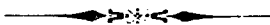


G. N A T T A

Polimeri organici ad alto peso molecolare



Estratto dal "GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA,,

■■■■■■■■■■

ANNO XVI, GIUGNO 1934-XII · pag. 285

■■■■■■■■■■

VIA S. PAOLO, 10
:: MILANO ::

G. NATTA

Polimeri organici ad alto peso molecolare

L'applicazione di metodi di indagine chimico-fisici (analisi röntgenografica e misure di viscosità) hanno recentemente gettato una nuova luce sulla costituzione degli alti polimeri organici.

La grande importanza e diffusione in natura di questa vasta categoria di sostanze spiega il grande interesse suscitato dalle nuove teorie. Ne sono esempio le comunicazioni e discussioni che ebbero luogo al recente congresso internazionale di Chimica a Madrid.

Per invito del Presidente della Sezione Lombarda della Associazione Italiana di Chimica l'A. ha riassunto nella seduta del 16 maggio in Milano, i risultati più salienti delle comunicazioni tenute in questo campo al Congresso di Madrid, in una conferenza che viene qui pubblicata. L'A. mette in evidenza soprattutto i risultati ottenuti da lui e collaboratori con i nuovi metodi di analisi della struttura reticolare, basati sullo studio delle interferenze, ottenute con i raggi di elettroni veloci nell'attraversare lamine esilissime di alti polimeri. Tali metodi hanno permesso di ottenere risultati interessanti con polimeri, la cui analisi coi raggi X era fallita. La determinazione sperimentale dei periodi di identità ha permesso di stabilire con notevole esattezza le distanze tra gli atomi e quindi le dimensioni degli aggruppamenti semplici nella direzione delle lunghe catene. Tali distanze possono permettere di risalire alla intima costituzione molecolare delle sostanze esaminate, che, malgrado il loro altissimo peso molecolare, presentano per lo più una struttura regolare, dovuta alla ripetizione periodica di aggruppamenti costitutivi semplici.

Largamente diffuse tra le sostanze ad altissimo peso molecolare appaiono le strutture a lunghissime catene di atomi legati da valenze principali.

Gli alti polimeri organici rappresentano una vastissima ed importante categoria di sostanze, sia naturali che artificiali, aventi un comportamento colloidale tanto più accentuato, quanto più alto è il loro peso molecolare. Sono alti polimeri i più diffusi composti organici naturali quali la cellulosa, l'amido, molti albuminoidi, tutte le materie plastiche, sia naturali che artificiali, il caucciù, le fibre tessili, le resine sintetiche, gli adesivi. Malgrado il loro altissimo peso molecolare, che può anche superare i 100.000 (per un polistirolo STAUDINGER ha misurato persino un peso molecolare di 600.000) queste sostanze sono costituite per lo più dall'unione di aggruppamenti semplici, come l'isoprene per il caucciù, la formaldeide per i polioisometileni, il cellobiosio per la cellulosa, la glicocola e l'alanina per la seta.

Le nostre nozioni sulla costituzione molecolare e micellare di queste sostanze, così importanti e diffuse, erano però rimaste, sino a pochi anni or sono, molto vaghe ed incerte. Si discuteva allora per il caucciù, per l'amido, per la cellulosa, la teoria «der kleinen Bausteine», ossia del piccolo peso molecolare delle singole molecole formanti le micelle dei colloidi, teoria solo da pochi anni definitivamente abbandonata.

La scoperta dell'ultramicroscopio di Siedentopf e Zsigmondy, che tanta importanza ebbe per la chimica dei colloidi, non portò nessun contributo allo studio degli alti polimeri. L'ultramicroscopio rivela infatti bene le particelle, per lo più sferocolloidali, dei colloidali liofobi, ma solo raramente quelle dei colloidali organici liofili, anche se una loro dimensione lineare è molto grande. L'estensione ai colloidali organici liofili, soprattutto agli alti polimeri, dei risultati acquisiti dallo studio dei colloidali inorganici, aveva portato talvolta a conce-

zioni strutturalistiche errate, falsando spesso la interpretazione dei fenomeni sperimentali.

Solo nell'ultimo quinquennio si è fatto in questo campo un notevole progresso, per merito dell'applicazione di nuovi metodi chimico-fisici, che hanno contribuito a svelarci le caratteristiche fondamentali della struttura degli alti polimeri organici e dei colloidali liofili in genere.

