

51. Giulio MILAZZO e Leonello PAOLONI. — Tensione di vapore, calore latente e peso molecolare del selenofene. (*)

Riassunto. — Si espongono i risultati relativi alle misure di tensione di vapore del selenofene nel campo di temperatura compreso tra $+ 30^{\circ} \text{C}$ e $- 78,5^{\circ} \text{C}$, ed alle misure del suo peso molecolare in soluzione benzolica, che mostrano una netta associazione delle molecole di selenofene.

I risultati di tali misure mettono in evidenza una notevole analogia di comportamento tra tiofene e selenofene e permettono di esprimere l'ipotesi che l'origine delle forze che provocano l'associazione delle molecole di selenofene, e delle altre simili ad anello eterociclico penta-atomico, possa essere ricercata nelle valenze residue dell'eteroatomo.

Résumé. — On relate les résultats des mesures de la tension de vapeur du sélénophène dans les limites de température comprises entre $+ 30^{\circ} \text{C}$ et $- 78,5^{\circ} \text{C}$, et des mesures de son poids moléculaire en solution benzolique, montrant une nette association des molécules du sélénophène.

Les résultats de ces mesures mettent en évidence une remarquable analogie de comportement entre tiophène et sélénophène et permettent d'avancer l'hypothèse que l'origine des forces provoquant l'association des molécules de sélénophène et autres similaires à anneau hétérocyclique pentaatomique, peut être cherchée dans les valences résiduelles de l'hétéro-atome.

Summary. — Report on the results of selenophene vapour pressure in the temperature range between $+ 30^{\circ} \text{C}$ and $- 78,5^{\circ} \text{C}$, and on measurements of its molecular weight in benzol solution, which show a marked association of selenofene molecules.

The results thus obtained show a clear analogy between the behaviour of thiophene and selenophene and allow to advance a hypothesis, that the association of selenophene molecules and similar ones, showing a heterocyclic 5-atomic ring system, should be due to residual valences of the heteroatom.

Zusammenfassung. — Verff. berichten über die Ergebnisse ihrer Messungen des Dampfdrucks des Selenophene im Temperaturbereiche zwischen $+ 30^{\circ}$ und $- 78,5^{\circ} \text{C}$, sowie des Molekulargewichtes in benzoli-

(*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano, 17-23 settembre 1950.

scher Lösung. Aus diesen Untersuchungen geht eine deutliche Assozierung der Selenophenmoleküle hervor.

Weiters weisen diese Messergebnisse eine grosse Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten des Thiophens und des Selenophens auf und rechtfertigen somit die Annahme dass der Ursprung der Kräfte welche die Assozierung der Selenophenmoleküle, und anderer ähnlicher Moleküle mit heterozyklischen pentaatomischen Ring, hervorrufen, in den Restvalenzen des Heteroatoms zu suchen sei.

Proseguendo nella serie di lavori intrapresi allo scopo di approfondire la conoscenza del comportamento chimico-fisico delle sostanze eterocicliche ad anello pentaatomico si è preso in esame il selenofene di cui è stata determinata la tensione di vapore ed altre grandezze collegate. I risultati dello studio di queste sostanze contenenti lo stesso tipo di anello (furano, pirrolo, tiofene, imidazolo, ecc. e relativi derivati) potranno forse permettere una più chiara visione del particolare comportamento di questo gruppo di sostanze che hanno in comune la caratteristica di un sestetto elettronico in certo senso paragonabile al sestetto elettronico che determina lo speciale comportamento, definito aromatico, del benzolo e derivati.

PARTE SPERIMENTALE.

Il selenofene è stato preparato da selenio fuso ed acetilene, partendo dalle indicazioni, invero non eccessivamente precise, di Briscoe e Peel ⁽¹⁾ e di Briscoe, Peel e Robinson ⁽²⁾. Sono state mantenute approssimativamente le dimensioni dell'apparecchio date dai suddetti Autori (canna di vetro pyrex lunga 60 cm. di 4 cm. di diametro riscaldata per una lunghezza di 25 cm. circa); la temperatura esterna del tubo di reazione a metà lunghezza del forno tubolare usato, e cioè nel punto ove trovavasi la navicella contenente il selenio, è stata tenuta più alta e precisamente a 500 °C. L'acetilene commerciale prelevato da una bombola gorgogliava in una comune boccia di lavaggio, contenente acido solforico concentrato, ad una velocità di circa 2-3 bolle al secondo. Ogni carica di 20 gr. di selenio, mescolati con alcuni granuli di bauxite arrostita a 1000 °C e con un po' di prodotti carboniosi provenienti dalla carica precedente, reagiva in 24 ore dando, oltre a prodotti volatili, tra cui principalmente idrogeno seleniato, 20-25 cm³ di un olio bruno scuro che veniva raccolto in un refrigerante immerso in ghiaccio e sale.

