

— ANALES —

DE LA ASOCIACION DE QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

Avda. AGRACIADA 1464 [Piso 14] MONTEVIDEO - URUGUAY

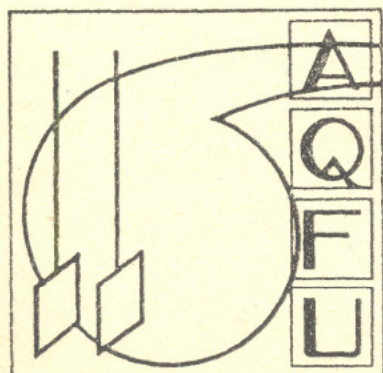
Director: Dr. JOSÉ ANTONIO GALLI

S U M A R I O

	Págs.
RODRÍGUEZ RÉGULI JUAN A. — La expansión de un gas ideal	3
ANDRADE JOSÉ LUIS y MOSQUEDA SUÁREZ A. — Estudio de varios micrométodos de valoración del glicerol	12
BASSAGODA F. - GALLI JOSÉ A. - OTERO A. — Contribución al estudio de las fracciones livianas de los crudos Ecuador H.C.T. y venezolano "Temblador"	24
SAREDO JUAN F. — El cálculo de los métodos corrientes de Análisis Químico Cuantitativo	31
VILLAR GERMÁN E. — La tetravalencia del Uranio y del Plutonio en los radicales uranilo y plutonilo	54

ACEPTAMOS CANJE

LA REPRODUCCIÓN DE LOS TRABAJOS
PUBLICADOS EN "ANALES", SÓLO SE
PERMITE, HACIENDO LA CITA RESPECTIVA



TOMO 51 No 1

AÑO 1950

La Tetravalencia del Uranio y del Plutonio en los Radicales Uranilo y Plutonilo

Prof. Ing. G. E. VILLAR

Director del Instituto de Química

La similitud química de los elementos de la serie de los actínidos. — La química del uranio ha avanzado notablemente en los últimos años, en que ha comenzado a desarrollarse también la química de algunos de los elementos que le acompañan en la serie de los actínidos; en particular, la del plutonio y la del neptunio.

La estrecha similitud química de estos elementos, llevó a Seaborg (1) a afirmar en 1945 que ellos deberían de encontrarse reunidos en el cuadro periódico en forma semejante a los elementos que forman la pléyade de las tierras raras; denominando a la nueva pléyade de elementos con el nombre de serie de los actínidos.

Las investigaciones experimentales de Seaborg dentro del campo de la química de los actínidos vinieron a confirmar nuestras deducciones teóricas que ya en 1938 nos habían llevado a prever la existencia de la nueva serie de elementos (2) para los cuales indicamos entonces la composición de sus envoltentes electrónicas extra-nucleares que coincide rigurosamente con la establecida por Seaborg siete años después.

La similitud entre ciertos elementos de la serie de los actínidos, tales como el uranio, neptunio y plutonio, parece ser extraordinariamente notable, sobre todo si se tiene en cuenta que los elementos homólogos de la serie de los lantánidos no presentan una semejanza tan estrecha.

El más conocido de los óxidos de uranio es el óxido verde U_3O_8 , principal constituyente de la pitchblenda; habiendo preparado Katz y Gruen (3) en 1949 el correspondiente óxido del nep-

tunio Np_2O_8 , cuya estructura cristalina fué analizada con los rayos X, siendo similar a la del U_2O_8 .

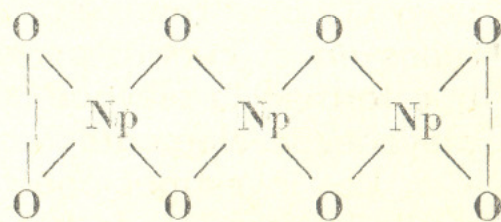
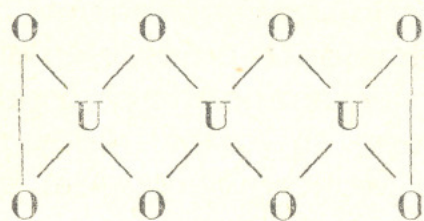
Betts y Harvey (4) obtuvieron en 1948 el espectro de absorción del ión plutonio PuO_2^{++} , correspondiente al plutonio hexavalente, del mismo modo que se admite que el ión UO_2^{++} corresponde al uranio hexavalente. Los citados autores realizaron un estudio comparativo de los aspectos de absorción de los iones uranilo y plutonio, el que fué completado en 1949 por Kasha (5).

