
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO CODA

Ricerche sulla struttura cristallina dell'andersonite

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p. 299–304.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_299_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

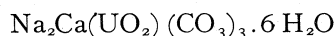
<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Ricerche sulla struttura cristallina dell'andersonite* ^(*). Nota di ALESSANDRO CODA, presentata ^(**) dal Socio G. CARROBBI.

INTRODUZIONE.

L'andersonite è un minerale raro contenente uranio trovato nella miniera di Hillside, Arizona [1], che si presenta sotto forma di minuscoli cristalli ad abito pseudo-cubico, giallo-verdi e fluorescenti. L'andersonite si può ottenere aggiungendo ad una soluzione di carbonato di potassio una soluzione di nitrato d'uranile, e quindi, a neutralità, una soluzione di nitrato di sodio e di calcio [1]. Nella presente ricerca si è fatto uso di un cristallo di andersonite ottenuto per sintesi, il cui diffrattogramma è identico a quello del minerale naturale ⁽¹⁾.

Nel lavoro citato si trovano i seguenti dati: formula chimica



cristalli romboedrici con costanti reticolari

$$a = 13,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 86^\circ 56' \pm 30'$$

in una cella unitaria sono contenute sei molecole di $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{sp}} = 2,8$; $d_{\text{calc}} = 2,86$); il gruppo spaziale è $R\bar{3}$ o $R\bar{3}$.

DATI SPERIMENTALI E GRUPPO SPAZIALE.

Di un cristallo artificiale di andersonite montato su una camera a precessione sono state registrate oltre 2000 riflessioni della radiazione $\text{MoK}\alpha$ per le zone $[100]$, $[101]$ e $[10\bar{1}]$, livelli 0, 1, 2, ed anche il livello 3 per la $[100]$ ⁽²⁾.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia – Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R. Sezione di Pavia.

(**) Nella seduta del 9 marzo 1963.

(1) Secondo una comunicazione privata di cui si ringrazia l'ing. Jiří Čejka, giunta quando la ricerca era già in corso, si possono ottenere ottimi cristalli di andersonite lasciando a riposo una soluzione di:

10,04 g di nitrato d'uranile esaidrato

6,32 g di carbonato di sodio

4,72 g di nitrato di calcio tetraidrato

il volume totale è di circa 150 cc ed il pH intorno a 6,5 unità. La sintesi proposta recentemente da R. MEYROWITZ e D. ROSS, « Geol. Survey Res. », B-266 (1961) – non sembra dare un prodotto puro perchè cristallizza contemporaneamente della calcite.

(2) Il campione ed i fotogrammi sono stati realizzati all'Università di Firenze (Istituto di Mineralogia) dal prof. F. Mazzi – con la collaborazione del dott. F. Rinaldi – e dallo stesso ceduti all'autore del presente articolo.

Le intensità, lette in un primo tempo visualmente ed in un secondo tempo con un microdensitometro Nonius (si è usata la media delle due misure), sono state corrette con il fattore di Lorentz-polarizzazione [2-3].

Le costanti reticolari sono state così confermate; la simmetria delle diffrazioni ottenute è del tipo $R\bar{3}m$, e rimane quindi accertato che i gruppi spaziali riportati in letteratura ($R3$ e $R\bar{3}$) sono errati. Vi è possibilità di scelta fra i gruppi spaziali $R\bar{3}m$, $R3m$ e $R32$, di cui soltanto il primo è centrosimmetrico. Un test sulla centrosimmetria, sia sperimentale che attraverso una statistica delle intensità, ha scarse probabilità di successo perché gli atomi di uranio sono in posizione centrosimmetrica qualunque sia il gruppo spaziale scelto, come verrà chiarito più avanti; poiché il contributo alle intensità dato dall'uranio è piuttosto rilevante, non è possibile per questa via giungere al vero gruppo spaziale. Si è quindi iniziata la ricerca adottando il gruppo spaziale a maggior simmetria, $R\bar{3}m$, che è stato confermato dal buon accordo ottenuto fra F_o e F_c .