Sono stati così preparati circa 700 cm³ di prodotto greggio che è stato frazionato quattro volte in una colonna da distillazione frazionata Todd ⁽³⁾,

avente una capacità frazionante equivalente a quella di circa 50 piatti teorici, con un rapporto di riflusso 1 : 30. Alla fine della purificazione si è raccolta la frazione (circa 100 cm³) che passa a temperatura costante corretta (*) 111,15 °C ad una pressione compresa tra 759,5 e 761,5 mm Hg. Tale frazione è stata saggiata per la presenza di composti aromatici. Infatti dato il metodo di preparazione nel prodotto greggio sono presenti notevoli quantità di benzolo, naftalina, probabilmente toluolo ed altri idrocarburi aromatici superiori, provenienti dalla condensazione dell'acetilene. Tali prodotti sono tutti facilmente separabili mediante distillazione frazionata con una colonna efficiente, tranne il toluolo, il cui punto di ebollizione a 760 mm è 110,8 °C, cioè appena 0,4°C più basso. L'analisi condotta col metodo di GROSSFELD citato da KLEIN (4), dopo ossidazione dei prodotti aromatici secondo ULLMANN e UZBACHIAN (5), ha mostrato ancora la presenza di tracce di sostanze aromatiche, non determinabili quantitativamente, ma che possono essere stimate, espresse come toluolo, a meno di 0,03 mg. su 300 mg. di selenofene prelevato per l'analisi.

Ciononostante il selenofene così preparato è senza dubbio il più puro tra quelli che sono stati finora descritti nella letteratura, il che è dimostrato sia dallo stretto intervallo di temperatura costante entro il quale bolle il selenofene preparato per questa ricerca, sia dal valore dell'indice di rifrazione che è andato gradatamente crescendo dopo ogni frazionamento. I valori ottenuti da precedenti ricercatori sono raccolti nella tabella 1.

TABELLA 1

Autore	Temperatura ebollizione °C	Pressione	Indice di rifrazione
Briscoe, Peel (1)	108 (*)	760	1,568 a 15°
Suginome, Umezawa (6)	110	—	1,568 » 15°
Tamamushi, Akiyama, Umezawa (7)	110,3 - 111,2	754,2	1,57689 » 25°
De Vries Robles (8)	110,2 - 110,8	762	1,56243 » 20°
Kyurev (9)	110,0 - 110,7	—	1,5642 » 20°
Milazzo, Paoloni	111,15	760,5	1,58326 » 15°
» »			1,58022 » 20°
» »			1,57718 » 25°

(*) Valore estrapolato

Il selenofene così preparato è un liquido che appena preparato è perfettamente incolore, che lasciato a sè in recipienti di vetro chiaro alla luce

(*) Tale temperatura è stata determinata con un termometro a 0,1°C controllato nella stessa colonna di distillazione mediante il punto di ebollizione dell'acqua distillata. Poichè il filetto di mercurio esterno alla colonna era sufficientemente corto, non si è apportata alcuna correzione per esso.

del giorno tende, dopo un certo tempo ad assumere una tinta paglierina anche in assenza di ossigeno (*). Il suo punto di ebollizione corretto a 760,5 mm. Hg. è 111,15 °C, il suo punto di gelo, determinato potenziometricamente con una termopila rame-costantana (cfr. sotto) è —30,0 °C.

Sul selenofene così ottenuto e purificato sono state fatte misure di tensione di vapore e di peso molecolare in soluzione. Queste ultime avevano lo scopo di mettere in evidenza una eventuale associazione del selenofene in soluzione, fenomeno che è presentato anche da altre sostanze di carattere simile come per esempio il pirrolo (10), il tiofene (11), l'imidazolo ed il pirazolo (12), ecc.

TENSIONE DI VAPORE.

Le misure di tensione di vapore si estendono dalla temperatura ordinaria di circa +30 °C alla temperatura del ghiaccio secco —78,5 °C.

La temperatura è stata misurata nel campo da + 30 a 0 °C con termometri a 0,02 °C, controllati e corretti per lo spostamento dello zero alla temperatura del ghiaccio fondente. Per tale campo di temperatura si è usata acqua come liquido termostatico nel quale trovavasi immerso il recipiente contenente il selenofene. Per il campo di temperatura al disotto dello zero si è usato il metodo potenziometrico misurando la forza elettromotrice di una termopila rame-costantana, di due elementi posti in serie, tarata secondo le istruzioni del National Bureau of Standards (13).