A questi risultati contribuirono principalmente le ricerche di STAUDINGER e collaboratori (1) in Europa, e di CAROTHERS e collaboratori in America, che ai metodi classici, della chimica organica hanno aggiunto i metodi di determinazione di peso molecolare per mezzo della viscosità, ed inoltre le ricerche röntgenografiche di MARK e di MEYER (2) e di numerosi altri che permisero di raffigurarci la struttura degli alti polimeri con modelli meccanici perfettamente soddisfacenti.

Secondo la definizione classica (riportata ad es. dal HOLLMANN) dovrebbero venir compresi tra i polimeri tutte quelle sostanze che si formano per riunione di due o più molecole di un composto in un prodotto di eguale composizione bruta, indipendentemente dal modo con cui questa riunione avviene.

Noi però dobbiamo restringere questa definizione per gli alti polimeri, escludendo i prodotti di semplice associazione, frequenti soprattutto tra composti inorganici e comprendendovi invece i prodotti di altissimo peso molecolare, che si formano sia nei processi di pura polimerizzazione, sia in quelli di condensazione. Nei primi polimeri, propriamente

(1) H. STAUDINGER: «Die hochmolekularen organischen Verbindungen», Springer, Berlin (1932).

(2) K. H. MEYER e H. MARK: «Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe», Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1930).

detti, gli atomi delle molecole fondamentali si ritrovano nella stessa posizione reciproca nel prodotto polimerizzato (ad es. nei polivinilidridati), mentre nei secondi, polimeri di condensazione (ad es. aldolica), certi atomi vanno in posizioni diverse da quelle che possedevano nelle molecole monomere, mentre in altre condensazioni la composizione bruta del polimero varia, in quanto durante la condensazione si ha eliminazione di molecole, ad es. di acqua (come nei polisaccaridi).

Al congresso internazionale di chimica di Madrid all'argomento, oggi di notevole attualità, della struttura degli alti polimeri fu dedicata, oltre alla conferenza speciale di STAUDINGER, una intera seduta con le conferenze introduttive teoriche di MEYER e di MARK alle quali seguirono le comunicazioni di carattere applicativo di LICHTENBERG, sulle resine di urea, e di BACHELAND sulle bacheliti (3).

Alle comunicazioni seguirono interessanti discussioni.

Io riassumerò qui brevemente solo i sommi capi dei risultati più salienti delle comunicazioni di STAUDINGER e di MEYER per il loro interesse generale, e riferirò in seguito più dettagliatamente quanto si è fatto in Italia recentemente in questo campo.

Le ipotesi di Staudinger sulla struttura degli alti polimeri.

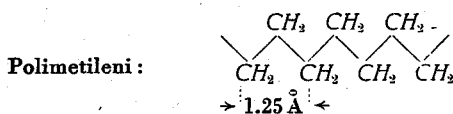
STAUDINGER al Congresso di Madrid nella sua comunicazione « Die neuere Entwicklung der organischen Kolloid-Chemie » riassume i risultati del poderoso lavoro sperimentale suo e dei suoi collaboratori nel campo degli alti polimeri e lo applica ora ad una nuova proposta di classificazione dei colloid organici in tre gruppi:

1) sospensoidi, 2) colloidi micellari, 3) colloidi molecolari. A questo ultimo gruppo appartengono gli alti polimeri. La importanza del lavoro dello STAUDINGER non si limita solo ai risultati conseguiti dal punto di vista colloidale, ma è ben maggiore, in quanto svela la costituzione molecolare di tali composti.

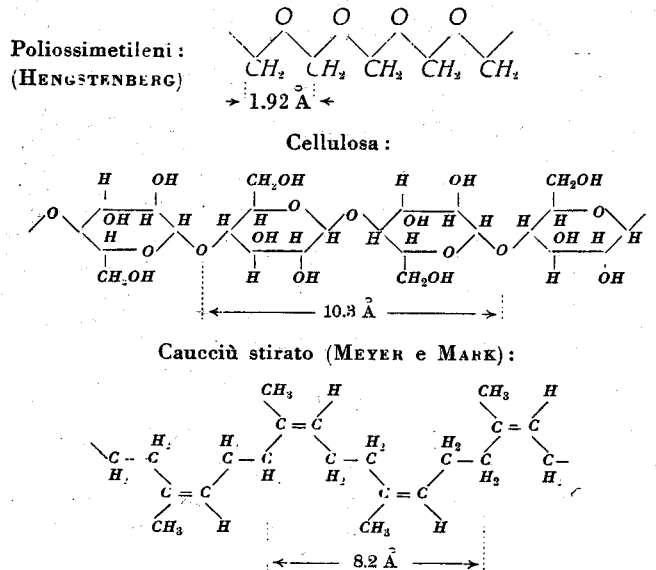
Lo STAUDINGER rileva le differenze fondamentali tra colloidio filofili (detti anche emulsoidi) e quelli liofobi (detti sospensoidi): I sospensoidi sono visibili all'ultramicroscopio; gli emulsoidi no. I primi rigonfiano a contatto col solvente prima di sciogliersi, i secondi non rigonfiano. I primi danno soluzioni straordinariamente viscosi, i secondi pochissimo. I primi dimostrano un'affinità per il solvente, tale che aveva fatto prima ritenere che la causa del rigonfiamento fosse la formazione di particelle fortemente solvate, le micelle.

