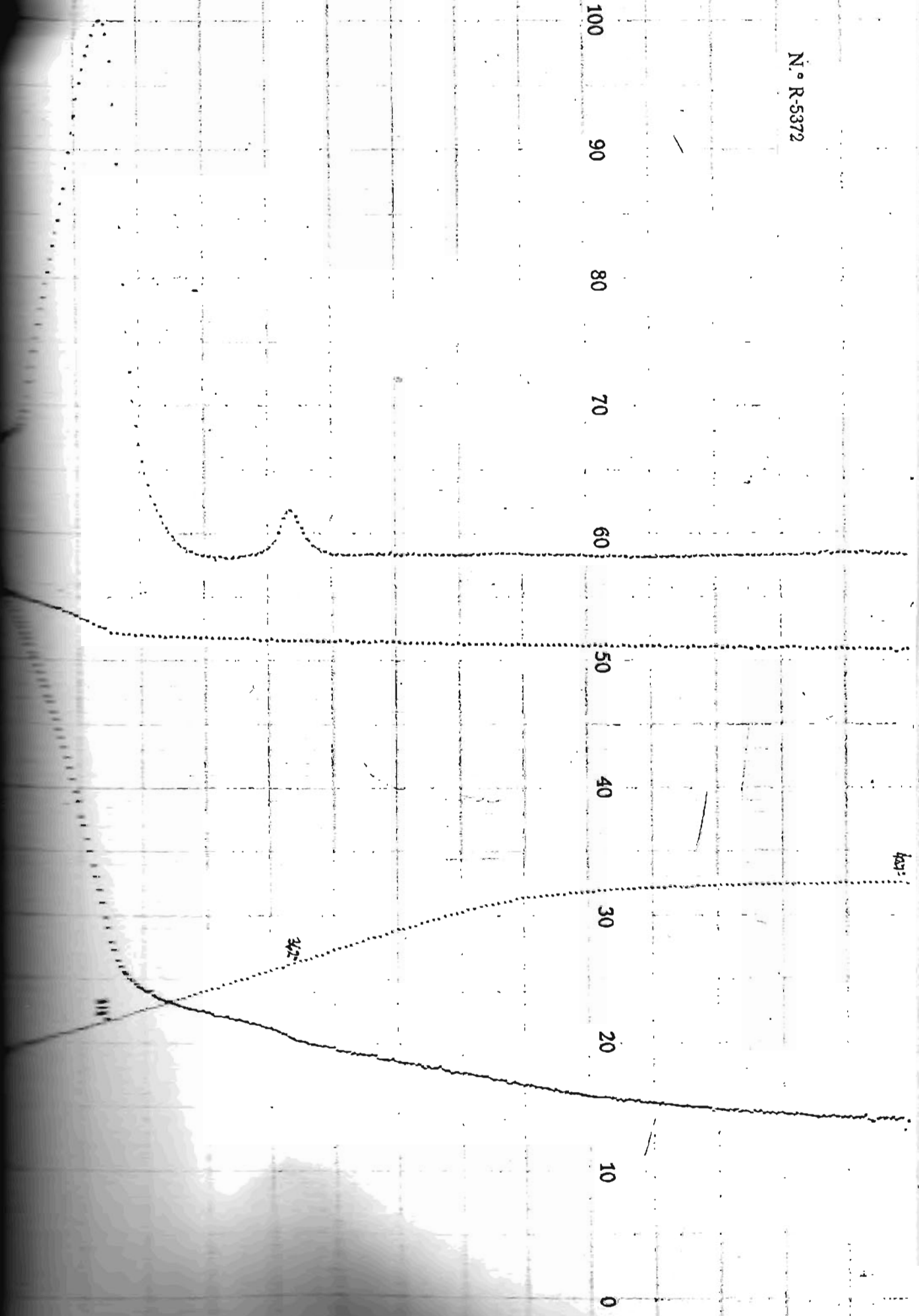


y los resultados que dan las pérdidas de peso teórica y experimental para ella:

$$d_{\text{ptéorico}} : 26,94 \% \quad , \quad d_{\text{pexperimental}} : 27,29 \%$$



N.º R-5372



Thermoanalyse no.

Date: *Margo, 75*

~~THERMAL~~

Balance no. : *346619*
Sensibilité contrôlée :

Pression barométrique :
Dilatation no. *5*

Substance $Hg_2[(UO_2)_3(SO_4)_5] \cdot 3H_2O$
Poids du creuset avec substance : _____ g
Poids du creuset vide : _____ g
Poids de la substance : *44,9 mg*

Réside de la substance $Hg_2[(UO_2)_3(O)_5]$
Couleur :
dans l'ampoule no. :

Matière du creuset : *Alumina*
Forme : *Y*
Volume :

Support de creuset :
pour TG } *Pt / Pt-Rh, 10%*
pour ATD }

Atmosphère : *Aire statico*

DELT : _____ Divisions ou litres/h

Installation de vide : Pompe rotative Pompes à diffusion

Vide préliminaire : _____ mm Hg

Vide préréglé : _____ mm Hg

Régulateur :

Type de four : *Cilindrico*

Avance du papier *6"/h* :

Vitesse d'échauffement: *5°C/min.*

Temp. de l'essai :

Isolation :

Temp. max. de l'essai : *427°C*

TG :

Gamme *100 mg* :

Temp. solution froide : *25°C*

ATD :

TGD :

Gamme : *50 μV*

Gamme :

Matière de référence : *γ-Al₂O₃*

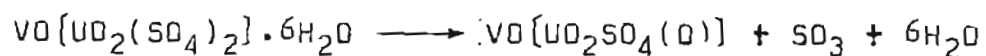
© :

Remarques :

ANALISIS TERMICO DEL SULFATO DE URANILO Y
VANADILO .

Se ha registrado la curva termogravimétrica de este complejo en el intervalo de temperaturas que media entre 25°C y 460°C . Hacia 50° se inicia la pérdida de peso del compuesto que es continua hasta 312°C si bien se registra una inflexión en el curso de TG a 243 °C .

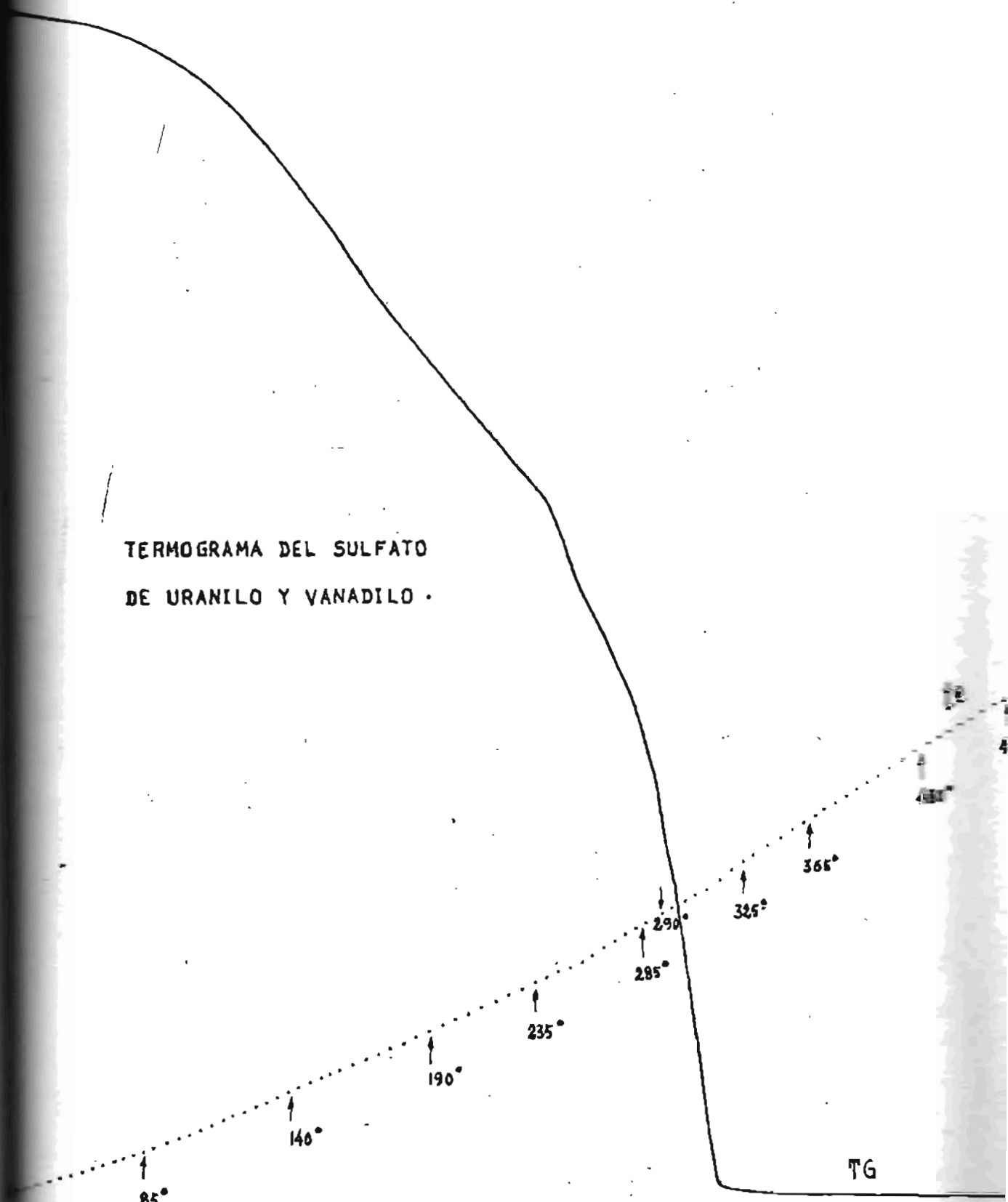
La meseta que se alcanza a 312°C corresponde a una oxisulfatosal , $VO\{UO_2SO_4(O)\}$, en base a los resultados analíticos del producto de termolisis y a la concordancia entre los valores de pérdida de peso en el curso del proceso térmico y el teórico calculado para la reacción :



$dp_{teórico} : 29,52 \%$

$dp_{experimental} : 29,53 \%$

TERMOGRAMA DEL SULFATO
DE URANILO Y VANADILO .



CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE ESTABILIDAD

Como compendio de las determinaciones de pérdida de peso y de las observaciones deducidas durante la evolución térmica de los complejos podemos indicar que :

Los hidratos comienzan pronto a perder agua (50°C) La pérdida es progresiva , sin llegar a constancia en la pesada , lo que elimina la posibilidad de que existan hidratos intermedios moderadamente estables . A la pérdida por deshidratación sigue la que debe corresponder a la descomposición por falta de estabilidad del compuesto anhidro . A medida que progresa el calentamiento se vuelven primero de color amarillo y después se van oscureciendo (A 150° aproximadamente la masa cristalina es muy oscura). Alrededor de 285°C se elimina un líquido responsable de la tonalidad oscura , el cual es de color verde muy vivo , excepto en el caso de los de níquel y cinc que es amarillo .

Como es sabido desde antiguo , la(s) molécula(s) de agua retenidas por el anión se desprende(n) tan sólo a más de 200°C . Cabría pensar pues que se tratara de agua fuertemente ligada la que presentan los uranilsulfatocomplejos . De hecho , K.W. Bagnall (3) formula los sulfatos de uranilo y potasio y uranilo y amonio del siguiente modo :



Hemos de hacer acopio de todo tipo de información (derivada de las bandas de los espectros i.r. , de los valo-

res de los volúmenes moleculares y de los datos obtenidos del presente estudio de estabilidad) para apoyar nuestra opinión de que no se trata de "agua de constitución" fuertemente ligada, sino de "agua reticular". Es este un tipo de agua débilmente retenida, que estudiada por rayos X por Vegard y Schjelderup en diversas redes cristalinas, actúa como "rellenando el edificio cristalino" de lo cual ha tomado su denominación.

1º- Los espectros de absorción i.r. permiten distinguir las moléculas de agua coordinadas y unidas por enlaces de hidrógeno, que darían origen a una banda ancha a 3200 cm^{-1} y a otra de deformación angular a 1685 cm^{-1} , de las moléculas de agua poco perturbadas cuyos modos deberían observarse a 3600 , 3535 y 1630 cm^{-1} . En los espectros de los sulfatos complejos de uranilo la frecuencia relativamente alta de la banda de absorción debida a los modos ν_1 y ν_3 , mientras que la atribuida a ν_2 es relativamente baja, permite establecer que las moléculas de agua no han sufrido la perturbación inherente a la coordinación.

2º- Los valores altos para el volumen molecular del agua de los uranilsulfato complejos pone de manifiesto que no son hidratos de catión y mucho menos de anión, tratándose de un tipo de agua que al ocupar mayor volumen ha de estar menos fuertemente unida.

32- La eliminación del agua de catión queda reflejada en ATD por un efecto exotérmico a 120°C . Este gran pico está ausente en la curva térmica diferencial de nuestros compuestos que presentan en su lugar , durante la deshidratación , varios picos exotérmicos de menor área .

. . .

Si bien es preciso admitir que a la pérdida de agua sigue la de descomposición , ésta solo se produce radicalmente (sensibilizada por un fuerte pico exotérmico de ATD a 290°C aprox.) cuando ya la sustancia ha perdido peso correspondiente , no solo a la eliminación de agua , sino a pérdida de SO_3 .

La descomposición del complejo la consideramos en dos etapas ; La primera la hacemos corresponder con la zona de la curva termogravimétrica comprendida entre el último de los picos de ATD que se presentan durante la deshidratación y el gran pico que se produce hacia 290°C. En esta etapa la línea de puntos ATD no origina ningún pico representativo y las pérdidas de peso las atribuimos a pérdidas de SO_3 .

La segunda etapa de la descomposición queda caracterizada por el gran pico exotérmico y sus acompañantes antes y después del brusco efecto de termólisis para el que se produce . La temperatura para la que tiene lugar coincide con aquélla para la que se producía la licuación parcial

en las observaciones en capilar . La interpretación de este hecho , a la espera de lograr mayor información sobre él, es muy delicada : A nuestro juicio el fenómeno se debe a la eliminación de H_2SO_4 ($SO_3 + H_2O$) , formado , por solapamiento de la pérdida de SO_3 con la final de la correspondiente al agua , al no haber materialmente tiempo para la total eliminación de la misma . Una explicación basada en un posible fenómeno de fusión (parcial) ha de desestimarse al no observarse en la curva ATD durante el enfriamiento el correspondiente efecto térmico atribuible a la solidificación .

Tras la descomposición se registra una excelente horizontal correspondiente a una oxisal u oxisulfatosal .

Una vez analizado su comportamiento general es preciso resaltar el comportamiento específico de cada uranilsulfatocomplejo : Los de níquel , cinc , cobre y vanadilo a pesar de tener una estequiometría similar muestran diferencias de comportamiento . Mientras el de cobre tras la deshidratación se descompone muy lentamente , no así los de níquel , cinc y vanadilo que lo hacen más rápidamente . Estos últimos dan un residuo amarillo atribuible a una oxisulfatosal , sin embargo el de cobre da un residuo verde de la oxisal uranato de cobre .

El curso de los termogramas de los compuestos de manganeso y mercurio , que también tienen el mismo anión

complejo , es semejante , pero mientras el de mercurio da un triuranato como residuo , el de manganeso da una oxisulfatosal .

El complejo de cobalto , de estequiometría distinta a todos los anteriores da una oxisulfatosal como producto degradado de la descomposición térmica llevada a cabo .

Es de reseñar que todas las oxisulfatosales solo tienen un grupo sulfato y consideramos que por calentamiento a mayor temperatura podrían terminar todas ellas en uranatos y triuranatos .

. . .

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO
EN EL I. R. , U. V. Y V.

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

TECNICAS EXPERIMENTALES

I.R. — Los espectros de absorción infrarroja de los compuestos , en pastillaje de KBr , han sido obtenidos entre 4.000 y 400 cm^{-1} con ayuda de un espectrómetro Pye-Únicam SP 1000 .

No hay combinación entre el soporte y la muestra . En algún caso y bajo presión excesiva (8 Kg.cm^{-2}) se observa , al hacer la pastilla , una muy ténue coloración por desprendimiento de Br_2 originado por la acción oxidante del ión SO_4^{2-} (se excluye la posibilidad de que se deba solamente al ión UO_2^{2+} debido a que en trabajos anteriores no hemos observado tal desprendimiento) . En el caso particular del compuesto de cromo , especie con estequiometría muy compleja , se observó fugaz desprendimiento de SO_2 sucesivo al de Br_2 . Es aconsejable el pastillaje en CsBr con preferencia al de KBr .

UV y V .— Los espectros de los compuestos en las regiones del UV próximo y del V se han registrado en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 750 nm , con dos modelos diferentes de espectrómetros de la casa Perkin Elmer , el 137 UV y el 402 V y UV , y con un Varian Techtron , modelo 635, con registrador de gráfica incorporado (mod. A-25) , de la serie 9145 . Se han obtenido en diferentes disolventes , para diferentes velocidades de barrido y para distintas concentraciones .

ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA

(a) Modos de vibración del ión uranilo

(i) Los espectros i.r. de sales complejas del ión uranilo han recibido mucha atención a lo largo de estos años . De los modos de vibración podemos obtener la información de la influencia de los ligandos situados en un plano perpendicular a la dirección axial O-U-O . Aparte de los cambios en la distancia U-O y , consecuentemente, en el orden de enlace , la linealidad del ión uranilo puede quedar afectada por los agentes complejantes . Son significativos los amplios márgenes para las frecuencias características que se dan en la bibliografía :

- La frecuencia de tensión simétrica

$$\nu_s \quad , \quad \nu_1 \quad \text{ó} \quad \sigma_g^+ \quad (780-900 \text{ cm}^{-1})$$

- La frecuencia de tensión asimétrica

$$\nu_a \quad , \quad \nu_3 \quad \text{ó} \quad \sigma_u^+ \quad (800-1000 \text{ cm}^{-1})$$

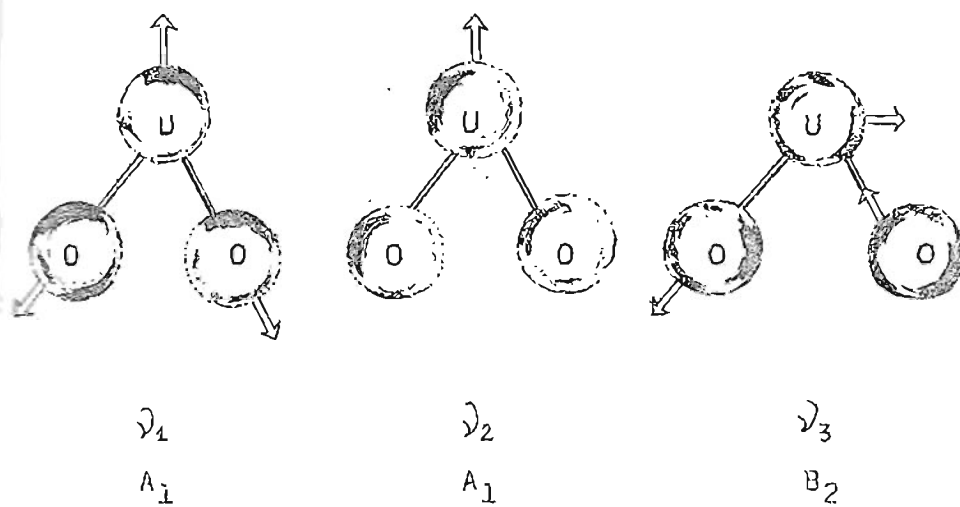
- La atribuible a la vibración de deformación

$$\nu_d \quad , \quad \nu_2 \quad \text{ó} \quad \pi_u \quad (\sim 200 \text{ cm}^{-1})$$

(ii) si el ión es lineal , solamente son activos en i.r. las frecuencias ν_3 y ν_2 . La banda atribuible a ν_2 , situada en el i.r. lejano , no la podemos caracterizar , pero sí las frecuencias simétrica y asimétrica .

Está muy bien establecido que la aparición de la

FIGURA 10



Modos normales de vibración del grupo UO_2 en los complejos (Grupo puntual C_{2v})

banda atribuible a ν_1 es coherente con una estructura angular del ión uranilo, en la que la vibración asimétrica sea más intensa que la simétrica correspondiente, hechos que se dan en los espectros de todos los complejos estudiados.

Heitner-Wirgin y Gantz (22), en su trabajo sobre las especies $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ y $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ absorbidas en cambiadores iónicos, identifican sólo una banda (a 910 y 905 cm^{-1} , respectivamente) que atribuyen a ν_3 y concluyen, en consecuencia, que el uranilo retiene su linealidad al ser coordinado por los grupos sulfato.

Los espectros de los cristales de nuestros complejos, con estas y otras estequiometrías, están en manifiesta desconexión con el trabajo anterior, no solo en cuanto a la presencia bien definida en nuestros espectros de la banda atribuible al modo de vibración ν_1 (a 860 cm^{-1}), sino de la localización de ν_3 (a 940 cm^{-1}). Nuestras asignaciones (Tabla X) están avaladas por la correspondencia entre ν_1 y ν_3 al obedecer las relaciones experimentales establecidas en la bibliografía (ver sección (iii)) :

$$\nu_1 = 0,89 \nu_3 + 21$$

y

$$\nu_1 = 0,912 \nu_3 - 1,04$$

Más aún , la resolución del espectrofotómetro ha permitido evidenciar el desdoblamiento de la banda ν_3 en la mayor parte de los complejos y de ν_1 en el caso particular $M(UO_2(SO_4)_2)$, consiguiéndose de este modo verificar el cumplimiento de las relaciones citadas entre los pares de picos correspondientes ; 940 cm^{-1} (ν_3) y 858 cm^{-1} (ν_1) ; 954 cm^{-1} (ν_3) y 865 cm^{-1} (ν_1) .

Dichas relaciones nos han servido también para advertir , en los espectros en los cuales ν_1 es única , que la banda atribuible a ese modo de vibración no es degenerada (como quizás pudiera pensarse) pues sólo se corresponde con uno de los componentes de ν_3 y no con los dos . La falta de la banda ν_1 atribuible al otro componente ν_3 indica que estamos ante un UO_2^{2+} lineal . Concluimos afirmando la coexistencia de dos agrupaciones diferentes UO_2^{2+} , curvada y lineal , en tales complejos (ver tabla X) .

En algunos espectros se observa una muy pequeña banda alrededor de 900 cm^{-1} , que permitiría considerar en ciertos complejos un tercer vibrador UO_2^{2+} .

El desdoblamiento de bandas puede ser debido al " efecto de correlación de campo " en la celdilla unidad , en la que se espera que un número igual de moléculas puedan estar .

En la celda elemental tiene 4 moléculas (como en el caso de la mayoría de los complejos cuyos datos cris-

talográficos se conocen) y un centro de simetría , se puede considerar la interacción entre las vibraciones de $4/2 = 2$ agrupamientos UO_2^{2+} , conduciendo a la aparición de frecuencias inexistentes para un ión UO_2^{2+} aislado .

