

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXVIII - ANNO 1971

PROCESSI VERBALI 1971

I N D I C E

MEMORIE

GRAZZINI M. - Identificazione di minerali di serpentino nelle breccie di Vincigliata (Firenze)	Pag. 1
GRAZZINI M. - Applicazione del microscopio elettronico a scansione su superfici di minerali	» 19
BALDACCI F., CERRINA FERONI A. - Sul significato delle ofioliti metamorfiche nelle formazioni detritiche triassiche (Verrucano) in rapporto all'evoluzione embrionale della geosinclinale appenninica. (Nota preliminare)	» 25
RIDOLFI G. - La carta delle acclività del bacino dell'Arno	» 42
RAPETTI F. - Le acclività del bacino dell'Arno in rapporto con i caratteri geolitologici	» 62
PLESI G. - Segnalazione di arenarie vulcaniche rimaneggiate negli olistostromi del «macigno» di M. Antessio (Appennino settentrionale) . .	» 105
GRASSELLINI TROYSI M., PENNACCHIONI M. E. - Cristallografia - cristallografia dei dietilditio carbammati di uranile. - V. $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cubico	» 110
FANCELLI GALLETTI M. L. - Ricerche sulla pianura pisana - I ^o Analisi polliniche di sedimenti quaternari lacustri della zona di Pontedera (Pisa)	» 118
CAPEDRI S., LOSCHI GHITTONI A. G. - Sulle rocce della formazione basica Ivrea-Verbanò. 3. Petrografia e evoluzione metamorfica delle rocce filoniane affioranti nella Val Mastallone (Vercelli)	» 135
GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - On the maximum rotation of (S)-1-phenyl-3-methylpentane: determination of the relationship rotatory power-optical purity of (S)-1-phenyl-3-methyl-1-pentanone	» 159
GRIFONI CREMONESI R. - Revisione e studio dei materiali preistorici della Toscana	» 170
MICHELUCCHINI M., PUXEDU M., TORO B. - Rilevamento e studio geovulcanologico della regione del M. Cimino (Viterbo - Italia)	» 301
PUXEDDU M. - Studio chimico-petrografico delle vulcaniti del M. Cimino (Viterbo)	» 329
FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Studio pedologico del paleosuolo di Monte Longo (Siena)	» 395
DE NEGRI G., RIVALENTI G. - Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti manganesiferi della Val Graveglia (Liguria)	» 420

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 17 febbraio 1971	Pag. 439
Adunanza del 9 giugno 1971	» 440
Adunanza del 21 ottobre 1971	» 441
Assemblea del 9 dicembre 1971	» 442
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1971</i>	» 445
<i>Norme per la stampa</i>	» 449

M. GRASSELLINI TROYSI, M. E. PENNACCHIONI (*)

CRISTALLOGRAFIA - CRISTALLOGRAFIA DEI DIETILDITIOCAR-
BAMMATI DI URANILE. - V. $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CUBICO

Riassunto — In questo lavoro sono riportati i risultati delle ricerche sopra una nuova fase cubica, ottenuta per reazione tra i nitrati di uranile ed il dietilditiocarbammato sodico, alla quale si può assegnare la formula $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Summary — The results of the researches on a new cubic phase obtained from the reactions between uranyl nitrate and sodium diethyldithiocarbamate are reported - Its most probable formula is: $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; its unit cell dimension is: $a_0 = 19,02 \text{ \AA}$; the possible space groups are: $I/m\bar{3}m$, $I/432$, $I/43m$; the cell contents is: $Z = 8$; the measured density is: $D_m = 1,62$, while the calculated one is: $D_c = 1,63$.

In prosecuzione delle ricerche già da tempo in corso nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa sulle fasi solide che si formano per reazione tra i sali di uranile ed il dietilditiocarbammato sodico (S. BONATTI et Al. [1963, 1966, 1968], C. CIONI et Al. [1967]) è stata studiata una nuova fase cubica alla quale si può assegnare la formula $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La sua preparazione richiede la cristallizzazione preliminare del composto $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rombico pseudotetragonale (BONATTI S., TROYSI M. [1963]), che si ottiene facilmente a temperatura ambiente facendo reagire 50 cc di una soluzione di dietilditiocarbammato sodico 1 M con 20 cc di una soluzione N/20 di nitrato di uranile.

