

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

STEFANO BONATTI, CLAUDIO CIONI, MARCO FRANZINI,  
MIRELLA TROYSI

**Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile. -  
IV.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{-HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , fasi monocline  
A e B**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 427-434.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_44\\_3\\_427\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_427_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*

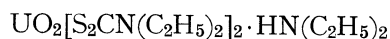
<http://www.bdim.eu/>



**Cristallografia.** — *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile.* — IV.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , fasi monocline A e B (\*). Nota di STEFANO BONATTI, CLAUDIO CIONI, MARCO FRANZINI e MIRELLA TROYSI, presentata (\*\*) dal Corrisp. S. BONATTI.

SUMMARY. — This paper is the fourth contribution to a program of researches on the reaction products between uranyl salts and Na-diethyldithiocarbamate. The results of the crystallographic and chemical study of two monoclinic polymorph crystalline phases are reported. On the basis of the chemical, X-ray and I.R. data the formula  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  is assigned to this compound.

Come proseguimento dello studio sulle fasi solide che si formano per reazione tra sali di uranile e il dietilditiocarbammato di sodio [1, 2, 3], si riportano in questa Nota i risultati delle ricerche sopra due nuove fasi monocline, tra loro polimorfe, alle quali, sulla base dell'analisi chimica e di altri dati, si può assegnare la formula:



Se si fa reagire in soluzione acquosa abbastanza concentrata, a circa 20°C, il nitrato di uranile con il dietilditiocarbammato di sodio, si ha l'immediata formazione di un precipitato cristallino che risulta costituito da cristalli della fase rombica pseudotetragonale [1].

Lasciando riposare per alcuni giorni l'acqua madre separata per filtrazione, si forma nuovamente un precipitato che risulta solubile in cloroformio, in acetone, in etanolo e in metanolo e insolubile in acetato di etile. Per evaporazione della soluzione in metanolo si ottengono contemporaneamente, ma in diverse proporzioni, cristalli ben formati e stabili all'aria di due fasi cristalline che, con riferimento alla fig. 1, saranno in seguito indicate con A e con B.

All'esame al binoculare i cristalli appartenenti alle due fasi sono difficilmente distinguibili essendo ugualmente colorati in arancione vivo e mostrando abito molto simile; tuttavia misure al goniometro ottico ed al microscopio polarizzante, permettono di distinguere i cristalli delle due fasi sulla base dei valori degli angoli tra le facce e dell'angolo di estinzione misurato sul piano (010). Le caratteristiche cristallografiche ed ottiche più importanti dei cristalli di tipo A e di tipo B sono illustrate nella fig. 1.

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

(\*\*) Nella seduta del 9 marzo 1968.

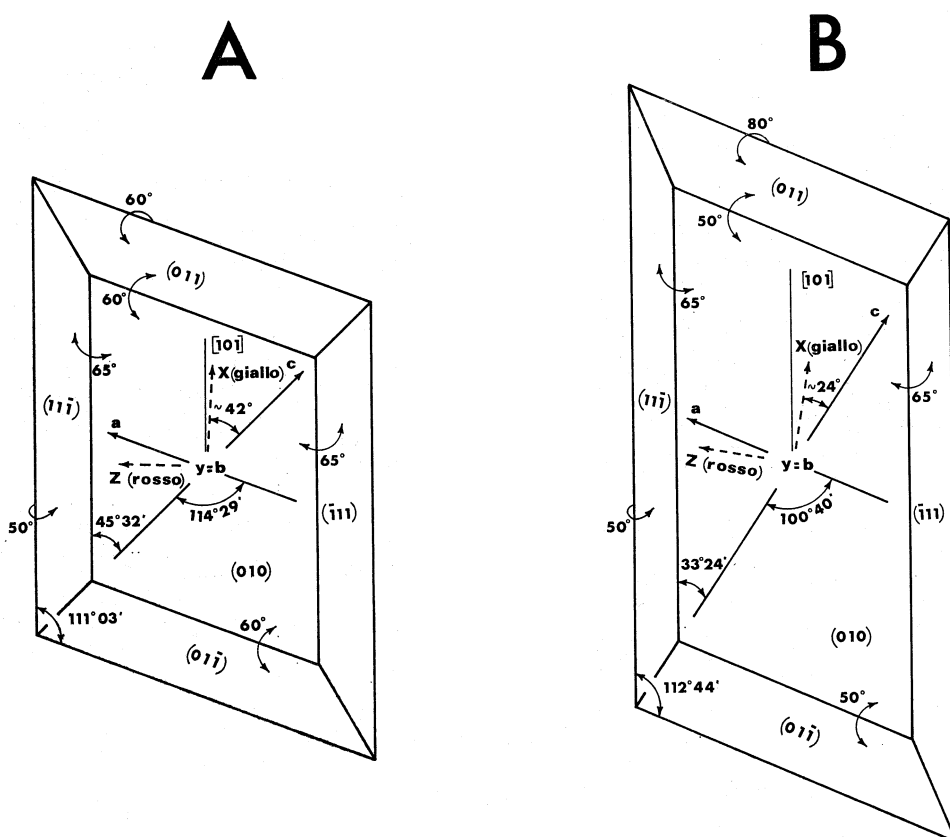
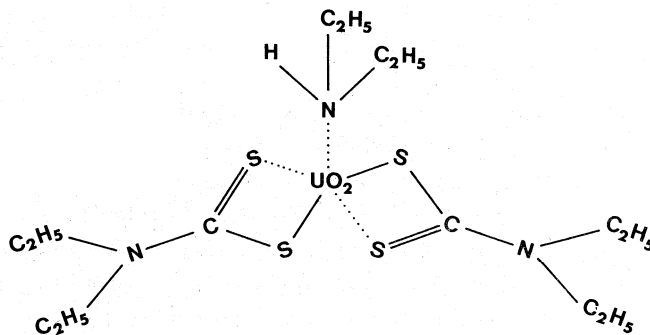


