

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XIX, serie 6^a, 1° sem., fasc. 4. - Roma, febbraio 1934-XII.

Chimica. — *Struttura della guttaperca, studiata coi raggi di elettroni*⁽¹⁾. Nota⁽²⁾ del Socio G. BRUNI e di G. NATTA.

Tra i composti organici naturali ad elevato peso molecolare, che furono oggetto di ricerche roentgenografiche, collo scopo di determinare la loro intima costituzione, furono largamente studiati negli ultimi anni il caucciù ed altri idrocarburi di costituzione analoga, quali la guttaperca e la balata.

I risultati ottenuti coi metodi dei raggi X non furono però per queste sostanze così completi e sicuri come nel campo di altri composti ad alto P. M. quali la cellulosa, la quale trova in natura nel ramie ed in certe membrane vegetali sotto forme particolarmente bene orientate, cosa che è di enorme vantaggio per quanto riguarda le ricerche strutturali.

Ciò nondimeno i risultati roentgenografici per il caucciù sono di grandissimo interesse in quanto si poté dimostrare che le molecole del caucciù si orientano, quando questo venga teso o congelato, cosicchè si poté per esso determinare, in questi speciali stati, una specie di struttura cristallina, caratterizzata da determinati periodi di identità. Particolarmente sicura poté risultare la determinazione del periodo di identità nella direzione delle fibre, che è risultato di 8, 1 Å.

I periodi di identità nelle altre due direzioni sarebbero secondo Susich⁽³⁾ rispettivamente 12,3 ed 8,3 e la struttura sarebbe rombica.

La guttaperca e la balata, a differenza del caucciù, risulterebbero invece cristalline anche alla temperatura ordinaria ed allo stato non teso (Clark⁽⁴⁾, Ott⁽⁵⁾) e secondo Hauser⁽⁶⁾ avrebbero inoltre eguale struttura presentando identici fotogrammi coi raggi X.

Susich ed Hopff⁽⁷⁾ osservarono inoltre che la guttaperca si trasforma a 40° (l'idrocarburo puro a 60°) in una modificazione, che allo stato non teso risulta amorfa e diventa cristallina se tesa, dando fotogrammi che denotano una struttura fibrosa.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Presentata nella seduta del 21 gennaio 1934.

(3) H. MARK e G. V. SUSICH, «Koll. Zeitschr.», 40, 11, 1928; K. H. MAYER e H. MARK, *Der Aufbau der Hochpolymeren Organischen Naturstoffe*, «Akad. Verl.». Leipzig, 1930.

(4) G. L. CLARK, «Ind. Eng. Chem.», 18, 1131, 1926.

(5) E. OTT, «Naturwissenschaften», 14, 320, 1926.

(6) E. A. HAUSER, «Kautschuk», 3, 228, 1927. E. A. HAUSER e P. ROSBAUD, 3, 17, 1927.

(7) H. HOPFF e G. V. SUSICH, «Rubber Chemistry and Tecnology», 4, 75, 1931; «Kautschuk», 6, 234, 1930.

La modificazione stabile alla temperatura ordinaria viene chiamata guttaperca α , quella stabile a temperatura alta guttaperca β . Quest'ultima allo stato teso presenta un periodo di identità nella direzione delle fibre di 4,73 (oppure 9,46) Å, mentre l'altra presenta un periodo di 4,96 Å.

Stillwell⁽¹⁾ e Clark⁽²⁾ esaminarono in seguito numerosi campioni di balata di diversa provenienza e contrariamente ad Hauser trovarono delle differenze tra i fotogrammi dei due prodotti, che interpretano ammettendo che la guttaperca è una miscela dell'idrocarburo cristallino della balata e di un altro costituente cristallino.

Malgrado le numerose ricerche roentgenografiche i risultati sinora ottenuti si limitano soltanto ad una più o meno incerta stima del periodo di identità nella direzione delle fibre ed alla constatazione che la guttaperca e la balata posseggono una struttura diversa dal caucciù. Le proprietà fisiche della guttaperca e del caucciù ed il fatto che in entrambi i composti le molecole degli idrocarburi presenti sono costituiti dall'aggruppamento di radicali di isoprene hanno indotto Staudinger⁽³⁾ a ritenere che la differenza di costituzione dei due idrocarburi sia dovuta solo alla configurazione *cis* dell'uno e *trans* dell'altro. Mark attribuisce la configurazione *trans* alla guttaperca perchè meno facilmente fusibile.