Questo precipitato cristallino viene disciolto in acetato di etile

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.
Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

e, dalla soluzione messa ad evaporare lentamente in vasca termostata a 5°, si separano, dopo un certo tempo dipendente dalla quantità di solvente adoperato, i cristalli della fase cubica.

Essi appaiono come individui molto minuti di colore rosso vivo e con abito prevalentemente cubico.

Risultano assai solubili in acqua ed ancor più in acetato di etile, acetone, metanolo, benzolo, bromoformio.

Loro peculiare caratteristica è una forte instabilità a causa della quale in breve tempo si trasformano in un'altra fase non più cubica; ciò si manifesta anche macroscopicamente in quanto gli individui cristallini divengono porosi, opachi e di colore rosso meno intenso. Detta trasformazione avviene assai rapidamente se i cristalli sono tolti dalla soluzione madre e solamente la loro permanenza nella soluzione da cui sono precipitati, se mantenuta alla temperatura di 5°, consente di conservarli solamente per circa 24 ore. In seguito tendono a reagire con il solvente per dare la fase monoclinica che è l'ultima fase stabile dei dietilditiocarbammati di uranile (BONATTI S., FRANZINI M. [1966]).

Quanto sopra ha reso difficoltoso e lungo il loro studio ed in particolare non è stato possibile effettuare la determinazione dei parametri ottici ad eccezione dell'osservazione di una completa isotropia.

Cristallografia morfologica

Le misure goniometriche sono state effettuate utilizzando un microgoniometro della casa Stoe; esse hanno richiesto una notevole rapidità di esecuzione al fine di precorrere, nei limiti del possibile, l'opacizzazione delle facce.

Oltre alle forme del cubo, del rombododecaedro e dell'ottaedro, sono risultate presenti quelle di un cubo piramidato e di un triacisottaedro. Le facce di queste due ultime forme appaiono ugualmente sviluppate in tutti gli ottanti e pertanto difficilmente riferibili a combinazioni rispettivamente di due pentagonododecaedri o di due deltoidedodecaedri: ciò porta a ritenere come più probabili la simmetria oloedrica o quella enantiomorfa.

Forme osservate: {100}, {110}, {111}, {530}, {553}

Simmetrie: $m \ 3 \ m$

$4 \ 3 \ 2$

$\overline{4} \ 3 \ m$

Cristallografia ai raggi X

Sono stati eseguiti due spettri Buerger (equatore e 1° strato) con l'asse di precessione coincidente con uno spigolo del cubo.

Il cristallo viene posto dentro un tubicino di vetro di Lindemann ed immerso nel suo liquido di cristallizzazione al fine di mantenerlo inalterato il più a lungo possibile.

La registrazione di tali spettri è stata realizzata con pellicole Polaroid onde diminuire i tempi di esposizione.

Su questi spettri, che mostrano macchie perfettamente definite e che sono quindi attribuibili alla fase cubica inalterata, si sono determinati sia il lato della cella, che è risultato $a_0 = 19,02 \text{ \AA}$, sia le condizioni di estinzione le quali seguono la regola: $h + k + l = 2n$; tale regola conduce alla identificazione di un reticolo bravaisiano a corpo centrato.

Inoltre la simmetria di questi spettri rivela la presenza di 4 piani passanti per l'asse di precessione escludendo di conseguenza, per questa fase cristallina, le simmetrie delle classi paramorfa e tetartoedrica.

I gruppi spaziali possibili sono pertanto i seguenti: $I m\bar{3}m$, $I 432$, $I \bar{4}3m$.

Sono state eseguite anche prove di piezoelettricità per accertare la presenza o meno del centro di simmetria: purtroppo esse hanno dato risultato negativo per cui restano sempre possibili tutti e tre i gruppi spaziali.