Estas últimas ideas , tomadas de los trabajos de varios autores (23)(24)(25), han de considerarse con prudente excepticismo , pues si bien ofrecen una explicación al fenómeno del desdoblamiento no son de aplicación general .

. . .

En párrafos anteriores se discutió la linealidad o no de los grupos O-U-O según la ausencia o aparición respectivamente de la banda atribuible a ν_1 . Podemos ampliar ahora esta información considerando que , una vez perdida la linealidad por efecto de la perturbación a que se ve sometido , la mayor o menor intensidad de la banda atribuible al modo de vibración ν_1 nos permite apreciar en qué medida un ión uranilo está deformado . La mayor deformación o angulosidad para el conjunto O-U-O la presenta el espectro del complejo de cerio .

. . .

(iii) Si consideramos que las tres vibraciones características del ión uranilo son armónicas y el ión uranilo un centro simétrico, resultan las siguientes ecuaciones:

$$\nu_1 = (F_{UO}/M_O)^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{1}{2} \pi c) \quad \text{cm}^{-1} \quad \{1\}$$

$$\begin{aligned} \nu_2 &= \{2d(1 + 2M_O/M_U) / M_O\}^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{1}{2} \pi c) \quad \text{cm}^{-1} \\ &= \nu_3(2d/F_{UO})^{\frac{1}{2}} \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad \{2\}$$

$$\begin{aligned} \nu_3 &= \{(1 + 2M_O/M_U)F_O/M_O\}^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{1}{2} \pi c) \quad \text{cm}^{-1} \\ &= \nu_1(1 + 2M_O/M_U)^{\frac{1}{2}} \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad \{3\}$$

donde M_O y M_U son las masa atómicas del oxígeno y del uranio respectivamente ; F_{UO} es la constante de fuerza elástica en la dirección del enlace U-O ; y d , aquélla en dirección perpendicular al enlace U-O .

Si las relaciones anteriores tienen consistencia, al representar ν_1 frente a ν_3 para sulfatos y otras series de complejos de uranilo , deberían dar una recta de pendiente igual a $(1 + 2M_O/M_U)^{-\frac{1}{2}}$.

A continuación se incluye una tabla de frecuencias vibracionales para diversos complejos de uranilo y se representa ν_1 frente a ν_3 .

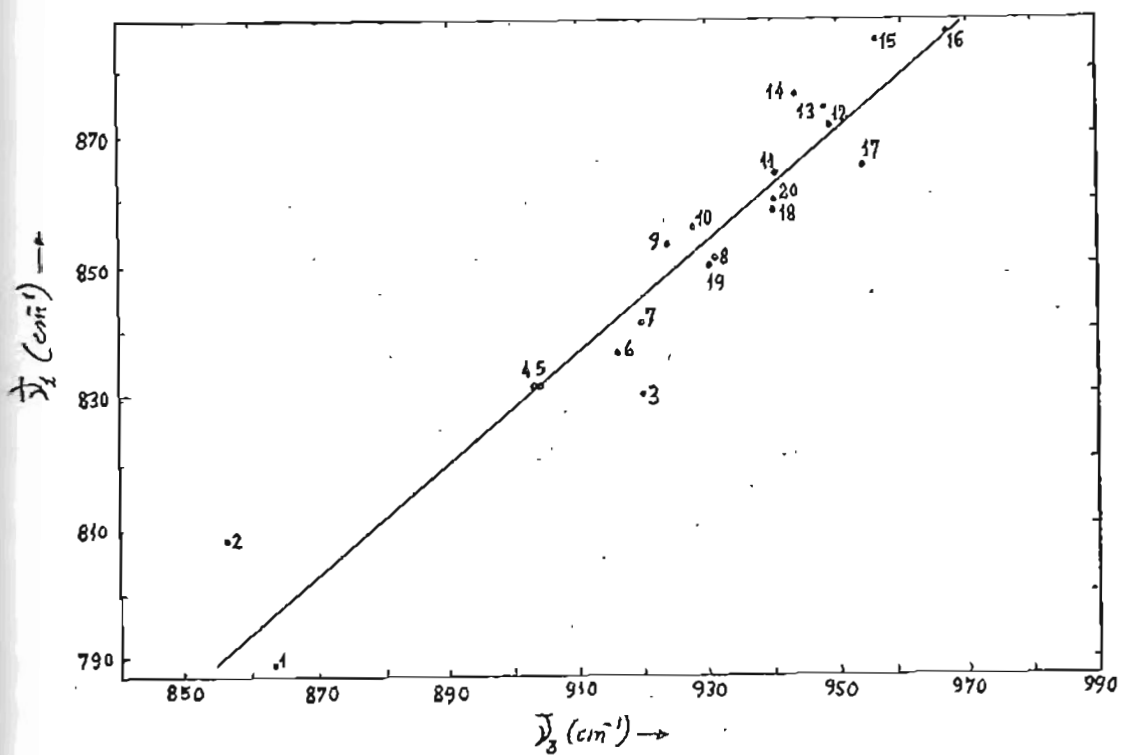
Tabla IX

Frecuencias vibracionales de algunos compuestos de uranilo . (Según McGlynn y col. (26)).

Compuesto	nº	ν_3 (cm ⁻¹)	ν_1 (cm ⁻¹)
K ₃ UO ₂ F ₅	1	863	789
K ₂ UO ₂ (CO ₃) ₂	2	856	808
Cs ₂ UO ₂ Cl ₄	3	920	830
K ₂ UO ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O	4	902,9	831,5
Rb ₂ UO ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O	5	903,2	831,8
Cs ₂ UO ₂ Cl ₄	6	916,3	836,1
CsUO ₂ (CH ₃ COO) ₃	7	920	842,2
NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₃ (a)	8	931	850
RbUO ₂ (CH ₃ COO) ₃	9	924	852,1
NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₃ (b)	10	927,8	855,1
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	11	941	863,9
K ₂ UO ₂ (NO ₃) ₄	12	949,5	870,3
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	13	948,1	874
KUO ₂ (NO ₃) ₃	14	943,1	875,5
CsUO ₂ (NO ₃) ₃	15	956,2	884,0
NH ₄ UO ₂ (NO ₃) ₃	16	967,2	885,7

Las diferencias respecto al original son corrección de errores observados en el mismo en cuanto a estequiometría .

FIGURA 11



Representación gráfica de ν_1 frente a ν_3 . Los números de la gráfica corresponden a los complejos de las tablas IX y X.

Con los datos de la Tabla IX es obvio que se consigue una buena linealidad. La línea se ha obtenido por mínimos cuadrados y obedece a la ecuación :

$$\nu_1 = 21 + 0,89 \nu_3 \quad [4]$$

mientras que la que se debía obtener de un ión lineal despreciando los ligandos sería (según [3]) :

$$\nu_3 = 0 + 1,065 \nu_1 \quad 6$$

$$\nu_1 = 0 + 0,94 \nu_3$$

Las frecuencias de nuestros complejos han sido llevadas a la Fig. 11 con los puntos 17, 18, 19 y 20. No obedecen la relación teórica [3] pero sí la ecuación [4] deducida con datos experimentales de complejos en los que la agrupación UO_2^{2+} está rodeada de ligandos.

Hemos tomado la Tabla IX y la ecuación deducida de ella [4] del trabajo de McGlynn y col. (26). Existen en la bibliografía otros trabajos análogos (27), (28) cuyos autores agrupan series de nuevos compuestos de uranilo, registran sus espectros e intentan correlacionar ν_1 con ν_3 . Extraemos de estos trabajos recientes dos relaciones :

$$\nu_1 = 30,8 + 0,89 \nu_3 \quad [5]$$

$$\nu_1 = -1,04 + 0,912 \nu_3 \quad [6]$$

a las que las frecuencias de nuestros compuestos también obedecen.

- 21 -

Una atenta observación lleva a darse cuenta de la similitud de estas ecuaciones ; De la (4) a la (5) solo hay variación en el valor de la ordenada en el origen . En la (6) al hacer mayor la pendiente o coeficiente angular era de esperar una ordenada en el origen negativa .

Las ecuaciones (4), (5) y (6) nos pueden servir para predecir ν_1 en aquéllos complejos en los que no es observada .

. . .

(b) Constantes de fuerza y distancias de enlace U-O

Se han calculado las constantes de fuerza para el enlace U-O (F_{UO}) y para la interacción enlace-enlace (d ó F_{UO-OU}) conociendo la frecuencia de vibración asimétrica , ν_3 , así como la frecuencia para la transición de combinación $\nu_1 + \nu_3$. Los resultados se recogen en la tabla X . En el cálculo se han despreciado las interacciones con los grupos ligandos internos coordinados (con los átomos de O de los grupos sulfato) . De este modo algún error se comete pero es bastante pequeño y del mismo signo y similar magnitud en diferentes complejos de uranilo . Aún cuando la constante de fuerza pueda quedar afectada (insignificantemente) por el error , usándola en la regla de Badger (29) :

$$R_{UO} = \beta F_{UO}^{-\frac{1}{3}} + d' \quad (1)$$

para determinar la distancia de enlace , el error tiende a suprimirse y estará incluido en una de las constantes empíricas .

Jones (30) propuso para β el valor de 1,08 y 1,17 para d' . La relación anterior con estas constantes ha sido utilizada para calcular la distancia de enlace . El valor que hemos predicho de $R_{UO}(1)$ para los uranilsulfatocomplejos es de 1,73 Å .

Las distancias $R_{UO}(2)$ de la tabla X han sido calculadas utilizando la ecuación :

$$R_{UO} = 1,993 F_{UO}^{-\frac{1}{3}} + 0,666 \quad (2)$$

donde las dos constantes han sido evaluadas resolviendo dos ecuaciones simultáneas basadas en las conocidas distancias de enlace de los complejos $K_3(UO_2F_5)$ y $Na(UO_2(AC)_3)$. El valor de $R_{UO}(2)$ es 1,70 ó 1,71 Å . No existen razones para preferir una u otra ecuación ni para discutir cual de los dos resultados es mejor .

Es lógico esperar que al incrementar el número de grupos sulfato coordinados ecuatorialmente al grupo O-U-O se aprecie decrecimiento en el orden de enlace U-O , s.c., la distancia de enlace se haga mayor . A la vista de la tabla X se observa que tales previsiones solo se cumplen si forzamos los resultados , pues los valores de R_{UO} (1 y 2)

aumentan a medida que lo hace el número de grupos sulfato en las estequiometrías , pero de un modo muy leve y difícilmente apreciable (únicamente en la tercera cifra decimal) . Las ligeras variaciones observadas se derivan de los débiles desplazamientos de la banda de uno de los componentes ν_3 , ya que la localización del otro componente de ν_3 a 940 cm^{-1} y su correspondiente ν_1 a 860 cm^{-1} es prácticamente común .

Tabla X .- Frecuencias vibracionales , constantes de fuerza y distancias de enlace U-O de los sulfatos complejos de uranilo.

	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	$UO_2(SO_4)_4^{6-}$
ν_3 (cm^{-1})	{ 954 940	{ 952 940	{ 950 940
ν_1 (cm^{-1})	{ 865 858	{ - 860	{ - 860
F_{U-O} (mdinas/Å)	{ 7,461 7,266	{ 7,438 7,290	{ 7,411 7,290
R_{U-O} (1) (Å)	{ 1,722 1,727	{ 1,723 1,729	{ 1,724 1,729
R_{U-O} (2) (Å)	{ 1,686 1,699	{ 1,687 1,694	{ 1,688 1,694
	$(UO_2)_2(SO_4)_3^{2-}$	$(UO_2)_2(SO_4)_4^{4-}$	$(UO_2)_2(SO_4)_5^{6-}$
ν_3 (cm^{-1})	{ 960 940	{ 958 940	{ 950-945
ν_1 (cm^{-1})	{ - 860	{ - 860	{ 860
F_{U-O} (mdinas/Å)	{ 7,539 7,290	{ 7,520 7,290	{ 7,343
R_{U-O} (1) (Å)	{ 1,720 1,729	{ 1,721 1,729	{ 1,724-1,726
R_{U-O} (2) (Å)	{ 1,682 1,694	{ 1,682 1,694	{ 1,688-1,691
	$(UO_2)_3(SO_4)_4^{2-}$	$(UO_2)_3(SO_4)_5^{4-}$	$(UO_2)_3(SO_4)_6^{6-}$
ν_3 (cm^{-1})	{ 940 930	{ - 930	{ 938 930
ν_1 (cm^{-1})	{ - 850 (835)	{ - 850	{ - 850
F_{U-O} (mdinas/Å)	{ 7,275 7,154	{ 7,154	{ 7,247 7,154
R_{U-O} (1) (Å)	{ 1,727 1,730	{ 1,730	{ 1,728 1,730
R_{U-O} (2) (Å)	{ 1,694 1,700	{ 1,700	{ 1,696 1,700

Tabla X (continuación) .- Frecuencias vibracionales , constantes de fuerza y distancias de enlace U-O de los sulfatos complejos de uranilo

	$(UO_2)_4(SO_4)_7^{6-}$
ν_3 (cm ⁻¹)	{ 947 931
ν_1 (cm ⁻¹)	{ 841
F_{U-O} (mdinas/Å)	{ 7,37 ₀ 7,15 ₂
$R_{U-O}(1)$ (Å)	{ 1,72 ₅ 1,73 ₀
$R_{U-O}(2)$ (Å)	{ 1,69 ₀ 1,70 ₀

(c) Vibraciones fundamentales del ión sulfato .

El ión sulfato libre , de simetría T_d , tiene cuatro vibraciones fundamentales , dos de las cuales , ν_3 y ν_4 , son activas en i.r. . La simetría T_d se destruye por coordinación y cae a D_{2d} , C_{3v} ó C_{2v} . Si la bajada de simetría debe su origen a la coordinación del anión SO_4^{2-} por el metal , puede serlo de tres maneras (Fig.12) : unidentada (C_{3v}) , bidentada ó puenteada (ambas C_{2v}) en las que los modos normales de vibración se hacen activos en i.r. y las vibraciones degeneradas se separan .

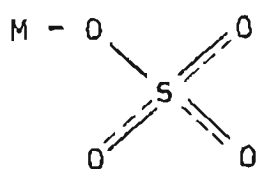
En la Fig.13 damos las correlaciones entre el grupo T_d y los grupos C_{2v} y C_{3v} .

Los sulfatos inorgánicos sencillos muestran una fuerte banda en la región $1215-1075 \text{ cm}^{-1}$ atribuible a la ν_3 (F_2) , seguida de la que debe asignarse a la vibración ν_1 (A_1) a $1020-970 \text{ cm}^{-1}$. Nuestros espectros dan una banda múltiple en el intervalo $1250-970 \text{ cm}^{-1}$ con tres máximos a $1250-1220$, 1120 y 1065 cm^{-1} y otra a 1010 cm^{-1} en correspondencia , pues , con el número de modos que debieran preverse para las vibraciones de valencia ν_3 y ν_1 admitiendo simetría C_{2v} .

Una banda , fuerte y múltiple , con máximos a 645 , 625 y 600 cm^{-1} ha sido también caracterizada , asignando los máximos a los tres modos A_1 , B_1 y B_2 derivados de ν_4 (F_2) .

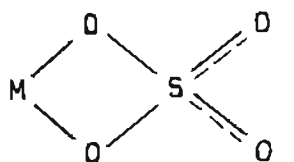
La banda con picos a 480 (máximo) y 465 cm^{-1} , se-

FIGURA 12



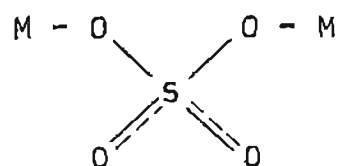
unidentada

(C_{3v})



bidentada

(C_{2v})

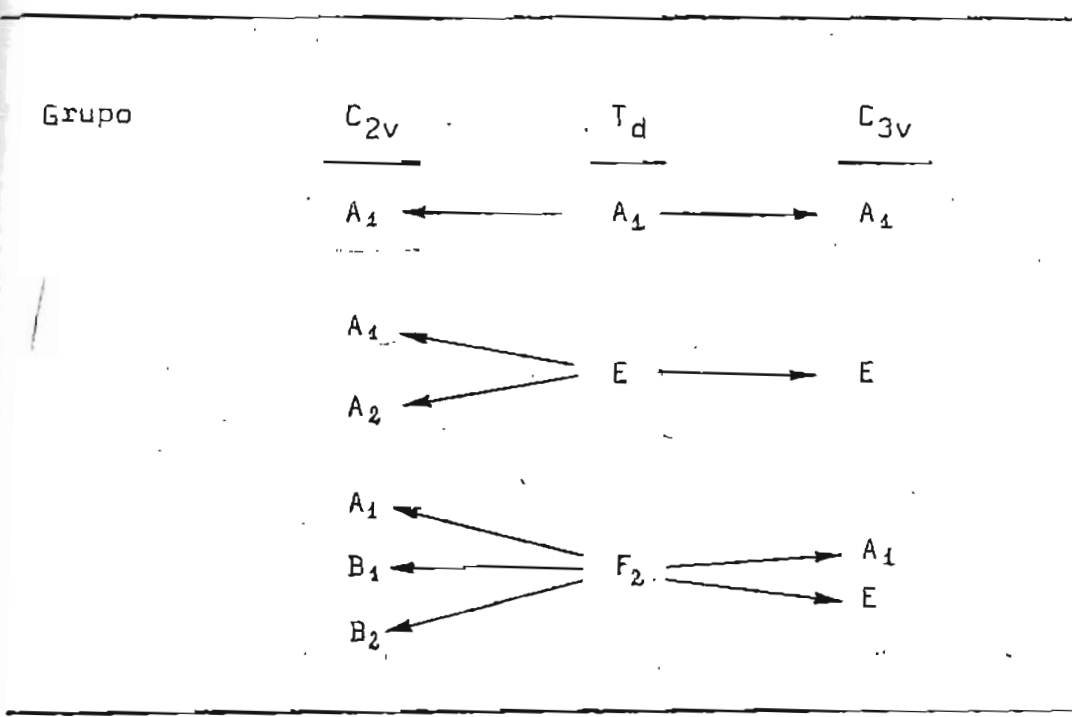


punteada

(C_{2v})

Modos de vibración del ión SO_4^{2-} .

Fig. 13 .- Correlaciones entre el grupo de simetría T_d y los grupos C_{2v} y C_{3v}



guida de la situación a 445 cm^{-1} , pueden ser atribuidas a la vibración $\nu_2(E)$.

Concluimos, en base a estos datos de desdoblamiento y posición, y siendo conscientes de que son difíciles de establecer con rigor, que los sulfatos tienen en los compuestos estudiados simetría C_{2v} (bidentada ó puenteada). Reconocemos que con solo datos de i.r. es arriesgado discernir entre sulfato unidentado (simetría C_{3v}) y los otros dos tipos citados. No obstante, al no disponer de estudios de polarización Raman, los datos i.r. deben ser aprovechados al máximo.

Curtis y al. (31) muestran que los sobretonos y bandas de combinación del grupo nitrato en los espectros de los nitratos complejos de uranilo pueden algunas veces ser utilizados para distinguir entre nitratos complejos monodentados y bidentados. Por ejemplo, la diferencia entre $\nu_2 + \nu_1$ y $\nu_2 + \nu_4$ es más grande en los bidentados (200 cm^{-1}) que en los monodentados ($90-200 \text{ cm}^{-1}$). Los criterios aplicados por estos autores pueden ser de validez para los sulfatos complejos cuando aparezcan referencias de unidentados. En los trabajos sobre el ión $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ el sulfato aparece como bidentado, pero no en base a razones deducidas de datos i.r. fundamentalmente, sino de otro tipo; Existe una presunción muy fuerte de que el número más usual de coordinación del grupo uranilo es seis. Serían precisos seis ligandos monodentados o tres bidentados y pa

ra estos autores (3) (22) (32) la elección fue obvia pues solo contaban con tres grupos sulfato en su estequiometría. Razón a todas luces insuficiente para su aplicación a las restantes especies complejas .

Habría sido deseable que Heitner-Wirguin y Gantz (22) en la sección de su trabajo dedicada a espectros i.r. hubieran incluido el registro de los espectros o una tabla de frecuencias atribuibles a los iones sulfato pero solamente hacen constar la referencia a un pico a 645 cm^{-1} y de un modo aún más ambiguo que la asignación a $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ ya referida .

. . .

(d) .ibraciones del agua .

El modo correspondiente a la vibración de tensión OH asimétrica (ν_3) se manifiesta por una fuerte banda de absorción alrededor de 3400 cm^{-1} en los sulfatos complejos estudiados .

Los espectros muestran una segunda banda de absorción hacia 2960 cm^{-1} que asignamos a la vibración simétrica de tensión OH (ν_1) . Pudiera pensarse que esta banda caracterizara un segundo modo ν_3 (que indicaría la existencia de dos familias de agua) pero puesto que la banda correspondiente a la vibración de deformación angular HOH , que se presenta a 1640 cm^{-1} , es única , es difícil sostener esta posibilidad .

La frecuencia relativamente alta de las bandas de absorción debidas a los modos ν_1 y ν_3 de las moléculas de agua , mientras que la atribuida a ν_2 es relativamente baja , permite establecer que las moléculas de agua están poco perturbadas , excluyendo así la posibilidad de que se trate de moléculas de agua coordinada , (loc. cit.) .

Incluso el hecho de que no nos aparezcan caracterizadas las bandas intensas que deban asignarse a los movimientos de libración del agua coordinada cuando los hidrógenos de las moléculas de agua están unidos a los oxígenos de los urenilos vecinos , es concluyente al respecto . Hubiera sido deseable trabajar con productos deuterados a fin de confirmar aún más estos aspectos .

El espectro de absorción del ión uranio en la
región del UV próximo consta de fuertes bandas que han de
ser consideradas como bandas de transferencia electrónica
asociadas con los ligandos de la esfera de coordinación.

Según Jørgensen, el efecto de separación de carga
es importante para la explicación de las espectros de
transferencia electrónica de muchos complejos actínidos y
lantánidos, y ha sido aplicado por este investigador a los
cloruros de U^{IV} y U^{VI} .

ESPECTROSCOPIA

ULTRAVIOLETA

El concepto de separación de carga se aplica
incluso a las distorsiones de la esfera de coordinación

El concepto de separación de carga puede ser

aplicado incluso a las distorsiones de la esfera de coordinación

El espectro de compuestos del ión uranilo en la región del UV próximo consta de fuertes bandas que han de ser consideradas como bandas de transferencia electrónica asociadas con los ligandos unidos al ión uranilo .

Según Jørgensen , el efecto de separación de carga es importante para la explicación de los espectros de transferencia electrónica de muchos complejos actínidos y lantánidos , y ha sido aplicado por este investigador a los cloruros de U^V y U^{VI} .

