

La forma cristallina del tiofene e le sue
soluzioni solide col benzolo

di

G. Bruni e G. Natta

RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS

publ. par la Société chimique des Pays-Bas (Hambouk (Hollande) 100 Verspreidenweg)

T. 48, No. 9 (28 août 1929)

Société anonyme d'éditions scientifiques D. B. CENTEN, Amsterdam

LA FORMA CRISTALLINA DEL TIOFENE E LE SUE SOLUZIONI SOLIDE COL BENZOLO

DI

G. BRUNI e G. NATTA.

Uno dei primi casi riconosciuti di soluzioni solide fu quello fra benzolo e tiofene. Nelle sue determinazioni crioscopiche in benzolo E. Paternò¹⁾ trovò che si aveva una depressione molecolare molto più bassa della normale (in media 32 invece di 51). Questo risultato fu più tardi confermato da Beckmann²⁾ che trovò 31.5.

Da questi risultati van 't Hoff nella sua memoria fondamentale³⁾ suppose trattarsi di formazione di soluzioni solide. Questa ipotesi fu poi verificata da Beckmann (l.c.) mediante analisi dei cristalli separati, colla quale trovò il coefficiente di ripartizione $\alpha = 0.42$, mentre dai dati crioscopici si calcola secondo la teoria di van 't Hoff $\alpha = 0.405$, con perfetto accordo entro i limiti degli errori di esperienza.

Più tardi Tsakalotos e Guye⁴⁾ determinarono la curva di congelamento del sistema benzolo-tiofene trovando una curva continua che interpretarono come formazione di „miscela isomorfe”, ossia di soluzioni solide in tutti i rapporti. Dalla soluzione più diluita in tiofene si calcola una depressione molecolare 23.5 anche più bassa di quella trovata da Paternò e da Beckmann.

E' nota la grande somiglianza di proprietà fra benzolo e tiofene ed è noto come sia impossibile liberare il benzolo dal tiofene per cristallizzazione. Questo insieme di fatti lasciava supporre verosimile l'isomorfismo fra le due sostanze, ma i dati cristallografici diretti mancavano completamente.

Le prime ed uniche misure goniometriche sul benzolo sono dovute a Groth⁵⁾ il quale trovò una forma rombica con un rapporto assiale approssimativo: $a : b : c = 0.891 : 1 : 0.799$; le faccie osservate sono però solo due.

Negli ultimi tempi furono eseguite varie determinazioni roentgenografiche della forma cristallina del benzolo. Broomè⁶⁾ col metodo di Debye e Scherrer e con un anticatodo di rame operando a -80° trovò una cella rombica contenente 4 molecole C_6H_6 , i cui rapporti assiali sarebbero: $0.757 : 1 : 0.702$, mentre il valore assoluto di c è 6.85 \AA .

¹⁾ Gazz. chim. ital. 19, 666 (1889).

²⁾ Z. physik. Chem. 22, 612 (1897).

³⁾ Z. physik. Chem. 5, 322 (1890).

⁴⁾ J. chim. phys. 8, 340 (1910).

⁵⁾ Chem. Kristallographie 4, 3 (1917).

⁶⁾ Physik. Z. 24, 124 (1923).

Eastman ⁷⁾ col metodo di Hull e con anticatodo di molibdeno ed operando poco sotto la temperatura di fusione trovò $a:b:c = 0.775 : 1 : 0.725$. Da ultimo E. Gordon Cox ⁸⁾ col metodo del cristallo rotante ha trovato $a = 7.44$; $b = 9.65$, $c = 6.84 \text{ \AA}$, e quindi il rapporto assiale: $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.704$.

Abbiamo ripetuto le determinazioni col metodo di Debye-Scherrer, facendo depositare il benzolo cristallizzato su un capillare di vetro di mm. 1.2 di diametro comunicante con un vaso di Dewar riempito di aria liquida. La temperatura del benzolo cristallizzato era di circa -170° ; come anticatodi si usarono rame e ferro. I risultati coincidono nelle linee generali con quelli degli autori precedenti; dato però il grandissimo numero delle linee visibili e la inevitabile coincidenza di riflessioni dovuta a faccie diverse è assai difficile giungere a dati perfettamente sicuri; si pensi che con un anticatodo di ferro si possono avere sulla film circa 300 linee dovute a faccie diverse, tanto che gli autori precedenti hanno utilizzato nel calcolo solo una parte relativamente piccola del fotogramma.

Abbiamo quindi pensato di ricorrere ad anticatodi di metalli a basso peso atomico e che danno quindi radiazioni con lunghezze d'onda maggiori; dopo varii tentativi abbiamo adottato un anticatodo di calcio, il quale da delle radiazioni K_α e K_α' di lunghezze d'onda 3351.69 e 3354.95 XU. in luogo di 1932.30 e 1936.51 per il ferro. L'uso di anticatodi di calcio non offre nessuna difficoltà con tubi a ioni ed è assai vantaggiosa per sostanze organiche a bassa simmetria come uno di noi (Natta) riferirà in altra sede.

