

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Complejos de uranilo con los ácidos benzoico, propiónico y
butírico y sus derivados con los metales alcalinos y el amonio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rosa María Rojas López

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326699259

T1
546
205

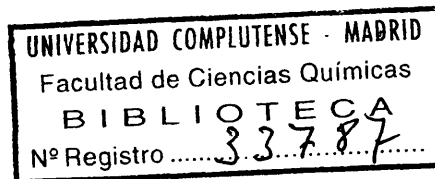
COMPLEJOS DE URANILO CON LOS ACIDOS BENZOICO, PROPIONICO Y
BUTIRICO Y SUS DERIVADOS CON LOS METALES ALCALINOS Y EL AMONIO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ROSA MARIA ROJAS LOPEZ



b24862115
i37586038

Madrid, diciembre de 1973

I N D I C E

I.- PREFACIO	1
II.- PARTE EXPERIMENTAL	13
2.1.- Aparatos y Reactivos	
2.1.1.- Análisis Térmico	
2.1.2.- Difracción de Rayos X	
2.1.3.- Espectroscopia de fluorescencia de Rayos X	
2.1.4.- Espectroscopia infrarroja	
2.1.5.- Análisis elemental orgánico	
2.1.6.- Determinación de elementos alcalinos	
2.2.- Reactivos	
III.- SINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPUESTOS	18
3.1.- Métodos generales de síntesis	
A.- Síntesis	
B.- Análisis	
B.1.- Determinación del elemento alcalino	
B.2.- Determinación del uranio.	
B.3.- Determinación conjunta del uranio y elemento alcalino	
3.2.- Complejos de uranilo con ácido benzoico	
3.3.- Complejos de uranilo con ácido propiónico	
3.4.- Complejos de uranilo con ácido butírico	

IV.- ANALISIS TERMICO	81
4.1.- Complejos neutros hidratados	
4.1.1.- Benzoato de uranilo hidratado	
4.1.2.- Propionato de uranilo hidratado	
4.1.3.- Butirato de uranilo hidratado	
4.2.- Complejos neutros anhidros	
4.2.1.- Benzoato de uranilo	
4.2.2.- Propionato de uranilo	
4.2.3.- Butirato de uranilo	
4.3.- Complejos ani6nicos	
4.3.1.- Tricarboxilatos de uranilo y litio	
4.3.2.- Tricarboxilatos de uranilo y sodio	
4.3.3.- Tricarboxilatos de uranilo y potasio	
4.3.4.- Tricarboxilatos de uranilo y rubidio	
4.3.5.- Tricarboxilatos de uranilo y cesio	
4.3.6.- Tricarboxilatos de uranilo y amonio	
V.- DIFRACCION DE RAYOS X	155
VI.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	173
6.1.- Complejos neutros anhdros	
6.2.- Complejos neutros hidratados	
6.3.- Complejos ani6nicos	
6.3.1.- Derivados del anion dioxo tris(benzoato)	
uranato (VI) con los iones alcalinos y	
amonio	
6.3.2.- Derivados del anion dioxo tris(propionato)	
uranato (VI) con los iones alcalinos y	
amonio	

6.3.3.- Derivados del anión dioxo tris(butirato) uranato (VI) con los cationes alcalinos y amonio.

6.4.- "Sal ácida del benzoato de uranilo"

VII.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	238
VIII.- BIBLIOGRAFIA	245

1. PREFACIO

I. PREFACIO

Como está ampliamente comprobado, y es lógico que así suceda, la aparición de cualquier nueva rama de la tecnología va siempre acompañada de un estudio exhaustivo de los materiales que, de una u otra forma, intervienen en la misma. Como resultado, y en lo que a los estudios puramente químicos se refiere, es normal que en este sentido, muchos elementos anteriormente olvidados reciban en su determinado momento el impulso investigador emparejado al campo abierto por la nueva tecnología, ya que, sin poseer un adecuado y amplio conocimiento químico de los materiales involucrados, es imposible resolver los diversos problemas que pudieran plantearse en la aplicación práctica, y mucho menos mejorar el proceso tecnológico implícito a la misma.

Lo que acabamos de exponer se halla perfectamente reflejado en el caso del uranio. La Química del Uranio, en efecto, permaneció prácticamente ignorada hasta que, con la llegada de la Era Atómica hacia los años 1938 y 1939, no comenzó a estudiarse masivamente aunque de forma incompleta; decimos incompleta porque el trabajo emprendido se realizó con cierta precipitación, debido a la urgente demanda de saber tecnológico, por lo que no resulta extraño encontrar en la ingente cantidad de datos disponibles en esa época -parcialmente revelados en las obras de recopilación que posteriormente a la II Guerra Mundial se hicieron públicas con el nombre genérico de "Proyecto Manhattan"-, una gran cantidad de información algo equívoca y escasamente sistematizada. La aportación a la Química fué sin embargo gigantesca: surgió, por así decirlo, la Química del Uranio.

En los años anteriores a la época señalada, poco hay que consignar con respecto a la Química del Uranio. Entre los años 1899 a 1927, Müller, Weindland, Rimbach, Dittrich, Burger y Courtois (1-7), particularmente este último, dedicaron sus esfuerzos a aislar sales de uranilo en fase sólida. Se trata-

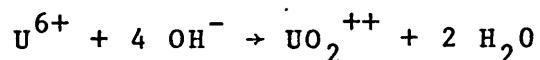
ba de una Química descriptiva en la cual el objetivo primordial era obtener los atractivos cristales coloreados típicos de las sales de uranilo y que en muchos casos presentaban propiedades poco comunes, tales como fluorescencia, transformaciones fotolíticas, etc.

En lo que respecta al trabajo que se presenta en esta Memoria, las principales aportaciones de estos autores se refieren a la descripción de la síntesis de algunos compuestos: benzoato de uranilo, propionato y butirato de uranilo hidratado; lógicamente, ninguno de ellos fué estudiado bajo el punto de vista de la teoría de coordinación.

Actualmente, la Química del Uranio es fundamentalmente la química de sus compuestos complejos, tal como indica Chernyaev (8), uno de los autores que más esfuerzos han dedicado al tema. Baste decir, que del número total de compuestos de uranio sintetizados, unos 800 según este autor, únicamente 20 ó 30 pueden ser calificados como compuestos "simples", siendo el resto compuestos complejos. Es ilustrativo en este punto expresar lo poco que se ha hecho y cuánto resta por hacer en este campo de la investigación. El número de complejos mononucleares de uranilo con ligandos inorgánicos y un solo catión externo es de 100.000, aproximadamente. Si se incluyen los complejos binucleares y los complejos con cationes y aniones dobles, esta cifra puede aumentar hasta un millón, y si se incluyesen los ligandos orgánicos, el número de posibles complejos de uranio alcanzaría una cifra astronómica.

Entre todos estos compuestos existirán muchísimos que, lógicamente, posean propiedades valiosas tales como catalizadores de síntesis, polímeros, semiconductores etc. y, desde luego, compuestos complejos. El estudio de los mecanismos de formación y propiedades de los mismos facilitará sin duda el descubrimiento de nuevos campos de aplicación de la ciencia y la tecnología hasta ahora inéditos.

El ión uranilo divalente, UO_2^{++} , puede considerarse como un producto intermedio de la hidrólisis del ión U^{6+} :



Este producto intermedio, sin embargo, se caracteriza por una extraordinaria estabilidad.

La existencia del ión uranilo en disolución acuosa ha sido establecida de forma inequívoca (10-12). Sin embargo, la determinación de su estructura y de la de muchos de sus derivados ha constituido un problema arduo y difícil de resolver y, durante mucho tiempo, los datos espectroscópicos y de difracción de Rayos X no han resultado en modo alguno concluyentes. Por lo que respecta a esta técnica, el análisis estructural por difracción de Rayos X suministra una gran cantidad de datos experimentales que aportan valiosa información sobre la disposición de los átomos en el cristal, el poliedro de coordinación en torno al uranilo, etc. Sin embargo, la localización de átomos ligeros tales como los de oxígeno o carbono en presencia de un átomo tan pesado como el de uranio, resulta muy difícil. Es ésta, al menos aparentemente, la razón por la cual la bibliografía referente a la estructura de los compuestos de uranilo resulta escasa y poco sistematizada. A pesar de las dificultades se han conseguido resolver completamente algunas de ellas, y a partir de los datos cristalográficos deducidos se han podido establecer algunas de las características fundamentales de este oxocatión.

En primer lugar, se ha demostrado de forma concluyente la linealidad del grupo uranilo.

La difracción de Rayos X se revela en este punto como una técnica decisoria, al mismo tiempo que corrobora los

resultados obtenidos mediante el empleo de otros métodos físicos de investigación.

Así, los estudios realizados sobre el espectro infrarrojo de sales de uranilo cristalizadas (13,14) y sobre espectros Raman de disoluciones saturadas de sales de uranilo (15,16), concluyen que se trata de una estructura triangular.

No obstante, los estudios de difracción de Rayos X realizados principalmente por Zachariassen (17) y por Samson y Sillén (18), indican la existencia de una estructura lineal para el uranilo, aunque no de una forma definitiva.

Posteriormente, los resultados obtenidos por Zachariassen (19) han permitido determinar de manera precisa la posición de los átomos de oxígeno respecto al uranio. Asimismo, las consideraciones de Seuchenko sobre intensidades de bandas en el espectro infrarrojo de compuestos de uranilo (20) y las de Sutton sobre el espectro Raman (21), concuerdan con la supuesta linealidad del grupo.

Otra de las conclusiones de extraordinaria importancia se refiere a la forma que adopta el polígono de coordinación que forman los átomos en torno al uranilo.

El átomo de uranio en los compuestos de uranilo forma dos enlaces $U-O_I$, llamados generalmente "primarios", más cortos que los otros cuatro, cinco ó seis enlaces "secundarios" formados con los otros ligandos coordinados en torno al uranilo. Los átomos de los ligandos se sitúan, bien en un plano perpendicular al eje del grupo $O_I - U - O_I$, o alternativamente por encima y por debajo de este plano, formando un polígono "rizado" en torno al átomo de uranio.

Dicho polígono tiene la forma de una bipirámide hexa, penta o tetragonal, dependiendo del número de enlaces secundarios. La línea de los enlaces $O_I - U - O_I$ en el grupo uranilo-

lo coincide generalmente con el eje de mayor simetría de la bipirámide.

No existen indicaciones en la bibliografía sobre si es posible otro tipo de coordinación en los compuestos de uranilo además de la bipiramidal. Sin embargo, dentro de cada tipo de bipirámide sí son posibles ciertas pequeñas variaciones, las cuales consisten generalmente en una distorsión de la forma geométrica regular de la bipirámide: desviaciones de los átomos de los ligandos del plano ecuatorial, variaciones de los ángulos de valencia, etc.

Una de las peculiaridades de este grupo, por otra parte, es la inconstancia de sus propiedades.

Las distancias de enlace $U - O_I$, los valores de las frecuencias de vibración de valencia y la susceptibilidad magnética del uranilo dependen en gran parte de la naturaleza de los ligandos coordinados a él, por ejemplo: los enlaces $U - O_I$ se debilitan a medida que aumentan las propiedades nucleófilas del ligando, siguiendo la serie espectroquímica de Tsuchida, de acuerdo con los resultados de Mc Glynn y Smith (22).

Estos hechos requieren un tratamiento teórico de la estructura electrónica del grupo uranilo, tratamiento que ha sido desarrollado por diversos autores con respecto a los dos modelos de enlace, iónico y covalente.

En este punto, cabe destacar las hipótesis propuestas por Eisenstein y Pryce (23) y Zachariasen (19), todas ellas basadas en la suposición de que los átomos de uranio y oxígeno actúan con sus valencias normales; sin embargo, se muestran inadecuadas a la hora de explicar el comportamiento de este oxocatión.

Dyatkina, Markov, Trapkina y Mikhailov (25) en el año 1961, avanzan una nueva teoría sobre la estructura electró-

nica de este grupo. La idea básica expuesta por estos autores es la siguiente: no sólo los cuatro electrones despareados de los dos átomos de oxígeno (dos por cada átomo de oxígeno), sino también los electrones sin compartir de los átomos de uranio, son los que se utilizan en la formación de los enlaces en el grupo UO_2^{++} . Consideran, por tanto, que las valencias reales de los átomos de uranio y oxígeno son superiores a las que se reconocen normalmente.

Además de los seis electrones de valencia, el uranio posee un gran número de orbitales vacíos en los subniveles 6d y 5f, de forma que este elemento puede actuar como aceptor de electrones en sus orbitales vacíos, mientras que el oxígeno puede también aumentar de valencia al utilizar los electrones sin compartir (25).

Estas deducciones conducen a la hipótesis de que en el grupo uranilo, además de los dobles enlaces $U = O_I$, existe una reacción adicional dador-aceptor entre los pares de electrones sin compartir del oxígeno y los orbitales vacantes del átomo de uranio, llegando a la conclusión de que el orden de enlace $U - O_I$ es superior al de un doble enlace.

La posibilidad de que se formen estos enlaces adicionales debidos al desplazamiento de los electrones del átomo de oxígeno al de uranio, va a depender de los enlaces formados por el átomo de uranio con los ligandos y también de las propiedades dadoras de éstos. La formación de enlaces dador-aceptor en el plano ecuatorial causa un desplazamiento parcial de la carga negativa hacia el uranio, lo cual, naturalmente, impedirá el desplazamiento de los electrones de los átomos de oxígeno del grupo uranilo hacia el átomo de uranio, puesto que la capacidad aceptora del uranio no es limitada, a pesar de poseer un gran número de orbitales vacantes; esta capacidad viene restringida por la acumulación de carga sobre dicho átomo. Este hecho provoca una competencia entre los enlaces dador-aceptor formados entre el uranio y

los ligandos, y la reacción adicional con los electrones sin compartir de los átomos de oxígeno del grupo uranilo, la cual será mayor a medida que aumenten las propiedades dadoras de los ligandos.

El modelo teórico propuesto por Dyatkina y colaboradores ofrece una posibilidad para explicar las anomalías en las propiedades del grupo uranilo, ya indicadas anteriormente. La reacción adicional aumenta el orden de enlace en los enlaces $U - O_I$ y conduce a un aumento en la fortaleza del enlace del grupo UO_2^{++} ; al mismo tiempo se observa claramente la influencia de los distintos tipos de ligandos sobre los enlaces $U = O_I$ en dicho grupo.

Si los enlaces dador-aceptor formados con los ligandos situados en el plano ecuatorial son más fuertes, es menos probable que exista una reacción adicional con los pares de electrones sin compartir de los átomos de oxígeno, lo cual conduciría a una debilitación de los enlaces $U - O_I$ y, por tanto, a una disminución en las frecuencias de vibraciones de valencia y también a un cambio en aquellas propiedades que vienen determinadas por la densidad electrónica de los enlaces: la polarizabilidad y la susceptibilidad magnética.

Una teoría análoga a la anterior ha sido desarrollada, simultánea e independientemente, por Mc Glynn y Smith (22).

Estos autores también se basan en la hipótesis de que es posible la participación de todos los orbitales 5f, 6d, 7s y 7p del átomo central de uranio, así como de los tres orbitales 2p del átomo de oxígeno; pero sin embargo desarrollan su teoría según el método de orbitales moleculares, considerando la posibilidad de que los orbitales moleculares del grupo UO_2^{++} se formen a partir de los orbitales atómicos del uranio y de una combinación lineal de los orbitales ató-

nicos de los átomos de oxígeno.

Resumiendo lo expuesto anteriormente, debemos destacar que se han obtenido algunos éxitos con respecto a las teorías que dan cuenta de la estructura electrónica del grupo uranilo, pero sin embargo hasta el momento todo queda limitado a una discusión de tipo cualitativo y, ciertamente, los problemas más interesantes continúan sin resolverse; únicamente será posible conseguir una mayor comprensión de la estructura de muchos compuestos de uranio muy interesantes, mediante la acumulación de nuevos resultados experimentales así como de la realización de un cálculo teórico cuantitativo basado fundamentalmente en la teoría de orbitales moleculares.

En esta Memoria hemos abordado el estudio de los compuestos formados por el grupo uranilo con los ácidos monocarboxílicos benzoico, propiónico y butírico y sus derivados con los metales alcalinos y el amonio.

De las series genéticas de compuestos estudiados, cuya relación se anticipa en la Tabla I, la síntesis de un escaso número de ellos, nueve en total, fué realizada hace más de 80 años aunque, según hemos comprobado en nuestro trabajo de revisión; las fórmulas asignadas a algunos de ellos no corresponde a la que entonces se les atribuyó; tal es el caso del benzoato de uranilo monohidratado descrito por Courtois (7) y el propionato de uranilo y sodio sintetizado por Muller (1). El resto de las sales, hasta un total de veinticinco, constituye la raíz auténticamente original de esta Memoria en cuanto a síntesis se refiere.

Todos los compuestos indicados (Tabla I), han sido estudiados de forma sistemática mediante técnicas de Análisis Térmico, Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo, las cuales nos han ayudado a dilucidar la naturaleza compleja de las sales así como sus propiedades más características.

Resulta interesante resaltar la investigación realizada acerca de la influencia que ejerce el elemento alcalino en las propiedades térmicas y cristalográficas de los complejos.

Con este trabajo, que a continuación se describe detalladamente, creemos haber aportado un nuevo capítulo al amplio campo que ofrece actualmente el estudio de la química de los derivados complejos del grupo uranilo.

TABLA I

Relación de los compuestos complejos de uranilo estudiados en la presente Memoria.

<u>FORMULA</u>	<u>NOMBRE</u>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$	Dioxo bis (benzoato) dia- quo uranio (VI)
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$	Dioxo bis(benzoato) uranio (VI)
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de litio dihidrata <u>do</u>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de sodio dihidrata <u>do</u>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de potasio
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de rubidio
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de cesio
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$	Dioxo tris(benzoato) urana <u>to</u> (VI) de amonio

TABLA I (Continuación)

FORMULA	NOMBRE
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$	Dioxo bis(propionato) diaquo uranio (VI)
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$	Dioxo bis(propionato) uranio (VI)
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li.1^{1/2}H_2O$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de litio hidratado
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na.xH_2O$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de sodio hidratado
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de potasio
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Rb$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de rubidio
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Cs$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de cesio
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}NH_4$	Dioxo tris(propionato) uran <u>a</u> to (VI) de amonio

TABLA I (Continuación)

FORMULA	NOMBRE
$\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$	Dioxo bis(butirato) diaquo uranio (VI)
$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$	Dioxo bis(butirato) uranio (VI)
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li.H_2O$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de litio hidratado
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de sodio
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}K$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de potasio
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Rb$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de rubidio
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de cesio
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	Dioxo tris(butirato) uran <u>a</u> to (VI) de amonio

II. PARTE EXPERIMENTAL

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Aparatos y Reactivos

2.1.1 Análisis Térmico

Para los estudios de Análisis Térmico Diferencial, (ATD), se ha empleado un equipo Deltatherm modelo D-2000 R, fabricado por la firma Technical Equipment Corporation, U.S.A., equipado con hornos para trabajar hasta 1250 °C, a 17 velocidades de calentamiento diferentes, desde 2 °C por minuto hasta 20 °C por minuto. El portamuestras utilizado es de inconel y está acondicionado de forma que permite trabajar en atmósfera controlada y con cuatro muestras simultáneamente. Se han utilizado termopares de "chromel, alumel" y, como sustancia de referencia, hemos usado en todos los casos α -Al₂O₃ previamente calcinado a 1000 °C y pasado por un tamiz número 270 (A.S.T.M.), de 0,053 mm./luz.

La velocidad de calentamiento seleccionada para la obtención de las curvas fué de 10 °C por minuto y la cantidad de muestra empleada de unos 200 mg.

Los análisis termogravimétricos se hicieron en un aparato Deltatherm modelo D-4000, diseñado para trabajar en conjunción con la unidad básica Deltatherm D-2000 R anteriormente descrita. Las velocidades de calefacción, indicación y programación de temperaturas vienen determinadas por dicha unidad básica.

El equipo posee una electrobalanza ultrasensible tipo Cahn, de torsión de cero automático, equipada con un horno vertical. El tubo colgador usado, de 9 mm de diámetro exterior, es de cuarzo fundido. Las cápsulas portamuestras usadas son de platino.

En el sistema de pesada es posible seleccionar dos márgenes de pesada, A y B. La capacidad total del primero es de 1 gr y de 2,5 la del segundo; la precisión es

de $\pm 0,1\%$ de la cantidad pesada.

De la velocidad de calentamiento utilizada para la obtención de las curvas fué de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto y los márgenes de sensibilidad fueron seleccionados de acuerdo con las características de la muestra y el tipo de ensayo programado.

Las calcinaciones directas de las muestras se efectuaron en un horno tubular Heraeus, modelo RSK, con ajuste tubular automático de temperaturas hasta $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, con termopar de platino/rodio y con elementos calefactores constituidos por ocho barras de silita, situadas en la parte superior de la cámara de calefacción. Con objeto de eliminar posibles gradientes de temperatura entre el punto ocupado por la cabeza del termopar y la sustancia a calcinar, se emplearon soportes refractarios de diversas alturas, que se usaron como base para colocar los crisoles con las muestras.

2.1.1 Difracción de Rayos X

Los ensayos de difracción de Rayos X se realizaron con un equipo Philips provisto de un generador de 2 kW, tipo PW 1310/00, con rectificación de onda completa. En todos los casos se empleó un tubo de Rayos X con ánodo de cobre, trabajando a 40 kV y 20 mA.

La cámara utilizada para la obtención de los diagramas de polvo fué de 114,7 mm de diámetro. Al objeto de evitar al máximo los errores de absorción, las muestras se introdujeron en tubos capilares de vidrio Lyndeman de 0,2-0,25 mm de diámetro. Los diagramas se leyeron en un visor Guinier, de la firma Enraf-Nonius, modelo Y 886, de cinco aumentos, con el que se logra una precisión en las lecturas de 0,02 mm.

Para la obtención de los difractogramas se empleó

un goniómetro vertical Philips, modelo 1050/25 al que se le aplicó un monocromador curvo tipo Johan de F Li de la firma American Research Metals (27). Este dispositivo permite obtener una considerable resolución espectral y evita el empleo del filtro β de níquel, con la consiguiente ganancia en intensidad y tiempo. Se empleó un detector proporcional de xenon activado con cloro.

El registro gráfico de los espectros y las medidas de las intensidades de los picos, se realizaron con un panel electrónico Philips, modelo PW 1352.

Las rendijas de divergencia y receptora fueron ambas de 1° apertura.

Las medidas más precisas de los valores angulares 2θ , empleados para el cálculo de los parámetros cristalográficos, se realizaron a partir de los registros difractométricos, interpolando con relación a los máximos de difracción de un patrón interno previamente añadido a la muestra. Estos patrones fueron, bien polvo de wolframio o bromuro potásico, según la disposición relativa de los máximos de difracción y las posibles interferencias entre los mismos.

2.1.3 Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X

Para los análisis efectuados por espectroscopia de fluorescencia de Rayos X, se ha utilizado un espectrómetro de vacío Philips, Modelo PW 1540, alimentado con un generador de 2 kW, de la misma firma. A continuación se resumen las condiciones de trabajo empleadas:

Tubo de Rayos X: ánodo de wolframio, 50 kW, 20 mA

Cristal analizador: LiF (200) ($2d = 4.028\text{\AA}$)

Detector: Centelleo (INa/Tl); tensión de trabajo:
800 v

Método de medida: tiempo fijo (100 seg.)

Discriminación: nivel inferior: 5 mV

Atenuación: 2^2

Para la preparación de las muestras (véase Sección B.1), se ha utilizado una prensa semiautomática de la firma Herzog, Modelo STP-40.

2.1.4 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

Para la obtención de los espectros de absorción en el infrarrojo se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, Modelo 225, equipado con red de difracción y anti-prisma de KBr, instalado en el Instituto de Edafología y Biología Vegetal "Alvareda", del C.S.I.C. Los espectros se han registrado en la zona $4000-200\text{ cm}^{-1}$, tanto en pastilla de KBr como en suspensión de Nujol. En ningún caso se observó alteración aparente de las muestras por acción del haluro alcalino.

2.1.5 Análisis elemental orgánico

En las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno, se ha empleado un equipo de análisis elemental Perkin-Elmer, Modelo 240, perteneciente al Centro Nacional de Química Orgánica del C.S.I.C. La temperatura de combustión seleccionada fué de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las muestras se quemaron en atmósfera de oxígeno.

2.1.6 Determinación de elementos alcalinos

Las determinaciones de los elementos alcalinos litio, sodio y potasio, se realizaron con la ayuda de un espectrofotómetro de absorción atómica de la firma Evans Electroelenium, Modelo 240. Este equipo puede ser utilizado para medidas de emisión de llama, siendo esta la técnica usada en dichas determinaciones.

Las determinaciones cuantitativas de rubidio y cesio fueron realizadas por Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X.

2.2 Reactivos

Los reactivos empleados en las diversas síntesis han sido:

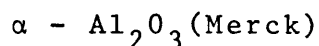
Inóxido de uranio, obtenido por calcinación de lecho fluidizado, suministrado por la División de Materiales de la Junta de Energía Nuclear; ácido benzoico (Merck); ácido propiónico (Scharlom); ácido butírico (T. Schuchardt); diuranato sódico (T. Schuchardt); diuranato potásico (BDH); cloruro de rubidio (BDH); cloruro de cesio (BDH); hidróxi-do de litio (T. Schuchardt); hidróxido de sodio (Merck); diuranato amónico merck; nitrato de uranilo (Scharlan); benzoato amónico (Probus), benzoato sódico (Scharlan); así como metanol, etanol, éter, cloroformo, benceno y otros reactivos comunes en el laboratorio de síntesis.

Las sustancias empleadas como patrones en los diversos análisis por difracción y fluorescencia de Rayos X fueron:

Wolframio en polvo (T. Schuchardt, bromuro potási-co (Johson, Matthey), cloruro de rubidio y cloruro de cesio (Johson, Matthey).

En el análisis de elementos alcalinos se han utilizado como sustancias patrones: cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de rubidio y cloruro de cesio (ROC/R7C).

Como sustancia de referencia en los ensayos de Análisis Térmicos se ha usado en todos los casos,



III. SINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPUESTOS

III. SINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPUESTOS

3.1 Métodos generales de síntesis

A. En la preparación de los compuestos complejos de uranilo estudiados en esta Memoria (ver tabla I,II,III y IV), se han utilizado diversos procedimientos de síntesis que aparecen detalladamente descritos en las Secciones 3.2; 3.3 y 3.4.

A primera vista son claras las analogías existentes entre muchos de ellos, sobre todo si el método elegido está encaminado hacia la preparación de compuestos que responden a unas características comunes; aquí cabe anticipar, por ejemplo, que los métodos de preparación de los compuestos aniónicos son muy similares entre sí, y las diferencias entre ellos radican únicamente en la naturaleza del catión alcalino presente. Lo mismo se puede decir para el caso de los complejos neutros, tanto anhidros como hidratados, si bien en algunos casos el mismo procedimiento de síntesis conduce a la obtención de un aquocomplejo o de un complejo anhidro, dependiendo únicamente del tipo de ácido implicado en la síntesis.

Los aquocomplejos $\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$ y $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$ se han obtenido mediante reacción entre una disolución acuosa caliente de ácido carboxílico, con trióxido de uranio, mientras que el compuesto $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$ se aísla como una de las fases sólidas del sistema: ácido benzoico - UO_2^{2+} - hidróxido sódico, para un valor del pH comprendido entre 3,2 y 3,5.

Los complejos anhidros se obtienen, bien mediante la deshidratación de los correspondientes aquocomplejos o bien, en el caso de los complejos con ácidos propiónico y butírico, por cristalización de una disolución del diaquocomplejo en el correspondiente ácido puro.

Por reacción entre una disolución de ácido benzoico y óxido de uranio, se consigue aislar el benzoato de uranilo anhidro $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$. Como hemos indicado anteriormente, éste constituye el método normal de obtención de los diaquopropionato y diaquobutirato de uranilo.

En la preparación de los complejos aniónicos de fórmula general $\{UO_2(R-COO)_3\} M^+.nH_2O$, donde $M=Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ y NH_4^+ , hemos seguido diversos procedimientos de síntesis. Para los derivados con litio, sodio, potasio o amonio, los complejos se han obtenido por alguna de las formas siguientes:

a) Por reacción entre una disolución acuosa del correspondiente ácido con los uranatos alcalinos y de amonio, de fórmula general $U_2O_7M_2.nH_2O$.

b) Por reacción entre los correspondientes aquocomplejos en disolución acuosa -a la que se añade un exceso de ácido-, con los hidróxidos alcalinos, MOH.

En este último método de preparación se hace imprescindible un control riguroso del valor del pH, con el fin de lograr evitar las reacciones de hidrólisis que pudiera experimentar el grupo uranilo.

Los derivados con rubidio y cesio se han obtenido mediante reacción entre una disolución acuosa de los correspondientes aquocomplejos, a la que se añade un exceso del ácido puro, con los cloruros de rubidio y cesio, también en disolución acuosa.

Las fórmulas empíricas de los compuestos obtenidos se han establecido a partir de los resultados del análisis elemental de los mismos.

Los métodos de preparación seguidos para la obtención de los compuestos estudiados se indican de forma es-

mática en las Tablas II, III y IV, para los benzoatos, propionatos y butiratos respectivamente.

B. Análisis.

En las figuras 1, 2 y 3 aparecen señalados esquemáticamente los métodos empleados en el análisis cuantitativo de los compuestos obtenidos.

La determinación cuantitativa de carbono, nitrógeno e hidrógeno se llevó a cabo mediante un procedimiento basado en los principios descritos por Simon (26), consistente en la combustión estática de la muestra bajo corriente de oxígeno.

Para la determinación cuantitativa del contenido en uranio se han utilizado dos procedimientos gravimétricos. El primero de ellos consiste en la precipitación de este elemento con hidróxido amónico de una disolución de la muestra a analizar. El precipitado de diuranato amónico formado se calcina a 850°C , pesando el residuo en forma de U_3O_8 . El segundo método consiste en la calcinación directa de la muestra y pesada del residuo en forma de U_3O_8 .

Si en el compuesto objeto de análisis entra a formar parte de su composición algún ión alcalino, el residuo obtenido en la calcinación directa de la muestra se pesó en forma del correspondiente diuranato alcalino, $\text{U}_2\text{O}_7\text{M}_2$, previa identificación del mismo.

El contenido en elemento alcalino en los compuestos del tipo $\{(\text{R-COO})_3 \text{UO}_2\}\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se determinó cuantitativamente por fotometría de emisión de llama, o espectroscopia de fluorescencia de Rayos X, previa eliminación de la materia orgánica constituyente del compuesto.

Esta misma técnica ha sido utilizada en la determinación cuantitativa del contenido en elemento alcalino de los residuos de calcinación del tipo $\text{U}_2\text{O}_7\text{M}_2$, previa solubi-

lización de las muestras de diuranato correspondiente con ácido clorhídrico.

B.1 Determinación del elemento alcalino

Determinación de litio

La determinación de litio por espectroscopia de emisión de llama constituye un procedimiento de análisis perfectamente establecido.

Las muestras problema se prepararon disolviendo en ácido clorhídrico 5N los residuos de calcinación de los compuestos correspondientes y diluyendo convenientemente hasta que la concentración del elemento alcalino sea la óptima para su determinación.

La longitud de onda seleccionada fué de 670,8 nm. Pueden utilizarse tanto llamas de aire/acetileno o de aire/propano; sin embargo el primer sistema suministra condiciones muy sensibles y se eliminan prácticamente todas las interferencias por lo que ha sido seleccionado para estas determinaciones.

Determinación de sodio

Las disoluciones patrón se prepararon disolviendo en agua la cantidad adecuada de cloruro sódico y las disoluciones problema se diluyeron hasta conseguir que la concentración de elemento alcalino sea la óptima para su determinación.

La longitud de onda seleccionada ha sido de 589,0 nm. y se empleó llama de aire/acetileno.

Determinación de potasio

Las disoluciones patrón se han preparado a partir de cloruro potásico. Las disoluciones problema obtenidas al disolver los correspondientes complejos

{UO₂(R-COO)₃} K o bien los residuos de calcinación de los mismos en ácido clorhídrico, se diluyeron hasta conseguir la concentración óptima de potasio.

La longitud de onda seleccionada fué de 766,5 nm.y la llama empleada de aire/butano.

Determinación de rubidio y cesio

Las determinaciones cuantitativas de rubidio y cesio fueron realizadas por espectroscopia de fluorescencia de Rayos X, mediante el procedimiento que se describe a continuación:

Se pesa una cantidad de muestra (o de residuo) tal que, suponiendo que el compuesto tenga la composición prevista se obtenga, en 2 g de ácido oxálico, una cantidad equivalente al 0.3 - 0.5% del elemento a analizar. La muestra se homogeniza perfectamente con el ácido oxálico, obteniendo después una pastilla con la mezcla.

De forma similar se prepararon las muestras artificiales patrones para construir la curva de tarado, empleando cloruros de rubidio, cesio y U₃O₈. En el intervalo de concentraciones estudiado (0.2 - 0.5%) se obtiene una relación lineal entre la intensidad y la concentración. Las medidas se realizaron en todos los casos acumulando 1 x 10⁶ impulsos en las posiciones angulares correspondientes a las líneas Rb L α y CsL α .

B.2 Determinación del uranio

El uranio, en muestras que contienen únicamente carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y uranio, se ha determinado gravimétricamente previa calcinación a 850° y pesada de residuo como U_3O_8 . La determinación gravimétrica de uranio es aconsejable únicamente cuando existen cantidades relativamente grandes de este elemento (28), constituyendo un método de determinación cuantitativa muy exacto para sustancias tales como sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos de uranio que al calcinar descomponen dejando un residuo de U_3O_8 .

La obtención de U_3O_8 estequiométrico depende de una serie de factores tales como: productos de partida, relación área/volumen de la muestra, temperatura y tiempo de calcinación, etc. La fijación de estas dos últimas condiciones la hemos hecho teniendo en cuenta los estudios realizados por Duval, Payne y Stonhill (29-31) y, principalmente, teniendo en cuenta nuestros resultados deducidos de los análisis térmicos efectuados en cada compuesto.

El U_3O_8 es estable en la zona $700^{\circ}C$. A temperatura inferior a $700^{\circ}C$ tiene lugar la formación gradual de UO_3 , mientras que por encima de $900^{\circ}C$ comienza la disociación de U_3O_8 a UO_2 , por lo que no se debe superar esta temperatura aún en presencia de aire u oxígeno. Por debajo del intervalo $700^{\circ} - 900^{\circ}C$ la velocidad de conversión de la mayoría de los compuestos a U_3O_8 es relativamente lenta; $850^{\circ}C$ parece ser la temperatura óptima para que la transformación sea completa en un tiempo razonable.

Hemos de tener en cuenta que la reducción de U_3O_8 a UO_2 puede ser acelerada por el carbono. Cuando se calcinan precipitados y compuestos orgánicos de uranio o al calcinar en presencia de papel de filtro es recomendable verificar un ciclo de doble calcinación para reconvertir el

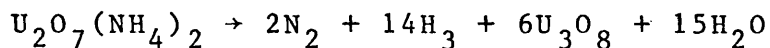
UO₂ que se haya podido formar, en U₃O₈.

La determinación de uranio se ha llevado a cabo de la siguiente forma: una cantidad pesada de cada muestra se calcinó durante dos horas, a 850 °C, en un ciclo de doble calcinación. Los residuos obtenidos en los tratamientos térmicos se pesaron en forma de U₃O₈.

Cantidades adicionales de las muestras a analizar se sometieron al mismo tratamiento térmico, pulverizándolas a continuación para obtener las muestras que se utilizaron en el análisis por difracción de Rayos X. Los valores de espaciados interplanares calculados a partir de la lectura de los diagramas Debye-Scherrer se compararon entre sí y a su vez con los tabulados en el fichero A.S.T.M. (32,33).

Se observa una perfecta concordancia entre nuestros valores experimentales y los cálculos por Donnay y Nowacki (34) que corresponden a la forma ortorrómbica del U₃O₈.

Hemos determinado asimismo el contenido en uranio de las muestras en que algún elemento alcalino entra a formar parte de su composición, mediante precipitación de aquél con hidróxido amónico. El precipitado obtenido, U₂O₇(NH₄)₂, una vez filtrado, se calcina hasta 850 °C pesando el residuo en forma de U₃O₈, compuesto en el que se transforma de acuerdo con la reacción (35):



B.3 Determinación conjunta de uranio y elemento alcalino.

Hemos realizado también la determinación conjunta del contenido de uranio y metal alcalino de cada uno

de los compuestos a través de un procedimiento gravimétrico, el cual consiste, en esencia, en la calcinación de una muestra pesada del compuesto a la temperatura adecuada, pesando posteriormente los residuos de diuranato alcalino obtenidos, $U_2O_7M_2$ (M = Li, Na, K, Rb y Cs).

En la tabla V aparecen recopilados los tiempos y temperaturas de calcinación seleccionados, que dependen del elemento alcalino que entra a formar parte de la composición del compuesto. Estas condiciones se fijaron de acuerdo con los datos aconsejados en la bibliografía, así como con los resultados deducidos del estudio por análisis térmico (ATD y ATG) realizado para cada uno de los compuestos.

La composición química de los residuos ha sido verificada mediante análisis químico y difracción de Rayos X.

El análisis químico de los diuranatos obtenidos se ha realizado de la siguiente forma:

Una muestra pesada de diuranato alcalino se disuelve en ácido clorhídrico, precipitando a continuación el uranio con hidróxido amónico, en forma de diuranato amónico. El precipitado, una vez calcinado a 850 °C, se pesa en forma de U_3O_8 .

La determinación del elemento alcalino se realiza mediante fotometría de llama, sobre una muestra previamente pesada del correspondiente diuranato, una vez disuelta en ácido clorhídrico o bien por fluorescencia de Rayos X sobre la muestra sólida.

Los procedimientos operativos seguidos se describen de forma detallada en la sección B.1.

Las muestras utilizadas en el análisis por difracción de Rayos X se obtuvieron sometiendo a los mismos

tratamientos térmicos, cantidades adicionales de los corres
pondientes complejos $\{UO_2(R-COO)_3\} \cdot nH_2O$. Los valores de
espaciados calculados a partir de las lecturas de los dia-
gramas de cada uno de los residuos, se compararon con los
publicados en la bibliografía, observándose una perfecta
concordancia.

TABLA II

BENZOATOS COMPLEJOS DE URANILO

COMPUESTOS	METODOS DE PREPARACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$ $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$	<p>a) fase sólida aislada en el sistema $C_6H_5COOH-UO_2^{2+}-NaOH$, precipitada a pH 3,2-3,5</p> <p>a) deshidratación del benzoato de uranilo dihidratado</p> <p>b) reacción en medio acuoso, entre trióxido de uranio y ácido benzoico</p> <p>c) reacción entre trióxido de uranio y ácido benzoico fundido</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2C_6H_5COOH\}$	<p>a) cristalización de las aguas madres del benzoato de uranilo</p> <p>b) cristalización de una disolución acuosa de benzoato de uranilo en disolución saturada de ácido benzoico</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$	<p>a) reacción en medio acuoso entre ácido benzoico, trióxido de uranio e hidróxido de litio</p> <p>b) reacción en medio acuoso entre diuranato de litio y ácido benzoico</p>

TABLA II (Continuación)

COMPUESTO	METODOS DE PREPARACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3Na \cdot 2H_2O$	<p>a) fase sólida aislada del sistema $C_6H_5COOH - UO_2^{2+} - NaOH$, precipitada a $pH = 4,6$.</p> <p>b) reacción en medio acuoso entre benzoato sódico y nitrato de uranilo.</p> <p>c) reacción en medio acuoso entre benzoato sódico y benzoato de uranilo.</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3K$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diuranato potásico y ácido benzoico.</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3Rb$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre benzoato de uranilo, ácido benzoico y cloruro de rubidio.</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3Cs$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre benzoato de uranilo, ácido benzoico y cloruro de cesio.</p>
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3NH_4$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre benzoato amónico y nitrato de uranilo</p> <p>b) reacción en medio acuoso, entre benzoato de uranilo y benzoato amónico.</p>

TABLA III

PROPIONATOS COMPLEJOS DE URANILO

COMPUESTO	METODO DE PREPARACION
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre trióxido de uranio y ácido propiónico.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$	<p>a) deshidratación del diaquo-propionato de uranilo a 150°C</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3Li \cdot 1\frac{1}{2} H_2O\}$	<p>b) cristalización de una disolución de diaquo propio nato de uranilo en ácido propiónico.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre ácido propiónico, trióxido de uranio e hidróxido de litio.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3Na \cdot xH_2O\}$	<p>b) reacción en medio acuoso, entre diuranato de litio y ácido propiónico.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diuranato de sodio y ácido propiónico.</p>
	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diuranato de potasio y ácido propiónico.</p>

TABLA III (Continuación)

COMPUESTOS	METODOS DE PREPARACION
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}$ Rb	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diaquo propiona to de uranilo, ácido propiónico y cloruro de ru bídio.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}$ Cs	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diaquo propiona to de uranilo, ácido propiónico y cloruro de ce sio.</p>
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}$ NH ₄	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diuranato de amonio y ácido propiónico.</p>

TABLA IV

BUTIRATOS COMPLEJOS DE URANILO

COMPUESTOS	METODOS DE PREPARACION
$\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre trióxido de uranio y ácido butírico.</p>
$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$	<p>a) deshidratación del diaquo butírate de uranilo a 200°C b) cristalización de una disolución de diaquo butirato de uranilo en ácido butírico.</p>
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li \cdot H_2O$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre ácido butírico, trióxido de uranio e hidróxido de litio. b) reacción en medio acuoso, entre ácido butírico y diuranato de litio.</p>
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre ácido butírico, trióxido de uranio e hidróxido de sodio.</p>
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}K$	<p>b) reacción en medio acuoso, entre ácido butírico y diuranato de sodio.</p>
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}K$	<p>a) reacción en medio acuoso, entre diuranato de potasio y ácido butírico.</p>

TABLA IV (Continuación)

COMPUESTOS	METODOS DE PREPARACION
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Rb$	a) reacción en medio acuoso, entre diaquo butirato de uranilo, ácido butírico y cloruro de rubidio.
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$	a) reacción en medio acuoso, entre diaquo butirato de uranilo, ácido butírico y cloruro de cesio.
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	a) reacción en medio acuoso, entre diuranato de amonio y ácido butírico.

Determinación de uranio

Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Combustión de la muestra en corriente de oxígeno.

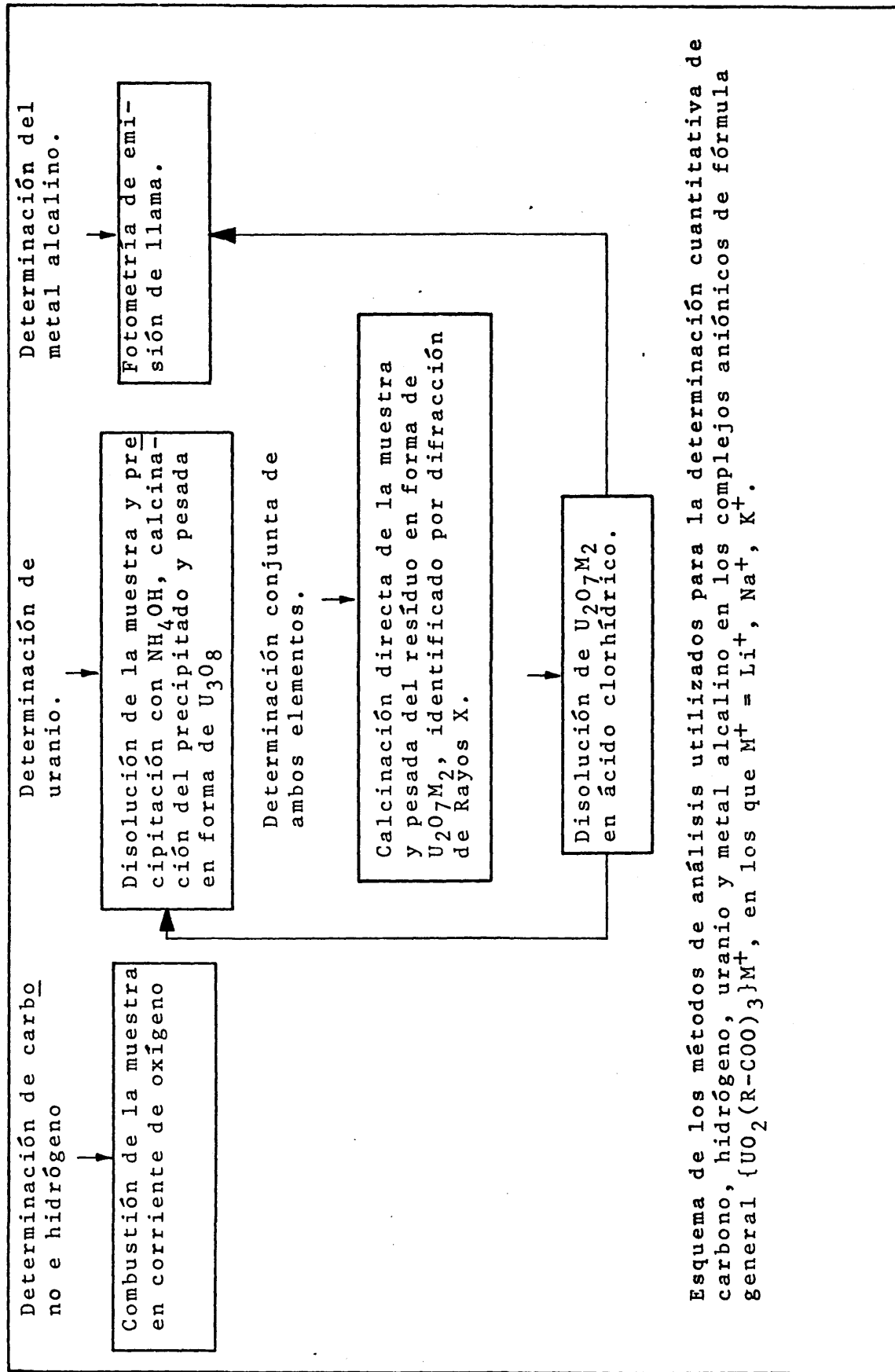
Disolución de la muestra y precipitación con NH_4OH , calcinación del precipitado y pesada en forma de U_3O_8

Calcinación directa de la muestra y pesada del residuo en forma de U_3O_8

Identificación del residuo por difracción de Rayos X.

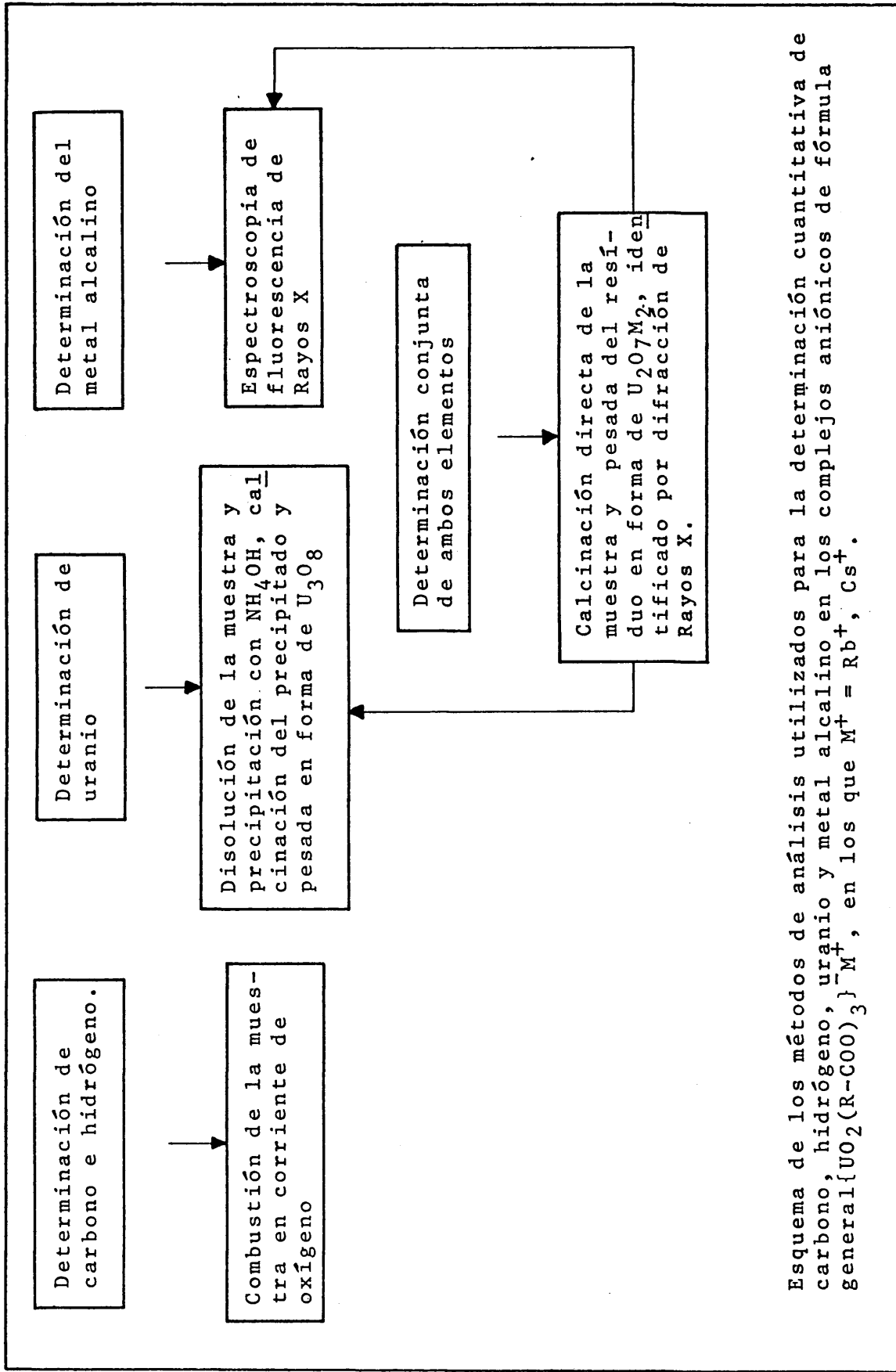
Esquema de los métodos de análisis utilizados para la determinación cuantitativa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y uranio en los complejos neutros y derivados con amonio.

