
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

STEFANO BONATTI, MARCO FRANZINI

Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile. - II. $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{-}[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{-monoclino}$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 264–269.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_264_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_264_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*

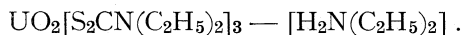
<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile.* — II. $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 - [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ — *monoclino* (*). Nota di STEFANO BONATTI e MARCO FRANZINI, presentata (**) dal Corrisp. S. BONATTI.

SUMMARY. — This paper is the second contribution to a program of researches on the reaction products between uranyl salts and Na-diethyldithiocarbamate. The results of the crystallographic study of the monoclinic compound $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 - [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ are reported. A trigonal polymorph has been found.

In una Nota precedente [1] è stato segnalato come per reazione tra sali di uranile e i dietilditiocarbammati alcalini si possano ottenere numerose fasi solide alcune delle quali non ancora note e non descritte nella letteratura cristallografica e chimica. Si è accennato anche alle difficoltà che si incontrano nello studio di queste diverse specie cristalline, conseguenti essenzialmente alle lunghe e non facili operazioni per separare tra loro fasi solide di contemporanea formazione, alla minutezza e all'imperfezione dei cristalli ottenuti. Cosicché le ricerche per l'identificazione e lo studio di questi sali di uranile dovettero essere sospese per qualche tempo. È stato ora possibile riprenderle con la messa in opera e l'utilizzazione del microgoniometro recentemente costruito dalla casa Stoe, di un separatore pneumatico di microcristalli da noi approntato e di un cristallizzatore termostatico anche per basse temperature.

In questa seconda Nota, presentata quindi ben tre anni dopo la precedente, ma che sarà seguita quanto prima da altre, sono riportati i dati chimici, cristallografici e strutturali del composto da noi ottenuto per reazione, in soluzione acquosa, da nitrato di uranile e dietilditiocarbammato sodico, con formula chimica;



Un composto con questa formula chimica è già stato preparato e sommariamente descritto (colore, solubilità e punto di trasformazione) da H. Albers e S. Lange [2] che lo hanno preparato per reazione ossido riduttiva di disproporzionamento in solventi organici tra tetracloruro di uranio e dietilditiocarbammato di dietilammonio.

Premettiamo che esistono almeno due diverse fasi cristalline da noi ben identificate con la suddetta composizione chimica, una cristallizzata nel sistema monoclino e qui descritta, una trigonale in corso di studio. È interes-

(*) C.A.M.E.N. Reparto Geochimico Mineralogico - S. Piero a Grado (Pisa). C.N.R. Centro Nazionale di Cristallografia. Sez. IV - Pisa.

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

sante notare come, entrambe le fasi, siano da noi ottenute direttamente per reazione di nitrato di uranile con dietilditiocarbammato sodico. Questo fatto, che in un primo tempo ci aveva fatto giudicare sconcertanti i risultati delle ripetute analisi chimiche dei prodotti della reazione che non ripetevano i rapporti C, N, H, S del radicale dietilditiocarbammico, trova spiegazione nel dato, già chimicamente constatato [3] che il dietilditiocarbammato di sodio, reagendo col nitrato di uranile in soluzione acquosa, porta spontaneamente alla formazione del dietilammonio-dietilditiocarbammato di uranile per idrolisi acida del dietilditiocarbammato di sodio.

Con l'aggiunta di soluzione acquosa di dietilditiocarbammato di sodio a una soluzione di nitrato di uranile in eccesso si ottiene un liquido di colore rosso-marrone dal quale, in qualche ora, si separano minutissimi cristalletti di colore giallo-rosso molto intenso, che, separati e asciugati, si sciolgono in acetato di etile dal quale ricristallizzano in cristalli molto piccoli ma talvolta ben formati. Spesso dalla reazione suddetta si formano anche altre fasi (ved. [1]) e le condizioni che regolano questi equilibri sono ora oggetto di studio con l'uso di un cristallizzatore termostatico, data la constatata notevole influenza di variazioni di temperatura anche molto piccole.