Così nel fotogramma col benzolo si sono potute leggere 30 linee per gli angoli di riflessione $\theta/2$ compresi fra 19° e 78° . Il solo inconveniente è quello di richiedere lunghe esposizioni per il minore potere penetrante dei raggi. I risultati dettagliati delle osservazioni e del calcolo saranno resi noti altrove; essi si accordano perfettamente con quelli di Gordon Cox tenuto conto della diversa temperatura. Dalle nostre misure risulta infatti una cella delle dimensioni: $a = 7.38$; $b = 9.57$; $c = 6.74$ da cui si ha un rapporto assiale $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.704$. Il volume della cella contenente 4 molecole è $476.10^{-24} \text{ cm}^3$, da cui si calcola una densità, a $\sim -170^\circ$, $d = 1.088$, mentre Gordon Cox trova, a -22° , $d = 1.059$.

Siamo quindi passati ad esaminare collo stesso metodo la forma cristallina del tiofene che solidifica a -37° . Abbiamo operato successivamente con anticatodi di rame, di ferro e di calcio. Pel calcolo si utilizzarono i fotogrammi ottenuti cogli ultimi due che risultarono molto nitidi. Ciò che colpisce anzitutto nei confronti coi corrispondenti fotogrammi del benzolo è il molto minor numero di linee, ciò che conduce subito ad ammettere una forma cristallina di simmetria più elevata.

Ci è infatti riuscito di ordinare tutte le linee nel sistema tetragonale con un rapporto assiale $a : c = 1 : 1.32$. Dai dati ottenuti coll'anti-

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 46, 917 (1924).

⁸⁾ Nature 122, 401 (1928).

catodo di calcio risulta una cella contenente 4 molecole C_4H_4S avente le dimensioni: $a = 7.22$; $c = 9.53 \text{ \AA}$. Il volume è $497.10^{-24} \text{ cm}^3$ e la densità calcolata $d = 1.123$. Coll'anticatodo di ferro si ottenne lo stesso risultato con numeri assai leggermente diversi. I dettagli saranno esposti altrove.

stesso risultato con numeri assai leggermente diversi. I dettagli saranno quanto segue:

		a	b	c	v
Benzolo	romb.	7.38	9.57	6.74 \AA	$476.10^{-24} \text{ cm}^3$.
Tiofene	tetrag.	7.22	9.53	7.22 \AA	497 " "

Si vede subito che non si ha isomorfismo completo fra le due sostanze per quanto fra le loro forme cristalline le analogie siano evidenti e strette.

Da questi fatti si può già presumere che le soluzioni solide non costituiscano una sola serie ininterrotta, ma che vi debbano essere due serie, una del tipo benzolo e una del tipo tiofene e cioè che si abbia un caso tipo di isodimorfismo.

Le determinazioni termiche già citate di Tsakalotos e Guye non possono costituire una prova in contrario perchè troppo poco sensibili e perchè eseguite a troppo lunghi intervalli (di 10 in 10 %). Inoltre in esse non è data che la temperatura di inizio della solidificazione e non quella della fine che nelle sostanze organiche è pressochè impossibile ad osservare, cosicchè non si conosce nulla della forma della curva del solido. Le osservazioni di Ts. e G. sono quindi compatibili coll'esistenza di due rami di curva del liquido che si taglino sotto un angolo molto largo.

Si deve tener conto che le precedenti determinazioni crioscopiche e quantitative si riferiscono a concentrazioni piccole da tiofene (sotto 10 %) alle quali il metodo roentgenografico non è più sensibile.

Abbiamo quindi eseguito un certo numero di osservazioni roentgenografiche col metodo suesposto immergendo il capillare di vetro o il filo di platino attaccato al tubo di Dewar in miscele liquide di benzolo e tiofene di diversa concentrazione. E' naturale che non si può essere certi della composizione quantitativa dei cristalli misti separati dalle diverse miscele.

Dalle soluzioni contenenti 75 % e 50 % in peso di tiofene abbiamo ottenuto dei depositi cristallini che con un anticatodo di calcio hanno dato dei fotogrammi identici con quelli del tiofene; si ha solo una leggera contrazione delle dimensioni del reticolo varianti fra 0.01 e 0.03 \AA . I cristalli avuti da soluzioni contenente 35 % e 25 % di tiofene hanno dato fotogrammi che mostrano ancora le linee del tiofene leggermente spostate, accanto ad altre linee che provengono dal reticolo del benzolo. I dati completi saranno esposti in dettagli altrove.

Riassunto.

1. I dati dei precedenti autori e specialmente quelli di Gordon Cox sulla forma cristallina del benzolo sono confermati.
2. E' stata determinata per la prima volta la forma cristallina del tiofene. Essa mostra una cella tetragonale contenente 4 molecole C_4H_4S , con un rapporto assiale $c/a = 1.32$.
3. Le dimensioni di questa cella a circa -170° sono:
 $a = 7.22$, $c = 9.53 \text{ \AA}$; $V = 497.10 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. La densità calcolata è 1.123.
4. Fra benzolo e tiofene non esiste isomorfismo perfetto, ma solo stretta analogia nella forma e nelle dimensioni della cella elementare conformazione di soluzioni solide (isodimorfismo).
5. Le soluzioni più concentrate in tiofene danno soluzioni solide del tipo di quest'ultimo.
6. E' stato per la prima volta sperimentato l'uso di anticatodi di calcio in tubi a ioni per ricerche cristallografiche. Essi si dimostrano molto vantaggiosi per le sostanze organiche.

Milano, *Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.*

(Reçu le 3 avril 1929).