RICERCHE SULLA STRUTTURA.

Con i riflessi $h k o$ si è compiuta una proiezione di Patterson parallelamente ad uno spigolo del romboedro, che ha permesso di attribuire le coordinate agli atomi di uranio (vedi figura). I massimi più importanti sono stati indicati con lettere; ad A, B, C, D corrisponde un'altezza circa doppia di quella di E, F. Nella seguente tabella le coordinate hanno un valore approssimativo e sono espresse in sessantesimi del lato della cella:

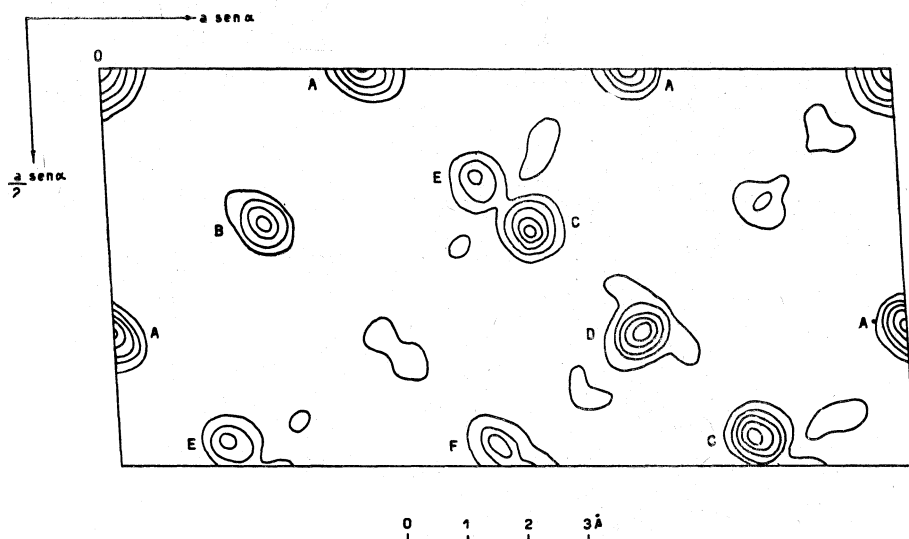


Fig. 1.

	u	v
A	0	20
B	12	12
C	48	28
D	40	20
E	28	8
F	28	28

Questi massimi sono presumibilmente dovuti a distanze U—U. Nella cella elementare sono contenuti sei atomi di uranio che, nel gruppo spaziale $R\bar{3}m$, devono trovarsi su una posizione speciale, e cioè su un piano di simmetria o su un asse binario; le posizioni sugli assi binari non sono coerenti con i massimi Patterson, mentre quelle sul piano di simmetria:

(m) $x, x, z; x, z, x; z, x, x$; e centrosimmetriche

danno luogo alle seguenti coordinate per i massimi Patterson non equivalenti della proiezione (escludendo il massimo all'origine):

u	v
0	$x - z$
$x + z$	$x + z$
$2x$	$x + z$
$x - z$	$-x + z$
$2x$	$2z$
$2x$	$2x$

I primi quattro massimi si ripetono un numero doppio di volte rispetto agli ultimi due. Questa tabella, messa in relazione con la precedente, permette subito di ricavare:

$$x \sim 14$$

$$z \sim 34$$

Se il gruppo spaziale fosse $R\bar{3}m$ o $R32$ la posizione a molteplicità 6 sarebbe del tipo generale x, y, z , che dà luogo ad un numero molto elevato di massimi Patterson per le distanze U—U; questo non è il nostro caso, sicché si deve concludere che anche con questi gruppi spaziali gli atomi d'uranio formerebbero un insieme centrosimmetrico definito dalle coordinate sopra ricavate ⁽³⁾.

(3) Per il gruppo $R\bar{3}m$ si dovrebbero scegliere due gruppi di posizioni equivalenti speciali a molteplicità 3, la prima definita da x, y, z , la seconda da $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; per il gruppo $R32$ si dovrebbe scegliere la posizione generale a molteplicità 6 definita da x, y, z .

