

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

CLAUDIO CIONI, MARCO FRANZINI, MIRELLA TROYSI

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

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.1, p. 69–75.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_42\\_1\\_69\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_1_69_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*

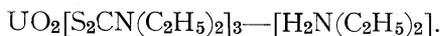
<http://www.bdim.eu/>



**Cristallografia.** — *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile.* — III.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{—}[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  *trigonale* (\*). Nota di CLAUDIO CIONI, MARCO FRANZINI e MIRELLA TROYSI, presentata (\*\*)  
dal Corrisp. S. BONATTI.

SUMMARY. — This paper is the third contribution to a program of researches on the reaction products between uranyl salts and Na-diethyldithiocarbamate. The results of the crystallographic study of the trigonal compound  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{—}[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  are reported. The relations between the lattice geometry of the trigonal compound, of its monoclinic polymorph, and of the rhombic pseudotetragonal compound  $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  are discussed.

In due note precedenti [1], [2] 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 o non descritte nella letteratura cristallografica e chimica. Nella prima nota [1] è riportato lo studio del sale doppio di uranile e sodio rombico pseudo-tetragonale, nella seconda [2] lo studio di una fase cristallina monoclina a formula:



In detta nota si segnalava l'accertata presenza anche di una fase trigonale con eguale formula chimica che deve quindi essere considerata polimorfa del composto monoclinico. Diamo ora i risultati dello studio cristallografico, ottico e dei dati strutturali di questa fase trigonale.

Il dietilditiocarbammato di uranile e di dietilammonio trigonale si forma insieme a quello monoclinico. Facendo reagire in soluzioni acquose abbastanza concentrate, a circa 20°, il nitrato di uranile con dietilditiocarbammato di sodio si ha un'intensa colorazione rossa e la formazione di un precipitato cristallino che nel termine di alcune ore diviene più abbondante e che è parzialmente solubile in acetato di etile. Per evaporazione della soluzione in tale solvente si ottengono cristalli ben formati. Mettemmo già in evidenza [2] come non sia necessario introdurre come reagente la base dietilammonica in quanto che questa si forma spontaneamente per parziale idrolisi del dietilditiocarbammato di sodio.

La fase trigonale del composto che si forma insieme a quella monoclina è comunemente in quantità subordinata. È facilmente riconoscibile all'esame dei corpi di fondo al binoculare, oltre che dalla forma cristallina, dal colore più scuro (rosso marrone intenso) e dall'abito isometrico rispetto a

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

(\*\*) Nella seduta del 14 gennaio 1967.

quello allungato della fase monoclina e dalla mancanza di tremie che sono invece caratteristiche del composto monoclinico (ved. [2]).

Riportiamo i risultati dell'analisi chimica che mettiamo a confronto con i dati teorici calcolati dalla formula e con i dati medi ricavati da tre analisi già eseguite sulla fase monoclina. La composizione chimica è indubbiamente la stessa e ben corrisponde alla formula chimica assunta.

calcolato %		trovato %	
		fase trigonale	fase monoclina
1 U	30,18	30,53	29,99
19 C	28,93	28,37	28,83
6 S	24,38	23,65	23,82
4 N	7,10	7,06	7,07
42 H	5,36	5,28	5,45

Il composto trigonale a 179°C si decompone in una porzione liquida e in una solida isotropa. Quest'ultima fino a 250°C non subisce ulteriori trasformazioni riscontrabili al microscopio polarizzante.

*Cristallografia morfologica.* – Sistema trigonale. Da dati strutturali deve riferirsi alla classe paraemiedrica.

$a : c = 1 : 0,4323$  in buon accordo col rapporto parametrico strutturale  
 $a : c = 1 : 0,4352$ .

Forme presenti: comuni  $\{20\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$   
 rare:  $\{02\bar{2}1\}$ ,  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}0\}$

Abito isometrico essendo le facce prismatiche sempre poco sviluppate (ved. fig. 1).

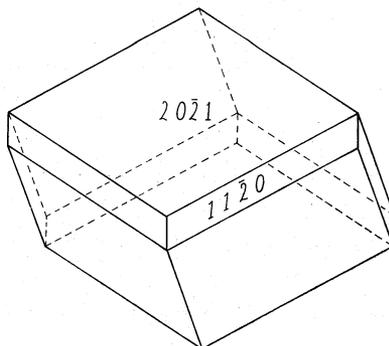


Fig. 1.