Básicamente , el efecto de separación de carga es el incremento de la energía fotónica requerido para la transferencia electrónica al incrementarse la distancia metal-ligando . Esto es originado por el hecho de que el hueco creado en el orbital molecular , localizado principalmente en los ligandos , por la transición óptica , atrae el electrón excitado y la distancia mayor involucrada en la transición más grande sería la energía total requerida para superar esta atracción . Esto trae como consecuencia que las bandas de transferencia electrónica dependen en una extensión variable de si más de un ligando está unido al metal con diferentes longitudes de enlace (complejos anisotrópicos) y del número de coordinación .

El concepto de separación de carga puede ser aplicado incluso a las distancias más largas involucradas

en complejos de segunda esfera .

Se echa de ver fácilmente la complicación que supone la interpretación de estos espectros .

. . .

Hemos registrado los espectros de absorción en la región de 190 a 350 nm. , correspondiente al U.V. próximo , de los sulfatos complejos de uranilo en medios diferentes . Este aporte experimental se ha completado con el registro de otras sales sencillas y complejas del ión uranilo , con objeto de obtener una visión lo más completa posible de los cambios que sufre la morfología de su espectro, en orden a la obtención de conclusiones .

Esta visión de conjunto nos ha permitido advertir la existencia de bandas "primitivas" cuyos desplazamientos y mútua superposición configuran los diversos espectros. Estas son las situadas aproximadamente a 210-220 , 265-275 y 335-345 nm. (Fig.14). Hemos observado que las dos primeras son determinadas por unos u otros disolventes utilizados, dado que es la región que en espectrometría se conoce como punto de paso de luz o límite útil para el disolvente (Tabla XI). y sólo la tercera banda debe ser considerada como característica del ión uranilo . Es ésta una banda múltiple , con máximo a 345 nm. y escarpada a menores longitudes de onda , la posición del máximo a 345 nm. se desplaza a 335 nm. in-

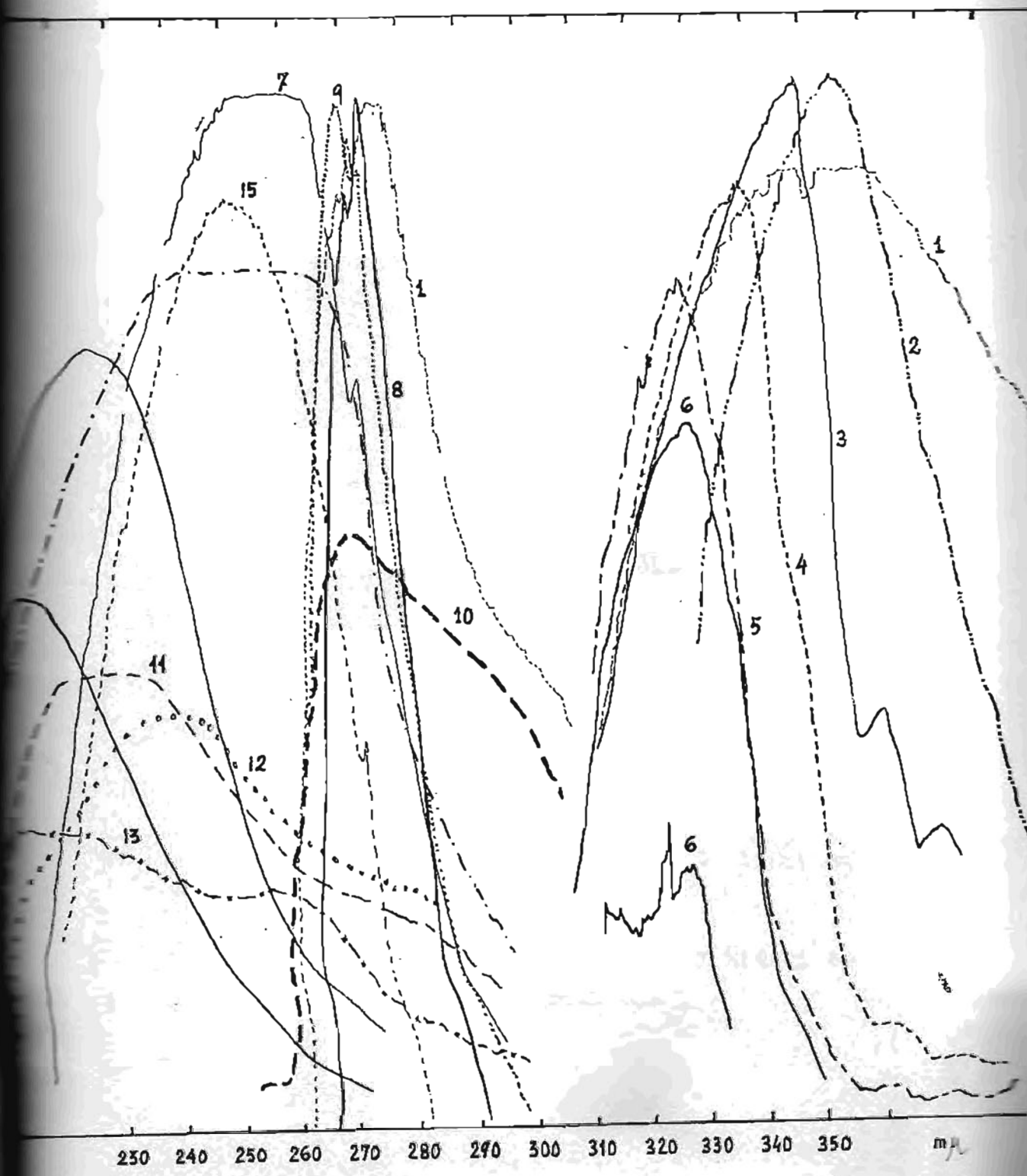
crementando la concentración del anión presente (Fig.15).
Dependiendo de las condiciones , otra banda , situada a 350 nm., se asocia a éstas como un hombro o se mantiene independiente . Ello se debe a la mayor o menor tensión o "efecto de tirón" que ejerza la muy próxima banda que representa el máximo de absorción en el visible , más o menos acrecentada dependiendo del medio . Si la intensidad relativa de ésta es muy grande puede incluso desplazarla de 350 a 360 nm.

Tabla XI

Disolventes usados en la región ultravioleta y visible

<u>Disolvente</u>	<u>Punto de paso de luz</u>
Agua	205 nm.
Metanol	210 nm.
N,N-dimetilformamida	270 nm.
Etanol	210 nm.
Formamida	
Formaldehido	
Dimetilsulfóxido	
Etilendiamina	
Acetona	330 nm.
Acetonitrilo	210 nm.
Acetato de etilo	

FIGURA 14

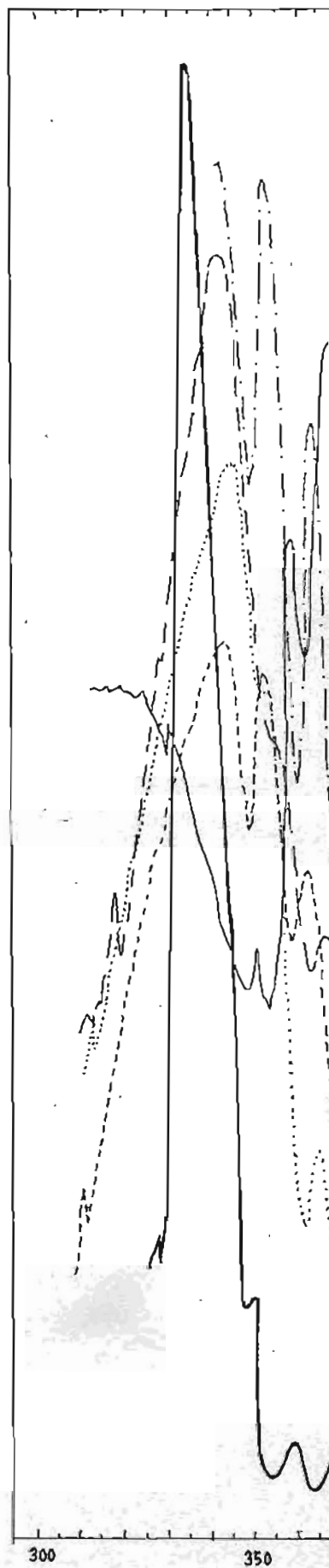


Espectros de absorción UV de sales de UO_2^{2+} en diversos disolventes

- 1.- 7. - 8.- Acetato de uranilo y cobalto en
N,N - dimetilformamida
- 2.- Acetato de uranilo y niquel en
Formamida
- 3.- 4.- SULFATO DE URANILO Y MAGNESIO en
Formamida
- 5.- 15.- SULFATO DE URANILO Y TALIO en
Agua
- 6.- 7.- SULFATO DE URANILO Y TITANIO en
Formamida
- 10.- SULFATO DE URANILO Y NIQUEL en
Dimetilsulfóxido
- 11.- 12.- SULFATO DE URANILO Y NIQUEL en
Metanol
- 13.- SULFATO DE URANILO Y NIQUEL en
Formaldehido .
- 14.- SULFATO DE URANILO Y NIQUEL en
Acido perclórico .

- Nitrato de uranilo en Acetona
- Nitrato de uranilo en Acetonitrilo/agua = 2
- Nitrato de uranilo en Acetonitrilo y ácido nítrico
- Idem. con más ácido nítrico
- SULFATO DE URANILO en agua + Sulfato de hidrazina

FIGURA 15



El espectro visible de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952). El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952).

El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952). El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952).

E S P E C T R O S C O P I A V I S I B L E

El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952). El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952).

El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952). El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952).

El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952). El espectro de la estrella de la Osa Menor (Mizar) ha sido observado por Huggins y Liller (1951) y Huggins y Liller (1952).

El espectro visible del ión uranilo ha sido interpretado por McGlynn y al. (33) , Bell y Biggers (34) y Rabinowitch y Belford (35) . El espectro de absorción del grupo uranilo contiene tres transiciones electrónicas distintas que son componentes de Singlete \rightarrow Triplete .

Siguiendo a los mismos autores y de acuerdo con ellos , la acción del campo ecuatorial de los ligandos sólo afecta a este espectro con una pequeña perturbación . Bajo complejación , algunos de los niveles excitados están más involucrados en el enlace del ión complejo que otros niveles y de este modo las diferentes regiones del espectro pueden quedar diferentemente afectadas . Las perturbaciones experimentadas son relativas al grado de acoplamiento o a la intensidad de las bandas de una región a otra . En ciertas condiciones se produce un desplazamiento hacia el rojo (hacia la región de mayores longitudes de onda) de las tres regiones de absorción , pero nunca es superior a 15 nm. .

El máximo del espectro de absorción del ión uranilo , alrededor de 24 kK (= 416 nm.) ha sido interpretado por Jørgensen como debido a la transferencia electrónica de un orbital molecular ocupado , localizado principalmente en los dos ligandos oxígeno , al orbital 5f vacío del átomo central .

Además del máximo , que en nuestros espectros se registra alrededor de 420 nm. con hombros a 410 y 430 nm. , observamos bandas a 361 , 372 , 456 , 472 y 488 nm. aproxima-

damente , que son las típicas del ión uranilo .

Los complejos disueltos en formamida , agua y etanol dan sensiblemente las mismas bandas . Lo mismo ocurre en formaldehido . En aminas (dietilamina , etilendiamina) se observa que la posición del máximo baja a 405 y 410 nm. respectivamente . En otros disolventes : acetato de etilo y DMSO es difícil fijar la posición del máximo (aproximadamente a 414 nm. en el primero y a 420 nm. en el segundo) . Trabajando en medios poco disociantes (HClO_4) se observa asomo de banda a 310 nm. y el máximo a 412 nm.

Desde hace años hemos estado reuniendo información experimental sobre el espectro visible del ión uranilo y de sus sales complejas en un intento de dilucidar si el espectro permite o no la identificación de una especie compleja determinada . De hecho , algunos autores pretenden hacer asignaciones en base a los pequeños cambios que se producen y a las que en párrafos anteriores nos hemos referido . Nosotros consideramos que tales cambios no son un buen criterio para decidir entre especies complejas .

Mas aún , no está bien establecido en qué medida las condiciones del medio (pasar de medio acuoso a no acuoso , aumentar la concentración de sustancia o la acidez) son las responsables de los cambios que se producen en la morfología del espectro .

En la sección de resultados damos nuestras observaciones y hacemos acopio de la de otros autores para discutir la identificación de especies complejas en diversos medios , en un avance para la sistematización de comportamiento del ión uranilo en solución o , en su defecto , como aporte de evidencia experimental que contribuya a dar luz sobre el problema .

RESULTADOS Y DISCUSION

A) ESPECTROS DE ABSORCION DE COMPUESTOS DE URANIO (VI) EN AGUA

El espectro v. del ión uranilo en solución acuosa para sales sencillas presenta un máximo próximo a 420 nm. con otros dos muy cercanos a ambos lados del indicado . A menores longitudes de onda (en la tercera región del espectro) se observan dos bandas perfectamente definidas hacia 360 y 370 nm. y al otro lado del máximo (en la primera región del espectro) tres bandas pequeñas situadas alrededor de 452 , 470 y 488 nm

Se han registrado los espectros de un número considerable de sales complejas del ión uranilo (cloruros , bromuros , sulfatos , acetatos y nitratos) en solución acuosa y a temperatura ambiente . En estas condiciones las medidas de conductividad indican que los complejos están disociados en sus iones en un grado elevado o totalmente , siendo sus registros v. idénticos a los de sales sencillas del ión UO_2^{2+} como cabía esperar . Por élllo no se observan diferencias entre los espectros de sales que en estado sólido presentaban distintas estequiometrías , por ejemplo : $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, $(UO_2)_2(SO_4)_3^{2-}$, $(UO_2)_2(SO_4)_4^{4-}$, $(UO_2)_3(SO_4)_4^{2-}$... ó $UO_2Cl_4^{2-}$, $UO_2Cl_5^{3-}$, $UO_2Cl_6^{4-}$, $(UO_2)_2Cl_7^{3-}$...

Sales sencillas o complejas con aniones diferentes (cloruros , sulfatos ...) se diferencian no en la morfología del espectro (la intensidad relativa de unas bandas a otras se mantiene) sino en la posición . El intervalo de variación de las dos últimas bandas del espectro es de 359-363 nm y 369-373 nm. En la segunda región el máximo con sus dos ban-

das adyacentes se presente en los intervalos 413-423 , 402-413 y 423-434 nm. . Las bandas de la primera zona del espectro se dan en los márgenes de longitudes de onda de 445-456 , 466-477 y 483-496 nm. . Se observa que los desplazamientos son menores para las dos últimas bandas del espectro que para las restantes .

Va a ser considerada a continuación la influencia que puede determinar la presencia de ciertos ácidos en el medio :

La adición de HCl ó HBr concentrado (d. 1,19 y 1,50 respectivamente) provoca una alteración en la intensidad relativa de las bandas que constituyen el máximo de absorción , siendo inversa en medio ác. clorhídrico que en ác. bromhídrico (Fig. 16) . La banda central deja de ser la de mayor intensidad para serlo la de la derecha , a 426 nm. , en HCl ó la de la izquierda , a 402 nm. , en HBr . Las bandas situadas en la primera zona del espectro tienen mayor resolución y han experimentado un desplazamiento hacia el rojo de 7 nm. respecto a su posición en agua .

En H_2SO_4 no hay variación en cuanto a los valores relativos de la absorción molar . Se aprecia sólo un muy ligero desplazamiento de las bandas a mayores longitudes de onda a medida que la concentración crece . El reemplazamiento de H_2SO_4 por N_2SO_4 (Fig. 18) , o sulfato de hidrazina , no repercute en los espectros de absorción .

Utilizando $HClO_4$ no se advierte modificación alguna de los espectros . Tampoco utilizando $AcOH$ anhidro . Alei y colaboradores (36) han estudiado el efecto de las mezclas

HClO₄-ACOH con diversas relaciones molares HClO₄/U(VI) observando que los principales picos de absorción son desplazados a medida que la concentración en HClO₄ se hace mayor , pero no progresa (10 nm.) cuando la relación molar HClO₄ a uranio (VI) alcanza el valor de 2 .

. . .

B) ESPECTROS DE ABSORCION VISIBLE DE COMPUESTOS DE URANIO (VI) EN DISOLVENTES ORGANICOS

Al disolver nitrato de uranio en acetonitrilo o acetona se observa fuerte intensificación de las bandas a 465 , 447 y 435 nm. . Dada la vecindad de la banda que representa el máximo en disolución acuosa (414 nm.) con la de 435 nm., queda englobada a ésta , que es el nuevo máximo , pero de un modo apenas perceptible . La banda situada a 423 nm. , dada su posición intermedia , es reconocible como un hombro .

Es sorprendente el cambio que se opera en el espectro si a la disolución anterior la adicionamos progresivamente agua . La banda a 414 nm. se constituye de nuevo en máximo y las de 435 , 447 y 465 nm. se van reduciendo hasta casi desaparecer (Fig. 17) .

Las bandas a 473 y 489 nm. , tanto en acetonitrilo como en acetona , experimentan un notable acrecentamiento .

Similar comportamiento hemos observado al disolver cloruro de uranio , bromuro de uranio y cloruros y bromuros complejos de uranio con acetona (37) , o acetatos complejos de uranio en formamida . (Los sulfatos complejos de uranio , al

igual que su sal sencilla no son solubles en acetona y acetonitrilo

La adición de un ácido con un anión común , a estos medios no acuosos , con objeto de aumentar la complejidad de las especies presentes , provoca un incremento en la intensidad de las bandas de la primera región del espectro (430-550 nm.) análogo al que tenía lugar en ausencia de ácido . Existe el inconveniente de que una excesiva adición de ácido diluye la solución a registrar y además introduce la presencia de agua en la mayor parte de los casos , siendo también válidas las observaciones de párrafos anteriores .

Si la concentración del anión común se aumenta en forma de sal (de R_3NH^+ , por ejemplo) se aprecia una extraordinaria intensificación de las primeras bandas vibracionales (Fig. 18) .

. . .

Además de los factores vistos hasta ahora como responsables de la distorsión de los espectros (disolvente , anión presente en el medio , acidez y concentración del anión) se ha señalado como fundamental el enlace de hidrógeno (38) . Ha sido considerado en los iones $UO_2Cl_4^{2-}$ y $(UO_2)_2Cl_7^{3-}$ (y podemos generalizarle a las restantes especies complejas con los aniones cloruro) . El enlace de hidrógeno distorsiona la disposición de los cloruros en el plano ecuatorial , ocasionando un marcado incremento en la intensidad de dos de las series vibracionales . También las intensidades de estas dos series cambian con el disolvente , por ejemplo , pero en mucha menor extensión que el cambio producido por enlace de hidrógeno .

. . .

Es obvio que una adición del anión común (en forma de ácido o de sal) provoca la aparición de especies tanto más ampliamente complejadas cuanto mayor sea la concentración, pero coexistiendo con especies de menor complejidad, resultando de este modo que los espectros obtenidos son un cuadro de los diversos complejos en solución.

Esta acertada proposición de C. Heitner-Wirguin y M. Gantz (22) llevó a estos autores a buscar en los cambiadores iónicos un medio para aislar selectivamente especies complejas absorbidas. La evidencia experimental que aportan es muy pobre; dos espectros v. que atribuyen a los iones $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ y $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, éste por similitud con el que presenta la especie $\{4\text{R}_3\text{NH}^+; \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}\}$ postulada por Deptula y Minc (32), trabajando en soluciones de tri-n-octilamina. A su vez los hechos en que se apoyan estos últimos autores son los siguientes: (1) Las diferencias en los espectros de absorción de los compuestos de uranio (VI) en soluciones de tri-n-octilamina con las soluciones acuosas de sulfato. (2) La razón molar de sulfatos a uranio en la fase orgánica es 3. Ninguno de los cuales es concluyente para caracterizar o establecer una estequiometría. La coexistencia de las especies $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ y $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4^{6-}$ también cumpliría ambas condiciones, por ejemplo.

Deptula y Minc (32) han mostrado la analogía del espectro de absorción anteriormente citado con el de la especie análoga $\{ \text{R}_3\text{NH}^+; \text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^- \}$ (39) obtenida por extracción del nitrato de uranilo de soluciones de ácido nítrico con soluciones de tri-n-octilamina en benceno. También Ryan y Keder (40) han hecho notar la gran similaridad entre los espectros que atribuyen a los iones $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$,

$UO_2(C_2H_3O_2)_3^-$, $UO_2(NO_3)_3^-$ y $UO_2(C_2H_5O_2)_3^-$, pero de la cual es arriesgado sacar conclusiones en el sentido de que el espectro es característico de un determinado tipo de complejos en los que el ión uranilo está enlazado a seis átomos de oxígeno (de tres ligandos bidentados) . Un atento examen de los espectros nos lleva a apreciar que las intensidades varían de unos a otros .

Según (38) y (40) , los espectros de los tetranitrato y tetraacetato complejos del ión uranilo difieren de los demás complejos . Ambos son más intensos y ambos muestran mucha menos estructura vibracional que la mayor parte de otros conocidos complejos discretos de uranilo . Pensamos que puede ser debido al disolvente utilizado , $(C_2H_5)_4N C_2H_3O \cdot H_2O$.

Vdovenko y al. (41) han dado una correlación de la primera banda vibracional intensa del ión uranilo con su número de coordinación . Se ha hecho observar que los complejos hexacoordinados al ión uranilo (coordinación total de 8 al U^{VI}) no absorben por encima de 500 nm. , mientras sí lo hacen los de número de coordinación 4 . El espectro de Deptula y Minc (32) (Fig.18) que acompañamos ofrece una evidencia en contra , a la que se puede añadir nuestra objeción de haber comparado complejos con aniones diferentes cuando lo procedente hubiera sido comparar los espectros de compuestos con el mismo anión y de distinto número de coordinación al U^{VI} .

Ryan (42) también ha criticado la correlación de Vdovenko y al. (41) entre estructura e intensidades relativas de bandas vibracionales haciendo intervenir el número de series de solapamiento de picos vibracionales .