La massima parte dei colloidio organici filofili sono degli alti polimeri e sono risultati costituiti da lunghissime molecole formate da catene a zig-zag di atomi di carbonio. La loro forma e non la loro solvatazione, come prima si riteneva, sono, secondo STAUDINGER, la causa dell'alta viscosità delle loro soluzioni.

Ecco alcuni esempi di catene, di diversa costituzione, di importanti e tipici polimeri:



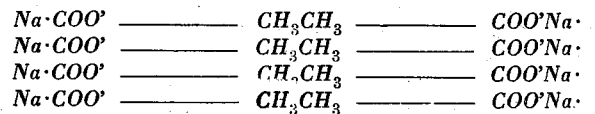
(3) IX Congresso Internazionale di Chimica pura ed applicata. Conferenze speciali: H. STAUDINGER: Die neuere Entwicklung der organischen Kolloid-Chemie. - Conferenze introduttive: K. H. MEYER: Constitution moleculaire et propriétés mécaniques des matières plastiques. - Comunicazioni: H. MARK: Quantitative Absätze zur Erfassung der Formänderung hochpolymerer Stoffe; LICHTENBERG: Sur l'état actuel de l'industrie des résines à base de formaldéhyde et d'urée; G. NATTA: Le interferenze dei raggi di elettroni applicate nello studio della struttura cristallina, in particolare dei colloidio; G. NATTA: Costituzione di alcuni polimeri elevati e struttura delle film sottili.



Le molecole degli alti polimeri sono dunque formate da atomi riuniti in lunghissime catene filiformi, relativamente rigide ed elastiche. Gli atomi delle catene sono riuniti tra loro da valenze principali (sono perciò composti di primo ordine). Per gli alti polimeri in soluzione si osservano raramente molecole formate da composti di secondo ordine (associazione) a meno che non si operi in presenza di solventi rispetto ai quali una parte almeno della molecola risulta liofoba.

Un esempio caratteristico di associazioni di questo tipo ci è dato dagli acidi grassi ed in genere dai composti contenenti gruppi ossidrilici od amminici, che presentano delle valenze secondarie o coordinative, che uniscono tra loro due o più molecole (composti detti di secondo ordine). Ciò è stato dimostrato anche dal TRILLAT nelle sue ricerche röntgenografiche sugli acidi grassi, che rilevano l'associazione delle molecole a due a due. Inoltre tra molecole di solido e di liquido nelle soluzioni, e tra le molecole di solidi tra loro nei cristalli, si manifestano ulteriori forze, dette di VAN DER WAAL, che avvicinano le molecole tra loro. Gli aggruppamenti risultanti sono detti composti di terzo ordine o di VAN DER WAAL.

Una micella ad es. di acido grasso, che non è un polimero, ma contiene delle molecole associate, presenta tutti e tre questi tipi di combinazione.



Micella di sapone.

La dissoluzione di una sostanza avviene quando le molecole del solvente presentano un'affinità per quelle del soluto, causata per lo più da analogie strutturali, (ad es. gruppi ossidrilici per l'acqua, radicali alchilici per i solventi idrocarburi, gruppi aromatici per le molecole di metiltilchetone, ecc.). Nella dissoluzione si hanno prima composti coordinativi tra solvente e soluto che vincono le forze di VAN DER WAAL, che univano le molecole del soluto tra di loro; in seguito tra le particelle così risultanti e le molecole del soluto si formano ulteriori composti di terzo ordine. Nella dissoluzione degli alti polimeri ogni particella disciolta è costituita in genere da una sola lunga molecola fortemente solvata.