Come liquido termostatico in questo caso si è usato eptano normale. La precisione delle misure di temperatura col metodo potenziometrico è maggiore di quella con la quale si riesce a tenere costante la temperatura del bagno termostatico. Come risultante dei due fattori (errore proprio della misura di temperatura e costanza di temperatura del bagno) si può assumere che la temperatura data nelle tabelle, corrispondente ad ogni tensione di vapore misurata, sia definita a 0,1 °C.

Le misure di pressione sono state eseguite dopo avere accuratamente evacuato l'apparecchio in modo da eliminare tutte le tracce di altri gas ed aver controllato che la quantità di tali gas e vapori, che si libera dalle pareti dell'apparecchiatura sotto vuoto sia tale da dare origine in 24 ore ad

(*) Prova in provetta chiusa alla fiamma dopo averne scacciato l'aria con una corrente di azoto purificato attraverso pirogallolo alcalino. Tale reazione è indubbiamente una reazione fotochimica, perchè il selenofene conservato in boccia scura non ingiallisce. Non è stato possibile accertare se tale reazione sia dovuta proprio ad una decomposizione del selenofene oppure alle tracce minime di impurezze di carattere aromatico (idrocarburi superiori a più anelli condensati?) forse presenti. Si cercherà di chiarire tale punto mediante lo studio dello spettro di assorbimento del selenofene che farà oggetto di una prossima nota.