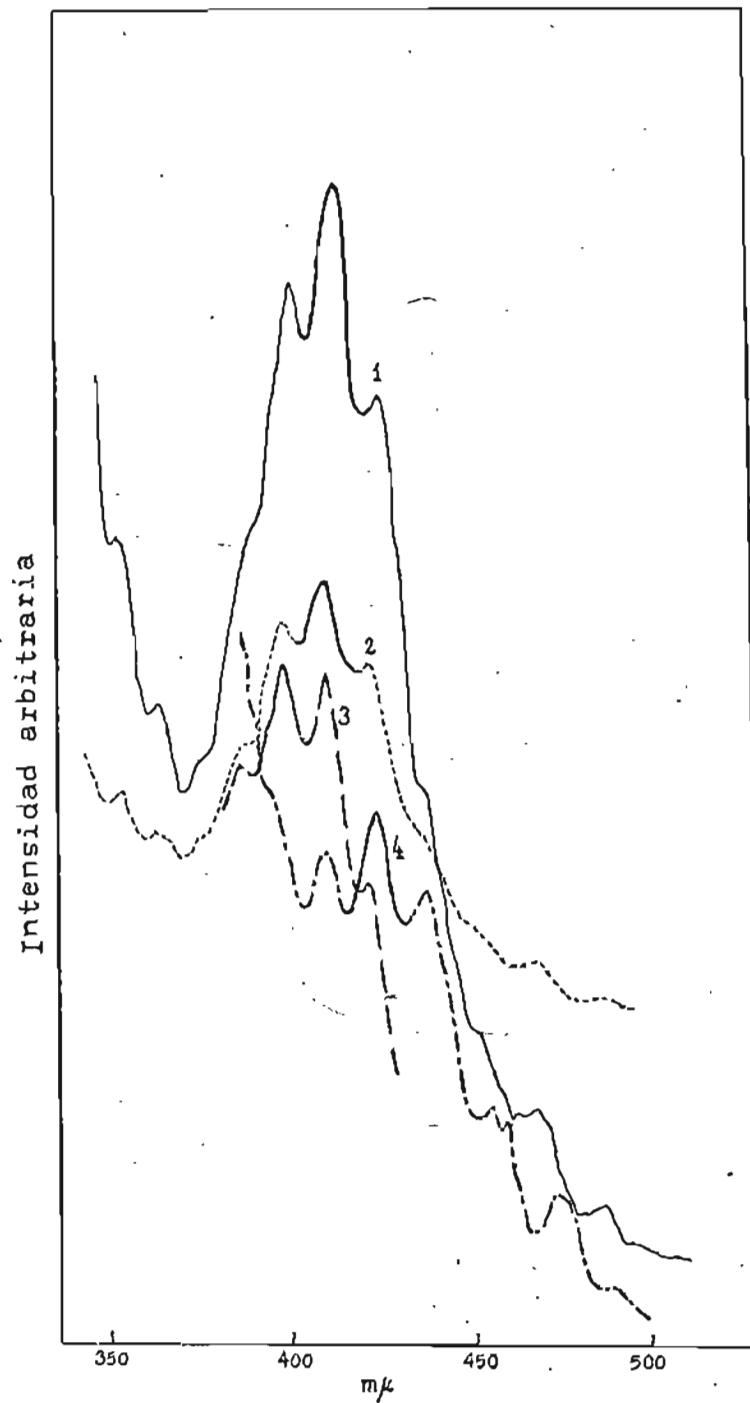


Fig. 16..Espectros de absorción visible de (1) UO_2Br_2 en H_2O ;
(2) UO_2Cl_2 en H_2O ; (3) UO_2Br_2 en HBr ; (4) UO_2Cl_2 en HCl .

Intensidad arbitraria

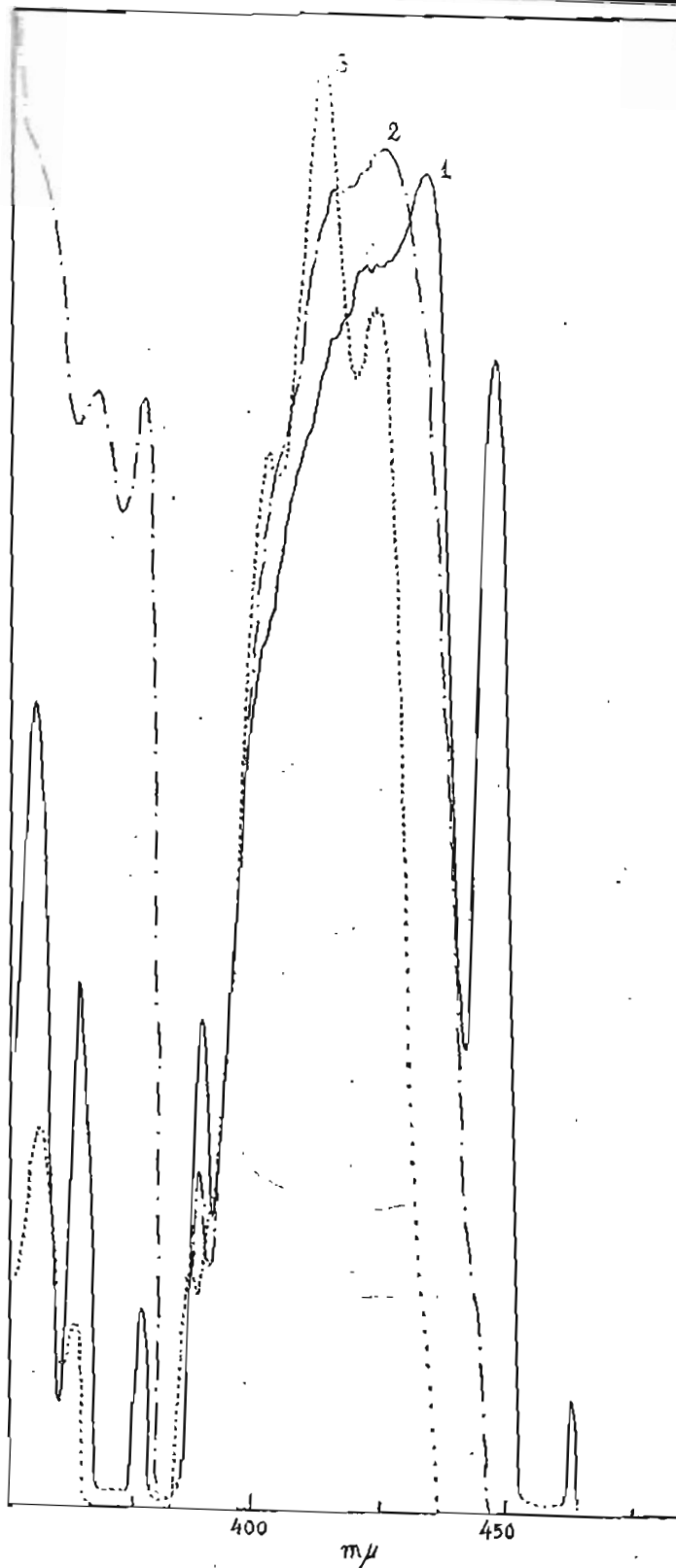


Fig. 17.- Espectros de absorción visible de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ en (1) acetonitrilo , (2) acetonitrilo/agua = 2 , (3) acetonitrilo/agua = 1 .

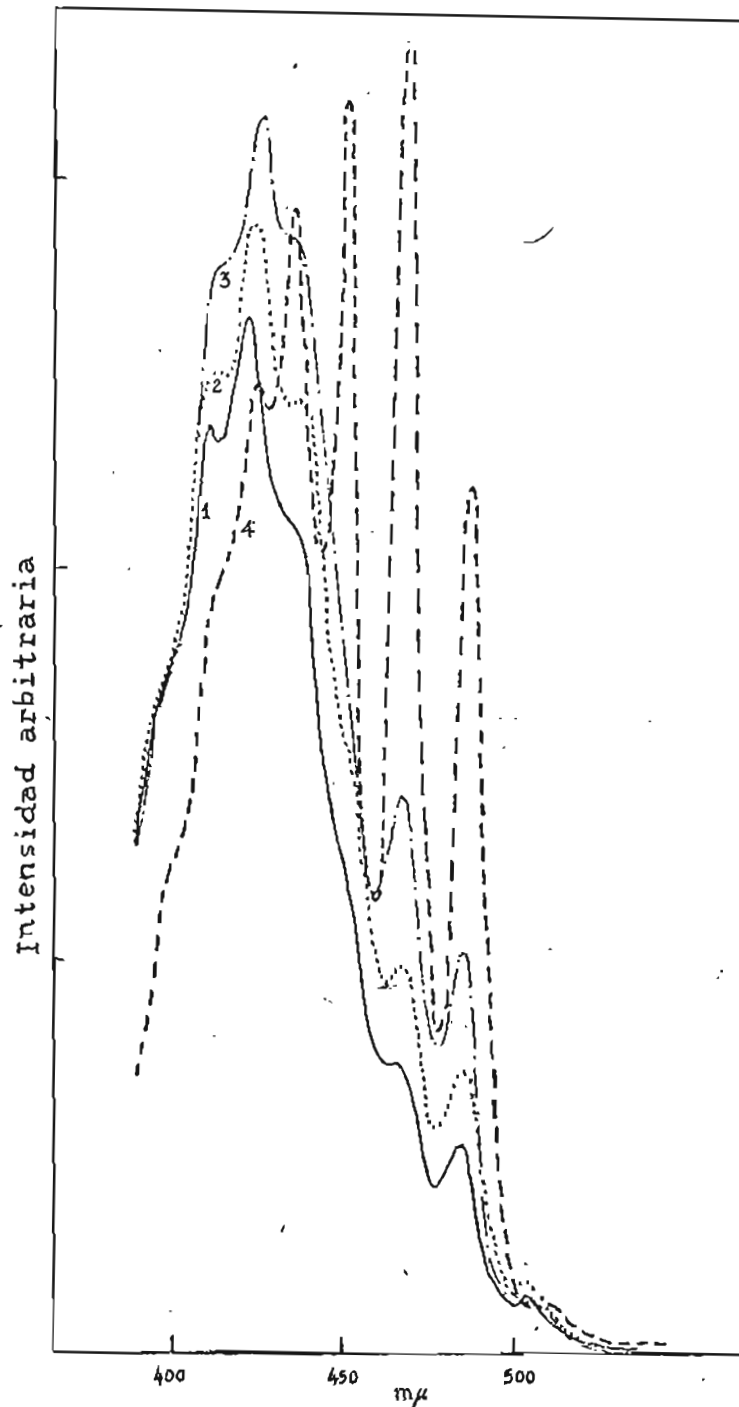


Fig.18. Espectros de absorción visible de (1) UO_2SO_4 en H_2O ; (2) UO_2SO_4 en 2.0 M H_2SO_4 ; (3) UO_2SO_4 en Li_2SO_4 ; (4) UO_2SO_4 en 0.01 M $(\text{R}_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$, de Deptuła y Minc , por cortesía de J. inorg. nucl. Chem. .

Consideramos arriesgado hacer corresponder los espectros que en su primera región presentan bandas acrecentadas en intensidad, con determinadas especies complejas. Tales espectros se consiguen en medios no acuosos con un aumento de la concentración del anión que actúa como ligando; la complejidad necesariamente debe aumentar y de hecho está asegurada. Ahora bien, los espectros de disoluciones acuosas muy ácidas y concentradas, de las que hemos aislado cristales con las especies complejas $UO_2(SO_4)_3^{2-}$, $(UO_2)_2(SO_4)_3^{2-}$, $(UO_2)_2(SO_4)_4^{2-}$... (prueba concluyente de que existen en solución), no muestran gran resolución vibracional en la región de 430-550 nm. .

No encontramos razón alguna de por qué esa "complejidad" no es evidenciable en medio acuoso y sí en disolventes orgánicos (como pretenden algunos autores). Recordemos que la morfología del espectro de sales sencillas ya cambia de registrarlos en agua a registrarlos en un disolvente orgánico .

Tampoco hemos hallado pruebas suficientes que justifiquen la presencia selectiva de una especie determinada. Mas aún, no se han dado nuevos tipos de espectros y sin embargo la bibliografía nos está aportando continuamente nuevas especies complejas. Esto dificultará, todavía más, la muy problemática caracterización por espectroscopia visible de especies complejas del ión uranilo .

DIFRACCION DE RAYOS X
DATOS CRISTALOGRAFICOS

El sulfato ácido de uranilo $H_2[(UO_2)_2(SO_4)_3] \cdot 5 H_2O$ es ortorrómbico (14) y también se tiene constancia (43) de que lo es el $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$, tras haber sido considerado durante muchos años como monoclinico (6)(17). Según Rocha (20) el compuesto $Mg[UO_2(SO_4)_2] \cdot nH_2O$ cristaliza en el sistema ortorrómbico. La sal análoga de potasio, $K_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$, también es ortorrómbica (14), si bien ha sido descrito (14) como monoclinico un complejo análogo con amonio, $(NH_4)_2[UO_2(SO_4)_2]$, cuya revisión sería precisa.

La simetría del complejo $(NH_4)_2[(UO_2)_2(SO_4)_3] \cdot 5 H_2O$ (17) es ortorrómbica. Sin embargo el compuesto de cesio con el mismo anión complejo, $Cs_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$, ha sido dado por Wyckoff (44) como tetragonal.

En el presente capítulo damos los datos cristalográficos de varios complejos $M[UO_2(SO_4)_2]$ en base a los diagramas de polvo de rayos X. En todos los casos la simetría es ortorrómbica, las celdas son primitivas y los parámetros de la red cambian muy poco.

Al disponer de un nuevo sulfato de uranilo y amonio, $(NH_4)_4[UO_2(SO_4)_3] \cdot 4H_2O$, hemos creído conveniente determinar su sistema de cristalización (y constantes cristalográficas) a fin de comparar con el de los complejos arriba citados, con el mismo catión y distinto anión complejo, encontrando que es ortorrómbico.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio radiocristalográfico ha sido efectuado a partir de diagramas de polvo registrados con un difractómetro Philips PW 1060/00, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

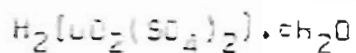
Las densidades han sido medidas por picnometría utilizando como líquidos de inmersión tolueno o tetracloruro de carbono. Las determinaciones se han realizado a 25°C .

RESULTADOS

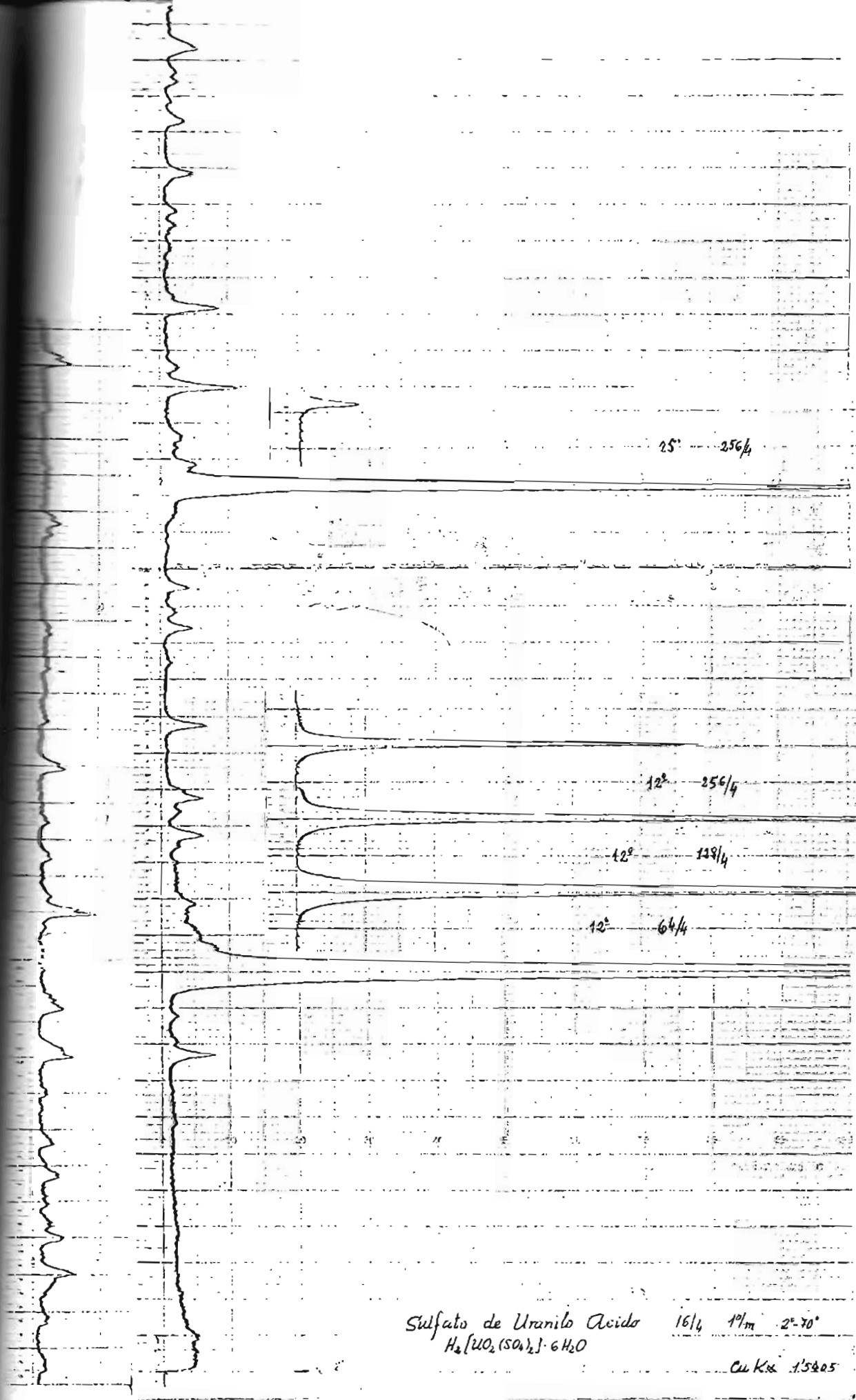
Los diagramas de polvo de los sulfatos complejos de uranilo estudiados han sido indexados utilizando un método analítico. Los índices de los diferentes planos de difracción, los ángulos de Bragg respectivos, las distancias reticulares calculadas y observadas así como las intensidades relativas de cada plano, se dan en las tablas XII, XIV, XVI, XVIII, XX y XXII.

En las tablas XIII, XV, XVII, XIX, XXI y XXIII se han indicado: el sistema cristalino, los parámetros, los volúmenes de la celda, las densidades calculadas y medidas y el número de motivos (o moléculas) por malla para los mismos complejos.

Tabla XII - Diagrama para el sulfato ácido de uranilo



	2θ	d_{hkl} (Å)	I_r	Medida $1/d^2$	Calculada	h k l
	10,70	8,261	DM	0,0146	0,01385	0 0 1
	13,05	6,773	FF	0,0218	0,0217	0 2 0
	14,85	5,956	DD	0,0282	0,0283	1 2 0
	16,70	5,304	D	0,0355	0,0356	0 2 1
	17,40	5,092	DD	0,0386	0,0402	2 0 1
	17,75	4,489	D	0,0496	0,0488	0 3 0
	22,40	3,966	D	0,0636	0,0627	0 3 1
	22,85	3,887	DD	0,0662	0,0674	1 1 2
	23,50	3,783	D	0,0699	0,0693	1 3 1
	26,20	3,399	FF	0,0866	0,0868	0 4 0
	26,85	3,317	DD	0,0909	--	--
	28,95	3,081	ML	0,1054	{0,1042 0,1056}	{0 3 2 4 0 0}
	29,50	3,025	DD	0,1092	0,1082	3 3 0
	31,15	2,869	DM	0,1215	0,1221	3 3 1
	34,80	2,576	D	0,1507	0,1511	2 0 3
	34,90	2,569	D	0,1516		
	36,30	2,473	DD	0,1635	0,1636	3 3 2
	38,30	2,348	D	0,1814	0,1827	4 2 2
	39,80	2,263	F	0,1953	0,1953	0 6 0
	44,00	2,056	DD	0,2365	{0,2356 0,2376}	{4 1 3 2 6 1}
	45,00	2,013	DD	0,2468	0,2478	4 4 2
	46,70	1,943	DD	0,2648	{0,2657 0,2658}	{5 4 1 0 7 0}
	46,80	1,939	DD	0,2658		
	47,60	1,908	DD	0,2745	0,2732	6 2 1
	50,00	1,622	D	0,3010	{0,3003 0,3009}	{6 3 1 4 6 0}
	50,10	1,819	D	0,3022	0,3027	3 2 4
	50,22	1,815	D	0,3035		
	51,35	1,777	DD	0,3166	0,3171	4 4 3
	53,95	1,698	D	0,3469	{0,3463 0,3464 0,3472}	{0 0 5 2 6 3 0 8 0}
	54,10	1,698	D	0,3470		
	57,90	1,591	DD	0,3949	0,3951	0 3 5
	58,04	1,588	DD	0,3956		
	64,65	1,440	DD	0,4820	0,4819	0 5 3



25° 256/4

12° 256/4

12° 138/4

12° 64/4

Sulfato de Uranilo Acido
 $H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$

16/4 19/m 2°-70°

Cu Kα 1.5405

Tabla XIII.- Datos cristalográficos para $H_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$

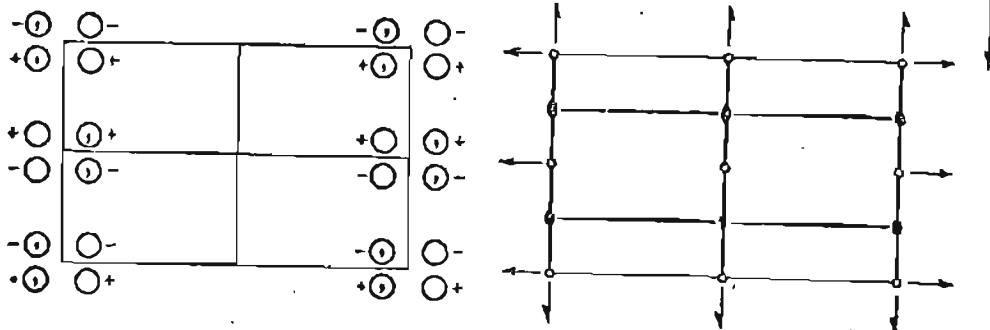
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$Pm\bar{m}n (D_{2h}^5)$ ó $Pma2 (C_{2v}^4)$
a , Å	12,309
b , Å	13,577
c , Å	8,497
V , Å ³	1420,0
P.m. fórmula	572,31
Z , moléculas/celda	4
d (med.) , g cm ⁻³	2,677
d (calc.) , g cm ⁻³	2,664
Temperatura , °C	25

Orthorhombic $m m m$

$P 2_1/m 2/m 2/a$

No. 51

$P m m$
 D



Origin at centre ($2/m$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

8	<i>l</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, y, z; \frac{1}{2}+x, y, \bar{z};$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, \bar{y}, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z.$
4	<i>k</i>	<i>m</i>	$\frac{1}{2}, y, z; \frac{1}{2}, \bar{y}, z; \frac{3}{2}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{3}{2}, y, \bar{z}.$
4	<i>j</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{2}, z; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, z.$
4	<i>i</i>	<i>m</i>	$x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, 0, z.$
4	<i>h</i>	2	$0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}.$
4	<i>g</i>	2	$0, y, 0; 0, \bar{y}, 0; \frac{1}{2}, y, 0; \frac{1}{2}, \bar{y}, 0.$
2	<i>f</i>	<i>mm</i>	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$
2	<i>e</i>	<i>mm</i>	$\frac{1}{2}, 0, z; \frac{3}{2}, 0, \bar{z}.$
2	<i>d</i>	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
2	<i>c</i>	$2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$
2	<i>b</i>	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
2	<i>a</i>	$2/m$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$

General:

- hkl*: No conditions
- 0kl*: No conditions
- h0l*: No conditions
- hk0*: $h=2n$
- h00*: ($h=2n$)
- 0k0*: No conditions
- 00l*: No conditions