FIGURA 1



Esquema de los métodos de análisis utilizados para la determinación cuantitativa de carbono, hidrógeno, uranio y metal alcalino en los complejos aniónicos de fórmula general $\{\text{UO}_2(\text{R-COO})_3\}^{\text{M}^+}$, en los que $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

FIGURA 2



Esquema de los métodos de análisis utilizados para la determinación cuantitativa de carbono, hidrógeno, uranio y metal alcalino en los complejos aniónicos de fórmula general $\{UO_2(R-COO)_3\}M^+$, en los que $M^+ = Rb^+, Cs^+$.

FIGURA 3

TABLA V

Temperaturas, tiempos y residuos obtenidos en la calcinación de los complejos aniónicos de uranilo con cationes alcalinos.

COMPUESTOS	TEMPERATURA DE CALCINACION, °C	TIEMPO DE CALCINACION (min.)	RESIDUO OBTENIDO	REFERENCIAS
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Li.2H ₂ O	950°	60	U ₂ O ₇ Li ₂	36
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Li.1 ¹ / ₂ H ₂ O				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Li.H ₂ O				
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Na.2H ₂ O	900°	60	U ₂ O ₇ Na ₂	37-50
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Na.xH ₂ O				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Na				
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }K	900°	60	U ₂ O ₇ K ₂	51-53, 37, 48
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }K				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }K				

TABLA V (Continuación)

COMPUESTO	TEMPERATURA DE CALCINACION, °C	TIEMPO DE CALCINACION (min)	RESIDUO OBTENIDO	REFERENCIA
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Rb	950°	60	U ₂ O ₇ Rb ₂	48, 54, 55
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Rb				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Rb				
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Cs	900°	60	U ₂ O ₇ Cs ₂	56
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Cs				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Cs				

3.2 Complejos de uranilo con ácido benzoico

Antecedentes

Al revisar la bibliografía relativa a los compuestos formados entre el grupo uranilo y el ácido benzoico, encontramos como únicas referencias algunas recetas preparativas de lo que podemos considerar los derivados más sencillos dentro de este grupo de compuestos. Estas son debidas a Muller (1), Courtois (7) y Weindland (2) y, de acuerdo con las fórmulas empíricas por ellos asignadas, se clasifican en sales de uranilo simples-benzoato de uranilo, benzoato de uranilo hidratado, "sal ácida" del benzoato de uranilo-, o dobles, como en el caso benzoato de uranilo y amonio; pero, hasta nosotros, ninguno de estos compuestos se han estudiado desde el punto de vista de la teoría de coordinación. Considerando la posibilidad de que exista una serie genética integrada por los benzoatos de uranilo, similar a la que forman los acetatos de uranilo y oxalatos de uranilo, hemos procedido a la síntesis y estudio de una serie de compuestos, que son parte de la posible serie genética constituida por todos los derivados que forma el grupo uranilo y ácido benzoico.

Benzoato de uranilo hidratado

(Dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI)).
{ $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ }. El dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI) puede obtenerse por dos métodos diferentes. El primero de ellos, debido a Courtois (7), se realiza a partir de una disolución saturada en caliente de benzoato de urani-

lo, la cual se enfría tan rápidamente como sea posible, de manera que la cristalización se efectúe a temperatura inferior a 5 °C. Según el autor citado, el producto preparado por este procedimiento, pierde el agua en poco tiempo a la temperatura ordinaria, dando la sal anhidra. Si tenemos en cuenta la baja solubilidad del benzoato de uranilo en agua (0,0075 moles/litro), se deduce que este procedimiento suministra tan poca cantidad de muestra, a menos que se utilicen volúmenes grandes, que no hacen aconsejable su empleo.

Durante la síntesis del benzoato de uranilo y sodio hidratado, observamos que a unos valores de pH muy concretos precipita un polvo microcristalino de color amarillo pálido, que, una vez analizado, respondió a la fórmula $UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$. A la vista de este hecho experimental hemos logrado poner a punto el método de preparación que se describe a continuación:

Cinco gramos de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se disuelven en 200 c.c. de agua a 60°-70 °C que contiene 3,66 gramos de ácido benzoico. A continuación, y con una bureta, se añade muy lentamente una disolución de hidróxido sódico 1 N, hasta conseguir un valor de pH = 3,4-3,5.

El precipitado separado por filtración y una vez seco en corriente de aire, se lavó sucesivas veces con benceno para eliminar los posibles vestigios de ácido benzoico. El análisis elemental realizado sobre el compuesto arrojó los siguientes valores:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$

% carbono 30,65

% hidrógeno 2,55

% U_3O_8 51,21

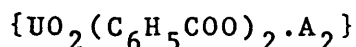
Experimental

% carbono	30,58
% hidrógeno	2,38
% U ₃ O ₈	51,26

El dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI) preparado de esta forma resultó ser perfectamente estable a temperatura ambiente. Este punto lo hemos comprobado por medio de la siguiente experiencia:

Una cantidad pesada del aquo compuesto se mantuvo durante 60 días en desecador con Cl₂Ca; pesándola diariamente sin observar variación de masa apreciable. Transcurrido este tiempo obtuvimos un diagrama de difracción de Rayos X de esta muestra, que resultó idéntico al obtenido para el compuesto recién preparado. Podemos concluir por tanto que, contrariamente a lo indicado por Courtois (7), el compuesto es perfectamente estable con el tiempo a la temperatura ambiente.

El benzoato de uranilo hidratado es muy soluble en metanol y alcohol etílico y de ambas disoluciones se aislan dos derivados cristalinos en los que las moléculas de agua del compuesto inicial han sido reemplazadas por otras dos moléculas del alcohol respectivo; los nuevos compuestos aislados responden a la fórmula general



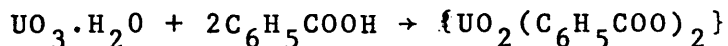
en donde A = CH₃OH, C₂H₅OH.

Hemos comprobado que la sustancia descrita por Müller (1) como UO₂(C₆H₅COO)₂ UO₂·H₂O es una mezcla de benzoato de uranilo y sodio y benzoato de uranilo anhidro, no existiendo posibilidad de que exista tal compuesto.

Benzoato de uranilo

(Dioxo bis (benzoato) uranio (VI)).

{UO₂(C₆H₅COO)₂}. La síntesis de este compuesto se basa en la reacción en medio acuoso, entre trióxido de uranio y ácido benzoico en relación molar 1:2, de acuerdo con el siguiente esquema



Sobre el ácido benzoico disuelto en agua (60-70 °C) añadimos el óxido de uranio en pequeñas porciones y agitando continuamente. La cantidad de ácido empleada en esta síntesis debe ser superior a la estequiométrica; cuando ha reaccionado todo el óxido y la solución queda completamente transparente, se enfría a temperatura ambiente e inmediatamente precipita el benzoato de uranilo junto con algo del exceso de ácido benzoico que lo impurifica. Una vez separado el precipitado por filtración, eliminamos el exceso de ácido benzoico por lavados sucesivos con tetracloruro de carbono.

El benzoato de uranilo se puede obtener también por vía seca, haciendo reaccionar el trióxido de uranio con un exceso de ácido benzoico fundido. Una vez enfriada la mezcla, se tritura y lava varias veces con tetracloruro de carbono para eliminar el ácido benzoico libre.

El benzoato de uranilo se obtiene en forma de polvo microcristalino de color amarillo intenso. Es una sustancia extraordinariamente estable al aire, soluble en metanol y etanol e insoluble en tetracloruro de carbono y benceno. De las disoluciones alcohólicas se aislan compuestos cristalinos de la misma composición que los obtenidos de las disoluciones de benzoato de uranilo hidratado en estos alcoholes, como se indicó anteriormente.

El análisis elemental realizado sobre el

compuesto secado al aire, nos suministra los siguientes valores:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$

% carbono 32,81

% hidrógeno 1,95

% U_3O_8 54,81

Experimental

% carbono 32,63

% hidrógeno 1,81

% U_3O_8 54,83

"Sal ácida del benzoato de uranilo"

(Dioxo bis (benzoato) benzoico uranio (VI)). $\{UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH\}$. La llamada "sal ácida del benzoato de uranilo" cristaliza en las aguas madres procedentes de la síntesis del mismo.

Este compuesto lo hemos obtenido, además, de la siguiente forma:

En una disolución de ácido benzoico, saturada en caliente, se disuelve la mayor cantidad posible de benzoato de uranilo finamente pulverizado. Una vez filtrada la disolución se concentra lentamente al baño maría durante una o dos horas. Esta disolución se deja en reposo durante varios días al cabo de los cuales aparecen unos cristales amarillos, transparentes que presentan el mismo hábito que los obtenidos de las aguas madres del benzoato de uranilo y responden a la misma composición centesimal (Figura 4).

Los cristales se encuentran impurificados por agujas de ácido benzoico, observables a simple vista; la total eliminación de ellas se consigue por lavados suce-

sivos de los cristales con tetracloruro o sulfuro de carbono.

El compuesto es muy soluble en agua, en metanol y alcohol etílico, aislándose de estas disoluciones los compuestos definidos que contienen dos moléculas del alcohol correspondiente en lugar de la molécula "extra" de ácido benzoico.

Una vez secado al aire se analizó para carbono, hidrógeno y uranio. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH\}$

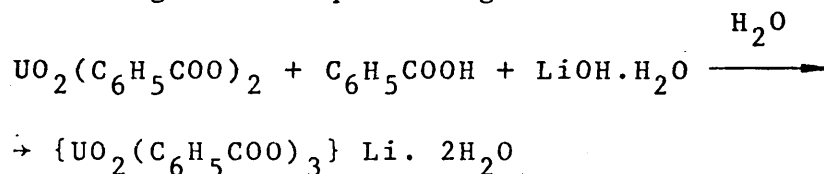
% carbono	39,74
% hidrógeno	2,52
% U_3O_8	44,26

Experimental

% carbono	39,51
% hidrógeno	2,60
% U_3O_8	44,22

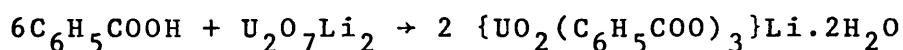
Benzoato de uranilo y litio hidratado

(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de litio hidratado) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} Li \cdot 2 H_2O$. El dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de litio hidratado, lo hemos obtenido siguiendo dos procedimientos diferentes; el primero de ellos está basado en la reacción en medio acuoso entre benzoato de uranilo, ácido benzoico e hidróxido de litio, que supomos transcurre según el esquema siguiente:



Sobre una suspensión de benzoato de uranilo en agua (6,5 g. en 300 ml.), añadimos una disolución que contiene ácido benzoico e hidróxido de litio en relación molar 1:1. Se continúa la agitación durante todo el proceso de adición, que debe ser muy lento; la temperatura de la disolución no debe ser inferior a 60 °C.

El segundo método de preparación consiste en hacer reaccionar en medio acuoso, ácido benzoico con diuranato de litio; sobre un exceso de ácido disuelto en unos 300 ml. de agua a 60-70 °C, se añade diuranato de litio en pequeñas porciones. Hemos supuesto el siguiente esquema de reacción:



El benzoato de uranilo y litio hidratado precipita en forma de polvo microcristalino de color amarillo pálido, aunque se pueden obtener cristales mayores de las aguas madres de estos precipitados.

Se lava repetidas veces con agua fría y con tetracloruro de carbono y, una vez seco, se determina el contenido en carbono, hidrógeno, uranio y litio.

Los resultados obtenidos son:

Calculado para $\{ \text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \} \text{Li}$

% carbono	39,37
% hidrógeno	2,36
% $\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2$	44,94

Experimental

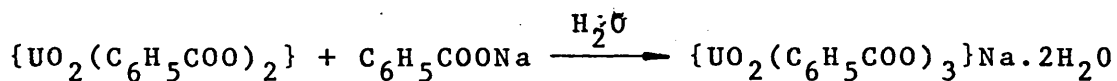
% carbono	38,39
% hidrógeno	2,25
% $\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2$	44,89

La pérdida de peso, determinada por calcinación a 300 °C, es del 5,38% y corresponde a dos moléculas de agua. Igual resultado se deduce de la curva termogravimétrica del compuesto.

Benzoato de uranilo y sodio hidratado

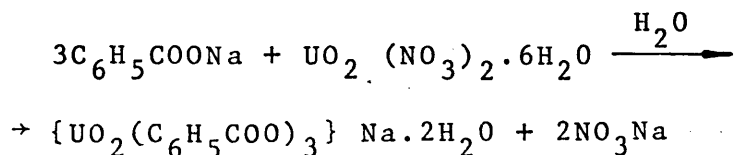
(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de sodio hidratado) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$. La síntesis de este compuesto se ha realizado por tres procedimientos diferentes, que han aportado datos complementarios para el conocimiento de sus propiedades.

Una primera síntesis consiste en hacer reaccionar benzoato de uranilo con benzoato sódico en proporción 1:1 molar

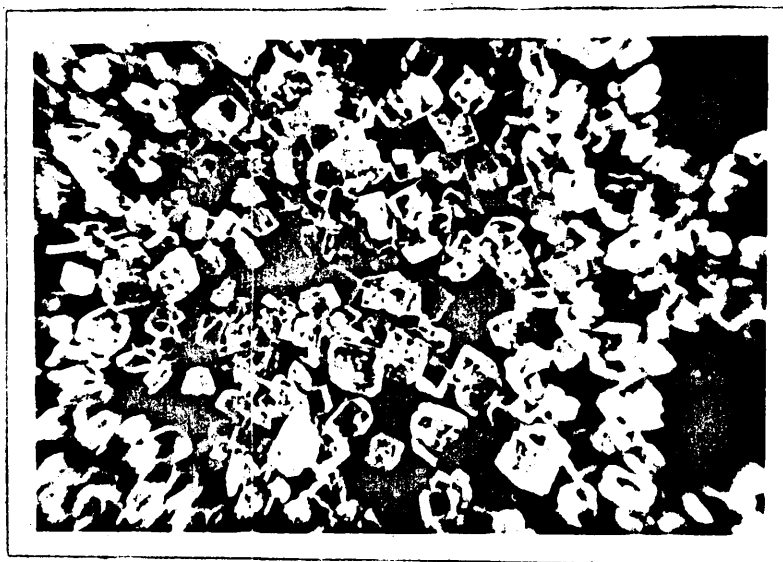


Se fué agregando poco a poco, una suspensión caliente de benzoato de uranilo sobre una disolución también caliente, de benzoato sódico. Se mantuvo la agitación y calefacción de la mezcla durante veinte minutos, aproximadamente, sin llegar a ebullición. Se observa un cambio de tonalidad de la solución del amarillo pálido correspondiente al color de la suspensión acuosa de la mezcla de benzoato de uranilo y benzoato sódico, al amarillo limón intenso. Dejando en reposo se obtiene al poco tiempo un precipitado cristalino que se filtra a la trompa y se lava con agua fría.

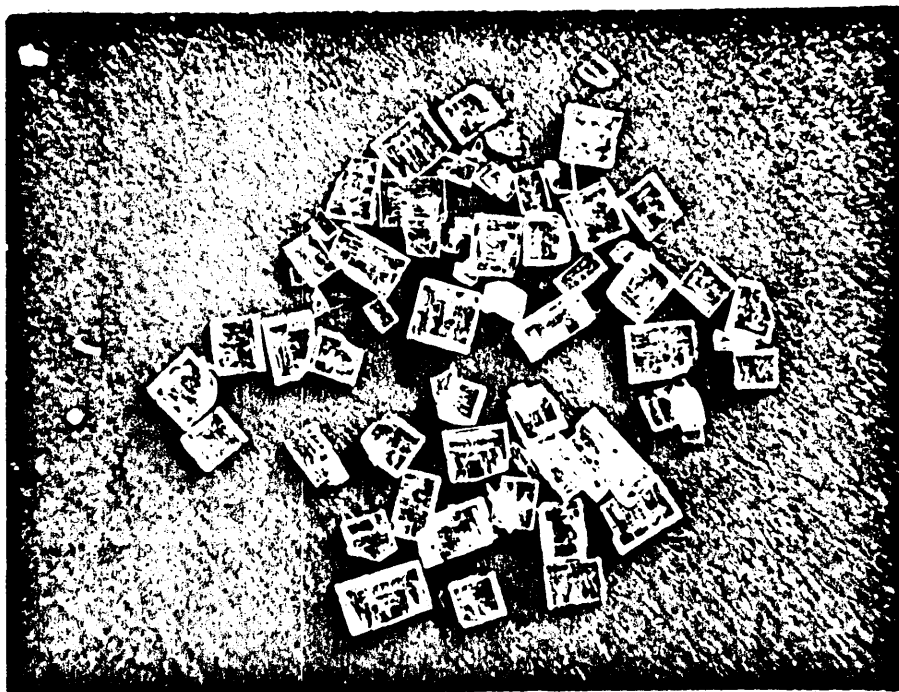
En el segundo procedimiento las sustancias reaccionantes han sido benzoato sódico y nitrato de uranilo en proporción 3:1 molar.



Se prepararon sendas disoluciones acuosas



(a)



(b)

Figura 4

Fotografías de los cristales de: a) $\{UO_2(C_6H_5COO)_2C_6H_5COOH\}$

b) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$

que se mezclan agitando, a temperatura ambiente. En el momento de la mezcla se advierte abundante precipitación de color amarillo pálido. Manteniendo la agitación se observa como al poco tiempo el precipitado adquiere el color amarillo limón intenso antes aludido. Se filtra y lava con agua fría y se seca.

Finalmente hemos efectuado la síntesis partiendo de ácido benzoico, nitrato de uranilo e hidróxido sódico. Aunque, en esencia, esta síntesis es análoga a la anterior, el proceso de la reacción transcurre de modo diferente.

Sobre la disolución acuosa de ácido benzoico y nitrato de uranilo se fue vertiendo lentamente con una bureta, disolución valorada de hidróxido sódico, registrando la variación del pH. El compuesto filtrado a pH 4,6 es idéntico al obtenido en los dos procedimientos precedentes. Se lavó primero con agua fría y una vez seco, con tetracloruro de carbono.

El producto se presenta en forma de polvo cristalino, de color amarillo limón, estable a la luz y al aire. De las aguas madres procedentes de la síntesis descritas anteriormente o de la disolución acuosa de la sal, se obtienen cristales grandes y muy bien formados, con hábito de prismas tetragonales (Figura 4).

Los resultados obtenidos en el análisis químico del compuesto, obtenido por cualquiera de las síntesis descritas, son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na$.

% carbono	38,42
% hidrógeno	2,30
% $U_2O_7Na_2$	48,29

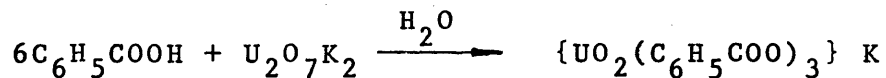
Experimental

% carbono	36,34
% hidrógeno	2,32
% $U_2O_7Na_2$	48,10

La pérdida de peso, determinada por calcinación a 270 °C es del 5,18% y corresponde a dos moléculas de agua. Este resultado ha sido confirmado por análisis termogravimétrico.

Benzoato de uranilo y potasio

(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de potasio) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$. Se ha obtenido haciendo reaccionar en medio acuoso, ácido benzoico y diuranato potásico en relación molar 1:3, de acuerdo con el esquema de formación:



Se disuelven 4,5 g., aproximadamente, de ácido benzoico en unos 300 ml de agua calentada a 60-70 °C; sobre esta disolución se añaden en pequeñas porciones 3,33 g de diuranato potásico finamente pulverizado. La disolución se agita continuamente manteniendo la temperatura. Una vez que ha reaccionado todo el diuranato y no se observan restos sólidos en suspensión, se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente, con lo que el compuesto precipita en forma de polvo microcristalino de color amarillo pálido, estable a la luz y al aire, soluble en agua e insoluble en tetracloruro de carbono.

Se lavó el compuesto varias veces con este disolvente y, una vez secado al aire, se procedió al análisis elemental del mismo.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} K$

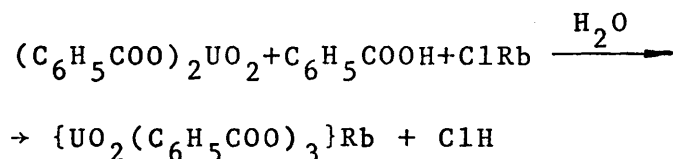
% carbono	37,50
% hidrógeno	2,23
% $U_2O_7K_2$	49,55

Experimental

% carbono	37,01
% hidrógeno	2,19
% $U_2O_7K_2$	49,53

Benzoato de uranilo y rubidio

(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de rubidio) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$. El método de síntesis que hemos empleado para este compuesto se basa en la reacción entre benzoato de uranilo, ácido benzoico y cloruro de rubidio en relaciones molares 1:1:1, de acuerdo con el esquema:



A una disolución de ácido benzoico en agua (80-90 °C), se añade benzoato de uranilo en pequeñas porciones, agitando continuamente hasta disolver la mayor cantidad posible del mismo. Seguidamente se añade, poco a poco, la disolución que contiene la cantidad adecuada de cloruro de rubidio. Se sigue agitando manteniendo la temperatura constante. Cuando todo el benzoato de uranilo ha reaccionado lo que se advierte por la desaparición de la turbidez, se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente. La precipitación del compuesto, en forma de microcristales de

color amarillo pálido, es casi inmediata... Por cristalizaciones sucesivas de las aguas madres, es posible obtener esta sustancia en forma de bellos cristales de apreciable tamaño.

Una vez separado el precipitado por filtración, se lava repetidas veces con agua fría hasta ausencia de cloruros y, una vez seco, con tetracloruro de carbono. Finalmente, el producto se seca al aire.

Los resultados encontrados en el análisis elemental son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} Rb$

% carbono	35,09
% hidrógeno	2,08
% $U_2O_7Rb_2$	52,78

Experimental

% carbono	35,12
% hidrógeno	2,21
% $U_2O_7Rb_2$	52,74

Benzoato de uranilo y cesio

(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de cesio) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} Cs$. Para la síntesis de este compuesto se ha seguido un método análogo al del benzoato de uranilo y rubidio, descrito anteriormente.

A una disolución de ácido benzoico (60-70 °C) se añade la cantidad adecuada de benzoato de uranilo y a continuación cloruro de cesio disuelto en la menor cantidad posible de agua. La disolución se concentra a baño maría du-

rante media hora, dejándola a continuación en reposo para cristalizar.

Los pequeños cristales de benzoato de uranilo y cesio que se obtienen se lavaron con agua fría hasta ausencia total de cloruros; se secan y se lavan, finalmente, con tetracloruro de carbono.

El análisis elemental efectuado sobre el producto seco, dió los siguientes resultados:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$

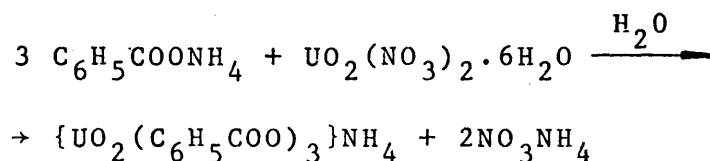
% carbono	32,91
% hidrógeno	1,97
% $U_2O_7Cs_2$	55,71

Experimental

% carbono	32,86
% hidrógeno	2,00
% $U_2O_7Cs_2$	55,91

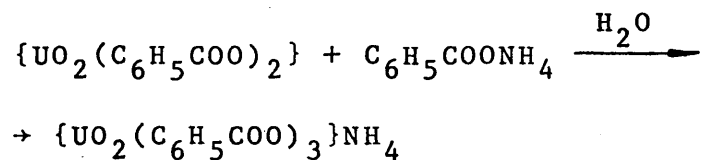
Benzoato de uranilo y amonio

(Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de amonio) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$. Se han utilizado dos procedimientos para la preparación de este compuesto. El primero de ellos lo podemos considerar como una modificación del procedimiento operatorio seguido por Weindland (2) para la obtención de este derivado. Está basado en la reacción en medio acuoso entre el benzoato amónico y el nitrato de uranilo hexahidratado, en relación molar 3:1:



A la disolución de nitrato de uranilo en agua (5 g en 50 ml aproximadamente), añadimos, lentamente, otra que contiene 4 g de benzoato amónico disueltos en unos 100 ml de agua caliente (60-70 °C). Se agita durante toda la adición. En el transcurso de la misma se observa la aparición inmediata de un abundante precipitado cristalino de color amarillo pálido.

En el segundo procedimiento las sustancias reaccionantes han sido benzoato de uranilo y benzoato amónico en relación molar 1:1. La disolución acuosa de benzoato de amónico se añade, agitando continuamente, sobre una suspensión de benzoato de uranilo:



Los precipitados obtenidos por ambos métodos se filtraron por succión lavándolos repetidas veces con agua fría. Una vez secado al aire, se procedió a la determinación cuantitativa de los elementos constituyentes de este compuesto.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$

% carbono	38,70
% hidrógeno	2,91
% nitrógeno	2,15
% U_3O_8	43,11

Experimental

% carbono	39,15
% hidrógeno	2,34
% nitrógeno	2,38
% U_3O_8	43,25

En la Tabla VI aparecen recopilados los resultados obtenidos en el análisis cuantitativo de los complejos de uranilo con ácido benzoico, cuya síntesis hemos descrito detalladamente en la Sección 3.2

TABLA VI

Complejos de uranilo con ácido benzoico. Resumen de los resultados del análisis cuantitativo.

COMPUESTO	% CARBONO		% HIDROGENO		% U ₂ O ₇ M ₂ * o U ₃ O ₈ ⁺		AGUA %	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	30,65	30,58	2,55	2,38	+51,21	51,26	6,57	6,52
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ }	32,81	32,63	1,95	1,81	+54,81	54,83		anhidro
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ ·C ₆ H ₅ COOH}	39,74	39,51	2,52	2,60	+44,26	44,22		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Li	39,37	38,39	2,36	2,25	*44,94	44,89		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Na	38,42	36,34	2,30	2,32	*48,29	48,10		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }K	37,50	37,01	2,24	2,19	*49,55	49,53		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Rb	35,08	35,12	2,10	2,21	*52,78	52,74		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Cs	32,91	32,86	1,97	2,00	*55,71	55,91		"
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	38,70	39,15	2,91	2,34	+43,11	43,25		"

3.3 Complejos de uranilo con ácido propiónico

Antecedentes

En la bibliografía de los años 1900-1920, se citan algunos compuestos de uranilo con ácido propiónico y cationes alcalinos.

Courtois (6), en 1914, sintetizó el propionato de uranilo hidratado, haciendo notar que se trataba de un compuesto poco soluble en ácido propiónico, aunque de esta disolución aisló la sal anhidra $UO_2(C_2H_5COO)_2$. Esta observación del gran investigador, resulta ser muy interesante.

Müller (1), en 1920, obtiene la sal anhidra mediante reacción entre ácido propiónico, hidróxido sódico y acetato de uranilo; sin embargo, tal como indica Ferrari (57) en un trabajo publicado en 1957, operando de la forma descrita por Müller obtiene unos cristales amarillos, cuyo diagrama de Rayos X es idéntico al del acetato de uranilo y sodio.

Rimbach (3) a su vez, sintetiza por primera vez los propionatos de uranilo y potasio y de uranilo y amonio; la fórmula asignada para este último compuesto, sin embargo, $NH_4(UO_2)_2(C_2H_5COO)_5 \cdot 2H_2O$, no resulta correcta tal como indica Ferrari (57), porque tanto su estructura como su composición corresponden a la del propionato de uranilo y potasio.

Posteriormente, Ferrari y colaboradores (57,58) realizan el estudio cristalográfico de estos derivados con iones alcalinos, pero en ningún momento estos autores se detienen en considerar la naturaleza química y compleja de los productos.

Los compuestos que contienen litio o sodio como catión externo no aparecen descritos en la bibliografía; hemos considerado de interés completar esta serie de derivados incluyendo los compuestos con estos dos cationes alcalidos

nos, para realizar el estudio de cada uno de ellos a la luz de la teoría de la coordinación, y efectuar un estudio comparativo de los mismos.

Propionato de uranilo hidratado

(Dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI))
{ $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ }. Este compuesto se ha preparado haciendo reaccionar trióxido de uranio con un exceso de ácido propiónico en disolución acuosa. Durante el proceso de adición del óxido la temperatura de la disolución se mantuvo entre 60 y 70 °C y la agitación ha de ser, necesariamente, constante.

La disolución, una vez filtrada, se concentra en baño de agua, dejándola cristalizar. Los cristales que se obtienen presentan el aspecto de tablas rómbicas de color amarillo intenso, transparentes y muy brillantes (Figura 5). Se trata de un compuesto no higroscópico, muy soluble en agua y ácido propiónico en caliente.

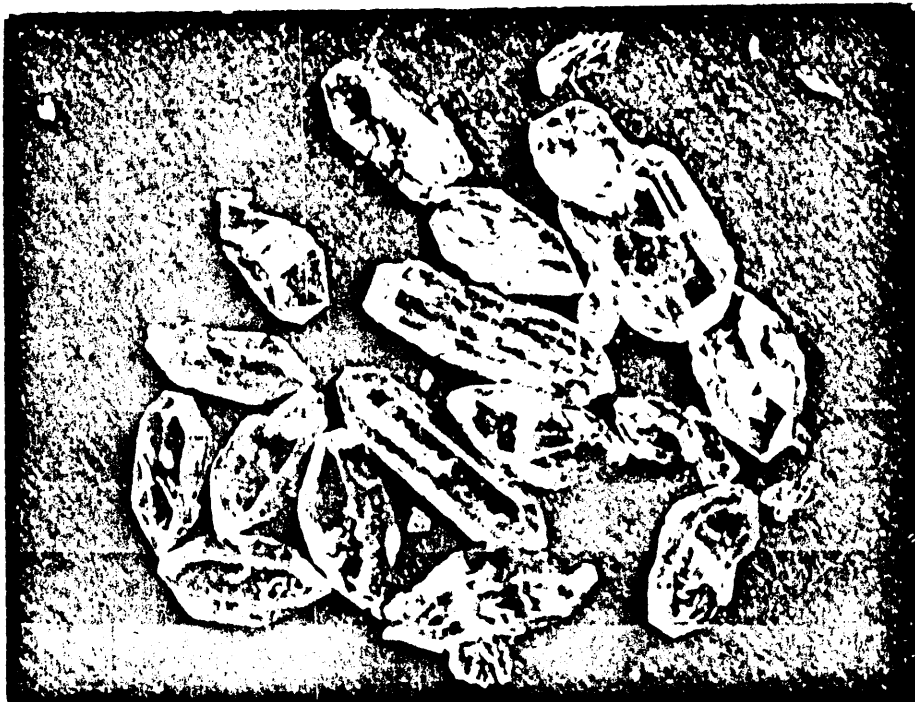
A continuación se expresan los resultados obtenidos en el análisis cuantitativo elemental de esta sustancia:

Calculado para { $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ }

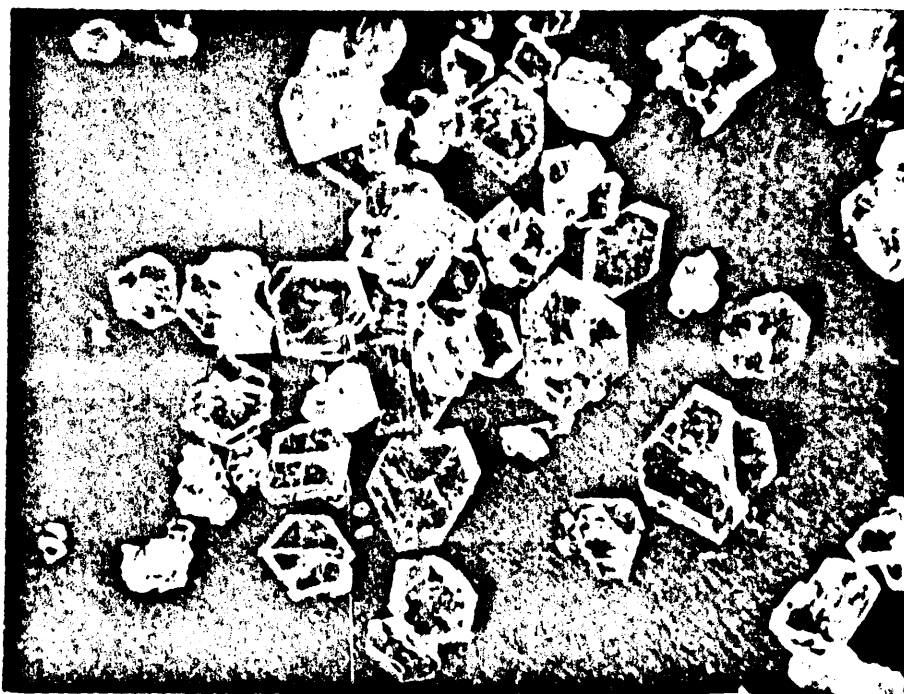
% carbono	15,93
% hidrógeno	3,12
% U_3O_8	62,07

Experimental

% carbono	15,4
% hidrógeno	3,35
% U_3O_8	62,02



(a)



(b)

Figura 5

Fotografías de los cristales de: a) $\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$
b) $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$

Propionato de uranilo

(Dioxo bis (propionato) uranio (VI)).

{UO₂(C₂H₅COO)₂}. El autor tantas veces aludido, Courtois (6), indica la baja solubilidad del propionato de uranilo hidratado en ácido propiónico. Nosotros hemos observado en cambio, que este compuesto se comporta de forma diferente cuando se intenta disolver en ácido propiónico caliente (60-70 °C). La solubilidad, en estas condiciones, aumenta considerablemente. Hemos aprovechado pues este incremento de la solubilidad al aumentar la temperatura, para obtener propionato de uranilo de la forma que se describe a continuación.

Se preparó una disolución saturada en caliente, de dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI) en ácido propiónico (70-80 °C), la cual se de deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Al poco tiempo se observa la aparición de un precipitado microcristalino, de color amarillo pálido; este precipitado, una vez filtrado, se lavó varias veces con agua fría y, una vez secado al aire se analizó para carbono, hidrógeno y uranio. Los resultados de estos análisis son:

Calculado para {UO₂(C₂H₅COO)₂}

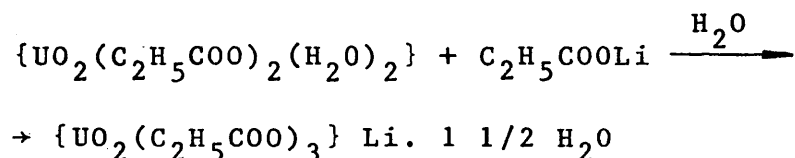
% carbono	17,31
% hidrógeno	2,42
% U ₃ O ₈	67,44

Experimental

% carbono	17,23
% hidrógeno	2,09
% U ₃ O ₈	67,46

Propionato de uranilo y litio hidratado

(Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de litio hidratado). $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\} \cdot Li. 1 \frac{1}{2} H_2O$. Este compuesto se ha obtenido cristalizado a partir de una mezcla de las disoluciones acuosas de propionato de uranilo hidratado y propionato de litio. La cantidad de ambos componentes, en sus respectivas disoluciones, ha de ser la adecuada para obtener la relación molar $UO_2^{2+} : Li^+ = 1:1$; la reacción, por consiguiente es:



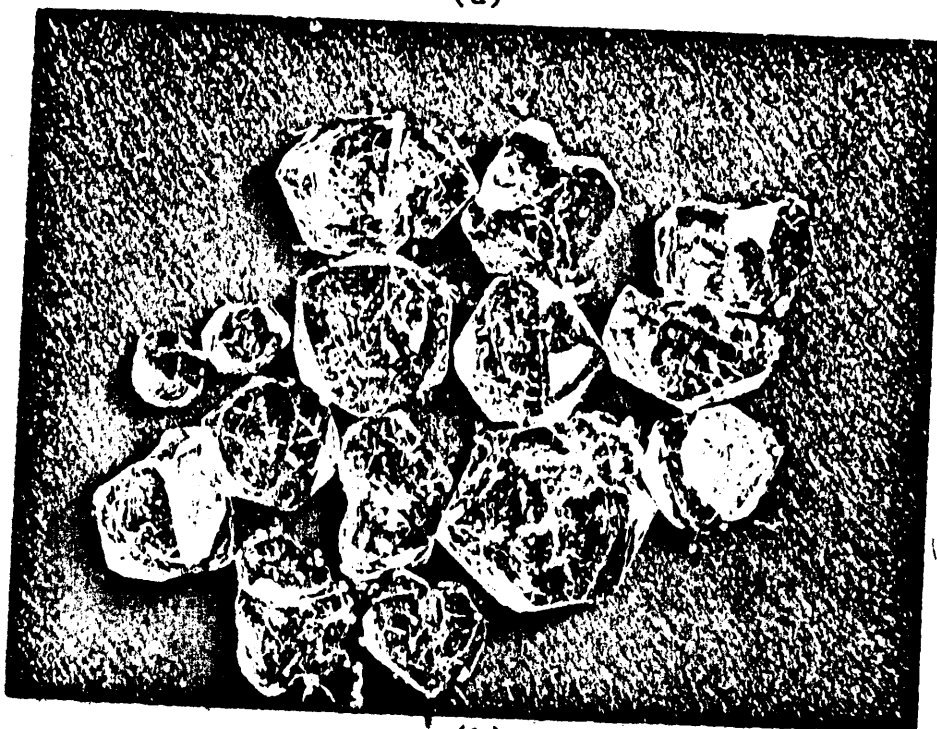
Este compuesto, por otra parte, también lo hemos obtenido por cristalización de la disolución procedente de la reacción entre diuranato de litio y una disolución acuosa que contiene exceso de ácido propiónico. La adición del diuranato ha de efectuarse lentamente y agitando; la temperatura de la disolución debe mantenerse entre 60 y 70 °C.

Los cristales separados por ambos métodos tienen forma acicular con tamaños de hasta 6 mm., color típico amarillo intenso brillante y muy transparentes (Figura 6).

El análisis cuantitativo del producto se efectuó sobre muestras previamente deshidratadas a 200 °C; esta temperatura la hemos fijado a la vista de los resultados del análisis termogravimétrico del compuesto original. Se han obtenido los siguientes resultados:



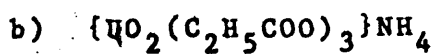
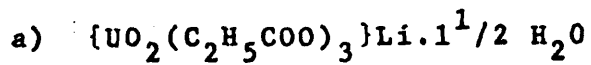
(a)



(b)

Figura 6

Fotografías de los cristales de:



Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li$

% carbono	23,04
% hidrógeno	3,22
% $U_2O_7Li_2$	60,65

Experimental

% carbono	23,08
% hidrógeno	3,16
% $U_2O_7Li_2$	60,47

Propionato de uranilo y sodio hidratado

Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de sodio hidratado) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na.X H_2O$. A pesar de la afirmación de Barlot y Brenet (59), en 1922 acerca de la "imposibilidad de formación de una sal doble de uranilo y sodio con el ácido propiónico, debido a que este no posee un número par de átomos de carbono consecutivos", hemos logrado sintetizar el propionato de uranilo y sodio de la siguiente forma:

Sobre una disolución caliente de ácido propiónico en agua (60-70 °C), se añade, con agitación constante, diuranato sódico finamente pulverizado, el cual reacciona con el ácido muy activamente. Se deja enfriar la disolución, previamente filtrada, hasta temperatura ambiente. El compuesto precipita en forma de polvo microcristalino de color amarillo pálido. Una vez filtrado, se lavó varias veces con pequeñas cantidades de agua fría, dejándolo secar al aire.

Los resultados del análisis cuantitativo efectuado sobre la muestra deshidratada a 200 °C, se expresan a continuación:

Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na$

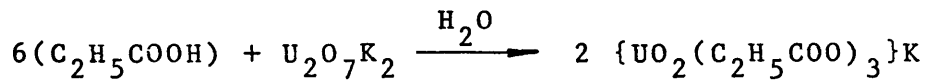
% carbono	21,10
% hidrógeno	2,95
% $U_2O_7Na_2$	61,88

Experimental

% carbono	21,07
% hidrógeno	2,45
% $U_2O_7Na_2$	62,20

Propionato de uranilo y potasio

(Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de potasio) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$. Este compuesto se ha obtenido siguiendo los métodos de síntesis señalados por Rimbach y Ferrari (3,57). Estos métodos se basan en la reacción entre diuranato potásico con un exceso de ácido propiónico, según el esquema siguiente:



La disolución que se obtiene, según este procedimiento, se concentra a baño maría, separando por filtración los cristales de propionato de uranilo y potasio obtenidos; estos cristales se lavaron repetidas veces con pequeñas cantidades de agua fría y, una vez secados al aire se procede al análisis cuantitativo de los mismos, al objeto de conocer su composición:

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$

% carbono	20,46
% hidrógeno	2,86
% $U_2O_7K_2$	63,05

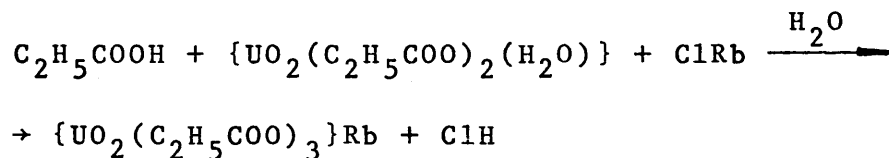
Experimental

% carbono	20,59
% hidrógeno	2,85
% $U_2O_7K_2$	63,01

Propionato de uranio y rubidio

(Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de rubidio) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Rb$. El procedimiento seguido para la síntesis de este compuesto es el siguiente:

A una disolución de ácido propiónico en agua caliente (60-70 °C) se añade la proporción teórica de cloruro de rubidio finamente pulverizado, deducida del siguiente esquema de reacción:



Se agrega esta disolución sobre otra que contiene propionato de uranio hidratado, disuelto en la menor cantidad posible de agua. La disolución final se concentra al baño maría, dejándola cristalizar a temperatura ambiente.

Se obtienen de esta forma unos pequeños cristales perfectamente formados, que lavamos con agua fría hasta ausencia total de cloruros.

Una vez secados al aire, fueron analizados para carbono, hidrógeno, uranio y rubidio. Los resultados obtenidos se expresan a continuación:

Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\} Rb$

% carbono	18,80
% hidrógeno	2,63
% $U_2O_7Rb_2$	66,03

Experimental

% carbono	18,77
% hidrógeno	2,60
% $U_2O_7Rb_2$	66,09

Propionato de uranilo y cesio

(Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de cesio). $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\} Cs$. El dioxo tris (propionato) uranato (VI) de cesio se ha preparado de la forma siguiente:

Sobre una disolución acuosa de dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI) y ácido propiónico en exceso, añadimos cloruro de cesio disuelto en la menor cantidad posible de agua. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es de 70 °C aproximadamente. Se concentra la nueva disolución obtenida en baño de agua, dejando enfriar a continuación a temperatura ambiente.

Los cristales, una vez separados por filtración, se lavaron con agua fría hasta total ausencia de cloruros.

El análisis cuantitativo de los mismos, una vez secados al aire, suministra los siguientes resultados:

Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\} Cs$

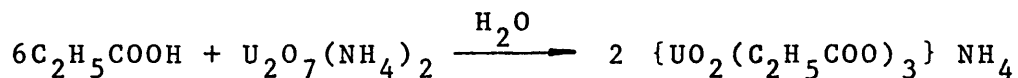
% carbono	17,37
% hidrógeno	2,43
% $U_2O_7Cs_2$	68,62

Experimental

% carbono	17,29
% hidrógeno	2,38
% $U_2O_7Cs_2$	68,64

Propionato de uranilo y amonio

(Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de amonio). $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\} NH_4$. En la síntesis de este compuesto hemos seguido el método operativo utilizado por Ferrari (57). Se basa en la reacción entre diuranato amónico y una disolución acuosa caliente (60-70 °C) de ácido propiónico.



La adición de diuranato amónico sobre la disolución del ácido se hizo en pequeñas porciones, hasta llegar a la casi saturación.

La disolución filtrada se deja reposar a temperatura ambiente durante varios días, al cabo de los cuales se obtienen unos bellos cristales de color amarillo intenso (Figura 6).

El análisis cuantitativo elemental efectuado sobre el producto, una vez secado al aire, dió los siguientes resultados:

Calculado para $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}NH_4$

% carbono	21,30
% hidrógeno	3,77
% U_3O_8	55,33
% nitrógeno	2,55

Experimental

% carbono	21,40
% hidrógeno	3,70
% U_3O_8	55,35
% nitrógeno	2,61

Los resultados de los análisis cuantitativos efectuados sobre cada uno de los complejos de uranilo y ácido propiónico obtenidos, junto con los valores calculados para cada uno de ellos, aparecen recopilados convenientemente en la Tabla VII.

TABLA VII

Complejos de uranilo con ácido propiónico. Resumen de los resultados del análisis cuantitativo.

COMPUESTO	% CARBONO		% HIDROGENO		% U ₂ O ₇ M ₂ * ó U ₃ O ₈ ⁺		% AGUA	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	15,93	15,4	3,12	3,35	+62,07	62,02	7,96	7,99
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ }	17,31	17,23	2,42	2,09	+67,44	67,46		anhidro
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Li	23,04	23,08	3,22	3,16	*60,65	60,47	"	"
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Na	21,10	21,07	2,95	2,45	*61,88	62,20	"	"
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }K	20,46	20,59	2,86	2,85	*63,05	63,01	"	"
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Rb	18,80	18,77	2,63	2,60	*66,03	66,09	"	"
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Cs	17,37	17,29	2,43	2,38	*68,62	68,64	"	"
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	21,30	21,40	3,47	3,70	+55,33	55,35	"	"

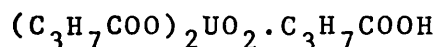
3.4 Complejos de uranilo con ácido butírico

Antecedentes

Dittrich, en 1899 (4) hace un estudio fisicoquímico de una serie de compuestos de uranio con ácidos monocarboxílicos de la serie grasa. Opera sobre las disoluciones resultantes de la reacción entre las proporciones teóricas del ácido orgánico y el "monohidrato de uranio" en presencia de agua, pero no consigue aislar las sales de sus disoluciones.

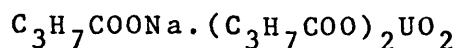
El primer compuesto de este grupo que se consiguió aislar en fase sólida, es el butirato de uranilo y potasio sintetizado por Rimbach en 1904 (3), el cual lo describe como una sal doble de fórmula $UO_2(C_3H_7COO)_2 \cdot C_3H_7COOK$. Posteriormente ha sido estudiado por Ferrari (57) desde un punto de vista cristalográfico, sin hacer alusión a su posible carácter complejo.

Courtois en 1914 (6) prepara el butirato de uranilo hidratado, $UO_2(C_3H_7COO)_2 \cdot 2H_2O$ y señala que se trata de una sustancia muy soluble en ácido butírico; de esta disolución obtiene cristalizada una sal ácida de fórmula



Posteriormente, Müller (1) cree sintetizar el butirato de uranilo anhidro, $UO_2(C_3H_7COO)_2$, mediante reacción entre ácido butírico, hidróxido sódico y sulfato de uranilo, en medio acuoso. Sin embargo, hemos comprobado que el diagrama de difracción de Rayos X obtenido con el compuesto que se aísla siguiendo el método empleado por Müller, es idéntico al del butirato de uranilo y sodio cuyo estudio hemos realizado en la presente memoria.

