

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XI, serie 6^a, 1^o sem., fasc. 12 - Roma, giugno 1930-VIII.

La struttura cristallina del benzolo
e le sue relazioni con quella 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 benzolo e le sue relazioni con quella del tiofene*⁽¹⁾. Nota II del Socio G. BRUNI e di G. NATTA⁽²⁾.

Il benzolo è stato oggetto di esame coi raggi X col metodo delle polveri e recentemente Gordon Cox⁽³⁾ ha annunciato di avere intrapreso lo studio coi metodi di Laue e del cristallo rotante, ma non ha ancora pubblicato che dei risultati preliminari.

In ordine cronologico le prime ricerche röntgenografiche della forma cristallina del benzene si devono a Broomé⁽⁴⁾ che operando con anticatodo di rame a -30° trovò una cella rombica, contenente 4 molecole C_6H_6 , e avente una costante $c = 6.85 \text{ \AA}$ e rapporti assiali

$$a : b : c = 0.757 : 1 : 0.702.$$

Successivamente Eastman⁽⁵⁾ studiò il benzolo con il metodo di Hull im-

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

(2) Presentato nella seduta del 30 maggio 1930.

(3) E. GORDON COX, «Nature», 122, 401 (1928).

(4) BROOMÉ, «Physik. Zeitschr.», 24, 124 (1823); «Zeitschr. f. Krist.», 62, 325 (1925).

(5) E. D. EASTMAN, «J. Am. Chem. Soc.», 46, 917 (1924).

piegando un anticatodo di molibdeno. Operando a temperature solo di poco inferiori a quella di fusione del benzolo trovò dei rapporti assiali

$$a : b : c = 0.775 : 1 : 0.725.$$

Questi valori sono dedotti calcolando solo le linee corrispondenti agli angoli di riflessione più bassi. Mark⁽¹⁾ trova per c un valore compreso tra 6.8 e 6.9, quindi accordante con quello di Broomé, deduce dalle sue misure che il gruppo spaziale è Q_h^{11} , o Q_h^{15} , o Q_h^{16} , e che nel cristallo la molecola possiede un centro ma non possiede piani di simmetria, che nella cella elementare se una molecola ne occupa il centro le altre ne occupano il centro delle faccie.

Recentemente Gordon Cox (loc. cit.) ha esaminato il benzolo col metodo del cristallo rotante ad una temperatura di -22° ed ha trovato una cella ortorombica bipiramidale contenente 4 molecole (gruppo spaziale Q_h^{15}) di lati: $a = 7.44$, $b = 9.65$, $c = 6.81$, corrispondenti a rapporti assiali $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.704$.

La discordanza tra i valori di Broomé, Eastman e di Gordon Cox deve attribuirsi alla difficoltà che presenta l'interpretazione dei fotogrammi delle polveri nel caso di cristalli a simmetria rombica ed aventi una cella elementare di notevoli dimensioni.

Noi abbiamo ripetuto le determinazioni col metodo di Debye e Scherrer. Abbiamo usato per l'esame dapprima anticatodi di rame e di ferro. I risultati coincidono nelle linee generali con quelli degli autori precedenti e prevalentemente con quelli di Gordon Cox. Dato però il grandissimo numero delle linee visibili e le inevitabili coincidenze di riflessioni, dovute a faccie diverse ed aventi distanze reticolari vicine, non è facile dall'esame di tali fotogrammi giungere a risultati sicuri. Basti pensare che coll'anticatodo di ferro possono raccogliersi sulla film le riflessioni di circa 300 linee dovute a faccie diverse, tanto che gli autori precedenti hanno soltanto tenuto conto, nel calcolo dei fotogrammi, di una parte relativamente piccola di questi.

Per disperdere maggiormente lo spettro di diffrazione röntgenografico del benzolo abbiamo usato la radiazione emessa da un anticatodo di calcio, come abbiamo già annunciato nella Nota precedente sul tiofene. Questo dispositivo è qui ancora più vantaggioso data la più bassa simmetria del benzolo.

Nel fotogramma eseguito con anticatodo di calcio si sono potute leggere circa 30 linee corrispondenti ad angoli di riflessione compresi tra 19° e 78° .

Nella tabella sono riportati i risultati del calcolo di tale fotogramma. Si è trovato il migliore accordo nell'ordinamento delle linee per un rapporto assiale $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.708$, che è poco diverso da quello trovato da Gordon Cox ($0.771 : 1 : 0.704$), e come costanti reticolari: $a = 7.34$, $b = 9.52$, $c = 6.74$.

(1) H. MARK, « Ber. », 57, 826 (1924).

Fotogramma del Benzolo a — 170°
(anticatodo di Calcio)