Le misure del peso molecolare delle particelle sciolte degli alti polimeri, eseguite specialmente col metodo della viscosità, hanno dimostrato che si tratta realmente di molecole filiformi, lunghe sino a 5.000 Å con un diametro di soli 5-10 Å.

Alla loro estrema sottigliezza si deve l'invisibilità all'ultramicroscopio. Questa forma caratteristica è straordinariamente diffusa in soluzione per le sostanze organiche e soprattutto per gli alti polimeri ed è confermata dalla difficoltà con cui avvengono a temperatura ordinaria reazioni intramolecolari, ad es. formazione di lattoni, di anidridi per gli acidi polibasici, a meno di non operare a caldo, in modo da rendere più intense le oscillazioni delle molecole. Tale difficoltà non si avrebbe se gli atomi di carbonio della molecola non fossero legati in catene rigide.

Altri fatti, che convalidano l'ipotesi delle catene rigide, sono: La capacità di certi alti polimeri di associarsi secondo strutture fibrose. Il piccolo spessore di certe film molecolari espansi in acqua, che talvolta raggiunge 7-8 Å, valori non ammissibili per micelle o composti a sviluppo tridimensionale.

La definizione di OSTWALD, secondo la quale sono particelle colloidali quelle a diametro tra 1 $\mu\mu$ e 0,1 μ , è applicabile perciò solo ai sospensoidi e non per i colloidali molecolari. Particelle di 10 Å (=1 $\mu\mu$) sono ancora sostanze basso molecolari, come gli acidi grassi (l'acido stearico ha ad es. una molecola lunga oltre 20 Å). A 100 Å non si hanno ancora le proprietà tipiche dei colloidali, ci troviamo in un campo di transizione, e le sostanze aventi molecole di tale lunghezza si chiamano «emicolloidali».

Il caucciù, la cellulosa, i polistiroli di lunghezza di 4-5.000 Å posseggono le proprietà caratteristiche dei colloidali liofili. Le dimensioni di 0,5 μ , visibili al microscopio ordinario per i sospensoidi, non lo sono però per gli alti polimeri per la loro estrema sottigliezza.

Determinazione della lunghezza delle catene degli alti polimeri.

Essendo gli alti polimeri costituiti in genere da lunghe catene, il peso molecolare risulta per un dato polimero proporzionale alla lunghezza delle catene e può permetterne la determinazione.

Per colloidali a peso molecolare inferiore ai 5.000 si può ancora, a tale scopo, usare il metodo crioscopico. Però per P. M. di 10.000 si hanno già errori del 15-20% nelle misure più accurate.

Al di sopra di 10.000 il metodo crioscopico non è più impiegabile.

Per alcuni speciali tipi di colloidali, che presentano alla estremità delle catene un aggruppamento a funzione diversa, il peso molecolare può venire determinato con metodi chimici, ad es. analisi elementare o titolazione delle funzioni, come ha fatto STAUDINGER per certi derivati dei polioisometileni, e E. O. KRÄMER e VAN NATTA per certi polimeri ottenuti per eterificazione di alcoli bivalenti con acidi bibasici (4).

Altri metodi, quali la centrifugazione, hanno avuto sinora scarse applicazioni per misure quantitative, che richiedono un'apparecchiatura costosa (5).

Anche il metodo osmotico presenta una scarsa applicabilità, limitata solo ai polimeri altissimi, per la permeabilità delle membrane ai bassi polimeri (6).

Interessava perciò un metodo generale, e tale, secondo STAUDINGER, dovrebbe esser dato dalla misura della viscosità. Mentre per i sospensoidi (sferocolloidali) la viscosità è indipendente dalle dimensioni delle particelle e dipende solo, secondo la formula di EINSTEIN, dalla concentrazione, per

gli alti polimeri invece la viscosità dipende dal peso molecolare:

$$\eta_{sp} = K L c \quad \text{oppure} \quad \eta_{sp} = K M c$$

dove L è la lunghezza delle catene ed M il peso molecolare.

Tale formula vale per concentrazioni piccole. Per pesi molecolari alti e per concentrazioni alte (campo di esistenza dei geli) si hanno delle anomalie. Per essi infatti la viscosità, secondo STAUDINGER, sale più fortemente con la concentrazione secondo una formula logaritmica:

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = K c \quad (\text{per } M = \text{cost.})$$

STAUDINGER impiega per lo più concentrazioni piccole, ed ottiene risultati confrontabili per la viscosità esprimendo la concentrazione in funzione del peso dei singoli membri della catena (η_c).

