
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

STEFANOE BONATTI, MIRELLA TROYSI

**Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile. -
I. $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rombico
pseudotetragonale**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 236-243.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_236_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. — *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile.* — I. $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rombico pseudotetragonale (*).
Nota di STEFANO BONATTI e MIRELLA TROYSI, presentata (**) dal
Corrisp. S. BONATTI.

In questi ultimi anni molte ricerche sui dialchiditiocarbammati dei metalli pesanti sono state condotte da vari Autori ed in particolare sopra i dietilditiocarbammati soprattutto conseguentemente ad applicazioni analitiche su basi colorimetriche. I prodotti di reazione tra sali di uranile e i dietilditiocarbammati alcalini sono frequentemente citati nella letteratura chimica e sono illustrati metodi analitici colorimetrici basati appunto sull'intensa colorazione rossa delle soluzioni, sia in acqua sia in solventi organici, dei composti dell'uranile col radicale dietilditiocarbammico.

Poche invece e del tutto incomplete, come risulterà dall'esposizione delle nostre ricerche, le conoscenze sulle fasi solide che possono ottenersi dalle reazioni tra sali di uranile e dietilditiocarbammati alcalini. Il Malatesta in una nota del 1939 [1] descrive il precipitato ottenuto per doppio scambio da nitrato di uranile e dietilditiocarbammato sodico in soluzioni concentrate; questo risulta solubile in solventi organici e, in particolare, in etere acetico. Da queste soluzioni ottiene dei cristalletti rossi, assai stabili, solubili anche in acqua. L'Autore ritiene che il prodotto della cristallizzazione sia ben omogeneo e, attraverso la determinazione quantitativa dell'uranio dell'azoto e dello zolfo, dà come formula chimica $\text{UO}_2[\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

H. Malissa e F. Miller [2] nel 1952, in una serie di ricerche sui sali metallici dell'acido dietilditiocarbammico e dei suoi derivati, descrivono il precipitato ottenuto con sali di uranile come una massa cristallina di colore arancione senza peraltro indagare sull'effettiva costituzione del corpo di fondo ottenuto. Anche in lavori successivi di H. Malissa con altri collaboratori [3] il problema dell'effettiva costituzione del precipitato arancione ottenuto da sali di uranile con i dietilditiocarbammati alcalini non è preso in considerazione.

Ralph A. Zingaro [4] nel 1956 prepara per reazione del dietilditiocarbammato di sodio con nitrato di potassio e solfato di uranile un precipitato arancione che secca nel vuoto con acido solforico; propone sulla base della determinazione del K e del U la formula: $\text{KUO}_2\text{R}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Identifica inoltre, attraverso lo studio di spettri di assorbimento, un complesso dalla formula $\text{UO}_2\text{R}_2\text{K}_2\text{UO}_2\text{R}_4$.

(*) C.A.M.E.N., Reparto Geochimico Mineralogico, Pisa.

C.N.R., Centro Nazionale di Cristallografia, IV Sez., Pisa.

(**) Nella seduta del 9 novembre 1963.

R.G. Jones[5] ed altri nel 1957 descrivono un metodo generale per la preparazione dei dialchiliditiocarbammati di uranio. Ricristallizzando, da alcool al 95 % caldo, il dietilditiocarbammato di uranile ottengono una massa, che ritengono omogenea, di cristalletti rosso intenso.

Sulla base della determinazione quantitativa dell'uranio e dello zolfo propongono la formula bruta $C_{18}H_{44}N_2O_6S_4U$ corrispondente ad un dietilditiocarbammato di uranile con quattro etanoli di cristallizzazione.

Nel 1961 H. Malissa e H. Kolbe Rohde [6] preparano nuovamente i dietilditiocarbammati di vari metalli tra i quali l'uranio. Il sale di uranio ottenuto è descritto come cristalletti rosso-giallo di forma cubica. Gli Autori ne riportano le distanze reticolari ottenute da spettri di polvere. Sulla base della determinazione del solo carbonio propongono, dubitosamente, la formula: $U[S_2CN(C_2H_5)_2]_6$.

Nell'intento di estendere la serie di ricerche cristallografiche e strutturali già da tempo intraprese su gli xantogenati e dietilditiocarbammati dei metalli allo scopo di indagare sui legami tra zolfo e metalli pesanti, abbiamo anche noi ripetuto la preparazione del dietilditiocarbammato di uranile per reazione tra nitrato di uranile e dietilditiocarbammato sodico. Riferiamo in questa prima nota sui risultati, di inaspettato interesse, da noi fin'ora ottenuti applicando come metodologia lo studio cristallografico, ottico e diffrattometrico, oltreché analitico, dei corpi di fondo ottenuti.