La analogía entre los iones uranilo y plutonio ha sido destacada también por Hindman y Magnusson (23) quienes admiten que el plutonio se comporta como hexavalente.

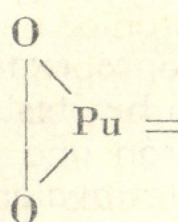
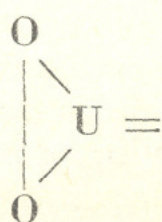
En trabajos anteriores (6), (7), (8), (9), (10), nos hemos referido con detalle a las razones que nos han conducido a suponer que el uranio se comporta como tetravalente en sus óxidos, en los uratos y en los compuestos de uranilo, a pesar de que se admite que el uranio actúa como hexavalente en las mencionadas combinaciones.

Según se verá más adelante, los resultados obtenidos en algunos trabajos que se han realizado últimamente dentro del campo de la química del uranio parecerían confirmar nuestra hipótesis. Por otra parte, la similitud tan estrecha que parecería existir entre el uranio, el neptunio y el plutonio, conduciría a suponer que el neptunio y el plutonio se comporten también como tetravalentes en las combinaciones homólogas con las del uranio.

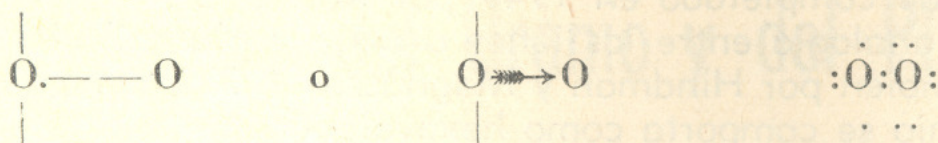
Así por ejemplo, los óxidos U_2O_8 y Np_2O_8 tendrían estructuras similares:



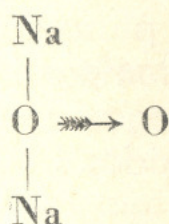
Igualmente sucedería con los radicales uranilo y plutonio; comportándose el uranio y el plutonio como tetravalentes:



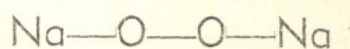
Consideramos oportuno hacer notar que a nuestro juicio la cadena de oxígenos —O—O— no es característica de la función peróxido, como lo admiten numerosos autores; habiéndonos referido con anterioridad a este asunto (11), exponiendo los argumentos que justificarían adoptar para el grupo funcional peróxido O_2^{--} las siguientes disposiciones:



Según nuestra opinión los dos oxígenos del grupo peróxido se encontrarían ligados por un enlace covalente coordinado, de tal modo, que las valencias de uno de los oxígenos se encontrarían saturadas, mientras que el otro oxígeno dispondría de dos valencias libres, las cuales se saturarían, por ejemplo, con dos átomos de un metal monovalente:



Esta estructura permite justificar mucho más fácilmente las propiedades de los peróxidos y, en particular, su tendencia a descomponerse con desprendimiento de oxígeno, que la estructura clásica basada en la doble cadena de oxígenos:

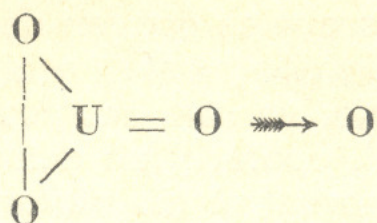


estructura que a nuestro juicio no se ajustaría al comportamiento químico de los peróxidos.

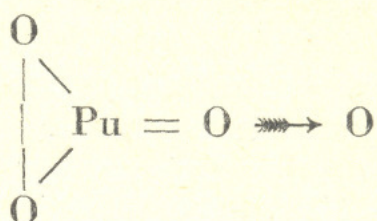
Kosland, Kroner y Spector (25) han hecho un estudio comparativo con los peróxidos de plutonio y de torio, habiendo llegado a la conclusión de que el plutonio se comporta como tetravalente en su peróxido.

Las deducciones experimentales de estos investigadores coinciden con nuestra hipótesis, según la cual los peróxidos de plutonio y de uranio tendrán una estructura similar, comportándose ambos elementos como tetravalentes.