Per le alte paraffine considera come soluzioni base-molari quelle che contengono 14 gr. (peso del CH_2) per litro, per i polistiroli 104 gr./litro.

Per le viscosità specifiche ridotte η_c/c vale allora abbastanza bene la relazione $\eta_c/c = KM$.

Per K si hanno, esprimendo la concentrazione nel modo indicato, valori molto simili con lo stesso solvente per polimeri anche diversissimi ($K = 2-3$). Nei casi in cui ciò non si verifica si è ammessa una struttura non a lunghe catene, ma meandriforme (ad es. nei polietilenossidi).

Secondo MARK la grande viscosità delle soluzioni degli alti polimeri è dovuta alla loro solvatazione, che è tanto più grande quanto più lunga è la loro molecola. Questo spiegherebbe il fatto che, tanto più alto è il polimero tanto minore è la concentrazione richiesta per ottenere il gelo, in quanto una maggiore parte di solvente viene sottratta alla fase liquida per unirsi alle molecole del soluto. STAUDINGER ritiene invece che la solvatazione delle molecole del polimero sia indipendente dalla sua lunghezza e che la maggior facilità con cui si forma il gelo provenga soltanto dal maggior campo di azione di ogni singola molecola, che viene ad invadere quello di altre.

Bisogna tener presente che tutte queste relazioni valgono solo per gli alti polimeri liofili e non per quelli liofobi. Un colloide può essere liofilo rispetto ad un solvente e liofobo con un altro. Il caucciù ad es. nel lattice è un colloide liofobo, mentre è liofilo rispetto al benzolo. La viscosità di un lattice all'1% di concentrazione è appena superiore a quella dell'acqua, mentre una soluzione all'1% di caucciù in benzolo presenta una viscosità circa 100 volte maggiore di quella del solvente puro.

Altri fatti, che lo STAUDINGER adduce a sostenere l'ipotesi delle lunghe catene, sono le anomalie alla legge di HAGEN-POISEUILLE.

Per forti velocità di efflusso, le soluzioni di alti polimeri presentano viscosità minori che per basse velocità. Il fenomeno, evidentissimo per molecole lunghe 4-5.000 Å, e non più percettibile per molecole minori di 1000 Å, è dovuto ad una disposizione delle molecole parallela alla direzione di efflusso, tanto più accentuata quanto più sono lunghe le molecole. Questa ipotesi è confermata dal presentarsi in una doppia rifrazione nella soluzione fluente.

Molto più complicato che per i polimeri omeopolarari si presenta, per quanto riguarda la viscosità, il comportamento dei polimeri eteropolarari. Per essi la solvatazione può limitarsi solo a parti della molecola. La viscosità specifica dipende non solo dalla concentrazione del colloide e dal suo peso molecolare, ma anche dalla concentrazione di ioni idrogeno nel solvente. Ad esempio un acido poliacrilico di grado di polimerizzazione n si può ritenere come un acido n -basico. Il sale di un polimero di $n = 1000$ è in soluzione più o meno dissociato a seconda del pH , sino ad un limite corri-

(4) E. O. KRÄMER e F. J. VAN NATTA, *J. phys. Chem.*, 56, 3175 (1952).

(5) A. J. STAMM, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3047 (1930). - R. SIGNER, *Helv. Chem. Acta*, 17, 59 (1934).

(6) H. STAUDINGER, *Berichte*, 67, 92 (1934).

spondente ad un ione con 1000 cariche. Come in una soluzione di cloruro sodico ogni ione cloro è contornato da uno sciame di ioni sodio, così una molecola di acido poliacrilico sciolto è contornata da uno sciame di ioni sodio, la cui costituzione dipende da molti fattori, concentrazione, acidità della soluzione, ecc. A ciò STAUDINGER attribuisce la anomalia della viscosità delle soluzioni di polimeri eteropolari.

Un altro fenomeno tipico per gli alti polimeri è quello del rigonfiamento. Polimeri aventi un peso molecolare da 1000 a 10.000 si sciolgono senza rigonfiare (emicolloidi). La formazione di geli è tipica per sostanze a peso molecolare superiore a 100.000 (eucolloidi).

I geli sono costituiti da molecole solvate non libere nei loro movimenti.

I polimeri limitatamente rigonfiabili hanno per lo più la stessa costituzione di quelli illimitatamente rigonfiabili, ma differiscono perchè, per effetto di qualche agganciamento di una lunga molecola all'altra, si formano dei polimeri tridimensionali e perciò le singole lunghe molecole non sono completamente isolabili.

