ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.

BIBLIOTHECA LYNCEORUM

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Cristallografia. — *Studio cristallografico dell'α-γ-dichetoidrindene* [1]. Nota del dott. ANGELO PICHETTO, presentata dal Corrisp. F. ZAMBONINI [2].

L'α-γ-dichetoidrindene $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH_2$, che il prof. Ponzio ed io abbiamo avuto occasione di preparare nell'Istituto Chimico della R. Università di Torino [3], per le ricerche sulle ossime del trichetoidrindene, non è stato studiato finora che dal punto di vista chimico. Essendo questo composto uno dei più importanti della serie indenica, ho creduto bene eseguire lo studio cristallografico dei nitidi cristallini, ottenuti dall'etere.

Sistema tetragonale – Classe tetragonale bipiramidale.

$a : c = 1 : 0{,}9414$

Forme osservate:

Prisma	tetragonale di 2° ordine	a	{100}
Bipiramide	tetragonale di 2° ordine	p	{101}
Bipiramide	tetragonale di 3° ordine	r	{121}
Bipiramide	tetragonale di 1° ordine	s	{112}

Combinazioni osservate:

1ª {100}, {101}.
2ª {100}, {121}.
3ª {100}, {101}, {121}.
4ª {100}, {101}, {121}, {112}.

Le combinazioni più frequenti sono la 1ª e la 3ª.

Il prisma {100} non manca mai e si presenta con faccette nitide, che al goniometro danno buone immagini.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. F. Zambonini.

(2) Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1922.

(3) Il lavoro in proposito uscirà sulla Gazzetta Chimica Italiana.

La bipiramide } 101 {, riscontrata spessissimo, ha quasi sempre le faccette inegualmente sviluppate, però sempre ben terse e piane.

La bipiramide } 121 { è pure molto frequente, spesso con le faccie ridottissime, ma che permettono, in generale, buone misure.

La bipiramide } 112 { è rara e quasi sempre con faccette ridotte a fili esilissimi, che danno immagini poco belle.

Nella tabella, che segue, sono posti a confronto i valori angolari misurati con quelli calcolati dalla costante cristallografica soprariferita:

Angoli misurati	Numero delle misure	Limiti delle misure	Medie	Valori calcolati
		° ′ ° ′	° ′	° ′
(100) : (101)	11	46,22 – 46,39	46,31	*
(101) : (011)	8	58, 9 – 58,17	58,13	58,14
(100) : (121)	12	66, 1 – 66,26	66,10	66, 8 ½
(010) : (121)	7	35,48 – 36,12	36, 0	36, 0
(121) : ($\bar{1}$21)	11	129,15 – 129,35	129,28	129,30 ½
(121) : (2$\bar{1}$1)	7	79,27 – 79,36	79,32	79,31
(112) : (100)	4	66,40 – 66,54	66,49	66,48 ½
(112) : (011)	4	29, 5 – 29,20	29, 9	29, 7
(112) : ($\bar{1}\bar{1}$2)	5	67,12 – 67,59	67,39	67,44 ½
(112) : (1$\bar{1}$2)	3	46,19 – 46,34	46,27	46,23
(112) : (121)	3	33,36 – 33,50	33,44	33,40 ½

I cristalli sono fragilissimi, trasparenti, incolori se puri e di fresco preparati (leggermente gialli per impurezze), vivamente splendenti, e non presentano alcuna direzione di sfaldatura.

Hanno *habitus* prismatico, sono allungati secondo l'asse *z* e frequentemente con faccie terminali alle due estremità.

Variano notevolmente di grandezza, poichè nella direzione d'allungamento, da pochi millimetri, raggiungono e superano spesso anche il centimetro, mentre nelle altre due direzioni, secondo le quali sono quasi ugualmente sviluppati, non raggiungono mai i 3 millimetri.

Osservando al microscopio i cristalli appoggiati su una faccia di prisma } 100 { a nicols incrociati e in luce parallela, si nota che essi presentano estinzione parallela all'asse verticale; le sezioni, tagliate normalmente all'asse *z*, rimangono oscure a nicols incrociati e in luce parallela, mentre a luce convergente danno la figura caratteristica dei cristalli uniassici, con birifrangenza positiva forte.