Dalle ricristallizzazioni da acetato di etile, accanto alla fase monoclina qui descritta, si formano comunemente, in quantità subordinata, cristalletti il cui sviluppo isometrico e la colorazione più cupa già permettono di ben distinguerli al binoculare dalla fase monoclina. Hanno composizione identica ma sono cristallizzati nel sistema trigonale; costituiscono quindi una fase polimorfa.

Riportiamo i risultati di tre analisi eseguite sul composto monoclinico ottenuto da preparazioni diverse e purificato con separatore pneumatico:

	CALCOLATO	OTTENUTO		
		I	II	III
1 U	30,18	n.d.	29,54	30,44
19 C	28,93	29,21	29,06	28,22
6 S	24,38	23,61	24,15	23,70
4 N	7,10	7,21	7,14	6,85
42 H	5,36	5,61	5,53	5,22
2 O	4,05	—	—	—

La composizione è quella del prodotto ottenuto da Albers e Lange [2]. La temperatura di trasformazione a noi è risultata eguale a quella determinata (185°) dai suddetti autori; certamente quindi si tratta anche della stessa fase cristallina.

Cristallografia morfologica. - Sistema monoclinico. Classe prismatica.

$a : b : c = 2,052 : 1 : 1,438 \qquad \beta = 93^{\circ} 15'.$

Questi valori, determinati per via morfologica, corrispondono abbastanza bene con quelli ottenuti strutturalmente (ved. seguito) che portano al rapporto parametrico:

$a : b : c = 2,035 : 1 : 1,427 \qquad \text{con } \beta = 93^{\circ} 25'.$

Forme osservate: $\{110\}$; $\{011\}$, $\{100\}$, $\{102\}$, $\{\bar{1}02\}$, $\{001\}$ (ved. fig. 1).

ANGOLI	OSSERVATI	CALCOLATI
$(\bar{1}00) \wedge (001)$	$93^{\circ} 15' *$	—
$(100) \wedge (110)$	$63^{\circ} 59' *$	—
$(011) \wedge (001)$	$55^{\circ} 08' *$	—
$(001) \wedge (102)$	$18^{\circ} 45'$	$18^{\circ} 55'$
$(001) \wedge (\bar{1}02)$	$19^{\circ} 39'$	$19^{\circ} 39'$
$(102) \wedge (100)$	$68^{\circ} 05'$	$67^{\circ} 50'$
$(\bar{1}02) \wedge (\bar{1}00)$	$73^{\circ} 34'$	$73^{\circ} 36'$
$(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$	$52^{\circ} 03'$	$52^{\circ} 02'$
$(011) \wedge (01\bar{1})$	$69^{\circ} 46'$	$69^{\circ} 44'$

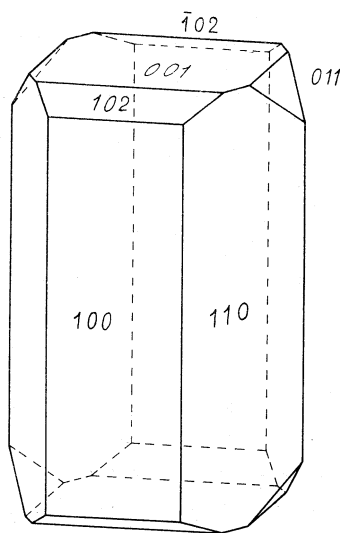


Fig. 1.

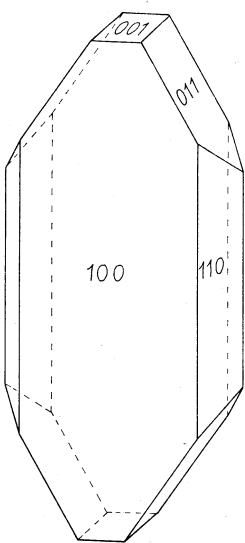


Fig. 2.

L'abito cristallino è vario. Il più frequente è quello con la presenza delle sole forme $\{110\}$, $\{100\}$, $\{001\}$ che porta allo sviluppo di prismi esagonali tozzi o più allungati, talvolta molto allungati, in bacchette mal terminate all'estremità. Caratteristica, che segnaliamo perché sicuro elemento di identificazione nelle mescolanze con altre fasi, la formazione pressoché costante nei prismi pseudo-esagonali di una profonda tremia basale che rende il cristallo cavo per buona parte della sua lunghezza (ved. fig. 3).