Special: as above, plus

no extra conditions

hkl: $h=2n$

no extra conditions

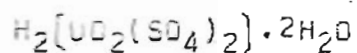
hkl: $h=2n$

Summary of special projections

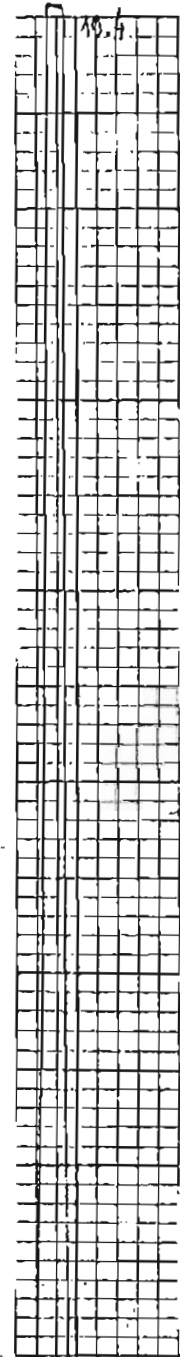
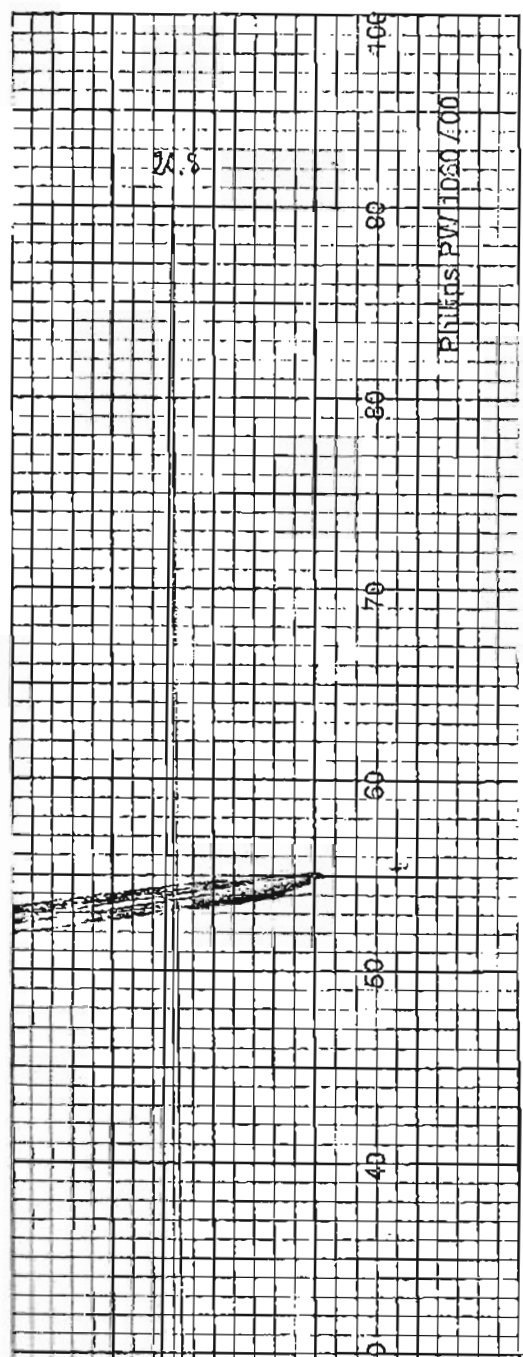
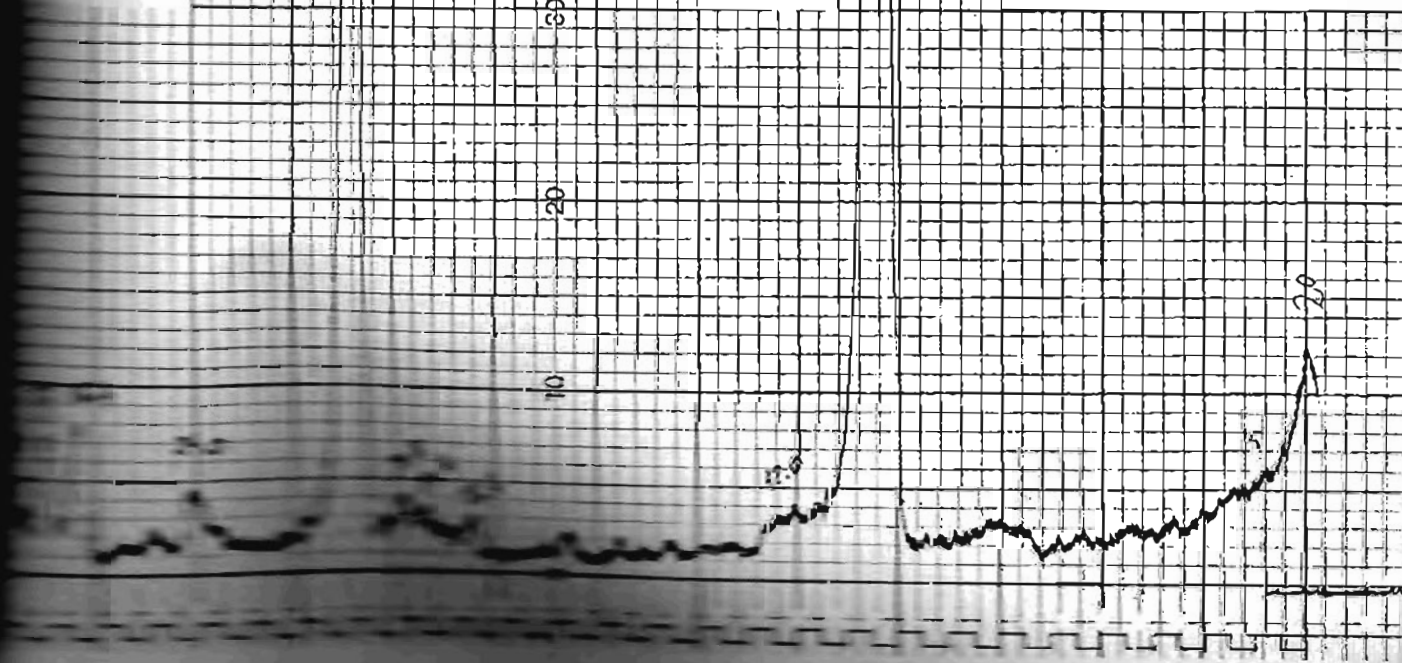
010 $pgm; a'=a, c'=c$

$(010) pgm; c'=c, a'=a$

Tabla XIV.- Diagrama para el sulfato ácido de uranilo



Linea	2θ	d_{hkl} (Å)	I_r	$1/d^2$		$h k l$
				Medida	Calculada	
1	10,4	8,497	FF	0,0138	0,0137	0 1 0
2	20,8	4,267	F	0,0549	0,0548	0 2 0
3	24,0	3,712	DD	0,07255	0,0718	1 2 1
4	26,4	3,449	D	0,0841	0,0846	3 0 0
5	27,0	3,2995	D	0,09185	{ 0,0915 0,0922	{ 1 1 3 3 0 1
6	28,0	3,184	DD	0,0986	0,0983	3 1 0
7	31,4	2,847	MF	0,1234	{ 0,1228 0,1232 0,1233	{ 2 2 2 0 2 3 0 3 0
8	32,0	2,795	DD	0,1280	0,1287	3 1 2
9	35,3	2,540	DDD	0,1549	0,1537	0 3 2
10	36,4	2,466	DDD	0,1644	0,1641	4 1 0
11	42,2	2,140	M	0,2184	{ 0,2188 0,2192	{ 4 0 3 0 4 0
12	43,2	2,092	DDD	0,2284	{ 0,2286 0,2293	{ 1 4 0 2 3 3
13	45,2	2,004	D	0,2489	0,2496	0 4 2
14	46,0	1,971	D	0,2573	0,2568	2 4 0
15	53,5	1,711	DM	0,3414	{ 0,3421 0,3425	{ 4 3 3 0 5 0
16	54,3	1,688	DD	0,3509	0,3501	0 5 1



PHILIPS PW11050 / 00

20

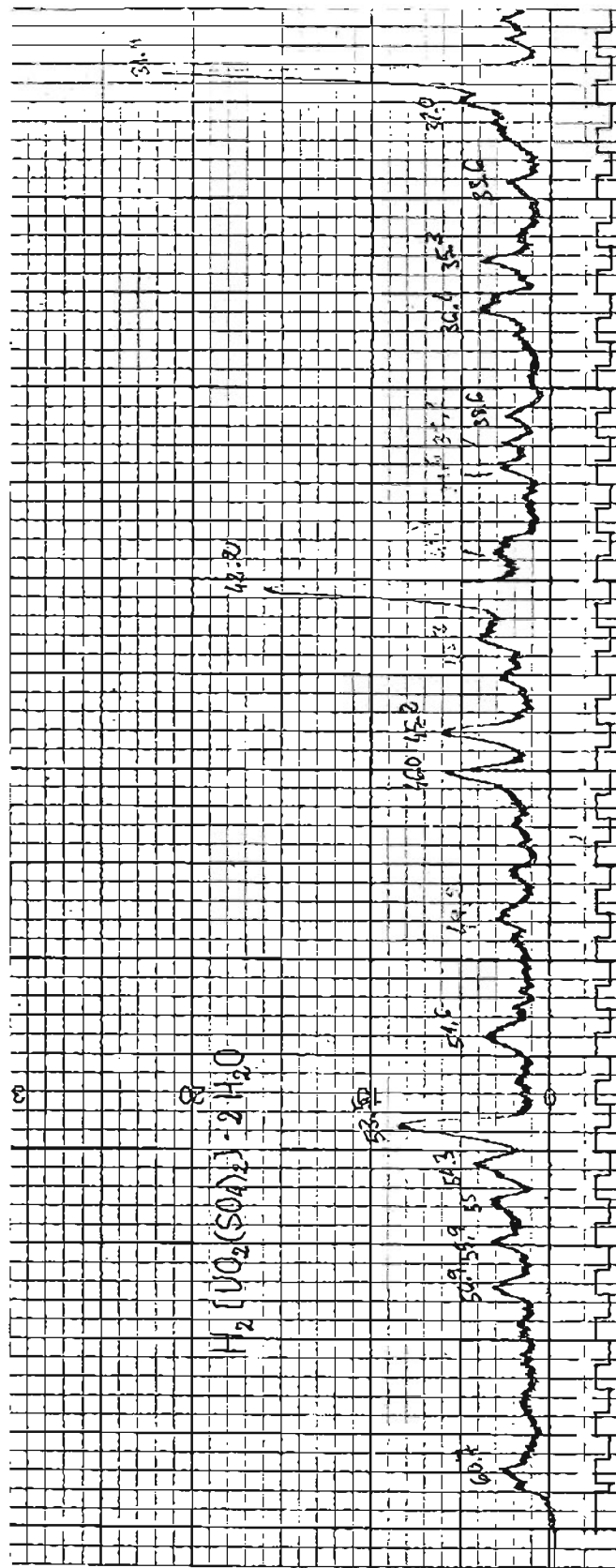
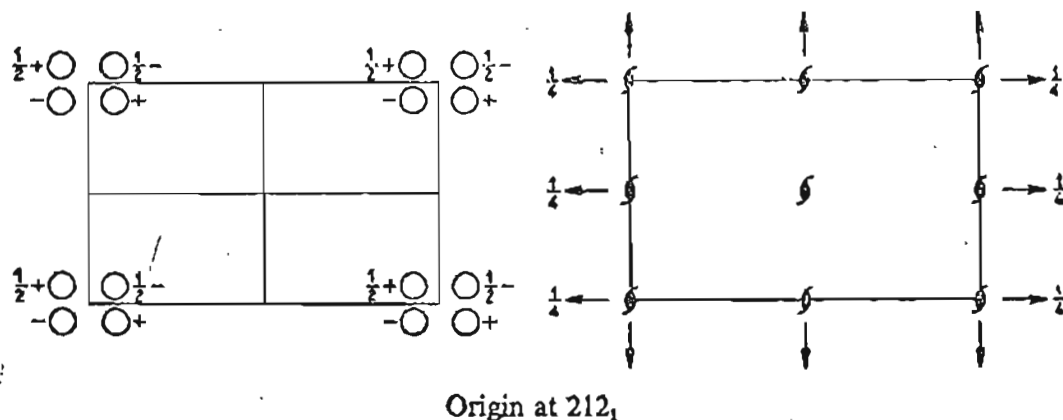


Tabla XV.- Datos cristalográficos para $H_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$

Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$P 2_2 2_1 (D_2^2)$
a, Å	10,314
b, Å	11,471
c, Å	8,544
V, Å	1010,86
P.m. fórmula	500,24
Z, moléculas/celda	4
d (med.), $g\ cm^{-3}$	3,287
d (calc.), $g\ cm^{-3}$	3,287
Temp., °C	25



Origin at 212_1

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

4 e 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z.$

General:

$hkl:$
 $0kl:$
 $h0l:$
 $h\bar{k}0:$
 $l00:$
 $0k0:$
 $00l: l=2n$

} No conditions

Special: as above, plus

$h0l: l=2n$

$0kl: l=2n$

2 d 2 $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}.$
 2 c 2 $0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}.$
 2 b 2 $x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
 2 a 2 $x, 0, 0; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}.$

Symmetry of special projections

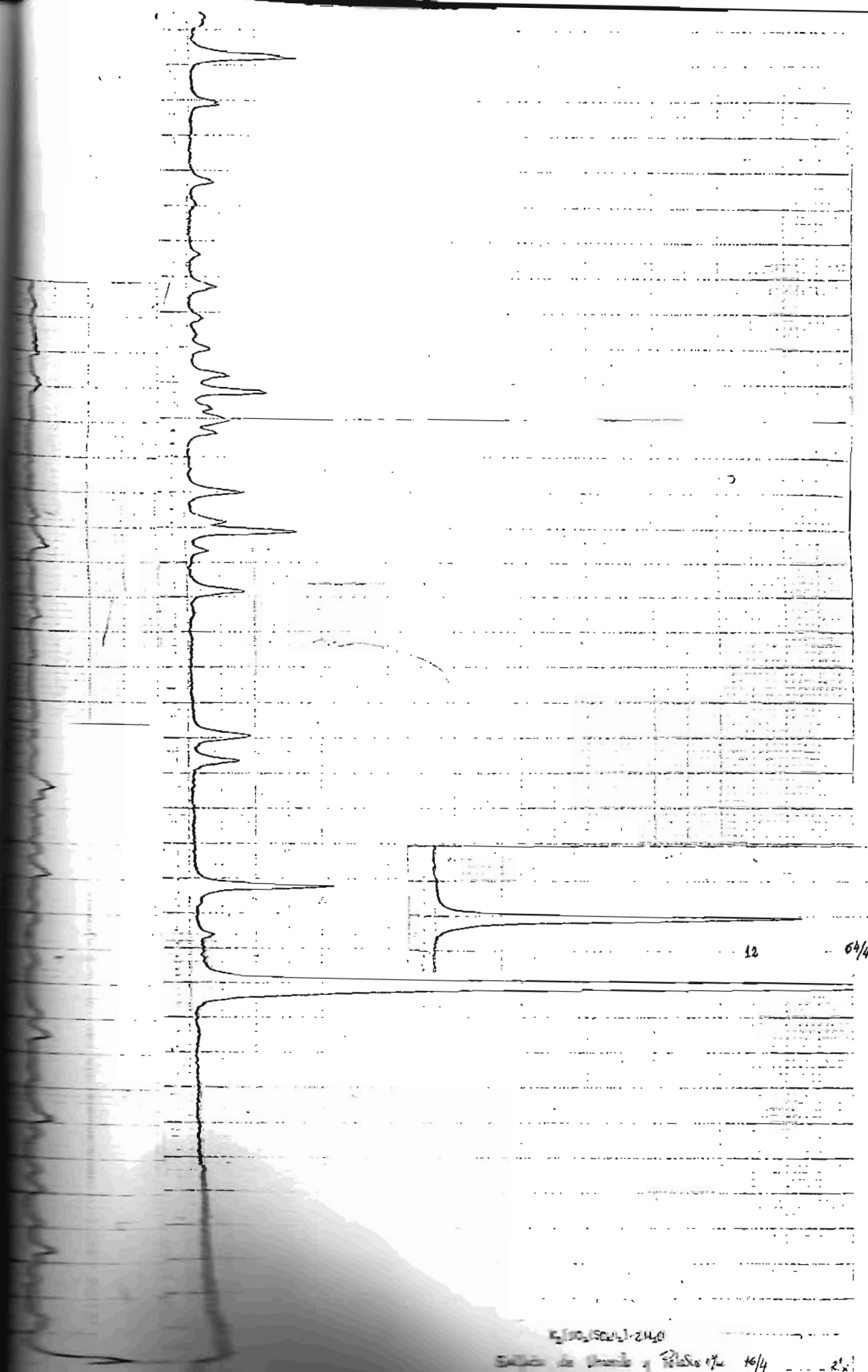
$(001) pmm; a'=a, b'=b$

$(100) pgm; b'=b, c'=c$

$(010) pmg; c'=c, a'=a$

Tabla X.VI.- Diagrama para el sulfato de uranilo y potasio

Línea	2θ	d_{hkl} (Å)	I_r	Medida $1/d^2$	Calculada	h k l
1	12,90	6,36	FF	0,0213	0,0212	0 2 0
2	14,40	6,15	DD	0,0264	0,0263	1 0 1
3	15,78	5,62	F	0,0316	0,0316	2 0 0
4	19,35	4,59	D	0,0475	{ 0,0475 0,0477	1 2 1 0 3 0
5	20,80	4,27	D	0,0549	0,0556	1 3 0
6	24,15	3,69	D	0,0734	0,0736	0 0 2
7	25,30	3,52	DD	0,0807	0,0815	1 0 2
8	25,88	3,44	MF	0,0845	0,0848	0 4 0
9	26,20	3,40	D	0,0865	0,0868	1 1 2
10	27,00	3,30	D	0,0918	{ 0,0923 0,0927	3 2 0 1 4 0
11	28,70	3,11	DD	0,1034	{ 0,1032 0,1027	0 4 1 1 2 2
12	29,00	3,08	D	0,1054	0,1052	2 0 2
13	29,25	3,05	DD	0,1075	--	---
14	29,70	3,01	M	0,1104	{ 0,1105 0,1107 0,1111	2 1 2 3 2 1 1 4 1
15	30,20	2,96	D	0,1141	--	---
16	30,95	2,89	DD	0,1197	0,1181	3 3 0
17	31,80	2,81	DD	0,1266	0,1264	{ 2 2 0 4 0 0
18	32,70	2,74	D	0,1332	0,1325	0 5 0
19	33,60	2,67	DDD	0,1403	0,1404	1 5 0
20	35,00	2,56	DDD	0,1526	0,1529	2 3 2
21	35,70	2,51	DD	0,1587	0,1584	0 4 2
22	37,85 } 37,95 }	2,38 } 2,37 }	D } D }	0,1765 } 0,1780 }	-- 0,1768	---
23	39,20 } 39,30 }	2,30 } 2,29 }	MF } MF }	0,1890 } 0,1907 }	{ 0,1900 0,1903	{ 2 4 2 0 6 0
24	40,20 } 40,40 }	2,24 } 2,23 }	DDD } DDL }	0,1993 } 0,2011 }	{ 0,1987 0,2000	{ 1 6 0 4 0 2
25	42,30 } 42,40 }	2,14	DD } DD }	0,2183	{ 0,2187 0,2184	{ 5 2 0 2 2 3
26	44,10	2,05	DD	0,2380	{ 0,2371 0,2377	{ 5 2 1 2 3 2
27	44,60	2,03	DDD	0,2427	0,2420	3 1 3
28	46,10	1,97	DD	0,2577	0,2579	3 2 3
29	48,50	1,88	DD	0,2829	{ 0,2823 0,2820	{ 5 4 1 2 4 1
30	53,10	1,72	DD	0,3380	0,3392	0 8 1

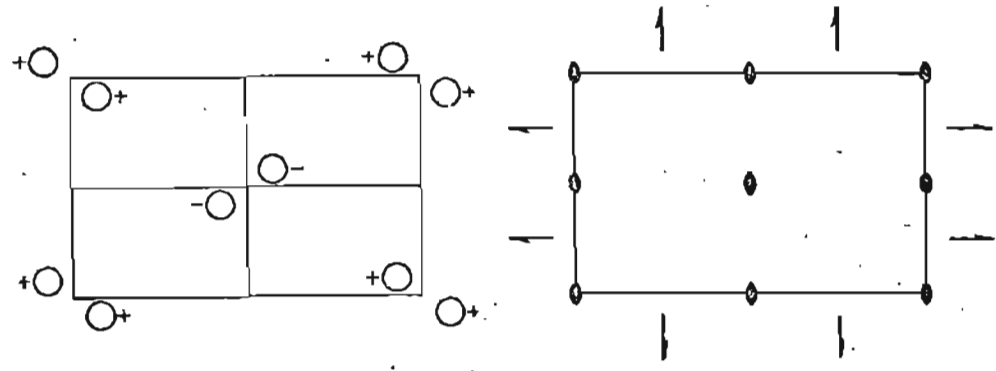


12 64/4

15/100 (50%) - 24/0
 5000 de 10000 y 10/10 16/4 2'x

Tabla XVII. - Datos cristalográficos para $K_2(UO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$

	Este estudio	Traill ⁽¹⁴⁾
Sistema cristalino	Ortorrómico	Ortorrómico
Grupo espacial	$P2_12_1(D_2^3)$	$Pmn2_1(D_{2h}^{16})$
a, Å	11,251	11,55
b, Å	13,736	13,78
c, Å	7,372	7,28
V, Å	1139,3	1158,7
P.m. fórmula	576,43	576,43
Z, moléculas/celda	4	4
d (med.), $g \cdot cm^{-3}$	3,36	3,33
d (calc.), $g \cdot cm^{-3}$	3,36	3,30
Temp., °C	25	-



Origin at 112 in plane of $2_1 2_1$

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting possible reflections

$c \quad 1 \quad x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$

General:

- $hkl:$
 - $0kl:$
 - $h0l:$
 - $hko:$
 - $h00: h=2n$
 - $0k0: k=2n$
 - $00l: \text{No conditions}$
- } No conditions

$b \quad 2 \quad 0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$

$a \quad 2 \quad 0, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$

Special: as above, plus

- $hko: h+k=2n$

Symmetry of special projections

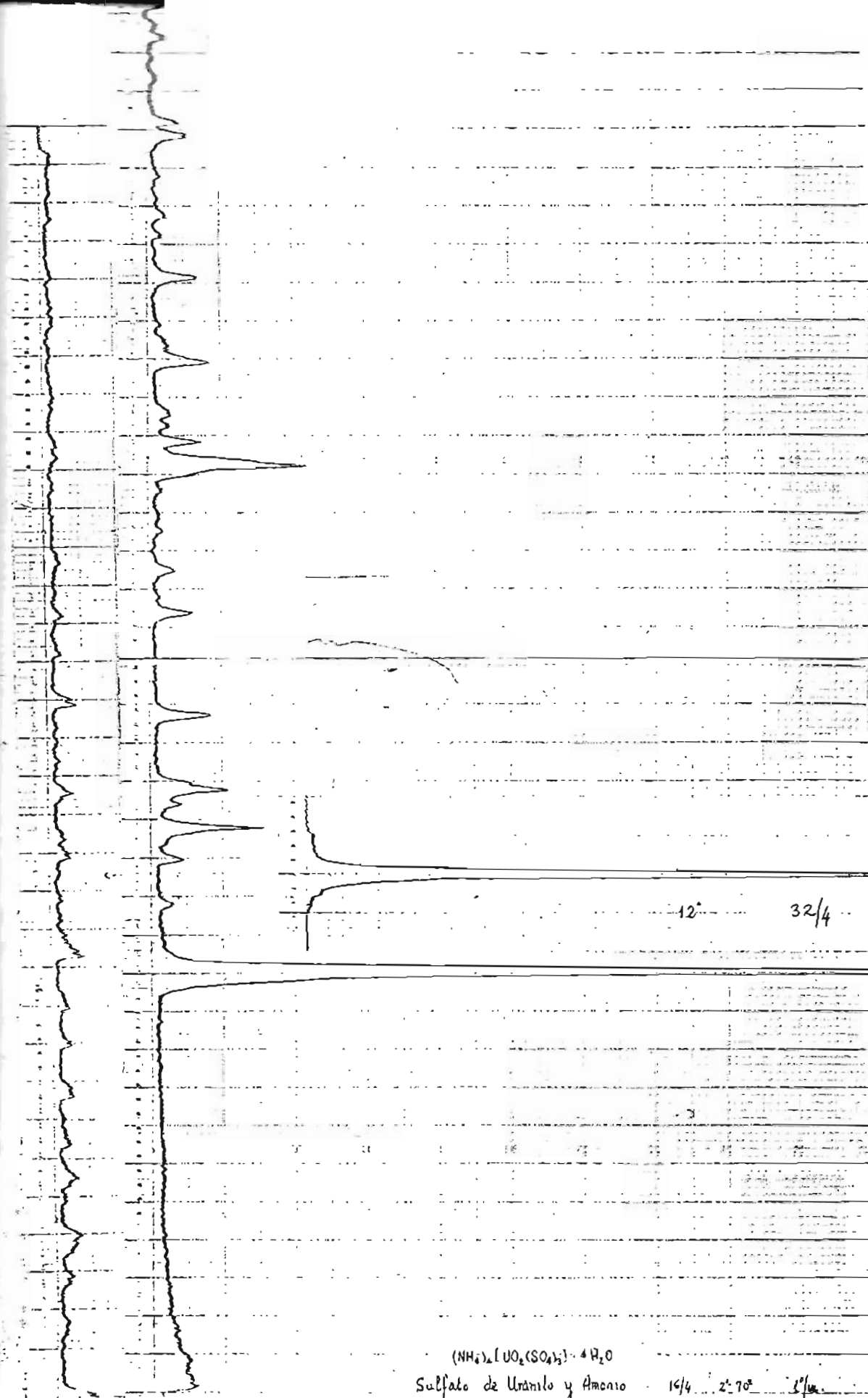
$pgg; a'=a, b'=b$

$(100) pmg; b'=b, c'=c$

$(010) pgn; c'=c, a'=a$

Tabla XVIII.- Diagrama para el sulfato de uranilo y amonio .