Fig. 1.

Sulla base delle proprietà fisiche e dei risultati delle analisi chimiche, si è potuto accertare che i cristalli A e B hanno la stessa composizione chimica, esprimibile con la seguente formula di struttura:



Tale formula è in buon accordo sia con i dati chimici (Tabella I) sia con quelli strutturali; tuttavia, poiché il numero di coordinazione tipico dello ione  $\text{UO}_2^{++}$  è 6 [4], e poiché i sali di uranile hanno solo una debole tendenza

a formare composti con ammine [4], si è ritenuto necessario eseguire alcune prove che confermassero la non usuale struttura molecolare assegnata ai composti studiati.

TABELLA I.

	calcolato %	trovato %	
		A (*)	B (**)
1 U . . . . .	37,22	36,85	—
14 C . . . . .	26,28	26,05	25,90
4 S . . . . .	20,05	20,20	19,91
3 N . . . . .	6,57	6,56	6,17
31 H . . . . .	4,88	4,85	4,78

(\*) Media di due analisi.

(\*\*) La piccola quantità di cristalli B puri ottenuti per separazione al binoculare non ha permesso di eseguire una analisi completa.

Innanzitutto è stato constatato che, aggiungendo ad una soluzione in acetato di etile di dietilditiocarbammato di uranile e sodio (fase rombica pseudotetragonale) della dietilammina in eccesso, si ha la formazione di piccolissimi cristalli aghiformi di colore arancione intenso identificati, sulla base di uno spettro di polveri ai raggi X e della analisi chimica, come una miscela di cristalli A e B. Nelle stesse condizioni, ma senza l'aggiunta della dietilammina, si ottengono cristalli monoclini [2] e trigonali [3].

Sono stati inoltre eseguiti spettri I.R. allo stato solido (pasticca di KCl, spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 225) sia di cristalli puri di tipo A e di tipo B, ottenuti da metanolo, sia della miscela di cristalli A e B ottenuti da acetato di etile per aggiunta di dietilammina. In questi spettri che risultano identici tra loro, oltre una serie di bande che, a parte piccole variazioni nelle intensità e nelle frequenze, sono presenti anche nello spettro I.R., eseguito per confronto nelle stesse condizioni, del dietilditiocarbammato di sodio idrato, si osservano poche altre bande, tre delle quali, di maggiore intensità, cadono rispettivamente a  $3090\text{ cm}^{-1}$ ,  $1570\text{ cm}^{-1}$  e  $875\text{ cm}^{-1}$  (fig. 2).

La banda a  $3090\text{ cm}^{-1}$  è, con ogni probabilità, interpretabile come dovuta al gruppo  $\text{>N-H}$ . Infatti mentre la banda di assorbimento associata con le vibrazioni di stretching del  $\text{>N-H}$  libero cade nella zona tra  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  [5], è stato osservato da alcuni Autori [6, 7] che tale banda viene spostata verso più basse frequenze per la formazione di legami metallo-azoto. Nei composti studiati la presenza di un legame azoto-uranio, oltre che la possibile esistenza di legami a ponte d'idrogeno, permette quindi di interpretare la banda a  $3090\text{ cm}^{-1}$  come dovuta al gruppo  $\text{>N-H}$ .