Detti esami hanno permesso di accertare quanto segue:

1° dalla comune reazione, in soluzione acquosa, nitrato di uranile e dietilditiocarbammato di sodio si formano composti generalmente solubili nell'acqua, ma, operando a concentrazioni elevate, si ha anche formazione immediata di un precipitato cristallino;

2° filtrando il precipitato formatosi all'atto della reazione, dalla soluzione fortemente colorata in rosso continuano a separarsi per qualche giorno nuovi cristalli e questo non conseguentemente all'evaporazione dell'acqua;

3° nei corpi di fondo ottenuti spessissimo compaiono due o più fasi cristalline. Queste si formano sia contemporaneamente sia in tempi successivi;

4° i cristalli formati all'atto della reazione o immediatamente dopo, possono, lasciati in presenza della propria acqua madre, scomparire ed essere sostituiti da nuove fasi cristalline;

5° i fattori che regolano la formazione dell'una o dell'altra fase cristallina (concentrazione dei reagenti, pH, temperatura, ecc.) agiscono in modo determinante per variazioni minime. Due precipitazioni, avvenute in condizioni apparentemente molto simili, possono dare corpi di fondo diversi;

6° i cristalli deposti da soluzione acquosa sono solubili in determinati solventi organici. Generalmente dalle soluzioni in solventi organici si ridepositano per evaporazione fasi cristalline diverse da quelle disciolte, intendendo per diverse fasi cristalline sia i polimorfi, sia sostanze a differente composizione chimica. Alcune fasi cristalline si conservano a lungo sottratte dal solvente, altre sfioriscono più o meno rapidamente.

Abbiamo intrapreso lo studio sistematico dei vari corpi di fondo che si ottengono dalle soluzioni acquose e da quelle in liquidi organici. Notevoli difficoltà insorgono soprattutto dalla necessità frequentissima di dover separare manualmente al binoculare i diversi cristalli, con ottenimento di quantitativi puri tanto piccoli da rendere delicate e incerte le determinazioni analitiche. Inoltre sovente i cristalli non superano in grandezza frazioni di millimetro e mal si prestano alle misure goniometriche e diffrattometriche; quando si hanno cristallizzazioni più grandi, facce curve o striate e notevoli distorsioni rendono ancor più difficili le misure cristallografiche. L'identificazione delle fasi che, sottratte al solvente, rapidamente sfioriscono, può non essere possibile almeno con le metodologie da noi adottate.

Le fasi cristalline da noi sicuramente identificate e differenziate, ottenibili per reazione tra nitrato di uranile e dietilditiocarbammato sodico, sono:

1° fase rombica pseudotetragonale: questa fase è stata da noi ampiamente studiata e i risultati ottenuti sono appunto oggetto di questa prima nota;

2° fase cubica: forme presenti $\{100\}$, $\{110\}$; reticolo cubico; $a_0 = 18,8 \text{ \AA} \pm 0,1$; spettro di polvere;

3° fase trigonale: forme presenti: $\{10\bar{1}1\}$ con subordinata la $\{11\bar{2}0\}$; $c/a = 0,434$; $a_0 = 34,1 \text{ \AA} \pm 0,1$; $c_0 = 14,8 \text{ \AA} \pm 0,1$;

4° fase rombica; identificata dai dati cristallografici e ottici;

5° fasi monocline: esistono due fasi monocline identificate e differenziate dai dati cristallografici e ottici;

6° fase triclina pseudomonoclinale: identificata dai dati cristallografici e ottici;

7° altre fasi non riferibili alle precedenti ma non ancora identificate.

Diamo ora descrizione sufficientemente compiuta della fase rombica pseudotetragonale. Per altre fasi, alcune già da noi ben inquadrata cristallograficamente, mancano ancora dati sufficienti per stabilirne l'esatta composizione chimica e saranno descritte in note successive.

Fase rombica pseudotetragonale $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Cristallografia: Sistema rombico, classe bipiramidale: $m m m$; $a : b : c = 1,012 : 1 : 0,834$ (rapporto affinato con diffrattogrammi). Forme frequenti $\{111\}$, $\{001\}$; infrequenti: $\{010\}$, $\{100\}$, $\{101\}$.

Angoli	Misurati	Calcolati
$(111) \wedge (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$77^\circ 44'$	$77^\circ 40'$
$(111) \wedge (\bar{1}11)$	$75^\circ 40'$	$75^\circ 55'$
$(111) \wedge (1\bar{1}\bar{1})$	$75^\circ 40'$	$75^\circ 26'$

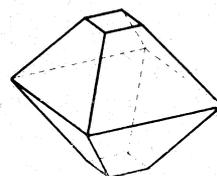


Fig. 1.