Oltre agli spettri Buerger sono stati eseguiti spettri di polvere: i dati dello spettro di polvere di questa fase cristallina sono riportati in tab. 1. Il diffrattogramma, eseguito su cristalli appena tolti dalla loro soluzione, mostra picchi ben netti e tutti indicizzabili in base alle dimensioni della cella determinate con spettri di cristallo singolo.

In tab. 2 sono riportati i dati di uno spettro eseguito su cristalli esposti all'aria per 2 ore (colonna 2), di uno spettro eseguito su cristalli esposti all'aria per 2 giorni (colonna 3) nonché quelli caratteristici sia della fase rombica pseudotetragonale (colonna 4) sia della fase cubica (colonna 1). Il confronto tra loro di questi diffrattogrammi permette di osservare che lo spettro di polvere dei cristalli esposti all'aria per 2 ore presenta già alcune righe caratteristiche della fase rombica pseudotetragonale mentre quello dei cristalli esposti all'aria per 2 giorni mostra picchi tutti riferibili alla fase rombica pseudotetragonale ad eccezione di due, molto diffusi, ancora attribuibili alla fase cubica.

TABELLA N. 1 - *Spettro di polvere dei cristalli cubici.*

hkl	I/I _{max}	d _{oss.} Å	d _{calc.} Å	hkl	I/I _{max}	d _{oss.} Å	d _{calc.} Å
110	7	13.55	13.45	631	8	2.81	2.80
				444	12	2.75	2.75
200	100	9.50	9.51	710			
211	89	7.71	7.77	550	3	2.69	2.69
220	3	6.83	6.72	543			
310	17	6.00	6.01	721			
222	18	5.56	5.49	552	11	2.59	2.59
321	6	5.07	5.08	633			
411				800	5	2.36	2.38
330	33	4.49	4.48	741			
420	4	4.23	4.25	811	6	2.34	2.34
332	23	4.05	4.06	554			
422	8	3.88	3.88	653	5	2.27	2.27
521	18	3.47	3.47	660			
530				822	3	2.24	2.24
433	4	3.26	3.26				
600							
442	33	3.17	3.17				
611							
532	11	3.08	3.09				
620	5	3.01	3.01				
541	3	2.95	2.93				

TABELLA N. 2

Cristalli cubici						Cristalli rombici pseudotetragonali	
Spettro eseguito subito		Spettro eseguito dopo 2 ore		Spettro eseguito dopo 2 giorni		d _{oss}	I
d _{oss}	I/I _{max}	d _{oss}	I/I _{max}	d _{oss}	I/I _{max}		
13.55	7	13.60	6	13.10	100	13.10	f
						11.80	d
						10.60	d
						10.40	d
9.50	100	9.53	78	9.41 *	26	9.40	dd
				8.40	50	8.40	m
		7.84	91	7.85	100	7.85	ff
7.71	89	7.73	91	7.66 *	20	7.35	dd
		7.09	30	7.09	60	7.10	m
						7.08	m
6.83	3					6.55	d
				6.43	13	6.42	md
						6.28	dd
6.00	17	5.98	18	5.86	17	5.85	dd
						5.70	dd
						5.59	d
5.56	18	5.53	45			5.42	d
						5.30	dd
				5.16	25	5.17	m
		5.10	13	5.12	50	5.12	mf
5.07	6					4.75	d
						4.68	dd
						4.58	d
						4.50	d
4.49	33	4.48	21			4.42	d
				4.38	15	4.36	d
4.23	4	4.22	9			4.14	dd
4.05	23	4.05	15			4.00	md
		3.96	20			3.91	d
		3.91	10	3.91	15	3.91	d
3.88	8	3.88	11			3.88	md

* Picco diffuso.

Per quanto detto risulta quindi evidente che i cristalli cubici, se posti a contatto con l'aria, si trasformano in rombici pseudotetragonali; questa trasformazione è riscontrabile anche per via ottica perché i cristalli cubici, esposti all'aria anche per breve tempo, appaiono costituiti di un aggregato di aghetti molto minuti nettamente birifrangenti.

Analisi chimica

L'analisi chimica è stata effettuata su di un piccolo quantitativo di cristalli cubici essiccati per 2 ore sotto vuoto.