Spesso tali agganciamenti sono dovuti a combinazioni di primo ordine, ossia a valenze principali, come nell'ebanite o nel caucciù vulcanizzato. La quantità estremamente piccola di zolfo, che — come ha rilevato al congresso di Madrid il prof. BRUNI — è capace di vulcanizzare in certe condizioni, dipende dalla grande lunghezza delle singole catene e dal fatto che bastano pochi ponti per immobilizzare l'aggregato di molecole filiformi.

Molte volte però l'agganciamento è dovuto a sole valenze secondarie o coordinative. Le molecole tridimensionali coordinative rappresentano sistemi poco stabili, che possono talvolta, solo per azioni meccaniche, ad es. forte agitazione, venire decomposti sino alle singole lunghe molecole filiformi. Si spiega così il fenomeno della tixotropia, ossia della liquefazione dei geli per agitazione meccanica.

Questo a grandi tratti il soggetto della comunicazione di STAUDINGER, MARK, BUCHNER (7), ed altri obiettarono che le ipotesi di STAUDINGER sulle leggi della viscosità sono troppo semplicistiche e che il fenomeno in realtà è più complesso di quanto STAUDINGER ritiene. MARK osserva infatti che la ipotesi ($\eta_{sp} = KMc$) non è stata controllata che per pesi molecolari mediamente alti (emicolloidi). Per questi ultimi si è usato nel confronto il metodo crioscopico che diede risultati confrontabili solo, come è naturale, dopo frazionamento molto spinto delle miscele di polimeri. Infatti la presenza di molecole corte agisce sull'abbassamento crioscopico in modo inverso che sull'aumento di viscosità.

Per i polimeri molto alti (eucolloidi) i risultati di BUCHNER e SAMWELL (8), di VON CAMPEN e di KRÄMER e VAN NATTA (9), si scosterebbero, secondo MARK, da quelli che si dovrebbero prevedere in base all'ipotesi di STAUDINGER. La viscosità non varierebbe linearmente in funzione di M , ma salirebbe di più con l'aumentare di questo. A questi risultati STAUDINGER contrappone i dati concordanti, osservati calcolando il peso molecolare con il metodo della viscosità e con quello della centrifugazione.

(7) Oltre alle discussioni seguite alle sedute del Congresso di Madrid, vedi pure: E. GUTH e H. MARK, «Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe». Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 12° Vol. Springer, Berlino (1933). Contiene questo lavoro una discussione esauriente dei dati sperimentali sinora raccolti sulla viscosità ed una discussione teorica idrodinamica.

(8) E. H. BUCHNER e P. J. P. SAMWELL, *Trans. Faraday Soc.*, 1932, 32 fasc.

(9) P. VAN CAMPEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50, 915 (1931); KRÄMER e VAN NATTA, *loc. cit.*

Anche sulla solvatazione delle molecole e sulla forma delle molecole stesse, sussistono in certi casi delle divergenze tra le interpretazioni di MARK e di STAUDINGER, causa di polemiche, che hanno il merito, se non altro, di incitare ad ulteriori ricerche. A parte queste piccole divergenze, i concetti fondamentali sulla struttura degli alti polimeri sono ora universalmente accettati.

La misura della viscosità, pur non apparendo un metodo molto rigoroso, soprattutto per sostanze a P. M. altissimo, rappresenta per ora l'unico mezzo che possediamo per la determinazione del loro peso molecolare approssimativo. Si deve a STAUDINGER il merito di aver messo in evidenza l'importanza di questo metodo valido solo per i colloidi lineari.

Gli alti polimeri nelle materie plastiche.

Si è trattato nel capitolo precedente delle molecole libere o disciolte degli alti polimeri. Vediamo ora come queste si dispongono allo stato solido. Su questo argomento, per quanto riguarda gli alti polimeri usati per la fabbricazione di masse plastiche, riferì MEYER al congresso di Madrid, ricordando in gran parte i concetti espressi nel trattato di MEYER e MARK «Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe».

I risultati röntgenografici, che tanta importanza ebbero per la determinazione della struttura degli alti polimeri, sebbene limitati per ora ad uno scarso numero di sostanze: cellulosa e suoi derivati, caucciù, polioisotileni e pochi altri, hanno confermato l'ipotesi che gli alti polimeri siano costituiti da lunghissime catene di valenze principali, caratterizzate dalla ripetizione per un numero di volte tanto maggiore, quanto maggiore è il grado di polimerizzazione, di una parte della catena caratteristica, che spesso rispecchia la costituzione delle molecole semplici dalla cui combinazione deriva il polimero stesso. La lunghezza di tale spezzatura della catena, n volte ripetentesi, è chiamato *periodo fondamentale di identità*.