Le bande a  $1570\text{ cm}^{-1}$  e a  $875\text{ cm}^{-1}$  sono di meno sicura attribuzione. Quella a  $1570\text{ cm}^{-1}$  potrebbe essere attribuita alle vibrazioni di deformazione dell' $\text{N}-\text{H}$ ; tale banda non è rilevabile nelle ammine secondarie libere ma è presente nei loro sali [5]. La banda intensa a  $875\text{ cm}^{-1}$ , che peraltro sembra dovuta a più di un assorbimento, potrebbe attribuirsi alla vibrazione antisimmetrica del gruppo  $\text{UO}_2^{++}$  [8].

I dati raccolti convalidano quindi la formula di struttura proposta.

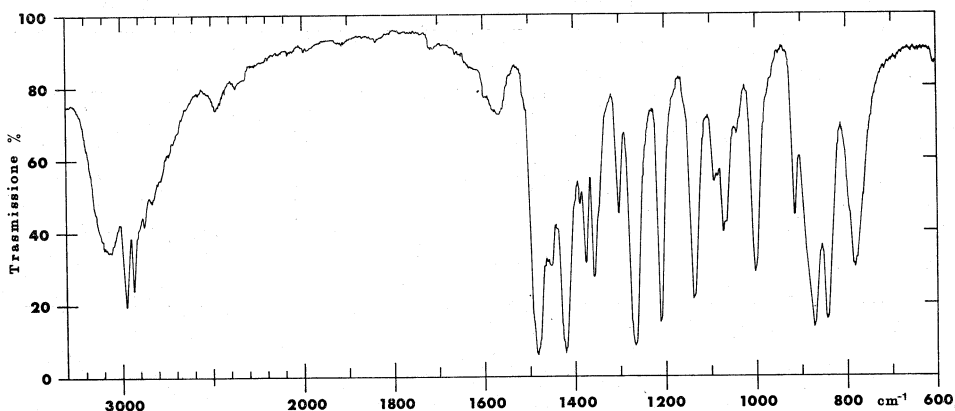


Fig. 2.

Sia i cristalli della fase A sia quelli della fase B mal si prestano a precise misure angolari dando al goniometro ottico immagini riflesse poco buone. Nella descrizione particolareggiata delle due fasi cristalline si premetteranno pertanto i risultati dello studio ai raggi X e successivamente si riporteranno i dati morfologici.

#### CRISTALLI A.

È la fase più abbondante nelle cristallizzazioni da metanolo. Operando con un separatore pneumatico ed un microscopio binoculare attrezzato in luce trasmessa polarizzata è stato possibile isolare un quantitativo di cristalli A sufficiente per l'analisi chimica.

*Cristallografia a raggi X.* - Assumendo come [001] l'asse della zona  $65^\circ/50^\circ/65^\circ$  e come [100] l'asse della zona  $60^\circ/60^\circ/60^\circ$ , da spettri di cristallo singolo si calcola:

$$d_{100} = 11,950 \text{ \AA} \quad b_0 = 26,26 \text{ \AA} \quad d_{001} = 15,239 \text{ \AA} \quad \mu = 68^\circ 57'$$

estinzioni:  $h \text{ o } l$  presenti solo con  $h + l = 2n$

o  $k \text{ o}$  presenti solo con  $k = 2n$

e quindi G.S.  $P_{21/n}$ .

Passando al gruppo spaziale  $P_{21/c}$ , si ha:

$$a_0 = 12,805 \text{ \AA} \quad b_0 = 26,26 \text{ \AA} \quad c_0 = 16,744 \text{ \AA} \quad \beta = 114^\circ 29' \quad V = 5124 \text{ \AA}^3.$$

Dato il peso specifico misurato (1,727) e i dati dell'analisi chimica, il numero di molecole presenti nella cella si calcola in 8,33, cioè 8, con peso specifico calcolato 1,659.

Il peso specifico misurato risulterebbe quindi alquanto maggiore di quello calcolato attraverso le dimensioni della cella elementare ed il peso molecolare assunto. Ma è opportuno considerare che la determinazione del peso specifico è stata eseguita su circa 3 mg di sostanza, con immersione in xilolo e utilizzando una bilancia di torsione a filo di quarzo. La determinazione diretta deve quindi considerarsi ampiamente approssimata. Quanto ora detto si verifica anche per i cristalli di tipo B.