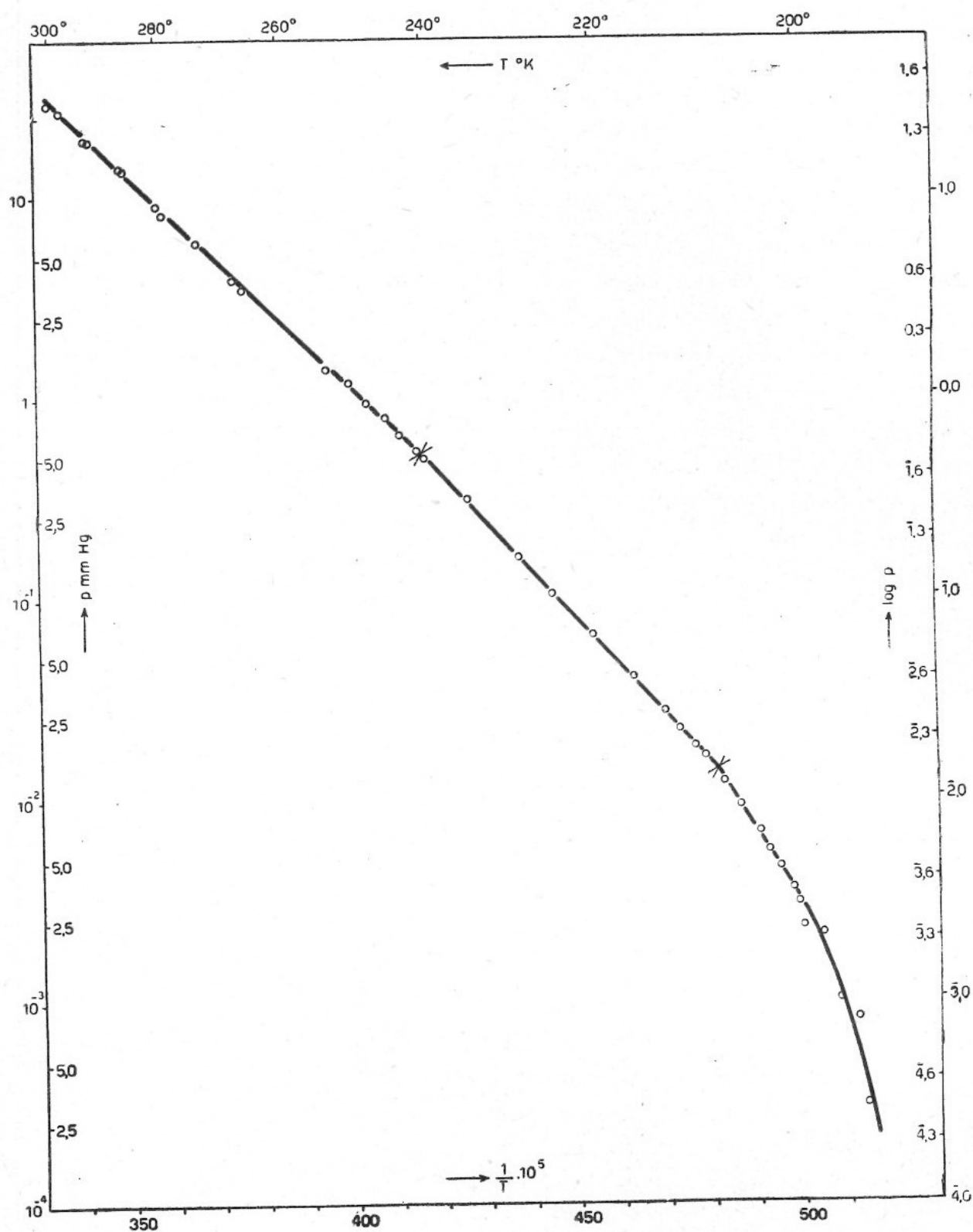


Fig. 1

una pressione non superiore a 10^{-4} mm Hg. Per pressioni superiori a 5 mm. si è usato un manometro a mercurio a U; per le misure di pressione inferiori a 5 mm si è usato un manometro di McLeod, appositamente costruito,

con sette differenti rapporti di compressione (*), avendo cura che il rapporto di compressione adottato per ciascuna misura fosse tale che il dislivello effettivo tra il mercurio del ramo di compressione ed il mercurio del ramo di misura rimanesse sempre notevolmente inferiore alla pressione corrispondente alla tensione di vapore saturo alla temperatura ambiente. Essendo tale tensione di vapore saturo circa 30 mm Hg. e leggendo un dislivello non superiore a 25 mm si può ammettere con buona approssimazione che in tali condizioni il vapore racchiuso nel ramo di compressione del manometro si comporti ancora come un gas ideale e che quindi le misure eseguite con tale metodo diano valori corrispondenti alla realtà. Che questo assunto sia lecito è del resto dimostrato dall'andamento della curva $\log p - 1/T$ che segue regolarmente l'andamento teorico previsto dall'equazione di Clausius-Clapeyron. Ammettendo un errore massimo di lettura di 0,5 mm di mercurio ne risulta per letture con dislivello non superiore a 25 mm un errore non inferiore a 2 %.

I risultati delle misure sono raccolti nelle tabelle 2, 3 e 4 e nella fig. 1. Dal loro esame essi possono essere raccolti in tre gruppi: il primo comprende i punti misurati tra la temperatura ambiente e $-30\text{ }^\circ\text{C}$, e corrispondono alla tensione di vapore del liquido; il secondo comprende i punti misurati tra $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e $-65,3\text{ }^\circ\text{C}$. A questa temperatura si nota infatti, già ad

TABELLA 2

Selenofene liquido

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	$1/T \times 10^5$	p mis. mm Hg	p calc. mm Hg	$\Delta p =$ $p_{\text{calc.}} - p_{\text{mis.}}$	$\Delta p \%$
+ 27,04	300,2	333,1	29,5	29,80	+ 0,30	+ 1,01
+ 25,14	298,3	335,2	27,3	26,89	- 0,41	- 1,52
+ 20,3	293,5	340,7	19,9	20,55	+ 0,65	+ 3,17
+ 19,7	292,9	341,4	19,5	19,86	+ 0,36	+ 1,81
+ 13,2	286,4	349,1	14,2	13,62	- 0,58	- 4,25
+ 12,7	285,9	349,8	13,8	13,16	- 0,64	- 4,86
+ 6,6	279,8	357,3	9,1	9,12	+ 0,02	+ 0,22
+ 5,7	278,9	358,5	8,3	8,60	+ 0,30	+ 3,48
0,0	273,2	366,0	6,0	5,96	- 0,04	- 0,67
- 6,0	267,2	374,2	3,9	3,99	+ 0,09	+ 2,26
- 7,3	265,9	376,1	3,5	3,64	+ 0,14	+ 3,85
- 20,0	253,2	394,9	1,4	1,45	+ 0,05	+ 3,45
- 23,0	250,2	399,7	1,19	1,146	- 0,044	- 3,84
- 25,5	247,7	403,7	0,94	0,942	+ 0,002	+ 0,21
- 28,0	245,2	407,8	0,80	0,771	- 0,029	- 3,76
- 29,8	243,4	410,9	0,65	0,663	+ 0,013	+ 1,96

(*) Tale manometro sarà descritto in una nota di prossima pubblicazione.