Barlot y Brenet (59) preparan la sal sódica del butirato de uranilo a la que atribuyen la fórmula

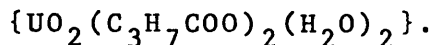


Son estos, por el momento, los únicos compuestos de este grupo que aparecen citados en la bibliografía. A excepción del estudio cristalográfico llevado a cabo por Ferrari, sobre el butirato de uranilo y potasio, poco más sabemos de ellos a excepción de las recetas, más o menos exactas consignadas para su preparación.

A continuación describimos la síntesis de una serie de derivados del grupo uranilo con ácido butírico y los cationes monovalente Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ .

Butirato de uranilo hidratado

(Dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI)).



En la síntesis del butirato de uranilo hidratado hemos utilizado la reacción de Dittrich (4), pero se ha seguido el método operativo y las condiciones de trabajo señaladas por Courtois (6).

Consiste en tratar "óxido de uranio hidratado", con un exceso del ácido orgánico disuelto en agua. La disolución se mantiene a unos 60-70 °C y se agita durante toda la adición del óxido, con el fin de facilitar la reacción. Una vez que está perfectamente transparente, se concentra a baño maría para cristalizar.

El compuesto se presenta en forma de cristales amarillos transparentes, solubles en agua y alcohol e insolubles en éter (Figura 5).

Se lavaron con agua fría, y una vez secados al aire, se efectuó el análisis cuantitativo de los mismos, determinando su contenido en carbono, hidrógeno y uranio. Los resultados obtenidos son:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$

% carbono	20.00
% hidrógeno	3,75
% U_3O_8	58,47

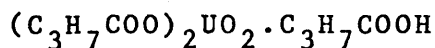
Experimental

% carbono	19,65
% hidrógeno	3,95
% U_3O_8	58,40

Butirato de uranilo anhidro

(Dioxo bis (butirato) uranio (VI)).

$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$. Courtois, en su descripción del butirato de uranilo hidratado (6), indica que se trata de una sustancia fácilmente soluble en ácido butírico, dando lugar a la formación de una "sal ácida" de fórmula



Cuando intentamos obtener este compuesto, al que podemos considerar formalmente como el ácido del que derivan los butiratos de uranilo con cationes monovalentes, de cuyos métodos de síntesis damos cuenta a continuación, obtenemos un producto microcristalino, cuya fórmula empírica deducida del análisis cuantitativo dista mucho de ser la asignada por Courtois para la sal ácida. Sin embargo, los valores concuerdan perfectamente con los calculados para una fórmula que responde a la estequiometría del dioxo bis (butirato) uranio (VI).

Este compuesto precipita, en forma de polvo microcristalino de color amarillo pálido, de una disolución concentrada de butirato de uranilo hidratado en ácido butí-

rico, tanto en frío como en caliente (60-70 °C).

Se trata de una sustancia no higroscópica, muy soluble en etanol pero apenas soluble en agua.

El análisis cuantitativo elemental efectuado sobre la muestra secada al aire, dió los siguientes resultados:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$

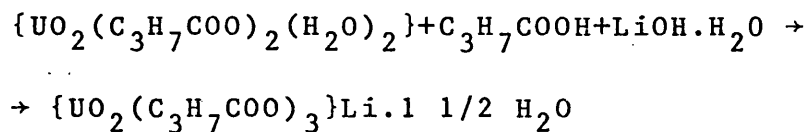
% carbono	21,62
% hidrógeno	3,15
% U_3O_8	63,21

Experimental

% carbono	21,03
% hidrógeno	3,42
% U_3O_8	63,24

Butirato de uranilo y litio hidratado

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de litio hidratado). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li.H_2O$. El primer método seguido para la obtención de este compuesto consiste en la reacción en medio acuoso, entre butirato de uranilo hidratado, ácido butírico e hidróxido de litio en relación molar $UO_2^{2+}:Li^+$:
: ácido = 1:1:3



4,8 g de butirato de uranilo hidratado se disuelven en unos 300 ml de agua (60-70 °C) que a su vez contiene 0,88 g de ácido butírico. Esta disolución se mezcla con otra que con-

tiene 0,42 g de hidróxido de litio en 100 ml de agua. La nueva disolución se concentra a baño maría y se deja reposar unas 24 horas, cristalizando el butirato de uranilo y litio, de color amarillo intenso, muy soluble en agua.

El segundo método de preparación consiste en la reacción entre diuranato de litio y una disolución acuosa de ácido butírico en relación molar uranio: ácido 1:3.

Una vez que ha reaccionado todo el diuranato, enfriar la disolución, lavándose a continuación con agua fría los cristales que se obtienen.

El análisis cuantitativo de los mismos se efectuó sobre muestras previamente deshidratadas, determinando su contenido en agua de la forma descrita en la sección correspondiente. La temperatura a la cual se han deshidratado las muestras se fija de acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico del compuesto inicial.

Los resultados de los análisis son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} Li$

% carbono 26,77

% hidrógeno 3,93

% $U_2O_7Li_2$ 55,91

Experimental

% carbono 26,32

% hidrógeno 3,86

% $U_2O_7Li_2$ 55,94

Butirato de uranilo y sodio

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de sodio). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$. Barlot y Brenet, en una nota publicada en 1922 (59), llegan a la conclusión de que la reacción de Streng aplicada a los homólogos del ácido acético, da resultados positivos siempre que el ácido graso posea en su cadena un número par de átomos de carbono consecutivos. Al hacer reaccionar la sal sódica del ácido butírico con nitrato de uranilo, obtienen un compuesto cuya formulación corresponde a la de una sal doble de uranilo y sodio anhidra.

Para la preparación de este compuesto hemos utilizado dos métodos, idénticos a los descritos en la síntesis del butirato de uranilo y litio: bien haciendo reaccionar una disolución de butirato de uranilo hidratado con otra que contiene ácido butírico e hidróxido sódico en relación molar $UO_2^{2+} : Na^+ : \text{ácido} : 1:1:3$, ó a partir de diuranato sódico $U_2O_7Na_2 \cdot H_2O$ y ácido butírico en exceso.

Las disoluciones obtenidas por cualquiera de ambos métodos se dejan cristalizar a temperatura ambiente y al cabo de varios días se observa la aparición de unos bellos cristales de color amarillo intenso; estos cristales se lavaron con agua fría, y, una vez secados al aire, determinamos su contenido en carbono, hidrógeno, uranio y sodio.

Los valores obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$

% carbono	26,00
% hidrógeno	3,81
% $U_2O_7Na_2$	57,19

Experimental

% carbono	25,92
% hidrógeno	3,62
% $U_2O_7Na_2$	57,16

Butirato de uranilo y potasio

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de potasio). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} K$. Hemos llevado a cabo la preparación de este compuesto de acuerdo con el método descrito por Rimbach (3) y utilizado posteriormente por Ferrari (57), el cual está basado en la reacción entre diuranato potásico y ácido butírico en exceso.

A una disolución de este ácido, 9 g en 200 ml de agua caliente (60-70 °C), se añaden 6,66 g de diuranato potásico en pequeñas porciones y con agitación constante. Durante toda la reacción, la temperatura se mantuvo a unos 70 °C aproximadamente; una vez que todo el diuranato ha sido atacado por el ácido, se concentra la disolución en baño de agua. Dejando la disolución en reposo varios días a temperatura ambiente, se obtiene unos cristales perfectamente formados, de color amarillo intenso, que se separan por filtración. Estos cristales se lavan con una pequeña cantidad de agua fría y se secan al aire.

Procedimos a continuación al análisis cuantitativo de este compuesto en la forma acostumbrada. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} K$

% carbono	25,26
% hidrógeno	3,71
% $U_2O_7K_2$	58,40

Experimental

% carbono	25,68
% hidrógeno	3,69
% $U_2O_7K_2$	58,42

Butirato de uranilo y rubidio

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de rubidio). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}$ Rb. Para la preparación de este compuesto, no descrito en la bibliografía, se ha seguido el método que a continuación describimos detalladamente.

Como producto de partida hemos utilizado butirato de uranilo hidratado. En primer lugar, se disuelve un exceso de ácido butírico en agua, a unos 60-70 °C. Sobre esta disolución agregamos otra que contiene 24 g de dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI) en 200 ml de agua. Una vez que ambas disoluciones están perfectamente mezcladas, se añade cloruro de rubidio en pequeñas porciones, hasta completar la cantidad de 6 g, aproximadamente. La disolución final se concentra lentamente en baño de agua.

Se deja reposar a temperatura ambiente y al cabo de un cierto tiempo aparecen unos cristales en forma de laminillas alargadas, brillantes y poco solubles en agua. Estos cristales, una vez separados del líquido madre, se lavan sucesivas veces con agua fría hasta que las aguas de lavado no acusan reacción de cloruros. Se secan al aire, efectuando a continuación el análisis cuantitativo de los mismos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} Rb$

% carbono	23,36
% hidrógeno	3,43
% $U_2O_7Rb_2$	61,52

Experimental

% carbono	23,30
% hidrógeno	3,21
% $U_2O_7Rb_2$	61,57

Butirato de uranilo y cesio

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de cesio). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} Cs$. Este compuesto se ha sintetizado siguiendo un método de preparación idéntico al utilizado para la obtención del butirato de uranilo y rubidio descrito anteriormente. Se mezclan en caliente las disoluciones acuosas de butirato de uranilo hidratado y de ácido butírico. Se añade a continuación la cantidad adecuada de cloruro de cesio finamente pulverizado. La nueva disolución obtenida se deja reposar a temperatura ambiente.

Los cristales separados al cabo de algún tiempo son de color amarillo intenso y perfectamente transparentes, presentando un hábito cúbico claramente definido; una vez lavados sucesivas veces con agua fría, hasta que las aguas de lavado no acusaron la presencia de cloruros, y secados al aire, fueron analizados para carbono, hidrógeno, uranio y cesio. Los porcentajes deducidos de cada una de las determinaciones se expresan a continuación:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} Cs$

% carbono	21,69
% hidrógeno	3,18
% $U_2O_7Cs_2$	64,27

Experimental

% carbono	21,52
% hidrógeno	3,15
% $U_2O_7Cs_2$	64,65

Butirato de uranilo y amonio

(Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de amonio). $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} NH_4$. La preparación de este compuesto, que no ha sido descrito en la bibliografía, se ha realizado del siguiente modo:

Sobre una disolución que contiene un exceso de ácido butírico en agua, (unos 10 g de ácido) y que se mantiene a una temperatura de 60-70 °C aproximadamente, añadimos diuranato amónico finamente pulverizado (15 g). La adición de este compuesto se efectúa en pequeñas porciones, agitando la disolución continuamente. Una vez que el diuranato ha sido atacado totalmente por el ácido se concentra la disolución en baño de agua, dejándola cristalizar a temperatura ambiente.

El butirato de uranilo y amonio se presenta en forma de cristales perfectamente transparentes y estables.

El análisis cuantitativo de los mismos dió los siguientes resultados:

Calculado para $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\} NH_4$

% carbono	26,23
% hidrógeno	4,58
% U_3O_8	51,09
% nitrógeno	2,55

Experimental

% carbono	26,29
% hidrógeno	4,54
% U_3O_8	51,20
% nitrógeno	3,01

Hemos creído conveniente resumir en la Tabla VIII todos los resultados analíticos obtenidos para los compuestos cuya síntesis hemos descrito. Puede observarse en todos los casos la buena concordancia existente entre los resultados experimentales y los teóricos para cada uno de los compuestos.

TABLA VIII

Complejos de uranilo con ácido butírico. Resumen de los resultados del análisis cuantitativo.

COMPUESTO	% CARBONO		% HIDROGENO		% U ₂ O ₇ M ₂ * ó U ₃ O ₈ [†]		% AGUA
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	20,00	19,65	3,75	3,95	+58,47	58,40	7,5 7,3
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ }	21,62	21,03	3,15	3,42	+63,21	63,24	anhidro
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Li	26,77	26,32	3,93	3,86	*55,91	55,94	"
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Na	26,00	25,92	3,81	3,62	*57,19	57,16	"
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }K	25,26	25,68	3,71	3,69	*58,40	58,42	"
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Rb	23,36	23,30	3,43	3,21	*61,52	61,57	"
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Cs	21,69	21,52	3,18	3,15	*64,27	64,65	"
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }NH ₄	26,23	26,29	4,58	4,54	+51,09	51,20	"

IV. ANALISIS TERMICO

IV. ANALISIS TERMICO

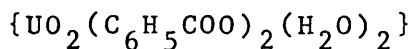
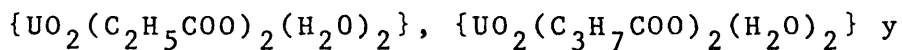
EXPOSICION GENERAL DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS.

Las técnicas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico, en combinación con la difracción de Rayos X, nos han sido especialmente útiles para establecer un gran número de propiedades de los compuestos estudiados, particularmente aquellas que se refieren a los cambios de fase que experimentan por efecto de la temperatura.

Los resultados encontrados en el comportamiento térmico de los compuestos nos han permitido clasificarlos, de una forma general, en los siguientes grupos:

- 1.- Diaquocomplejos o complejos neutros hidratados.
- 2.- Complejos neutros anhidros.
- 3.- Complejos aniónicos con cationes alcalinos.
 - a.- derivados con litio y sodio.
 - b.- derivados con potasio, rubidio y cesio.
- 4.- Tricarboxilatos de uranilo y amonio.
- 5.- Sal ácida del benzoato de uranilo.

El comportamiento térmico de los compuestos que pertenecen al primer grupo



lo podemos resumir de la siguiente forma:

La primera transformación que experimentan consiste en la eliminación de las moléculas de agua, reacción que va seguida inmediatamente de un cambio en la estructura cris

talina de cada uno de los compuestos. Tanto la deshidratación como el cambio de fase aparecen claramente diferenciadas en las curvas de Análisis Térmico Diferencial de los diaquopropionato y diaquobutirato de uranilo, por la presencia de dos máximos endotérmicos; en la curva diferencial correspondiente al diaquo benzoato de uranilo, sin embargo, ambos efectos térmicos aparecen parcialmente resueltos en un pequeño intervalo de temperatura, lo que es indicativo de la rapidez con que se verifica el cambio estructural una vez que ha tenido lugar la deshidratación del compuesto.

El propionato de uranilo previamente a la reacción de descomposición térmica, experimenta una transformación estructural reversible, la cual ha sido suficientemente comprobada realizando la curva de enfriamiento del compuesto, a partir de una temperatura superior a la de dicha transformación.

En un intervalo de temperaturas que oscila entre 300 °C para los propionato y butirato de uranilo y 392 °C para el benzoato, tiene lugar la reacción de descomposición de dichas sustancias, obteniéndose en todos los casos como residuo de termolisis, óxido de uranio U_3O_8 .

El comportamiento térmico de los compuestos de fórmula general $\{UO_2(R-COO)_2\}$ encuadrados en el segundo grupo, es totalmente análogo al que exhiben los correspondientes diacuocomplejos $\{UO_2(R-COO)_2(H_2O)_2\}$, una vez que ha tenido lugar la reacción de deshidratación y cambio de estructura subsiguiente. El residuo de termolisis en todos los casos, corresponde a óxido de uranio U_3O_8 .

Los compuestos incluidos en el tercer grupo, si bien presentan en líneas generales un comportamiento térmico análogo, dependiendo del elemento alcalino que entre a formar parte de la composición, pueden cristalizar hidratados o anhidros.

Los complejos tricarboxilato o compuestos aniónicos se han dividido en dos subgrupos: en el primero de ellos incluimos los derivados con litio y sodio, mientras que en el segundo se agrupan todos los compuestos con potasio, rubidio y cesio, los cuales siempre se obtienen cristalizados anhidros.

La hidratación de cationes pequeños es un fenómeno bien conocido y frecuente, especialmente en el caso en que se combinen aniones muy voluminosos con cationes pequeños, tal como sucede en estos compuestos; cabe suponer que la hidratación evita la aproximación de los aniones al aumentar el tamaño de los cationes pequeños (60,61). No es de extrañar por tanto que todos los derivados de litio, por ejemplo, cristalicen hidratados, lo mismo sucede en el caso de los derivados con sodio, a excepción del complejo con ácido butírico, que cristaliza anhidro.

La primera reacción que experimentan los carboxilatos de uranilo con litio y sodio, consiste en la eliminación del agua de cristalización. Si bien en los propionatos de uranilo y litio, propionato de uranilo y sodio y butirato de uranilo y litio, el proceso de deshidratación no afecta a la red cristalina, tal como se ha comprobado por difracción de Rayos X, no sucede igual con los benzoatos de uranilo y litio y benzoato de uranilo y sodio, en los que la eliminación del agua de cristalización repercute profundamente en su estructura cristalina.

Se ha podido observar que las temperaturas a las que se produce la deshidratación de estos productos son sensiblemente superiores en los derivados con litio frente a los de sodio. Este hecho experimental encuentra su explicación en elevado valor de la energía de hidratación del litio, que hace que la mayoría de los compuestos en los que entra a formar parte este ión cristalicen fuertemente hidratados.

La descomposición térmica de estos compuestos con iones alcalinos conduce a la formación de diuranatos de fórmula general $U_2O_7M_2$, en los que $M = Li^+, Na^+$ y cuya identidad y composición ha sido convenientemente comprobada mediante análisis químico y difracción de Rayos X.

Los derivados con potasio, rubidio o cesio cristalizan anhidros y exhiben un comportamiento térmico análogo. Todos ellos descomponen a temperaturas que oscilan entre los 250 y 300 °C, dando lugar a la formación de los correspondientes diuranatos alcalinos, de fórmula general $U_2O_7M_2$, ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$).

Hemos creído conveniente clasificar en un grupo independiente a los carboxilatos de uranilo y amonio, debido fundamentalmente, a la similitud que existe en el comportamiento térmico de los tres derivados estudiados, propionato, butirato y benzoato de uranilo y amonio y que, a su vez, es bastante diferente del de los demás complejos con iones alcalinos. En éstos, la descomposición transcurre en un solo proceso en el que tiene lugar la demolición cristalina del compuesto; sin embargo, en el caso de los carboxilatos de uranilo y amonio, el proceso de descomposición transcurre en dos pasos sucesivos. El primero de ellos consiste en la eliminación de una molécula del correspondiente carboxilato de amonio, dando lugar a la formación del carboxilato de uranilo intermedio, el cual descompone a continuación para dejar un residuo de U_3O_8 . El intervalo de temperaturas que separa ambos procesos es lo suficientemente amplio como para permitir la identificación del carboxilato de uranilo formado.

Las especiales características del dioxo bis (benzoato) benzoico uranio (VI), la llamada por Courtois "sal ácida" del benzoato de uranilo, compuesto que podemos considerar formalmente como el ácido del cual se derivan todos los complejos aniónicos del tipo $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}^-$ obligan a clasi

ficarlo en un grupo independiente. pues, si en ciertos aspectos su comportamiento térmico es semejante al de los aquocomplejos, el carácter específico de las transformaciones que experimenta frente a la temperatura -eliminación de una molécula de ácido benzoico, sublimación del mismo y posterior descomposición del benzoato de uranilo formado como producto intermedio- justifican su encuadre en un grupo independiente, en el cual es él el único componente.

En la Tabla IX, finalmente, se resumen las transformaciones térmicas comunes a cada uno de los compuestos que integran los diferentes grupos de la clasificación expuesta.

TABLA IX

Clasificación de los compuestos de uranilo estudiados en función de su comportamiento térmico.

COMPUESTO	GRUPO	TRANSFORMACIONES TERMICAS COMUNES
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}(1)(2)$ $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}(2)$ $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}(2)$	1	Deshidratación y cambio de fase cristalina. Descomposición $\rightarrow U_3O_8$
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}(1)$ $\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$ $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$	2	Descomposición
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$ $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na \cdot xH_2O$ $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li \cdot H_2O$ $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$ $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O (2)$	3a	Deshidratación Descomposición \downarrow $U_2O_7M_2$

TABLA IX (Continuación)

COMPUESTO	GRUPO	TRANSFORMACIONES TERMICAS COMUNES
<p>{UO₂(C₆H₅COO)₃}Na·2H₂O (2)</p> <p>{UO₂(C₂H₅COO)₃}K</p> <p>{UO₂(C₂H₅COO)₃}Rb</p> <p>{UO₂(C₂H₅COO)₃}Cs</p> <p>{UO₂(C₃H₇COO)₃}K</p> <p>{UO₂(C₃H₇COO)₃}Rb</p> <p>{UO₂(C₃H₇COO)₃}Cs</p> <p>{UO₂(C₆H₅COO)₃}K</p> <p>{UO₂(C₆H₅COO)₃}Rb</p> <p>{UO₂(C₆H₅COO)₃}Cs</p> <p>{UO₂(C₃H₅COO)₃}NH₄</p> <p>{UO₂(C₃H₇COO)₃}NH₄</p> <p>{UO₂(C₆H₅COO)₃}NH₄</p>	<p>3b</p> <p>4</p>	<p>Descomposición ↓ U₂O₇M₂</p> <p>Eliminación de un molécula de RCOO NH₄ Descomposición → U₃O₈</p>

TABLA IX (Continuación)

COMPUESTO	GRUPO	TRANSFORMACIONES TERMICAS COMUNES
$UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH$	5	Eliminación de una molécula de ácido benzoico. Sublimación del ácido Descomposición → U ₃ O ₈

Notas:

- (1) ambos compuestos experimentan un cambio de fase reversible previo a la descomposición.
- (2) la deshidratación de estos compuestos supone un cambio de fase de los mismos.

4.1 Complejos neutros hidratados

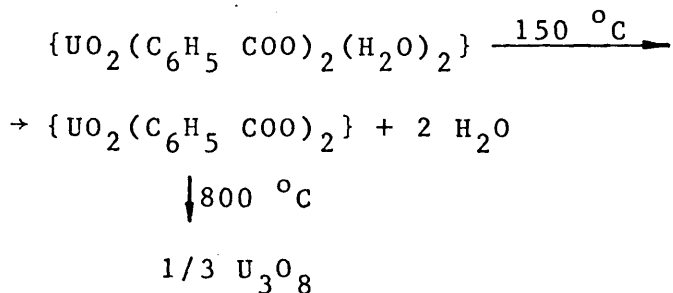
4.1.1 Benzoato de uranilo hidratado (Dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI)).

Las curvas de Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico obtenidas para este compuesto, nos indican que a lo largo del proceso de calentamiento, experimenta las siguientes transformaciones:

En el intervalo 97^o-130^o °C se observa la aparición de dos máximos endotérmicos muy próximos, en la curva de ATD, con temperaturas en el pico de 104 °C y 114 °C, respectivamente; estos máximos coinciden con la primera pérdida de peso entre 97 °C y 120 °C, tal como se observa en la curva termogravimétrica (Figura 7). Esta pérdida de peso representa un 6,25 %, valor que coincide con el obtenido teóricamente para el proceso de eliminación de dos moléculas de agua en el compuesto inicial, (6,56%).

Los termogramas, a partir de 150 °C, son idénticos a los obtenidos para el dioxo bis (benzoato) uranio (VI) (Sección 4.2.1 y Figura 8). Esta identidad ha sido confirmada también mediante técnica de difracción de Rayos X. El diagrama del compuesto una vez calentado hasta 150 °C, es decir, después de que hayan ocurrido las dos transformaciones endotérmicas, es idéntico al obtenido para benzoato de uranilo anhidro; este punto ha sido confirmado también mediante análisis químico de la muestra calentada a dicha temperatura (150 °C).

Los resultados descritos conducen al establecimiento del siguiente proceso de descomposición térmica:



A la vista de estos resultados experimentales, ca be pensar que durante el proceso de termolisis, el dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI) experimenta las siguientes transformaciones:

En primer lugar ocurre un proceso de deshidratación, que se inicia a 97 °C; el compuesto se transforma en dioxo bis (benzoato) uranio (VI). Si estos dos procesos, es decir, la deshidratación y el cambio estructural a benzoato de uranilo anhidro ocurren sucesivamente y en un intervalo de temperaturas relativamente amplio -31 °C en nuestro caso-, deberán apreciarse sus efectos térmicos en la curva de ATD. De esta forma, el primer efecto endotérmico, parcialmente resuelto, que aparece en el termograma del $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$ es debido a la reacción de deshidratación. Esta reacción origina la destrucción de la red cristalina primitiva del complejo y su posterior reordenación a la de benzoato de uranilo anhidro se manifiesta en la aparición del segundo máximo endotérmico.

A partir de 392 °C se inicia la descomposición del benzoato de uranilo reflejada por la aparición de dos acusados picos endotérmicos en la curva diferencial, así como en la pérdida de peso indicada por la termobalanza. Como resíduo del proceso termolítico se obtiene óxido de uranio U_3O_8 , identificado según la forma acostumbrada.

No encontramos interpretación a la discrepancia existente entre nuestros resultados y los de Courtois (7), en lo referente a la estabilidad del benzoato de uranilo hidratado. Considerando, sin embargo, el comportamiento general del grupo UO_2^{2+} en complejos similares y la bien conocida tendencia del mismo a formar fuertes enlaces con ligandos neutros que contienen oxígeno, como el agua, este compuesto debe ser estable de acuerdo con nuestros resultados.

4.1.2 Propionato de uranilo hidratado.

(Dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI)).

En la curva diferencial obtenida para el propionato de uranilo hidratado, y que se reproduce en la Figura 7, se observan dos picos endotérmicos, muy próximos, en el intervalo 73^o-125 °C, con temperaturas en el pico de 97 °C y 115 °C, respectivamente, mientras que la curva termogravimétrica acusa la primera pérdida de peso de la muestra en el intervalo 78^o-105 °C. Esta pérdida de peso coincide con el primer efecto endotérmico y lo atribuimos a la eliminación de las dos moléculas de agua del compuesto inicial. El porcentaje de pérdida calculando experimentalmente resultó ser 7,96% frente a un valor teórico del 7,99%, si suponemos que la reacción que tiene lugar es la de deshidratación del compuesto.

El segundo pico endotérmico lo atribuimos a la reorganización de la red cristalina del compuesto anhidro para dar una nueva fase, estable en el intervalo de temperaturas 125^o-230 °C, como ha sido comprobado por difracción de Rayos X.

A partir de este punto, el comportamiento térmico del dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI) es idéntico al del anhidro, el cual aparece descrito detalladamente en el apartado 4.2.2.

Hemos de hacer notar la forma típica que adopta la curva termogravimétrica en el intervalo de temperaturas comprendiendo entre 350^o y 550 °C y que es característica de los procesos de descomposición de los complejos de uranilo con ligandos orgánicos estudiados, en los que se obtenga como producto final de los mismos óxido de uranio U₃O₈.

Para aclarar este punto, se obtuvieron diagramas de polvo de dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI), cada 50 °C, en el intervalo 300^o-500 °C y se identificaron cada

uno de ellos.

El obtenido a 300 °C pertenece a U_3O_8 mientras que, a medida que se eleva la temperatura y hasta 500 °C aproximadamente, los valores de espaciado calculados a partir de los diagramas obtenidos, coinciden con los reportados para dióxido de uranio UO_2 . (62)

Sin embargo, a partir de esta última temperatura, los diagramas de difracción nos indican que se vuelve a obtener U_3O_8 .

Estos resultados indican que en el proceso de descomposición se produce en primer lugar U_3O_8 , si bien la presencia de CO y CO_2 acelera el proceso de reducción de U_3O_8 a UO_2 , lo que supondría una disminución en el peso de muestra, pero a medida que se eleva la temperatura, el UO_2 formado se reconvierte en U_3O_8 , y es este compuesto, en última instancia, el que obtenemos como producto final de la calcinación de estas muestras (108, 109).

4.1.3 Butirato de uranilo hidratado

Dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI).

En la curva de análisis térmico diferencial de este compuesto (figura 7) se observan dos picos endotérmicos muy próximos, en el intervalo de temperaturas 79°-158 °C, con máximos a 90° y 120 °C, respectivamente.

La curva termogravimétrica, por otra parte, acusa la primera pérdida de peso entre 60° y 110 °C. Esta pérdida de peso coincide con el primer efecto endotérmico y es debida a la eliminación de las dos moléculas de agua del compuesto inicial.

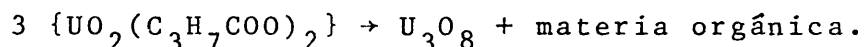
El porcentaje de pérdida de peso hallado experimen

talmente para dos moléculas de agua resultó ser del 7,54%, frente a un valor teórico del 7,50%.

El segundo pico endotérmico lo atribuimos a la reorganización de la red cristalina del compuesto anhidro para dar una nueva fase estable hasta 300 °C, que no puede ser otra que butirato de uranilo anhidro. Efectivamente, el diagrama de difracción de Rayos X obtenido con el producto inicial calentado hasta 200 °C, coincide perfectamente con el que presenta el butirato de uranilo anhidro obtenido mediante síntesis directa.

El efecto endotérmico observado entre 300° y 350 °C, así como el exotérmico a 450°-625 °C los atribuimos primero, a la descomposición inicial del compuesto y a la posterior combustión de la materia orgánica, una vez alcanzada la temperatura de ignición correspondiente.

La pérdida de peso observada en la curva termogravimétrica entre 300° y 450 °C confirma plenamente esta interpretación. Si el proceso de descomposición de la muestra anhidra transcurre de acuerdo con el esquema descrito, podemos formular la siguiente reacción de descomposición:



La pérdida de peso teórica para esta transformación es del 36,79% frente a un valor experimental hallado del 36,70%, a partir de los datos de la curva termogravimétrica.

A la vista de estos resultados podemos afirmar que el butirato de uranilo hidratado experimenta las siguientes transformaciones durante su tratamiento térmico:

En primer lugar, el compuesto se deshidrata entre 60° y 110 °C; inmediatamente después tiene lugar una transformación de fase cristalina en el intervalo 105°-158 °C, pa

sando a butirato de uranilo anhidro, tal como lo confirman los datos de difracción de Rayos X. A partir de 300 °C, se descompone desprendiendo materia orgánica cuya combustión acusa el máximo exotérmico final, registrado entre 450° y 625 °C.

El compuesto final obtenido tras esta secuencia de reacciones es U_3O_8 , como es normal para estos tipos de sustancias.

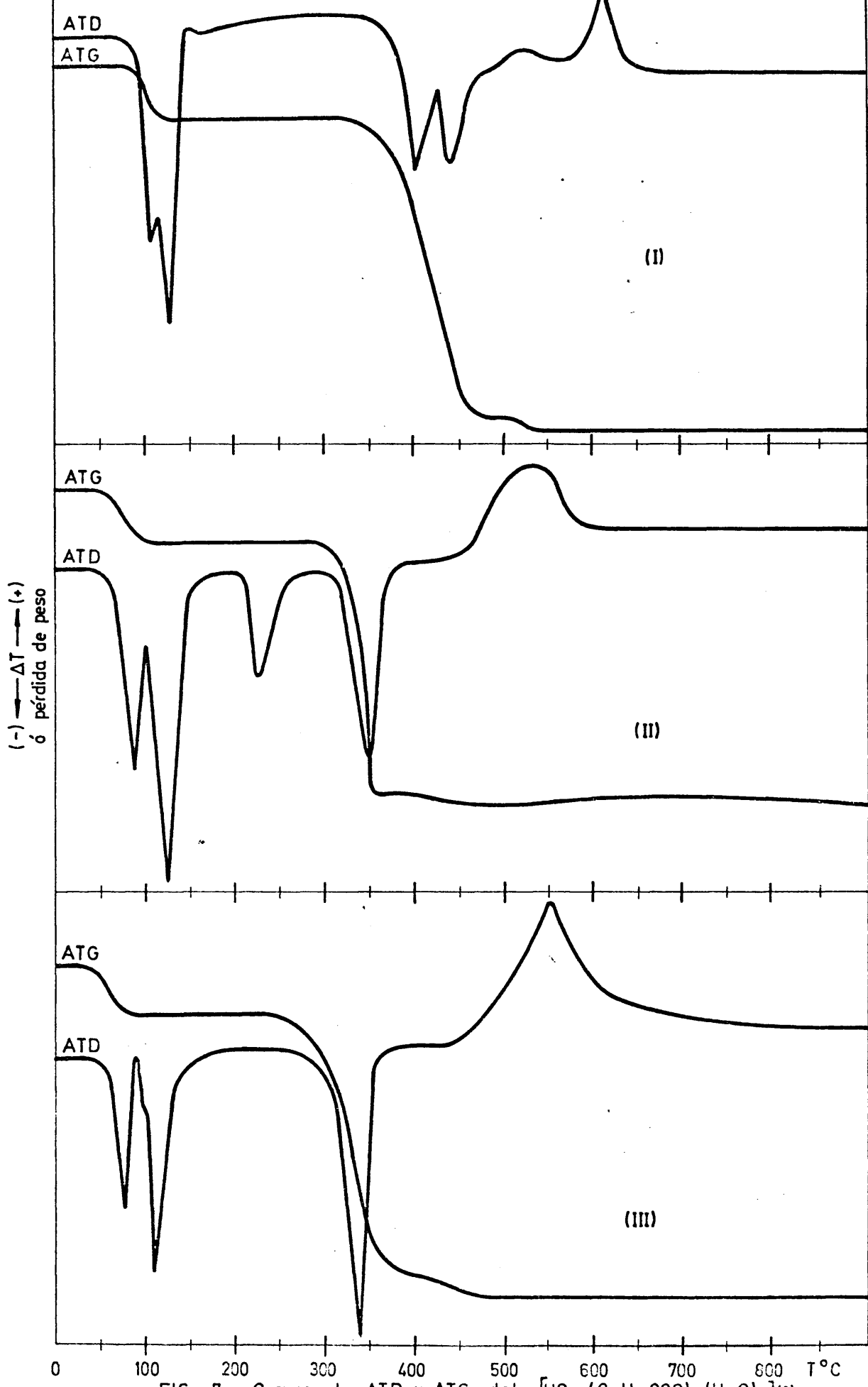


FIG.- 7 Curvas de ATD y ATG

- del $[\text{UO}_2 (\text{C}_6\text{H}_5 \text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ (I)
- " " " " " $[\text{UO}_2 (\text{C}_2\text{H}_5 \text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ (II)
- " " " " " $[\text{UO}_2 (\text{C}_3\text{H}_7 \text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ (III)

4.2 Complejos neutros anhidros

4.2.1 Benzoato de uranilo

Dioxo bis (benzoato) uranio (VI).

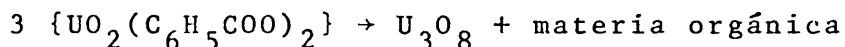
El dioxo bis (benzoato) uranio (VI), es estable hasta 390 °C, aproximadamente (Figura 8).

A partir de esta temperatura, y en el intervalo 392°-470 °C, se observa la aparición de dos máximos endotérmicos en la curva de Análisis Térmico Diferencial, el primero de ellos entre 392°-412 °C, con temperatura en el pico de 404 °C; el segundo máximo endotérmico se inicia inmediatamente, siendo su temperatura final de 470 °C y la correspondiente temperatura en el pico de 446 °C.

Después de esta reacción endotérmica aparece un pequeño máximo exotérmico, no muy bien definido, que finaliza a unos 524 °C.

Coincidiendo con estas tres primeras transformaciones, ocurre el único escalón registrado en la curva termogravimétrica, de lo que se deduce que el dioxo bis (benzoato) uranio (VI) comienza a perder peso a partir de los 390 °C. Esta pérdida continúa hasta 520 °C, temperatura final del escalón termogravimétrico. A partir de este punto, la sustancia no experimenta ninguna reacción que vaya acompañada de una disminución de masa; en cambio, entre 575 °C - 650 °C, se observa un máximo exotérmico bastante acusado en la curva de A.T.D., cuya temperatura en el pico es de 625 °C.

El tanto por ciento de pérdida total de masa que experimenta el complejo durante el proceso de termólisis, es de 45,17%, resultado que concuerda con el obtenido en el supuesto de que el proceso de descomposición transcurra de la forma siguiente:



A la vista de estos resultados es posible establecer el comportamiento térmico del dioxo bis (benzoato) uranio (VI) de la forma siguiente.

El compuesto no experimenta ninguna alteración hasta 392 °C. En este punto se inicia la descomposición, reflejada por la aparición de dos grandes picos endotérmicos en la curva diferencial así como en la pérdida de peso acusada por la termobalanza. Una vez que se ha alcanzado una cierta temperatura tiene lugar la ignición de la materia orgánica residual dando lugar al efecto exotérmico final.

Como residuo del proceso termolítico se obtiene un compuesto estable negro verdoso, identificado como óxido de uranio U_3O_8 .

Los termogramas de este compuesto aparecen representados en la figura 8.

4.2.2 Propionato de uranilo

(Dioxo bis (propionato) uranio (VI)).

El propionato de uranilo es un compuesto térmicamente estable hasta 230 °C. A esta temperatura experimenta una transformación endotérmica sin que se afecte la masa del compuesto, tal como se deduce de la observación de la curva de análisis termogravimétrico (Figura 8).

El efecto endotérmico observado entre 230°290 °C se debe, por tanto, a una reacción en la muestra que no implica variación en el peso de la misma. Previamente se comprobó que la muestra no funde, por lo que el efecto endotérmico observado no puede ser atribuido a este fenómeno. El diagrama de difracción de Rayos X obtenido con el producto calentado hasta 270 °C, por otra parte, es idéntico al que presenta el

compuesto calentado a 130 °C.

Estos resultados nos hicieron suponer que el pico endotérmico se debe a una transformación enantiotrópica de la muestra, que se produce en el intervalo de temperaturas antes indicado.

Con el fin de confirmar este punto, procedimos a obtener la curva de enfriamiento, desconectando el horno del equipo de A.T.D. una vez alcanzados los 270 °C, y registrando el proceso de enfriamiento del compuesto.

En la curva de enfriamiento obtenida (Figura 8 bis) se observa un pico exotérmico a 178 °C, casi simétrico al endotérmico que aparece en la curva de calentamiento.

Esta experiencia demuestra de forma concluyente que el efecto endotérmico a 230 °C se debe a un cambio de fase reversible del propionato de uranilo anhidro.

Entre 326 °C y hasta 650 °C transcurre la descomposición de la sustancia (326^o360 °C) y tiene lugar la combustión de la materia orgánica desprendida en el proceso (máximo exotérmico entre 410^o650 °C). Esta secuencia de reacciones se observa igualmente en la gráfica resultado del análisis termogravimétrico del compuesto.

El tanto por ciento de pérdida de peso calculado para la reacción de descomposición:

$$3 \{UO_2(C_2H_5COO)_2\} \rightarrow U_3O_8 + \text{materia orgánica}; \text{es del } 32,56\%$$
frente a un valor experimental del 32,54%.

Como residuo de calcinación se obtiene U_3O_8 , identificado de la forma acostumbrada.

4.2.3 Butirato de uranilo

(Dioxo bis (butirato) uranio (VI)).

El butirato de uranilo es un compuesto perfectamente estable hasta 300 °C, temperatura a la que se inicia la reacción de descomposición, puesta de manifiesto por la presencia de un gran efecto endotérmico que transcurre entre 300° y 375 °C, con temperatura en el máximo de 360 °C (Figura 8).

Simultáneamente a la aparición del efecto endotérmico indicado, tiene lugar la primera pérdida de peso que experimenta la sustancia, causada por la reacción de descomposición, y que aparece reflejada en la correspondiente curva termogravimétrica.

El tanto por ciento de pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300° y 450 °C, es del 36,72%, frente a un valor teórico del 36,79% calculado suponiendo que en la descomposición del dioxo bis (butirato) uranio (VI) se obtiene como producto final óxido de uranio, U_3O_8 .

Por último, el efecto exotérmico registrado entre 450° y 620 °C corresponde a la combustión de la materia orgánica desprendida en la reacción de descomposición de la sal anhidra.

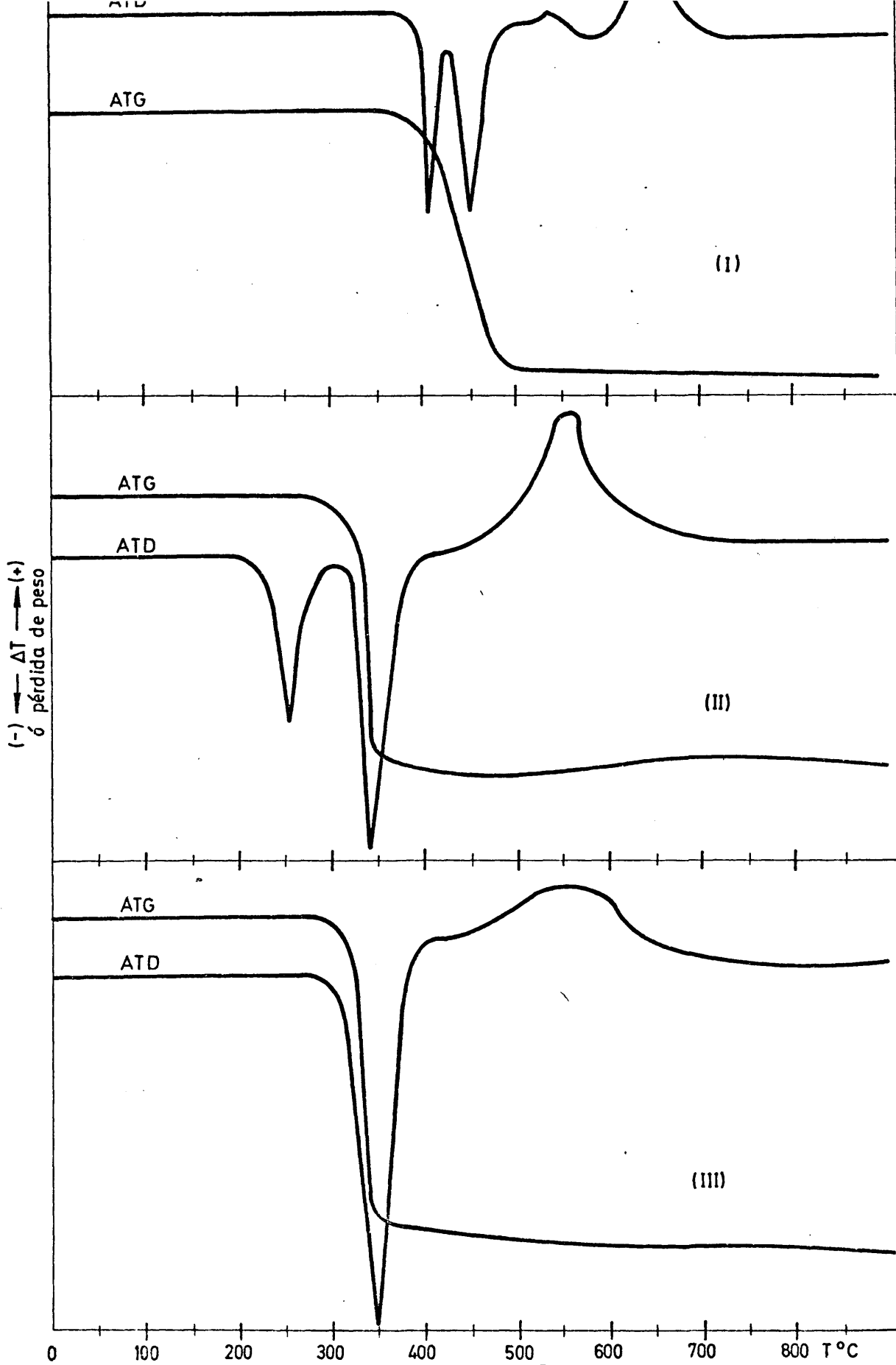


FIG.- 8 Curvas de ATD y ATG del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$ (I)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ (II)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2]$ (III)

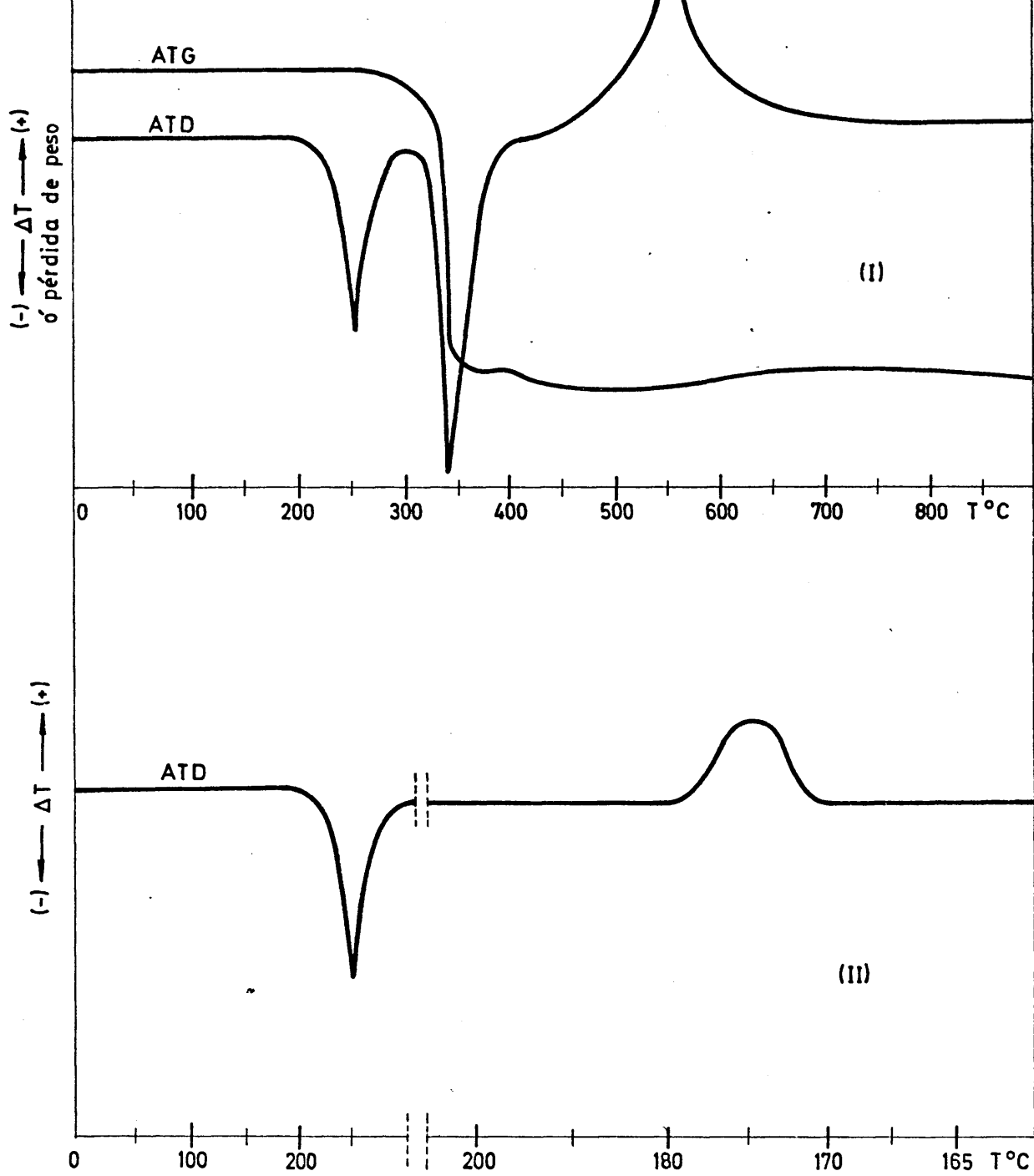


FIG.-8bis Curvas de ATD y ATG del $[UO_2(C_2H_5COO)_2]$ (I)

Curva de calentamiento y enfriamiento del

$[UO_2(C_2H_5COO)_2]$ (II)

4.3 Complejos aniónicos

4.3.1 Tricarboxilatos de uranilo y litio

Benzoato de uranilo y litio hidratado

{Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de litio hidratado}.

La descomposición térmica de este compuesto se inicia a 140 °C con una serie de transformaciones, siendo la primera de ellas una reacción endotérmica, muy acusada en el intervalo de temperaturas 140^o194 °C (Figura 9.1). En esta reacción, el compuesto experimenta una pérdida de masa, según se deduce de la observación de la curva termogravimétrica en ese mismo intervalo de temperaturas. El tanto por ciento de pérdida de esta transformación, es de 5,38%.

Si consideramos la temperatura a la que transcurre la reacción, cabe esperar que se trate de una deshidratación correspondiente a la pérdida de moléculas de agua ligadas al catión alcalino. En efecto, el cálculo teórico correspondiente a esta deshidratación es del 5,32%.

La deshidratación del compuesto va acompañada de un cambio en la estructura del mismo. El diagrama de difracción de Rayos X de la muestra a 300 °C es muy diferente al que inicialmente presenta el compuesto. Esta transformación estructural debe aparecer reflejada en la curva de A.T.D.; sin embargo, a excepción del máximo entre 140-194 °C citado, no observamos ningún otro hasta 400 °C.

La única explicación plausible de este hecho, consiste en suponer que el balance energético inherente a ambas reacciones es tan semejante que queda sin resolver, englobado en un solo pico, que es el que aparece en la curva diferencial en ese intervalo de temperaturas.