Con anterioridad hemos propuesto (10) para el peróxido de uranio la siguiente fórmula estructural :



Por razones de similitud y de acuerdo con los resultados experimentales de Kosland, Kroner y Spector, indicaríamos para el peróxido de plutonio la siguiente estructura:



La tetravalencia, como valencia predominante en el plutonio. —

Una de las razones que nos han llevado a suponer que el uranio se comporte como tetravalente en sus óxidos, en los uranatos y en los compuestos de uranilo, es la abundancia de sus combinaciones tetravalentes, lo que constituye una similitud con el torio, elemento que también acompaña al uranio en la serie de los actínidos.

El plutonio se caracteriza también por presentarse preferentemente como tetravalente, de tal modo que las primeras cantidades pesables de compuestos de plutonio obtenidas en los laboratorios de Chalk River (Canadá) por Harvey, Heal, Maddock y Rowley (12), fueron el sulfato $(\text{SO}_4)_2\text{Pu}$, el óxido PuO_2 y el yodato $(\text{IO}_3)_4\text{Pu}$. En estas investigaciones se puso de manifiesto en forma muy notable aquella particularidad del plutonio; habiéndose determinado y estudiado en ellas tres estados de oxidación del plutonio, correspondientes a la tri, tetra y hexavalencia, que fueron identificadas polarográficamente por Betts (13).

Harvey, Heal, Maddock y Rowley observaron que las soluciones acuosas de las sales de plutonio tetravalente son rosadas, con excepción del nitrato, cuyas soluciones acuosas son verdes; verificando además que tratando dichas soluciones por el hidróxido de amonio, se forma un precipitado gelatinoso verde pálido de hidróxido de plutonio $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Por calcinación entre 500 y 600° del hidróxido, nitrato y yodato, se obtuvo el óxido PuO_2 .

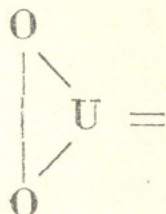
También han observado los referidos investigadores que el plutonio tetravalente entra en la formación de algunos aniones complejos; habiendo preparado además un compuesto amoniacal que suponen sea un plutonato de amonio, así como un derivado nítrico que parece ser un nitrato de plutonilo $(\text{NO}_3)_2\text{PuO}_2$. En los dos compuestos últimamente citados, admiten sus preparadores que intervendría el plutonio hexavalente.

Las investigaciones que se acaban de mencionar ponen de manifiesto la gran similitud que existe en el comportamiento químico del plutonio y del uranio, ya que además de características comunes de carácter general, aparecerían dentro de la química del plutonio dos series de compuestos: los plutonatos y las combinaciones de plutonilo, que serían homólogos de los uranatos y las sales de uranilo.

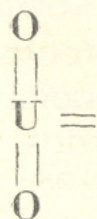
Esta coincidencia tan estrecha de propiedades químicas entre el plutonio y el uranio, conduce a admitir que se mantenga la similitud de valencia en los compuestos homólogos de los elementos citados.

Según hemos indicado anteriormente, las propiedades de los compuestos de uranio nos han llevado a la hipótesis de que el uranio fuera tetravalente en los óxidos, uranatos y sales de uranilo; por lo cual, en vista de la similitud existente entre las combinaciones de uranio y plutonio, suponemos también que el plutonio se comporte como tetravalente en los plutonatos y compuestos de plutonilo.

La tetravalencia del uranio en el radical uranilo. — Teniendo en cuenta por una parte, la característica predominante con que se presenta la tetravalencia en los compuestos de uranio, así como la particular estabilidad del grupo uranilo UO_2^{++} , hemos supuesto que le correspondería la estructura:



en lugar de la generalmente admitida en la actualidad:



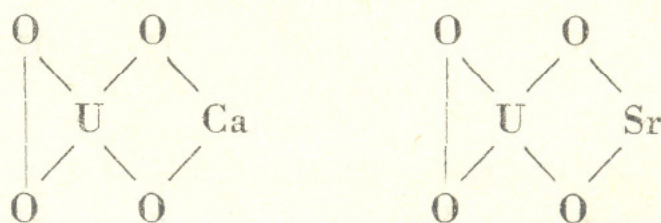
En la fórmula propuesta por nosotros, tendría el radical uranilo una estructura en forma de anillo, que ligaría en forma mucho más íntima a los tres átomos constituyentes. Los átomos de oxígeno se encontrarían ligados entre sí por un enlace covalente, mientras que por otra parte se encontrarían unidos por un simple enlace polar al átomo de uranio, siendo por ello más enérgica esta unión que la correspondiente al doble enlace que actualmente se admite.