Calcolato %		Trovato %	
		fase cubica	fase rombica pseudotetragonale
1 Na	2,72	2,47	2,96
1 UO ₂	31,92	34,90	33,10
15 C	21,30	23,96	23,23
6 S	22,74	23,13	23,69
3 N	4,97	5,20	5,35
42 H	5,00	4,54	4,24
6 O	11,35	5,80 (per differenza)	5,93

I dati ottenuti dalla fase cubica e da quella rombica pseudotetragonale sono assai simili e ciò avvalorava l'ipotesi, d'altronde messa già in evidenza dagli spettri di polvere (tab. 2), che i cristalli originariamente cubici si fossero già trasformati nella fase rombica pseudotetragonale dato che, per l'esecuzione dell'analisi, sono occorsi oltre due giorni durante i quali il composto è rimasto a contatto con l'aria.

Pertanto, sulla base dei dati chimici, non è possibile attribuire una formula sicura alla fase cubica. D'altronde è logico ritenere che,

nel corso della trasformazione dalla fase cubica a quella rombica pseudotetragonale, siano rimasti costanti i rapporti di concentrazione tra Na, UO_2 , C, S e N.

L'ipotesi più probabile che possiamo formulare sulla base dei dati raccolti è che le fasi cubica e rombica pseudotetragonale differiscano tra loro per il contenuto in acqua e precisamente alla fase cubica sia da attribuire una formula di tipo $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 n\text{H}_2\text{O}$.

Peso specifico

Il peso specifico è stato determinato con il metodo del picnometro ed è risultato uguale a 1.62.

L'estrema instabilità del composto e la sua solubilità sia nell'acqua sia nei più comuni solventi organici ne ha reso notevolmente difficoltosa la determinazione.

Discussione dei risultati

Dal volume della cella elementare (6881 \AA^3) e dal peso specifico misurato si calcola che la somma dei pesi degli atomi contenuti nella cella è di 6713.

In base a questo dato e assumendo un contenuto, nella cella elementare, di 8 molecole le quali ben soddisfano la simmetria dei gruppi spaziali possibili, il numero di molecole di H_2O risulta uguale a 45 da arrotondare a 48 che è il più vicino multiplo di 8. Quanto sopra porta ad un peso specifico teorico di 1,633.

Inoltre si è visto che i gruppi spaziali possibili sono tre: $I \overline{m}3m$, $I 432$, $I \overline{4}3m$. Le considerazioni morfologiche svolte portano ad escludere il $\overline{4}3m$. Per gli altri due gruppi spaziali si possono fare le seguenti considerazioni strutturali: per quanto noto dalla cristallografia chimica del gruppo uranile (W. ZACHARIASEN and H. A. PLETTINGER [1959]) il gruppo $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ deve avere simmetria $3m$ oppure 32 . Nel gruppo spaziale $I \overline{m}3m$ non esistono posizioni a molteplicità 8 con tale simmetria, mentre esiste una posizione a molteplicità 8 con simmetria 32 nel gruppo spaziale $I 432$.

In questa ipotesi gli atomi sarebbero così disposti:

Atomi	Notazioni di Wyckoff	Molteplicità	Simmetria
U	c	8	32
O	f	16	3
S	j	48	1
C ₁	i	24	2
N	i	24	2
C ₂	j	48	1
C ₃	j	48	1
H ₂ O	j	48	1

OPERE CITATE

- BONATTI S., TROYSI M. (1963) - 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. 8, **35**, 236-243, Roma.
- BONATTI S., FRANZINI M. (1966) - 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. 8, **41**, 264-269, Roma.
- BONATTI S., CIONI C., FRANZINI M., TROYSI M. (1968) - 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. *Rend. Acc. Naz. Lincei*, ser. 8, **44**, 427-434, Roma.
- CIONI C., FRANZINI M., TROYSI M. (1967) - 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. 8, **42**, 69-75, Roma.
- ZACHARIASEN W. H., PLETTINGER H. A. (1959) - The crystal structure of Sodium Uranyl Acetate. *Acta Cryst.*, **12**, 526-530, Copenhagen.

(ms. pres. il 18 ottobre 1971; ult. bozze il 15 dicembre 1971)