| $\text{sen} \frac{\theta}{2}$ | I | d | hkl | $\begin{matrix} b \\ a : b : c = \\ = 0.771 : 1 : 0.704 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} b \\ a : b : c = \\ = 0.771 : 1 : 0.708 \end{matrix}$ |
|-------------------------------|----|-------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 0.3305 | m | 5.072 | 020 (β) | — | — |
| 0.3570 | ff | 4.696 | 020 | 9.39 | 9.39 |
| 0.3854 | d | 4.350 | 111 | 9.43 | 9.41 |
| 0.4231 | dd | 3.963 | 120 | 9.44 | 9.44 |
| 0.4344 | d | 3.860 | 021 | 9.46 | 9.45 |
| 0.4582 | m | 3.658 | 200 | 9.49 | 9.49 |
| 0.4988 | m | 3.361 | 002 | 9.55 | 9.49 |
| 0.5224 | d | 3.209 | 201 | 9.49 | 9.48 |
| 0.5476 | m | 3.062 | 102 | 9.56 | 9.52 |
| 0.5508 | dd | 3.043 | 211 | 9.50 | 9.49 |
| 0.5782 | d | 2.899 | 130-112 220 | 9.48-9.51 9.50 | 9.48-9.47 9.50 |
| 0.6110 | dd | 2.744 | 022 | 9.53 | 9.50 |
| 0.6312 | m | 2.656 | 131-221 | 9.46-9.48 | 9.46-9.47 |
| 0.6550 | mf | 2.560 | 122 | 9.50 | 9.46 |
| 0.6893 | dd | 2.432 | 300 | 9.46 | 9.46 |
| 0.7104 | ff | 2.360 | (040)-310 | (9.44)-9.48 | (9.44)-9.48 |
| 0.7333 | d | 2.286 | 301 | 9.47 | 9.47 |
| 0.7450 | dd | 2.250 | 140 | 9.46 | 9.46 |
| 0.7535 | d | 2.225 | 311-(041) | 9.48-9.45 | 9.47-(9.44) |
| 0.7717 | dd | 2.173 | 013-320 | 9.51-9.51 | 9.47-9.51 |
| 0.7977 | d | 2.102 | 113 | 9.60 | 9.54 |
| 0.8393 | md | 1.997 | 240 | 9.52 | 9.52 |
| 0.8597 | dd | 1.950 | 123-232 | 9.52-9.52 | 9.48-9.49 |
| 0.8760 | md | 1.914 | 241-203 | 9.52-9.53 | 9.52-9.50 |
| 0.8842 | d | 1.896 | 050 | 9.48 | 9.48 |
| 0.9130 | md | 1.836 | 150-051 033 | 9.48-9.54 9.57 | 9.48-9.54 9.53 |
| 0.9397 | d | 1.784 | 410 | 9.44 | 9.44 |
| 0.9490 | ff | 1.767 | 151-133 223-401 | 9.46-9.47 9.50-9.51 | 9.46-9.46 9.46-9.51 |
| 0.9790 | d | 1.712 | 242-420 (340) | 9.50-9.52 (9.55) | 9.49-9.52 (9.55) |

Nella tabella nella penultima colonna sono raccolti i valori calcolati per b secondo il rapporto assiale dato da Gordon Cox. Si nota che le faccie a terzo indice elevato forniscono dei valori di b superiori alla media. Questo inconveniente scompare ponendo il rapporto assiale eguale a $0.771 : 1 : 0.708$, come si vede dall'ultima colonna.

Le differenze fra le dimensioni della cella fondamentale trovate da noi e quelle di Gordon Cox sono dovute alla dilatazione termica per la differenza di temperatura tra -22° e -170° . Difatti noi calcoliamo a -170° un volume della cella elementare del benzolo di $471 \cdot 10^{-24}$ cc. a cui corrisponde una densità per il benzolo, ponendo che la cella contenga 4 molecole, 1.099, mentre Gordon Cox trova a -22° una densità di 1.0519.

Come si è già accennato nella Nota precedente circa la forma cristallina del tiofene, non esiste tra questa sostanza ed il benzolo un vero isomorfismo, come si sarebbe potuto supporre dai fatti prima noti. Si osserva però che la cella elementare del benzolo presenta delle notevoli analogie con quella del tiofene, pur appartenendo i due composti a diversi sistemi cristallini. Infatti confrontando i valori assoluti dei lati dei parallelepipedi elementari, e considerando la cella del tiofene come una cella rombica, si osserva, come risulta dalla annessa tabellina, che il lato b' è quasi identico per i due composti ed i lati tra loro eguali a' e c' del tiofene hanno un valore intermedio a quelli del benzolo.

| | $a' : b' : c'$ | a' | b' | c' | v |
|-------------------|-------------------|-------|------|-------|-----|
| Benzolo | 0.771 : 1 : 0.708 | 7.34 | 9.52 | 6.74 | 471 |
| Tiofene | 0.757 : 1 : 0.757 | 7.225 | 9.54 | 7.225 | 498 |

Si potrebbe anzi supporre che la cella elementare del tiofene fosse in realtà rombica pseudo-tetragonale, con un rapporto assiale così vicino a quello del tetragonale da non poter essere distinto col metodo delle polveri.

Tali analogie geometriche tra le celle fondamentali dei due composti potrebbero far prevedere la formazione di soluzioni solide per congelamento delle miscele e quindi giustificare il comportamento crioscopico di queste. È però da prevedere che non si potrà avere una serie continua di soluzioni solide, ma due serie, una del tipo benzolo e una del tipo tiofene; si tratterebbe quindi di un caso di isodimorfismo.

Lo studio completo coi raggi X del sistema benzolo-tiofene sarà oggetto di una prossima Nota.

RIASSUNTO.

1° È stato esaminato coi raggi X, col metodo delle polveri, il benzolo solido ad una temperatura di -170° .

2° È risultato vantaggioso l'impiego delle radiazioni a grande lunghezza d'onda di un anticatodo di calcio metallico.

3° Si è calcolata per il benzolo a -170° una cella elementare rombica bipiramidale di lati $a = 7.34$, $b = 9.52$, $c = 6.74$ corrispondente ad un rapporto assiale $a : b : c = 0.771 : 1 : 0.708$ poco diverso da quella determinato da Gordon Cox a -22° .

La densità risulta: 1.099.

4° Non esiste un vero isomorfismo fra benzolo e tiofene.

5° Si sono osservate delle analogie nelle dimensioni delle celle fondamentali del benzolo rombico e del tiofene tetragonale, che presentano dei volumi rispettivamente di 471 e di $498 \cdot 10^{-24}$ cc.