Allo scopo di completare le scarse cognizioni che si hanno sulla struttura della guttaperca, abbiamo esaminato ora questa sostanza col metodo basato sulle interferenze dei raggi di elettroni veloci. Questo metodo presenta sui metodi roentgenografici il vantaggio di fornire ancora fotogrammi a linee nette quando le cristalliti delle sostanze in esame sono talmente piccole da fornire coi raggi X solo delle bande molto sfumate, con massimi non chiaramente determinabili. Altri noti vantaggi sono la rapidità della posa, la monocromaticità delle radiazioni, che per sostanze a struttura complessa o facilmente deteriorabili (quale è la guttaperca per la sua ossidabilità) risultano particolarmente utili.

L'apparecchiatura usata nelle ricerche coi raggi di elettroni è quella Seemann, che presenta il vantaggio di poter esaminare sullo schermo le interferenze dei preparati e fare 4 fotogrammi consecutivi di preparati diversi, sempre mantenendo l'apparecchio sotto alto vuoto.

Lasciando cadere su di una vasta superficie di acqua alcune gocce di una soluzione diluitissima di guttaperca in benzolo, si riesce ad ottenere, dopo la evaporazione del benzolo, delle sottili membrane di guttaperca dello spessore di $0,5-3 \cdot 10^{-5}$ cm. Tali lamine di guttaperca tendono per lo più a rompersi od a raggrinzarsi se tolte dalla superficie dell'acqua. Si riesce

(1) C. W. STILLWELL, «Ind. Eng. Chem.», 23, 703, 1931.

(2) C. W. STILLWELL e C. L. CLARK, «Rubber Chemistry and Technology», 4, 445, 1931; «Ind. Eng. Chem.», 23, 706, 1931.

(3) H. STAUDINGER, «Berichte», 63, 927, 1927.

però, mediante lastre sottili di rame (0,1 mm.) forate con fori di 1-1,5 mm. che vengono immerse nell'acqua al di sotto della membrana, a sollevare delle piccole parti di tali membrane, di cui alcune risultano di spessore adatto per l'esame per trasparenza coi raggi di elettroni veloci.

È noto infatti che per l'esame con elettroni abbastanza veloci ($\lambda=0,04-0,05 \text{ \AA}$) i preparati debbono essere di spessore attorno a 10^{-5} cm. per poter risultare non del tutto opachi ai raggi incidenti e che per preparati metallici si deve scendere talvolta a spessori di $10^{-6} - 10^{-7}$ cm.

L'apparecchio Seemann è stato munito, per quanto riguarda il preparato in esame, di un dispositivo che gli permette sempre operando sotto alto vuoto, di venir ruotato secondo un asse di rotazione orizzontale e secondo uno verticale e di venir spostato verticalmente durante l'esame.

Tale dispositivo è risultato oltremodo vantaggioso per l'esame della guttaperca essendosi osservato, durante l'esame stesso, che le linee di interferenza della guttaperca, visibili sullo schermo fluorescente, si allargano e poi scompaiono interamente dopo pochi secondi o frazioni di secondi di illuminazione coi raggi E.

Questo fenomeno, il primo sinora osservato coi raggi di elettroni, sorprende soprattutto per la rapidità con cui si verifica. Dimostra che *per azione dei raggi di elettroni la guttaperca cristallina si trasforma rapidamente in quella amorfa*. La trasformazione è irreversibile, perchè interrompendo anche per qualche decina di minuti l'urto dei raggi di elettroni, la membrana non ritorna nuovamente cristallina, ma riappare, quando venga riesaminata in seguito nello stesso punto, completamente amorfa.