A causa del numero elevato di atomi che si trovano nella cella elementare ($144 + 72$ atomi d'idrogeno, se si accetta come valida la formula data in letteratura), la proiezione di Patterson è affetta da un numero enorme di sovrapposizioni e non ha permesso di attribuire altre coordinate. D'altra parte, se si ammette che il segno dei fattori di struttura sia uguale, nella maggior parte dei casi, al segno dei fattori dell'uranio, che è l'elemento avente il numero atomico di gran lunga più elevato, si può eseguire una proiezione di Fourier normalmente alla base del romboedro. Ciò è stato realizzato utilizzando dei fattori atomici per l'uranio corretti per la dispersione anomala (dato che entra in gioco la soglia di dispersione relativa alla radiazione del molibdeno) [4]. Senonché anche la proiezione così ottenuta presenta un numero di sovrapposizioni tanto elevato da rendere incerta l'attribuzione delle coordinate, e la situazione non migliora togliendo ad essa il contributo dell'uranio. Si è allora utilizzato il blocco di oltre 2000 riflessi registrati, attribuendo agli F_o i segni dei fattori dell'uranio, per eseguire 4 proiezioni della densità elettronica ad intervalli di $1/8$ del lato della cella.

Così facendo si è riusciti ad ottenere le coordinate approssimate degli atomi di Ca, Na e di numerosi atomi d'ossigeno. Con un calcolo di fattori di struttura relativo ai riflessi $h k o$, eseguito sul calcolatore Olivetti Elea 9003, ed usando: le coordinate degli atomi citati e degli atomi di carbonio considerati sul centro dei triangoli CO_3 ; due fattori termici isotropi, uno per l'uranio pari a 0,50 ed uno comune a tutti gli altri atomi pari a 1,40; i fattori atomici ricavati secondo le formule di Vand, Eiland e Pepinsky [5] – si è subito ottenuto un buon accordo fra F_o e F_c ($R = 0,24$, mentre dal confronto fra F_o e F_u nel calcolo precedente si era ottenuto $R = 0,32$). La raffinazione si è compiuta con sintesi delle differenze e con un ciclo di minimi quadrati sulle posizioni dell'uranio, che possono considerarsi definitive; il valore di R per i riflessi $h k o$ osservati è diminuito dal valore iniziale 0,24 al valore finale 0,13.

Nella Tabella seguente sono riportate, in millesimi del lato della cella romboedrica, le coordinate allo stadio attuale della ricerca:

	x	y	z	pos. eq.		x	y	z	pos. eq.
U	236	236	565	6	O ₆	325	325	500	6
Ca	398	398	032	6	O ₇	150	150	633	6
Na ₁	658	658	201	6	(H ₂ O) ₁ . .	273	273	950	6
Na ₂	023	023	633	6	(H ₂ O) ₂ . .	450	450	683	6
O ₁	113	113	318	6	(H ₂ O) ₃ . .	088	912	500	6
O ₂	136	255	411	12	(H ₂ O) ₄ . .	068	234	866	12
O ₃	201	354	701	12	C ₁	166	166	377	6
O ₄	110	382	566	12	C ₂	135	413	653	12
O ₅	092	498	683	12					

Nella struttura appare certa la presenza del raggruppamento anionico $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ già noto in questa serie di composti, e per la cui descrizione particolareggiata si rinvia ad un altro lavoro [6]: un atomo di uranio e tre triangoli CO_3 che fanno corona si dispongono quasi planarmente; i due atomi di ossigeno di UO_2 si trovano da parti opposte sulla perpendicolare al piano dei triangoli CO_3 nel punto rappresentativo dell'atomo d'uranio; la coordinazione dell'uranio è a bipiramide esagonale. I due atomi di sodio, non equivalenti, hanno coordinazione ottaedrica e gli atomi di calcio coordinazione 7. Ecco l'elenco delle distanze ed angoli di legame, che non sono da considerarsi definitivi:

Coordinazione intorno all'uranio:

$\text{U}-\text{O}_6$ (uranile)	(1)	1,84 Å	$\text{O}_2\widehat{\text{U}}\text{O}_4$	(2)	66° 19'
$\text{U}-\text{O}_7$ (»)	(1)	1,80 »	$\text{O}_3\widehat{\text{U}}\text{O}_4$	(2)	53° 3'
$\text{U}-\text{O}_2$ (CO_3)	(2)	2,45 »	$\text{O}_2\widehat{\text{U}}\text{O}_2$	(1)	51° 47'
$\text{U}-\text{O}_3$ (»)	(2)	2,44 »	$\text{O}_3\widehat{\text{U}}\text{O}_3$	(1)	69° 3'
$\text{U}-\text{O}_4$ (»)	(2)	2,46 »			

I triangoli CO_3 sono costituiti una volta da $\text{O}_1-\text{O}_2-\text{O}_2$ e due volte da $\text{O}_3-\text{O}_4-\text{O}_5$.

Coordinazione intorno al calcio:

$\text{Ca}-\text{O}_2$	(2)	2,26 Å
$\text{Ca}-\text{O}_4$	(2)	2,48 »
$\text{Ca}-\text{O}_5$	(2)	2,32 »
$\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_1$	(1)	2,67 »

Coordinazione intorno a Na_1 :

Na_1-O_3	(2)	2,30 Å
Na_1-O_5	(2)	2,60 »
$\text{Na}_1-(\text{H}_2\text{O})_1$	(1)	2,29 »
$\text{Na}_1-(\text{H}_2\text{O})_2$	(1)	2,47 »

Coordinazione intorno a Na_2 :

Na_2-O_1	(1)	2,63 Å
Na_2-O_7	(1)	2,41 »
$\text{Na}_2-(\text{H}_2\text{O})_3$	(2)	2,43 »
$\text{Na}_2-(\text{H}_2\text{O})_4$	(2)	2,53 »

L'indagine tuttavia non è ancora conclusa, come testimonia l'ultima sintesi delle differenze, ed il non perfetto accordo della proiezione di Fourier ottenuta con i riflessi $h k 0$ e le proiezioni parziali ottenute usando tutti i riflessi. Inoltre delle 36 molecole d'acqua previste dalla formula chimica per la cella elementare sono state ricavate solo le posizioni di 30; le sei molecole mancanti non trovano spazio in misura adeguata nel modello proposto. Il buon accordo che, malgrado tutto, si è riusciti ad ottenere fra F_o e F_c è probabilmente dovuto al peso preponderante che sugli F_c hanno gli atomi di uranio.

È in programma da una parte una serie di raffinazioni che prevede l'utilizzazione di tutti i fattori di struttura registrati e che avverrà con i programmi del calcolatore Olivetti Elea 6001, dall'altra una serie di accurate analisi del contenuto in acqua dell'andersonite.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. M. AXELROD, F. S. GRIMALDI, C. MILTON e K. J. MURATA, *The uranium minerals from the Hillside Mine, Yavapai County, Arizona*, « Am. Min. », 36, 1 (1951).
- [2] R. D. BURBANK, *Upper level precession photography and the Lorentz-polarization correction*, Part I. « Rev. Sci. Instr. », 23, 321-327 (1952).
- [3] H. J. GRENVILLE-WELLS and S. C. ABRAHAMS, *Upper level precession photography and the Lorentz-polarization correction*, Part II « Rev. Sci. Instr. », 24, 871, (1953).
- [4] R. B. ROOF JR., *Experimental Atomic Scattering Factors and Anomalous Dispersion Corrections for Th, U, and Pu*, « Acta Cryst. », XIV, 934 (1961).
- [5] V. VAND, P. F. EILAND, R. PEPINSKY, *Analytical Representation of Atomic Scattering Factors*, « Acta Cryst. », X, 303, (1957).
- [6] F. MAZZI e F. RINALDI, *La struttura cristallina del $K_3Na(UO_2)(CO_3)_3$* , « Per. Min. » XXX, 1 (1961).