Tali catene sono disposte in molti polimeri naturali (fibre di cellulosa) in fasci paralleli. La disposizione relativa delle molecole in tali fasci ubbidisce a certe regole di simmetria, caratteristiche per il polimero. Le discontinuità, dovute alla diversa lunghezza delle singole molecole, sono staticamente distribuite in modo irregolare, come prevede STAUDINGER, e non turbano quindi il reticolato fondamentale dell'edificio cristallino risultante.

Dai fotogrammi röntgenografici poterono perciò venir calcolati, come in un qualsiasi aggregato cristallino orientato, le costanti röntgenografiche. Queste non corrispondono, come per i comuni cristalli, ai lati della cella elementare, ma ai periodi di identità del polimero.

Mentre per i composti inorganici la cella elementare contiene un numero intero di molecole, per gli alti polimeri, invece, la cella, definita dai tre periodi di identità, contiene frazioni di una o più molecole, corrispondenti però ad un numero intero di quegli aggruppamenti fondamentali, più volte ripetentesi, che caratterizzano l'alto polimero.

Spesso però non tutte le molecole dei polimeri sono irraggimentate in aggregati paralleli, ma una parte rimane amorfa, perchè quasi sempre alla superficie delle micelle si hanno dei parziali distacchi o sfilacciamenti delle molecole superficiali, o per azioni meccaniche esterne o per l'azione di agenti rigonfianti. A ciò contribuisce la minor resistenza meccanica degli aggregati nelle direzioni normali alle fibre, che è affidata alle sole forze di van der Waal, mentre nella direzione lungo le fibre degli alti polimeri la notevole resistenza alla trazione, che è dello stesso ordine di grandezza dei carichi di rottura dei metalli, è causata dai legami di valenza principale tra gli atomi delle catene.

La presenza di una parte amorfa e l'imperfetto orientamento delle micelle di molti alti polimeri hanno reso molto difficile l'interpretazione dei risultati röntgenografici, soprattutto la determinazione esatta delle costanti reticolari.

Molti polimeri, il caucciù non teso, le resine di urea, le bacheliti, i polistiroli, i polivinilderivati erano risultati ai metodi röntgenografici completamente amorfi. Tale struttura amorfa poteva essere attribuita, come per certi albuminoidi, ad irregolarità nella costituzione di ogni singola molecola dell'alto polimero, oppure ad una distribuzione irregolare delle molecole tra di loro.

MEYER sostiene la prima ipotesi e ritiene anzi che delle irregolarità nella costituzione delle molecole degli alti polimeri sono essenziali per la loro applicabilità per la fabbricazione di masse plastiche. Ritiene inoltre necessario, a questo scopo, che abbiano luogo dei legami di valenze principali tra le diverse lunghe catene (ad es. dei ponti solforati, come nelle cheratine per opera di aggruppamenti di cistina, ed anche, come abbiamo già accennato, nell'ebanite); oppure occorre che si abbiano degli agganciamenti causati dalle forze di coordinazione, più efficaci di quelle di van der Waal, e che le singole molecole filiformi presentino delle irregolarità nella loro costituzione tali da facilitare l'incastro delle singole molecole tra di loro.

Infatti il MEYER sostiene che la cellulosa pura, il trinitrato, il triacetato di cellulosa, che sono cristallini e quindi a struttura regolare, non sono applicabili per la fabbricazione di masse plastiche, mentre lo sono la dinitrocellulosa, il diacetato, il polistirolo, che risultano completamente amorfi ai raggi X, e possederebbero quindi struttura irregolare. Secondo il MEYER le relazioni tra plasticità ed irregolarità di struttura sarebbero evidenti. Nel colloidio la irregolarità sarebbe causata dalla incompleta eterificazione e non sempre degli stessi ossidrilici. Nel polistirolo da cause costitutive (fig. 1). Nelle bacheliti, a reticolati tridimensionali, dalla possibilità che presenta il fenolo di reagire sia in posizione orto che in posizione para rispetto all'ossidrile formando molecole irregolari.

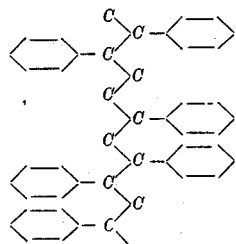


Fig. 1 - Costituzione del polistirolo secondo MEYER.