Al goniometro la piccola differenza degli angoli tra le facce (111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) e le (111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) cade entro gli errori di misura, cosicché morfologicamente il cristallo alle comuni misure goniometriche risulta a simmetria tetragonale. La forma usuale dei cristalli è quella della fig. 1.

Cella elementare: Gruppo spaziale C_{mca} delle Tabelle Internazionali (1952) con permuta (per conservare come asse c l'asse pseudoquaternario in coincidenza con l'unico asse ottico) di a con \bar{c} , ottenendo quindi il gruppo A_{cam} ; $a_0 = 23,82 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $b_0 = 23,56 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $c_0 = 20,80 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Contiene 16 molecole.

Proprietà ottiche: Uniassico con birifrazione negativa. L'asse ottico emerge dalla (001) perfettamente centrato. Birifrazione debole. Colorazione rosso intensa. Pleocroismo assente.

Per reazione in soluzione acquosa del nitrato di uranile col dietilditiocarbammato sodico nelle proporzioni stechiometriche volute dalla formula sopra riportata, il composto non si ottiene né come precipitato immediato né per successiva lenta cristallizzazione; la fase solida sopra descritta si può ottenere aggiungendo ad una soluzione satura di dietilditiocarbammato sodico (50 cc) circa 20 cc di una soluzione N/20 di nitrato di uranile.

Il prodotto della reazione è parzialmente solubile in acqua; filtrato il precipitato, dalla soluzione intensamente colorata in rosso, si separano lentamente minuti cristallotti del composto. Raramente si ottengono solo i cristalli rombici pseudotetragonali, compaiono anche altre fasi cristalline. Non ci è stato possibile precisare con esattezza le modalità operative per ottenere solo la fase rombica pseudotetragonale. Il composto è insolubile in cherosene e in benzolo; poco solubile in acqua, in cloroformio, in acetato di etile, alcool etilico; molto solubile in acetone dalla cui soluzione ricristallizza per evaporazione una nuova fase cristallina.

L'analisi chimica ha dato i seguenti risultati nei quali si rispecchiano le difficoltà conseguenti alla scarsità del quantitativo di composto puro ottenuto per separazione manuale al binoculare:

	calcolato	ottenuto
1 Na =	2,904	2,96 (Na = 2,73, K = 0,23) ⁽¹⁾
1 UO ₂ =	34,096	33,10
15 C =	22,751	23,23
3 N =	5,306	5,35
6 S =	24,296	23,69
36 H =	4,582	4,24
3 O =	6,061	5,93 (da H ₂ O persa a 105°)
	<hr/> 100,00-	<hr/> 98,50

(1) A un riscontro il dietilditiocarbammato sodico usato risultò contenere anche piccole quantità del sale potassico.

Nonostante i mediocri risultati analitici ottenuti riteniamo esatta la formula chimica proposta. La determinazione del peso specifico avvalorata la validità della formula.

Il peso specifico è stato determinato al picnometro usando come liquido il cherosene, che ben si presta alla determinazione picnometrica di questi tipi di composti bagnando perfettamente la sostanza senza scioglierla e portando raramente alla formazione di bollicine d'aria sempre facilmente eliminabili. Il peso specifico è risultato 1,738.

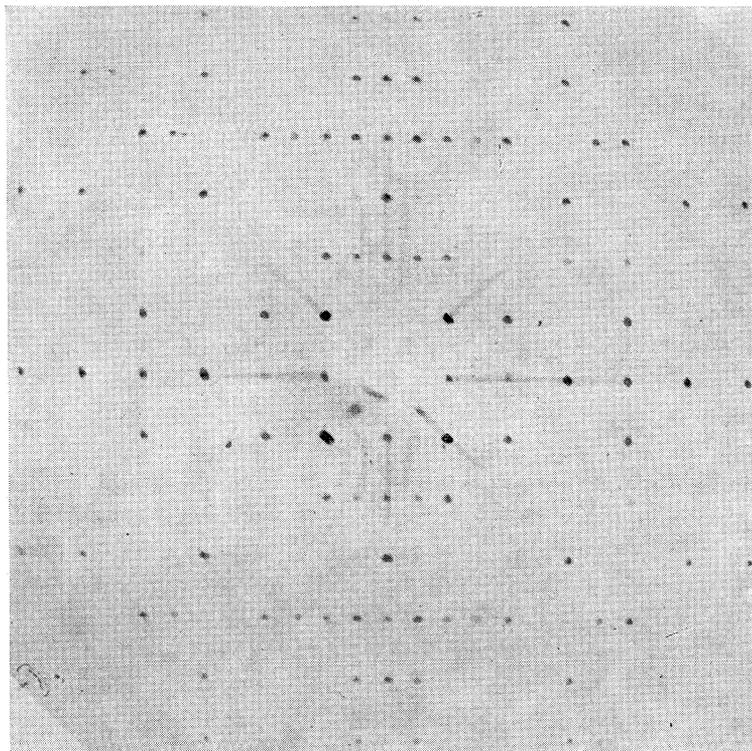


Fig. 2.