Selenofene 1° fase solida

t °C	T °K	1/T×10 ⁵	p mis. mm Hg	p calc. mm Hg	Δ p = P _{calc} - P _{mis.}	Δ p %
- 32,2	241,0	414,9	5,4 × 10 ⁻¹	5,73 × 10 ⁻¹	+ 0,33 × 10 ⁻¹	+ 5,76
- 33,0	240,2	416,3	5,0 "	5,29 "	+ 0,29 "	+ 5,48
- 38,5	234,7	426,0	3,1 "	3,06 "	- 0,04 "	- 1,31
- 44,6	228,6	437,4	1,6 "	1,60 "	0,00 "	0,00
- 48,4	224,8	444,8	1,05 "	1,053 "	+ 0,003 "	+ 0,28
- 52,7	220,5	453,5	6,5 × 10 ⁻²	6,43 × 10 ⁻²	- 0,07 × 10 ⁻²	- 1,09
- 57,0	216,2	462,5	4,0 "	3,86 "	- 0,14 "	- 3,63
- 60,2	213,0	469,5	2,7 "	2,60 "	- 0,10 "	- 3,85
- 61,6	211,6	472,6	2,2 "	2,18 "	- 0,02 "	- 0,91
- 63,1	210,1	476,0	1,83 "	1,80 "	- 0,03 "	- 1,67
- 64,1	209,1	478,2	1,6 "	1,58 "	- 0,02 "	- 1,27

occhio nudo, una brusca variazione della pendenza della curva, in tutto e per tutto analoga alla variazione di pendenza caratteristica dei punti di trasformazione. E' come se al disopra ed al disotto di questa temperatura il selenofene fosse presente sotto due forme cristalline differenti. Tale temperatura è stata definita come punto d'incrocio tra la curva calcolata con i punti del secondo gruppo e la curva calcolata con i punti del gruppo seguente. Il terzo gruppo comprende i punti misurati tra - 65,3 e - 78,5 °C. In questo campo la pendenza della curva varia in modo che forse potrebbe anche essere discontinuo e pertanto far supporre un nuovo punto di trasformazione del selenofene solido, forse un punto di trasformazione non perfettamente definito (cosiddetti punti λ (14)). Però devesi anche notare che l'esattezza

TABELLA 4

Selenofene 2° fase solida

t °C	T °K	1/T×10 ⁵	p mis. mm Hg	p calc. mm Hg	Δ p = P _{calc} - P _{mis.}	Δ p %
- 65,9	207,3	482,4	1,2 × 10 ⁻²	1,26 × 10 ⁻²	+ 0,06 × 10 ⁻²	+ 4,75
- 67,4	205,8	485,9	9,2 × 10 ⁻³	8,94 × 10 ⁻³	- 0,26 × 10 ⁻³	- 2,90
- 69,2	204,0	490,2	6,9 "	6,27 "	- 0,63 "	- 10,1
- 70,0	203,2	492,1	5,5 "	5,39 "	- 0,11 "	- 2,04
- 71,1	202,1	494,8	4,5 "	4,37 "	- 0,13 "	- 2,98
- 72,2	201,0	497,5	3,5 "	3,50 "	0,00 "	0,00
- 72,7	200,5	498,7	3,0 "	3,13 "	+ 0,13 "	+ 4,16
- 73,0	200,2	499,5	2,3 "	2,92 "	+ 0,62 "	+ 21,25
- 74,7	198,5	503,8	2,1 "	1,86 "	- 0,24 "	- 12,89
- 76,3	196,9	507,9	1,0 "	1,07 "	+ 0,07 "	+ 6,54
- 77,7	195,5	511,5	8,0 × 10 ⁻⁴	5,76 × 10 ⁻⁴	- 2,24 × 10 ⁻⁴	- 38,90
- 78,5	194,7	513,6	3,0 "	3,78 "	+ 0,78 "	+ 20,65

delle misure sia di temperatura che di pressione non permette di potere affermare ciò con sicurezza e perciò i punti del terzo gruppo sono stati utilizzati per il calcolo della tensione di vapore nel relativo intervallo di temperatura come se essi fossero pertinenti solo alla seconda fase solida del selenofene. Misure più precise di quelle ottenibili con l'apparecchio usato per queste ricerche potranno forse mettere in evidenza con maggiore sicurezza la presenza di una terza fase solida.

I tre gruppi di coppie di valori (temperatura — tensione di vapore) sono stati utilizzati per calcolare con il metodo dei minimi quadrati le equazioni che danno l'andamento della tensione di vapore in funzione della temperatura ed i corrispondenti calori latenti di evaporazione, di sublimazione, di fusione e di trasformazione.

Un primo esame dell'andamento delle curve relative ai tre campi di temperatura, fatto sul grafico tracciato riportando in ordinate il logogaritmo decimale della pressione ed in ascisse l'inverso della temperatura assoluta, ha mostrato come per il selenofene liquido può assumersi con buona approssimazione un calore latente di evaporazione costante nell'intervallo di temperatura considerato per la fase liquida e perciò la equazione relativa secondo Clausius-Clapeyron è stata calcolata tenendo conto solo del termine in $1/T$. Anche per il sefefone solido, nell'intervallo di temperatura tra il punto di fusione ed il punto di trasformazione, l'esame del grafico suddetto ha mostrato ugualmente come fosse sufficiente l'equazione della tensione di vapore tenendo conto soltanto del termine in $1/T$ e cioè considerando anche in questo caso costante il calore latente di sublimazione in tutto il campo di esistenza della prima fase solida.