Angoli	Osservati	Calcolati
$(20\bar{2}1) \wedge (\bar{2}201)$	75° 34'	—
$(20\bar{2}1) \wedge (11\bar{2}0)$	52° 25'	52° 13'
$(20\bar{2}1) \wedge (02\bar{2}1)$	41° 35'	41° 22'
$(20\bar{2}1) \wedge (01\bar{1}1)$	37° 22'	37° 43'
$(20\bar{2}1) \wedge (01\bar{1}0)$	70° 01'	69° 41'
$(20\bar{2}1) \wedge (\bar{2}021)$	90°	89° 54'

Da notarsi l'angolo di  $\sim 90^\circ$  tra le facce  $(20\bar{2}1)$  e  $(\bar{2}201)$ . Questa particolarità sarà ripresa nella discussione dei dati strutturali.

*Cristallografia ottica.* — I cristalli sono intensamente colorati in rosso con assorbimento ancora più intenso di quello del polimorfo monoclinico. Ciò rende difficoltose le osservazioni ottiche. Uniassico con birifrazione positiva. Il segno della birifrazione positivo è ottimo carattere differenziale dal composto rombico pseudotetragonale che presenta figura di interferenza uniassica ma con birifrazione negativa. Pleocroismo non accentuato con assorbimento

$\varepsilon$  = rosso marrone scuro

$\omega$  = rosso marrone più chiaro

Indici di rifrazione per il rosso, calcolati da misure di deviazione minima su prismi formati da coppie di facce naturali:

$$\omega = 1,643 \quad \varepsilon = 1,738 \quad \varepsilon - \omega = 0,095$$

*Spettro di polvere.* — Riportiamo per le utilizzazioni diagnostiche, i dati dello spettro di polvere di questa fase cristallina (diffrattometro Philips, contatore proporzionale, radiazione  $\text{CuK}_\alpha$ ).

I dati dello spettro di polvere sono stati affinati con un programma di minimi quadrati che porta al calcolo dei parametri con grande precisione tenendo conto anche degli errori sistematici conseguenti ad imperfezioni di funzionamento del diffrattometro. Le distanze osservate riportate nella Tabella I sono state corrette per detti errori.

*Cristallografia ai raggi X.* — Oltre allo spettro di polvere che, come è stato detto, ci ha fornito misure molto precise dei parametri, sono stati eseguiti gli spettri di precessione  $hki0$ ,  $hki1$ ,  $0h\bar{h}l$ ,  $hh\bar{2}hl$ .

Il calcolo delle costanti reticolari ha dato:

$$a_0 = 34,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c_0 = 14,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c_0/a_0 = 0,4352.$$

TABELLA I.

$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l^{(*)}$	$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l^{(*)}$
17	13,233	13,242	1 0 1			4,057	3 4 2
62	10,439	10,452	0 2 1	17	4,051	4,052	3 5 1
69	9,819	9,829	3 0 0			4,052	7 0 1
100	8,925	8,908	2 1 1	17	3,711	3,715	3 6 0
17	8,509	8,513	2 2 0			3,662	0 7 2
86	7,167	7,187	0 1 2	31	3,656	3,662	5 3 2
		7,161	1 3 1			3,659	5 4 1
14	6,616	6,621	2 0 2	24	3,576	3,580	2 6 2
		6,601	4 0 1			3,577	0 8 1
59	6,439	6,435	1 4 0	24	3,515	3,516	2 1 4
28	6,171	6,171	1 2 2	21	3,408	3,413	5 2 3
17	5,676	5,675	3 3 0			3,405	5 5 0
28	5,492	5,491	3 1 2	14	3,362	3,364	4 5 2
		5,480	0 5 1			3,361	8 1 1
14	5,222	5,226	0 4 2	3	3,296	3,300	8 0 2
		5,216	2 4 1			3,298	4 6 1
48	4,992	4,996	2 3 2	7	3,273	3,276	9 0 0
		4,987	5 1 1	14	3,236	3,240	7 2 2
31	4,718	4,722	2 5 0			3,238	7 3 1
31	4,607	4,614	5 0 2	10	3,214	3,217	8 2 0
		4,608	4 3 1	38	3,086	3,085	2 4 4
34	4,451	4,454	4 2 2	31	3,060	3,064	7 1 3
34	4,414	4,414	3 0 3			3,058	7 4 0
28	4,306	4,309	1 5 2	17	3,032	3,036	5 1 4
		4,303	1 6 1			3,028	3 7 2
31	4,275	4,273	2 2 3			3,026	1 9 1
						3,026	6 5 1

(\*) Indici esagonali.