Si può mettere in relazione questa trasformazione con quella, osservata da Hopff e Susich (loc. cit.), della guttaperca α in quella β qualora la prima venga riscaldata al di sopra di 40° . È probabile che la trasformazione osservata coi raggi E non sia dovuta ad una azione fotochimica dei raggi E od a una azione meccanica, ma piuttosto ad un effetto termico secondario per il riscaldamento che accompagna l'assorbimento dei raggi E non riflessi. Dato l'altissimo vuoto che regna nell'apparecchio per l'esame coi raggi di elettroni, la sottigliezza del preparato e la sua scarsa conduttività, non è da escludersi che la temperatura della membrana di guttaperca possa salire rapidamente nel punto illuminato al di sopra di 40° , punto di trasformazione della guttaperca α , cristallina anche se non tesa, in quella β , amorfa allo stato non stirato.

Malgrado questa rapida disgregabilità del reticolo cristallino per opera dei raggi di elettroni, ci fu possibile ottenere dei bellissimi fotogrammi della guttaperca α , mantenendo sempre, durante l'esame, la membrana in movimento in modo che i raggi colpissero successivamente parti diverse della membrana ed in ciascun punto per un tempo inferiore a quello richiesto, perchè potesse aver luogo una trasformazione percettibile della guttaperca α in quella β .

I fotogrammi contengono una dozzina di linee circa. Tre fotogrammi, eseguiti con campioni diversi, hanno fornito esattamente le stesse linee con eguale intensità e nella medesima posizione. I tempi di posa, mantenendo la membrana in movimento nel piano normale a quello dei raggi di elettroni incidenti, furono da 2 a 4 secondi. La tensione 72 Kw. a cui corrisponde una lunghezza d'onda, esattamente determinata mediante fotogrammi di cloruro di sodio, di 0.044 Å.

TABELLA.

Fotogramma coi raggi E della guttaperca α .

$\lambda = 0.044$ Å. Distanza della Lastra dal preparato = 422 mm.

Diametro dei cerchi di interferenza	Intensità	tg θ	d sperimentale	h k l	d teorico per $a = 6.53$
7.7	ff	9.12	4.82	0 0 2	4.81
9.6	ff	11.38	3.86	1 0 2	3.86
				0 2 0	
11.3	f	13.39	3.28	2 0 0	3.27
12.6	d	14.93	2.95	0 2 2	2.99
13.8	dd	16.35	2.69	2 0 2	2.70
15.0	ddd	17.77	2.48	2 2 0	2.48
15.3	ddd	18.13	2.42	0 0 4	2.40
16.3	ddd	19.79	2.22	2 2 2	2.21
18.2	ddd	21.56	2.04	0 2 4	2.03
19.6	d	23.22	1.90	0 4 0	1.92
22.7	dd	26.90	1.64	4 0 0	1.63
30.0	d	35.55	1.24	4 4 0	1.24

Nella tabella unita sono raccolti i risultati del calcolo di uno dei migliori fotogrammi ottenuti. Si nota che le prime tre linee sono fortissime, mentre le altre successive sono tutte molto più deboli. Supponendo che tali tre linee corrispondano alle prime riflessioni di ordine pari dei piani reticolari normali ai tre periodi fondamentali di identità, si riesce ad ordinare facilmente e per indici tutti pari e corrispondenti a numeri piccoli, anche tutte le altre linee del fotogramma. Il fatto che risultano così presenti oltre alle linee del (002), (020), (200) fissate da noi arbitrariamente, anche le linee (022), (202), (220) con intensità analoghe e le linee (222), (040), (400), (040), (024) ossia quasi tutte quelle che corrispondono ai più piccoli indici tutti pari, il fatto che le costanti reticolari calcolate per tutte le rifles-

sioni concordano e che non vi è nessuna linea presente che non si sia potuta ordinare rendono la supposizione fatta molto verosimile. La conferma alla nostra ipotesi viene data dal calcolo del volume della pseudo-cella elementare e dal numero di radicali di isoprene in essa contenuti e dal valore calcolato della densità.

I tre fondamentali periodi di identità risultano:

$$a = 6.53$$

$$b = 7.68$$

$$c = 9.60$$

I rapporti assiali, corrispondenti ad una struttura rombica o pseudo-rombica risultano $a : b : c = 1 : 1.176 : 1.47$.