Linea	2θ	d_{hkl} (Å)	l_r	Medida $\frac{1}{d^2}$	Calculada	h k l
1	12,96	6,83	FF	0,0214	0,0216	0 2 0
2	14,80	5,985	DD	0,0279	0,0281	1 2 0
3	15,95	5,55	D	0,0325	0,0319	0 2 1
4	16,79	5,28	M	0,0359	0,0363	2 0 1
5	17,40	5,10	D	0,0384	0,0384	1 2 1
6	17,79	4,98	MD	0,0403	0,0412	0 0 2
7	19,72	4,50	MD	0,0494	0,0486	0 3 0
8	22,40	3,97	D	0,0634	{0,0639 0,0628}	3 1 0 0 2 2
9	23,47	3,79	D	0,0696	0,0693	1 2 2
10	26,20	3,40	F	0,0865	0,0864	0 4 0
11	26,84	3,32	D	0,0907	0,0904	3 2 1
12	27,25	3,27	DD	0,0935	0,0927	0 0 3
13	27,60	3,23	DD	0,0959	{0,0963 0,0967}	1 3 2 0 4 1
14	28,90	3,09	DM	0,1047	{0,1040 0,1051}	4 0 0 3 1 2
15	31,15	2,87	D	0,1214	{0,1208 0,1213}	1 2 3 3 2 2
16	32,20	2,78	DD	0,1294	--	--
17	32,75	2,735	D	0,1337	0,1341	1 4 2
18	34,84	2,575	D	0,1508	0,1512	3 0 3
19	35,20	2,55	D	0,1538	0,1536	2 4 2
20	37,40	2,40	DD	0,1736	0,1728	3 2 3
21	37,70	2,39	DD	0,1751	0,1762	0 5 2
22	38,28	2,35	D	0,1811	--	--
23	39,75 40,25	2,27	D D	0,1941	{0,1935 0,1944}	3 5 0 0 6 0
24	43,95	2,06	DD	0,2357	0,2356	0 6 2
25	45,50	1,99	DD	0,2525	0,2529	3 6 0
26	47,70	1,91	DD	0,2741	{0,2742 0,2749}	4 1 4 0 7 1
27	48,95 49,25	1,90 1,86	DD DD	{0,2770 0,2891}	{0,2768 0,2901}	5 2 3 5 4 2
28	50,00	1,82	DD	0,3019	0,2998	0 5 4
29	51,30	1,78	D	0,3156	0,3160	3 0 5
30	53,85	1,70	DD	0,3460	0,3456	3 6 3
31	55,55	1,66	DD	0,3629	0,3638	1 7 3



12° 32/4

$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Sulfato de Uránilo y Amonio 16/4 2:70 3/4
 Cu. Co. : 1.5405

Tabla XIX.- Datos cristalográficos para $(\text{NH}_4)_4\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$P2_12_2 (D_2^2)$
a , Å	12,403
b , Å	13,608
c , Å	9,853
V , Å	1663,0
P.m. fórmula	702,49
Z , moléculas/celda	4
d (med.) , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,781
d (calc.) , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,806
Temp. , °C	25

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas

Reunión de Tribunal de Examen, en el día de la fecha
acordó otorgar (*unanimidad*) a esta Tesis doctoral de
D. JESUS MARTIN GIL

la calificación de Sobresaliente "cum laude"

Valladolid, a 9 de Julio de 1977

El Secretario,

El Presidente,

Tabla XX .- Diagrama para el sulfato de uranilo y níquel

h k l	$1/d^2$		I/I ₀	h k l	$1/d^2$		I/I ₀
	Calculada	Medida			Calculada	Medida	
2 0	0,0145	0,0144	100	1 3 4	0,1547	0,1550	5
2 0	0,0198	0,0203	7	0 5 3	0,1563		
0 0	0,0212	0,0219	3	1 5 3	0,1616	0,1631	7
2 1	0,0218	0,0223	4	3 0 4	0,1645		
1 0	0,0248	0,0243	21	0 0 5	0,1825	0,1828	3
0 1	0,0285	0,0269	4	4 3 3	0,1831		
0 2	0,0292						
2 0	0,0357	0,0360	3	1 6 3	0,2015	0,2010	4
3 1	0,0399	0,0390	15	0 8 0	0,2320	0,2325	46
0 0	0,0477	0,0469	7	0 8 1	0,2393	0,2401	3
4 0	0,0580	0,0581	46	4 5 3	0,2411		
3 1	0,0611	0,0608	8	3 7 2	0,2545	0,2557	6
2 2	0,0649	0,0656	18	0 0 6	0,2628	0,2632	8
4 1	0,0653						
0 3	0,0657						
4 1	0,0706	0,0699	6	2 1 6	0,2876	0,2876	10
2 3	0,0855	0,0853	3	4 1 6	0,3512	0,3516	3
4 1	0,0865	0,0853	3	0 0 7	0,3577	0,3582	3
5 0	0,0906	0,0899	10	0 9 3	0,3593	0,3593	3
3 3	0,0983	0,0983	32	0 10 0	0,3625	0,3618	13
2 0	0,0993						
2 1	0,1066	0,1064	3	6 2 5	0,3878	0,3869	3
0 3	0,1134	0,1136	3	4 9 1	0,3857		
0 2	0,1140						
1 4	0,1204	0,1204	3	0 6 6	0,3933	0,3937	3
2 4	0,1313	0,1304	3	3 10 1	0,4175	0,4169	3
6 1	0,1378	0,1376	8	7 5 3	0,4160		
0 4	0,1380						
5 0	0,1383						
				3 8 5	0,4622	0,4608	4
				8 0 5	0,5217	0,5209	6
				10 0 0	0,5300	0,5305	3
				7 7 4	0,5541	0,5545	4

Table XXI.- Datos cristalográficos para $\text{Ni}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

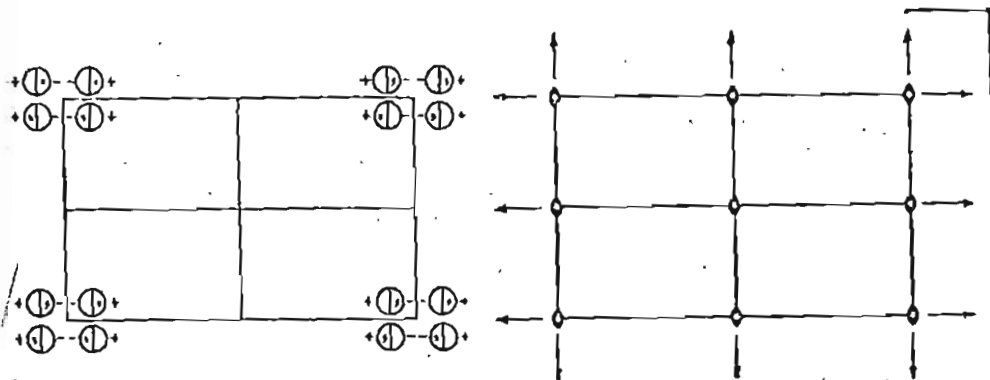
	Estudio anterior	Este estudio
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P 2_1 2_1 (D_2^2)$	$P m m m (D_{2h}^1)$
a, Å	8,33	13,736
b, Å	14,09	16,609
c, Å	20,29	11,704
V, Å	2381,4	2670,2
P.m. fórmula	592,94	592,94
Z, moléculas/celda	7	8
d (med.), g.cm^{-3}	2,90	2,95
d (calc.), g.cm^{-3}	2,89	2,95
Temp., °C	25	25

rhombohedral $m m m$

$P 2/m 2/m 2/m$

No. 47

$P m m m$
 D_{2h}^1



Origin at centre ($m m m$)

of positions,
notation,
symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting possible reflections

	a	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	$\bar{x}, \bar{y}, z;$ $x, y, \bar{z};$	$x, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{x}, y, z;$	$\bar{x}, y, \bar{z};$ $x, \bar{y}, z;$			General: No conditions	
	z	m	$x, y, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2};$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2};$			Special: No conditions	
	y	m	$x, y, 0;$	$\bar{x}, \bar{y}, 0;$	$\bar{x}, y, 0;$	$x, \bar{y}, 0;$				
	x	m	$x, \frac{1}{2}, z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$x, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z;$				
	w	m	$x, 0, z;$	$\bar{x}, 0, \bar{z};$	$x, 0, \bar{z};$	$\bar{x}, 0, z;$				
	v	m	$\frac{1}{2}, y, z;$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z;$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z};$				
	u	m	$0, y, z;$	$0, \bar{y}, \bar{z};$	$0, \bar{y}, z;$	$0, y, \bar{z};$				
2	t	mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$			2	n	mm	$0, y, \frac{1}{2};$ $0, \bar{y}, \frac{1}{2};$
2	s	mm	$\frac{1}{2}, 0, z;$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z};$			2	m	mm	$0, y, 0;$ $0, \bar{y}, 0;$
2	r	mm	$0, \frac{1}{2}, z;$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z};$			2	l	mm	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$
2	q	mm	$0, 0, z;$	$0, 0, \bar{z};$			2	k	mm	$x, \frac{1}{2}, 0;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0;$
2	p	mm	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2};$			2	j	mm	$x, 0, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$
2	o	mm	$\frac{1}{2}, y, 0;$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, 0;$			2	i	mm	$x, 0, 0;$ $\bar{x}, 0, 0;$
1	h	$m m m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$				1	d	$m m m$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$
1	g	$m m m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$				1	c	$m m m$	$0, 0, \frac{1}{2};$
1	f	$m m m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$				1	b	$m m m$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$
1	e	$m m m$	$0, \frac{1}{2}, 0;$				1	a	$m m m$	$0, 0, 0;$

Symmetry of special projections

(001) $p m m$; $a' = a, b' = b$

(100) $p m m$; $b' = b, c' = c$

(010) $p m m$; $c' = c, a' = a$

Tabla XXII.- Diagrama para el sulfato de uranilo y vanadilo

Línea	2θ	d_{hkl} (Å)	I_r	Medida $1/d^2$	Calc.	h k l
1	5,0	17,659	DD	0,0032	0,0032	0 1 0
2	6,6	13,381	DD	0,0056	0,0056	0 0 1
3	8,3	10,644	DD	0,0088	0,0088	0 1 1
4	8,8	10,043	DD	0,0099	0,0099	1 0 0
5	10,2	8,665	FF	0,0133	0,0128	0 2 0
6	15,0	5,901	MD	0,0287	0,0288	0 3 0
7	16,4	5,401	DD	0,0343	0,0344	0 3 1
8	17,6	5,035	D	0,0394	0,0396	2 0 0
9	19,5	4,548	M	0,0483	0,0484	2 1 1
10	20,6	4,308	D	0,0539	0,0536	0 1 3
11	21,1	4,207	DD	0,0565	0,0568	0 4 1
12	21,6	4,111	MD	0,0592	{ 0,0580 0,0603	2 2 1 1 0 3
13	23,9	3,720	D	0,0723	0,0731	1 2 3
14	25,3	3,517	MD	0,0808	0,0800	0 5 0
15}	27,5}	3,241}	MD}	0,0952}	{ 0,0955	1 5 1
16}	27,6}	3,229}	MD}	0,0959}	{ 0,0964	2 4 1
17	29,2	3,056	MD	0,1071	0,1075	3 2 1
18	30,3	2,947	D	0,1151	{ 0,1147 0,1152	3 1 2 0 6 0
19}	31,9}	2,803}	D}	0,1273}	0,1283	1 3 4
20}	32,1}	2,766}	D}	0,1288}		
21	37,4	2,403	DD	0,1732	0,1747	3 5 1
22	38,1	2,360	DD	0,1795	{ 0,1787 0,1794 0,1795 0,1800	3 0 4 2 0 5 1 5 4 4 0 2
23	39,5	2,279	D	0,1925	0,1925	4 3 1
24	41,0	2,199	DD	0,2067	{ 0,2052 0,2080	2 6 3 5 4 0
25	54,8	1,674	DD	0,3569	0,3564	6 0 0

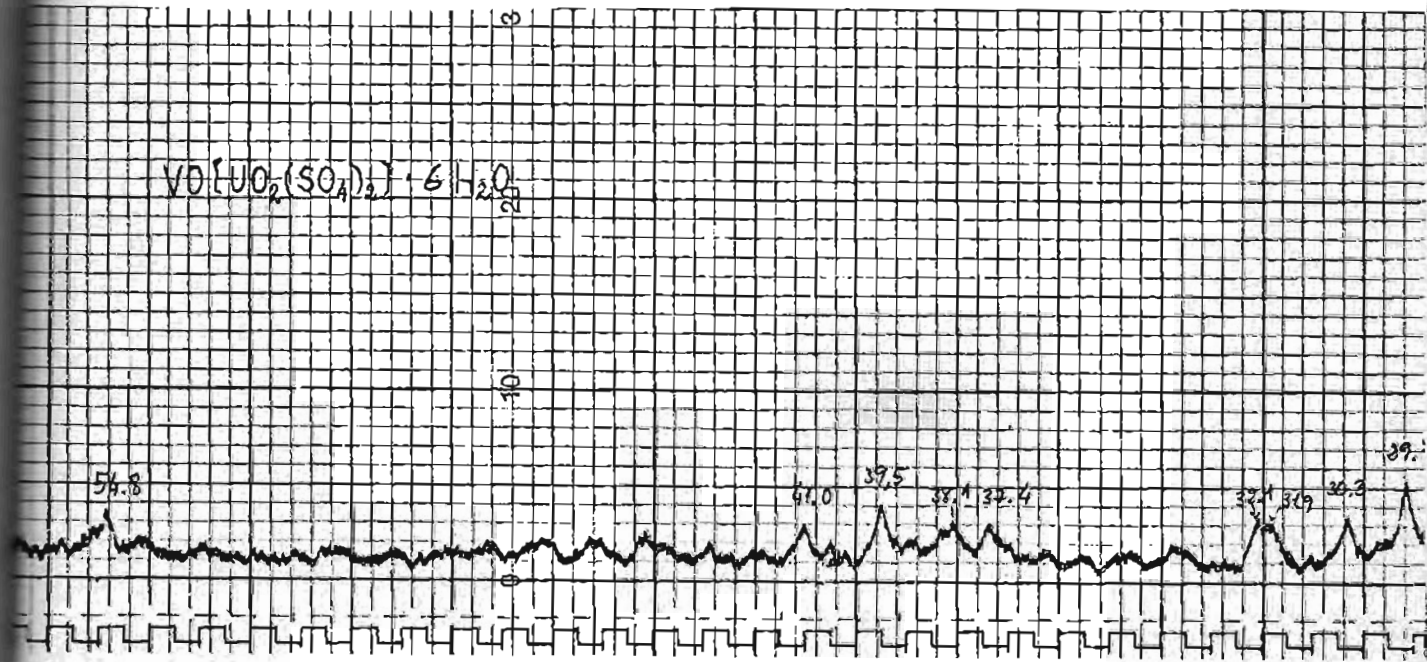
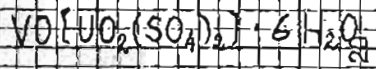
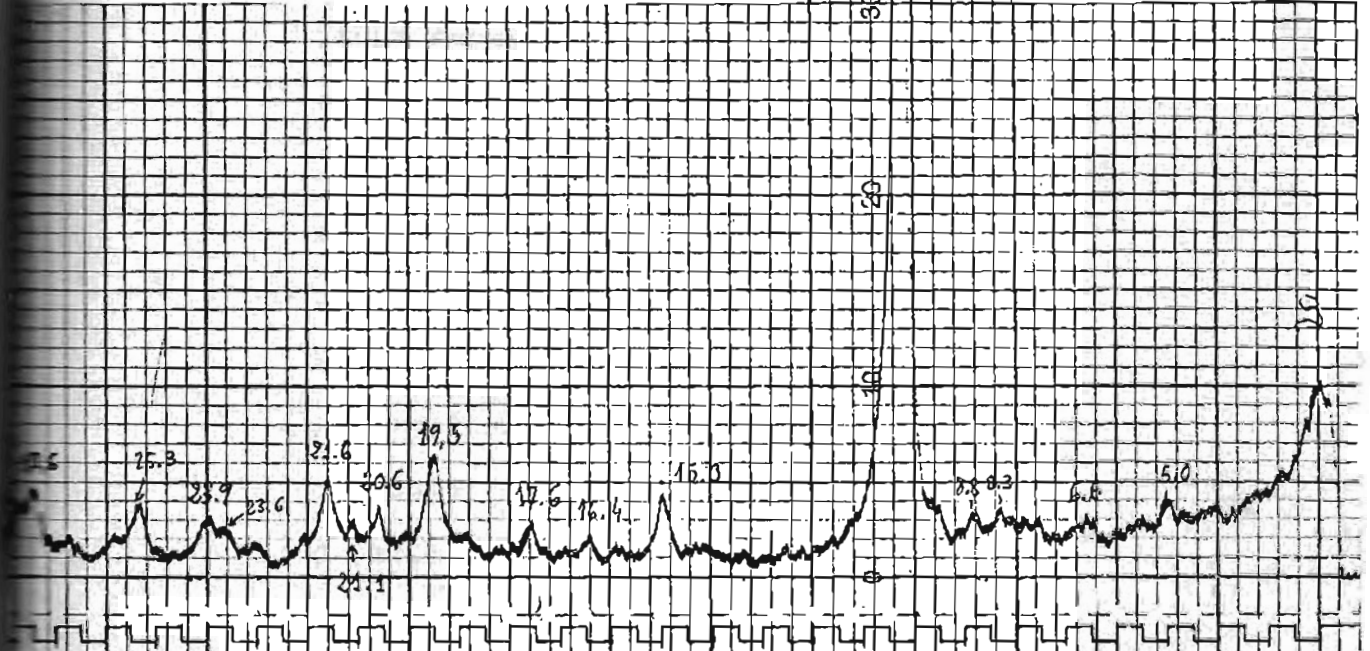
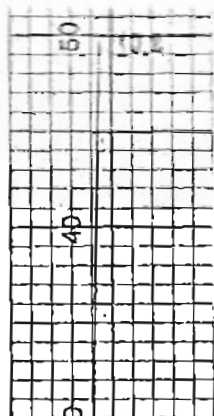


Tabla XXIII .- Datos cristalográficos para $\text{VO}(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$\text{Pmm m } (D_{2h}^1)$
a , Å	10,050
b , Å	17,678
c , Å	13,363
V , Å	2374,1
P.m. fórmula	637,334
Z , moléculas/celda	8
d (med.) , g.cm^{-3}	3,558
d (calc.) , g.cm^{-3}	3,566
Temp. , °C	25

Tabla XXIV.- Datos estructurales para complejos A(UO₂(SO₄)₂) .

Compuesto	Simetría ; Grupo espacial	Parámetros de la red (Å)			Z
$\frac{1}{2}$ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·6H ₂ O	O ; D _{2h} ⁵ -Pmam	a=12,309	b=13,577	c=8,497	4
$\frac{1}{2}$ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·2H ₂ O	O ; D _{2h} ² -P222 ₁	a=10,314	b=11,471	c=8,544	4
$\frac{1}{2}$ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·2H ₂ O	O ; C _{2h} ¹⁶ -Pmnb	a=11,55	b=13,78	c=7,20	4
	O ; D _{2h} ³ -P2 ₁ 2 ₂	a=11,251	b=13,736	c=7,372	4
$\frac{1}{2}$ (UO ₂ (SO ₄) ₂)·nH ₂ O	O ; D _{2h} ⁷ -Pbmn	b=11,34	c=6,40	a=8,289	-
(NH ₄) ₂ (UO ₂ (SO ₄) ₂)	M ; C _{2h} ⁵ -P2 1/n	a=20,53	b=7,30	c=7,74	4
		$\beta = 99^{\circ} 25'$			
Vi(UO ₂ (SO ₄) ₂)·4H ₂ O	O ; D _{2h} ⁴ -Pmmm	a=11,704	b=13,736	c=16,609	8
VO(UO ₂ (SO ₄) ₂)·6H ₂ O	O ; D _{2h} ¹ -Pmmm	a=10,050	b=13,363	c=17,673	8

El excelente acuerdo entre las distancias reticulares calculadas y observadas muestra que se trata de especies bien definidas .