Utilizzando il prisma naturale, formato dalla faccia molto estesa (101) di bipiramide e dalla faccia ($\bar{1}$00) del prisma, ho potuto determinare, col

metodo della deviazione minima, l'indice di rifrazione ω del raggio ordinario per varie lunghezze d'onda. Le varie luci monocromatiche sono state

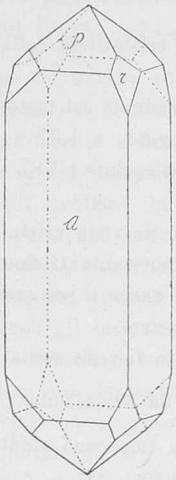

Fig. 1.

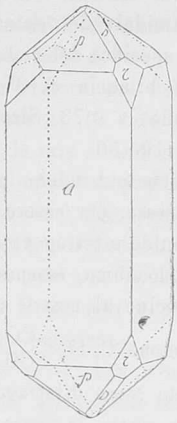

Fig. 2.

ottenute con i filtri di Wratten e la luce del sodio con cloruro sodico su una fiamma Bunsen.

Dalla tabella seguente si vede come la rifrangenza sia abbastanza grande e pure notevole la dispersione:

Lunghezze d'onda	ω
α = 677 μ	1,610
β = 649	1,614
γ = 606	1,617
Na = 589	1,620
δ = 577	1,621
ε = 535	1,627
η = 501	1,634
θ = 458	1,650

Per decidere se la sostanza cristallizza nella classe tetragonale bipiramidale o tetragonale piramidale, ho cercato di accertare se i cristalli manifestassero il fenomeno della piroelettricità polare. Le esperienze fatte mi hanno indotto a negare per questa sostanza la piroelettricità polare.

Ho poi esaminato le figure di corrosione, ottenute per mezzo dell'acido acetico, sulle faccie del prisma $\}100\{$: esse si presentano sotto forma di piccoli rombi con le diagonali parallele e normali all'asse z, oppure sotto forma di poligoni a sei lati, simmetrici rispetto a un piano normale all'asse verticale.

Ho quindi concluso che il dichetoidrindene cristallizza nella classe tetragonale bipiramidale del sistema tetragonale.

Il peso specifico del dichetoidrindene, determinato col metodo dei liquidi pesanti e la bilancia di Westphal, risultò uguale a 1,37 a $+21°$ ed il volume specifico a 0,73. Siccome il suo peso molecolare è 146, il suo volume molecolare è 106,56.

L'α-γ-dichetoidrindene presenta, dal punto di vista cristallografico, un notevole interesse, per essere uno dei pochi rappresentanti, finora noti, della classe bipiramidale tetragonale. È degno di nota anche il suo carattere spiccatamente pseudocubico, essendo c vicinissimo a uno.

Molto vicino al nostro composto, dal punto di vista cristallografico, è il dietilftalilchetone $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot C_2H_5 \end{matrix}$, studiato da Friedländer [1] molti anni fa, che è dato come ditetragonale bipiramidale (mancano studî sulle figure di corrosione, sicchè la classe rimane indeterminata), con $a : c = 1 : 1{,}0058$.

Disgraziatamente, la vera natura del composto studiato da Friedländer è incerta, perchè non si sa bene se non possa rappresentare, invece, la dietilftalide $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ O \\ CO \end{matrix}$, come ritenne V. Meyer [2]. A questo proposito è mia intenzione di riprenderne lo studio, per poter accertare quale delle due formule, che si attribuiscono a quel composto, sia esatta, o se si tratti, invece, di un caso di tautomeria.

Nel chiudere questo mio lavoro, porgo i miei più vivi ringraziamenti al prof. Zambonini per i consigli preziosi, datimi durante le ricerche.

(1) Groth, Chemische Krystallographie, vol. IV, pag. 712.
(2) V. Meyer, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., *17*, 818.