

50

43

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XI, serie 6^a, 1° sem., fasc. 11 - Roma, maggio 1930-VIII.

LA STRUTTURA CRISTALLINA
DEL TIOFENE

NOTA

di

G. BRUNI e G. NATTA



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1930-VIII

Chimica. — *La struttura cristallina del tiofene*⁽¹⁾. Nota⁽²⁾ del Socio G. BRUNI e di G. NATTA.

Le note analogie tra benzolo e tiofene, che si rivelano in molte proprietà sia fisiche che chimiche e nella difficoltà che presenta la purificazione con mezzi fisici del benzolo dalle impurezze di tiofene che spesso contiene, non eliminabili nemmeno per cristallizzazione, malgrado la notevole differenza nella temperatura di solidificazione dei composti puri, ci hanno indotto ad esaminare la struttura cristallina, tuttora ignota, del tiofene per raffrontarla a quella meglio conosciuta, del benzolo.

La formazione di soluzioni solide fra benzolo e tiofene, accertata per per via crioscopica, e che dall'analisi termica si era creduto di poter osservare che avvenisse in tutti i rapporti, lasciava supporre che esistesse un isomorfismo completo. Riprenderemo questo argomento a fondo in una prossima Nota.

Questo isomorfismo tra benzolo e tiofene non è stato sinora accertato da nessuna misura cristallografica diretta. Coi metodi classici della cristallografia non sarebbe d'altronde facile studiare un prodotto, quale il tiofene, che cristallizza male e solo a temperatura molto bassa (-37°) per un ordinario esame al goniometro.

Soltanto per il benzolo abbiamo alcune misure goniometriche dovute a Groth⁽³⁾, che gli attribui una forma cristallina rombica definita da un rapporto assiale approssimato: $a : b : c = 0.891 : 1 : 0.799$, determinato però solo in base all'osservazione di un numero limitatissimo di faccie.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Presentata nella seduta del 30 maggio 1930.

(3) « Chemische Kristallographie », 4, 3 (1917).

Successive misure roentgenografiche di altri e nostre, su cui ritorneremo dettagliatamente in una seconda Nota, hanno dimostrato che il benzolo è bensì rombico, ma che il rapporto assiale è assai diverso da quello indicato da Groth. Il valore attualmente più attendibile può ritenersi essere: $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.704$.

Noi abbiamo anzitutto determinato la struttura cristallina del tiofene, finora totalmente sconosciuta, mediante l'esame coi raggi X col metodo delle polveri. Ci riserviamo di esporre prossimamente i risultati dell'esame dell'intero sistema tiofene-benzolo.

DISPOSITIVO SPERIMENTALE PER L'ESAME COI RAGGI X A BASSA TEMPERATURA.

Data la bassa temperatura alla quale solidifica il tiofene ed essendo in genere utile, per ottenere dei fotogrammi nitidi, tenersi a temperature notevolmente più basse ancora di quella di fusione, abbiamo provato, per metterci nelle condizioni migliori, diversi dispositivi sperimentali.

Pur possedendo in questo laboratorio un sistema di due celle frigorifere concentriche, la prima delle quali contenente un tubo Coolidge a raggi X, raffreddata a -10° da un ordinario frigorifero ad ammoniacca, la seconda, più interna, contenente gli spettrografi, raffreddata a -45° per espansione dell'ammoniacca nel vuoto, ciò nondimeno abbiamo trovato più conveniente l'uso di un dispositivo che possa essere applicato agli ordinari tubi Philips ad anticatodi ricambiabili.

Lo spettrografo da noi adoperato, già descritto da uno di noi⁽¹⁾, permette di raffreddare il preparato a temperature vicine a quella di ebollizione dell'aria liquida. Questa, contenuta in un recipiente di Dewar, superiore allo spettrografo, giunge attraverso un piccolo serpentino nell'interno di un esile tubicino di vetro del diametro di circa 1 mm., nel quale si mantiene in vivace ebollizione. L'alimentazione dell'aria liquida nel tubicino è assicurata per capillarità da un sottile filo di platino interno. La centratura del preparato è assicurata da due guide coniche. La camera, che può eventualmente essere evacuata, è a tenuta di gas.