Desde este punto de vista habría una coincidencia entre nuestra hipótesis y la opinión de Dieke y Duncan (14), quienes al referirse al carácter de la ligadura entre el oxígeno y el uranio en el radical uranilo, expresan que "en vista de la estabilidad relativamente alta de los compuestos de uranilo, no sería improbable que "la ligadura U-O correspondiera a un tipo más enérgico que el doble enlace".

Según Dieke y Duncan no hay todavía información suficientemente completa que permita afirmar si la unión entre los dos átomos es doble o sencilla; en el primer caso, la distancia entre los átomos debería de ser del orden de 1.58 angströms, mientras que en el segundo sería aproximadamente igual a 1.87 angströms (14). Sin embargo en 1948 Zachariasen (15) ha estudiado la estructura cristalina del fluoruro de uranilo anhidro, llegando a la conclusión de que la distancia U-O determinada experimentalmente, sería de 1.91 angströms.

Si las medidas de Zachariasen son exactas, constituirían un importante argumento en favor de la estructura que hemos propuesto para el ión uranilo UO_2^{++} .

Además ha encontrado Zachariasen que la distancia U-O es igual a 1.91 ± 0.10 , angströms en los cristales de uranato de calcio y uranato de estroncio. Esta coincidencia de valores entre las distancias U-O para el radical uranilo y los uranatos, constituiría un argumento en favor de la estructura propuesta por nosotros para los uranatos (10), según la cual corresponderían a los uranatos de calcio y de estroncio las siguientes estructuras:



que presentan una estrecha similitud con la establecida para el radical uranilo.

Connick, Kasha, McVey y Sheline (24) han hecho estudios espectrofotométricos del plutonio en sus soluciones acuosas, los que han puesto en evidencia la analogía que existe en la estructura fina de los espectros de absorción de los iones uranilo y plutonilo, la que viene a afirmar la idea de que ambos radicales oxigenados tengan una estructura similar.

La hidrólisis de las combinaciones de uranilo. — En los últimos años han sido objeto de particular atención algunos fenómenos que se producen en el transcurso de la hidrólisis de las sales de uranilo, cuya explicación es a nuestro juicio más clara si se realiza adoptando la nueva estructura propuesta para dicho radical.

Crandall (16) realizó en 1949 estudios muy minuciosos sobre la constitución del ión uranilo en las soluciones acuosas, reconociendo al ión UO_2^{++} en las soluciones clorhídricas diluídas, el cual, según dicho investigador, se encontraría covalentemente ligado tanto en dichas soluciones como en los cristales de cloruro de uranilo.

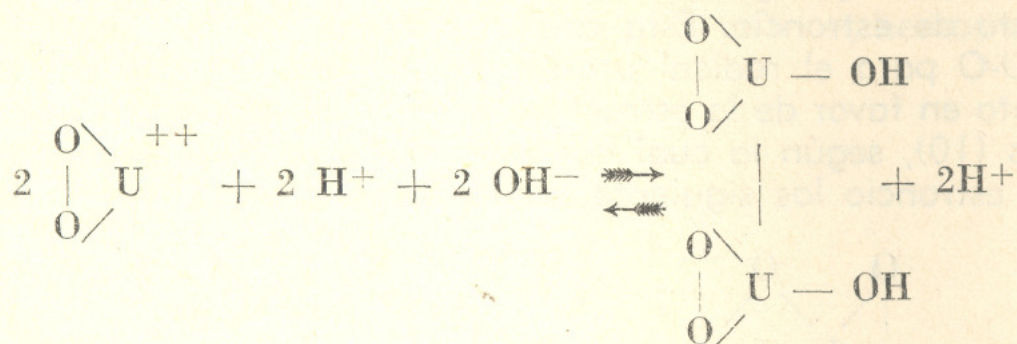
Las investigaciones de Crandall vendrían a confirmar el enlace covalente que ligaría a los átomos de oxígeno de acuerdo con nuestra hipótesis.

En 1948 Faucherre (17) estudió la hidrólisis del nitrato de uranilo estableciendo la siguiente ecuación para el equilibrio de hidrólisis:



Según Faucherre se produciría también en la hidrólisis, la formación simultánea de hidróxido de uranilo $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ coloidal, cuyo producto de solubilidad impondría el pH de la solución.