Dal volume della cella (11663 \AA^3) si può calcolare che siano presenti nella cella 15,42 molecole del composto, ciò vale 16 molecole, dato che i pesi specifici al picnometro risultano generalmente approssimati per difetto. Il risultato è probante inquantoché la presenza di 16 molecole nella cella ben risponde alle esigenze di simmetria e di pseudosimmetria del cristallo e porta a una densità teorica di 1,804.

Il composto, che all'esame morfologico e ottico era stato interpretato come appartenente al sistema tetragonale, solo agli esami diffrattometrici si è dimostrato a simmetria rombica pseudotetragonale. Sono stati eseguiti spettri di cristallo rotante secondo $[001]$ e $[100]$, di Weissenberg equatore

secondo [001], di Buerger secondo [001], [100], [010] equatore e primo strato. Nella fig. 2 è riportato lo spettro Buerger [001] equatore molto caratteristico inquantoché rivela la indubbia simmetria rombica su prisma a base quadrata. Una serie di misure di precisione interpretate statisticamente hanno permesso di segnalare una differenza fra a_0 e b_0 ($23,82 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $23,54 \pm 0,06 \text{ \AA}$) di circa $0,28 \text{ \AA}$, differenza che deve essere ritenuta effettiva inquantoché lo scarto supera quattro volte l'errore possibile stimato. Particolarità dello spettro di polvere confermano, come sarà detto, la non identità di a_0 con b_0 . La pseudosimmetria tetragonale porta ad assumere come asse c ($20,80 \pm 0,06 \text{ \AA}$) l'asse di pseudosimmetria quaternaria. La cella risulta quindi rombica con centratura (100). Sono state riscontrate le seguenti condizioni di possibile riflessione:

Dagli spettri	Gruppo spaziale A_{cam}	Gruppo spaziale C_{mca}
$hkl : k+l=2n$	$hkl : k+l=2n$	$hkl : h+k=2n$
$hk0 : k=2n$	$hk0 : (k=2n)$	$0kl : (k=2n)$
$h0l : h=2n, l=2n$	$h0l : h=2n, (l=2n)$	$h0l : l=2n, (h=2n)$
$0kl : k=2n, l=2n$	$0kl : l=2n, (k=2n)$	$hk0 : h=2n, (k=2n)$
$00l : l=2n$	$00l : (l=2n)$	$h00 : (h=2n)$
$0k0 : k=2n$	$0k0 : (k=2n)$	$0k0 : (k=2n)$
$h00 : h=2n$	$h00 : (h=2n)$	$00l : (l=2n)$

Nella seconda colonna sono riportate le condizioni di riflessione per il gruppo A_{cam} a cella rombica orientato con centratura (100) e nella terza per C_{mca} con la comune orientazione a base centrata.

Anche il gruppo spaziale A_{ba_2} della classe piramidale ha condizioni di riflessioni uguali a quelle sopra riportate. La mancanza di ogni accenno morfologico a emimorfismo e la riscontrata assenza di effetti piezoelettrici porta a ritenere che il gruppo spaziale effettivo sia quello già indicato appartenente alla classe bpiramidale.

Diamo ora, interpretati, i dati ricavati dallo spettro di polvere ottenuto con spettrometro Philips Norelco; operando con particolare cura si ottengono, per i valori elevati di Θ , evidenti sdoppiamenti terminali nei picchi riferibili alle riflessioni interessate dalla differenza tra a_0 e b_0 .

In attesa che le ricerche tutt'ora in corso portino ad un quadro il più completo possibile dei vari corpi di fondo ottenibili per reazione tra sali di uranile e i dietilditiocarbammati alcalini, è interessante dal punto di vista cristallografico mettere in evidenza come caratteristica dei dietilditiocarbammati dei metalli pesanti sia la tendenza a dare reticoli cristallini pseudosimmetrici.