Entre 400-450 °C existen dos máximos endotérmicos claramente definidos, causados por la descomposición del com

puesto anhidro. La pérdida de masa que acompaña a estas reacciones, se inicia a 350 °C. Una vez que el complejo se descompone, continúa perdiendo peso hasta 600 °C, debido a la eliminación de sustancias volátiles que se desprenden en el transcurso del proceso de termolisis.

A partir de 600 °C, la masa del producto residual, diuranato de litio, se mantiene constante, según se observa en la curva termogravimétrica. Este residuo ha sido caracterizado por vía analítica y difracción de Rayos X, como diuranato de litio $U_2O_7 Li_2$.

Propionato de uranilo y litio hidratado

{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de litio hidratado}. Tal como se observa en las curvas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico registrados (Figura 9.II), el producto no experimenta ninguna transformación hasta unos 180 °C; por encima de esta temperatura se inicia un acusado efecto endotérmico que presenta un máximo a 210 °C y finaliza a unos 230 °C. A este efecto endotérmico corresponde una pérdida de masa reflejada en la curva termogravimétrica por el escalón comprendido en el intervalo de temperaturas en que transcurre dicho efecto.

Los diagramas de difracción de Rayos X obtenidos antes y después del efecto endotérmico citado, es decir, con el producto original y después de calentado a 250 °C, son idénticos, lo que demuestra que la transformación térmica no va acompañada de cambio aparente en la estructura cristalina del mismo.

El efecto térmico citado y la correspondiente pérdida de masa han sido atribuidos a la deshidratación del compuesto. En este sentido, los valores encontrados en las determinaciones analíticas realizadas sobre cinco muestras procedentes de otras tantas síntesis, arrojan un valor medio de pérdida de peso igual al 5,12%, siendo el valor teó-

rico correspondiente a la eliminación de una y dos moléculas de agua, 2,23% y 6,76% respectivamente, mientras que el correspondiente a 1 1/2 moléculas de agua es del 5,16%. Consideramos por tanto, que es éste el número de moléculas de agua con que cristaliza el compuesto, aunque no descartamos la posibilidad de que el agua se encuentre en cantidades no estequiométricas, aunque sus límites de variabilidad sean muy restringidos.

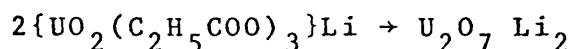
En el intervalo de temperaturas comprendido entre 230 °C y 260 °C aproximadamente, es estable el compuesto anhidro.

A partir de 260 °C se observan en la curva de ATD dos picos endotérmicos con máximos a unos 280 °C y 380 °C respectivamente, y un efecto exotérmico con máximo a 300 °C, mientras que la curva de ATD revela una acusada pérdida de peso. El primero de los dos efectos endotérmicos corresponde a la fusión del producto, hecho que ha sido confirmado mediante ensayos termométricos independientes. El punto de fusión de este compuesto resulta ser de 275 °C.

Inmediatamente después de la fusión, la sal comienza a descomponerse y cambia bruscamente de color, pasando de anaranjado a negro desprendiendo vapores combustibles, siendo esta la reacción que dá origen al efecto exotérmico que se observa a 300 °C.

Posteriormente, máximo endotérmico a 330 °C, el residuo se torna de color pardo-rojizo debido a la formación de $U_2O_7 Li_2$, estable a partir de unos 400 °C.

Esta transformación ha sido confirmada obteniendo el diagrama de Rayos X del residuo de la calcinación. Los valores de las pérdidas de peso encontrados calcinando la sal anhidra a 500 °C corresponden, por otra parte, con la formación de $U_2O_7 Li_2$, de acuerdo con la reacción de descomposición:



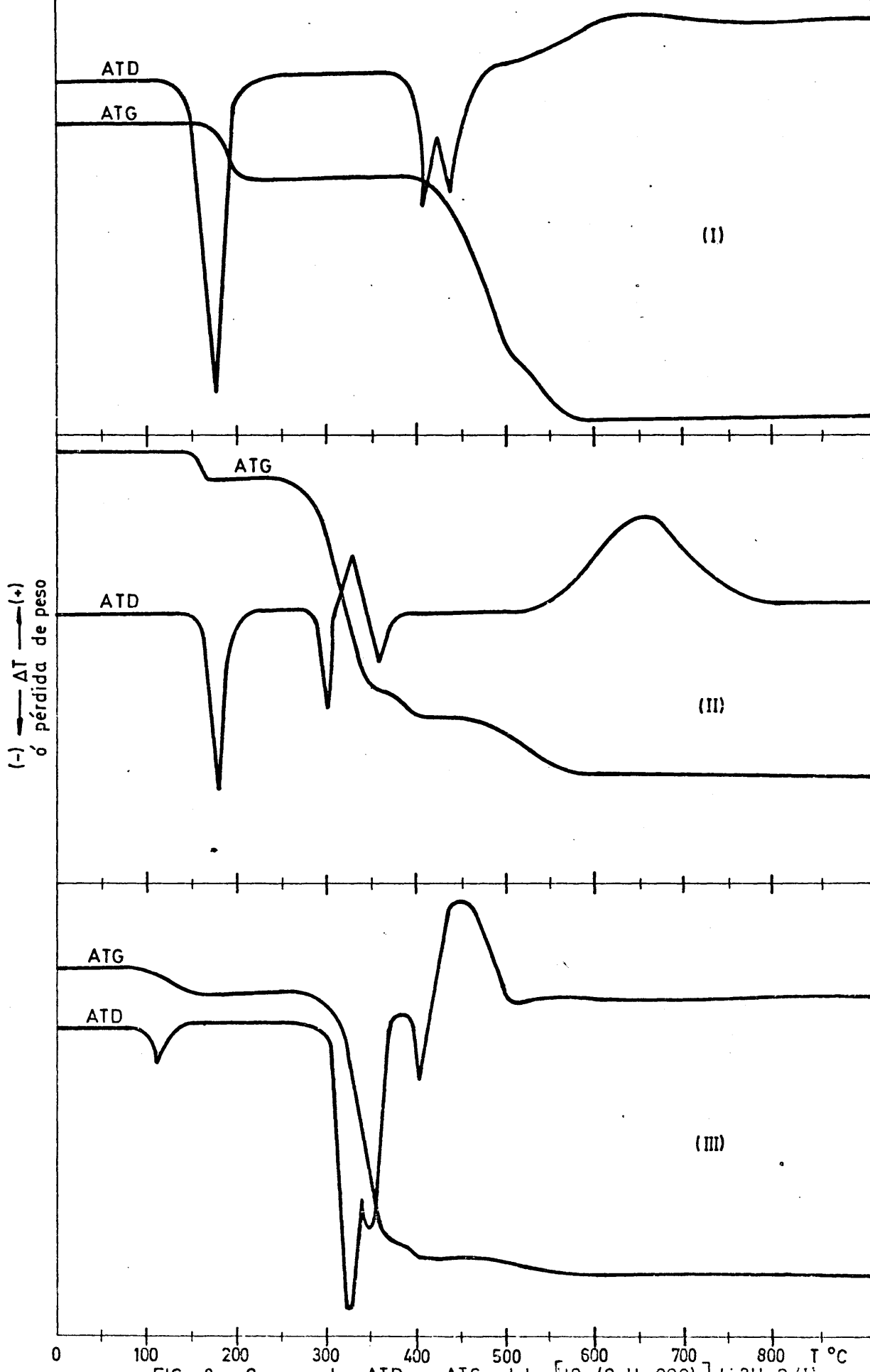


FIG.-9 Curvas de ATD y ATG del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3] \text{Li} 2\text{H}_2\text{O}$ (I)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3] \text{Li} 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (II)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \text{Li} \text{H}_2\text{O}$ (III)

sición de dioxo tris (butirato) uranato (VI) de litio monohidratado, supone un tanto por ciento del 44,90%.

Ambos resultados confirman el esquema de reacciones propuesto.

La deshidratación de la muestra no va acompañada de un cambio estructural de la misma, según se ha comprobado mediante difracción de Rayos X.

4.3.2 Tricarboxilatos de uranilo y sodio

Benzoato de uranilo y sodio hidratado

{Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de sodio hidratado}. Del Análisis Térmico Diferencial del compuesto se deduce que su descomposición térmica se realiza a través de tres efectos endotérmicos y dos exotérmicos (Figura 10.I). El primer efecto endotérmico aparece entre 80° y 120 °C, con un máximo a 110 °C. En este intervalo de temperaturas se presenta el primer escalón en la curva de análisis termogravimétrico. La pérdida de peso encontrada es del 2,59% y es equivalente a 17,93 g/mol, correspondiendo, por tanto, a la eliminación de una molécula de agua. El diagrama de Rayos X del producto calentado a 120 °C es idéntico al del producto original (fase I en la figura 10.I).

Al segundo pico endotérmico, le corresponde en la curva termogravimétrica, entre 120 y 180 °C, otra pérdida de peso del 2,59% que equivale, igualmente, a 17,93 g/mol, y supone la eliminación de otra molécula de agua. Es decir, que los datos obtenidos de los análisis termogravimétrico y diferencial permiten afirmar que el compuesto pierde dos moléculas de agua en fases sucesivas y bien determinadas. El análisis químico confirma que los restantes elementos del compuesto permanecen en la proporción correspondiente a la sal anhidra. El diagrama de Rayos X muestra una ausencia total de líneas de difracción, lo que revela que se ha des-

truído la estructura cristalina al pasar la sal monohidratada a la anhidra (fase II en la Figura 10.I).

A unos 260 °C aparece un acusado efecto exotérmico. En la curva termogravimétrica no se registra variación de peso en el entorno de dicha temperatura, descartando la posibilidad de una descomposición con pérdida de sustancia.

Repetida la experiencia de análisis térmico diferencial en atmósfera de nitrógeno, la curva correspondiente reproduce este pico a la misma temperatura que en atmósfera de aire.

El diagrama de difracción de Rayos X del producto calentado a 270 °C (fase III en la Figura 10.I), es decir, después del efecto exotérmico, es distinto al del compuesto anhidro (fase II en la Figura 10.I).

Estos hechos confirman la existencia de un cambio irreversible de fase cristalina a 260 °C. El color de la fase III es ligeramente más oscuro que el de la fase II.

Inmediatamente después del cambio de fase cristalina, a unos 270 °C, el producto empieza a descomponerse lentamente, con desprendimiento de gases.

El último efecto endotérmico que se observa en la curva de ATD, ya dentro del proceso de descomposición, es debido a la fusión de la sustancia semidescompuesta. Este efecto ha sido confirmado, independientemente, determinando el punto de fusión en bloque de cobre, que resultó ser 360 °C.

Entre 450° y 650 °C se produce un amplio efecto exotérmico, representativo de la descomposición completa del producto y su transformación final en diuranato sódico (fase IV en la Figura 10.I).

Propionato de uranilo y sodio

{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de sodio}. La curva de ATD del propionato de uranilo y sodio, (Figura 10.II) presenta un primer efecto endotérmico entre 100 °C y 120 °C, aproximadamente, acompañado de pérdida de masa, como muestra la correspondiente curva termogravimétrica.

Los diagramas de Rayos X del producto realizados antes y después del efecto endotérmico, es decir, a temperatura ambiente y después de calentar a 150 °C, son idénticos, análogamente a como ocurre en la sal de litio, lo que indica que la transformación térmica no va acompañada de variación aparente en la estructura cristalina de la sal.

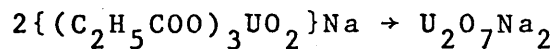
La transformación endotérmica citada es debida a la deshidratación del producto (la existencia de agua en la molécula ha sido puesta de manifiesto por espectroscopia de infrarrojo).

Los valores de las pérdidas de peso que se han encontrado en numerosas determinaciones sobre productos de distintas síntesis, con objeto de determinar la cantidad de agua que contiene el compuesto, oscilan entre 2,87 y 2,71%, siendo el valor teórico para una molécula de agua de 3,39%. Estos resultados indican que el estado de hidratación del compuesto no es estequiométrico. Ha sido comprobada la estabilidad de la sal en lo que respecta a su higroscopicidad y a su deshidratación espontánea.

A partir de unos 300 °C, la curva de ATD revela dos acusados efectos exotérmicos con máximos a 350 °C y 400 °C. Estos efectos son debidos a la pirolisis del compuesto y consiguiente oxidación del radical orgánico, con desprendimiento de productos gaseosos y combustión de los mismos.

Por encima de los 500 °C queda un residuo es

table de diuranato sódico. La pérdida de peso implícita a este proceso de descomposición, reflejada en la curva de ATG, corresponde exactamente a la demolición térmica descrita:



Butirato de uranilo y sodio

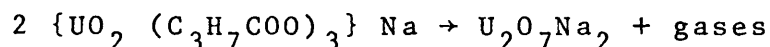
{Dioso tris (butirato) uranato (VI) de sodio}. El dioxo tris (butirato) uranato (VI) de sodio, se obtiene cristalizado en forma anhidra. Este compuesto es estable hasta 300 °C.

En el intervalo 300-450 °C, observamos en la curva de análisis térmico diferencial, dos picos endotérmicos. El primero de ellos finaliza a 400 °C, con temperatura en el máximo 366 °C, y coincide con una pérdida de peso, muy acusada, de la muestra.

El segundo pico, entre 400-450 °C es debido también a otra reacción que supone pérdida de peso, según la curva termogravimétrica.

Ambas transformaciones endotérmicas se deben a la descomposición del dioxo tris (butirato) uranato (VI) de sodio.

La pérdida de peso que experimenta la muestra es del 42,97%, para el intervalo de temperaturas 350-700 °C, mientras que el teórico correspondiente a la reacción



es del 42,81%.

Los valores de espaciado cristalino del compuesto final coinciden con los reportados en la bibliografía para un compuesto de fórmula $U_2O_7Na_2$.

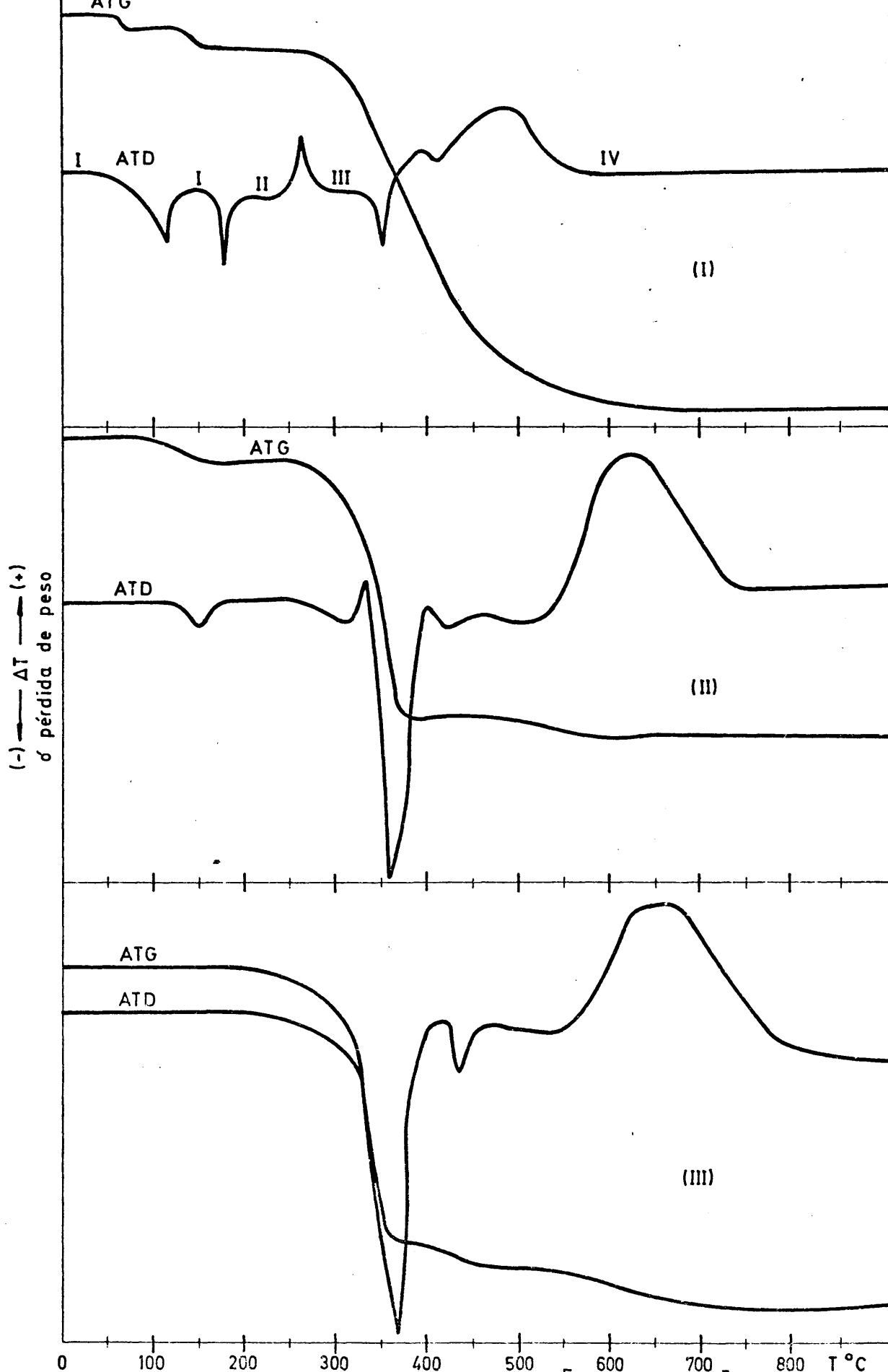


FIG.-10 Curvas de ATD y ATG del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3] \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3] \text{Na} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (II)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \text{Na}$ (III)

4.3.3 Tricarboxilatos de uranilo y potasio

Benzoato de uranilo y potasio

{Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de potasio}.

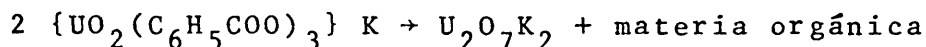
El dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de potasio experimenta su primera transformación térmica a 324 °C (Figura 11.7); a esta temperatura se observa un pequeño pico endotérmico seguido, casi inmediatamente, de un máximo endotérmico muy acusado, en el intervalo 390-420 °C. En este pico existe un pequeño satélite cuya temperatura en el máximo es de 406 °C.

Esta forma de comportamiento térmico es la misma para las restantes sales de potasio estudiadas en la presente memoria: dioxo tris (propionato) y dioxo tris (butirato) uranato (VI) de potasio; es decir, aparece en primer lugar un pequeño pico previo a otro muy intenso causado por la descomposición del complejo.

Las transformaciones observadas entre 550° y 650 °C son debidos a ignición de materia orgánica desprendida en el proceso de descomposición.

La curva termogravimétrica nos indica que, entre 300 y 470 °C el complejo pierde peso de forma prácticamente continua y el porcentaje de variación total de masa es 50,47% (pérdida de peso), deducido de los cálculos realizados sobre la curva de A.T.G.

Si suponemos que la reacción de descomposición transcurre con arreglo al siguiente esquema:



el residuo de diuranato potásico obtenido de la pirólisis de dos pesos fórmula del complejo, representa un 49,53% de la masa inicial, resultado que está totalmente de acuerdo

con el valor experimental ya indicado.

La identidad del residuo, ha sido comprobada previamente mediante los métodos habituales.

Propionato de uranilo y potasio

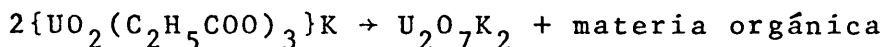
{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de potasio}. Este compuesto, que cristaliza anhidro, permanece estable hasta 360 °C, temperatura a la que se inicia el proceso de descomposición térmica, que viene indicado por el máximo endotérmico a 360-400 °C y cuya temperatura en el pico es de 384 °C.

Entre 450° y 550 °C el compuesto experimenta una nueva transformación endotérmica, aunque mucho menos acusada que la anterior.

Finalmente observamos el máximo exotérmico a temperatura elevada, habitual en los procesos de termolisis de los complejos estudiados (Figura 11.II).

A lo largo del proceso, el dioxo tris (propionato) uranato (VI) de potasio experimenta una pérdida de peso del 37,09%, valor que hemos calculado a partir de los datos de análisis termogravimétrico del mismo.

El producto final de la descomposición es diuranato potásico, $U_2O_7K_2$ y el porcentaje teórico de pérdida de peso para una reacción del tipo



es del 36,95%.

La concordancia entre ambos resultados confirman la identidad del compuesto inicial y reafirman la naturaleza del residuo obtenido.

Butirato de uranilo y potasio

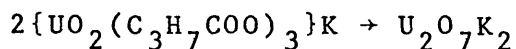
{Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de potasio}. El proceso de descomposición de este compuesto comienza a 350 °C, como indica la curva de análisis térmico diferencial, si bien el escalón de la curva termogravimétrica se inicia a 300 °C (Figura 11.III).

El primer pico endotérmico finaliza a 450 °C, pero hasta 850 °C se registran una serie de transformaciones que incluimos dentro del proceso global de termolisis. Estos picos, más o menos definidos, aparecen en la curva diferencial de los tres complejos de uranilo y potasio estudiados en esta Memoria, y parecen ser característicos del proceso de descomposición de los compuestos de este tipo.

Hasta 500 °C el compuesto pierde peso de una forma continua, pero a partir de esta temperatura y hasta 850 °C en que termina el termograma, no se aprecia ninguna alteración en la masa de la sustancia, producto final de la termolisis.

La variación de masa que experimenta el compuesto inicial durante el proceso de descomposición corresponde al 41,07% del peso inicial de muestra; la sustancia que se obtiene a 850 °C se identificó, en la forma acostumbrada, como diuranato potásico $U_2O_7K_2$.

Estos resultados apoyan un esquema de descomposición según el cual, cuando el dioxo tris (butirato) uranato (VI) de potasio se calienta hasta 850 °C, experimenta una serie de transformaciones que conducen a la formación de diuranato potásico,



La pérdida de peso que acompaña a esta reacción representa un 41,58% del peso inicial de muestra, frente al 41,07% obtenido experimentalmente.

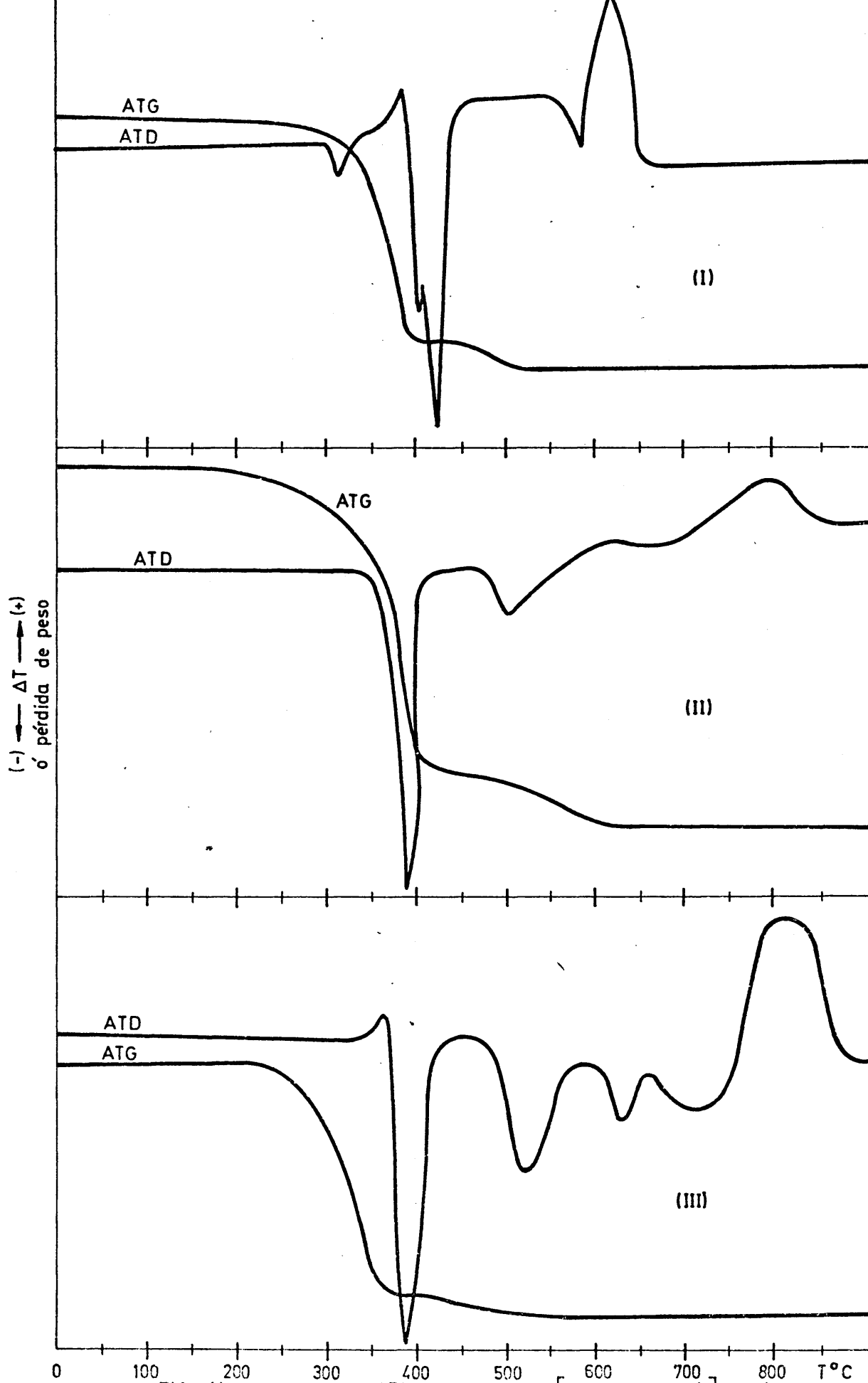


FIG.-11 Curvas de ATD y ATG del $[UO_2(C_6H_5COO)_3] K$ (I)

" " " " " $[UO_2(C_2H_5COO)_3] K$ (II)

" " " " " $[UO_2(C_3H_7COO)_3] K$ (III)

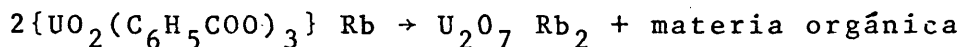
4.3.4 Tricarboxilatos de uranilo y rubidio

Benzoato de uranilo y rubidio

{Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de rubidio}.

De los resultados obtenidos en el análisis térmico de este compuesto, deducimos que el benzoato de uranilo y rubidio es una sustancia perfectamente estable hasta 300 °C; a esta temperatura inicia el proceso de descomposición térmica, puesto de manifiesto por la aparición de una serie de efectos endo y exotérmicos en la curva de ATD, y en el intervalo de temperaturas 300-700 °C (Figura 12.1).

Las transformaciones que experimenta este compuesto, entre 300° y 550 °C son debidas a reacciones que implican pérdida de masa de la muestra, como lo demuestra la aparición de un pronunciado escalón en la curva termogravimétrica en el intervalo de temperaturas anteriormente indicado, y que corresponden a un 47,21%, frente a un valor teórico del 47,22% calculado, suponiendo que las reacciones que experimenta el benzoato de uranilo y rubidio en el intervalo de temperaturas antes indicado se ajustan al siguiente esquema de descomposición:



A partir de 520 °C en adelante, la masa de muestra permanece constante, y el residuo obtenido se identificó como diuranato de rubidio $U_2O_7 Rb_2$.

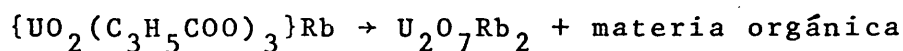
Propionato de uranilo y rubidio

{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de rubidio}. La estabilidad térmica de este compuesto es relativamente elevada, ya que comienza a descomponer a 320 °C. La reacción de descomposición incluye un proceso endotérmico seguido de un acusado efecto exotérmico que finaliza a 430 °C aproximadamente.

A partir de esta temperatura no ocurre ningún otro pico definido en la curva diferencial (Figura 12.II).

Las reacciones que producen la aparición de los máximos endotérmicos y exotérmicos suponen variación en la masa inicial de muestra, reflejada en un escalón muy acusado en la curva termoponderal.

En el intervalo 250-550 °C el compuesto experimenta una pérdida de peso del 33,91%; el tanto por ciento de pérdida de masa calculado para la reacción de descomposición:



es del 33,97%.

El residuo de la reacción de termolisis corresponde a diuranato de rubidio $U_2O_7Rb_2$, cuyo estudio y proceso de identificación describimos detalladamente en las secciones B.1 y B.3.

Butirato de uranilo y rubidio

{Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de rubidio}. La curva diferencial obtenida para la descomposición térmica de este compuesto, presenta los siguientes efectos: en el intervalo 328° - 400 °C se observan dos picos endotérmicos acusados, especialmente el registrado entre 350° y 400 °C, cuya temperatura en el pico es de 376 °C, aproximadamente (Figura 12.III).

Paralelamente, la curva termogravimétrica muestra una variación de masa del compuesto, mediante la presencia de un escalón brusco en el intervalo 300° - 327 °C. El compuesto continua perdiendo peso de forma gradual, hasta 550 °C. A partir de esta temperatura y hasta 900 °C; tempe-

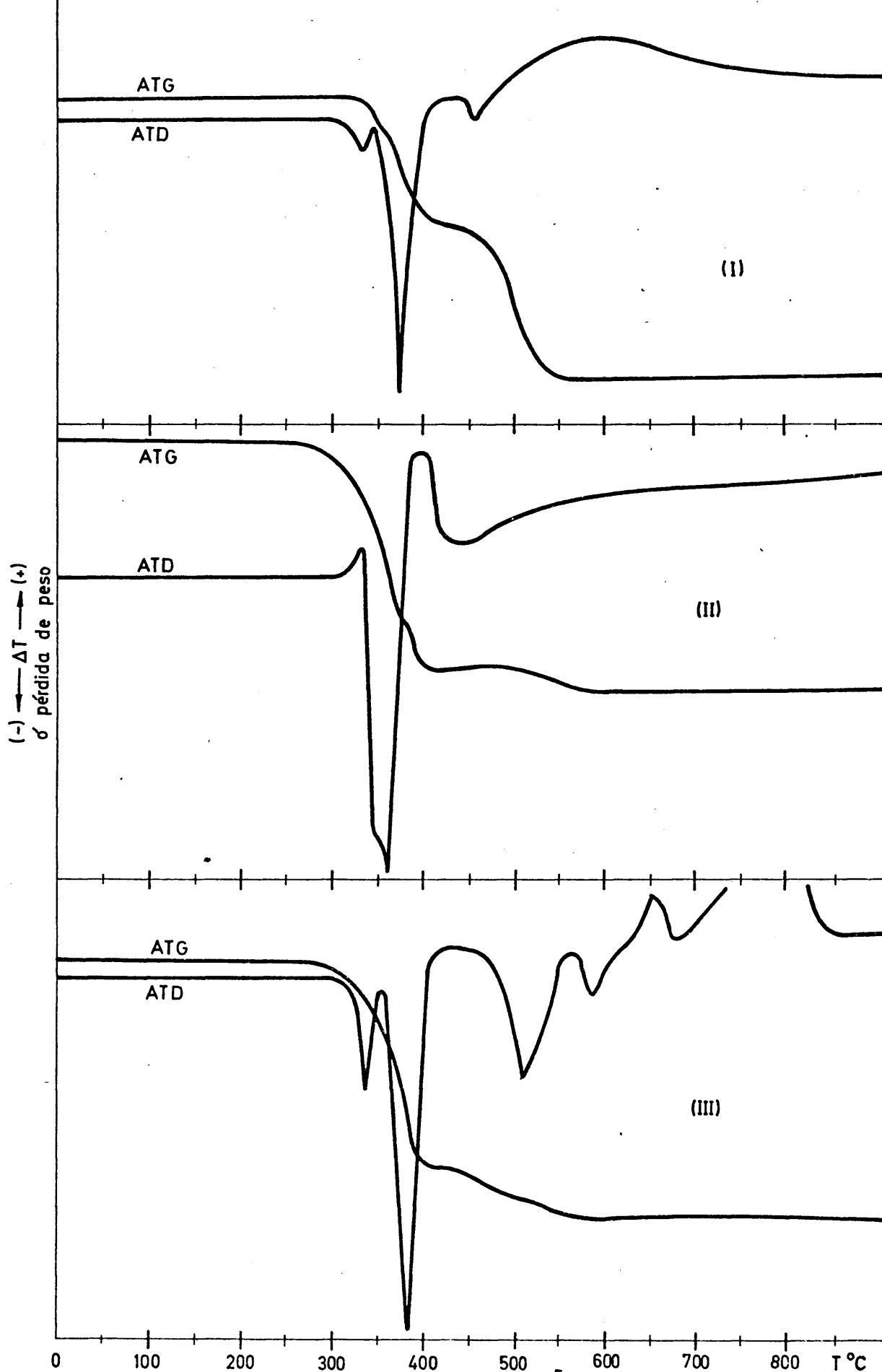
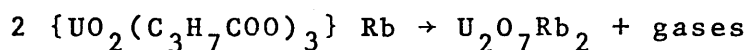


FIG.-12 Curvas de ATD y ATG del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ Rb (I)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ Rb (II)
 " " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$ Rb (III)

ratura final de los análisis térmicos; en la curva diferencial se observan una serie de picos exo y endotérmicos, probablemente originados por la combustión de la materia orgánica desprendida, así como por las reacciones que experimenta el residuo hasta alcanzar la composición y estructura definitiva (54).

Durante el proceso de termolisis, el compuesto pierde un 38,27% de su masa inicial, valor deducido de los datos termogravimétricos. Si suponemos que la reacción de descomposición térmica del dióxido tris (butirato) uranato (VI) de rubidio transcurre según el esquema



la pérdida de masa global que supone esta reacción es el 38,48% del peso inicial.

Estos resultados confirman la reacción de descomposición propuesta.

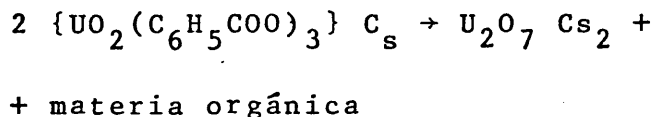
El residuo obtenido de la descomposición térmica de este compuesto, diuranato de rubidio, fué identificado convenientemente mediante difracción de Rayos X.

4.3.5 Tricarboxilatos de uranilo y cesio

Benzoato de uranilo y cesio.

{Dióxido tris (benzoato) uranato (VI) de cesio}. La descomposición térmica de este compuesto se inicia a 300 °C. (Figura 13.I); a partir de esta temperatura experimenta una serie de transformaciones endo y exotérmicas que atribuimos a la descomposición del compuesto, combustión de materia orgánica desprendida y reacciones de formación del diuranato de cesio (56), que es el residuo obtenido del tratamiento térmico del complejo, tal como lo confirman los análisis químicos y de difracción de Rayos X efectuados sobre dicho residuo.

La pérdida de masa que acompaña a la reacción de descomposición de la muestra, es del 44,21% y concuerda perfectamente con el porcentaje de pérdida teórico (44,29%) calculado para el siguiente esquema de descomposición:

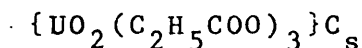


Propionato de uranilo y cesio

{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de cesio}. La descomposición térmica de este compuesto se inicia a 350 °C aproximadamente (Figura 13.II), apareciendo un gran pico endotérmico en el intervalo 350° - 400 °C al que corresponde una pérdida en el peso inicial de muestra, como queda reflejado en el acusado escalón que aparece en la curva termogravimétrica entre 328° - 370 °C. A continuación, la sustancia experimenta dos nuevas transformaciones entre 450 °C y 600 °C, que atribuimos a las reacciones implicadas en el proceso de formación de diuranato de cesio, que es el compuesto obtenido como producto final del proceso de termólisis del propionato de uranilo y cesio.

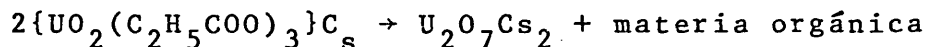
A partir de 750 °C se observa un acusado efecto exotérmico producido por la combustión de los componentes orgánicos desprendidos en las reacciones anteriormente indicadas.

En el intervalo de temperaturas 320°-700 °C, la sustancia pierde un 31.26% de peso, calculado sobre el peso inicial de muestra utilizada para el análisis. Si a la sustancia de partida le asignamos la fórmula



y como resultado de la termólisis de este compuesto obtenemos diuranato de cesio, perfectamente caracterizado por los

procedimientos habituales, el porcentaje de pérdida de peso que experimenta la muestra sería del 31,38%, siendo la reacción global de descomposición la siguiente:

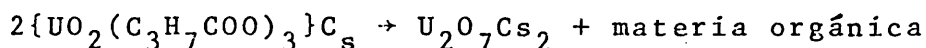


Butirato de uranilo y cesio

{Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de cesio}. Estérmicamente estable hasta 270 °C; a partir de esta temperatura comienza a descomponerse. El proceso inicial de descomposición queda reflejado en la curva de Análisis Térmico Diferencial (Figura 13.III), por el máximo endotérmico registrado entre 309-338 °C, siendo la temperatura del pico 319 °C. A temperatura más alta, arde la materia orgánica eliminada durante la descomposición, produciéndose el gran pico exotérmico que aparece en la curva a unos 360 °C aproximadamente.

A partir de 500 °C, y hasta 950 °C, temperatura final de los ensayos térmicos, este compuesto no experimenta ninguna otra transformación, según se deduce de la observación de las curvas obtenidas.

El proceso de descomposición va acompañado por una variación de masa de la muestra inicial, según indica la curva termogravimétrica. La pérdida de peso que experimenta el compuesto a partir de 300 °C, temperatura a la que se inicia la descomposición del mismo, es de un 35,76%, frente a un valor teórico del 35,73% calculado para la pérdida de peso que acompaña al proceso de termólisis, según el esquema:



El compuesto final $U_2O_7Cs_2$ se caracterizó de la forma acostumbrada.

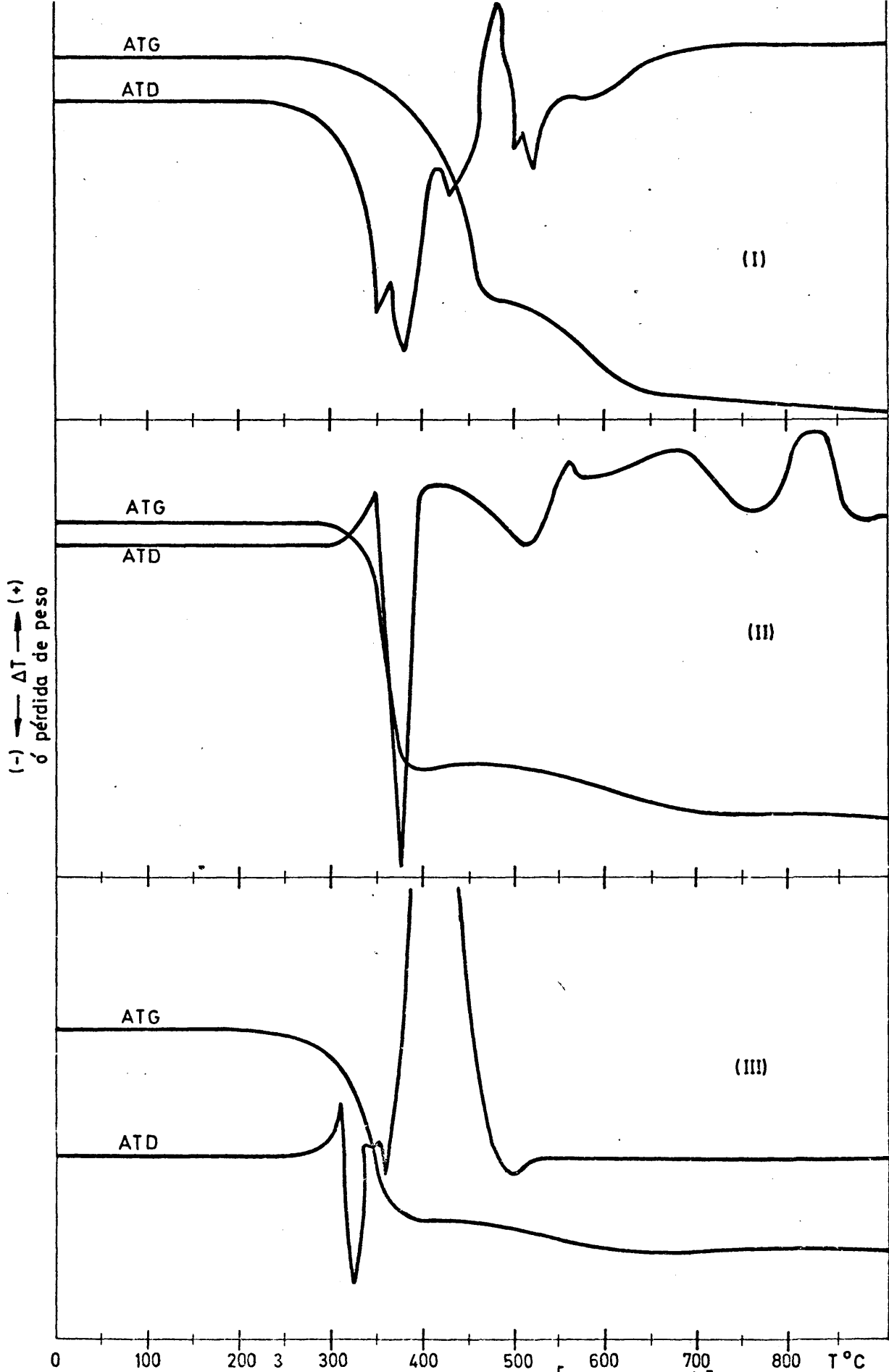


FIG.-13 Curvas de ATD y ATG del $[UO_2(C_6H_5COO)_3]$ Cs (I)

" " " " " $[UO_2(C_2H_5COO)_3]$ Cs (II)

" " " " " $[UO_2(C_3H_7COO)_3]$ Cs (III)

No es posible apreciar, en la curva diferencial obtenida las transformaciones energéticas debidas al proceso de formación del diuranato alcalino, ya que resultan englobadas en el efecto exotérmico causado por la combustión del residuo orgánico.

4.3.6 Tricarboxilatos de uranilo y amonio

Benzoato de uranilo y amonio

{Dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de amonio}. El comportamiento térmico de este compuesto, es diferente al que exhiben sus homólogos con cationes alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ ; sin embargo, en líneas generales, la secuencia de reacciones de termolisis seguida por esta sal son las mismas que las que se observan en los dioxo tris (propionato) y tris (butirato) uranato (VI) de amonio, cuyos comportamientos térmicos se describen posteriormente.

La primera transformación observada es una reacción endotérmica en el intervalo 228-312 °C, la cual va acompañada de una variación de masa en la muestra correspondiente a una pérdida de peso de 21,34%, valor que coincide con el calculado para la eliminación de una molécula de benzoato amónico.

A 392 °C la curva de A.T.D. (Figura 14.I) adopta la forma característica ya indicada para dioxo bis (benzoato) uranio (VI) y lo mismo ocurre en la curva termogravimétrica; también existe coincidencia entre los tantos por ciento de pérdida en peso calculados y hallados experimentalmente, supuesta la descomposición total del benzoato de uranilo anhidro. El compuesto obtenido como residuo final del proceso, es óxido de uranio, U_3O_8 .

Este resultado nos hace suponer que la descomposición de dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de amonio trans-

curre en dos pasos sucesivos:

- eliminación de una molécula de benzoato amónico por peso fórmula del complejo.
- formación de dioxo bis (benzoato) uranio (VI) y ulterior descomposición de éste.

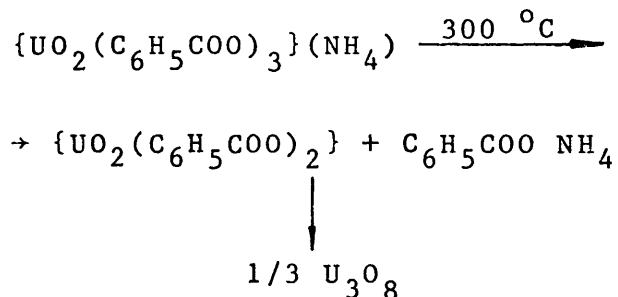
Hemos comprobado la primera suposición, con la ayuda de la técnica de difracción de Rayos X.

El diagrama de difracción obtenido con el compuesto calentado a 350 °C aproximadamente, coincide con el del dioxo bis (benzoato) uranio (VI).

El valor teórico que corresponde a la pérdida de una molécula de benzoato amónico, es de 21,36%, resultando que parece corroborar la hipótesis anterior.

En una experiencia adicional realizada con la termobalanza, y que consistía en calentar la muestra hasta 350 °C y enfriarla a continuación bruscamente, observamos que adheridas al tubo de cuarzo de aquella, quedan unas pequeñas laminillas brillantes, cuyo diagrama de polvo resultó idéntico al del benzoato amónico puro.

Estos datos experimentales confirman el esquema de descomposición térmica siguiente:



El máximo endotérmico registrado en el intervalo 228-312 °C engloba los cambios de energía implícitos al proceso de eliminación de una molécula de benzoato amónico,

demolición de la red inicial del dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de amonio y posterior reordenación estructural a la de benzoato de uranilo anhidro, estable hasta 392 °C.

Propionato de uranilo y amonio

{Dioxo tris (propionato) uranato (VI) de amonio}. La curva de Análisis Térmico Diferencial (Figura 14.II), muestra un efecto endotérmico muy acusado en el intervalo 250-326 °C, con temperatura en el máximo de 300 °C, seguido casi inmediatamente de otro efecto endotérmico que finaliza a 364 °C, y cuya temperatura en el pico es de 350 °C.

Se observa también el efecto exotérmico típico de la descomposición térmica de estos compuestos, causado por la ignición de la materia orgánica desprendida.

En la curva termogravimétrica aparecen dos escalones a 200-300 °C y 345-355 °C, respectivamente, que coinciden con los picos observados en la curva A.T.D. El tanto por ciento de pérdida de peso calculado para el primer escalón representa una pérdida de un 17,88% del peso inicial de la muestra.

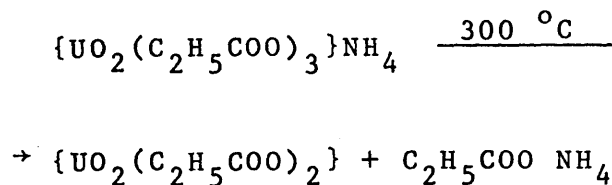
Si en esta primera transformación, la sustancia pierde una molécula de propionato amónico por peso fórmula del complejo, en cuyo caso obtendríamos dioxo bis (propionato) uranio (VI), el porcentaje teórico para la disminución en el peso inicial de muestra, sería del 17,96%.

Para confirmar este resultado se procedió también al análisis químico y por difracción de Rayos X, de una muestra de dioxo tris (propionato) uranato (VI) de amonio, calentada a 320 °C.

Los resultados obtenidos por ambos procedimientos confirman que el compuesto presente a esa temperatura es dioxo bis (propionato) uranio (VI), el cual descompo-

ne inmediatamente a U_3O_8 , identificado mediante difracción de Rayos X.

El comportamiento de este compuesto frente a la temperatura lo podemos resumir por tanto en dos procesos: el complejo, en primer lugar, permanece estable hasta $225^\circ C$ en que tiene lugar la primera transformación, que podemos esquematizar en la reacción:



Naturalmente la red cúbica del complejo inicial se destruye, aunque la presencia de una fase cristalina estable a $325^\circ C$, dioxo bis (propionato) uranio (VI) indica que ha ocurrido una reordenación de la misma.

Los cambios energéticos implícitos a estos procesos aparecen englobados en el pico a $225-326^\circ C$; la presencia de un pequeño hombro hacia $245^\circ C$ parece indicarnos la existencia de otras reacciones simultáneas no resueltas.

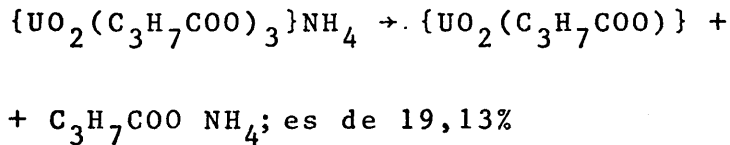
La segunda transformación es la descomposición del compuesto intermedio -propionato de uranilo- a U_3O_8 , producto final de la pirolisis del compuesto.

Butirato de uranilo y amonio

{Dioxo tris (butirato) uranato (VI) de amonio}. El comportamiento térmico de este compuesto es igual al de los dioxo tris (benzoato) y tris (propionato) uranato (VI) de amonio.

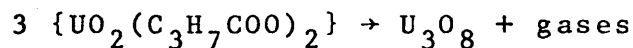
La curva de A.T.D., que, junto con la A.T.G., reproducimos en la Figura 14.III, muestra un pico endotérmico seguido inmediatamente de un máximo exotérmico hasta $300^\circ C$, cuya temperatura en el pico son $284^\circ C$.