En ausencia de un estudio sobre monocristales , las extinciones han sido puestas de manifiesto en base a los diagramas de difracción . Satisfacen a los grupos espaciales $D_{2h}^1 - Pmmm$, $D_{2h}^5 - Pmam$, $D_{2h}^7 - Pbmh$, $D_{2h}^{16} - Pmnb$, y $D_2^2 - (P222_1, P22_12 \text{ ó } P2_122)$.

Se han revisado los parámetros cristalográficos dados por Traill (14) para el $K_2\{UO_2(SO_4)_2\} \cdot 2H_2O$, encontrando una buena correspondencia entre ambos trabajos . Con nuestras constantes de red existe una mayor coincidencia entre los valores calculado y medido para la densidad.

También hemos propuesto otras dimensiones para la celda unidad del sulfato de uranilo y níquel , dado que el número de moléculas por celda que anteriormente () dimos para este complejo no está muy en consonancia con el de los restantes compuestos . De los nuevos datos para el $Ni\{UO_2(SO_4)_2\} \cdot 4H_2O$ parece deducirse una muy cerrada relación estructural entre este complejo y el de vanadilo ;

	Simetría ; Grupo espacial	Parámetros de la red [Å]	Z
$Ni\{UO_2(SO_4)_2\} \cdot 4H_2O$	Ortorrómico $Pmmm (D_{2h}^1)$	$c=11,704$ $a=13,736$ $b=16,609$	8
$VO\{UO_2(SO_4)_2\} \cdot 6H_2O$	Ortorrómico $Pmmm (D_{2h}^1)$	$a=10,050$ $c=13,363$ $b=17,678$	8

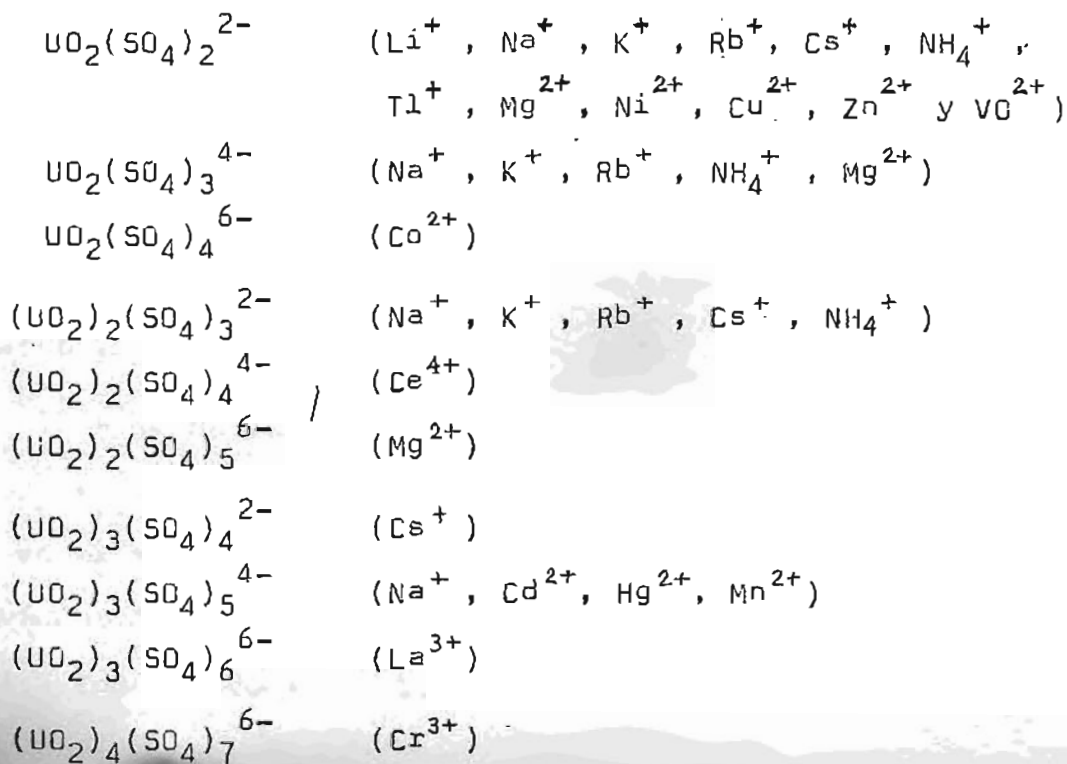
Estos dos complejos son isoestructurales con los sulfatos ácidos de uranilo , el sulfato de uranilo y potasio y el sulfato de uranilo y magnesio , resumizados en la primera parte de la tabla XXIV , pero sus diagramas de polvo han sido indexados en base a una red da unidad más amplia (una o dos dimensiones se encuentran duplicadas) . Las constantes de la red de los complejos de uranilo con metales de no transición son probablemente las de una subcelda .

Los aspectos característicos de los diagramas y de los datos cristalográficos de estos compuestos nos dan un conveniente punto de partida para resolver el problema planteado relativo a la influencia de unos u otros cationes metálicos en distorsionar la disposición de los aniones en el plano ecuatorial del grupo uranilo. Sería conveniente realizar un detallado estudio de estos hechos .

Los resultados de este trabajo se han recogido en varios artículos , de los que tres ya han sido publicados en las revistas "Química Analítica" , "Energía Nuclear" y "Anales de Química" y cuyas referencias son : IFQAAZ , 30 (2) , 95-101 (1976) ; ENERGIA NUCLEAR . ESPAÑA , 20 (99) , 37-44 (1976) y ANQUBU , 72 (9) , 861-863 (1976) .

1º - Se han obtenido los uranilsulfatocomplejos de alcalinos , amonio , talio , níquel , cobre , cinc , cadmio , mercurio , manganeso , vanadilo , cromo , cobalto , lantana y cerio , por cristalización de soluciones ácidas conteniendo los respectivos iones UO_2^{2+} , SO_4^{2-} y M^{n+} .

2º - Como resultados de los análisis se les ha asignado las siguientes estequiometrías :



3º - Las series de aniones complejos y su disociación han sido puestos en evidencia por estudio conductimétrico .

4º - Desde un punto de vista cristalográfico se han examinado su color , forma , maclas , fluorescencia ... Se han dado los datos cristalográficos del sulfato de uranilo y amonio , $(\text{NH}_4)_4\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de una serie de complejos $\text{M}\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\}$ en base a los diagramas de polvo . En todos los casos la simetría es ortorrómbica , las celdas son primitivas y los parámetros de la red para los complejos $\text{M}\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\}$ hacen pensar que estamos ante una serie isoestructural .

5º - Se han determinado sus densidades y calculado los volúmenes moleculares para los compuestos hidratados y anhidros y de los pares de valores obtenidos se ha llegado al valor del volumen molecular del agua en los mismos , deduciendo se trata de agua débilmente retenida , agua reticular .

6º - Como resultado de las medidas de susceptibilidades magnéticas se concluye que estos compuestos son paramagnéticos .

7º - Se ha llevado a cabo el análisis térmico de los complejos , siguiendo las transformaciones que experimentan en el curso de su deshidratación y descomposición a través de las curvas termogravimétrica y térmica diferencial . Como producto de la degradación térmica se han ca-

racterizado oxisales y oxisulfatosales . Se han formulado las reacciones de descomposición para evidenciar la filiación química de estos productos de termolisis con los complejos de partida .

8° - Se han registrado los espectros i.r. de los compuestos en fase sólida y se han asignado las bandas correspondientes a los iones UO_2^{2+} , SO_4^{2-} y al agua .

8.1. La resolución del espectrofotómetro ha permitido observar una fuerte banda doble para ν_3 (UO_2^{2+}) en la mayor parte de los complejos y para ν_1 (UO_2^{2+}) en $UO_2(SO_4)_2^{2-}$. Concluimos afirmando la coexistencia de dos agrupaciones diferentes UO_2^{2+} , curvada y lineal , en los complejos en que ν_1 es única ó ambas curvadas , en el caso particular mencionado . (En algunos espectros se observa una muy pequeña banda alrededor de 900 cm^{-1} , que permitiría considerar en ciertos complejos un tercer vibrador UO_2^{2+} .

8.2. ν_1 y ν_3 (UO_2^{2+}) obedecen las relaciones experimentales establecidas en la bibliografía .

8.3. Se considera el efecto de "correlación de campo" como causa de la "duplicidad" de bandas del UO_2^{2+} .

8.4. Se han calculado las constantes de fuerza y las distancias de enlace U-O .

8.5. En base a los datos de desdoblamiento y posición de las bandas asignadas a los SO_4^{2-} , concluimos que éstos tienen en los compuestos estudiados simetría C_{2v} (bidentada o puenteada) .

8.6. Se discute la comunicación de Heitner-Wirguin y Gantz .

8.7. El agua de nuestros compuestos es de naturaleza reticular .

9º - Se han registrado los espectros U.V. y V. de los sulfatos complejos en diversos medios .

Es conocido que bajo coordinación tienen lugar desplazamientos relativamente pequeños , cambios en el registro vibracional y en los valores de absorción molar , en los espectros visible del ión uranilo . En la presente Memoria se muestra que tales cambios no son un buen criterio para decidir entre especies complejas , como han pretendido algunos autores . La influencia de la acidez y la concentración en medios acuosos y no acuosos ha sido estudiada .

(1) P. PASCAL, *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(2) A. WISEMAN & Acta Chem. Scand. 1947 3/4-480 (1947-6)
1947-1949 (1949).

(3) K.W. FASWELL; IUP International Union of Science
Inorganic Chem. Series One, 1, 151 (1972).

(4) A. COLANT, Bull. Soc. Chim. 45, 334-37 (1926).

(5) G. WYRHOFF, Bull. Soc. Chim. 32, 346 (1903).

(6) SCHULTZ-BELLACK; Ber. 4, 13 (1871).

B I B L I O G R A F I A

(7) J. VERA; *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*
Série B, 274, 1047 (1972).

(8) J. GILBERT; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(9) STANLEY; *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*
Série B, 274, 1047 (1972).

(10) F. DE WILHELM; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(11) G. WYRHOFF; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(12) G. WYRHOFF; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(13) G. WYRHOFF; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

(14) G. WYRHOFF; *Annales de Chimie Minérale* (Paris)
Nouv. Sér. (1904) 1, 13, 2ème fasc., pag. 77B
Masson & Co., Paris (1904).

- (1) P. PASCAL ; Nouveau Traité de Chimie Minérale (Combinaisons de L'uranium) t.15 , 2^{ème} fasc., pag. 778 .
Masson et C^{ie} Ed. , Paris (1961) .
- (2) S. AHRLAND ; Acta Chem. Scand. **3** , 374-400 783-808
1067-1076 (1949) .
- (3) K.W. BAGNALL ; MTP International Review of Science .
Inorganic Chem. Series one , **7** , 151 (1972)
- (4) A. COLANI ; Bull. Soc. Chim. **4** , **43** , 734-62 (1928)
- (5) G. WYROBOUFF ; Bull. Soc. Min., **32** , 340 (1909)
- (6) SCHULTZ-SELLACK ; Ber. , **4** , 13 (1971)
- (7) J. VOGL ; Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals , Teplitz (1857) .
- (8) J. ORDWAY ; Amer. Jour. Sci. , **26** , 208 (1858) .
- (9) ATHANASESCO ; Comp. rend. , **103** , 271 (1886) .
- (10) F. DE CONINCK ; Ann. Chim. Phys. , **28** , 5 (1903) ;
Recherches sur l'uranium . Paris (1911) .
- (11) J. BERZELIUS ; Pogg. Ann. , **1** , 359 (1824) .
- (12) E. RIMBACH ; Berg., **37** , 461 (1964) .
- (13) A. COLANI ; Comp. rend., **185** , 273 (1927) .
- (14) R.J. TRAILL ; Am. Mineralogist., **37** , 394-406 (1952)
- (15) J. ARVEDSON ; Pogg. Ann. , **1** , 245 (1824) .

- (16) BOLTO ; Chem. News ., 28 , 47 (1873)
- (17) E. STARITZKY , A.L. TRUITT ; Décl. , 1950 AECD-3017
- (18) H. GOTO ; Chem. Zentrbl. , 1 . 1068 (1941) .
- (19) M. KOHN ; Zeit. anorg. Chem. , 59 , 111 , (1968) .
- (20) S. ROCHA ; Anais Acad. Brasil Cienc. , 32 , 341 (1960) .
- (21) NICOLAU ; C.R. , 205 , 654-6 (1937) .
- (22) C. HEITNER-WIRGUIN , M. GANTZ ; J. inorg. nucl. Chem. , 35 , 3341 (1973) .
- (23) J. ARENAS , R.M. ROJAS , J. BERMUDEZ ; An. Quím. , 66 , 339 (1970) .
- (24) A. FERRARI , L. CAVALCA , M.E. TANI ; Ann. Chim. , 48 , 1230 (1958) ; 48 , 1244 (1958) .
- (25) H. GERDING , G. PRINS , W. GABES ; Rev. de Chim. Minerale 12 , 303 (1975) .
- (26) S.P. MCGLYNN , J.K. SMITH , W.C. NEELY ; J. Chem. Phys. . 35 (1) , 105 (1961) .
- (27) M.P. SAHAKARI , A.J. MUKHEDAR ; J. inorg. nucl. Chem. . 37 , 888 (1971) .
- (28) K.W. BAGNALL , M.W. WAKERLEY ; J. inorg . nucl. Chem ., 37 , 329 (1974) .
- (29) R.M. BADGER ; J. Chem. Phys. , 3 , 710 (1935) .
- (30) L.H. JONES ; Spectrochim. Acta . , 10 , 395 (1958) ; 11 , 409 (1959) .
- (31) N.F. CURTIS , Y.M. CURTIS ; Inorg. Chem. , 4 , 804 (1965)

- (32) C. DEPTUŁA , S. MINC ; J. inorg. nucl. Chem. , 29 , 221 (1967) .
- (33) S.P. MCGLYNN , J.K. SMITH ; J. mol. Spectrosc. , 6 , 164 (1961) .
- (34) J.T. BELL , R.E. BIGGERS ; J. mol. Spectrosc. , 18 , 247 (1965) .
- (35) E. RABINOWITCH , R.L. BELFORD ; Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds (Oxford ; Pergamon Press). 1964 .
- (36) M. ALEI , Q.C. JOHNSON , H.D. COWAN , J.F. LEMOS ; J. inorg. nucl. Chem. , 29 , 2327 (1967) .
- (37) F.J. MARTIN GIL ; Tesis Doctoral . Universidad de Valladolid . 1974 .
- (38) J.L. RYAN ; Inorg. Chem. , 2 , 348 (1963) .
- (39) D.J. CARSWELL , I.I. LAWRENCE ; J. inorg. nucl. Chem. , 11 , 69 (1959) .
- (40) J.L. RYAN ; W.E. KEDER ; Advan. Chem. Ser. , 71 , 335 (1967) .
- (41) V.M. VDOVENKO , A.I. SKOBLD , D.N. SUGLOVOV ; Radiokhimiya , 11 , 30 (1969) .
- (42) J.L. RYAN ; MTP Internat. Review of Science , 7 , 342 (1972) .
- (43) Tablas internacionales de cristalografia .
- (44) R.W.G. WYCKOFF ; Crystal Structures . John Wiley & Sons

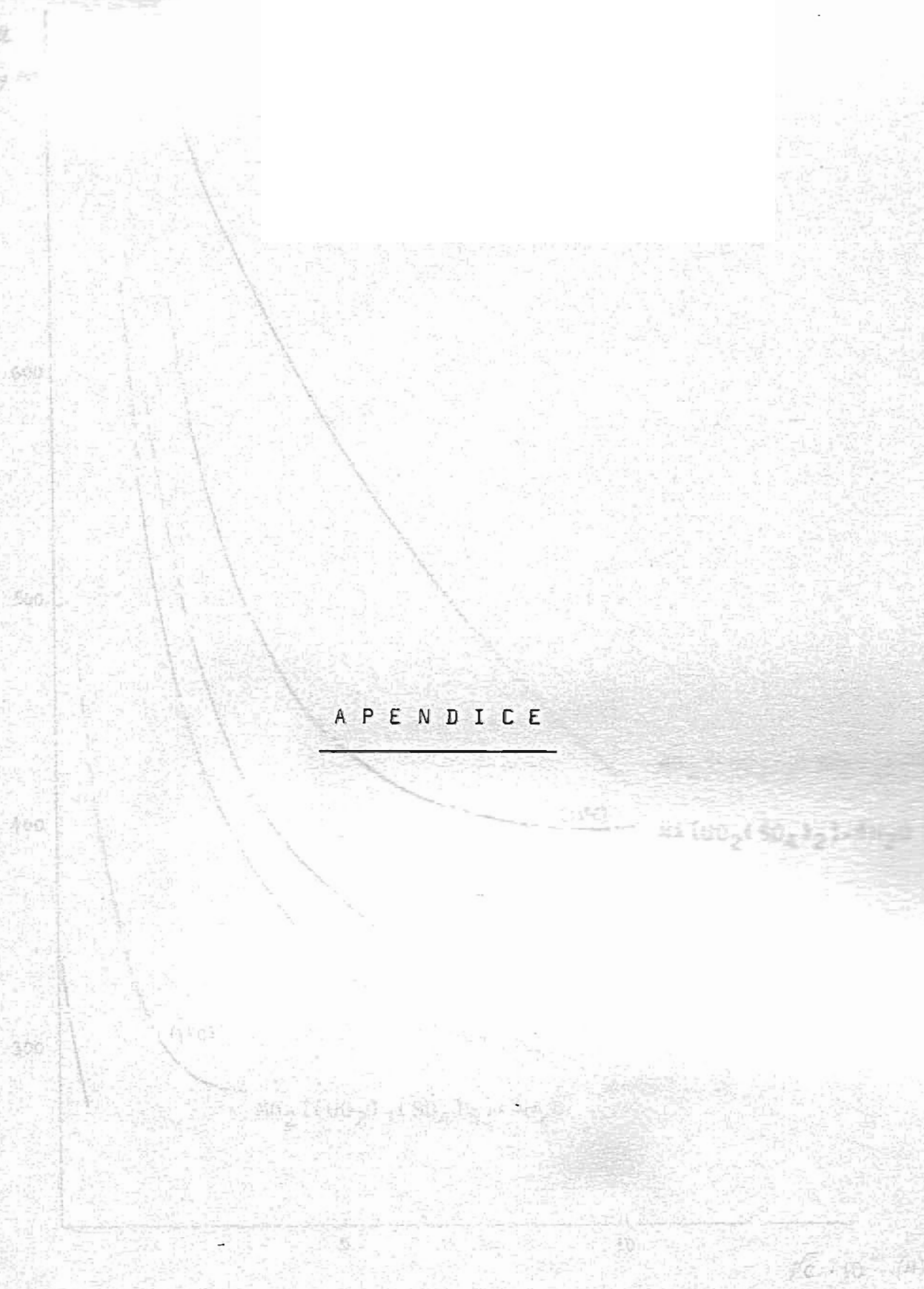


Fig. 19. — Representación gráfica de H frente a λ para varios valores de μ .

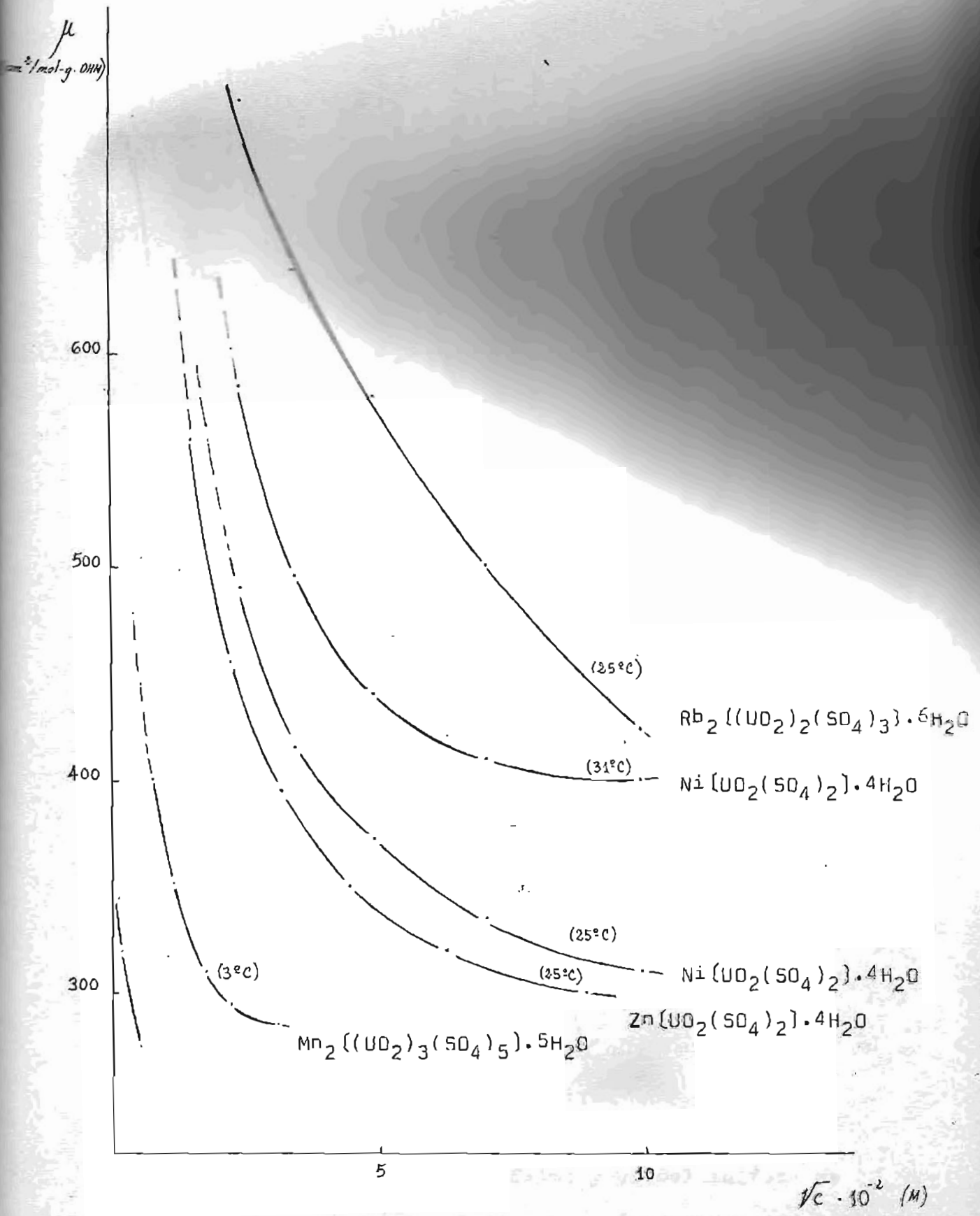


Fig. 19 .- Representación gráfica de μ frente a \sqrt{c} para sulfatos complejos de uranilo .