Le condizioni di estinzione osservate sono:

$$hkl \text{ presenti solo con } -h + k + l = 3n$$

mentre le  $h\bar{h}0l$  ammettono  $l$  pari e dispari.

I gruppi spaziali possibili sarebbero quindi:  $R_3$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R_{32}$ ,  $R_{3m}$ ,  $R\bar{3}m$ .

Dall'esame del diffrattogramma  $hki0$  risulta però (ved. fig. 2) che la distribuzione delle intensità delle diffrazioni non ammette la presenza dei tre piani di simmetria riducendo i gruppi spaziali possibili a  $R_3$ ,  $R\bar{3}$ . Sia l'esame morfologico del cristallo sia il non constatato potere piezoelettrico portano ad indicare come gruppo spaziale effettivo  $R\bar{3}$ .

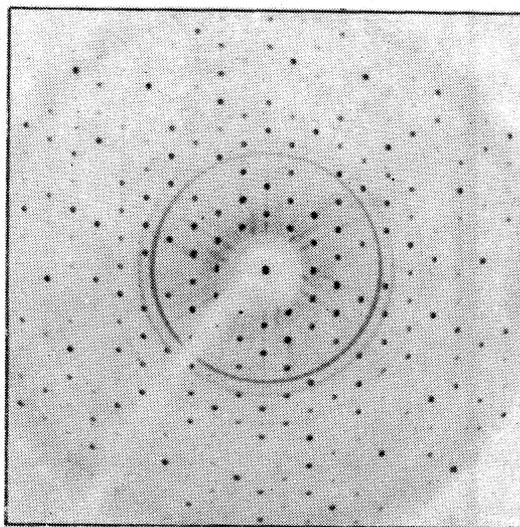
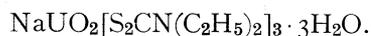


Fig. 2. - Spettro di precessione  $hki0$ .

Dato il peso specifico misurato (1,575) il numero delle molecole presenti nella cella elementare ( $14880 \text{ \AA}^3$ ) si calcola in 17,89, cioè 18, con peso specifico calcolato di 1,585.

È interessante mettere in evidenza alcune particolarità che risultano dal confronto degli spettri di polvere di questa fase trigonale con la fase polimorfa monoclinica e con la fase rombica pseudotetragonale a formula



E questo anche in vista delle utilizzazioni diagnostiche differenziali degli spettri di polvere di questi tre composti. Infatti nella Tabella II, dove sono riportate le diffrazioni ad angoli non molto grandi dei tre composti, si osserva che in effetti si hanno amplissime coincidenze cosicché, salvo le intensità, un miscuglio del composto monoclinico e di quello trigonale, riproduce con pochissime eccezioni, lo spettro del composto rombico pseudotetragonale. Praticamente rimangono come righe specifiche differenziali quelle in corsivo nella tabella.

TABELLA II.