La sostanza liquida da esaminarsi si fa solidificare, per rapida immersione del cilindretto di vetro nel liquido in esame, e si deposita in esile velo. Si ripete l'operazione, sempre mantenendo il cilindretto raffreddato all'interno dall'aria liquida, varie volte, sino a raggiungere uno spessore del preparato di 1-2 decimi di mm.

Si può così mantenere il preparato durante l'esame coi raggi X ad una temperatura di circa -170° . Si è potuto infatti ottenere con facilità un velo di etilene solido per condensazione sul tubicino, pur solidificando tale gas a -162° .

(1) NATTA, questi « Rendiconti », XI, 680 (6 aprile 1930).

Desiderando invece temperature relativamente meno basse si può usare lo stesso dispositivo modificando soltanto il Dewar in modo da sostituire il tubicino di vetro terminale con un filo di platino di 1 mm. circa di diametro. Un'estremità di tale filo, penetra nell'interno del Dewar e raffredda per conduzione l'estremità esterna sulla quale deve depositarsi la sostanza in esame.

Prima del fotogramma è necessario, per evitare la condensazione di ghiaccio, essiccare perfettamente l'interno della camera.

APPLICAZIONE AL METODO DELLE POLVERI DI RADIAZIONI A GRANDE LUNGHEZZA D'ONDA.

Nell'esame di sostanze a bassa simmetria od a grandi dimensioni della cella elementare si ottengono frequentemente, usando il metodo delle polveri e gli ordinari spettrografi, dei fotogrammi, ricchissimi di linee spesso sovrappontenti, la cui identificazione e stima delle intensità può risultare oltremodo difficile.

Per ridurre questi inconvenienti furono, dagli sperimentatori moderni, seguite due vie diverse. Gli americani, sempre adoperando radiazioni molto penetranti generate da tubi Coolidge usano spettrografi a grande diametro, per distanziare le linee sulle film, ma devono ricorrere ad esposizioni molto lunghe. Gli sperimentatori europei applicano invece prevalentemente tubi smontabili, radiazioni molli e spettrografi a minor diametro. La tendenza ad usare radiazioni sempre a maggior lunghezza d'onda ha indotto alcuni sperimentatori moderni a sostituire il rame ed il ferro, che sono da noi gli anticatodi prevalentemente usati, con altri a minor numero atomico: manganese, cromo, titanio.

Noi abbiamo nell'esame del sistema benzolo-tiofene dapprima applicato un tubo Philips ad anticatodi ricambiabili, del tipo B, ed usato le radiazioni del rame e del ferro. I fotogrammi risultano nitidi, ma ricchissimi di linee e quindi di difficile interpretazione soprattutto nell'esame delle miscele, per l'abbondanza delle linee e per la poca precisione della lettura, non potendosi utilizzare le parti delle film corrispondenti ai maggiori angoli di riflessione perchè molto offuscate.

Abbiamo perciò tentato l'applicazione di radiazioni a maggiore lunghezza d'onda. Dopo diversi tentativi abbiamo trovato vantaggioso l'applicazione delle radiazioni del calcio, che presentano lunghezze d'onda $K_{\alpha} = 3351.69$ e $K_{\alpha}' = 3354.95$ U X.