D'altra parte il confronto coi pesi specifici dei composti simili da noi studiati [1, 2, 3] porta, considerando le relative formule di composizione, a ritenere attendibili le densità determinate per i cristalli descritti in questa Nota.

*Cristallografia morfologica.* – Monoclino prismatico.

	Calcolati	Osservati
(010)^(011) . . . . .	59° 52'	60°
(011)^(01̄1) . . . . .	60° 16'	60°
(010)^(11̄1) . . . . .	65° 32'	65°
(11̄1)^(1̄1̄1) . . . . .	48° 56'	50°

I valori calcolati sono ricavati dai dati strutturali. Morfologicamente il cristallo si interpreta quindi come formato dal pinacoide {010} espanso con associati il prisma di primo ordine {011} ed il prisma di quarto ordine negativo {11̄1}. La concordanza tra i valori calcolati e osservati deve essere considerata buona data l'imprecisione delle misure angolari al goniometro.

*Cristallografia ottica.* – I cristalli sono colorati in arancione vivo con pleocroismo da giallo chiaro ( $\alpha$ ) a rosso scuro ( $\gamma$ ). L'orientazione ottica risulta:

$$Y = b \quad X : c = + 42^\circ$$

birifrazione negativa con  $2V \cong 70^\circ$ .

Da misure di deviazione minima nei prismi, con luce del sodio, si calcola:

$$\alpha = 1,542 \pm 0,002 \quad \beta = 1,679 \pm 0,002 \quad \gamma = 1,756 \pm 0,002$$

$$2V_\alpha = 68^\circ \pm 2^\circ$$

*Punto di fusione.* – I cristalli di tipo A sono instabili al calore e si decompongono, senza fondere, a circa 122° C in una massa nera ed opaca.

*Spettro di polvere.* – Riportiamo, per le utilizzazioni diagnostiche, i dati dello spettro di polvere di questa fase cristallina (diffrattometro Philips, contatore proporzionale, rad. Cu K $\alpha$ ) (Tabella II).

TABELLA II.

$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{calc.}} \text{ \AA}$	$h k l$	$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}} \text{ \AA}$
100	13,18	13,18	0 1 1	3	4,42
		13,13	0 2 0	4	4,34
12	11,75	11,65	1 0 0	10	4,23
91	10,95	10,88	$\bar{1}$ 1 1	6	4,19
12	9,98	9,95	0 2 1	11	4,07
27	8,84	8,84	$\bar{1}$ 2 1	7	4,03
		8,75	0 3 0	12	3,90
17	8,73	8,72	1 2 0	8	3,82
		7,62	0 0 2	9	3,57
65	7,63	7,59	0 3 1	8	3,42
21	6,73	6,72	1 2 1	5	3,34
19	6,61	6,59	0 2 2	4	3,29
		6,03	0 4 1	5	3,25
12	6,01	5,98	$\bar{2}$ 0 2	5	3,23
		5,75	$\bar{1}$ 4 1	6	3,13
31	5,75	5,75	$\bar{2}$ 2 1	12	3,04
		5,72	0 3 2	6	3,02
		5,46	1 4 0	6	2,97
20	5,47	5,44	$\bar{1}$ 1 3	6	2,835
		5,18	$\bar{2}$ 2 2	8	2,755
5	5,18	5,17	$\bar{2}$ 3 1	3	2,630
		5,14	$\bar{1}$ 2 3	2	2,600
4	5,12	5,10	$\bar{1}$ 4 2	13	2,550
		5,03	1 4 1		
7	5,03	5,02	1 2 2		
		4,97	0 5 1		
19	4,94	4,97	0 4 2		
		4,93	$\bar{2}$ 3 2		

A nessuna delle diffrazioni con  $d_{\text{oss.}}$  minore di 4,42  $\text{\AA}$  è possibile attribuire un solo indice e pertanto non si è ritenuto opportuno riportare l'indicizzazione per tali diffrazioni.

In corsivo le diffrazioni caratteristiche differenziali dalla fase B.



## CRISTALLI B.

Questa fase è assai più scarsa della fase A, nelle cristallizzazioni da metanolo.