Per l'ultimo gruppo di punti invece il grafico sperimentale mostra che nonostante una maggiore dispersione dei risultati sperimentali, non è lecito considerare costante il calore latente di sublimazione nell'intervallo di temperatura esplorato e pertanto essi sono stati utilizzati per calcolare una equazione della tensione di vapore che tenesse conto appunto della dipendenza dalla temperatura del calore latente di sublimazione ⁽¹⁵⁾. L'equazione ricavata è a quattro termini allo scopo di tener conto della curvatura del grafico risultante, il che però non significa che l'esattezza sia maggiore (*).

(*) La risoluzione del sistema necessario per trovare i coefficienti dell'equazione è stata estremamente laboriosa perchè, casualmente, i determinanti minori del determinante principale mostravano valori talmente vicini da provocare, nelle differenze, l'eliminazione di quasi tutte le cifre significative. E' stato pertanto necessario calcolare con ben 18 cifre significative per ottenere valori di coefficienti, che ancora sono da considerare grossolanamente approssimati, ma che nell'insieme danno una curva la quale si sovrappone abbastanza bene alla curva dei punti sperimentali. D'altronde

Le tre equazioni sono le seguenti:

a) selenofene liquido:

$$\log p = - \frac{2124,806}{T} + 8,55198$$

dalla quale si ricava il calore latente di evaporazione

$$\lambda_{\text{evap}} = 9,717 \text{ Kcal/mol}$$

b) selenofene prima fase solida:

$$\log p = - \frac{2459,914}{T} + 9,96421$$

dalla quale si ricava il calore latente di sublimazione

$$\lambda_{\text{sub I}} = 11,249 \text{ Kca/mol}$$

c) selenofene seconda fase solida:

$$\log p = 80,83130 T - 75.655,06787 \log T - 3.342.270,654 \frac{1}{T} + 174.627,1181$$

dalla quale si ricava il calore latente di sublimazione

$$\lambda_{\text{sub II}} = 369,64 T^2 - 150.251 T + 15.284.205$$

Mediante tali equazioni sono state calcolate le tensioni di vapore riportate nelle tabelle 2, 3 e 4 nonchè gli scarti assoluti e percentuali. I tratti continui riportati nella figura 1 corrispondono alle pressioni calcolate mentre i cerchi indicano le pressioni misurate.

Conoscendo i calori latenti di evaporazione e di sublimazione si ricavano immediatamente i calori latenti di fusione e di trasformazione che risultano essere:

$$\lambda_{\text{fus}} = 1,532 \text{ Kcal/mol}$$

$$\lambda_{\text{trasf}} = 16,642 \text{ Kcal/mol}$$

PESO MOLECOLARE.

Le determinazioni di peso molecolare sono state condotte con il metodo crioscopico di Beckmann usando come solvente benzolo particolarmente purificato. I risultati sono raccolti nella tabella 5.

alle basse temperature l'andamento diventa talmente rapido che un piccolissimo errore nella misura di temperatura comporta immediatamente un forte scarto della tensione di vapore. Cogliamo l'occasione per ringraziare ancora una volta il prof. M. Picone, Direttore dell'Ist. Nazionale per le Applicazioni del Calcolo del C.N.R. che gentilmente ha dato il permesso di far calcolare nell'Istituto da lui diretto la suddetta equazione, dato che la macchina calcolatrice a nostra disposizione non aveva nè la impostazione nè il tabulatore sufficienti per il calcolo con tale numero di cifre.

TABELLA 5

Concentrazione Mole sost./1000 g solvente	Peso molecolare osservato
0,6148	256,8
0,3462	254,3
0,1570	249,8
0,0692	243,5
0,03928	187,43
0,01965	187,58
0,01848	184,31

Essi mostrano senza alcuna ombra di dubbio una associazione in solvente benzolo, che tende, per le concentrazioni più elevate, prese in considerazione, ad una dimerizzazione della molecola del selenofene (*).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dall'insieme dei risultati sperimentali ottenuti possono essere tratte alcune conclusioni.

Il selenofene mostra nei riguardi delle grandezze misurate un comportamento molto simile a quello del tiofene (¹⁶), malgrado che dal punto di vista della reagibilità chimica le differenze siano notevoli (¹⁷). I punti di fusione e di ebollizione presentano uno spostamento verso temperature più elevate che, tenuto conto del maggiore peso atomico dell'eteroatomo, può essere considerato normale.