Coincidiendo prácticamente con el primer pico exotérmico, y en el intervalo 200-260 °C, ocurre el primer escalón de la curva termogravimétrica. La muestra experimenta una pérdida de peso de 19,26%, mientras que el valor calculado supuesta la reacción de descomposición

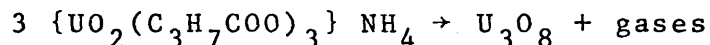


A partir de 300 °C, la curva diferencial presenta el hábito ya observado en el dióxido bis (butirato) uranio (VI), y las temperaturas características de los picos, causados por la descomposición de este compuesto, son sensiblemente las mismas en ambos casos.

Coincidiendo con la segunda serie de transformaciones (picos entre 300° y 350 °C), la muestra experimenta otra variación de masa, que atribuimos a la reacción



La pérdida de peso total de la muestra, a lo largo del proceso de termólisis es 48,80% frente a un resultado teórico del 48,90% supuesta la reacción siguiente:



Estos resultados, junto con los datos de análisis químico realizados, confirman un esquema de descomposición, según el cual, entre 200°-300 °C, el dióxido tris (butirato) uranato (VI) de amonio pierde una molécula de butirato amónico por peso fórmula del compuesto, obteniéndose butirato de uranilo anhidro como producto intermedio. Posteriormente, este compuesto se descompone en la forma ya descrita (4.13).

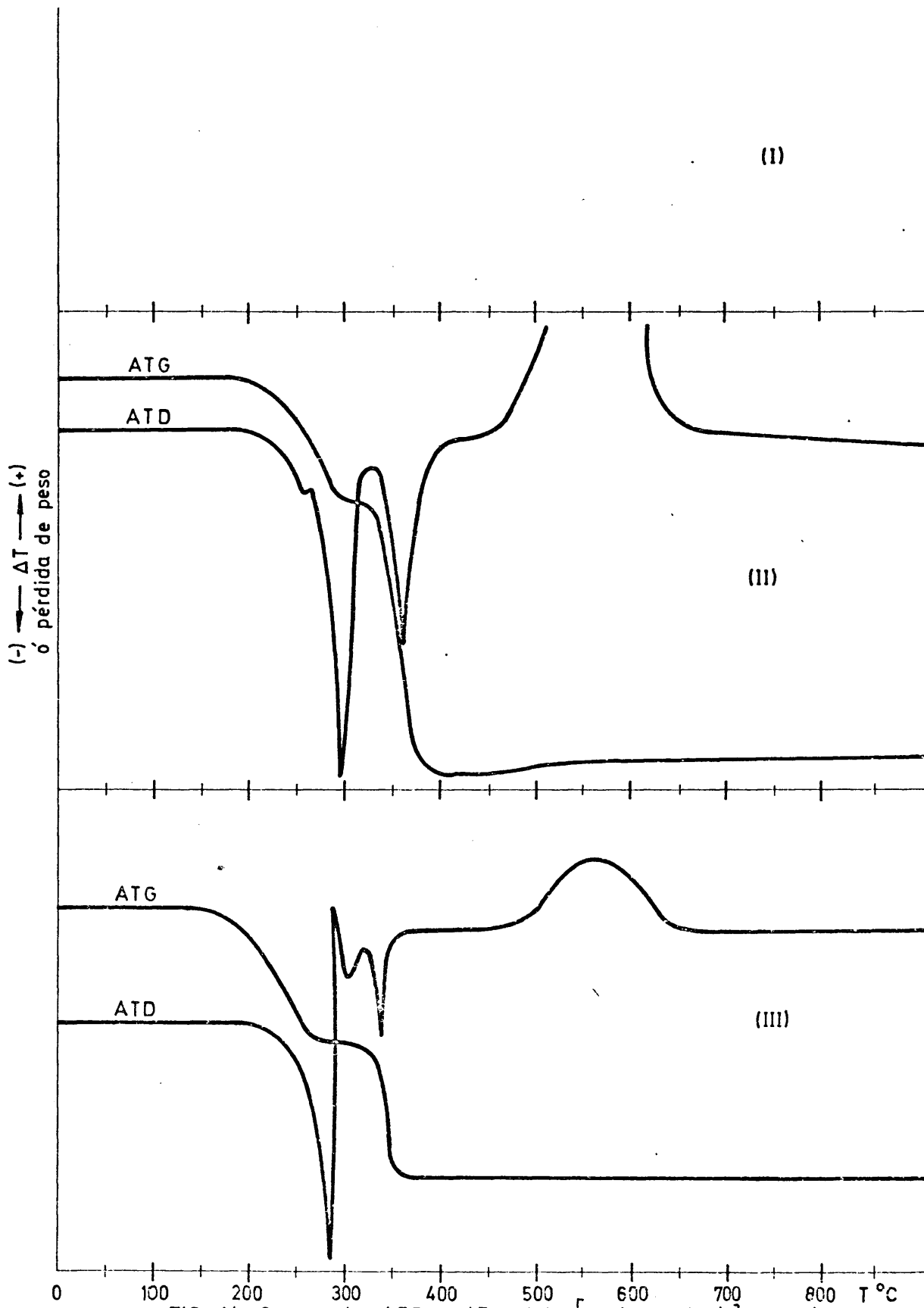


FIG.-14 Curvas de ATD y ATG del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3] \text{NH}_4$ (I)

" " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3] \text{NH}_4$ (II)

" " " " " $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \text{NH}_4$ (III)

El cambio energético que supone el paso de la estructura cúbica que posee el compuesto inicial, a la red de butirato de uranilo anhidro, queda reflejado por la presencia del pico exotérmico (a unos 300 °C), subsiguiente al endotérmico producido en la eliminación de benzoato amónico. Este punto ha sido confirmado mediante el estudio realizado por difracción de Rayos X.

Efectivamente, los diagramas de polvo de la muestra calentada hasta 286 °C, coinciden perfectamente con los ya indicados para el dióxido bis (butirato) uranio (VI).

Como producto final de la descomposición se obtiene un residuo de U_3O_8 estable.

Sal ácida del benzoato de uranilo

{Dioxo bis (benzoato) benzoico uranio (VI)}. La curva de Análisis Térmico Diferencial de este compuesto (Figura 15), presenta cuatro efectos endotérmicos; los dos primeros transcurren entre 128-175 °C y 236-280 °C, con temperatura en el pico de 158 °C y 264 °C respectivamente.

La curva termogravimétrica muestra una primera pérdida de peso en el intervalo de temperaturas 130-240 °C y corresponde a una disminución en la masa inicial del compuesto del 19.19%. El valor teórico correspondiente a la eliminación de una molécula de ácido benzoico resulta ser del 19,24%.

La concordancia entre ambos valores permite atribuir el primer efecto endotérmico observado en la curva diferencial, así como el primer escalón del termograma, a la eliminación de la molécula de ácido benzoico presente en el compuesto.

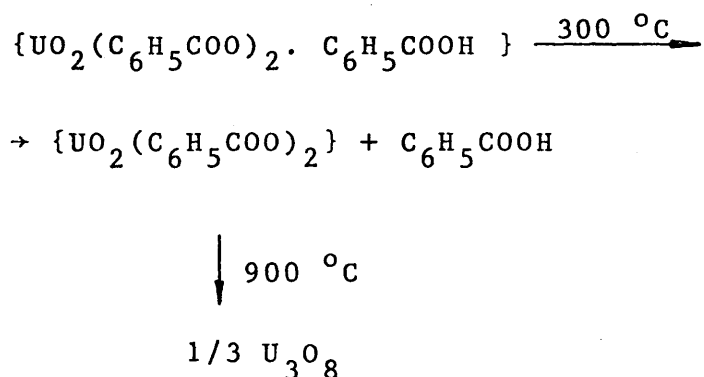
El segundo efecto endotérmico vendría causa

do por la ebullición del ácido benzoico desprendido en el proceso anterior, dato que concuerda perfectamente con los resultados de Morita y Rice (63).

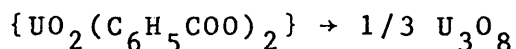
Los efectos térmicos observados entre 390°-412 °C y 412°-470 °C son idénticos a los registrados en la curva diferencial del dioxo bis (benzoato) uranio (VI), así como los máximos exotérmicos observados a continuación, y de cuya interpretación hemos dado cuenta anteriormente (sección 4.1.1).

Asimismo, la pérdida de peso correspondiente al segundo escalón observado en la curva termogravimétrica entre 390°-500 °C, resulta ser de un 44,28%.

Si suponemos que la sal ácida del benzoato de uranilo, por efecto del tratamiento térmico experimenta las siguientes transformaciones:



la pérdida de peso teórica correspondiente al proceso



resulta ser de un 45,19%, valor que está en buena concordancia con el calculado experimentalmente.

Hemos comprobado mediante difracción de Rayos X, que la primera pérdida de peso acusada por la termobalanza se debe al desprendimiento de ácido benzoico. Los productos gaseosos desprendidos al calentar la sustancia

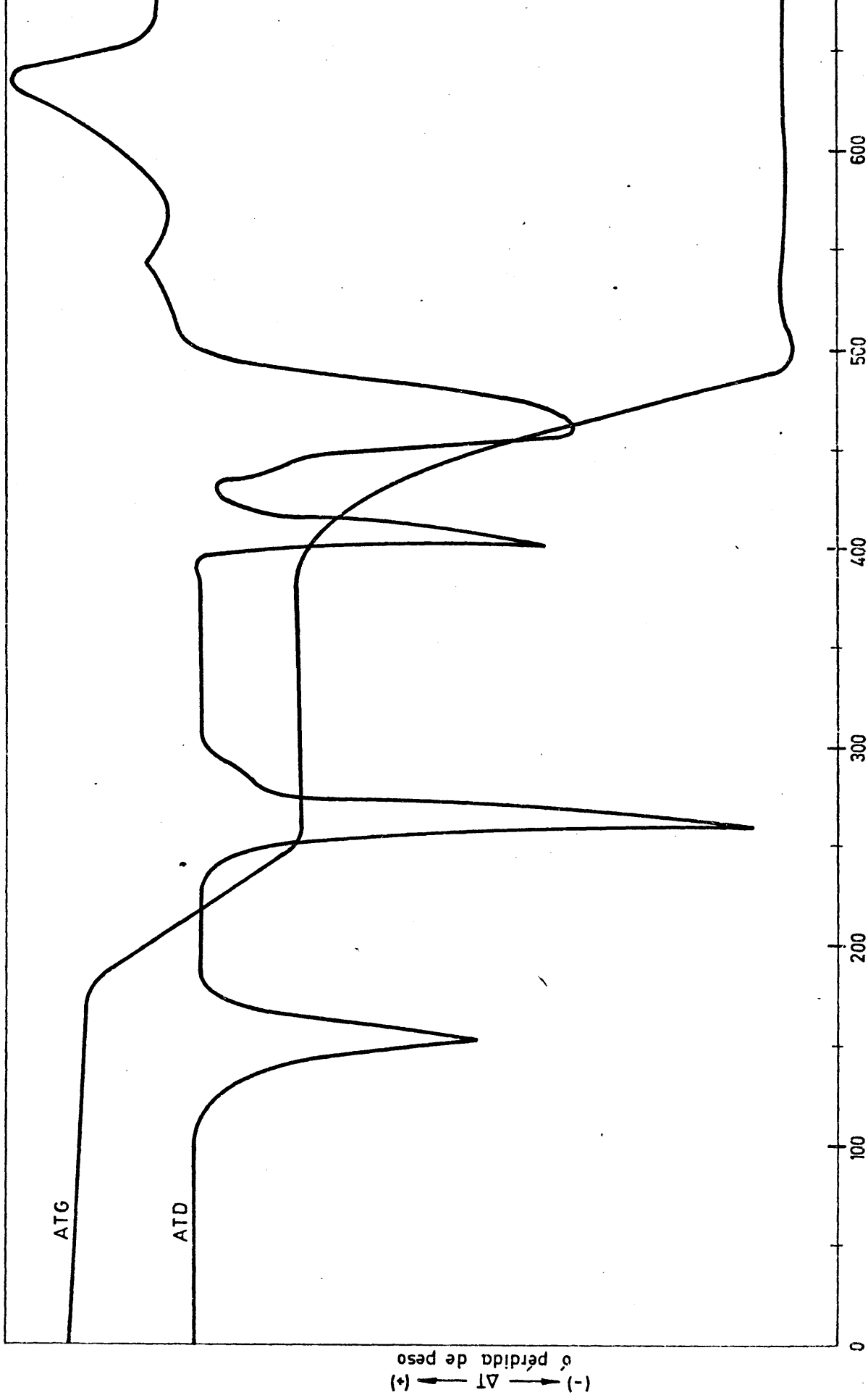


FIG.—15 Curvas de ATG y ATD del $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$

hasta 300 °C, se recogieron condensándolos convenientemente. El diagrama de difracción de Rayos X del producto condensado resultó ser idéntico al de ácido benzoico puro.

Asimismo, los valores de espaciados interplanares obtenidos a partir del diagrama de polvo del dioxo bis (benzoato) benzoico uranio (VI) calentado hasta 310 °C, son idénticos a los del benzoato de uranilo anhidro.

Estos resultados demuestran que el proceso de termolisis transcurre en dos etapas: en la primera de ellas tiene lugar el desprendimiento de una molécula de ácido benzoico, quedando como compuesto intermedio benzoato de uranilo anhidro, el cual a su vez descompone, como es sabido, a 392 °C para dar como producto final un residuo estable de óxido uranoso-uránico U_3O_8 .

* * * * *

Las temperaturas a las que se producen los efectos térmicos observados en las curvas de análisis térmico diferencial de cada uno de los compuestos estudiados, así como las variaciones de peso acusadas por los registros de termobalanza y las interpretaciones de cada uno de ellos, aparecen convenientemente recopilados y esquematizados en las Tablas X a XXI.

TABLA X

Benzoatos complejos de uranilo. Temperaturas (°C) a las que se producen los efectos térmicos observados en las curvas de Análisis Térmico Diferencial. Los máximos exotérmicos se han señalado con (*); el resto de los máximos son endotérmicos.

COMPUESTO		PICO N°					
		1	2	3	4	5	6
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	ti	97°	112°	392°	412°	*470°	*575°
	tm	104°	114°	404°	446°	510°	625°
	tf	112°	128°	412°	470°	520°	650°
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ }	ti	392°	412°	*470°	*575°		
	tm	404°	446°	510°	625°		
	tf	412°	470°	520°	650°		
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ UO ₂ ·C ₆ H ₅ COOH }	ti	128°	236°	390°	412°	*470°	*575°
	tm	158°	264°	404°	446°	510°	625°
	tf	175°	280°	412°	470°	520°	650°

TABLA X (Continuación)

COMPUESTO		PICO N°					
		1	2	3	4	5	6
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$	ti	140°	400°	420°			
	tm	180°	412°	435°			
	tf	194°	420°	450°			
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$	ti	80°	168°	*248°	300°	*450°	
	tm	110°	180°	255°	360°	≈543°	
	tf	120°	200°	260°	400°	650°	
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$	ti	324°	390°	550°	≈600°		
	tm	338°	410°	570°	625°		
	tf	350°	420°	≈600°	650°		
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$	ti	300°	350°	429°	*500°		
	tm	332°	375°	450°	≈580°		
	tf	350°	400°	≈500°	700°		

TABLA X (Continuación)

COMPUESTO		PICO N°					
		1	2	3	4	5	6
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Cs	ti	300°	374°	412°	4450°	≈500°	506°
	tm	356°	388°	426°	468°	503°	514°
	tf	374°	412°	≈450°	≈500°	506°	550°
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	ti	228°	394°	412°	*470°	*575°	
	tm	296°	404°	446°	510°	625°	
	tf	312°	412°	470°	520°	650°	

Notas:

ti = temperatura a la que comienza el efecto térmico

tm = temperatura correspondiente al máximo del pico

tf = temperatura final del efecto térmico

TABLA XI

Benzoatos complejos de uranilo. Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de Análisis Térmico Diferencial, (TABLA X).

COMPUESTO	Temperaturas inicial y final de los Picos, °C	INTERPRETACION
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	97-112 112-128 392-412 412-470 *470-520 *575-650	deshidratación cambio de fase descomposición combustión de la materia orgánica
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ }	392-412 412-470 *470-520 *575-650	descomposición combustión de la materia orgánica
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ ·C ₆ H ₅ COOH}	128-175 236-280 390-412 412-470 *470-520 *575-650	eliminación ácido benzoico sublimación del ácido descomposición combustión de la materia orgánica

TABLA XI (Continuación)

COMPUESTOS	Temperaturas inicial y final de los Picos, °C	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3 \cdot Li \cdot 2H_2O$	140-194 400-420 420-450	deshidratación y cambio de fase descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3 \cdot Na \cdot 2H_2O$	80-120 168-200 *248-260 300-400 *450-650	eliminación de la 1ª molécula de agua eliminación de la 2ª molécula de agua cambio de fase irreversible fusión combustión de la materia orgánica
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}_3 \cdot K$	324-350 390-420 *550-650	descomposición combustión materia orgánica

TABLA XI (Continuación)

COMPUESTOS	Temperaturas inicial y final de los Picos, °C	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$	300-350 350-400 429-500 *500-700	descomposición combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$	300-374 374-412 412-450 *450-500 500-506 506-550	descomposición combustión materia orgánica formación de diuranato de cesio
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$	228-312 394-412 412-470 *470-520 *575-650	eliminación benzoato amónico descomposición combustión materia orgánica

TABLA XII

Benzoatos complejos de uranio. Temperaturas iniciales y finales (°C) de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico.

COMPUESTO		Escalón		
		1	2	3
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ ·(H ₂ O) ₂ }	ti	97°	390°	
	tf	120°	520°	
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ }	ti	390°		
	tf	520°		
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ ·C ₆ H ₅ COOH}	ti	126°	390°	
	tf	230°	520°	
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ Li·2H ₂ O}	ti	138°	350°	
	tf	200°	600°	
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ Na·2H ₂ O}	ti	90°	110°	≈300°
	tf	100°	180°	

TABLA XII (Continuación)

COMPUESTO		Escalón		
		1	2	3
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }K	ti	300°		
	tf	470°		
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Rb	ti	300°		
	tf	550°		
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }Cs	ti	278°		
	tf	800°		
{UO ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	ti	228°	390°	
	tf	296°	520°	

Notas:

ti = temperatura a la que se inicia el escalón

tf = temperatura a la que finaliza el escalón

TABLA XIII

Benzoatos complejos de uranio. Interpretación de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico. (Tabla XII)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$	97-120 390-520	deshidratación descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$	390-520	descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3 \cdot C_6H_5COOH\}$	126-230 390-520	eliminación ácido benzoico. descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3 \cdot Li \cdot 2H_2O\}$	138-200 350-600	deshidratación descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3 \cdot Na \cdot 2H_2O\}$	90-100 110-180 300-700	deshidratación descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} K$	300-470	descomposición

TABLA XIII (Continuación)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$	300-550	descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$	278-800	descomposición
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$	228-296 390-520	eliminación benzoato amónico descomposición

TABLA XIV

Propionatos complejos de uranilo. Temperaturas (°C) a las que se producen los efectos térmicos observados en las curvas de Análisis Térmico Diferencial. Los máximos exotérmicos se han señalado con (*); el resto de los máximos son endotérmicos.

COMPUESTO		Pico				
		1	2	3	4	5
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ ·(2H ₂ O) ₂ }	ti	73°	100°	230°	310°	*450°
	tm	97°	115°	240°	345°	≈550°
	tf	100°	125°	255°	355°	570°
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ }	ti	230°	326°	*410°		
	tm	260°	350°	≈550°		
	tf	290°	360°	650°		
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Li·1 ¹ / ₂ }	ti	180°	270°	*290°	315°	*575°
	tm	210°	285°	295°	336°	
	tf	230°	290°	315°	350°	800°
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Na·xH ₂ O}	ti	70°	320°	*500°		
	tm	100°	366°	600°		
	tf	132°	400°	*750°		
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ K}	ti	360°	450°	750°		
	tm	384°	500°	790°		
	tf	400°	550°	830°		

TABLA XIV (Continuación)

COMPUESTO		Pico N°				
		1	2	3	4	5
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Rb	ti	320°	≈384°			
	tm	350°	400°			
	tf	≈384°	420°			
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Cs	ti	350°	450°	≈540°	*750°	
	tm	370°	512°	580°	800°	
	tf	400°	≈540°	600°	850°	
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	ti	250°	326°	*450°		
	tm	300°	350°			
	tf	326°	364°	650°		

Notas:

- ti = temperatura a la que comienza el efecto térmico
- tm = temperatura correspondiente al máximo del pico
- tf = temperatura final del efecto térmico

TABLA XV

Propionatos complejos de uranio. Interpretación de los efectos térmicos observados en las Curvas de Análisis Térmico Diferencial. (Tabla XIV)

COMPUESTO	TEMPERATURAS INICIAL Y FINAL DE LOS PICOS (°C)	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$	73-100 100-125 230-255 310-355 *450-570	deshidratación cambio de fase cambio de fase reversible descomposición combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$	230-290 326-360 *410-650	cambio reversible de fase descomposición combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3Li \cdot 11/2H_2O\}$	180-220 270-290 290-315 315-350 575-800	deshidratación fusión descomposición combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3Na \cdot xH_2O\}$	70-132 320-400 *500-750	deshidratación descomposición combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$	360-400 450-550 *750-830	descomposición combustión materia orgánica

TABLA XV (Continuación)

COMPUESTO	TEMPERATURAS INICIAL Y FINAL DE LOS PICOS (°C)	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Rb$	320-400 *400-420	descomposición
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Cs$	350-400 450-540 ≈540-600 *750-850	descomposición formación de diuranato de cesio combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}NH_4$	250-326 326-364 *450-650	eliminación propionato amónico descomposición combustión materia orgánica

TABLA XVI

Propionatos complejos de uranilo. Temperaturas iniciales y finales (°C) de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico.

COMPUESTO		Escalón	
		1	2
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ ·(H ₂ O) ₂ }	ti	78°	300°
	tf	105°	550°
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ }	ti	300°	
	tf	550°	
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Li·1 ¹ / ₂ H ₂ O}	ti	160°	270°
	tf	182°	600°
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Na·xH ₂ O}	ti	70°	300°
	tf	115°	600°
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ K}	ti	300°	
	tf	600°	
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Rb}	ti	250°	
	tf	550°	
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ Cs}	ti	328°	
	tf	670°	
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ NH ₄ }	ti	200°	345°
	tf	300°	550°

TABLA XVII

Propionatos complejos de uranio. Interpretación de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico. (Tabla XVI)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	INTERPRETACION
{ UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	78-105 300-550	deshidratación descomposición
{ UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ }	300-550	descomposición
{ UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Li.1 ¹ /2H ₂ O	160-182 270-600	deshidratación descomposición
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Na.xH ₂ O	70-115 300-600	deshidratación descomposición
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }K	300-600	descomposición
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Rb	250-550	descomposición
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }Cs	328-670	descomposición
{UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₃ }NH ₄	200-300 345-550	eliminación propionato amóni co descomposición

TABLA XVIII

Butiratos complejos de uranilo. Temperaturas (°C) a las que se producen los efectos térmicos observados en las curvas de Análisis Térmico Diferencial. Los efectos exotérmicos se han señalado con (*), todos los demás son endotérmicos.

COMPUESTO		Pico					
		1	2	3	4	5	6
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ ·(H ₂ O) ₂ }	ti	79°	105°	300°	*450°		
	tm	90°	120°	344°	≈ 560°		
	tf	105°	158°	350°	625°		
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ }	ti	300°	*450°				
	tm	360°	≈ 560°				
	tf	375°	620°				
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ ·Li·H ₂ O}	ti	100°	318°	342°	390°		
	tm	116°	330°	352°	400°		
	tf	128°	342°	376°		*500°	
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ Na}	ti	350°	400°	*560°			
	tm	366°	425°	≈ 650°			
	tf	400°	450°	814°			
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ K}	ti	362°	450°	600°	*750°		
	tm	384°	525°	623°	815°		
	tf	450°	550°	650°	850°		
{UO ₂ (C ₂ H ₇ COO) ₃ Rb}	ti	328°	350°	500°	550°	*600°	*700°
	tm	336°	376°	526°	584°	642°	800°
	tf	350°	400°	550°	600°	700°	850°

TABLA XVIII (Continuación)

COMPUESTO		Pico					
		1	2	3	4	5	6
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Cs	ti	*270°	≈312°	350°	*360°		
	tm	309°	319°	356°	412°		
	tf	≈312°	338°	≈360°	500°		
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }NH ₄	ti	224°	*≈278°	310°	*450°		
	tm	270°	284°	328°	575°		
	tf	≈278°	300°	350°	650°		

Notas:

- ti = temperatura a la que comienza el efecto térmico
- tm = temperatura correspondiente al máximo del pico
- tf = temperatura final del efecto térmico

TABLA XIX

Butiratos complejos de uranilo. Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de Análisis Térmico Diferencial. (Tabla XVIII)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	INTERPRETACION DEL EFECTO TERMICO
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ }	79-105	deshidratación
	105-158	cambio de fase
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ }	300-350	descomposición
	*450-625	combustión materia orgánica
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ }	300-375	descomposición
	*450-620	combustión materia orgánica
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Li.H ₂ O	100-128	deshidratación
	318-342	descomposición
	342-376	descomposición
	390-500	combustión materia orgánica
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }Na	350-400	descomposición
	400-450	descomposición
	*568-814	combustión materia orgánica
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ }K	362-450	descomposición
	450-550	descomposición
	600-650	descomposición
	*750-850	combustión materia orgánica

TABLA XIX (Continuación)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	INTERPRETACION DEL EFECTO TERMICO
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Rb$	328-350	descomposición
	350-400	descomposición
	500-550	descomposición
	550-600	formación de diuranato de rubidio
	*600-700	combustión materia orgánica
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$	700-850	descomposición
	270-338	descomposición
	*350-500	combustión materia orgánica
	224-300	eliminación butirato amónico
	300-350	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	475-650	combustión materia orgánica

TABLA XX

Butiratos complejos de uranilo. Temperaturas iniciales y finales (°C) de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico.

COMPUESTO	Escalón	
	1	2
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ ·(H ₂ O) ₂ }	ti	300°
	tf	450°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₂ }	ti	300°
	tf	450°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ Li·H ₂ O}	ti	300°
	tf	600°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ Na}	ti	300°
	tf	700°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ K}	ti	300°
	tf	500°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ Rb}	ti	300°
	tf	550°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ Cs}	ti	270°
	tf	550°
{UO ₂ (C ₃ H ₇ COO) ₃ NH ₄ }	ti	300°
	tf	340°

TABLA XXI

Butiratos complejos de uranilo. Interpretación de las variaciones de peso observadas en las curvas de Análisis Termogravimétrico. (Tabla XX)

COMPUESTO	TEMPERATURA (°)	INTERPRETACION
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3(H_2O)_2\}$	60-110° 300-450°	deshidratación descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}$	300-450°	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$	80-150° 300-600°	deshidratación descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$	300-700°	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}K$	300-500°	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Rb$	300-550°	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$	270-550°	descomposición
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	200-246° 300-340°	eliminación butirato amónico descomposición

V. DIFRACCION DE RAYOS X

V. DIFRACCION DE RAYOS X

La técnica de difracción de Rayos X nos ha resultado de extraordinaria utilidad a la hora de establecer el comportamiento térmico de los compuestos de uranilo estudiados. Gracias a ella, ha sido posible determinar de forma concluyente las transformaciones de fase que experimentan algunos de estos complejos durante su tratamiento térmico, así como identificar los residuos de descomposición correspondientes.

Por otra parte, y dado que la gran mayoría de los compuestos estudiados son inéditos en la bibliografía, hemos calculado con gran precisión sus valores de espaciados interplanares e intensidades de las líneas de difracción, datos que aparecen recopilados en las Tablas XXII a XXXII.

Los parámetros cristalográficos e índices de Miller de las reflexiones que se consignan, han sido calculados mediante la técnica del polvo policristalino, en aquellos casos en que la simetría del compuesto ha permitido su aplicación.

Para la asignación de índices hemos seguido el método analítico propuestos por Ito (64), y los valores de los parámetros cristalográficos han sido refinados utilizando el método de Cohen (65).

Es interesante resaltar, a la vista de los resultados obtenidos del estudio cristalográfico realizado sobre estos compuestos, las isomorfías existentes entre algunos de ellos, hecho que por otra parte, resulta hasta cierto punto habitual.

Así, los butiratos de uranilo y litio, rubidio, cesio y amonio resultan ser isomorfos, cristalizando todos ellos en el sistema cúbico; sin embargo, el butirato de uranilo y sodio no presenta esta regularidad cristalográfica, y hasta el momento no nos ha sido posible determinar el sis

tema en el cual cristaliza dicho compuesto.

En la familia de los benzoatos de uranilo y cationes monovalentes, hemos podido determinar los valores de los parámetros cristalográficos del benzoato de uranilo y sodio en sus dos formas, hidratado y anhidro. Ambas pertenecen al sistema tetragonal. (Tabla XXXII).

Asimismo, se han calculado las constantes reticulares de los benzoatos de uranilo y rubidio, cesio y amonio. Todos ellos cristalizan en el sistema cúbico, siendo por otra parte, interesante el hecho de que el benzoato de uranilo y rubidio y benzoato de uranilo y amonio resultan ser isomorfos, con valores de la constante $a = 23,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$ y $23,95 \pm 0,10 \text{ \AA}$. Dicho resultado pone de manifiesto la influencia que ejerce el catión externo del complejo sobre su estructura cristalina. En este caso, el idéntico valor de los radios iónicos de ambos cationes, radio iónico $\text{Rb}^+ = \text{radio iónico } \text{NH}_4^+ = 1,48 \text{ \AA}(60)$, puede justificar la isomorfía observada para ambos.

TABLA XXII

Valores de los espaciados cristalográficos, d (Å), e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X de los complejos neutros anhídros $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$, $\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$ y $\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$

$\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$		$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$	
d	I	d	I	d	I
8,41	70	7,13	100	7,78	100
6,73	100	6,68	50	7,39	50
5,13	20	5,27	5	7,17	50
4,53	80	4,22	45	4,59	40
4,44	90	3,95	50	4,28	90
4,32	70	3,70	30	3,91	30
3,95	60	3,57	55	3,76	40
3,75	70	3,43	5	3,68	60
3,53	60	3,35	5	3,01	30
3,33	80	2,98	6	2,91	30
3,13	20	2,79	6	2,84	30
3,00	60	2,75	7	2,78	35
2,74	60	2,73	2		
2,64	10	2,67	5		
2,58	10	2,63	8		
2,51	70	2,56	8		

TABLA XXII (Continuación)

$\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$		$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$	
d	I	d	I	d	I
2,42	10	2,53	2		
2,33	20	2,38	10		
2,23	10	2,32	2		
2,15	70	2,30	5		
2,11	10	2,26	3		
2,04	60	2,24	3		
2,00	30	2,17	3		
1,97	30	2,11	4		
1,94	30	2,04	4		
1,86	10	2,01	4		
1,78	10	1,98	4		
		1,94	4		

TABLA XXIII

Valores de los espaciados cristalográficos, d (Å), e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X de los complejos neutros hidratados $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$ y $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$

$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$		$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$	
d	I	d	I	d	I
18,68	90	7,19	80	8,36	100
10,71	58	5,73	11	6,01	34
8,93	18	5,57	14	5,78	38
6,91	20	5,32	4	5,33	28
6,73	33	4,28	3	4,73	22
6,12	20	4,04	1	4,30	62
5,43	55	3,80	10	4,18	67
5,14	100	3,76	14	4,05	40
4,99	75	3,59	17	3,87	14
4,62	15	3,40	1	3,68	13
4,49	13	3,33	2	3,51	17
4,40	13	3,17	2	3,24	15
4,16	20	3,10	2	3,12	17
3,92	13	3,02	1	3,03	22
3,72	12	2,97	1	3,00	15
3,61	9	2,85	2	2,93	16
3,49	28	2,78	2	2,88	25
3,41	16	2,69	1	2,79	18
3,23	15	2,64	1	2,68	14
3,20	12	2,56	5	2,62	13

TABLA XXIII (Continuación)

$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$		$\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$	
d	I	d	I	d	I
2,94	19	2,49	1	2,59	23
2,88	19	2,42	1		
2,75	9	2,39	6		
2,71	13	2,35	1		
2,57	20	2,32	1		
2,53	9				
2,49	11				
2,34	22				
2,30	11				
2,25	11				

TABLA XXIV (Continuación)

$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$		$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li$	
d	I	d	I
2,94	20		
2,90	15		
2,73	20		
2,68	15		
2,66	17		
2,58	25		
2,51	25		
2,45	15		
2,42	15		
2,36	19		
2,32	16		
2,28	20		
2,18	14		
2,14	21		
2,10	20		
2,09	19		

TABLA XXV

Valores de espaciados interplanares, $d(\text{\AA})$, e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$ y $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na$

$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$		$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na$	
d	I (hkl)	d	I (hkl)
13.07	72 100	18.40	50 100
8.89	90 110	13.09	100 110
6.46	66 200	11.48	20 101
5.94	37 101	9.40	100 200
4.67	100 201	7.69	20 201
4.60	56 220	6.70	20 220
4.39	20 211	6.06	75 112
4.17	84 310	5.23	20 212
3.78	25 221	4.79	20 222
3.50	26 311	4.48	75 312
3.23	35 102	3.95	20 213
2.99	15 202		
2.89	13 212		
2.80	20 331		
2.70	20 222		
2.59	13 312		
2.46	22 322		
2.41	18 520		

TABLA XXV (Continuación)

$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$		$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na$	
d	I (hkl)	d	I (hkl)
2.30	25 402		
2.19	17 422 103		
2.14	17 610		
2.08	20 213		
1.89	13 323		
1.83	12 403		
1.77	15 711 551		
1.73	12 542		

TABLA XXVI

Valores de espaciados interplanares, $d(\text{\AA})$, e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$ y $\{UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH\}$

$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$		$\{UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH\}$	
d	I	d	I
11.71	100	13.22	12
8.89	50	10.46	17
7.79	40	9.62	51
6.78	90	9.50	79
6.25	40	8.46	14
5.88	70	7.59	19
5.50	90	7.24	92
5.08	30	6.92	27
4.86	20	5.80	65
4.46	90	5.12	36
4.24	30	5.05	20
4.03	10	4.98	15
3.85	40	4.82	19
3.71	30	4.71	17
2.36	30	4.61	19
2.54	30	4.50	19
2.18	20	4.41	26
		4.36	19
		4.24	23
		4.18	18
		4.01	11
		3.89	11
		3.76	16
		3.65	13
		3.63	12
		3.50	63

TABLA XXVIII

Valores de espaciados interplanares, $d(\text{Å})$, e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$

$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$		
d	I	(h K l)
9.35	100	110
7.69	10	111
6.39	20	200
5.92	30	210
5.40	40	211
4.41	100	300 221
4.19	90	310
3.98	30	311
3.82	80	222
3.67	15	320
3.54	100	321
3.20	70	410 322
3.12	10	411 330
3.03	10	331
2.59	60	510 431
2.54	40	511 333
2.46	50	520 432
2.34	10	440
2.30	10	522 441
2.26	8	530 433
2.20	40	600 442
2.14	40	611 532
2.06	70	621 540 443

TABLA XXIX

Valores de espaciados interplanares, d (Å), e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na \cdot xH_2O$ y $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$

$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$		$\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na \cdot xH_2O$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$	
d	I	d	I	d	I
9.82	25	9.71	50	13.60	10
8.04	100	8.49	100	11.33	80
5.69	32	7.73	5	8.13	12
5.49	30	7.07	18	6.50	30
4.71	4	6.33	25	6.06	25
4.51	4	6.11	30	5.59	18
4.01	35	5.92	15	5.38	17
3.95	38	5.64	7	5.26	16
3.59	23	5.53	10	4.92	15
3.24	12	5.30	5	4.76	21
2.81	15	5.04	5	4.35	9
2.68	13	4.80	5	4.24	25
2.52	10	4.71	8	4.06	15
2.34	17	4.33	18	3.83	11
2.22	8			3.70	8
2.13	14			3.44	11
2.03	11			3.37	9
				3.28	15
				3.11	10

TABLA XXX

Valores de espaciados interplanares, $d(\text{\AA})$, e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Li}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Rb}$

$\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Li}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Rb}$	
d	I	d	I
8.80	100	8.67	100
6.80	80	6.65	50
6.23	80	6.10	50
5.79	60	5.64	50
5.42	10	5.30	10
5.05	60	5.01	40
4.80	5	4.34	40
4.41	15	4.17	50
4.21	20	3.89	40
3.94	5	3.76	10
3.81	5	3.44	10
		3.35	5
		3.13	10
		3.02	5
			5
			710
			550
			543

TABLA XXXI

Valores de espaciados interplanares, $d(\text{\AA})$, e intensidades de las líneas de difracción de Rayos X, de $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$ y $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$

$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$				$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$			
d	I	(h K l)	d	I	(h K l)	d	(h K l)
8.84	100	211	8.84	100	211	8.84	211
6.83	90	310	7.63	10	220	7.63	220
6.25	80	222	6.83	85	310	6.83	310
5.79	90	321	6.22	90	222	6.22	222
			5.76	50	321	5.76	321
			5.38	20	400	5.38	400
			5.08	85	411 330	5.08	411 330
			4.81	30	420	4.81	420
			4.58	25	332	4.58	332
4.41	60	422	4.39	50	422	4.39	422
4.23	60	510 431	4.22	60	510 431	4.22	510 431
3.98	60	521	3.93	40	521	3.93	521
3.82	50	440	3.80	40	440	3.80	440
			3.69	30	530 433	3.69	530 433
			3.58	40	600 442	3.58	600 442
3.54	50	611 532	3.49	30	611 532	3.49	611 532
			3.40	25	620	3.40	620
			3.31	20	541	3.31	541
			3.24	24	622	3.24	622
			3.17	30	631	3.17	631
			3.10	25	444	3.10	444
			3.04	30	710 550 543	3.04	710 550 543
			2.92	20	721 633 552	2.92	721 633 552

TABLA XXXI (Continuación)

$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$		$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	
d	I	(h K l)	(h K l)
2.73	20		732 651
2.65	20		811 741 554
2.60	15		820 644
2.53	10		822 660
2.49	10		831 750 743
2.46	10		662
2.43	10		752
2.40	10		840
2.37	10		910 833
2.34	20		842
2.31	10		921 761 655
2.29	10		664
2.26	10		930 851 754
2.21	12		932 763
2.19	15		844
2.171	15		941 853 770
2.172	5		10 1 1 772

TABLA XXXII

Datos cristalográficos calculados para algunas de las sales complejas de uranilo estudiadas.

COMPUESTO	SISTEMA	PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS (A)
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li \cdot H_2O$	cúbico	$a = 21.56 \pm 0.04$
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Rb$	cúbico	$a = 21.25 \pm 0.02$
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Cs$	cúbico	$a = 21.65 \pm 0.02$
$\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}NH_4$	cúbico	$a = 21.53 \pm 0.03$
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$	tetragonal	$a = 13.02 \pm 0.05$ $c = 6.69 \pm 0.01$
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na$	tetragonal	$a = 18.73 \pm 0.16$ $c = 13.59 \pm 0.2$
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$	cúbico	$a = 23.98 \pm 0.03$
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$	cúbico	$a = 13.28 \pm 0.01$
$\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$	cúbico	$a = 23.95 \pm 0.10$

VI. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

VI. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

El ión uranilo aislado posee una simetría correspondiente al grupo puntual $D_{\infty h}$, cuya tabla de caracteres se reproduce en la Tabla XXXIII. Sus vibraciones normales pueden verse representadas en la Figura 16 (7). El análisis de los modos normales de vibración nos suministra los siguientes resultados:

$m_o = 1$ serie de núcleos sobre todos los elementos de dimetría

$m_{\infty} = 1$ serie de núcleos sobre el eje C_{∞}

Por lo tanto, podemos distribuir el número de vibraciones normales de este oxocación en las siguientes especies:

$$\Sigma_g^+ \quad m_{\infty} = 1$$

$$\Sigma_u^+ \quad m + m_o - 1 = 1$$

$$\pi_g \quad m_{\infty} - 1 = 0$$

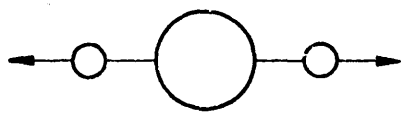
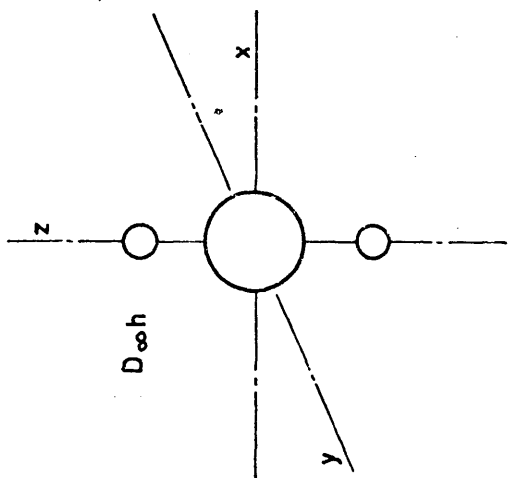
$$\pi_u \quad m + m_o - 1 = 1 \text{ (doblemente degenerada)}$$

número de átomos: $N = 2m + m_o = 3$

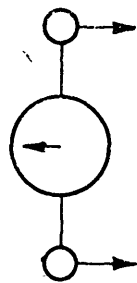
número de vibraciones normales en total: $3N-5 = 4$, las cuales se distribuyen como

$$1 (\Sigma_g^+) + 1 (\Sigma_u^+) + 1 (\pi_u) \quad (71)$$

De las vibraciones normales del uranilo, la ν_1 totalmente simétrica, no implica variación del momento dipolar y por lo tanto, debe estar ausente en el espectro de



$\gamma_1; \gamma_s (UO_2), \Sigma_g^+$
Ra 850 cm^{-1}



$\gamma_{2ab}; \delta (UO_2), \Pi_u$
IR 250 cm^{-1}



$\gamma_3; \gamma_{as} (UO_2), \Sigma_u^+$
IR 930 cm^{-1}

FIG.—16 Vibraciones normales del ión uranilo.

absorción en el infrarrojo, no obstante, es la única que debe aparecer en el espectro Raman, en virtud del principio de exclusión mutua, por tratarse de una molécula con centro de simetría.

La vibración de deformación δ , por ser doblemente degenerada, podrá desdoblarse en dos componentes cuando los iones UO_2^{++} se encuentran sometidos a un campo externo, a menos que la dirección de éste coincida con la del eje $O - U - O$.

Las previsiones sobre la actividad de las vibraciones no siempre son confirmadas por la experiencia, observándose a veces la vibración ν_1 en el espectro infrarrojo y la ν_2 en el espectro Raman de sales de uranilo.

Las reglas de exclusión para el efecto Raman e infrarrojo son, sin embargo, estrictamente válidas solo para moléculas libres o iones moleculares, mientras que lo que se observa en la práctica son los espectros de los iones uranilo en el campo eléctrico de aniones, de ligandos o de dipolos del disolvente. En tales condiciones no resultan imposibles las transiciones "prohibidas", aunque permanecen comparativamente improbables y puede explicarse que den lugar a bandas que son más débiles que las debidas a transiciones permitidas.

Además de las vibraciones fundamentales hay que tener en cuenta la combinación $\nu_1 + \nu_3$, de especie Σ_u^+ , activa únicamente en infrarrojo, la cual suele aparecer como una banda muy débil a unos 1780 cm^{-1} y que permite, por diferencia con la ν_3 , calcular la posición de la ν_1 inactiva en infrarrojo.

Las vibraciones de grupo características del anión carboxilato aislado, aparecen representadas en la Figura 17. Las frecuencias que en ella se indican están referidas a la

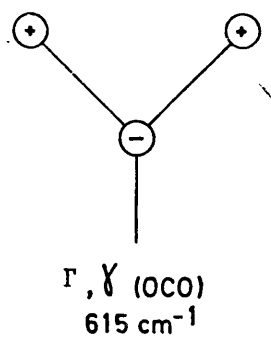
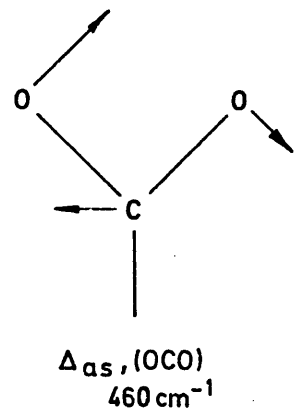
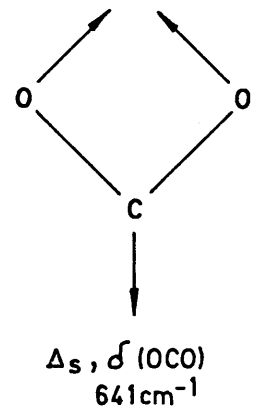
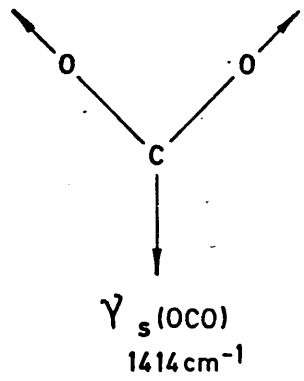
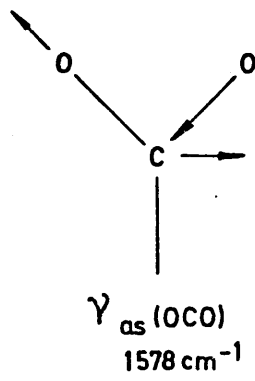
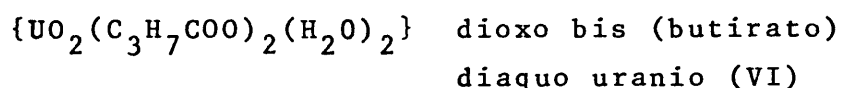
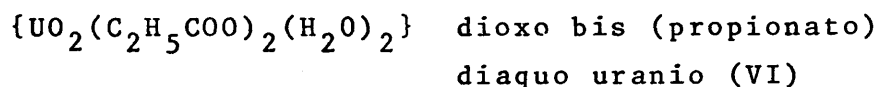
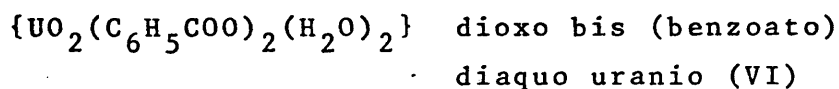


FIG.-17 Vibraciones normales del ión carboxilato

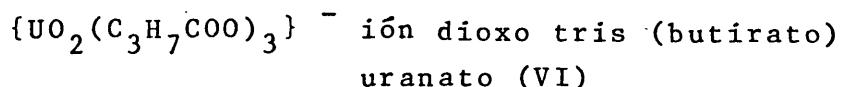
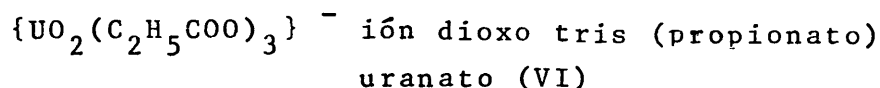
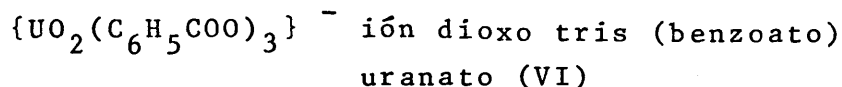
b. Complejos neutros hidratados



los cuales cristalizan estequiométricamente con dos moléculas de agua.

Con respecto a la probable naturaleza de este tipo de compuestos, tenemos a priori dos posibilidades: o bien se trata de una forma hidratada de los correspondientes complejos neutros anhidros, y en cuyo caso el uranilo central está asimismo tetracoordinado; o se trata de diaquo complejos, en los que las dos moléculas de agua ocupan sendas posiciones de coordinación. En este caso, el uranilo posee un índice de coordinación seis.

c. Complejos aniónicos



en donde, con tres ligandos carboxilato bidentados, tenemos un índice de coordinación para el uranilo $n = 6$.

Estos compuestos, dependiendo del catión situado en la esfera externa del complejo, cristalizan con un número variable de moléculas de agua. Así, los derivados

con litio y sodio cristalizan hidratados, a excepción del butirato de uranilo y sodio, mientras que los derivados con potasio, rubidio, cesio o amonio siempre se obtienen cristalizados anhidros. Sin embargo, por tratarse de agua de hidratación de cationes no afecta el índice de coordinación que hemos supuesto para el uranilo en estos complejos.

A la vista de los espectros infrarrojos obtenidos para estos compuestos, hemos intentado dilucidar la estructura molecular de los mismos, así como la simetría operativa en las inmediaciones del uranilo.

En la Tabla XLIII se especifican las especies de simetría a que pertenecen las vibraciones características de UO_2^{++} y COO^- en cada una de las estructuras propuestas para estos compuestos, las cuales se representan en las Figuras 18 - 25.