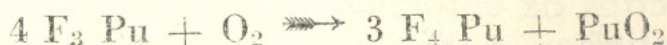
A nuestro juicio, es muy posible que dicho hidróxido corresponda a la fórmula $[\text{UO}_2\text{OH}]_2$, realizándose la hidrólisis de acuerdo con la siguiente ecuación:



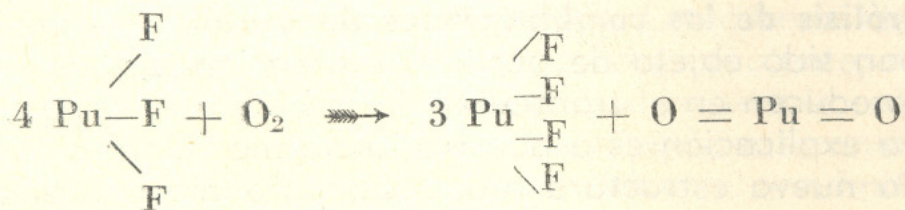
La tetravalencia predominante del plutonio se pone de manifiesto de un modo muy evidente en las reacciones por vía seca de los fluoruros de plutonio con el oxígeno.

Fried y Davidson (26) han observado que el tri y el tetrafluoruro de plutonio se oxidan por encima de 600° formándose dióxido de plutonio con desprendimiento de fluor.

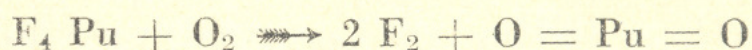
La oxidación del trifluoruro de plutonio correspondería a la reacción:



es decir:

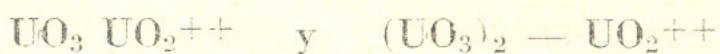


Mientras que la oxidación del tetrafluoruro se produciría del siguiente modo:

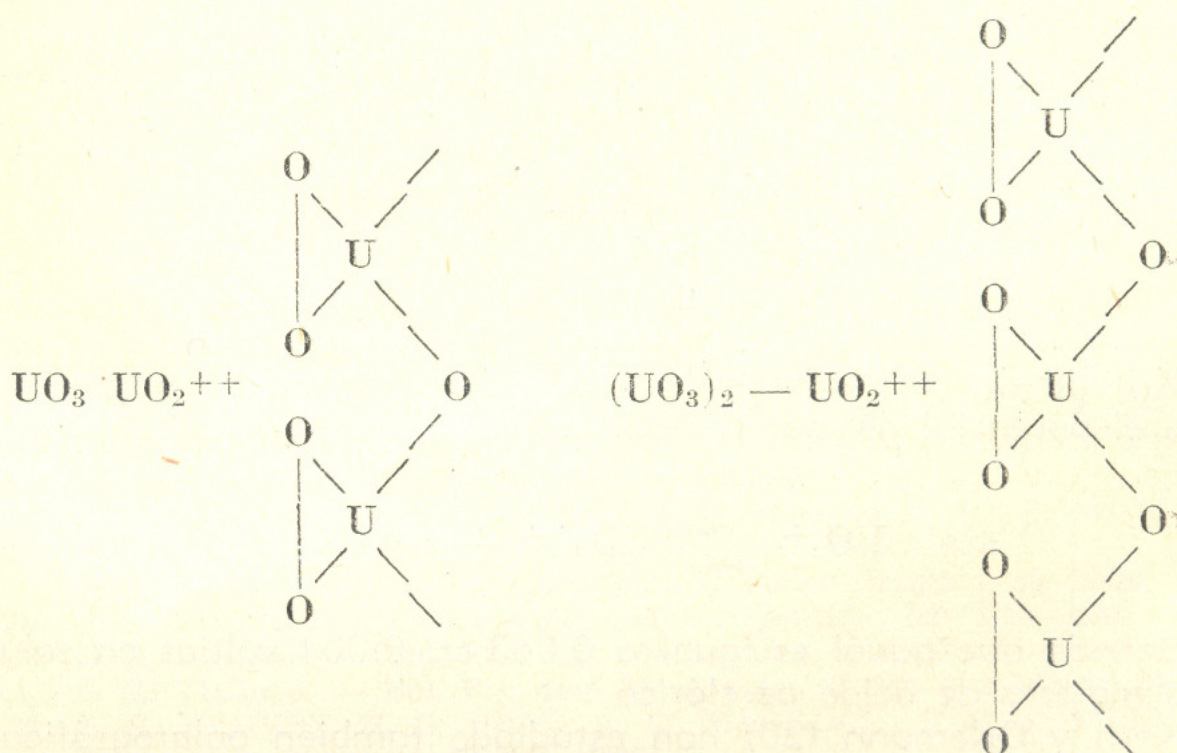


En los dos casos, el producto de la oxidación corresponde a un compuesto de plutonio tetravalente.