Il volume della cella elementare risulta $V = 481 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità, supponendo che la cella contenga 4 gruppi di isoprene, risulta $d = 0,94$ in perfetto accordo con i più recenti dati sperimentali. Infatti Dean⁽¹⁾ trova a 24° per la balata e per la guttaperca densità comprese tra un minimo di 0.943 ed un massimo di 0.954.

Il periodo di identità di 9.60 Å, lungo l'asse c , concorda con quello dedotto da Meyer e Mark⁽²⁾ dai lavori di Hauer e di Susich, che corrisponde alla lunghezza di una catena costituita da due radicali di isoprene in configurazione *trans*.

Infatti supponendo eguale ad 1.55 Å la distanza tra due atomi di carbonio legati da un legame semplice e 109° 30' l'angolo tra le valenze e supponendo eguale a 1.20 Å la distanza tra i nuclei di due atomi di carbonio uniti da doppio legame e 120° l'angolo tra la direzione del legame doppio e quella del vicino legame semplice, la lunghezza di una catena di isoprene in configurazione *trans* risulta $3 \cdot (1.55 \text{ sen } 54^\circ 45') + 1.20 \text{ sen } 60^\circ = 4.83$ Å in accordo con il valore sperimentale 4.80 Å.

Pur essendo tutti gli indici divisibili per due, ossia pur risultando i valori sperimentali conciliabili con una cella avente lati metà di quelli ora indicati, dobbiamo ammettere per la cella un lato doppio, perchè altrimenti essa non conterrebbe un numero intero di gruppi isoprene.

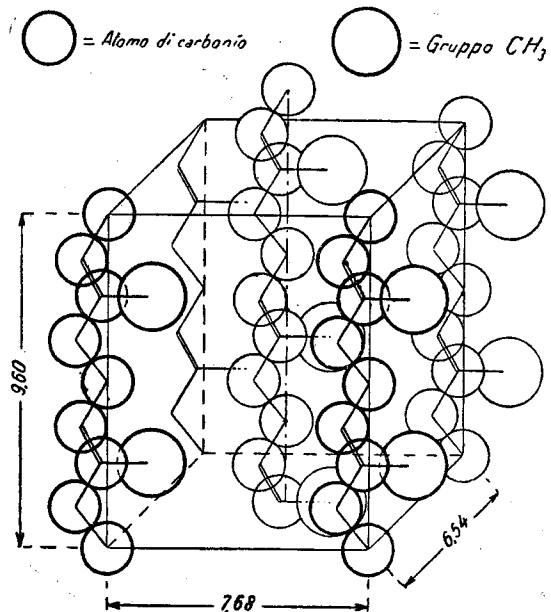
La assenza di riflessioni ad indici dispari fa ritenere molto probabile una struttura centrata.

Data la natura delle molecole a lunghe catene si può ritenere probabile una struttura fibroso-centrata, intendendo con tale espressione una struttura tale, che la sua proiezione su di un piano normale all'asse delle fibre (asse C nel caso presente) risulti centrata.

(1) J. N. DEAN, «Rubber Chem. and Technol.», 6, 76, 1933.

(2) K. H. MEYER e MARK, loc. cit., p. 205.

Nella unita figura è appunto rappresentato schematicamente un tipo di struttura che si accorderebbe con i risultati sperimentali e con le considerazioni ora fatte. Una conferma di tale struttura non è possibile in base alla intensità delle interferenze, disponendo nei fotogrammi di un numero troppo limitato di riflessioni.



I nostri risultati sperimentali potrebbero anche accordarsi con un periodo di identità $c = 4,80 \text{ \AA}$, metà del valore precedentemente assunto. Resterebbero allora inalterati i due altri periodi di identità e la cella di volume metà di quella precedentemente considerata conterrebbe allora due gruppi di isoprene. Risulterebbe allora dimezzato il terzo indice, che potrà risultare un numero dispari, mentre i primi indici corrispondono solo a numeri pari. Ciò può risultare ancora in accordo con la ipotesi fatta di una struttura fibroso-centrata.