6.1 Complejos neutros anhidros

En este tipo de compuestos, con dos ligandos carboxilato bidentados e índice de coordinación cuatro para el uranilo, podemos distinguir dos tipos de simetría: la simetría del compuesto en conjunto más difícil de suponer, especialmente en el caso de propionato y butirato de uranilo, si consideramos las posibles configuraciones que puede adoptar la cadena carbonada, de todas las cuales una sola puede darse en el sólido cristalino; y por otra parte, la simetría local en torno al uranilo, en la cual, teniendo en cuenta únicamente la agrupación $-COO(UO_2)COO-$, debe ser la misma para los tres compuestos incluidos en este grupo.

En el primer caso, la discusión acerca de la simetría global de la molécula se realiza de forma detallada al estudiar por separado el espectro infrarrojo de cada uno de

estos compuestos, mientras que en el segundo caso, el grupo puntual de simetría al que pertenece la agrupación común $-\text{COO}(\text{UO}_2)\text{COO}-$ es D_{2h} . Las especies de simetría y caracteres de este grupo puntual se reproducen en la Tabla XXXIV.

Cabe esperar asimismo, que las vibraciones características del grupo carboxilato estén afectadas por la simetría local que afecta a todo el entorno del ión uranilo.

Dioxo bis (benzoato) uranio (VI)

$\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\}$. Las frecuencias de vibración observadas en el espectro infrarrojo de este compuesto, así como las asignaciones más probables para las mismas, aparecen recopiladas en la Tabla XXXIX. El espectro de absorción registrado para este compuesto se reproduce en la Figura 26.

Si aceptamos el carácter bidentado del ión carboxilato (74,9), cabe suponer para el benzoato de uranilo $\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\}$ una agrupación molecular del tipo indicado en la Figura 18,I, en la cual los grupos benzoato estarán situados en el plano x-y. Al existir dos grupos benzoato en la molécula, puede existir "efecto de correlación de campo" en alguna de sus vibraciones. Según la configuración indicada en la Figura 18.I, el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula es D_{2h} , que a su vez coincide con la simetría local en torno al uranilo, y por tanto, una de las componentes del desdoblamiento sería del tipo "g" y la otra "u" con respecto al centro de simetría, la primera de las cuales sería activa en Raman y la segunda en infrarrojo.

La asignación de frecuencias de vibración que aparecen recopiladas en la Tabla XXXIX se ha hecho con

TABLA XXXIY

Especies de simetría y caracteres del grupo puntual D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

un modelo de simetría D_{2h} , observándose buena concordancia entre las previsiones teóricas y los resultados experimentales.

Vibraciones del ión uranilo

La actividad en el infrarrojo de la vibración ν_1 , ν_s (UO_2) no es fácilmente determinable debido a la presencia de la vibración 10a de anillo, que aparece a 863 cm^{-1} y que podría enmascarar a la vibración ν_s (UO_2), que en todo caso debe ser muy débil en el infrarrojo.

La vibración ν_3 ; ν_{as} (UO_2), activa en infrarrojo, se asignó a la banda que aparece a 938 cm^{-1} , que es la más intensa en esa región. La combinación $\nu_1 + \nu_3$ ha sido, por otra parte, registrada a 1777 cm^{-1} , lo que permite calcular la frecuencia de la ν_1 a unos 839 cm^{-1} . Puesto que la banda más próxima está a 863 cm^{-1} , no es probable que se superpongan y resulta patente la inactividad de la vibración ν_1 .

Por lo que respecta a la vibración ν_{2ab} ; $\delta(UO_2)$, hemos observado que en el espectro infrarrojo de este compuesto aparece claramente desdoblada en dos componentes registradas a 248 y 258 cm^{-1} , las cuales deben ser la b_{2u} y b_{3u} en que se resuelve la especie π_u del grupo de simetría $D_{\infty h}$ del uranilo al disminuir la simetría hasta D_{2h} . La aparición de estas dos bandas confirma la existencia de la simetría D_{2h} en la estructura propuesta para el benzoato de uranilo.

Vibraciones de los grupos $C_6H_5COO^-$

Es posible que la vibración ν_1 del uranilo, inactiva en infrarrojo, corresponda a la banda débil que aparece a 863 cm^{-1} , pero nos parece más plausible asignarla

a la vibración 10a del anillo bencénico, la cual es inactiva en infrarrojo pero que sin embargo se observa en compuestos similares (75-77), y probablemente se hace activa debido a deformaciones reticulares que se producen en el grupo C_6H_5 , muy voluminoso; esta suposición es más probable que admitir una deformación en el grupo uranilo.

La banda que se observa a 418 cm^{-1} se asigna a las vibraciones 16b que aparece en el espectro infrarrojo del ácido benzoico (76) y la banda a 570 cm^{-1} a la vibración 6a que puede estar acoplada con la $\delta(OCO)\Delta_s$, a 661 cm^{-1} , siendo ambas del tipo b_{2u} (77).

No se observa la vibración de torsión t (OCO) debido a que las resultantes del posible desdoblamiento son del tipo b_{2g} y a_u , ambas inactivas en infrarrojo.

Las vibraciones 6b se asignan a la banda a 615 cm^{-1} , y las vibraciones 4 y 11 se asignan a las bandas que aparecen a 687 y 715 cm^{-1} respectivamente, siendo la vibración 11 más intensa que la 4. El satélite de la vibración ν_3 del UO_2^{++} , a 925 cm^{-1} , se asigna a la vibración 17b de especie b_{1u} , porque la vibración 17a da las resultantes inactivas b_{3g} y a_u . Es posible que la intensidad de dichas bandas se origine por resonancia de Fermi con la vibración ν_3 de tipo b_{3u} del uranilo.

Las vibraciones 1,12,18a,9a,3,14,19b,8a y 8b se han asignado de acuerdo con datos similares obtenidos sobre bencenos monosustituídos (75-77). La única vibración prohibida que se observa es la vibración 10a a 863 cm^{-1} . Se trata de una banda de deformación de anillo, por tanto la deformación de la red será muy débil, y afectará únicamente a los radicales $C_6H_5COO^-$. Las vibraciones ν_s (OCO) y ν_{as} (OCO) se asignan a las bandas observadas a 1413 y 1487 cm^{-1} respectivamente (78). Esta última banda puede además contener la vibración 19a, de tipo b_{2u} . La banda débil que aparece a 1620 cm^{-1} se asigna a la banda de combi-

nación "f + i" de anillo aromático (79).

El espectro infrarrojo del benzoato de uranilo concuerda con el grupo de simetría D_{2h} y la estructura molecular propuesta en la Figura 18.I. De acuerdo con ella, los grupos benzoato se unen al grupo uranilo central a través de los átomos de oxígeno carboxílicos, y se comportan como ligandos bidentados.

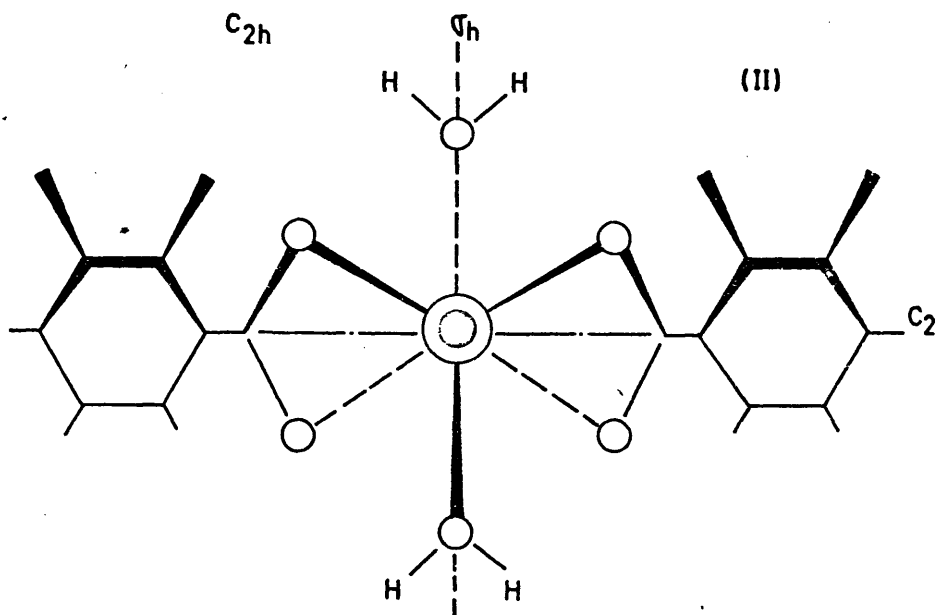
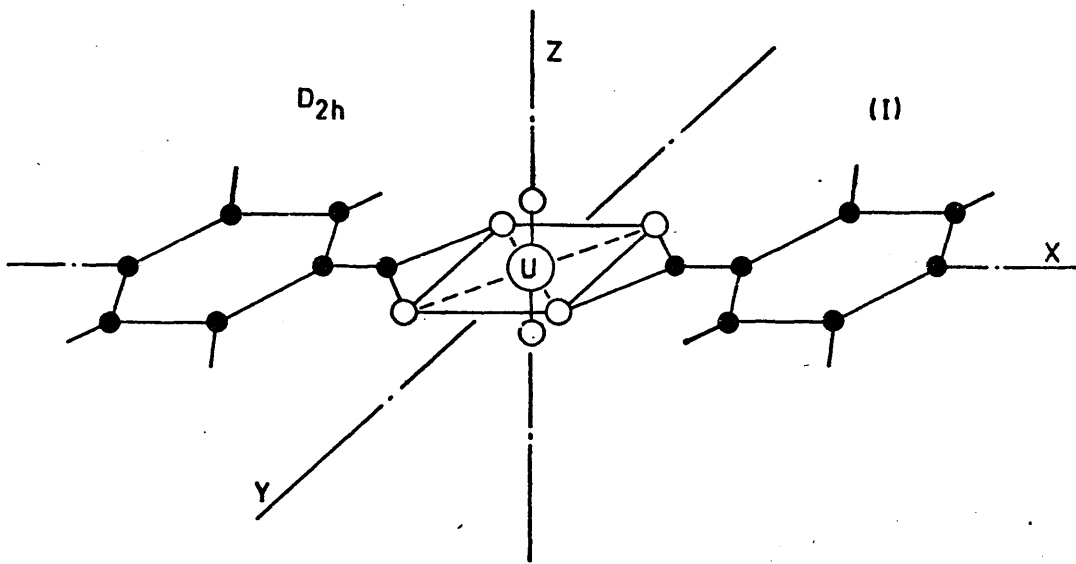


FIG.-18 Estructura del $[UO_2(C_6H_5COO)_2]$ (I)
 " " $[UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2]$ (II)

Dioxo bis (propionato) uranio (VI)

$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$. Dado el caracter coordinado del anión carboxilato (9,74), cabe esperar para el propionato de uranilo una disposición de los ligandos tal como se indica en la Figura 19.I, en la cual la simetría local en torno al oxocación es del tipo D_{2h} , tal como hemos indicado anteriormente. Sin embargo, esta simetría disminuye considerablemente si tenemos en cuenta la orientación de los enlaces $CH_2 - CH_3$ con respecto al plano C-COO.

Se eliminan las posibles configuraciones moleculares con simetría C_{2h} ya que prohíben el desdoblamiento en el espectro infrarrojo de las vibraciones del grupo propionato en dos componentes de diferentes tipos de simetría.

Las dos configuraciones posibles, con simetría C_{2v} se representan en la Figura 19.II y 19.III, en donde, en la primera, el eje C_{2z} coincide con el eje del grupo uranilo, mientras que en la segunda estaría situado perpendicularmente al mismo.

De acuerdo con esta simetría C_{2v} , cuya tabla de caracteres se reproduce en la Tabla XXXV, ambas posibles configuraciones darían lugar a la aparición de dos espectros diferentes en los que las vibraciones de esqueleto características del grupo carboxilato pertenecerían a los siguientes tipos de simetría:

	<u>Configuración II</u>	<u>Configuración III</u>
Δ_s (OCO)	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$
Δ_{as} (OCO)	$A_2 + B_2$	$A_1 + B_1$
Γ (OCO)	$A_1 + B_1$	$A_2 + B_2$

TABLA XXXV

Especies de simetría y caracteres del grupo puntual C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v (xz)	σ'_v (yz)		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, Rx	yz

En el espectro infrarrojo del $\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$, que se reproduce en la Figura 26, la vibración Δ_s (OCO) se resuelve en sus dos componentes A_1 y B_1 . Sin embargo, no ha sido posible dilucidar el tipo de simetría de las vibraciones Δ_{as} y Γ ya que no es posible orientar el compuesto cristalino. Por tanto, no ha sido posible decidir entre las dos configuraciones moleculares posibles, con simetría C_{2v} .

Las frecuencias de vibración observadas para este compuesto, así como las asignaciones más probables de las mismas, se recopilan en la Tabla XLI.

Vibraciones características del grupo uranilo

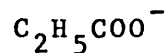
La actividad óptica de estas vibraciones de muestra que son operativas para ellas las reglas de selección del grupo puntual D_{2h} , puesto que la vibración $\nu_1; \nu_s$ (UO_2) A_g nunca es activa en infrarrojo. Este hecho confirma la simetría que hemos supuesto en torno al ión uranilo, que aparece respresentada en la Figura 19.I. Las dos componentes de la vibración $\nu_{2ab}; \delta(UO_2)$, registradas a 252 cm^{-1} y 268 cm^{-1} deben pertenecer a las especies de simetría b_{2u} y b_{3u} , siendo ambas activas en infrarrojo.

Por otra parte, la vibración $\nu_3; \nu_{as}(UO_2)b_1$ aparece desdoblada en cuatro componentes. Este hecho parece ser debido a "efecto de correlación de campo" en la celdilla unidad de este compuesto, en la que pueden existir cuatro moléculas $\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$, tal como ha sido observado en compuestos semejantes (58,80,9,99).

La banda débil que aparece a 1790 cm^{-1} , asignada a la combinación $\nu_1 + \nu_3$, nos ha permitido calcular la frecuencia de la vibración ν_1 de la siguiente forma:

$1790 \text{ cm}^{-1} - 943 \text{ cm}^{-1} = 847 \text{ cm}^{-1}$, en donde 947 cm^{-1} representa el valor medio de la frecuencia de las cuatro componentes de la vibración ν_3 .

Vibraciones características del grupo



Las vibraciones características $\nu_{as}(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{OCO})$, $\Delta_s(\text{OCO})$, Δ_{as} y $\Gamma(\text{OCO})$ han sido asignadas por comparación con los espectros de compuestos que contienen este grupo carboxilato (72,81).

La asignación de las frecuencias de las vibraciones de tensión C-C se hicieron teniendo en cuenta la distribución calculada de sus frecuencias en función del número de átomos de carbono (82).

Estos cálculos predicen la existencia de dos bandas muy próximas a 905 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , que en este caso se asignan a las vibraciones $\nu_s(\text{CCC})$ y $\nu_{as}(\text{CCC})$ respectivamente. Las dos componentes de la banda a $898 - 909 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones A_1 y $B_1 \nu_s(\text{CCC})$, que son activas en infrarrojo para ambas configuraciones moleculares C_{2v} .

La banda a 326 cm^{-1} debe estar originada por una vibración de esqueleto del grupo propionato, y se puede relacionar con la vibración $\nu_9, \delta(\text{CCC}) A_1$, vibración de la molécula de propano que aparece próxima a esta frecuencia (100).

Para asignar las frecuencias de las vibraciones de tensión C - H así como las de $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ basta considerar las tablas generales de correlación de compuestos alifáticos (78,83). El desdoblamiento de la vibración $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ en el espectro infrarrojo del

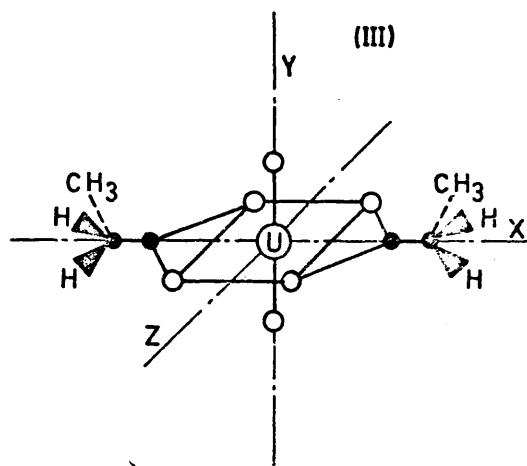
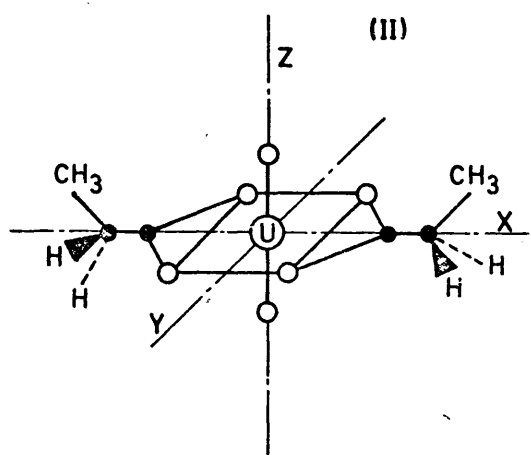
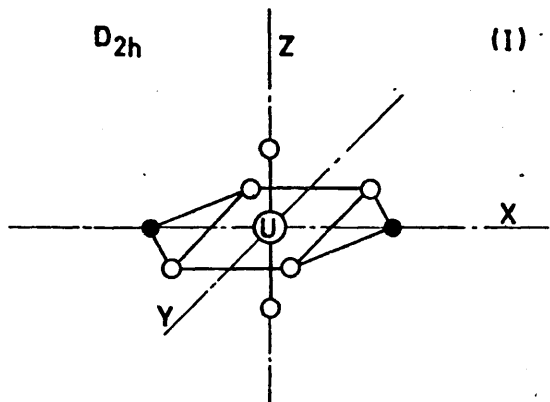


FIG.-19 Estructura del $[UO_2(C_2H_5COO)_2]$

$\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$ puede ser debido a que se ha eliminado la degeneración al disminuir la simetría local en torno al radical CH_3 . Por otra parte, las bandas a 1462 cm^{-1} y 1474 cm^{-1} deben asignarse a las dos componentes A_1 y B_1 de la vibración $\delta(CH_2)$, que también es activa en infrarrojo en ambas configuraciones C_{2v} .

También se ha eliminado la degeneración de la vibración $r(CH_3)$, la cual se resuelve en los modos r_β y $r_\gamma(CH_3)$; y las asignamos a las bandas que aparecen a 1087 y 1005 cm^{-1} respectivamente. Las vibraciones $t(CH_2)$ y $w(CH_2)$ fuera del plano se asignan a las bandas a 1253 cm^{-1} y 1283 cm^{-1} respectivamente, y finalmente, la vibración $r(CH_2)$ se ha asignado a la banda observada a 807 cm^{-1} .

Dioxo bis (butirato) uranio (VI)

$\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$. Para el caso del butirato de uranilo anhidro $\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$, con dos ligandos bidentados y admitiendo que cada uno de ellos ocupa dos posiciones de coordinación (74), las estructuras más probables para este compuesto serían las que se representan en la Figura 20.I y 20.II, situándose los cuatro oxígenos coordinados al uranilo en posiciones equivalentes dos a dos, en el plano ecuatorial del UO_2^{++} .

La simetría del compuesto en conjunto es difícil de suponer, debido a que la cadena carbonada puede adoptar varias configuraciones, de todas las cuales una sola puede darse en el sólido cristalino; no obstante, por razones de simetría parece probable una configuración como la que aparece representada en la Figura 20, donde la cadena carbonada se encuentra situada en el plano que contiene al UO_2^{++} , siendo a su vez posible imaginar dos estructuras, una con simetría global C_{2v} , y otra con simetría global C_{2h} , según que las posiciones relativas de las dos cadenas carbonadas sean cis (Fi-

gura 20.I) ó trans (Figura 20.II), y suponiendo que a su vez en la muestra cristalina tenemos una configuración T para las mismas.

No obstante, la simetría local en torno al uranilo, teniendo en cuenta nada más que la agrupación $-\text{COO}(\text{UO}_2)\text{COO}-$ sería D_{2h} tanto en uno como en otro caso, ya que solo varía la orientación relativa de las dos cadenas carbonadas.

Vibraciones características del grupo UO_2^{++}

La actividad óptica de las vibraciones del uranilo, cuyas frecuencias y asignaciones aparecen en la Tabla XLII, junto con las de las demás vibraciones observadas en el espectro infrarrojo de este compuesto, aporta una valiosa información de la simetría que es operativa en sus inmediaciones.

En el espectro del $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\}$, el cual aparece en la Figura 26, la vibración $\nu_{2ab}; \delta(\text{UO}_2)$ presenta dos componentes, indicando que se ha eliminado la degeneración existente en el UO_2^{++} aislado. Para la $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)$ tenemos una banda intensa desdoblada en varias componentes que suponemos originadas por efecto de correlación de campo en la celdilla unidad; y para la combinación $\nu_1 + \nu_3$ se ha registrado una banda débil a 1798 cm^{-1} . A partir de esta última y usando la media aritmética de las componentes de la ν_3 , se puede calcular la posición de la ν_1 a 857 cm^{-1} ; exactamente a esta frecuencia aparece una banda muy débil que necesariamente debe asignarse como $\nu_1; \nu_s(\text{UO}_2)$. Esto elimina cualquier estructura con centro de simetría, por lo que habría que escoger una estructura como la representada en la Figura 20.I, con simetría C_{2v} .

Vibraciones características del $C_3H_7COO^-$

Las vibraciones características del carboxilato, $\nu_{as}(OCO)$, $\nu_s(OCO)$, $r(OCO)$, $\delta(OCO)$ y $\gamma(OCO)$ han sido asignadas por correlación con otros compuestos en los que exista también el grupo carboxilato (72).

Las bandas asignables a estas vibraciones presentan una única componente activa en infrarrojo. Las bandas débiles a 498 y 646 cm^{-1} han sido comprobadas como bandas calientes con una intensidad integrada respecto al fundamental del orden del 8% y 5% respectivamente, estimando la temperatura de la muestra sólida en unos 40 °C aproximadamente. No puede por lo tanto comprobarse si aparecen las dos componentes A_1 y B_1 de las vibraciones $\nu_s(OCO)$, $\delta(OCO)$ y $\gamma(OCO)$, por lo que no se aportan nuevos datos para confirmar la estructura propuesta en la Figura 20.I.

Por lo que respecta a las vibraciones características de la cadena carbonada $CH_3-CH_2-CH_2$, hemos asignado las bandas observadas por correlación con las asignaciones de las bandas infrarrojas de la molécula de butano (84,85). Para ello hemos tenido en cuenta que la principal diferencia estriba en la sustitución de un $-CH_3$ por un grupo $-COO^-$, lo que originará que aparezca la mitad de las bandas asignables a un $-CH_3$ en el butano; y además modificará más o menos apreciablemente las demás vibraciones. En la tabla XLII pueden verse las asignaciones propuestas sobre la base de tales correlaciones; la coordenada interna que se indica es siempre la predominante en las respectivas vibraciones normales del butano.

Las vibraciones de tensión CH, así como las de deformación $\delta_{as}(CH_3)$, $\delta_s(CH_2)$ y $\delta(CH_2)$ son fácilmente asignables ayudados por las correlaciones generales para las frecuencias de grupo de los alcanos (78), así como las dos vibraciones $t(CH_2)$ y ambas $w(CH_2)$ que parecen corresponderse muy bien con las respectivas del butano.

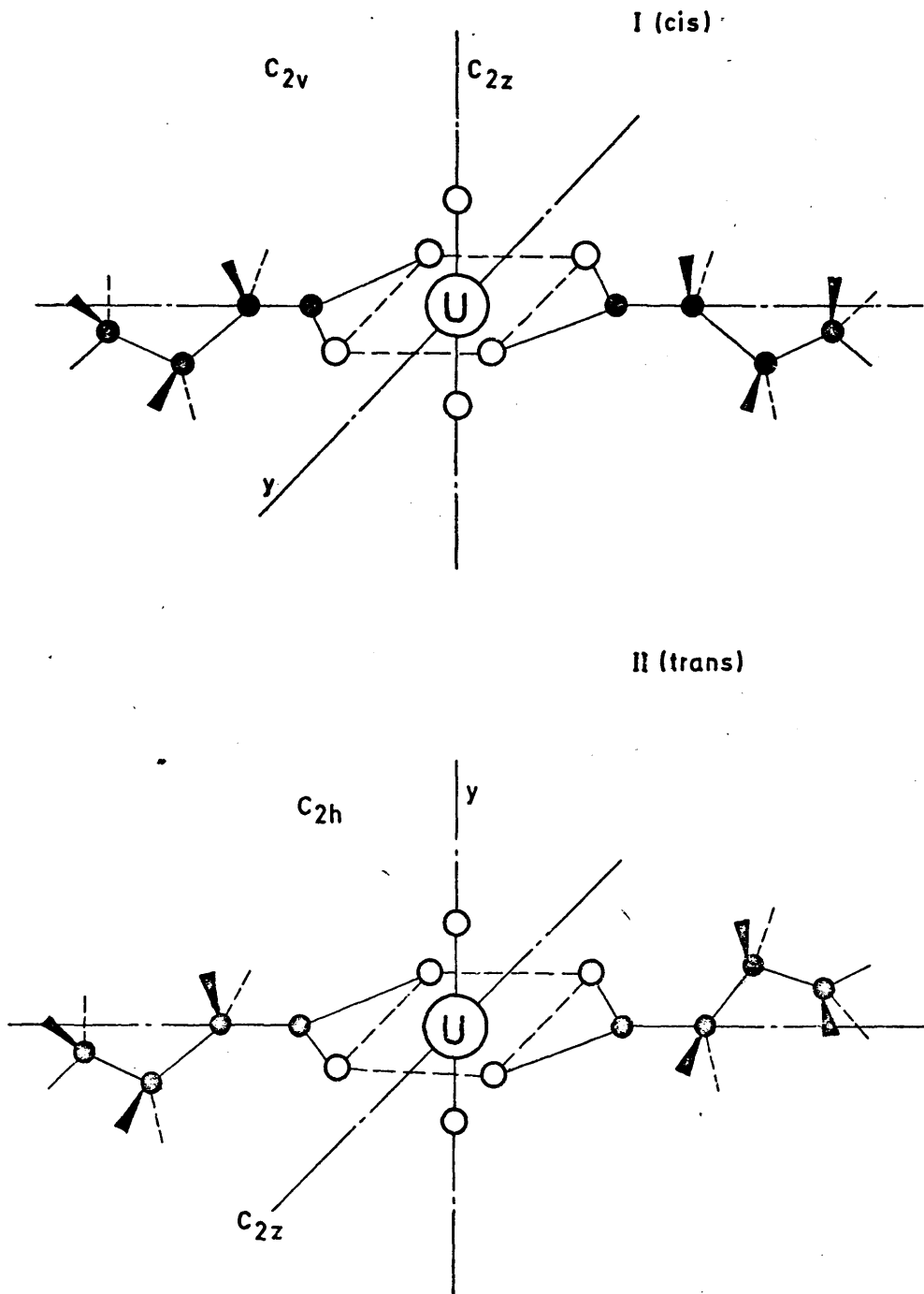
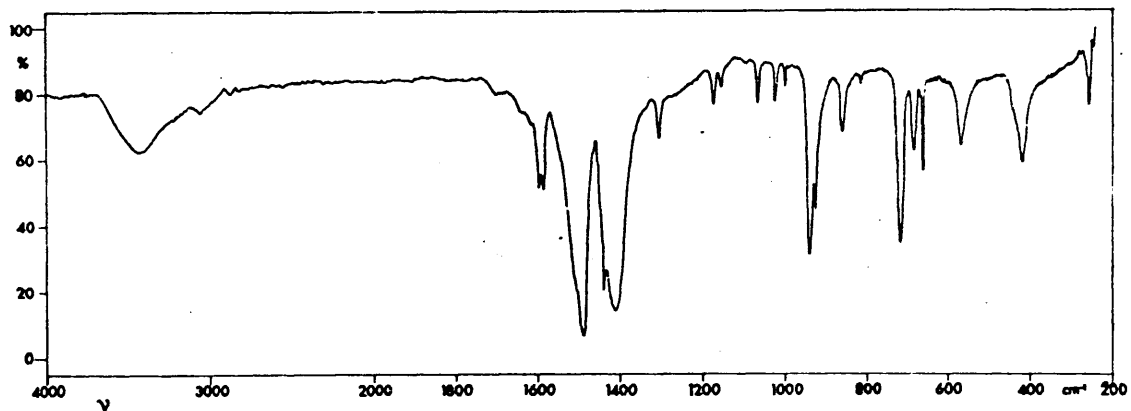
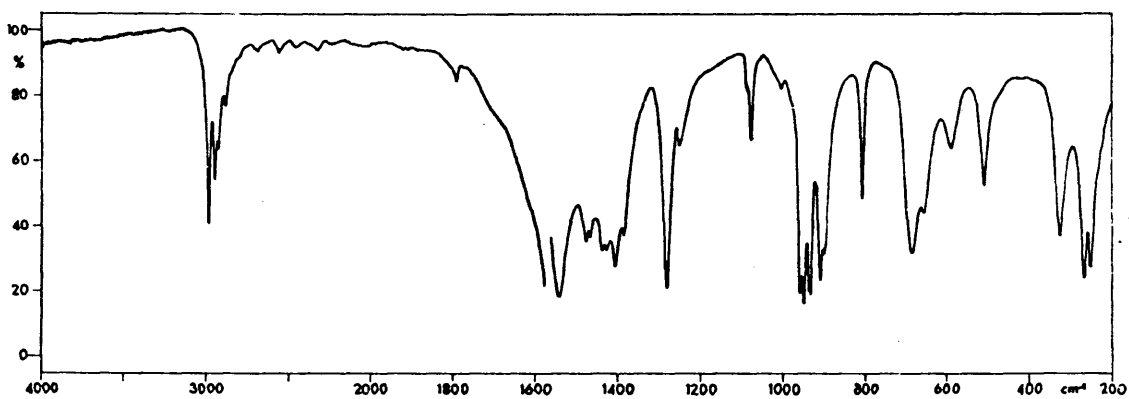


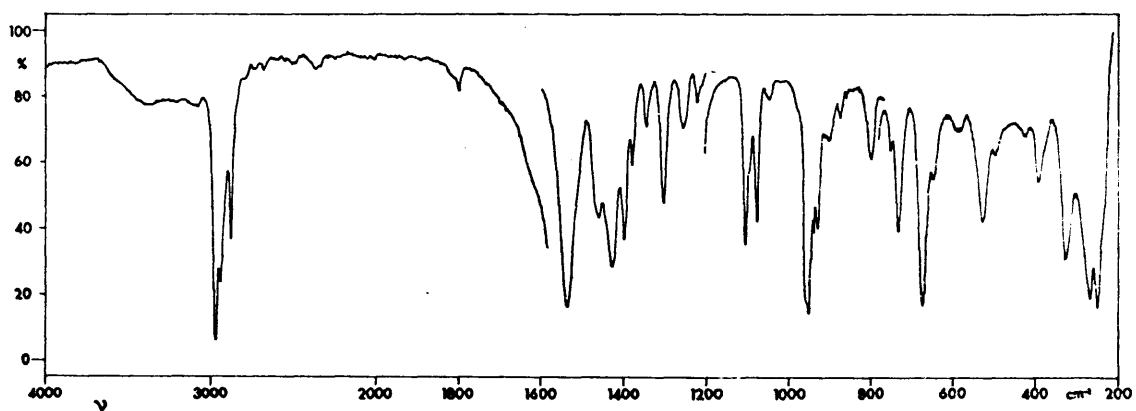
FIG.— 20 Estructura del $[UO_2(C_3H_7COO)_2]$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 26

Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_6H_5COO)_2\}$
b) $\{UO_2(C_2H_5COO)_2\}$
c) $\{UO_2(C_3H_7COO)_2\}$

TABLA XLII

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción en el infrarrojo de los butiratos complejos de uranilo. (ν en cm^{-1}).

$(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2)$		$(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$		Li^+	Na^+	$(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3)^-$		Cs^+	NH_4^+	
						K^+	Rb^+			
s 251 } $\nu_{2ab}; \delta(\text{UO}_2)$	m 250 } $\nu_{2ab}; \delta(\text{UO}_2)$	m 255	250	235	230	265	220	t(CH ₃)A,E		
s 270 } B_1, B_2	s 268 } Au	sh 300	304	260	258	258	258	$\nu_{2ab}, \delta(\text{UO}_2)$ E		
s 326 $\delta(\text{CCC})\text{A}_1, \text{B}_1$	m 323 $\delta(\text{CCC})\text{Au}$	m 370	372	300	300	300	300	$\delta(\text{CCC})\text{A}, \text{E}$		
w 425 -	w 425 -	m 370	372	374	373	375	374	$\delta(\text{CCC})\text{A}, \text{E}$		
w 498 banda caliente	w 495 banda caliente	b 500	500	500	500	500	500	$\Delta_{as}, r(\text{OCO})\text{A}, \text{E}$		
m 528 $\Delta_{as}, r(\text{OCO})\text{B}_2$	m 525 $\Delta_{as}, r(\text{OCO})\text{Au}$	w -	-	-	523	-	525	$\Gamma, \gamma(\text{OCO})\text{A}, \text{E}$		
wb 588 $\Gamma, \gamma(\text{OCO})\text{A}_1, \text{B}_1$	wb 583 $\Gamma, \gamma(\text{OCO})\text{Au}$									
w 646 banda caliente	w 644 banda caliente	m 640	640	645	640	640	640	$\Delta_s, \delta(\text{OCO})\text{A}, \text{E}$		
s 672 $\Delta_s, \delta(\text{OCO})\text{A}_1, \text{B}_1$	s 671 $\Delta_s, \delta(\text{OCO})\text{Au}$									
w 731 $r(\text{CH}_2)\text{B}_2$	w 730 $r(\text{CH}_2)\text{Au}$	m 720	720	725	723	725	723	$r(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
w 751 -	w 750 -	w 758	758	758	760	758	758	-		
s 795 $\nu(\text{CCC})\text{A}_1, \text{B}_1$	s 795 $\nu(\text{CCC})\text{Au}$	m -	-	-	796	-	798	$\nu(\text{CCC})\text{A}, \text{E}$		
	m 840 libración de H ₂ O	m 800	810	803	806	803	807			
		vw 840	-	837	837	-	-			
vw 857 $\nu_1; \nu_s(\text{UO}_2)\text{A}_1$	m 872 $r(\text{CH}_3)\text{Au}$	m 870	-	853	849	848	850	$\nu_1; \nu_s(\text{UO}_2)\text{A}$		
m 872 $r(\text{CH}_3)$	w 898 $\nu(\text{CCC})\text{Au}$	m 870	-	875	871	871	871	$r(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
w 895 } $\nu(\text{CCC})\text{A}_1, \text{B}_1$	m 928	m 900	900	900	900	900	900	$\nu(\text{CCC})\text{A}, \text{E}$		
w 900 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}_1$	w 936 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{Au}$	vs 925	930	928	923	930	923	$\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}$		
w 936 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}_1$										
w 943 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}_1$										
vs 948 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}_1$										
w 952 } $\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)\text{A}_1$	vs 952									
vw 1047 $r(\text{CH}_3)$	w 1050 $r(\text{CH}_3)\text{Au}$	w 1042	1048	1047	1046	1042	1046	$r(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
m 1078 $r(\text{CH}_2)\text{B}_2$	m 1077 $r(\text{CH}_2)\text{Au}$	w 1075	1078	1076	1074	1074	1073	$r(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
m 1105 $\nu(\text{CCC})\text{A}_1, \text{B}_1$	m 1103 $\nu(\text{CCC})\text{Au}$	m 1093	1100	1097	1092	1090	1093	$\nu(\text{CCC})\text{A}, \text{E}$		
m 1222 $t(\text{CH}_2)\text{B}_2$	m 1221 $t(\text{CH}_2)\text{Au}$	m 1209	1212	1211	1208	1208	1208	$t(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
m 1256 $w(\text{CH}_2)\text{B}_2$	m 1254 $w(\text{CH}_2)\text{Au}$	s 1260	1262	1261	1260	1260	1260	$w(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
s 1302 $t(\text{CH}_2)\text{B}_2$	s 1301 $t(\text{CH}_2)\text{Au}$									
		s 1312	1315	1315	1313	1312	1312	$t(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
		m 1330	1335	1332	1331	1332	1331			
m 1344 $w(\text{CH}_2)\text{A}_1\text{B}_1$	m 1343 $w(\text{CH}_2)\text{Au}$	m 1348	1348	1348	1343	1342	1345	$w(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
m 1378 $\delta_s(\text{CH}_3)\text{A}_1\text{B}_1$	m 1378 $\delta_s(\text{CH}_3)\text{Au}$	vw 1379	1378	1380	1379	1379	1379	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
s 1399 $\nu_s(\text{OCO})\text{A}_1, \text{B}_1$	s 1398 $\nu_s(\text{OCO})\text{Au}$	m 1410	1410	1410	1409	1410	1405	$\nu_s(\text{OCO})\text{A}, \text{E}$		
s 1427 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$	vs 1427 $\delta_{as}(\text{CH}_3)\text{Au}$	m 1422	1424	1424	1423	1424	1423	$\delta_{as}(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
		sh -	-	-	-	-	1440	$\nu_4; \delta(\text{NH}_4)$		
s 1460 $\delta(\text{CH}_2)\text{A}_1, \text{B}_1$	s 1459 $\delta(\text{CH}_2)\text{Au}$	s 1464	1470	1468	1460	1460	1460	$\delta_s(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
s 1536 $\nu_{as}(\text{OCO})\text{B}_2$	vs 1535 $\nu_{as}(\text{OCO})\text{Au}$	vs 1530	1530	1533	1535	1535	1530	$\nu_{as}(\text{OCO})\text{A}, \text{E}$		
	w 1631 $\delta(\text{H}_2\text{O})\text{Au}(\text{coordinada})$	1638	-	-	-	-	-	$\delta(\text{H}_2\text{O})\text{coord.}$		
w 1798 $\nu_1 + \nu_3(\text{UO}_2)\text{A}_1$	w 1797 $\nu_1 + \nu_3(\text{UO}_2)\text{Au}$	vw -	-	1775	1770	1770	1773	$\nu_1 + \nu_3(\text{UO}_2)\text{A}$		
m 2875 $\nu_s(\text{CH}_2)\text{A}_1, \text{B}_1$	m 2876 $\nu_s(\text{CH}_2)\text{Au}$	m 2880	2880	2875	2875	2875	2875	$\nu_s(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
h 2920 $\nu_s(\text{CH}_3)\text{A}_1, \text{B}_1$	sh 2920 $\nu_s(\text{CH}_3)\text{Au}$	w -	-	2910	2910	2910	2905	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
m 2940 $\nu_{as}(\text{CH}_2)\text{B}_2$	m 2936 $\nu_{as}(\text{CH}_2)\text{Au}$	w 2940	2940	2935	2930	-	2930	$\nu_{as}(\text{CH}_2)\text{A}, \text{E}$		
s 2968 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$	s 2968 $\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{Au}$	s 2963	2964	2963	2960	2960	2960	$\nu_{as}(\text{CH}_3)\text{A}, \text{E}$		
		vw -	-	-	-	-	3070	$\nu_1; \nu(\text{NH}_4)$		
		b -	-	-	-	-	3195	$\nu_3; \nu(\text{NH}_4)$		
	mb 3380 $\nu(\text{H}_2\text{O})(\text{reticular})$							$\nu(\text{H}_2\text{O})\text{reticular}$		
	sh 3600 $\nu(\text{H}_2\text{O})(\text{coordinada})$	b 3460						$\nu(\text{H}_2\text{O})\text{hidrat.}$		
		m 3640								

OTA: vs = very strong, muy fuerte; s = strong, fuerte; m = medium, media; w = weak, débil; wb = weak and broad, débil y ancha; vw = very weak, muy débil; b = broad, ancha; sh = shoulder, hombro.

6.2 Complejos neutros hidratados

En este tipo de complejos, con dos ligandos carboxilatos y dos moléculas de agua, cabe la posibilidad de que éstas estuviesen presentes en forma de agua reticular o de cristalización, tal como ya hemos indicado; si es así, la simetría en torno al UO_2^{++} seguiría siendo D_{2h} , tal como sucede en el caso de los complejos neutros anhidros. Sin embargo, si las dos moléculas de agua están coordinadas al catión central, nos encontramos frente a un uranilo con índice de coordinación $n = 6$, y los compuestos deben considerarse como aquocomplejos.

En estos casos, cabe distinguir tal como se ha hecho anteriormente una simetría del conjunto, difícil de determinar especialmente en el caso del diaquo propionato y diaquo butirato de uranilo; y una simetría local en torno al uranilo. Para este último caso, la disposición que nos parece más probable para las moléculas de agua es aquella en la que dichas moléculas ocupan posiciones opuestas, de acuerdo con las estructuras propuestas para compuestos análogos (87-91,102,103).

Si consideramos dicha disposición común para los tres compuestos clasificados dentro de este apartado, y teniendo en cuenta exclusivamente la agrupación $-(COO)_2UO_2(H_2O)_2$, la simetría local en torno al uranilo sería C_{2h} en todos los casos. Las especies de simetría y caracteres de dicho grupo puntual se reproducen en la Tabla XXXVI.

TABLA XXXVI

Especies de simetría y caracteres del grupo puntual C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
A _g	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xy
B _g	1	-1	1	-1	R_z, Rx, Ry, xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	z
B _u	1	-1	-1	1	x, y

Dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI)

$\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$. En la Tabla XXXIX se resumen las frecuencias de las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo de este compuesto, que se reproduce en la Figura 27, así como las asignaciones propuestas.

Suponiendo que se trate de un diaquocomplejo, tal como sucede en compuestos similares (87-91,102,103) la disposición más probable de las moléculas de agua aparece representada en la Figura 18.II, en la cual éstas ocupan posiciones opuestas.

La estructura propuesta pertenece al grupo de simetría C_{2h} , coincidiendo en este caso la simetría global de la molécula y la local en torno al uranilo. Con esta simetría, las vibraciones de los dos grupos $C_6H_5COO^-$ y de las dos moléculas de agua darán una resultante "g" y otra "u", por lo que no cabe esperar desdoblamiento de las mismas en el infrarrojo, mientras que por otra parte tendremos las vibraciones $\nu_1; \nu_s(UO_2)A_g$ inactiva, y $\nu_3; \nu_{as}(UO_2)B_u$ activa en IR y que es de esperar aparezcan registradas en el espectro.

Vibraciones del ión uranilo

La actividad infrarrojo de la vibración $\nu_1; \nu_s(UO_2)$ no es fácilmente determinable debido a la presencia de la vibración 10a de anillo, que aparece a 863 cm^{-1} y que podría enmascarar a la vibración $\nu_s(UO_2)$, que en todo caso debe ser muy débil en el infrarrojo.

La vibración $\nu_3; \nu_{as}(UO_2)$, activa, se observa a 936 cm^{-1} , siempre como una banda intensa. La combinación $\nu_1 + \nu_3$ ha sido, por su parte, registrada a 1780 cm^{-1} y permite calcular la frecuencia de la vibración ν_1 a unos

844 cm^{-1} , sin embargo, la banda contigua a 856 cm^{-1} está demasiado próxima y puede temerse que haya enmascaramiento, aunque no se observa ningún hombro significativo en la parte de baja frecuencia de la misma.

El espectro del $\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})\}$ presenta a su vez una banda a 259 cm^{-1} que exhibe un hombro a unos 250 cm^{-1} y que puede corresponder a las componentes a_u y b_u de la vibración ν_{2ab} ; $\delta(\text{UO}_2)$ de acuerdo con la simetría C_{2h} propuesta, representada en la Figura 18.I.

Vibraciones de los grupos $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

La posición muy externa que ocupan los anillos en este compuesto hace pensar que cada uno de ellos por separado estuviese sometido a una simetría local C_{2v} y que por tanto fuesen operativas las reglas de selección de tal grupo puntual para las vibraciones del anillo. No obstante, la aparición con regular intensidad en el infrarrojo de vibraciones que debieran pertenecer a la especie a_2 , como la 10a ó la 17a, indica que deben ser operativas también para las vibraciones de anillo las reglas de selección del grupo puntual C_{2h} .

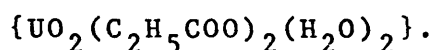
Según esto, las vibraciones de los dos grupos $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ darán una resultante "g" y otra "u" y por tanto, cabe esperar la aparición en el infrarrojo de todas las vibraciones de anillo.

Las vibraciones 11, 10a, 17a y 17b y 5 han sido asignadas, junto con sus combinaciones de la zona 2000 - 1600 cm^{-1} , usando las reglas de combinación de Whiffen para anillos monosustituídos (79) y las demás de anillo, siguiendo las correlaciones generales (92-95).

Vibraciones del H₂O

En el espectro de este diaquocomplejo aparece una banda que puede registrarse bastante fina en Nujol a 3565 cm^{-1} , así como otra a 1638 cm^{-1} , que pueden atribuirse respectivamente como originadas por las vibraciones $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ y $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$, y $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de agua de coordinación (96,74, 78), confirmándose con esto la antes aludida estructura compleja del $\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ con índice de coordinación $n = 6$ para el uranilo.

Dioxo-bis propionato- diacu uranio (VI).



Para la estructura de este complejo hemos supuesto a priori una parecida a la que se da en el benzoato de uranilo correspondiente, dioxo-bis benzoato diacu uranio (VI), es decir el uranilo sigue manteniendo su índice de coordinación 6, ocupándose dos lugares de coordinación gracias a dos moléculas de agua y los otros cuatro lugares de coordinación gracias a los dos ligandos carboxilatos bidentados.

En la estructura de la Fig. 21.I, la simetría global del complejo dependerá como siempre de la configuración que adopten los radicales propionato, especialmente en lo que respecta a la orientación de los grupos metilo. Tal como se encuentran representados en la figura, ambos metilos tienen la misma orientación proporcionando por tanto un centro de simetría a todo el sistema, que así pertenecería a un grupo puntual de simetría C_i . No obstante, no tenemos ninguna evidencia de la forma en que puedan encontrarse orientados tales grupos metilos, por lo que sería igualmente probable una estructura en la que hubiese desaparecido el centro de simetría y apareciese un plano de simetría que contuviese al eje del uranilo como en la Figura 21.II.

Tanto con una u otra simetría global, la simetría en torno al ión uranilo, es decir considerando tan sólo las dos moléculas de agua y los dos grupos carboxilatos independientemente de los metilos a ellos unidos, quedaría siendo C_{2h} , con el eje binario conteniendo al eje del uranilo y perpendicular al eje del uranilo y pasando por el centro de los grupos OCO, y el plano de simetría conteniendo al eje del uranilo y pasando por los oxígenos de las moléculas de agua.

Con tal simetría local no cabe esperar duplicación de ninguna de las vibraciones características del grupo carboxilato, ya que todas ellas darían una componente "u"

y otra "g" por lo tanto sólo una de ellas aparecería en el infrarrojo en virtud del principio de exclusión mutua.

Los resultados experimentales soportan perfectamente la estructura propuesta a priori y son por lo menos hasta un cierto grado de confianza, prueba de la misma.

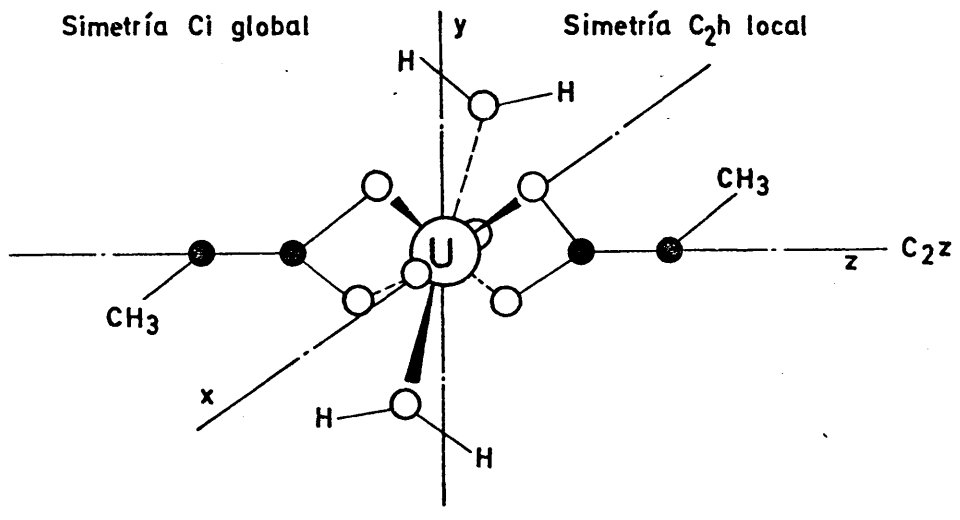
Las vibraciones del uranilo aparecen de acuerdo con las reglas de selección del grupo C_{2h} , la ν_{2ab} , aparece desdoblada en dos componentes una a 254 cm^{-1} y otra a 267 cm^{-1} , que deben corresponden a las especies Au y Bu ambas activas en el infrarrojo.