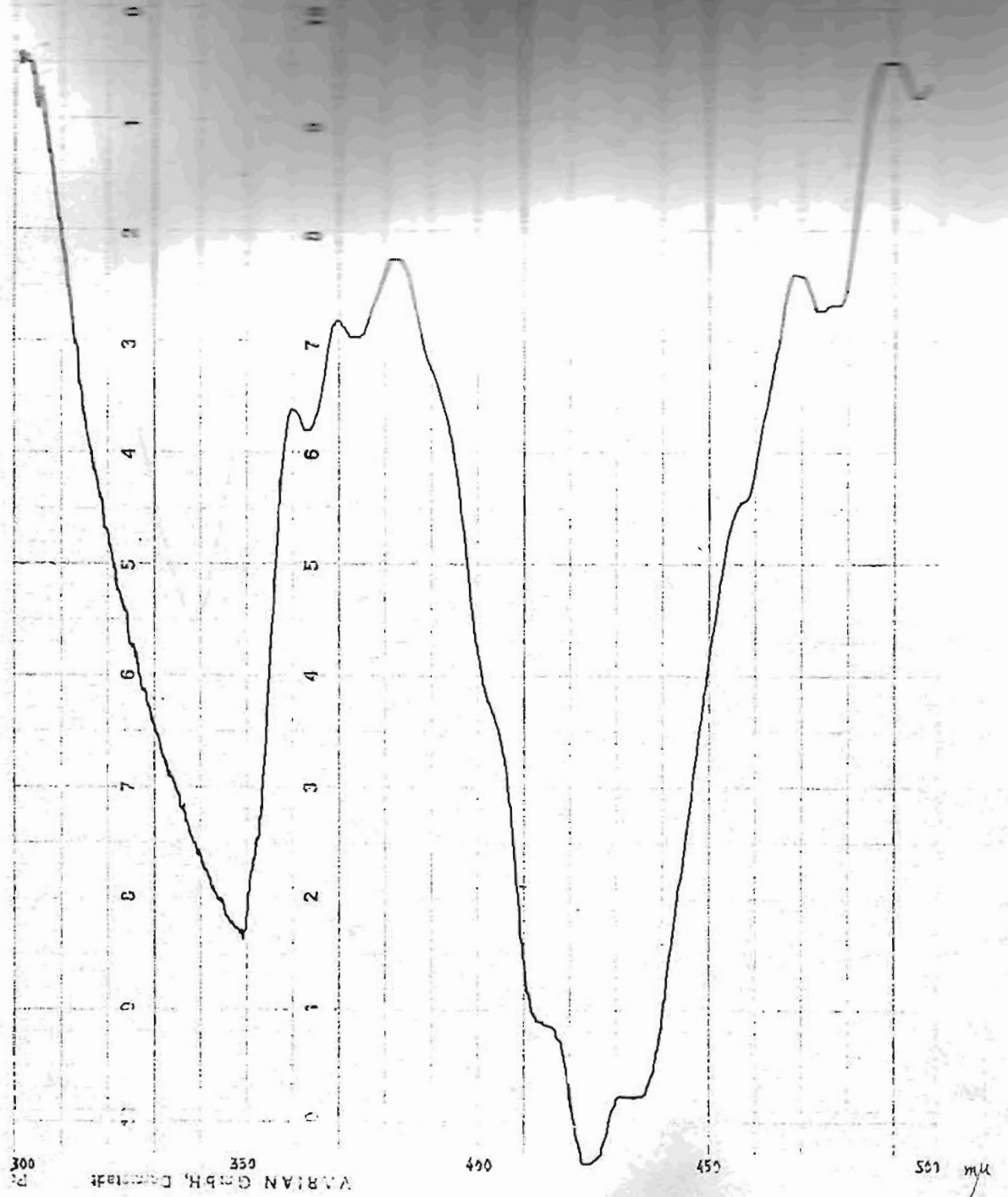


Fig. 20 .- Espectro UV próximo y v. del sulfato de uranilo y magnesio en formamida .

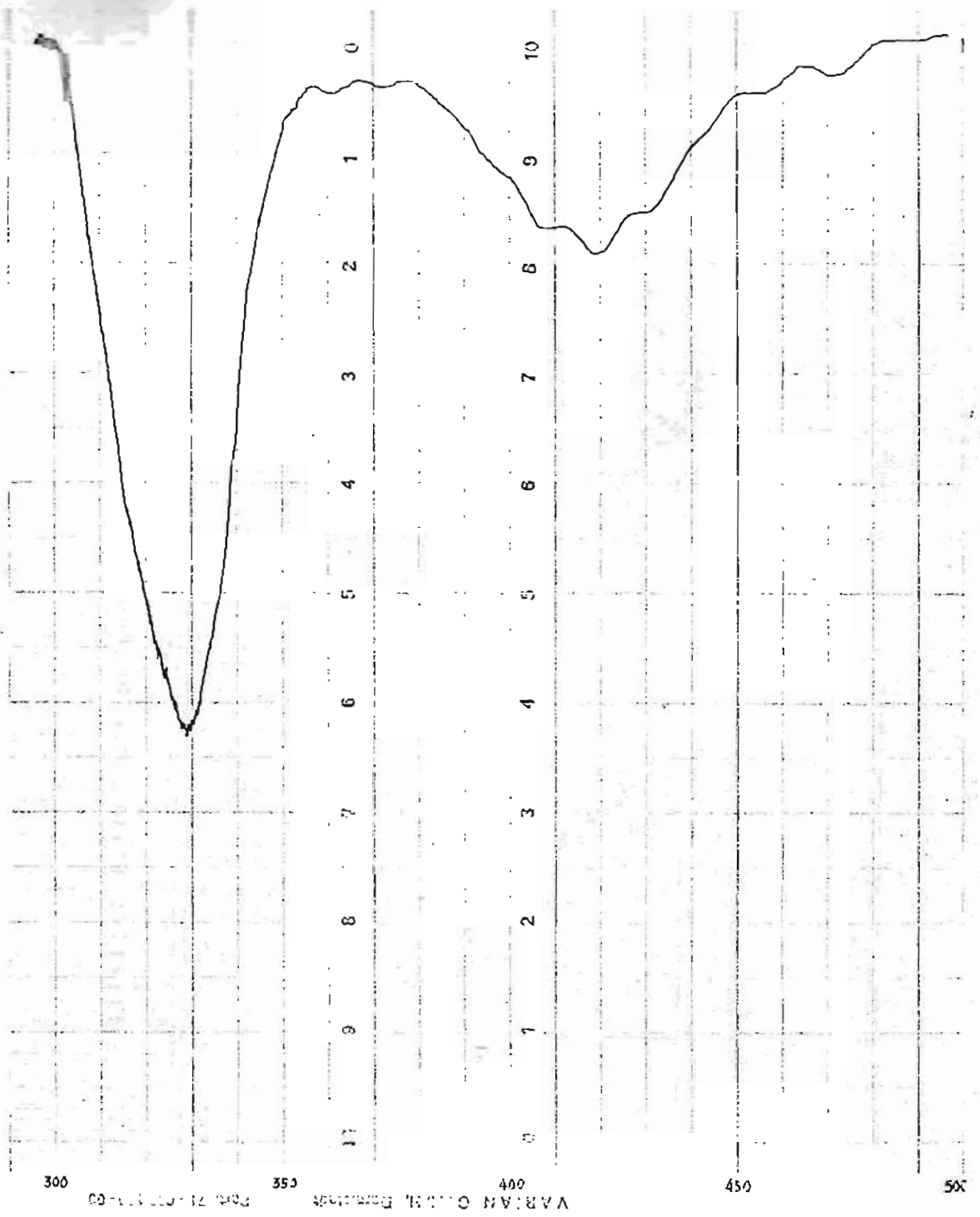
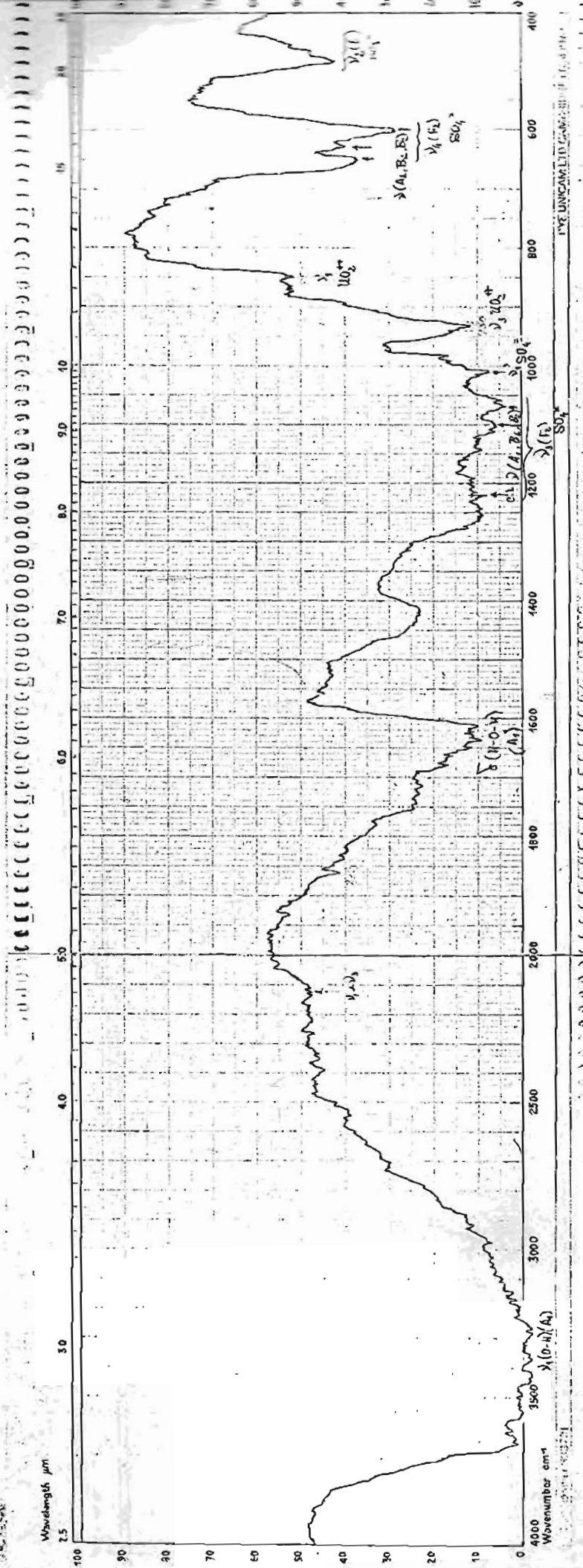
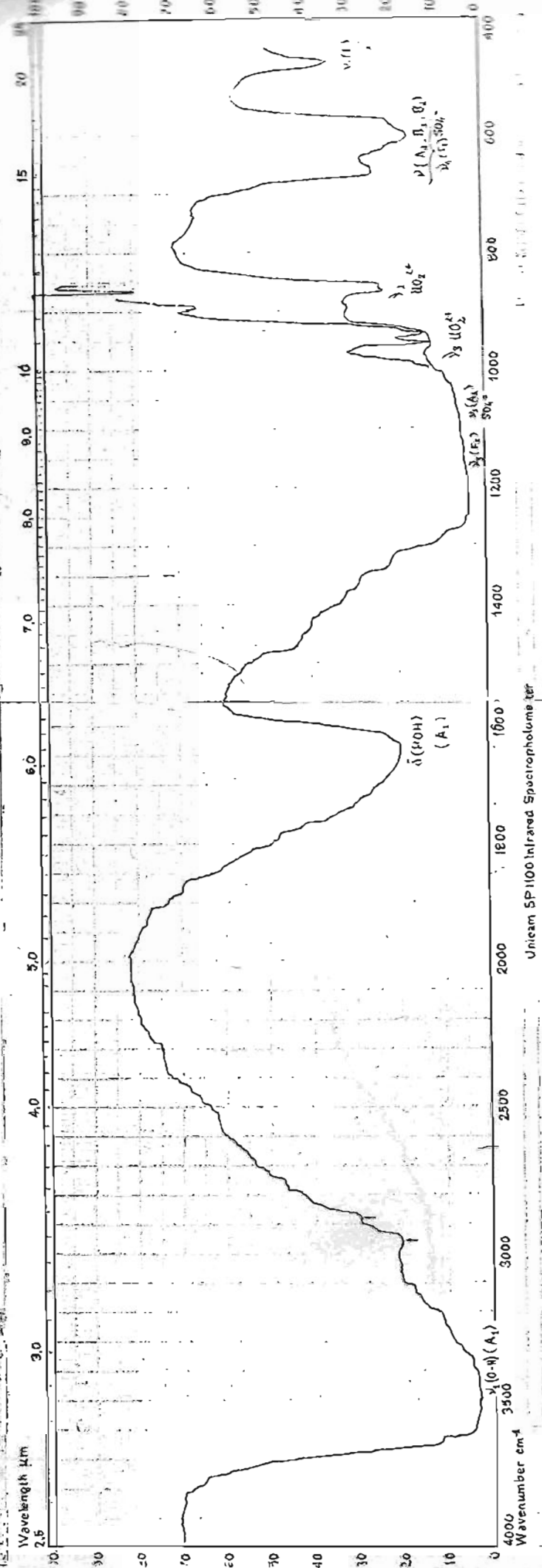


Fig. 21 .- Espectro UV próximo y V. del sulfato de uranilo y talio en agua .

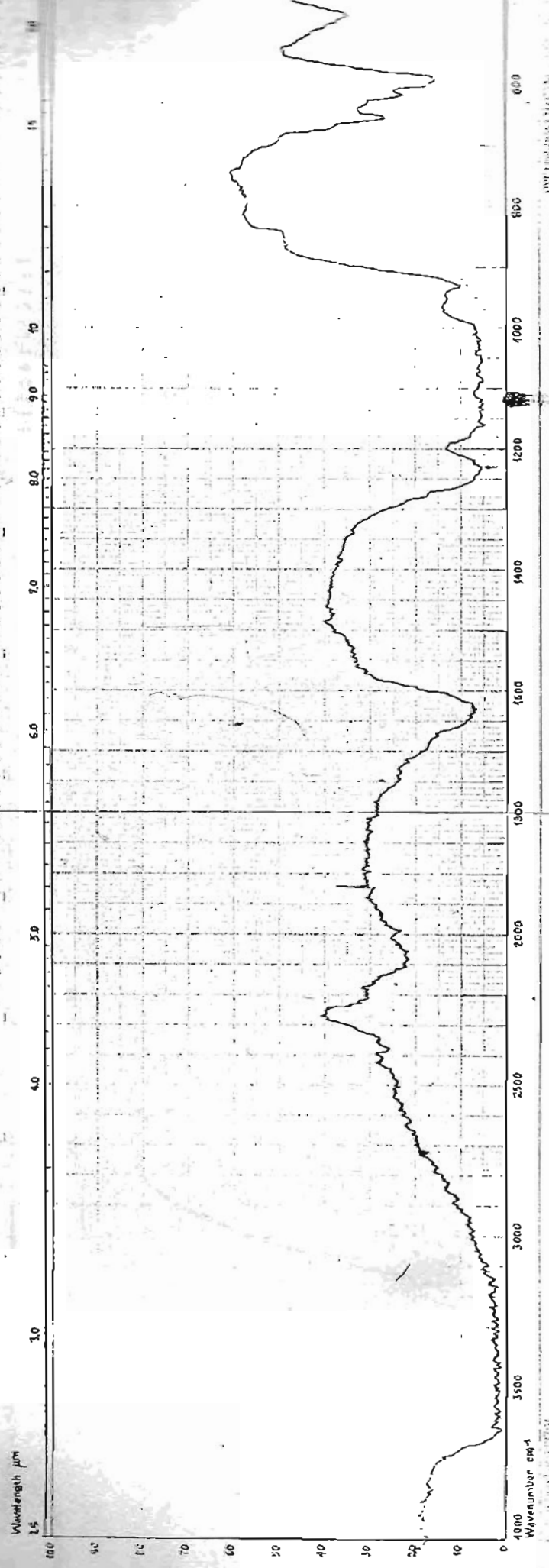


ESPECTRO I.R. DEL SULFATO DE URANIO Y MANGANESO

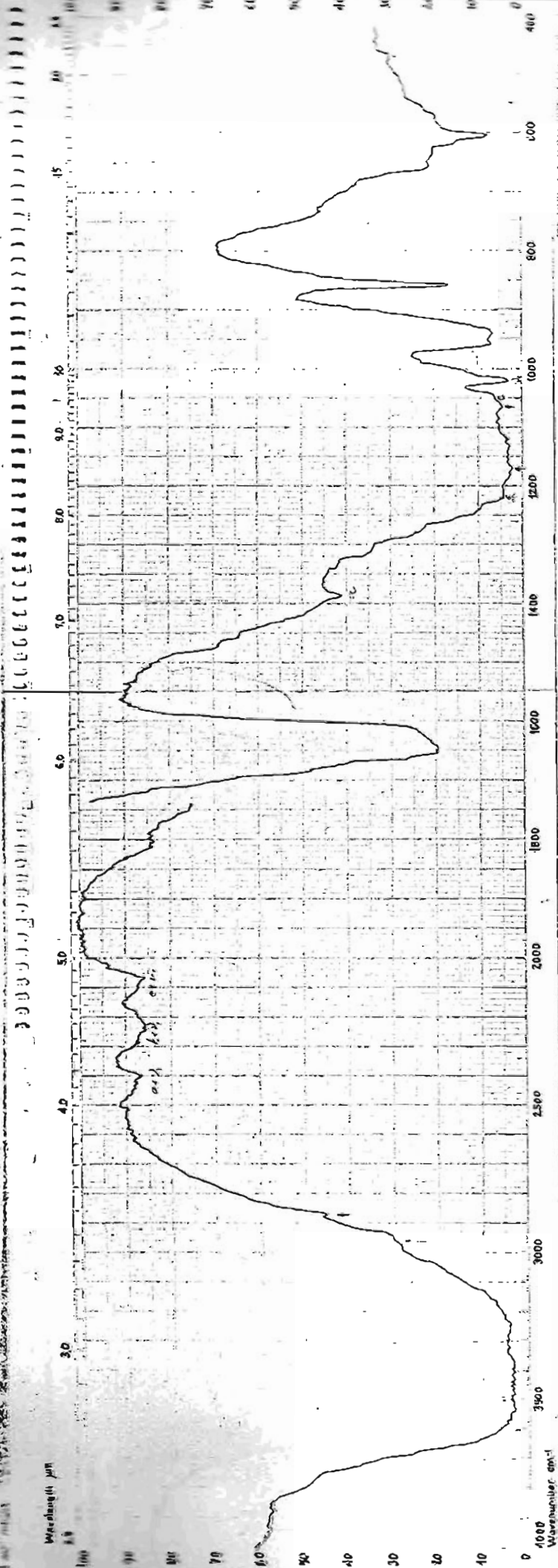


Unicam SP100 Infrared Spectrophotometer

ESPECTRO I.R. DEL SULFATO DE URANIO Y COBRE

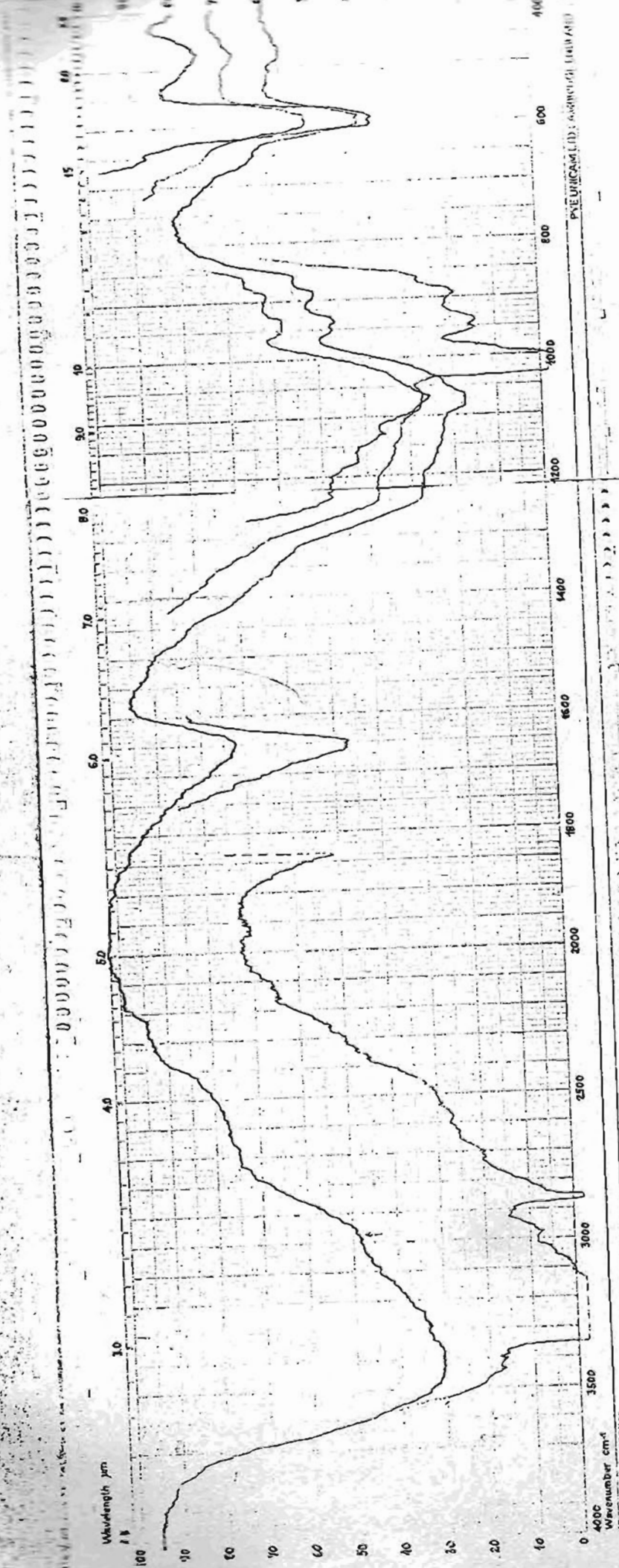


ESPECTRO I.R. DEL BOLSANO DE UDAITO Y OXIMO



THE IRIS-SPC LABORATORIES, INC.

MANUSCRIPT I.R. DIST. BUREAU OF URANIUM Y CERTO



PNEUMOCAM LTD. GARDINGHILL LEICESTER

4000
Wavenumber cm⁻¹
7000 10000 15000 20000

ESPECTRO I.R. DEL SULFATO DE URANILO Y COBALTO