<i>h k l</i>	I	<i>d</i> osservate	<i>d</i> calcolate	<i>h k l</i>	I	<i>d</i> osservate	<i>d</i> calcolate
1 1 1	<i>f</i>	13,10	13,041	0 0 4	<i>m</i>	5,17	5,200
2 0 0	<i>d</i>	11,80	11,910	4 0 2			5,168
0 2 0			11,770	0 4 2	<i>mf</i>	5,12	5,122
1 2 0	<i>d</i>	10,60	3 1 3	5,098			
0 0 2	<i>d</i>	10,40	1 3 3	5,076			
2 1 1	<i>dd</i>	9,40	9,465	2 0 4	<i>d</i>	4,75	4,765
2 2 0	<i>m</i>	8,40	8,371	2 3 3			4,762
2 0 2	<i>ff</i>	7,85	7,833	0 2 4	<i>dd</i>	4,68	4,731
0 2 2			7,795	4 3 1			4,728
1 2 2	<i>dd</i>	7,35	7,407	4 3 1	<i>d</i>	4,58	4,625
3 1 1	<i>m</i>	7,10	7,075	5 1 1			4,555
1 3 1	<i>m</i>	7,08	7,016	1 5 1	<i>d</i>	4,50	4,509
3 2 0	<i>d</i>	6,55	6,583	4 1 3	<i>d</i>	4,42	4,436
2 2 2			6,521	5 2 0			4,416
1 1 3	<i>md</i>	6,43	6,405	3 3 3	<i>d</i>	4,36	4,347
2 3 1	<i>dd</i>	6,28	6,249	2 5 1			4,284
4 0 0	<i>dd</i>	5,85	5,955	4 4 0	<i>dd</i>	4,14	4,186
0 4 0			5,885	5 2 2			4,065
2 1 3			5,806	1 1 5	<i>md</i>	4,00	4,038
1 4 0	<i>dd</i>	5,70	5 3 1	3,996			
4 0 0	<i>d</i>	5,59	5,885	3 5 1			3,975
3 2 2			5,562	6 0 0	3,970		
3 3 1	<i>d</i>	5,42	5,390	0 6 0	<i>d</i>	3,91	3,923
4 2 0	<i>dd</i>	5,30	5,314	4 0 4			3,917
2 4 0			5,275	4 3 3	3,915		
				0 4 4	<i>md</i>	3,88	3,897
				2 1 5			3,873
				5 1 3			3,872
				1 6 0			3,871

Tra i sali di uranile, oltre a questo rombico pseudotetragonale con proprietà morfologiche e ottiche nettamente dimetriche, esiste una fase cristallina triclina vicinissima alla simmetria monoclina; anche il dietilditio-carbammato di nichel, recentemente studiato da M. Franzini e L. Schiaffino [7], svolge il reticolo monoclino su prisma a base esattamente quadrata e gemina realizzando formalmente precise simmetrie tetragonali. Riteniamo che la conoscenza particolareggiata della struttura di questi tipi di composti possa portare a nuovi inquadramenti sull'esatto significato cristallografico della pseudosimmetria in reticoli di cristalli con molecole organiche e metalli.

Ringraziamo la dott. Camici dell'Istituto di Chimica analitica dell'Università di Pisa diretto dal prof. Cozzi per aver coadiuvato alle nostre ricerche sulla composizione del sale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. MALATESTA, *Sui ditiocarbammati dei metalli del VI gruppo*, « Gazz. Chim. Ital. », 69, 752 (1939).
- [2] H. MALISSA e F. F. MILLER, *Über die Verwendung von disubstituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse*, I. « Mikrochem. Mikrochim. Acta », 40, 63 (1952).
- [3] H. MALISSA e E. SCHÖFFMANN, *Über die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse*. III, « Mikrochim. Acta », 189 (1955).
- [4] R. A. ZINGARO, *The reaction of Uranyl Ion with Xanthates and Diethyldithiocarbamate*, « J. Amer. Chem. Soc. », 78, 3568 (1956).
- [5] R. G. JONES, E. BINDSCHADLER, G. A. MARTIN Jr., J. R. THIRTLE e H. GILMAN, *Organic Compounds of Uranium*. VII. *Uranyl Alkoxides and Dithiocarbamates*, « J. Amer. Chem. Soc. », 79, 4921 (1957).
- [6] H. MALISSA e H. KOLBE-ROHDE, *Beiträge zum aufbau einiger Metall-Carbamatverbindungen*, « Talanta », 8, 841 (1961).
- [7] M. FRANZINI e L. SCHIAFFINO, *Pseudosimmetria per geminazione nei cristalli di dietilditiocarbammato di Nichel*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (1963).