Per cristallizzazione da altri solventi organici si ottengono abiti diversi; frequente quello illustrato dalla fig. 2.

Non si è potuto giungere ad una determinazione precisa del peso specifico coi comuni metodi al picnometro e alla microbilancia tipo Westphal, dato che profonde tremie impediscono l'immersione nel liquido dei cristalli o comunque alterano fortemente le misure. Si è potuto accertare, con immersione in liquidi pesanti, che il peso specifico è certamente superiore a 1,5 e inferiore a 2. Ciò porta, da i dati strutturali, che nella cella elementare debbono essere contenute quattro molecole con un peso specifico calcolabile in 1.670.

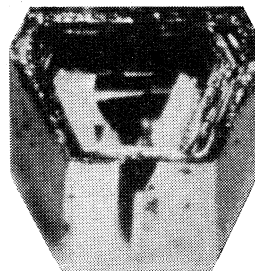


Fig. 3 (ingr. 200 $\times$).

Cristallografia ottica. – I cristalli sono intensamente colorati in rosso. Anche per spessori inferiori a 0,1 mm, si lasciano attraversare solo da radiazioni luminose con $\lambda > 630 \text{ m}\mu$. Ciò rende difficoltose le osservazioni ottiche.

Biassico negativo con $2V \sim 60^\circ$

Orientazione ottica: $Z = b$, $X \wedge c \sim 0^\circ$. Assorbimento forte con pleocroismo:

$Z = Y = \text{rosso cupo}$

$X = \text{rosso arancio}.$

Indici di rifrazione misurati con la deviazione minima per il rosso:

$$\alpha = 1,592 \quad , \quad \beta = 1,733 \quad , \quad \gamma = 1,797.$$

$$2V \text{ calcolato } 63^\circ 11'.$$

Spettro di polvere. – Riportiamo, per le utilizzazioni diagnostiche, i dati dello spettro di polvere di questa fase cristallina (diffrattometro Philips, contatore proporzionale, radiazione CuK_α).

Con * sono segnati i picchi di diffrazione allargati; con ** sono segnati quelli molto allargati.

$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h\ k\ l$	$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h\ k\ l$
59	10,40	10,431	2 0 0	9	3,477	3,477	6 0 0
41	9,21	9,214	1 1 0	20*	3,367	3,368	1 1 4
11	8,38	8,405	0 1 1	6	3,275	3,279	4 1 3
64	7,870	7,890	$\bar{1}$ 1 1	14	3,094	3,098	3 2 3
49	7,675	7,705	1 1 1			3,078	$\bar{1}$ 3 2
31*	7,305	7,318	2 1 0	16*	3,073	3,071	3 3 0
		7,313	0 0 2			3,070	6 0 2
8	6,140	6,163	$\bar{2}$ 0 2			3,068	$\bar{6}$ 1 2
		5,827	2 0 2	14	3,046	3,056	1 3 2
20**	5,78	5,803	$\bar{1}$ 1 2			2,987	$\bar{4}$ 2 3
		5,758	3 1 0	6	2,983	2,980	7 0 0
						2,979	0 2 4
5	5,650	5,656	1 1 2	11	2,959	2,952	2 3 2
8	5,444	5,450	$\bar{3}$ 1 1			2,952	$\bar{4}$ 1 4
16	5,260	5,270	3 1 1	38	2,845	2,852	$\bar{6}$ 2 1
100	5,214	5,215	4 0 0			2,840	$\bar{7}$ 1 1
17*	4,608	4,607	2 2 0			2,809	$\bar{1}$ 1 5
95	4,391	4,404	0 1 3			2,805	3 3 2
41	4,349	4,357	$\bar{1}$ 1 3	24	2,806	2,803	4 1 4
16	4,260	4,263	1 1 3			2,803	$\bar{6}$ 1 3
		4,131	3 2 0			2,802	0 3 3
24	4,125	4,131	4 0 2			2,789	$\bar{1}$ 3 3
6	3,978	3,981	2 1 3	14	2,784	2,787	$\bar{3}$ 2 4
13*	3,787	3,789	$\bar{5}$ 1 1			2,779	7 1 1
		3,652	$\bar{3}$ 2 2	6	2,757	2,757	$\bar{5}$ 2 3
11**	3,642	3,639	$\bar{1}$ 0 4			2,756	$\bar{2}$ 1 5
						2,729	$\bar{2}$ 3 3
13	3,573	3,566	1 0 4	11	2,724	2,725	$\bar{6}$ 2 2
						2,719	$\bar{7}$ 1 2
				24	2,643	2,647	5 3 0
						2,642	$\bar{5}$ 2 3
						2,642	$\bar{4}$ 2 4