Nei riguardi della tensione di vapore e dell'associazione in soluzione esso ha pure un comportamento molto simile a quello di altre sostanze da anello pentaatomico eterociclico. Come il tiofene esso mostra una notevole associazione in soluzione e quindi molto probabilmente anche allo stato puro. Come per il tiofene però il grado di associazione non varia considerevolmente all'atto della solidificazione in quanto il calore latente di fusione è molto piccolo [differenza dal pirrolo (¹⁸)]. Come il tiofene il selenofene presenta un punto di trasformazione del solido (¹⁹), anch'esso spostato verso temperature più elevate.

Il calore di trasformazione è però molto elevato, il che potrebbe essere interpretato mediante la seguente ipotesi: se la trasformazione avviene con un notevole avvicinamento delle molecole nel reticolo cristallino, allora le

(*) Per mancanza di tempo non è stato possibile estendere le misure di peso molecolare ad altri solventi, ma quelle eseguite sono sufficienti per gli scopi di questa nota.

forze provocanti la associazione possono assumere valori molto forti, in quanto in tal caso devesi tener conto di altri tipi di forze che crescono in funzione della distanza secondo potenze maggiori della seconda (fino alla sesta potenza) e che in tal caso il lavoro necessario a vincere la molto maggior coesione del cristallo (per portare il selenofene allo stato di vapore) deve conseguentemente essere molto maggiore (*).

L'andamento delle curve di tensione di vapore e dell'associazione è del tutto analogo a quello del tiofene.

L'insieme di tali analogie messo in relazione ancora col comportamento di altre sostanze ad anello penta-atomico eterociclico potrebbe forse permettere la formulazione di una ipotesi sulla origine delle forze che provocano l'associazione di questi composti. Essi sono caratterizzati dalla presenza di un sestetto elettronico simile a quello del benzolo di cui quattro sono for-

TABELLA 6

Elemento	Stato fondamentale			Stato eccitato			Energia di eccitazione
O	2s ²	2p ⁴		2s	2p ⁵		15,85 Ve
N	2s ²	2p ³		2s	2p ⁴		10,8 »
S	3s ²	3p ⁴		3s	3p ⁵		8,86 »
Se	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴	3d ¹⁰	4s	4p ⁵	—

uiti dai quattro atomi di carbonio e due dall'eteroatomo. Affinchè i due elettroni dell'eteroatomo possano entrare a far parte del sestetto aromatico è necessario portare l'eteroatomo dalla configurazione elettronica fondamentale ad una configurazione eccitata come risulta dalla tabella 6 (20).

L'eccitazione è tanto più probabile quanto più bassa è la relativa energia di eccitazione (21), il che dà una interpretazione soddisfacente del fatto che il carattere aromatico è quasi assente nel furano, non è molto marcato nel pirrolo, lo è molto più nel tiofene. La corrispondente energia di eccitazione del selenio non è nota. Si può però presumere, date le energie di ionizzazione dello zolfo e del selenio, rispettivamente 10,3 e 9,7 Ve, e dato l'andamento analogo dei termini spettrali di questi due elementi, che la suddetta energia di eccitazione sia di poco inferiore a quella dello zolfo.

Il selenofene ha un comportamento in certo senso ibrido: in parte aromatico (reazioni di nitratura e di solfonazione (17)) ed in parte alifatico (addizione di quattro atomi di cloro senza eliminazione di acido cloridrico

(*) L'esame roentgenografico del selenofene cristallino al di sopra e al di sotto della temperatura di trasformazione e la misura del calore di trasformazione del tiofene, che non è noto, potrebbero forse chiarire questo punto.

come se fossero realmente presenti due doppi legami (¹⁷) cioè è come se fossero presenti le due forme, secondo la notazione di BONINO (²⁰):

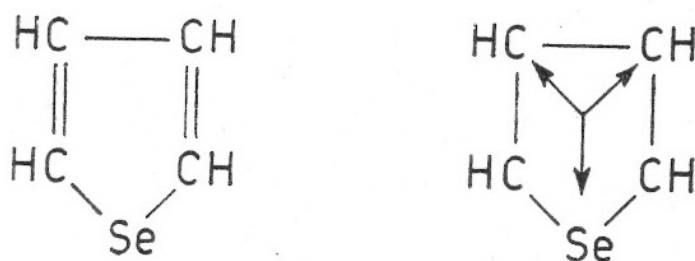


Fig. 2

inoltre esso ha una stabilità molto meno pronunciata che non il tiofene (gli acidi forti concentrati, compreso l'acido fosforico lo demoliscono) e forse subisce anche una reazione spontanea di decomposizione per azione della luce (*).