Fase trigonale			Fase monoclina			Fase rombica pseudotetragonale		
$I/I_{\max}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	$I/I_{\max}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	$I$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$
17	13,242	1 0 1				<i>f</i>	13,041	1 1 1
						<i>d</i>	11,910	2 0 0
						<i>d</i>	11,770	0 2 0
						<i>d</i>	10,556	1 2 0
62	10,452	0 2 1	59	10,431	2 0 0	<i>d</i>	10,400	0 0 2
69	9,829	3 0 0				<i>dd</i>	9,465	2 1 1
			41	9,214	1 1 0			
100	8,908	2 1 1						
17	8,513	2 2 0	11	8,405	0 1 1	<i>m</i>	8,371	2 2 0
			64	7,890	$\bar{1}$ 1 1	<i>ff</i>	7,833	2 0 2
			49	7,705	1 1 1		7,795	0 2 2
			31	7,318	2 1 0	<i>dd</i>	7,407	1 2 2
				7,313	0 0 2			
86	7,187	0 1 2				<i>m</i>	7,075	3 1 1
	7,161	1 3 1				<i>m</i>	7,016	1 3 1
14	6,621	2 0 2				<i>d</i>	6,583	3 2 0
	6,601	4 0 1				<i>d</i>	6,521	2 2 2
59	6,435	1 4 0				<i>md</i>	6,405	1 1 3
28	6,171	1 2 2	8	6,163	$\bar{2}$ 0 2	<i>dd</i>	6,249	2 3 1
			20	5,827	2 0 2	<i>dd</i>	5,955	4 0 0
				5,803	$\bar{1}$ 1 2	<i>dd</i>	5,885	0 4 0
				5,758	3 1 0	<i>dd</i>	5,806	2 1 3
17	5,675	3 3 0	5	5,656	1 1 2	<i>dd</i>	5,713	1 4 0
28	5,491	3 1 2	8	5,450	$\bar{3}$ 1 1	<i>d</i>	5,563	4 1 1
	5,480	0 5 1				<i>d</i>	5,562	3 2 2
			16	5,270	3 1 1	<i>dd</i>	5,390	3 3 1
						<i>dd</i>	5,314	4 2 0
						<i>dd</i>	5,275	2 4 0
14	5,226	0 4 2	100	5,215	4 0 0	<i>m</i>	5,200	0 0 4
	5,216	2 4 1				<i>m</i>	5,168	4 0 2

Risulta inoltre che tre serie di piani (002 per il rombico pseudotetragonale, 200 per il monoclinio,  $20\bar{2}1$  per il trigonale), morfologicamente sempre presenti come facce importanti, realizzano distanze di ripetizione molto vicine tra loro ( $\pm 0,025 \text{ \AA}$ ).

Abbiamo quindi preso in esame le relazioni di forma e dimensioni tra le tre celle elementari, relazioni che certamente conseguono da motivi strutturali a comune nei tre composti, ma che, fino a quando non saranno note le strutture complete, non possono essere meglio definite.

Se si sceglie come cella per il trigonale quella formata dai tre spigoli  $[214]$ ,  $[010]$ ,  $[21\bar{4}]$ , per il monoclinio quella orientata con  $a'_0$  secondo  $[010]$ ,  $b'_0$  secondo  $[001]$ ,  $c'_0$  secondo  $[100]$ , per il rombico pseudotetragonale quella formata dagli spigoli  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[001]$ , i tre composti si possono descrivere rispettivamente sulla base delle seguenti celle:

$$\begin{aligned} \text{trigonale: } a'_0 &= 20,90 \text{ \AA} & b'_0 &= 34,05 \text{ \AA} & c'_0 &= 20,90 \text{ \AA} \\ \alpha' &= \gamma' = 90^\circ & \beta' &= 90^\circ 18' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{monoclinio: } a'_0 &= 10,27 \text{ \AA} & b'_0 &= 14,65 \text{ \AA} & c'_0 &= 20,90 \text{ \AA} \\ \alpha' &= 93^\circ 25' & \beta' &= \gamma' = 90^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{rombico: } a'_0 &= 33,50 \text{ \AA} & b'_0 &= 33,50 \text{ \AA} & c'_0 &= 20,80 \text{ \AA} \\ \alpha' &= \beta' = 90^\circ & \gamma' &= 90^\circ 38' \end{aligned}$$

Le tre celle così scelte mostrano evidenti relazioni geometriche. Infatti tutte e tre le celle sono pressappoco ad assi ortogonali (nelle celle elementari si riscontra che per il trigonale l'angolo fra i piani  $(20\bar{2}1)$  e  $(\bar{2}021)$  è  $\sim 90^\circ$ , che per il monoclinio  $\beta = \sim 90^\circ$ , e che per il rombico pseudotetragonale  $a_0 = \sim b_0$ ), ed hanno lo stesso parametro  $c'_0$ . Inoltre i valori di  $a'_0$  e  $b'_0$  per la fase rombica pseudotetragonale sono assai simili al valore di  $b'_0$  per la fase trigonale ed il valore di  $a'_0$  per la fase monoclinica risulta pressappoco uguale ad  $a'_0/2$  del trigonale.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. BONATTI e M. TROYSI, *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile*. - I.  $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  rombico pseudotetragonale, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 35, 236 (1963).
- [2] S. BONATTI e M. FRANZINI, *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile*. - II.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 - [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  monoclinio, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (in corso di stampa).