Las especies iónicas en las soluciones de uranilo. — Mediante la medida de los espectros de absorción de las soluciones de perclorato de uranilo, Sutton (18) ha llegado a la conclusión de que para pH superiores a 2 existen en dichas soluciones dos especies de iones:

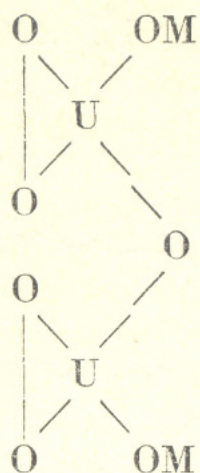


Estas especies de iones vendrían a ser en cierto modo oxipolímeros del ión uranilo, a los que de acuerdo con nuestra hipótesis correspondería las siguientes estructuras:

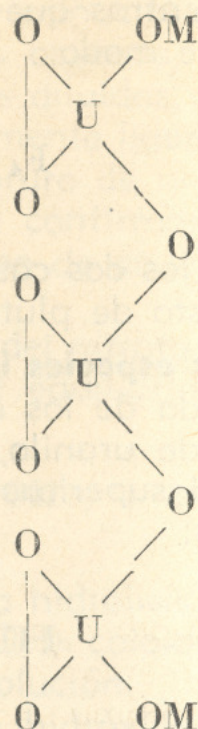


Estas estructuras serían muy similares a las que a nuestro juicio correspondería a los diuranatos y triuranatos:

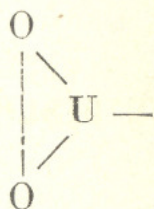
Diuranatos
 $U_2O_7M_2$



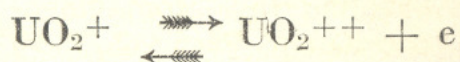
Triuranatos
 $U_3O_{10}M_2$



También se ha encontrado en las soluciones clorhídricas o perclóricas de sales de uranilo, el ión monovalente UO_2^+ el que se atribuye al uranio pentavalente. De acuerdo con nuestra hipótesis, el uranio se comportaría como trivalente en dicho ión, al cual correspondería la estructura:



Kritchevsky y Hindman (19) han determinado polarográficamente el potencial del par reversible:



encontrando que aquél es igual a 0.063 ± 0.004 voltios en soluciones molares de ácido perclórico.

Kern y Orlemann (20) han estudiado también polarográficamente esta reacción, con mucho detalle, en soluciones de ácido perclórico de concentraciones variables entre 0.01 y 0.05 M, llegando a la conclusión de que el uranio es pentavalente en el ión UO_2^+ , contra lo que nosotros suponemos.

Krauss, Nelson y Johnson (21) han realizado un estudio comparativo de las propiedades del uranio, neptunio y plutonio, verifi-

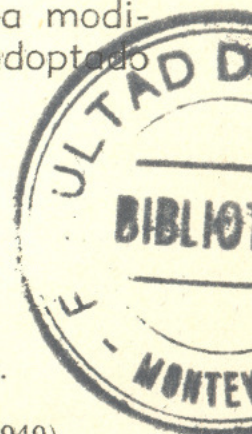
cando la existencia de los iones UO_2^+ y NpO_2^+ , que se caracterizan por tener espectros de absorción similares.

La existencia del ión inestable UO_2^+ ha sido verificada también por Heal y Thomas (22) quienes también admiten que el uranio se comporta en este caso como pentavalente; lo que por otra parte es indiscutible para los que admiten la hexavalencia del uranio en el radical uranilo.

La hexavalencia del uranio en el radical uranilo hubiera resultado indiscutible si se hubiera mantenido para el uranio la ubicación que le diera Mendelejeff en el grupo VI del cuadro periódico, conjuntamente con el molibdeno y el tungsteno que se caracterizan por ser preferentemente hexavalentes; pero las investigaciones experimentales realizadas sobre los elementos transuranianos han puesto de manifiesto la necesidad de trasladar al uranio al grupo III del cuadro periódico, en que se ha ubicado la serie de los actínidos. Creemos por ello que es necesario revisar la estructuración de las combinaciones de uranio, a los efectos de determinar si debe mantenerse o no la estructuración antigua hoy universalmente admitida; nosotros entendemos que la estructuración de las combinaciones oxigenadas no se ajusta a la realidad.