Però anche per il selenofene è possibile la formazione del sestetto aromatico: il suo comportamento in certo senso ibrido e la sua minore stabilità potrebbero essere attribuite ad una deformazione dell'anello penta atomico a causa delle dimensioni notevolmente maggiori dell'atomo di selenio. Questa supposizione potrebbe essere suffragata dalla molto maggiore difficoltà di preparazione, dovuta probabilmente ad una stabilità ancora minore, dell'analogo composto del tellurio, il tellurofene (²²).

Da queste considerazioni risulta che è come se l'eteroatomo avesse una coppia di valenze residue molto deboli, capaci di provocare la dimerizzazione della molecola attraverso un legame stabilito tra i due eteroatomi di due molecole della sostanza in esame (**). Si potrebbero in tal modo interpretare i fenomeni di associazione messi in evidenza dalle misure crioscopiche di peso molecolare, che tendono a dare sovente un valore doppio del peso molecolare del monomero. Questo andamento presenta deviazioni per le sostanze contenenti gruppi N-H e per quelle contenenti lo stesso gruppo sostituito all'azoto: le prime presentano sovente associazioni molto più cospicue, mentre le seconde danno talvolta abbassamenti crioscopici corrispondenti ad una associazione molto minore, se non addirittura assente, anche a concentrazioni notevolmente elevate. La prima di tali deviazioni potrebbe essere interpretata

(*) Tale modo di vedere presenta difficoltà per il caso del pirrolo; per il quale però va messo in evidenza il particolare carattere chimico e chimico-fisico del gruppo N-H singolo che potrebbe essere responsabile dell'associazione di questo composto.

(**) Cfr. nota a pag. 66.

mediante associazione provocata da legami idrogeno ⁽¹²⁾ mentre la seconda potrebbe essere interpretata mediante la impossibilità dell'atomo di azoto ad esplicare le sue valenze residue a causa di impedimento sterico dovuto alla presenza di un sostituyente legato ad esso.

E' però opportuno mettere bene in evidenza ancora una volta che tale interpretazione è data solo a titolo di ipotesi di lavoro. Essa potrà essere confermata o confutata dai risultati delle altre ricerche in corso; in ogni caso però può essere utilizzata appunto come ipotesi di lavoro che serva eventualmente da guida per ulteriori studi e ricerche su sostanze di questo tipo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. V. A. BRISCOE, J. B. PEEL - J. Chem. Soc., 1928, 1741.
- (2) H. V. A. BRISCOE, J. B. PEEL, P. L. ROBINSON - J. Chem. Soc., 1928, 2628.
- (3) F. TODD - Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 17, 175 (1945).
- (4) G. KLEIN - Handbuch der Pflanzenanalyse, Springer, Vienna, 1932, Vol. 2, p. I, pag. 483.
- (5) F. ULLMANN, J. BEX UZBACHIAN - Ber. 36, 1797 (1903).
- (6) H. SUGINOME, S. UMEZAWA - Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 157 (1936).
- (7) B. TAMAMUSHI, H. AKIYAMA, S. UMEZAWA - Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 310 (1939) da Chem. Zentr. (1940) 11, 1928.
- (8) H. DE VRIES ROBLES - Rec. Trav. Chim., Pays Bas, 58, 111 (1939).
- (9) Y. KYUREV - J. Gen. Chem., USSR, 16, 815 (1946) da C. A. (1947). 1654
- (10) G. MAGNANINI - Gazz. Chim. It., 19, 141 (1889).
- (11) E. PATERNÒ - Gazz. Chim. It., 19, 640 (1889).
- (12) W. HUCKEL, J. DATOW, E. SIMMERSBACH - Z. Physik. Chem. A., 186, 129 (1940).
- (13) W. F. ROESER, H. T. WENSEL - J. Res. Nat. Bur. Standards, 14, 247 (1935); R. B. SCOTT - J. Res. Nat. Bur. Standards, 25, 459 (1940).
- (14) Cfr. per es. L. A. K. STAVELEY A. K. GUPTA - Trans. Faraday Soc., 45, 50 (1949).
- (15) Cfr. G. MILAZZO - Gazz. Chim. It., 74, 49 (1944).
- (16) G. MILAZZO - Gazz. Chim. It., 74, 58 (1944).
- (17) S. UMEZAWA - Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 157, 775 (1936); 12, 4 (1937); 14, 155 (1939).
- (18) G. MILAZZO - Boll. Scient. Fac. Chim., Ind. Bologna, 1, 94 (1941).
- (19) G. WADDINTON e Coll. - J. Amer. Chem. Soc. 71, 797 (1949).
- (20) G. B. BONINO - Gazz. Chim. It., 65, 421 (1935).
- (21) R. BACHER, S. GOUDSMIT - Atomic Energy States, Mc Graw Hill, Londra, 1932.
- (22) F. A. MC MAHON, T. G. PEARSON, P. L. ROBINSON - J. Chem. Soc., 1933, 1644.