Por su parte la ν_1 , no ha sido observada en absoluto en el infrarrojo, por lo que es de suponer que es de especie Ag inactiva, pero ha podido ser calculada su posición a partir de la combinación $\nu_1 + \nu_3$ que aparece como una banda débil a 1796 cm^{-1} , y de la frecuencia de la ν_3 , que aparece desdoblada en varias componentes muy próximas debido seguramente a un efecto de correlación de campo en la celdilla unidad, que suele ser frecuente en los compuestos de uranilo estudiados por nosotros. Tomando la frecuencia media de las componentes de esta última, y la de la combinación $\nu_1 + \nu_3$ se calculan 852 cm^{-1} para la vibración ν_1 , no apareciendo en el espectro ninguna banda en esta zona del espectro, ya que la que a veces aparece en nuestras más concentradas a 840 creemos que se encuentra demasiado lejos para ser asignable a esta vibración.

Las vibraciones características del grupo propionato han sido asignadas de la misma forma que en los otros propionatos estudiados, no observándose en ningún caso duplicación de ninguna de ellas, lo cual está de acuerdo con que se cumpla el principio de exclusión mutua y por lo tanto con la presencia de centro de simetría en la estructura del complejo, al menos en las inmediaciones del ión uranilo.

En cuanto a las vibraciones del agua, hemos encontrado primeramente la vibración de deformación a 1632 cm^{-1} , que es bastante alta y por lo tanto un indicio bastante seguro de que se encuentra presente como agua de coordinación en las muestras estudiadas, pero además aparecen dos bandas débiles que pueden ser atribuídas la de 840 cm^{-1} como de balanceo de agua coordinada, y además la de 406 cm^{-1} como de tensión M-O de agua coordinada, lo cual, creemos deja fuera de toda duda la naturaleza coordinada de las dos moléculas de agua de este complejo. Por lo que respecta a la banda ancha a 3400 cm^{-1} debe contener las dos vibraciones de tensión de H_2O aunque su valor diagnóstico en este caso no es significativo.

(I)



(II)

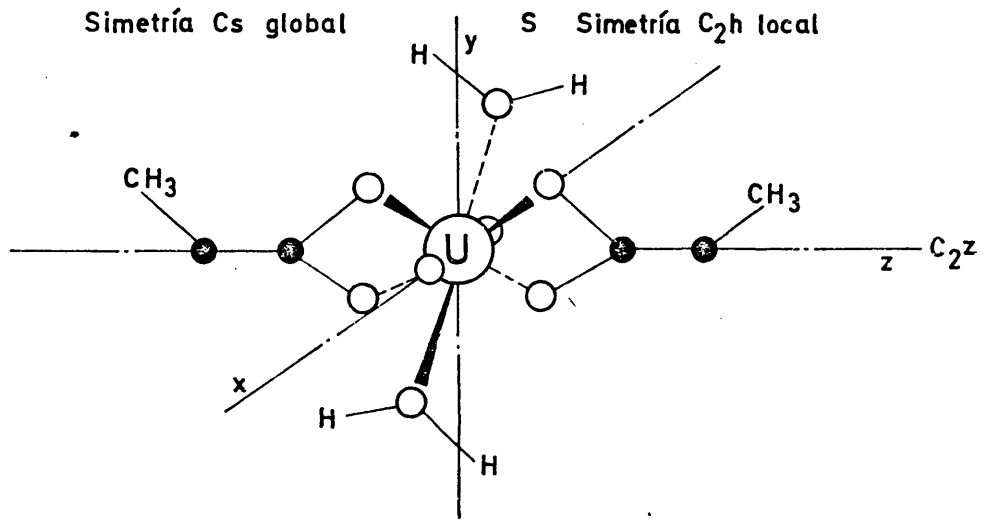


FIG.-21 Estructura del $[UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2]$

Dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI)

$\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$. Con respecto a la probable naturaleza de este compuesto, tenemos a priori dos posibilidades: ó bien se trata de una forma hidratada del dioxo bis (butirato) uranio (VI) que cristaliza con dos mo-léculas de agua reticular, y en cuyo caso el uranilo cen-tral posee un índice de coordinación cuatro, ó bien se tra-ta de un diaquocomplejo, y entonces no encontramos frente a un uranilo con índice de coordinación $n = 6$. En este ca-so, las moléculas de agua pueden ocupar posiciones de coor-dinación contíguas u opuestas, siendo más probable esta última posibilidad (87,88,90).

La simetría del conjunto es difícil de esta-blecer habida cuenta de las distintas posibilidades que pue-de haber para la conformación de las dos cadenas carbonadas. Aceptando una conformación T para ambas, tendríamos dos posi-bilidades para la estructura del conjunto, una con simetría C_s y otra con simetría C_i , según que las dos cadenas estén en posición cis o trans, según puede verse en la Figura 22.I y II respectivamente. No obstante, la simetría local en tor-no al uranilo, considerando exclusivamente la agrupación $(-COO)_2UO_2(H_2O)_2$, es C_{2h} en ambos casos.

En la Tabla XLII se resumen las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción IR para este com-puesto.

Vibraciones características del grupo UO_2^{++}

En el espectro infrarrojo del $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)\}$, que se reproduce en la Figura 27, la vibración ν_3 aparece desdoblada en varias componentes por efecto de correlación de campo en la celdialla unidad, y a su vez, la combinación $\nu_1 + \nu_3$ permita calcular la posición

de la ν_1 a unos 858 cm^{-1} . No se ha observado sin embargo, ninguna banda a esta frecuencia, y las dos vecinas a 840 y 872 cm^{-1} están bastante apartadas como para considerar que no hay enmascaramiento por parte de ellas. Con esto eliminamos la simetría C_s de la Figura 22.I, que exigiría que la vibración ν_1 de especie A' fuese activa en infrarrojo. La vibración ν_{2ab} presenta dos componentes, a 250 y 268 cm^{-1} , lo que podría interpretarse en el sentido que para el conjunto $(-\text{COO})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ fuese operativa la simetría local C_{2h} y estas dos componentes serían de especies de simetría A_u y B_u ambas activas en IR. También podría aceptarse la simetría C_i de la Figura 22.II, tomando estas dos componentes como ambas de especie A_u .

Vibraciones características de $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$

Todas las vibraciones características del grupo $-\text{COO}^-$ presentan una única componente infrarroja de tipo "u" de acuerdo, por lo tanto, con la simetría C_i de la estructura propuesta en la Figura 22.II ó con la simetría local C_{2h} . Las bandas observadas a 495 y 644 cm^{-1} se han comprobado como bandas calientes.

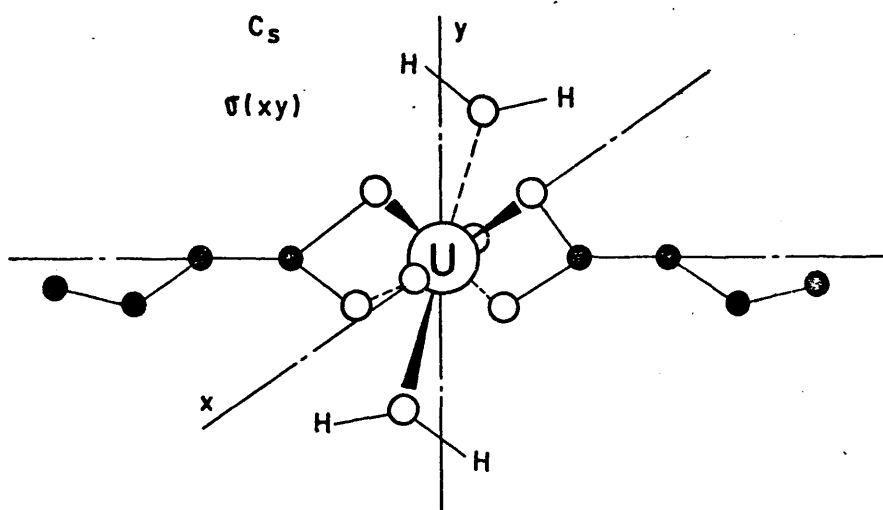
Vibraciones características de H_2O

En el espectro del dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI) podemos observar una banda ancha a 3380 cm^{-1} que corresponde a tensión de OH en agua reticular, pero que muestra un hombro muy definido a 3600 cm^{-1} atribuible a $\nu(\text{H}_2\text{O})$ en agua coordinada. Asimismo, la presencia a 1631 cm^{-1} de la banda asignable a $\delta(\text{H}_2\text{O})$ nos confirma totalmente la existencia de este agua de coordinación.

A 840 cm^{-1} aparece una banda intensa, que

parece debe asignarse a uno de los movimientos de libración del agua, ya que no se observa en absoluto en los complejos neutros anhidros; esto por una parte es una prueba más de la coordinación del H_2O , y además indica que los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua están unidos por puentes de hidrógeno (97). Sugerimos que se encuentran unidos a los átomos de oxígeno de los uranilos vecinos.

I (cis)



II (trans)

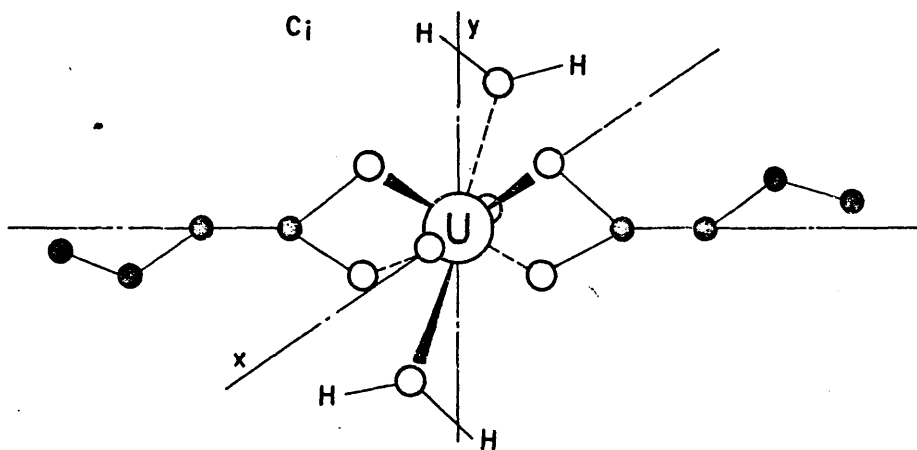
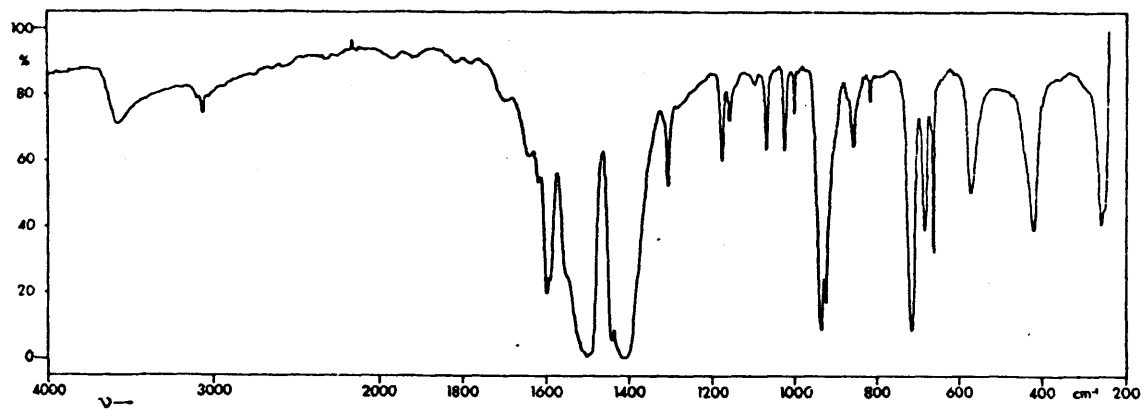
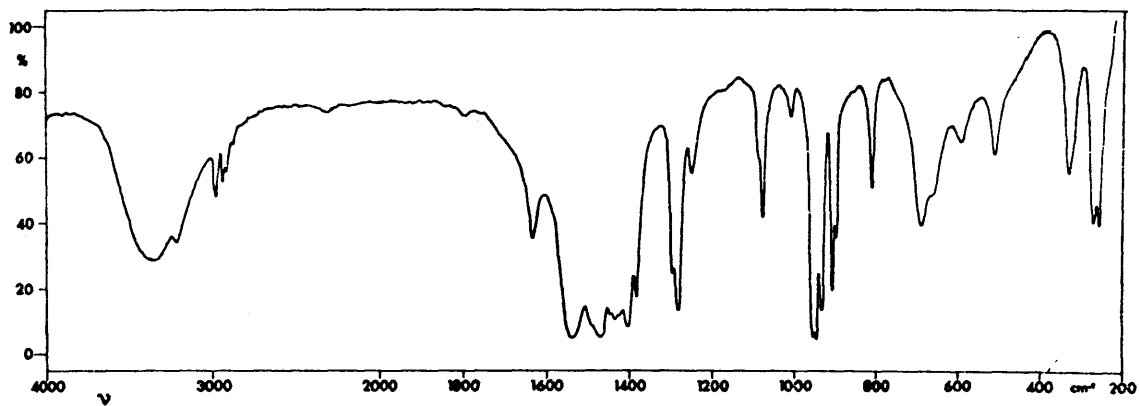


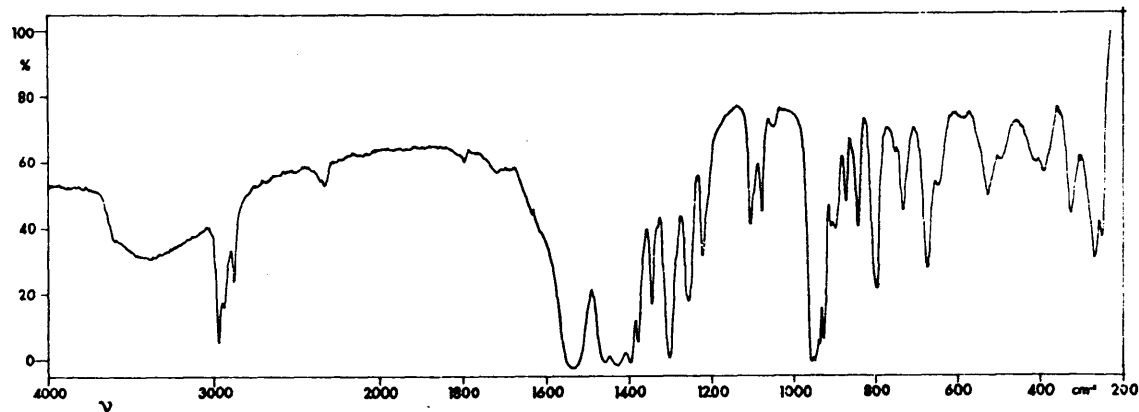
FIG.-22 Estructura del $[UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2]$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 27

Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_6H_5COO)_2(H_2O)_2\}$

b) $\{UO_2(C_2H_5COO)_2(H_2O)_2\}$

c) $\{UO_2(C_3H_7COO)_2(H_2O)_2\}$

6.3 Complejos aniónicos

Con respecto a este tipo de compuestos caben dos posibilidades: o bien se trata de sales dobles, en cuyo caso responderían a una formulación general del tipo $(R-COO)_2UO_2 \cdot R-COOM$; o son auténticos compuestos de coordinación, en donde los tres aniones carboxilato presentes se encuentran unidos al uranilo, lo que daría lugar a la formación de un anión complejo tal como $\{UO_2(R-COO)_3\}^-$, en donde, debido al caracter bidentado del anión carboxilato, el uranilo posee un índice de coordinación $n = 6$.

Si bien en principio consideramos ambas posibilidades, los resultados suministrados fundamentalmente por la espectroscopía infrarroja nos hacen descartar la primera hipótesis.

En favor de la segunda posibilidad, esto es, que se trate de compuestos complejos, tenemos en primer lugar los datos aportados por Zachariassen (9) acerca de la estructura del acetato de uranilo y sodio, y la evidente analogía que existe entre dicho compuesto y los aquí estudiados. En nuestro caso, la técnica de difracción de Rayos X no nos aporta datos suficientes en favor de una u otra formulación para estos compuestos ya que, hasta el momento, no ha resultado posible determinar sus estructuras, que en definitiva es el dato conluyente y decisivo en favor de una u otra hipótesis.

Sin embargo, la espectroscopía infrarroja suministra los datos suficientes en favor de la naturaleza compleja de los aniones dioxo tris (carboxilato) uranato (VI). Si se tratase de sales dobles en las que coexisten especies tales como $UO_2(R-COO)_2$ y $R-COO^-M^+$, la simetría en torno al uranilo en este caso será idéntica a la observada en los correspondientes compuestos anhidros, D_{2h} en todos los casos, y los espectros infrarrojos en estos compuestos resultarían

una mera superposición de los ya observados para ellos y los correspondientes a los carboxilatos alcalinos; debiéndose observar en este caso las dos bandas correspondientes a la vibración ν_{2ab} del uranilo, por haberse eliminado la degeneración de la misma; sin embargo, la banda correspondiente a dicha vibración presenta en todos los casos una sola componente activa en infrarrojo.

Este resultado indica claramente que la simetría en torno al uranilo no es la misma que la observada en los complejos neutros anhidros; en efecto, las bandas de absorción observadas en el espectro IR de estos compuestos pueden asignarse, tal como veremos a continuación, sobre la base de una estructura molecular para estos aniones, que presupone la hexacoordinación del uranilo merced a la presencia de tres aniones carboxilato bidentados coordinados al mismo.

6.3.1 Derivados del anión dioxo tris (benzoato) uranato (VI) con los iones Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ .

La hipótesis más plausible para la estructura de este anión consiste en suponer que el grupo uranilo posee un número de coordinación seis y cada uno de los grupos benzoato ocupa dos posiciones de coordinación. La configuración más probable para este anión complejo $\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\}^-$ se representa en la Figura 23. Los seis átomos de oxígeno de los grupos carboxilato se distribuyen en torno al eje $\text{O} - \text{U} - \text{O}$, situándose probablemente en dos planos ligeramente desplazados por encima y por debajo del plano ecuatorial del uranilo (19,86,104,107). Podemos distinguir en esta estructura los elementos de simetría del grupo puntual D_3 , cuyas especies de simetría y caracteres se reproducen en la Tabla XXXVII, coincidiendo en este caso la simetría global de la molécula con la local existente en torno al

TABLA XXXVII

Especies de simetría y caracteres del grupo puntual D_3

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy) (x^2, yz)$

uranilo, considerando exclusivamente la agrupación $(-\text{COO})_3\text{UO}_2$.

Vibraciones características de UO_2^{++}

En todos los casos, la vibración ν_{2ab} presenta una sola componente activa en infrarrojo, así como la ν_3 que aparece siempre como una banda muy intensa, observándose además la combinación $\nu_1 + \nu_3$ en los derivados de rubidio, cesio y amonio, lo que permita calcular por diferencia con la ν_3 , la posición de la banda de tensión simétrica ν_1 ; $\nu_s(\text{UO}_2)$, inactiva en IR. Sin embargo, en el benzoato de uranilo y cesio se observa una banda muy débil a 842 cm^{-1} , cuya frecuencia coincide prácticamente con la calculada por diferencia. La aparición de dicha vibración en este único derivado del anión $\{\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\}^-$ puede ser debida a activación por combinación con alguna vibración de retículo.

Vibraciones características del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

Las vibraciones de $-\text{OCO}$, así como las de anillo se han asignado de la misma forma que en otros compuestos aromáticos monosustituídos (75,77). Las vibraciones $\delta(\text{OCO}) \Delta_s$ se han asignado a las bandas débiles observadas a $665-668 \text{ cm}^{-1}$ (Tabla XL) y la vibración $\nu(\text{C} - \text{X})$ a las bandas que aparecen a $1095 - 1110 \text{ cm}^{-1}$. La vibración $\nu_s(\text{OCO})$ se asigna a las bandas a $1423 - 1430 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la vibración $\nu_{as}(\text{OCO})$ a las observadas a $1514-1516 \text{ cm}^{-1}$.

La estructura propuesta para dicho anión, con tres grupos benzoato bidentados coordinados al uranilo, es consistente con la no multiplicidad de las vibraciones del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ y también con la ausencia de la vibración

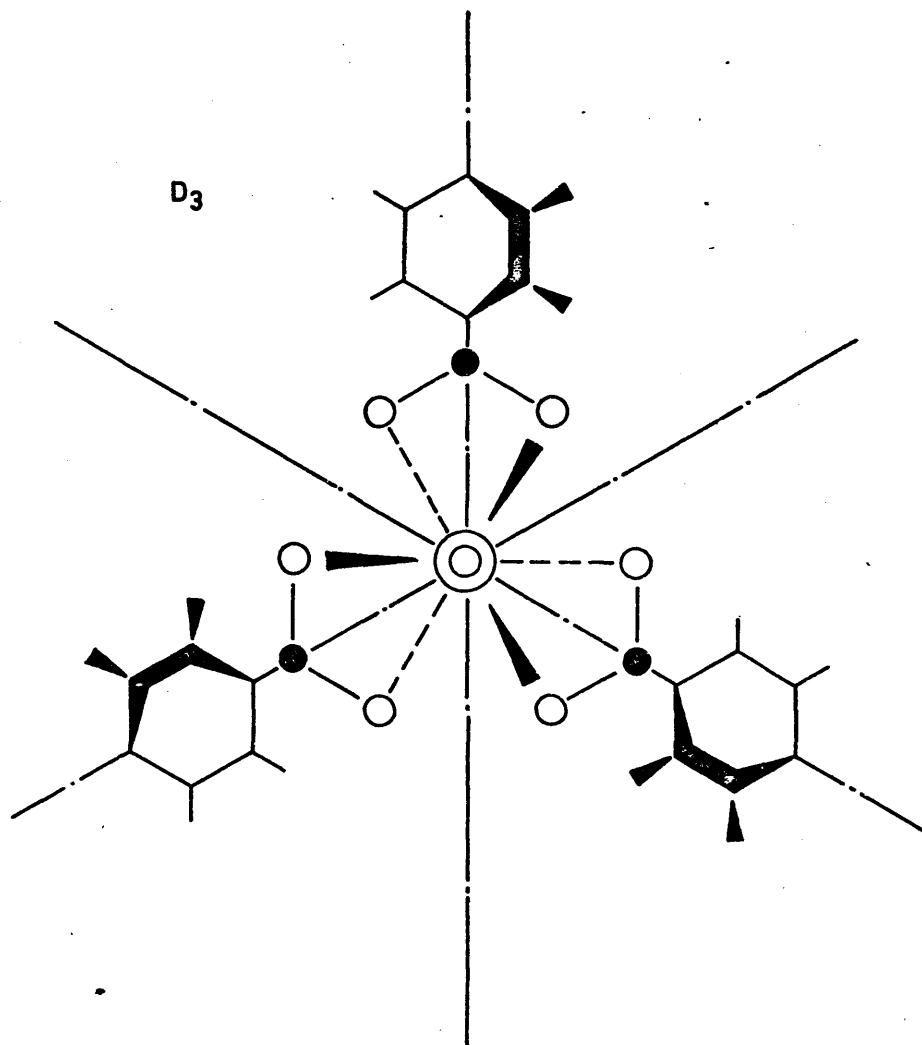
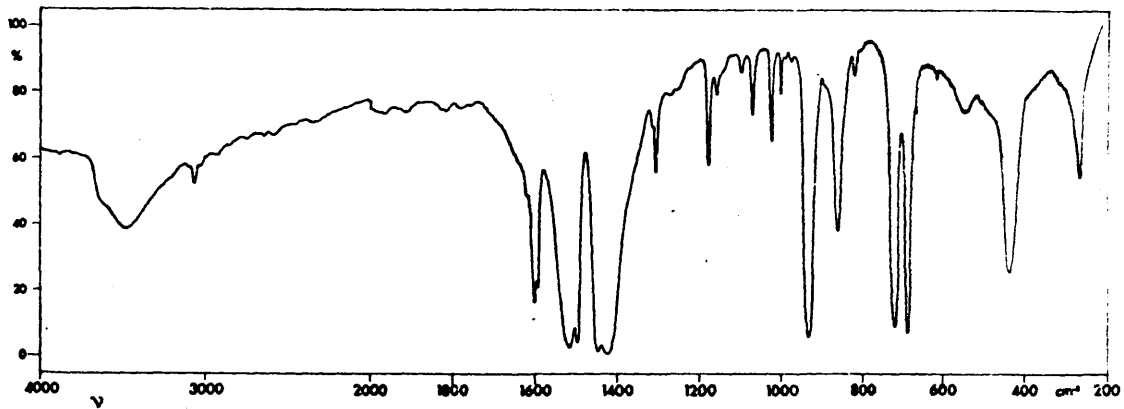
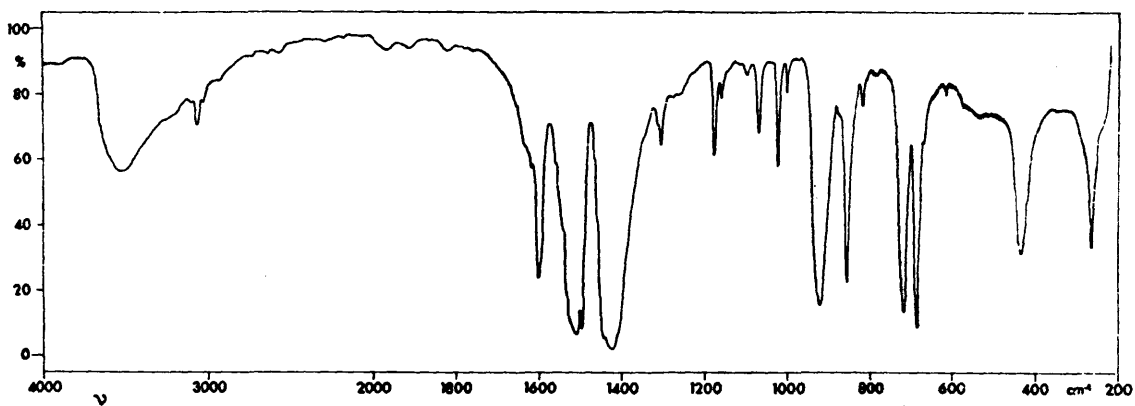


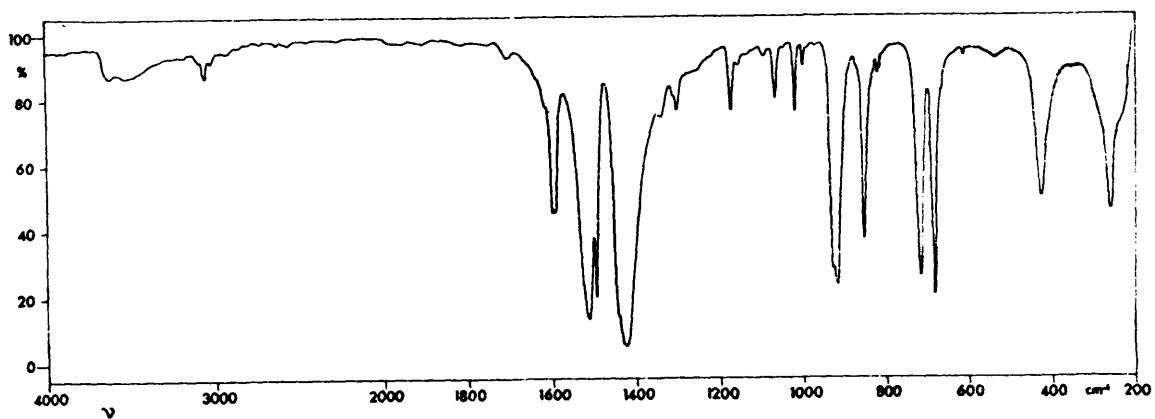
FIG.-23 Estructura del anión $[UO_2(C_6H_5COO)_3]^-$



(a)



(b)



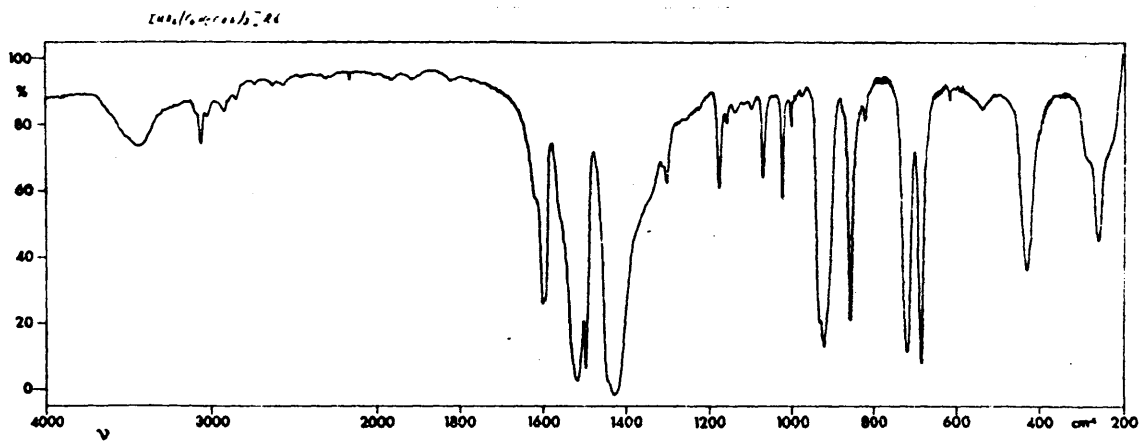
(c)

FIGURA 28

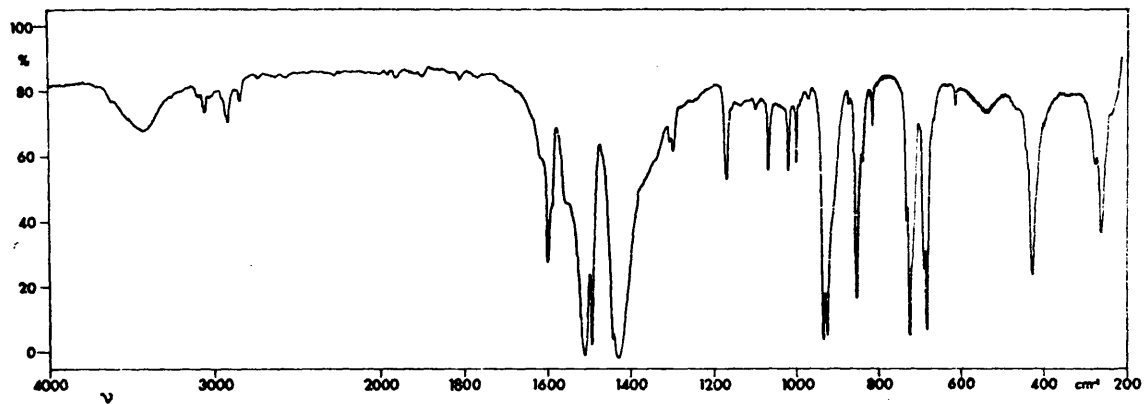
Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Li \cdot 2H_2O$

b) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Na \cdot 2H_2O$

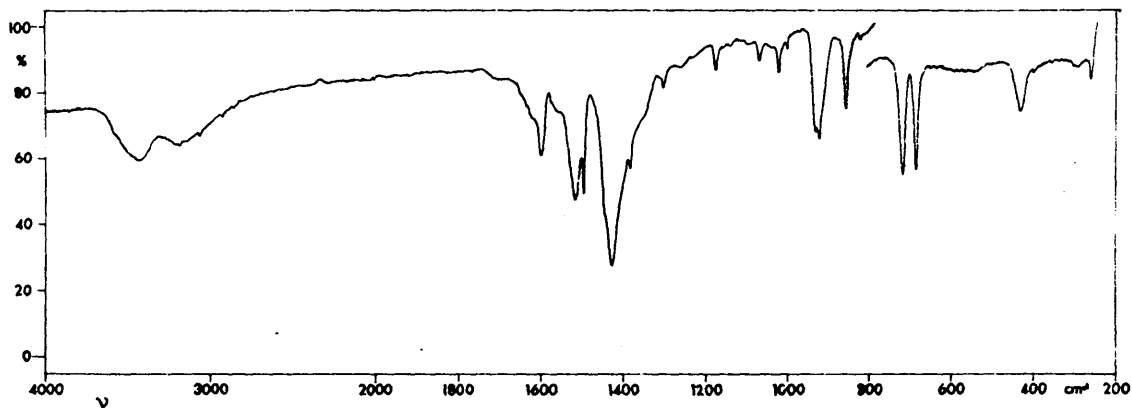
c) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}K$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 29

Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Rb$
 b) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}Cs$
 c) $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\}NH_4$

TABLA XL

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción infrarroja de $\{UO_2(C_6H_5COO)_3\} \cdot nH_2O$ (ν en cm^{-1})

Li ⁺ . 2H ₂ O		Na ⁺ . 2H ₂ O		K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Asignaciones
m	261	260	260	262	260	264	260	v ₂ ab; δ(UO ₂) _e
m	434	432	430	430	428	428	428	16b; γ(CC) ₂ a ₂ ,e
sh	500	500	-	-	-	-	500	Δ _{as} (OCO)a ₂ ,e
b	540	vw b 530	538	538	540	540	534	6a; δ(CC) _e
v	615	615	615	615	616	616	615	6b; δ(CC)a ₂ ,e
m	665	665	665	665	668	668	667	Δ _{as} (OCO) _e
s	683	683	680	680	684	684	683	4; γ(CC)a ₂ ,e
						690		
s	712	715	715	715	718	724	715	} 11, γ(CH)a ₂ ,e,"f"
	720	725				732	725	
v	818	} 818	819	819	820	816	817	} Γ(OCO)a ₂ ,e
		820					820	
							vw 842	1; v(CC)a ₁ ,e
m	859	855	854	854	856	856	856	v ₁ ; v _s (UO ₂)a ₁
s	-	-	920	920	920	928	916	10a; γ(CH) _e , "g"
							922	} 17b; γ(CH)a ₂ ,e,"i"
							933	
s	930	928	930	932	932	936	933	v ₃ ; v _{as} (UO ₂)a ₂
vw	972	973	970	972	972	972	973	17a; γ(CH) _e , "h"
vw	990	992	990	-	-	990	990	5; γ(CH)a ₂ ,e,"j"
v	1000	1001	1000	1001	1001	1001	1003	12; δ(CC) _e
m	1022	1022	1020	1022	1022	1022	1023	18a; δ(CH) _e
m	1069	1070	1068	1068	1068	1069	1070	18b; δ(CH)a ₂ ,e
v	1096	1098	1095	1098	1100	1100	1098	13; v(C-X) _e
v	1158	1160	1156	1156	1157	1157	1157	9b; δ(CH)a ₂ ,e
m	1177	1176	1173	1176	1172	1172	1176	9a; δ(CH) _e
m	1305	1305	1302	1302	1302	1298	1302	3; δ(CH)a ₂ ,e
v	1311	1312	1310	1312	1312	1308	1310	14; v(CC)a ₂ ,e
							1382	v ₄ ; δ(NH ₄)f ₂
s	1423	1425	1425	1426	1426	1430	1430	v _s (OCO) _e
s	1445	1445	1442	1442	1442	1444	1445	19b; v(CC)a ₂ ,e
s	1495	1496	1495	1496	1496	1496	1496	19a; v(CC) _e
s	1544	1512	1514	1516	1516	1512	1514	v _{as} (OCO)a ₂ ,e
vw	1592	1596	1592	1594	1594	1592	1595	8b; v(CC)a ₂ ,e
vw	1600	1601	1600	1600	1600	1601	1601	8a; v(CC)a ₂ ,e
sh	1619	1620	1617	1617	1617	1616	1619	F + i E
sh	1640	1635	-	-	-	-	-	δ(H ₂ O) hidr.
vw	-	-	-	-	1774	1776	1776	v ₁ + v ₃ (UO ₂)A ₂
vw	1828	1823	1820	1824	1824	-	-	g + h E
vw	1910	1915	1910	1912	1912	-	-	i + h E
vw	1960	1965	1965	1968	1968	-	-	h + j E
vw	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	v (CH)
m	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	v (CH)
vw	3090	3090	3090	3090	3090	3090	3090	v (CH)
							3180	v ₃ ; v(NH ₄)f ₂
b	3465	3480	-	-	-	-	-	v(H ₂ O) reticular
b	3640	3640	-	-	-	-	-	v(H ₂ O) hidratación

NOTA: vs = very strong, muy fuerte; s = strong, fuerte; m = medium, media; w = weak, débil; vw = very weak, muy débil; wb = weak and broad, débil y ancha; b = broad, ancha; sh = shoulder, hombro.

$\nu(C = O)$.

Los espectros infrarrojos de cada uno de estos derivados se reproducen en las Figuras 28 y 29.

6.3.2 Derivados del anión dioxo tris (propionato)uranato (VI) con los cationes Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+

En este anión complejo, los tres ligandos carboxilato bidentados deben ocupar las seis posibles posiciones de coordinación situadas alternativamente por encima y por debajo del plano ecuatorial del ión uranilo (8), tal como se representa en la Figura 24. Cabe distinguir en torno al uranilo los elementos de simetría del grupo puntual D_3 , si consideramos exclusivamente la agrupación $(-COO)_3UO_2$. Sin embargo, considerando el anión complejo en conjunto, y los tres radicales $(-CH_2 - CH_3)$ orientados en posición cis respecto de sus vecinos, la simetría del conjunto posee los elementos del grupo puntual C_3 , coincidiendo el eje ternario con el del ión uranilo. Las especies de simetría y caracteres de ambos grupos puntuales se indican en las Tablas XXXVII y XXXVIII.

Vibraciones características del UO_2^{++}

En los espectros de las sales derivadas de este anión, los cuales se reproducen en las Figuras 30 y 31, la vibración ν_3 se observa siempre como una banda muy intensa, a 930 cm^{-1} aproximadamente. Esta vibración y la combinación $\nu_1 + \nu_3$ permiten calcular por diferencia la posición de la vibración ν_1 ; $\nu_s (UO_2)$ para cada una de las sales estudiadas.

La aparición en los espectros de algunos de

TABLA XXXVIII

Especies de simetría y caracteres del grupo puntual C_3

C_3	E	C_3	C_3^2		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, Rz,	x^2, y^2, z^2
E	1	ϵ	ϵ^*	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$
		ϵ^*	ϵ		

los compuestos estudiados, no de todos, de una banda muy débil atribuible a la vibración ν_1 , nos hizo pensar en principio que podía ser operativa una simetría local C_3 en las inmediaciones del uranilo, con lo que esta vibración sería de tipo A activa en infrarrojo. No obstante, al no ser observada siempre nos inclinamos para aceptar una simetría local D_3 , que mantendría esta vibración de especie A_1 , inactiva en IR, y cuya aparición ocasional se debería a activación por combinación con alguna vibración de retículo.

Resulta interesante observar que dicha banda atribuible a la vibración ν_1 ; $\nu_s(UO_2)$ aparece desplazada hasta frecuencias mayores que las calculadas por diferencia entre la combinación $\nu_1 + \nu_3$ y la ν_3 , hecho que se puede justificar en función de un acoplamiento de la vibración $\nu_s(UO_2)$ con algún modo de la red, lo que produce una banda de combinación cuya frecuencia es superior a la de la vibración fundamental ν_1 ; $\nu_s(UO_2)$ (98).

Las bandas observadas a 263 cm^{-1} aproximadamente se asignan a la vibración ν_{2ab} , $\delta(UO_2)$, que pertenece en este caso a la especie E doblemente degenerada.

Vibraciones características del $C_2H_5COO^-$

La asignación de estas vibraciones se hizo de forma similar a las del espectro del propionato de uranilo anhidro (Sección 6.1).

Las vibraciones características del carboxilato muestran una única componente activa en infrarrojo, que contendría las vibraciones de tipo A y E ambas activas en IR, si aceptamos para este anión complejo una simetría C_3 , tal como se indica en la Figura 24.

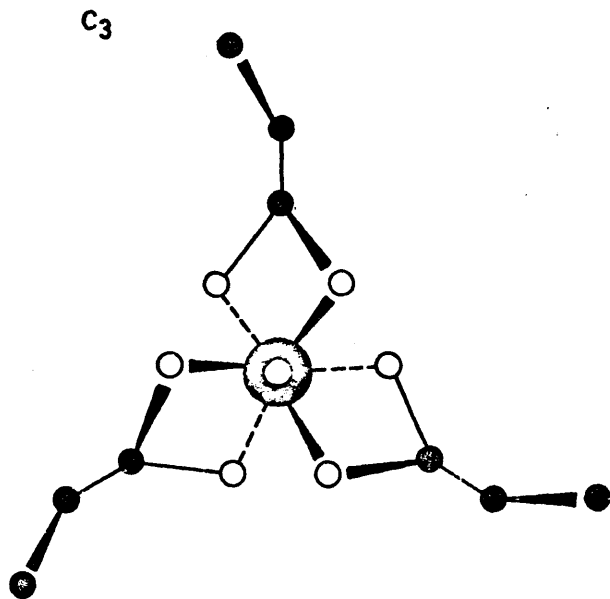
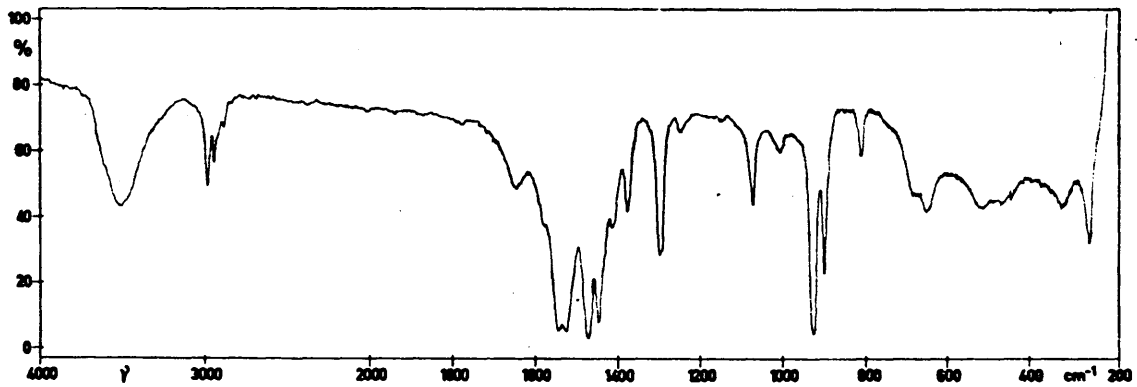
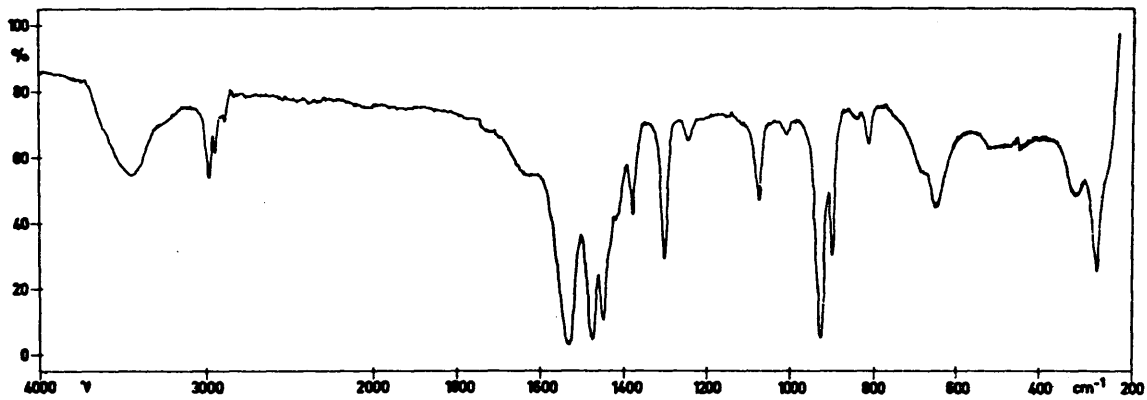


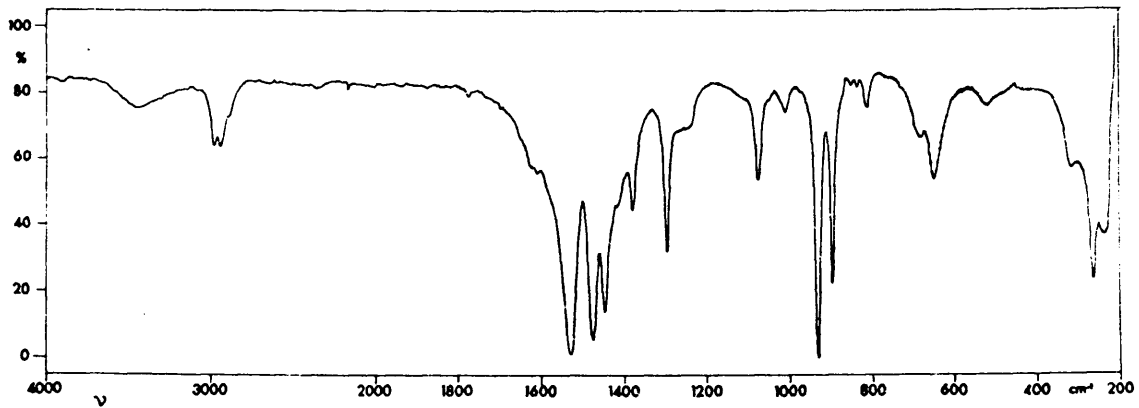
FIG.-24 Estructura del anión $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$



(a)



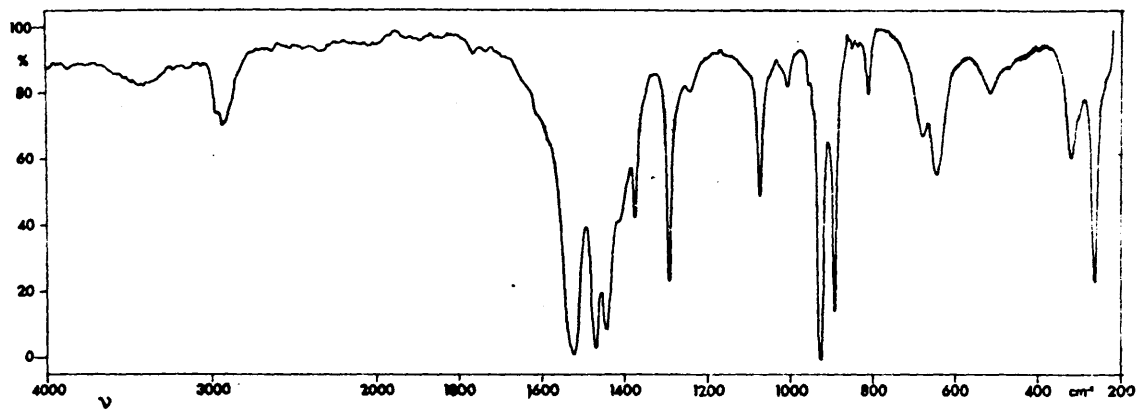
(b)



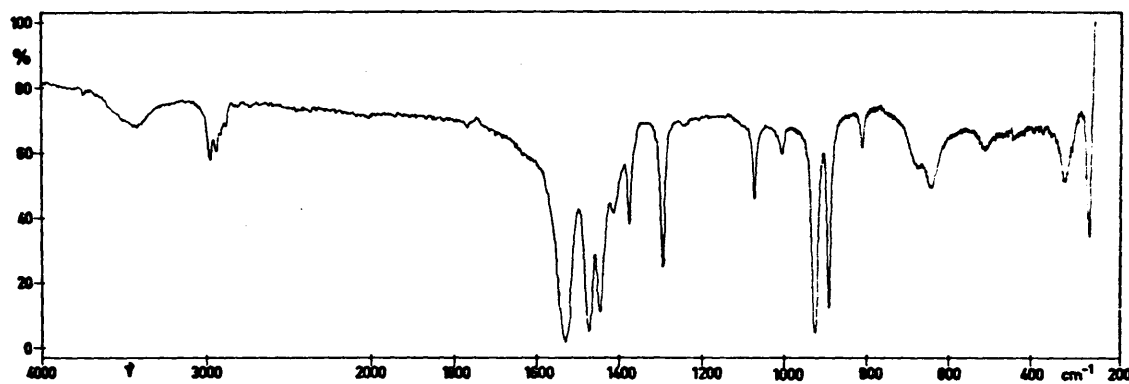
(c)

FIGURA 30

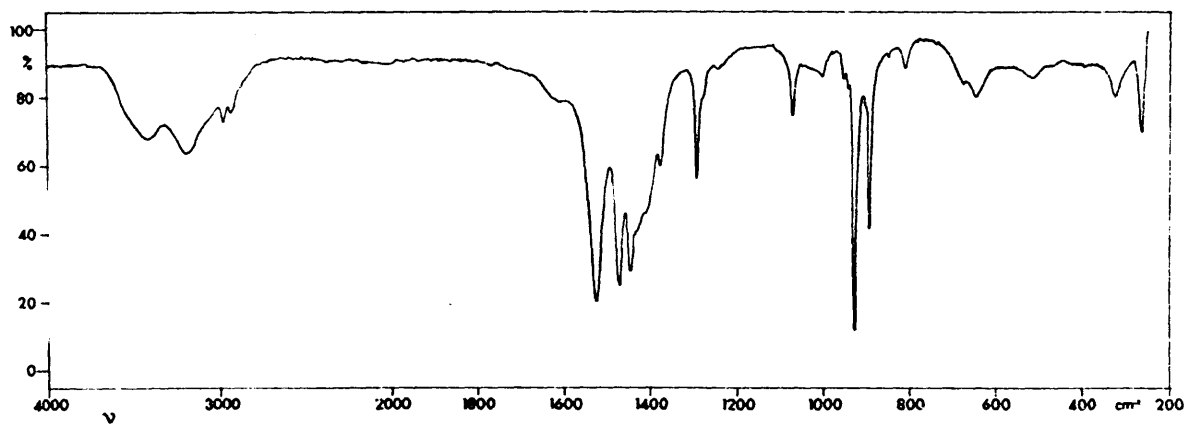
Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Li.1 \frac{1}{2} H_2O$
 b) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Na.x H_2O$
 c) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}K$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 31

Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Rb$

b) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}Cs$

c) $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}NH_4$

6.3.3 Derivados del anión dioxo tris (butirato) uranato (VI) con los iones Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ .

La estructura del anión dioxo tris (butirato) uranato (VI) $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}^-$, puede en principio suponerse análoga a las de los otros aniones dioxo tris (benzoato) y dioxo tris (propionato) uranato, anteriormente indicadas.

Dado que las seis posiciones de coordinación deben encontrarse alternativamente por encima y por debajo del plano ecuatorial del uranilo (8), la simetría del conjunto, aceptando una conformación T para los tres butiratos y a su vez los tres orientados en posición cis respecto a sus vecinos, sería C_3 , con el eje ternario coincidiendo con el eje O-U-O, tal como puede verse representado en la Figura 25. Si algunos de los tres butiratos estuviese orientado en posición trans respecto de los otros dos, se perdería este único elemento de simetría. Como en los demás casos estudiados anteriormente, podemos distinguir una simetría local en torno al uranilo considerando exclusivamente la agrupación $(-\text{COO})_3\text{UO}_2$, obteniéndose así los elementos de simetría del grupo puntual D_3 .

A la vista de los espectros infrarrojos de estos derivados, los cuales se reproducen en las Figuras 32 y 33, hemos intentado dilucidar la posibilidad de tal estructura, así como la simetría operativa en las inmediaciones del uranilo.

Vibraciones características del grupo UO_2^{++}

La actividad óptica de las vibraciones del uranilo aporta una valiosa información de la simetría que

es operativa en sus inmediaciones.

En el espectro de estas sales, la vibración ν_3 , siempre muy intensa, y la combinación $\nu_1 + \nu_3$ permiten calcular la posición de la ν_1 ; $\nu_s(\text{UO}_2)$ para cada uno de los derivados, observándose en los espectros correspondientes bandas muy débiles a valores de frecuencias casi idénticos a los calculados, las cuales pueden aceptarse como originadas por dicha vibración. En consecuencia, no puede admitirse como operativa la simetría local D_3 para este anión, que exigiría que la vibración ν_1 fuese de especie A_1 , inactiva en IR, debiéndose por lo menos recurrir a la estructura de la Figura 25 con simetría C_3 , que permitiría a esta vibración ser de especie A activa en infrarrojo.

La vibración ν_{2ab} ; $\delta(\text{UO}_2)$, presenta una única componente en infrarrojo, que puede efectivamente ser de especie E con una simetría C_3 .

Vibraciones características de $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$

Las vibraciones características del carboxilato, $\nu_{as}(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{OCO})$, $r(\text{OCO})$, $\delta(\text{OCO})$ y $\gamma(\text{OCO})$ han sido asignadas por correlación con otros compuestos en los que también existe este grupo (72).

En todas las sales estudiadas derivadas de este anión, las bandas asignables a estas vibraciones presentan una única componente activa en infrarrojo, que contendría las vibraciones de tipo A y E ambas activas en IR, aceptando la simetría C_3 de la estructura representada en la Figura 25. En ningún caso ha sido posible registrar la vibración $t(\text{OCO})$ que debe encontrarse a baja frecuencia, por debajo de 200 cm^{-1} que ha sido el límite instrumental.

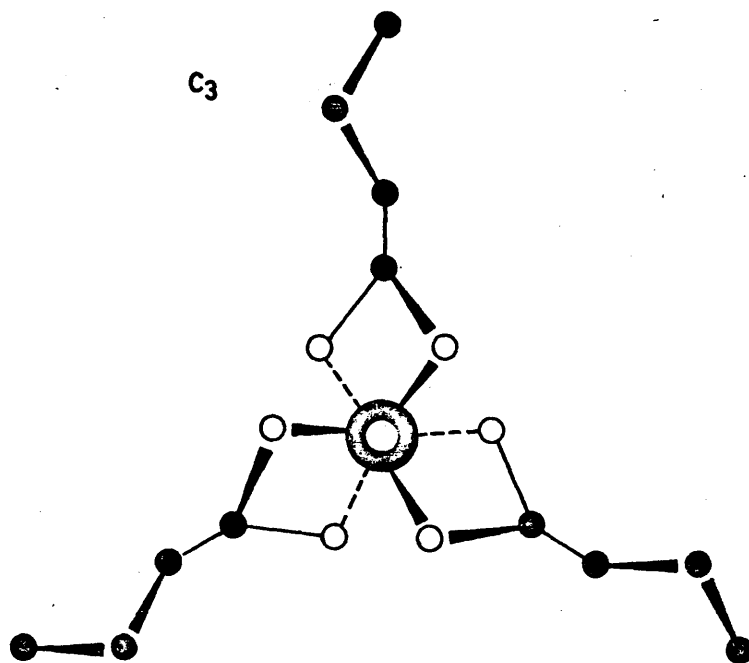


FIG.-25 Estructura del anión $[\text{UO}_2 (\text{C}_3 \text{H}_7 \text{COO})_3]^-$

Las vibraciones de tensión CH, así como las de deformación $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_2)$ y $\delta(\text{CH}_2)$ son fácilmente asignables ayudados por las correlaciones generales para las frecuencias de grupo de los alcanos (78), así como las dos vibraciones $t(\text{CH}_2)$ y ambas $w(\text{CH}_2)$ que parecen corresponderse muy bien con las respectivas de este anión, la banda que se asigna a $w(\text{CH}_2)$ a unos 1344 cm^{-1} , Tabla XLII, aparece desdoblada en dos componentes que muy bien podrían ser una de especie A y otra degenerada de especie E, de acuerdo con una simetría C_3 para el anión.

También pueden correlacionarse fácilmente las dos deformaciones $\delta(\text{CCC})$ y la torsión $t(\text{CH}_3)$.

Por último, las tres vibraciones de tensión C-C han sido asignadas una alrededor de 1100 cm^{-1} , que es la banda más intensa de esta zona, dejando las contiguas de 1074 y 1046 para las de tipo $r(\text{CH}_3)$ y $r(\text{CH}_3)$; otra a 900 cm^{-1} y la tercera a unos 800 cm^{-1} , se desdobra en dos componentes que podrían ser de especie A y E, aceptando la simetría C_3 para el anión complejo.

Vibraciones del ión amonio NH_4^+

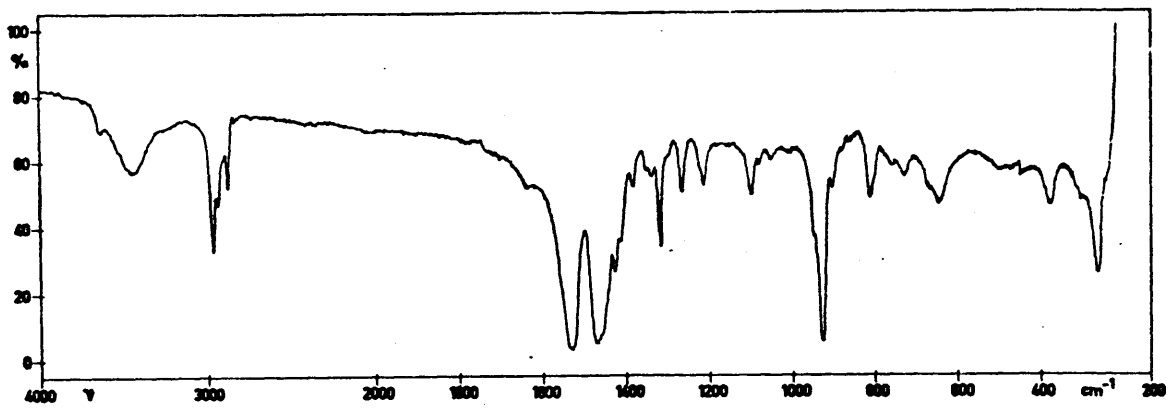
En el espectro infrarrojo de las sales de aniones derivadas de los aniones complejos $\{\text{UO}_2(\text{R-COO})_3\}^-$, en donde $\text{R-COO}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ y $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, hemos podido identificar las siguientes vibraciones del NH_4^+ : ν_1 ; $\nu(\text{NH}_4)$ a 3070 cm^{-1} aproximadamente, ν_3 ; $\nu(\text{NH}_4)$ sobre unos 3195 cm^{-1} y ν_4 ; $\delta(\text{NH}_4)$ a 1140 cm^{-1} aproximadamente. La aparición de la vibración ν_1 indica que el ión NH_4^+ se encuentra distorsionado y ha perdido la simetría T_d , podría pensarse que por formar puentes de hidrógeno con los oxígenos del uranilo y degradándose hasta una simetría C_{2v} , en donde la vibración ν_1 sería de especie A_1 , activa en infrarrojo.

Agua de hidratación

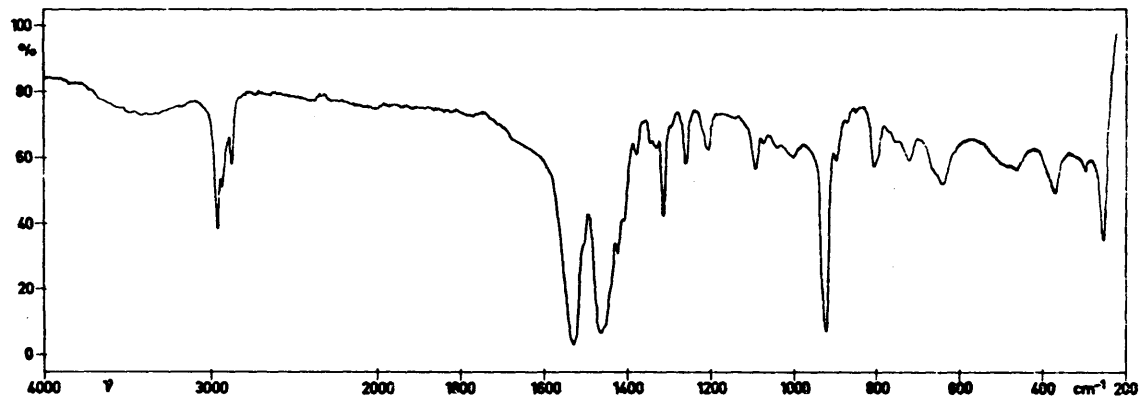
Los dioxo tris (carboxilato) uranato (VI) de litio y sodio estudiados, a excepción del butirato de uranilo y sodio cristalizan hidratados, tal como hemos indicado anteriormente. Es posible dilucidar la naturaleza de este agua a la vista de los datos que aporta la espectroscopía infrarroja.

En primer lugar, en los espectros infrarrojos de los derivados complejos con estos iones alcalinos, se observan bandas a 3640 cm^{-1} en el caso del benzoato de uranilo y litio y benzoato de uranilo y sodio; a 3620 cm^{-1} en los correspondientes derivados con ácido propiónico y, por último a 3640 cm^{-1} en el espectro de butirato de uranilo y litio, las cuales se asignan a las vibraciones $\nu(\text{OH})$.

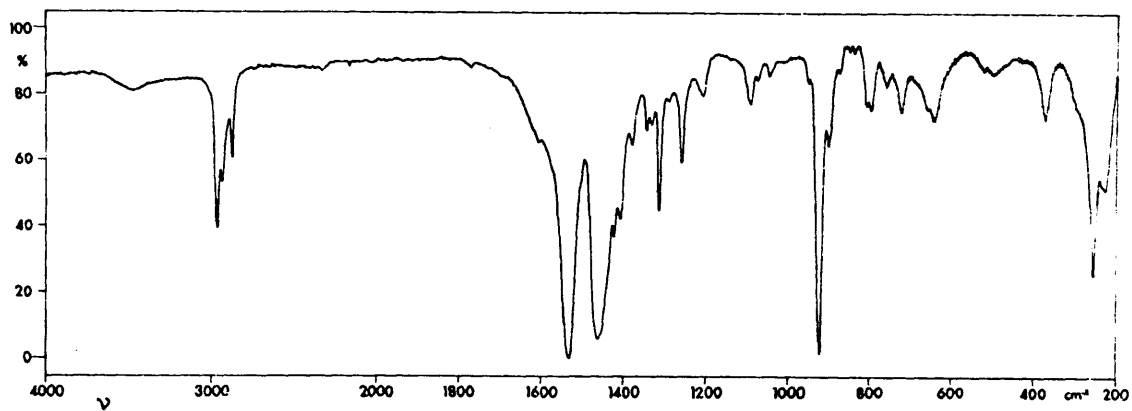
Por otra parte, las frecuencias de la vibración $\delta(\text{H}_2\text{O})$, registradas a 1640 cm^{-1} en el benzoato de uranilo y litio, a 1635 cm^{-1} en el benzoato de uranilo y sodio, propionato de uranilo y litio y propionato de uranilo y sodio y a 1638 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del butirato de uranilo y litio, muestra que se trata de agua coordinada, y no de agua reticular (101). Resulta evidente, tal como se deduce del estudio de los espectros infrarrojos de estos compuestos, que las moléculas de agua no se encuentran unidas a ningún grupo UO_2^{2+} . En consecuencia, podemos suponer que se trata de agua de hidratación de los respectivos cationes alcalinos.



(a)



(b)



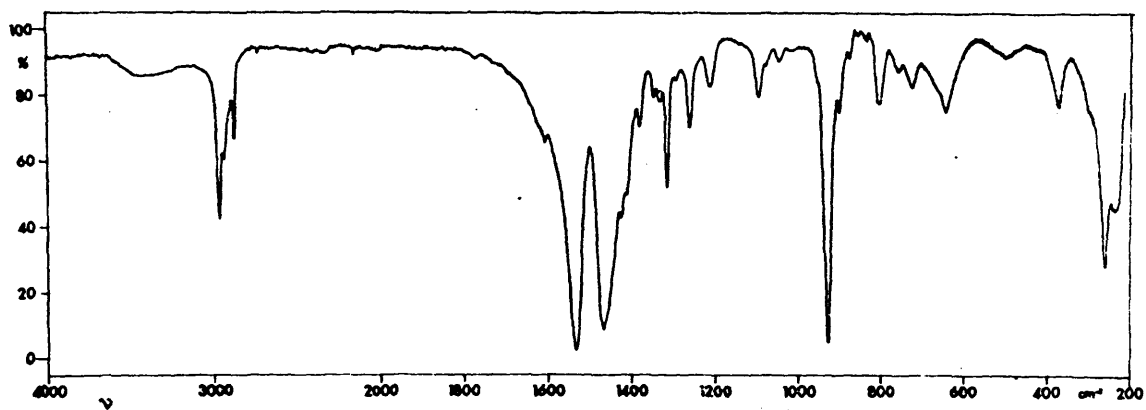
(c)

FIGURA 32

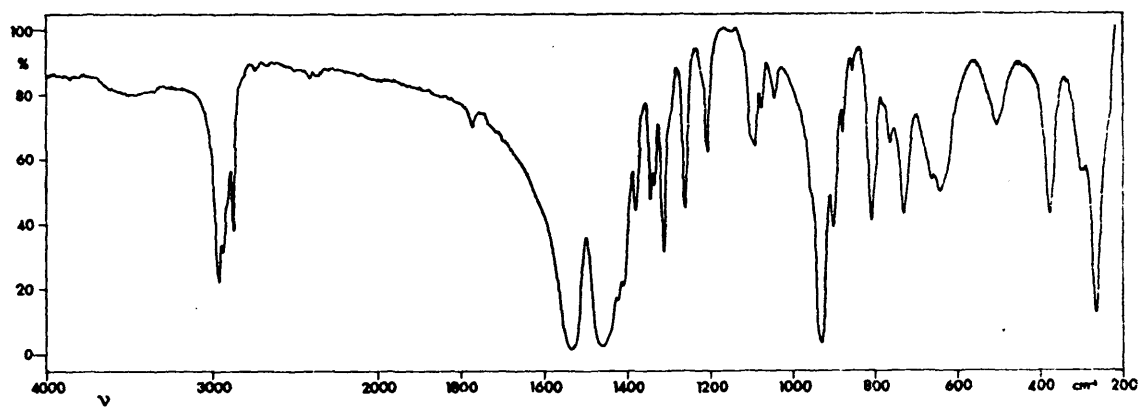
Espectros infrarrojos de: a) $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Li \cdot H_2O$

b) $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}Na$

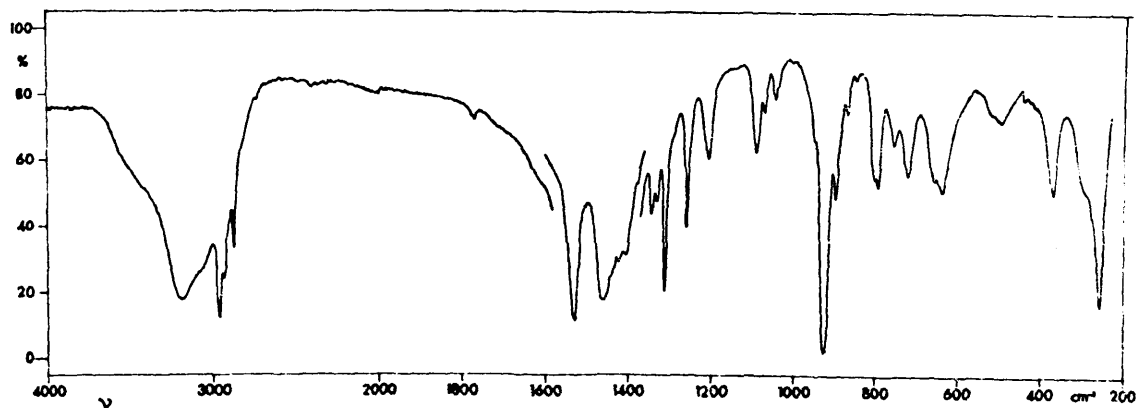
c) $\{UO_2(C_3H_7COO)_3\}K$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 33

Espectros infrarrojos de: a) $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Rb}$

b) $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{Cs}$

c) $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\}\text{NH}_4$

6.4 "Sal ácida del benzoato de uranilo"

Dioxo bis (benzoato)benzoico uranio (VI)

En el espectro de absorción de este compuesto se observa que las bandas originadas por las vibraciones de los grupos COO aparecen desdobladas, así como algunas de las vibraciones de anillo. (Figura 34).

Las bandas a 931 cm^{-1} , 1291 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} evidencian la presencia en la molécula de este compuesto, de enlaces carboxílicos -OH y C-O, y es posible que la banda a 1652 cm^{-1} se deba a la presencia de un grupo C = O, lo cual indica la presencia de ácido benzoico coordinado al grupo UO_2 ; por lo tanto, existen dos ligandos $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ y uno $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Las bandas características de ambos se identifican en el espectro; sin embargo parece que estas vibraciones interaccionan unas con otras. Por ejemplo, las vibraciones 16b dan dos bandas a mayor y menor frecuencia que en el ácido benzoico y benzoato de uranilo respectivamente; la vibración 6a, la Δ_s , Δ_{as} y el doblete Γ , exhiben el mismo efecto de repulsión causado posiblemente por efecto de resonancia de Fermi entre los respectivos niveles energéticos de ambos tipos de ligandos.

Las vibraciones 4, 18a, 19a y 9a-9b también se desdoblan y el último par de bandas de absorción muestra cuatro bandas en el intervalo $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, aunque no parece existir ningún efecto aparente de repulsión entre los componentes.

La vibración $\nu(\text{C} = \text{O})$ a 1652 cm^{-1} aparece a menor frecuencia que en el caso del ácido benzoico, debido al enlace que existe entre el grupo C = O y el ión uranilo.

Las vibraciones ν_1 y ν_3 del uranilo se observan a 940 cm^{-1} y 872 cm^{-1} lo cual demuestra la gran asimetría que existe en torno al grupo uranilo. Existen dos bandas

fuertes a 1515 cm^{-1} , que se originan por la vibraciones $\nu_{as}(\text{OCO})$ de los ligandos benzoato.

La actividad de la banda de tensión simétrica del UO_2 en el espectro infrarrojo de este compuesto solo se puede explicar por la existencia de un campo eléctrico asimétrico en torno al uranilo. Por otra parte, la resonancia de Fermi que se observa en los niveles 16b,6a,etc., requiere que el ácido benzoico esté situado en la esfera de coordinación, lo cual hace posible las interacciones con los grupos benzoato.

Desde el punto de vista químico consideramos este compuesto como el ácido formador de las sales complejas de uranilo con ácido benzoico y cationes monovalentes estudiadas en esta memoria. Deducimos pues que el ácido benzoico se encuentra coordinado a través del grupo $\text{C}=\text{O}$, y ocupa el quinto punto de coordinación, tal como se deduce de la observación del espectro. No existe evidencia con respecto a la coordinación del átomo de oxígeno del grupo $-\text{C}^{\text{O}}\text{OH}$, ya que sus vibraciones características no muestran ninguna perturbación.

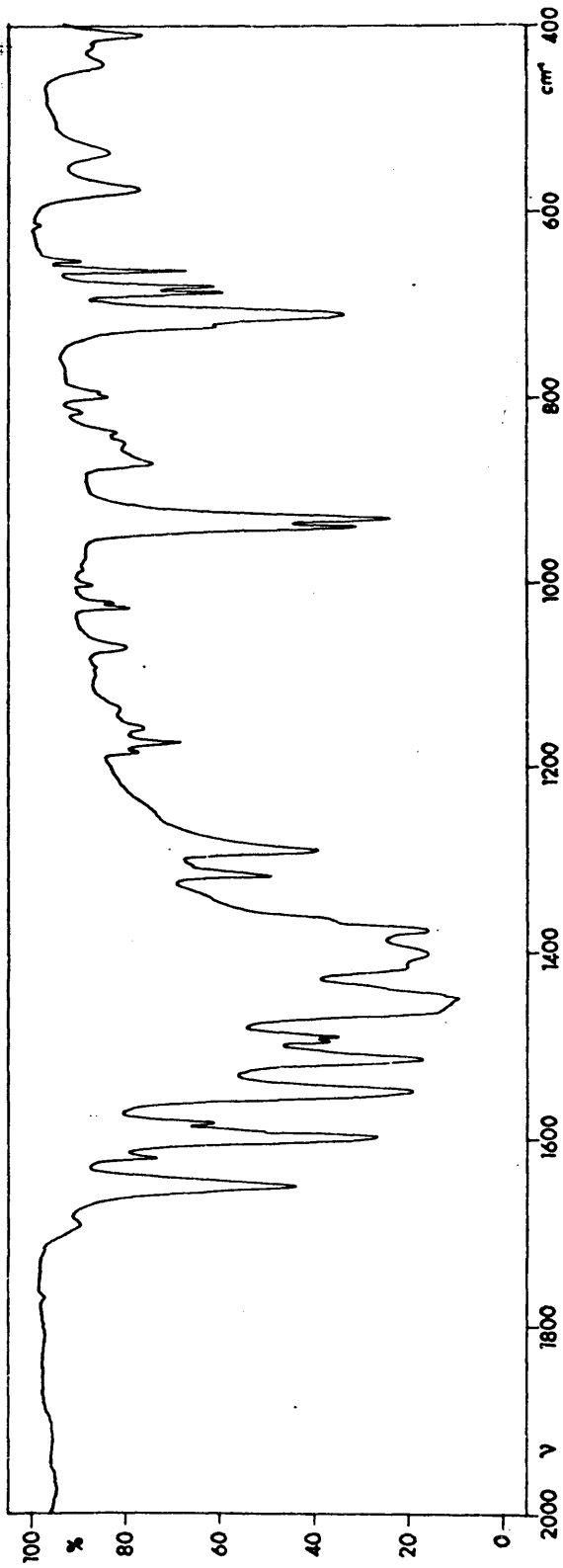


FIGURA 34

Espectro infrarrojo de $\{UO_2(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_5COOH\}$

TABLA XLIII

Especies de simetría de las vibraciones de UO_2^{++} y $-COO^-$

Grupo puntual	$D_{\infty h}$	C_{2v} $z+z$	C_{2v} $z+y$	D_{2h} $z+z$	C_s $\sigma_{xy+\sigma}$	C_i	C_{2h} $z+x, y$	C_3	
UO_2^{++}	ν_1	Σ_g^+	A_1	A_1	A'	A_g	A_g	A	
	ν_{2ab}	Π_u	B_1, B_2	A_1, B_1	A', A''	A_u	A_u, B_u	E	
	ν_3	Σ_u^+	A_1	B_2	A'	A_u	B_u	A	
	$\nu_{1+\nu_3}$	Σ_u^+	A_1	B_2	A'	A_u	B_u	A	
$-COO^-$	ν_s	Σ_g^+	A_1, B_1	A_1, B_1	A', A''	A_g, A_u	A_g, A_u	A, E	
	ν_{as}	Π_u	A_2, B_2	A_1, B_1	A', A''	A_g, A_u	B_g, B_u	A, E	
	Δ_s	Σ_u^+	A_1, B_1	A_1, B_1	A', A''	A_g, A_u	A_g, A_u	A, E	
	Δ_{as}	Σ_u^+	A_2, B_2	A_1, B_1	A', A''	A_g, A_u	B_g, B_u	A, E	
	Γ	Σ_u^+	A_1, B_1	A_2, B_2	A', A''	A_g, A_u	B_g, B_u	A, E	
	t	Σ_u^+	A_2, B_2	A_2, B_2	B_3g, A_u	A', A''	A_g, A_u	A_g, A_u	A, E

Fig. 19.II Fig. 19.III Fig. 18.I Fig. 22.I Fig. 22.II Fig. 18.II Fig. 25

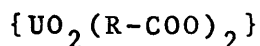
VII. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

VII. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

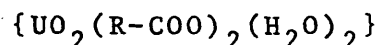
En la presente memoria se expone la síntesis y estudio mediante diversas técnicas, de veinticinco complejos de uranilo lo cuales, a su vez, constituyen tres series genéticas derivadas de los ácidos benzoico, propiónico y butírico.

Consideradas en su conjunto las tres series, hemos podido agrupar los distintos compuestos que la integran en tres tipos bien diferenciados:

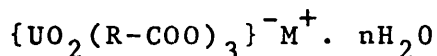
-Complejos neutros anhidros, de fórmula general



-Complejos neutros hidratados, de fórmula general



-Complejos aniónicos, de fórmula general



en los que $R-COO^- = C_6H_5COO^-$, $C_2H_5COO^-$ y $C_3H_7COO^-$;

$M^+ = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ y $n = 0$ a 2

Cada serie genética consta a su vez de dos miembros. En el primer término de la serie, relación UO_2^{++} : ligando orgánico = 1:2,0; se incluyen tanto los complejos neutros anhidros como los hidratados. El segundo miembro, relación molar UO_2^{++} : ligando orgánico = 1:3,0; lo integran todos los complejos aniónicos estudiados.

Seguidamente resumimos las características y propiedades más importantes que hemos encontrado en cada tipo de compuestos.

COMPLEJOS NEUTROS ANHIDROS

1.- Los complejos neutros anhidros son muy estables frente a la temperatura. Su estabilidad disminuye en el orden benzoato > propionato > butirato, siendo sus temperaturas de descomposición 392 °C, 326 °C y 300 °C respectivamente.

El dioxo bis (propionato) uranio (VI), antes de que tenga lugar la reacción de descomposición, experimenta una transformación enantiotrópica en el intervalo de temperaturas 230 ° - 290 °C. Es este el único complejo neutro anhidro en el que se observa tal tipo de transformación.

2.- Como producto final de la termólisis de estos compuestos, se obtiene óxido de uranio U_3O_8 , rómbico.

Durante el proceso de descomposición térmica se observa la formación de dióxido de uranio como producto intermedio, tal como hemos comprobado mediante difracción de rayos X y análisis térmico.

Si tenemos en cuenta que a lo largo del proceso de descomposición térmica de estos compuestos se eliminan sustancias tales como monóxido de carbono y dióxido de carbono, capaces de formar una atmósfera reductora e inerte en el entorno de la muestra, la formación de este óxido que da perfectamente justificada. Dicha atmósfera impedirá la difusión de oxígeno a través de la sustancia y por lo tanto la formación de óxidos superiores.

La naturaleza de dicha atmósfera explica asimismo el hecho de que las reacciones de descomposición de estos compuestos sean endotérmicas, pese a trabajar en una atmósfera estática de aire, la cual sin embargo queda modificada desde el momento en que se inician las reacciones de descomposición.

Esta interpretación está justificada, por otra parte, en función de las especiales condiciones experimentales debidas fundamentalmente a la geometría cerrada del bloque portamuestras y al tipo de horno utilizado.

3.- Los datos de espectroscopia infrarroja nos permiten dilucidar la probable estructura molecular de los complejos neutros anhidros, así como su simetría.

La molécula de dióxido bis (benzoato) uranio (VI) posee los elementos de simetría del grupo puntual D_{2h} ; en tanto que en la de dióxido bis (propionato) uranio (VI), la simetría molecular resulta ser C_{2v} , si bien los datos que aporta la espectroscopia infrarroja resultan insuficientes a la hora de decidir entre las dos configuraciones moleculares que son posibles para dicha simetría, las cuales vienen originadas por las diferentes orientaciones de los grupos metilo de la cadena carbonada.

En la molécula de dióxido bis (butirato) uranio (VI), suponiendo una configuración según la cual ambas cadenas carbonadas se encuentren en posición cis y con una conformación T para las mismas, la simetría global más probable para dicha molécula es C_{2v} .

Las agrupaciones moleculares propuestas suponen la presencia de un uranilo lineal con índice de coordinación $n = 4$ y dos ligandos carboxilato bidentados. Los cuatro átomos de oxígeno de las dos agrupaciones $-COO^-$ se sitúan en un plano perpendicular al eje $O_i - U - O_I$, con lo cual el polígono de coordinación adopta la forma de una bipirámide cuadrada de simetría D_{2h} , siendo esta por tanto, la simetría local en torno al uranilo.

COMPLEJOS NEUTROS HIDRATADOS

4.- Estos complejos cristalizan estequiométricamente con dos moléculas de agua coordinadas al uranilo.

Frente a la temperatura, la primera reacción que experimentan estos compuestos es la deshidratación; la cual transcurre a temperatura sensiblemente superior en el dióxido

bis (benzoato) diaquo uranio (VI), (97° - 112° C), que en los otros diaquocomplejos estudiados: 73° - 100° C para el dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI) y 79° - 158° C en el dioxo bis (butirato) diaquo uranio (VI).

5.- La eliminación de las moléculas de agua en los diaquo complejos provoca un cambio de estructura cristalina, y adoptan la de los correspondientes complejos neutros anhidros en los que se transforman por acción del calor.

Los cambios energéticos implicados en ambos procesos, deshidratación y cambio de estructura, aparecen parcialmente resueltos en las correspondientes curvas de Análisis Térmico Diferencial, en los intervalos de temperaturas 97° - 128° C, 73° - 125° C y 79° - 158° C para cada uno de los diaquo complejos indicados.

El dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI), una vez que ha tenido lugar la reacción de deshidratación y cambio de estructura, experimenta la misma transformación enantiotrópica antes aludida.

6.- El espectro de absorción en el infrarrojo del dioxo bis (benzoato) diaquo uranio (VI), resulta concordante con un modelo estructural correspondiente a una bipirámide hexagonal distorsionada, en la que el uranilo posee un índice de coordinación $n = 6$, merced a la presencia de dos ligandos carboxilatos bidentados y dos moléculas de agua coordinadas simétricamente, resultada una simetría C_{2g} para dicha molécula.

El dioxo bis (propionato) diaquo uranio (VI), con idéntica simetría local en torno al uranilo, posee una simetría molecular C_s o C_i , mientras que en el diaquo butirato de uranilo, puede aceptarse para el conjunto una simetría C_i .

COMPLEJOS ANIONICOS

7.- Los complejos aniónicos, dependiendo del catión situado en la esfera externa del complejo, se obtienen cristalizados, hidratados o anhidros. Los derivados con litio o sodio, a excepción del butirato de uranilo y sodio, cristalizan hidratados, y el número de moléculas de agua de hidratación disminuye en el orden benzoato > propionato > butirato.

8.- La reacción de deshidratación, que es la primera que experimentan estos compuestos durante el proceso de calentamiento, tiene lugar a temperatura sensiblemente superior en el caso de los derivados de litio, frente a los compuestos que contienen sodio como catión externo. Estas diferencias en las temperaturas de deshidratación de ambos tipos de compuestos, quedan perfectamente justificadas teniendo en cuenta los valores de las energías de hidratación de ambos cationes alcalinos aislados.

9.- La deshidratación tanto del benzoato de uranilo y litio como del benzoato de uranilo y sodio, vá acompañada de un cambio en la estructura cristalina de los mismos. En el dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de litio dihidratado, las reacciones de deshidratación y cambio de estructuras transcurren casi simultáneamente, tal como lo demuestra la aparición de un único efecto endotérmico muy amplio y acusado, en el intervalo de temperaturas 140° - 194°C. Sin embargo, en el dioxo tris (benzoato) uranato (VI) de sodio hidratado, la reacción de deshidratación transcurre en dos pasos sucesivos (80°- 120°C y 168°-200°C), eliminándose en cada uno de ellos una molécula de agua. El compuesto anhidro resulta ser amorfo, recrystalizando a continuación, tal como lo confirman los datos térmicos (efecto exotérmico a 248°-260°C) y de difracción de Rayos X.

10.- Los complejos aniónicos, a excepción de los derivados con amonio, descomponen entre 300° y 350°C, obteniéndose como producto final de termolisis, el correspondiente diuranato alcalino.

En la reacción de descomposición, y probablemente debido a la atmósfera producida en el entorno de las muestras durante la descomposición de las mismas, se obtienen como productos intermedios, carbonato del metal alcalino y trióxido de uranio, los cuales al reaccionar entre sí conducen a la formación del diuranato residual.

De esta forma, es posible obtener los diuranatos de metales alcalinos $U_2O_7M_2$, por un método diferente al utilizado de forma habitual, basado en la reacción a elevada temperatura, entre el carbonato metálico y trióxido de uranio.

11.- La descomposición térmica de los derivados con amonio, se inicia a temperatura ligeramente inferior que en el caso de los derivados con cationes metálicos, y transcurre en dos etapas consecutivas. En la primera de ellas tiene lugar la eliminación de una molécula del carboxilato amónico correspondiente y se obtiene, como producto intermedio, el correspondiente complejo neutro anhidro, el cual descompone a la temperatura habitual dando un residuo de U_3O_8 rómbico.

12.- Se han determinado los valores de las constantes reticulares de nueve de los compuestos estudiados, poniéndose de manifiesto la isomorfía que presentan los butiratos de uranilo y litio, rubidio, cesio y amonio; así como la que existe entre los benzoatos de uranilo y rubidio y benzoato de uranilo y amonio.

13.- La estructura molecular más probable para los aniones complejos estudiados sería una según la cual, los seis átomos de oxígeno de los tres ligandos carboxilato bidentados ocupasen seis posiciones de coordinación situadas alternativamente por encima y por debajo del plano ecuatorial del uranilo, con lo cual la simetría local en trono a dicho ión sería D_3 .

En el anión dioxo tris (benzoato) uranato (VI), la simetría local coincide con la simetría global de la molécula, mientras que en los otros dos aniones complejos, dioxo tris (propionato) uranato (VI) y dioxo tris (butirato) uranato (VI), debido a la presencia de la cadena carbonada, resulta una simetría global C_3 para ambas moléculas.

VIII. BIBLIOGRAFIA

VIII-BIBLIOGRAFIA

- 1.- Muller, A.
2. Anorg. Chem. 109 , 259 (1920)
- 2.- Weindland, R., Hager, K.
2. Anorg. Chem. 160 , 201 (1927)
- 3.- Rimbach, E.
Ber., 37 , 461 (1904)
- 4.- Dittrich, C.
Zeit. fur anorg. Chem. 29 , 449 (1899)
- 5.- Burger, H.
Dissertation Bonn p.55, (1904)
- 6.- Courtois, G.
Compt. Rend. 158 , 1511 (1914)
- 7.- Courtois, G.
Bull. Soc. Chim. France 83 , 1761 (1923)
- 8.- Chernyaev, I.I.
"Complex Compounds of Uranium". Israel, Program for
Scientific Translations. Jerusalem (1966)
- 9.- Zachariasen, W.H., Plettinger, H.A.
Acta Cryst., 12 , 526 (1959)
- 10.- Dittrich, C.
2. physik. Chem. 29 , 449 (1899)

- 11.- Coulter, L.V., Pitzer, K.S.
Latimer, W.M. J. Am. Chem. Soc. 62 , 2845 (1940)
- 12.- Crandall, H.W.
J. Chem. Phys., 17 , 602 (1949)
- 13.- Conn, G.K.T., Wu, C.K.
Trans. Faraday Soc. 34 , 1483 (1938)
- 14.- Leconite, J. , Freyman
Bull. Soc. Chim. Fr. 8 , 622 (1941)
- 15.- Robinson, R.A., Wilson, J.N.
Ayling, H.S. J. Am. Chem. Soc. 64, 1469 (1942)
- 16.- Stayanarayana, B.S.
Proc. Indian Acad. Sci. 15A, (1942)
- 17.- Zachariasen, W.H.
Acta Cryst. 1 , 265, 277, 281 (1948)
- 18.- Samson, S., Sillen, L.G.
Arkiv. Kemi. Min. Geol. 25 , n° 21 (1947)
- 19.- Zachariasen, W.H.
Acta Cryst. 7 , 783 (1954)
- 20.- Senchenko, A. N.
Izvest. Akad. Nauk. SSS R 15 , 613 (1951)
- 21.- Sutton, J.
Nature, 169 , 235 (1952)

- 22.- Mc Glynn, S.P., Smith, J.K.
M. Mol. Spectros. 6 , 164 (1961)
- 23.- Eisenstein, J.C., Pryze, M.H. L.
Proc. Roy Soc. Vol. A 229: 20 (1955)
- 24.- Dyatkina, M.E., Markov, V.P., Tsapkina, I.V.,
Mikhailov, Yu. N.
Zh. N.Kh. 6 , 575 (1961)
- 25.- Syskin, Ya.K.
Zhurnal Strukturnoi Khimii 1 , 389 (1960)
- 26.- Clerc, J.T., Dohner, R., Sauter, W., Simon, W.
Helv. Chim. Acta, 46 , 2369 (1963)
- 27.- Koffman, D.M., Moll, S.H.
Norelco Reporter, 11 , 3 (1964)
- 28.- Cordfunke, E.H.P.
"The chemistry of uranium" P.233 Serie "Topics in
Inorganic chemistry" Elsevier (1969)
- 29.- Duval, C.
"Inorganic Thermogravimetric Analysis" P.502-511
Elsevier (1953)
- 30.- Payne, E.C.
V.A. At. Energy Comm. NBL-156 (1959)
- 31.- Stonhill, L.G.
Can. J. Chem. 37 , 454 (1959)

- 32.- Siegel, L. H.
Acta Cryst. 8 , 617-19 (1955) Ficha 8-244
A.S.T.M. Publication, Baltimore (1965)
- 33.- Milne,
Am. Min. 36 , 415-7 (1951) Ficha 4-0511
A.S.T.M. Publication Baltimore (1965)
- 34.- Counay, J.D.H., Nowacki, W.
"Crystal Data", General Electric Company. England
Ficha 2-0276 A.S.T.M. Publication, Baltimore (1965)
- 35.- Katz, J., Nabinowitch , E.
"The Chemistry of uranium. The element, its binary
and related compounds" P.319
National Nuclear Energy Sencs. Manhattan Project
Technical Sectio Division VIII. Volumen 5
Dover Publication Inc. (1961)
- 36.- Efremova, K.M., Ippolitova, E.A.
Simanov, Yu. P.
Issledovania v. Oblasti Khimii urana 55-58 (1961)
- 37.- Grislain, B.
These Faculté des Sciences de Rennes. Fevrier (1964)
- 38.- Findlay, J.R.
AERE C/M Repport 265(1955)
- 39.- Ippolitova, E.A.
Issledovania v. Oblasti Khimii urana 29-36 (1961)
- 40.- Vidavskii, L.M.
ibidem 59-66 (1961)

- 41.- Dunn, H.W.
X-ray diffraction data for some uranium compounds.
ORNL Repport 2092, p.41 (1956)
- 42.- Bachelet, M.M., Cheylam, Douis et Gouellete.
Bull. Soc. Chim. Fr. 441 (1956)
- 43.- Gruner, S.
Am. Mineralogist, 39 , 836 (1954)
- 44.- Guiter, H.
Bull. Soc. Chim. Fr. 403 (1946)
- 45.- Wamser, C.A., Bell, J.
J. Am. Chem. Soc. 74 , 1020 (1952)
- 46.- Tridot, G.
Ann. de Chim. 358 (1950)
- 47.- Sutton, J.
J. inorg. nucl. Chem. 1 , 68 (1955)
- 48.- Kouba, L.M., Ippulitova, E.A., Simanov. Yu. P.
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.P. 120 , 1042 (1958)
- 49.- Kovba, L.M., Simanov, Yu.P., Ippolitova, E.A.
Issledovania v. Oblasti Khimii urana 21-28 (1961)
- 50.- Cordfunke, E.H.P., Loopstra, B.O.
J. inorg. nucl. Chem. 33 , 2427 (1971)
- 51.- Efremova, K.M., Ippulitova, E.A., Simanov. Yu.P
Issledovania v.Obla. Khi. Urana.

- 52.- Vidavskii, L.M.
ibidem
- 53.- Tridot, G.
These Ing. Doct., Masson et cie Paris (1950)
- 54.- Ippolitova, E.A., Efremova, K.M., Orlinkova, O. L.
Simanov, Yu. P.
Issl. v. Obl. Khimii urana 44-49 (1961)
- 55.- Spitsyn, Vikt. I., Ippolitova, E.A., Efremova, K.M.,
Simanov, Yu. P.
ibidem., 126-30 (1961)
- 56.- Efremova, K.M., Ippolitova, E.A., Simanov, Yu.P.
ibidem, 50-55 (1961)
- 57.- Fenari, A., Nardelli, M., Tani, M.E.
Gasz. chim. Ital. 2 , 1203 (1957)
- 58.- Fenari, A., Cavalca, L., Tani, M.E.
Ann. di Chimica. 48 , 1230 (1958)
- 59.- Barlot, J., Brenet, M.P.
Compt. Rend. 174 , 114 (1922)
- 60.- Phillips, C.S.G., Williams, R.J.P.
"Inorganic Chemistry", Vol. I, p.550
Oxford University Press, London (1965)
- 61.- Heslop, R.B., Rolusison, P.L.
"Inorganic Chemistry. A guide to advanced study".
Tercera edición p.212-214, Elsenier, London, New
York (1967)

- 62.- Weissboub, J.
Westinhouse Electric Corp. Pittsburg. Pensilvania
Ficha 9-206 A.S.T.M. Publication, Baltimore (1955)
- 63.- Morita, H., Rice, A.M.
Anal. Chem. 27 , 336 (1965)
- 64.- Ito, T., Nature, Lond.
164 , 755 (1950)
- 65.- Cohen, M.U.
Rev. Sci. Instrum. 6 , 68 (1935)
- 66.- Fankuchen, I.
Bull. Amer. Phys. Soc. 8 , 24 (1933)
- 67.- Ibidem.
Phys. Rev. {2}, 45, 563 (1934)
- 68.- Ibidem
Z. Krist. (A), 94, 212 (1936)
- 69.- Fenari, A., Cavalca, L., Tani, M.E.
Gasz Chim. Ital. 3 , 1534 (1959)
- 70.- Rabinowitch, E., Belford, E.
Spectroscopy and Photochemistry of uranyl compounds.
Pergamon Press, London (1964)
- 71.- Herzberg, G.
Molecular Spectra and Molecular Structure. II.
P.139 D. van Nostrand Company, Inc. Twelfth Printing
(1966)

- 72.- Itoh, K., Bernstein, H.J.
Can. J. Chem. 34
- 73.- Tallot, J.H.
Acta Cryst. 6 , 720 (1953)
- 74.- Nakamoto, K.
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
compounds.
- 75.- Weckerlin, S., Luttko, W.
Z. electrochem. 64 , 1228 (1960)
- 76.- Fuson, N., Garrigou Lagrange, C., Josien, M.L.
Spectro Chim. Acta 16 , 106 (1960)
- 77.- Arenas Rosado, J.
Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1969)
- 78.- Rao, C.N.R.
Chemical Applications of Infrared Spectroscopy
Academic Press, New York (1963)
- 79.- Whiffen, D.D.
Spectrochim. Acta, 7 , 253 (1955)
- 80.- Fenari, A., Nardelli, M., Tani, M.E.
Gazz. Chim. Ital. 87 , 1203 (1957)
- 81.- Tsuboi, M.
Spectrochim. Acta 19 , 1195 (1963)
- 82.- Brown, J.K., Sheppard, N., Simpson, D.M.
Discussion Faraday Soc. 9, 261 (1950)

- 83.- Bellamy, L.J.
The infrared spectra of complex molecules
Methuen, London (1962)
- 84.- Snyder, R.G.
J. Chem. Phys, 47 , 1316 (1967)
- 85.- Snyder, R.G.
J. Chem. Phys. 42 , 1744 (1965)
- 86.- Fleming, J.E., Lynton, H.
Chem. Ind. 1415 (1960)
- 87.- Volovenko, V.M., Stroganov, E.V.
Sokolov, A.P., Lungu, G.
Radiokhimiya, 4 , 59 (1962)
- 88.- Sintsyna, S.M., Sintsyn, N.M.
Russ. I. Inorg. Chem. 10 , 4:499 (1965)
- 89.- Szoke, J.
Proceedings of the Symposium on coordination
chemistry
- 90.- Clough, P.S., Dollimore, D., Grudy, P.
J. Inorg. nucl. chem. 31 , 361 (1969)
- 91.- Bentzen, B., Giorgio, G.
J. inorg. nucl. Chem. 32, 1509 (1970)
- 92.- Green, J.H.S., Kynaston, W., Lindsey, A.S.
Spectrochim. Acta, 17, 486 (1961)

- 93.- Schmid, E.W., Brandmuller, J.
Nonnenmacher, G.
Z. Elektrochem. 64, 726 (1960)
- 94.- Varsanyi, G.
Vibrational Spectra of Benzene derivatives.
Academic Press, Budapest (1969)
- 95.- Le bas, J.M.
These, Faculté des Sciences, Bordeaux (1958)
- 96.- Lucchesi, P.J., Glasson, W.A.
J. Am. Chem. Soc. 78, 1347 (1956)
- 97.- Fujita, J. Nakamoto, K., Kobayashi, M.
J. Am. Chem. Soc. 78, 3963 (1956)
- 98.- Krim, S.
Infrared Spectroscopy and Molecular Structure,
Elseunier, Amsterdam (1963)
- 99.- Fenari, A., Cavalca, Tani, M.E.
Ann. di chim. 48, 1244 (1958)
- 100.- Gayles, J.N., King, W.T.
Spectrochim. Acta, 21, 543 (1965)
- 101.- Miller, F.A., Wilkins, C.H.
Anal. Chem. 24, 1253 (1952)
- 102.- Taylor, J.C., Mueller, M.H.
Acta Cryst. 19. 536 (1965)

- 103.- Vdovenko, V.M., Stroganov, E.V., Sokolov, A.P.
Radiokhimiya, 5, 97 (1963)
- 104.- Hoard, J.L., Stroup, J.D.,
Nat. Nucl. Energy Ser., Div.III 2, 15 (1949)
- 105.- Barclay, G.A., Sabine, T.M., Taylor, J.C.
Acta Cryst., 19, 205 (1965)
- 106.- Zachariasen, W.H.
Acta Cryst. 2, 388 (1949)
- 107.- Fankuchen, I.
Z. Krist., 91, 473 (1935)
- 108.- Bressat, R., Claudel, B., Trambouze, Y.
Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 464 (1963)
- 109.- Buttress, G.D., Hughes, M.A.
J. Chem. Soc. A, 1985 (1968)