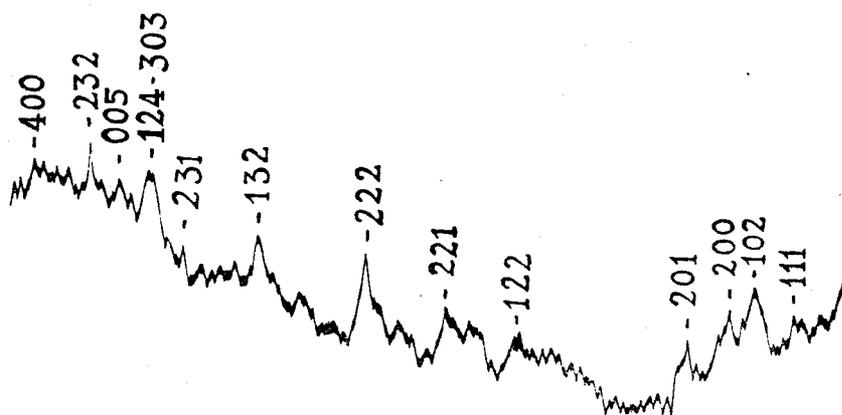
L'uso dell'anticatodo di calcio, costituito da una lastrina di metallo applicata su di un ordinario supporto in rame, non presenta speciali difficoltà, impiegando tubi ioni e raffreddando bene l'anticatodo. Data però la loro grande lunghezza d'onda, le radiazioni emesse sono fortemente assorbite dall'aria e dal preparato stesso in esame. Sono perciò necessarie

esposizione molto lunghe. Normalmente, per sostanze non molto semplici, sono richieste per ottenere dei buoni fotogrammi esposizioni di 6-10 ore, alimentando il tubo generatore di raggi X con una intensità di 2-3 miliamp. e una tensione di 30 Kvolts. Si ottengono così infatti fotogrammi a linee molto più distanziate e sufficientemente nitide, leggibili con precisione, e più adatti al calcolo.

Questo metodo si presta quindi molto bene per lo studio roentgenografico delle sostanze organiche in genere.

ESAME DEL TIOFENE.

Abbiamo esaminato del tiofene Kahlbaum coi dispositivi precedentemente descritti, rispettivamente usando anticatodi di rame, ferro, calcio.



Abbiamo usato per il calcolo i fotogrammi ottenuti con gli ultimi due anticatodi. Riproduciamo in figura la microfotometria di un fotogramma ottenuto con anticatodo di calcio.

Si osserva subito, dal confronto coi fotogrammi del benzolo, un minor numero di linee, che lascia prevedere per il tiofene una forma cristallina a simmetria più elevata.

Si sono potute infatti ordinare tutte le linee dei fotogrammi nel sistema tetragonale per un rapporto assiale $a : c = 1 : 1.32$. Nella tabella seguente sono riportati i dati relativi al calcolo di un fotogramma ottenuto con anticatodo di calcio.

L'aumento notevole dei valori osservati della costante a coll'aumentare dell'angolo è dovuto allo spessore del preparato ed alla sua opacità rispetto alle radiazioni molli del calcio.

Abbiamo perciò assunto come valore della costante quello limite a cui tendono i valori medi sperimentali per angoli θ tendenti a 180° .

La cella elementare del tiofene risulta delle dimensioni

$$a = 7.225 \pm 0.01, \quad c = 9.54 \text{ \AA},$$

i sistemi diversi; vi sono però somiglianze notevoli fra le loro celle elementari che permettono la formazione di soluzioni solide come dimostreremo in una Nota successiva.

RIASSUNTO.

1° La struttura cristallina del tiofene è stata determinata coi raggi X col metodo delle polveri e con uno speciale spettrografo per basse temperature. Esso possiede una cella tetragonale con un rapporto assiale $a : c = 1 : 1.32$.

2° Le costanti reticolari del tiofene a -170° risultano:

$$a = 7.225, \quad c = 9.54 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad v = 498.10^{-24} \text{ cc.}$$

La cella elementare contiene 4 molecole C_4H_4S . La densità risulta 1.11.

3° Sono state impiegate per la prima volta nell'esame della struttura cristallina col metodo delle polveri le radiazioni di un anticatodo di calcio metallico, la cui applicazione risulta particolarmente vantaggiosa nell'esame di sostanze organiche.