Por otra parte, la estrecha similitud que presentan las combinaciones de uranio y de plutonio, hace suponer que deba modificarse también la estructuración hexavalente que se ha adoptado para los compuestos de plutónilo y los plutonatos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- (1) G. T. SEABORG. — Chem. and Eng. News. XXIII, 23, 2190 (1945).
- (2) G. E. VILLAR. — Bol. Facultad Ing. Montevideo, 5, 233 (1938).
- (3) J. J. KATZ, D. M. GRUEN. — J. Am. Chem. Soc. 71, 2106-12 (1949).
- (4) R. H. BETTS, B. G. HARVEY. — J. Chem. Phys. 16, 1089-90 (1948).
- (5) M. KASHA. — J. Chem. Phys. 17, 349 (1949).
- (6) G. E. VILLAR. — Bol. Facultad Ing. Montevideo. 3, N.º 2, 167-76 (1946).
- (7) G. E. VILLAR. — Bol. Soc. Quim. Perú. 13, 73-93 (1947).
- (8) G. E. VILLAR. — Anales Asoc. Quim. y Farm. Uruguay. 50. 16-26.
- (9) G. E. VILLAR. — Anales Asoc. Quim. Argentina. 180. 5-18 (1948).
- (10) G. E. VILLAR. — Bol. Fac. Ing. Montevideo. 3, N.º 3, 331-44 (1949).
- (11) G. E. VILLAR. — Bol. Fac. Ing. Montevideo. 3, N.º 3, 257-70 (1949).
- (12) B. G. HARVEY, H. G. HEAL, A. G. MADDOCK, E. L. ROWLEY. — J. Chem. Soc. (London). 1010-21 (1947).
- (13) R. H. BETTS. — Proc. Conf. Nuclear Chem., Chem. Inst. Can. (Ottawa), 68-76 (1947).
- (14) G. H. DIEKE, A. B. F. DUNCAN. — Spectroscopic properties of uranium compounds. Mc Graw-Hill Book C.º, Inc. (1949).
- (15) W. H. ZACHARIASEN. — Acta Cryst. 1, 265-8 (1948).
- (16) H. W. CRANDALL. — J. Chem. Phys. 17, 602-6 (1949).
- (17) J. FAUCHERRE. — Compt. rend. 25, 1367-69 (1948).

- (18) J. SUTTON. — Natl. Research Council Can., At. Energy Project Div. Research CRC 325 (N. R. C. N.° 1612) (1947).
- (19) E. S. KRITCHEVSKY, J. C. HINDMAN. — J. Am. Chem. Soc. 71, 2096-2102 (1949).
- (20) D. M. H. KERN, E. F. ORLEMANN. — J. Am. Chem. Soc., 71, 2102-6 (1949).
- (21) K. A. KRAUSS, F. NELSON, G. L. JOHNSON. — J. Am. Chem. Soc., 71, 2510-17 (1949).
- (22) H. G. HEAL, J. G. N. THOMAS. — Trans. Faraday Soc., 45, 11-20 (1949).
- (23) J. C. HINDMAN. — Ionic species of plutonium present in aqueous solution of different acids. — G. T. SEABORG, J. J. KATZ, W. M. MANNING. — The transuranium elements. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, (1949)
- (24) R. E. CONNICK, M. KASHA, W. H. McVEY, G. E. SHELINE. — Spectrophotometric studies of plutonium in aqueous solution. — G. T. SEABORG, J. J. KATZ, W. M. MANNING. — The transuranium elements. — McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1949).
- (25) D. E. KOSLAND Jr., J. C. KRONER, L. SPECTOR. — Peroxides of plutonium and thorium. — G. T. SEABORG, J. J. KATZ, W. M. MANNING. — The transuranium elements. — McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1949).
- (26) S. FRIED, N. R. DAVIDSON. — Studies in the dry chemistry of plutonium fluorides. — G. T. SEABORG, J. J. KATZ, W. M. MANNING. — The transuranium elements. — McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1949).

— oOo —