*Cristallografia a raggi X.* — Per i cristalli B è stata scelta una orientazione che consenta di mettere in evidenza le relazioni geometriche della cella di questa fase con quella dei cristalli A. Da spettri di cristallo singolo si misura:

$$a_0 = 13,304 \text{ \AA} \quad b_0 = 25,562 \text{ \AA} \quad c_0 = 22,296 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 40' \quad V = 7451 \text{ \AA}^3.$$

Estinzioni:  $h$  o  $l$  presenti solo con  $l = 2n$ .

Una prova negativa di piezoelettricità permette di assegnare i cristalli B al gruppo spaziale  $P 2/c$ .

Dato il peso specifico misurato (1,748) il numero delle molecole presenti nella cella si calcola in 12,26, cioè 12, con peso specifico calcolato 1,712.

*Cristallografia morfologica.* — Monoclino prismatico.

	Calcolati	Osservati
$(010) \wedge (011)$ . . . . .	49° 24'	50°
$(011) \wedge (0\bar{1}1)$ . . . . .	81° 12'	80°
$(010) \wedge (11\bar{1})$ . . . . .	64° 21'	65°
$(11\bar{1}) \wedge (1\bar{1}\bar{1})$ . . . . .	51° 17'	50°

I valori calcolati sono ricavati dai dati strutturali. Morfologicamente il cristallo si interpreta come formato dal pinacoide  $\{010\}$  espanso con associati il prisma di primo ordine  $\{011\}$  ed il prisma di quarto ordine negativo  $\{11\bar{1}\}$ .

*Cristallografia ottica.* — I cristalli sono colorati in arancione vivo con pleocroismo da giallo chiaro ( $\alpha$ ) a rosso scuro ( $\gamma$ ). L'orientazione ottica risulta:

$$Y = b \quad X : c = + 24^\circ.$$

Birifrazione negativa con  $2V \cong 60^\circ$ .

Da misure di deviazione minima nei prismi, con luce del sodio, si calcola:

$$\alpha = 1,570 \pm 0,002 \quad \beta = 1,688 \pm 0,002 \quad \gamma = 1,736 \pm 0,002 \quad 2V_\alpha = 62^\circ \pm 2^\circ.$$

*Punto di fusione.* — I cristalli di tipo B sono instabili al calore e si decompongono, senza fondere, a circa 145° C in una massa nera e opaca.

*Spettro di polvere.* — Le piccole quantità di cristalli puri ottenute per separazione al binoculare non hanno permesso di ottenere buoni diffrattogrammi di polvere di questa fase cristallina. Tuttavia a scopo diagnostico, si riportano

qui di seguito le diffrazioni presenti nell'intervallo da  $2^\circ$  a  $15^\circ$  ( $2\theta$ ) e osservate in un campione del peso di circa 5 mg finemente polverizzato e preparato su supporto di NaF (Tabella III).

TABELLA III.

$I/I_{\max}$	$d_{\text{oss.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{calc.}} \text{ \AA}$	$h k l$
30	13,10	13,07	1 0 0
60	12,81	12,78	0 2 0
17	11,61	11,65	1 1 0
43	11,16	10,95	0 0 2
13	10,15	10,08	0 1 2
7	8,34	8,32	0 2 2
100	7,66	7,73	1 0 2
30	7,02	7,03	0 1 3
10	6,56	6,54	2 0 0

In corsivo le diffrazioni caratteristiche differenziali dalla fase A.

Sia nella Tabella II che nella III sono segnate in corsivo le righe specifiche differenziali delle due fasi cristalline A e B.

## 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] S. BONATTI e M. FRANZINI, *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile*. - II.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  monoclino, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 41, 264 (1966).
- [3] C. CIONI, M. FRANZINI e M. TROYSI, *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile*. III.  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  trigonale, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 42, 69 (1967).
- [4] I. I. CHERNYAEV, *Complex compounds of uranium*, « Israel Program for Scientific Translations », Jerusalem (1966).
- [5] L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, John Wiley e Sons, inc. (N.Y.) (1962).
- [6] J. V. QUAGLIANO, G. F. SVATOS e C. CURRAN, *Effect of complex ion formation on the N-H stretching frequency*, « Anal. Chem. », 26, 429 (1954).
- [7] G. F. SVATOS, C. CURRAN e J. V. QUAGLIANO, *Infrared absorption spectra of inorganic coordination compounds*. - V. *The N-H stretching vibration in coordination compounds*, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 6159 (1955).
- [8] J. LECOMPTE e R. FREYMANN, *Infrared absorption spectra of uranium salts*, « Bull. Soc. Chim. », 8, 622 (1941).