Cristallografia ai Raggi X. - Sono stati eseguiti, con rotazione attorno a [001], uno spettro di cristallo rotante e gli spettri Weissenberg equatore, 1° strato. Le misure effettuate su questi diffrattogrammi hanno permesso di determinare le costanti della cella elementare e le regole di estinzione.

Le costanti della cella sono le seguenti:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 20,90 \pm 0,02 \text{ \AA} & c_0 &= 14,65 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 b_0 &= 10,27 \pm 0,01 \text{ \AA} & \beta &= 93^\circ 25' \pm 5'.
 \end{aligned}$$

Le condizioni di estinzione osservate sono:

$$\begin{aligned} h \ 0 \ l & \text{ presenti solo con } l = 2n \\ 0 \ k \ 0 & \text{ presenti solo con } k = 2n. \end{aligned}$$

Il gruppo spaziale sulla base delle estinzioni riscontrate è: $P 2_1/c$.

Dato il gruppo spaziale, che ammette soltanto posizioni a molteplicità 2 o 4, e dato il valore del volume della cella elementare ($3139,2 \text{ \AA}^3$), se in questa fossero contenute 2 o 6 molecole si avrebbe una densità rispettivamente di 0,835 e di 2,505. Il peso specifico, non determinabile con precisione, è però compreso, come è stato detto, tra 1,5 e 2. Risulta indubbio quindi che nella cella elementare sono contenute 4 molecole.

Negli spettri Weissenberg, oltre le estinzioni sistematiche, si osservano alcune regolarità nell'andamento delle intensità delle diffrazioni che possono essere riassunte nella constatazione che, sia nello spettro equatoriale (diffrazioni $h \ k \ 0$) sia nello spettro del 1° strato (diffrazioni $h \ k \ 1$), le diffrazioni con $h + k = 2n$ sono sistematicamente più intense delle diffrazioni con $h + k = 2n + 1$.

Non si osservano invece attenuazioni nelle diffrazioni $h \ k \ l$ con $k + l = 2n + 1$ quali si dovrebbero realizzare se i 4 atomi di U, di elevato numero atomico, si trovassero nelle posizioni speciali a molteplicità 2 che, da sole, comporterebbero l'estinzione: $h \ k \ l$ assenti con $k + l = 2n + 1$.

Sembra quindi attendibile ritenere che l'uranio occupi una posizione a molteplicità 4 con coordinate x, y, z uguali a circa $1/4, 1/4, 0$, così da realizzare una distribuzione del tipo a basi centrate che possa giustificare l'osservata attenuazione delle diffrazioni $h \ k \ l$ con $h + k = 2n$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. BONATTI e M. 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, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 35, 236 (1963).
- [2] H. ALBERS e S. LANGE, *Über die Bildung von Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminaten aus Uran(IV)-Verbindungen*, « Berichte », 85, 278 (1952).
- [3] I. SIL'BERMAN e B. I. PESHCHEVITSKII, *Preparation, composition, and some properties of uranyl-diethyldithiocarbamate complexes*, « Radiokhimiya », 2, 663 (1960); « C.A. », 55, 25575 (1961).

(*) In questa Nota a pag. 238 sestultima riga si legga, invece di 0,834, 0,884, e alla penultima e ultima riga rispettivamente:

$$\begin{array}{ll} 66^\circ 40' & 66^\circ 24' \\ 66^\circ 40' & 67^\circ 18'. \end{array}$$