Vedremo in seguito come queste ipotesi di costituzione irregolare di molecole di polimeri usati per la fabbricazione di masse plastiche sia contraddetta in molti casi dai nostri risultati sperimentali.

Anche per il caucciù non stirato il MEYER ed il MARK attribuiscono una struttura irregolare spiralfornice ed a ciò attribuiscono le sue eccezionali proprietà meccaniche. Questa ipotesi non è condivisa da STAUDINGER, che, come abbiamo già detto, sostiene l'ipotesi delle molecole dritte filiformi relativamente rigide ed elastiche, anche per lo stesso caucciù.

Il prof. BRUNI, nella discussione seguita alla comunicazione di MEYER al congresso di Madrid, ha obiettato che il caucciù non stirato (10) risulta all'esame coi raggi di elettroni nelle lamine sottili in gran parte cristallino e con lo stesso periodo di identità del caucciù stirato, cosa che non sarebbe possibile se il caucciù avesse allo stato non teso una struttura spirali-

forme (fig. 2). L'aspetto amorfo del caucciù non stirato ai raggi X lo si deve attribuire ad una disposizione reciproca disorientata delle molecole, piuttosto che ad una costituzione o forma irregolare delle singole molecole.

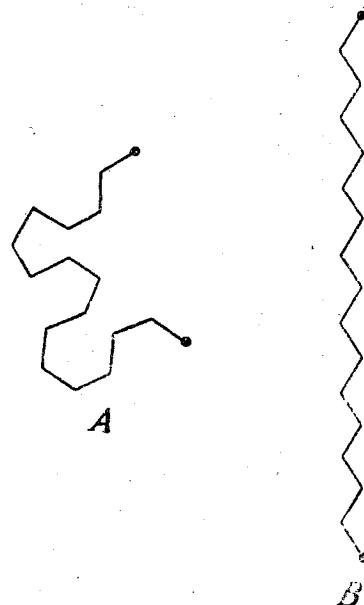


Fig. 2 - Caucciù non stirato (A) e caucciù stirato (B) secondo MEYER.

Le stesse conclusioni dovranno estendersi, come vedremo, a molti altri polimeri.

Per i polistiroli, sostanze molto interessanti e da STAUDINGER proposte a modello del caucciù, malgrado le loro notevoli differenze costitutive e prima fra tutte l'assenza nel polimero di doppi legami, i nostri risultati sperimentali, pure ottenuti coi raggi di elettroni, non confermano le ipotesi di MEYER. Le lamine sottili di polistiroli invecchiate sono cristalline, le molecole hanno una struttura regolare, come risulta dalle ricerche che ho effettuato con la collaborazione dell'ing. RIGAMONTI. Così pure sono risultati cristallini tutti i polivinilderivati, sostanze che gentilmente mi fornì il prof. STAUDINGER a Friburgo in diversi campioni a diverso peso molecolare. Risultarono pure cristallini il colloidio e il diacetato di cellulosa, che sto esaminando in collaborazione con l'ing. BACCAREDDA, così pure la bachelite dal fenolo e dal cresolo para che ho esaminato con l'ing. STRADA. La struttura regolare delle singole molecole, che viene rivelata dalla struttura cristallina delle lamine sottili, non esclude che in certi prodotti tecnici, soprattutto quelli che hanno subito lavorazioni meccaniche allo stato plastico, le molecole si trovino disorientate, e perciò certe resine risultino amorfe.

Ricerche sulla struttura degli alti polimeri coi raggi di elettroni.

Come è stato accennato precedentemente, i raggi X hanno permesso lo studio completo della struttura solo per uno scarso numero di alti polimeri. Per quelli che già in natura si trovano bene orientati secondo strutture fibrose (cellulosa del ramié), per quelli che si orientano per effetto di azioni meccaniche (caucciù) e per alcuni eccezionali polimeri artificiali (polioisometilene) i metodi röntgenografici diedero qualche risultato. Si deve però osservare che molti fotogrammi presentano solo delle bande o

(10) G. BRUNI e G. NATTA, *Memorie della R. Accademia dei Lincei*, (1934) in corso di stampa.

delle macchie non nitide, che permettono la determinazione delle costanti reticolari solo con una certa approssimazione. Spesso si è giunti dagli scarsi dati sperimentali röntgenografici a delle conclusioni sulla struttura reticolare, basandosi per la massima parte su analogie o su fatti chimici precedentemente noti. Molte deduzioni ed affermazioni così fatte nel campo strutturistico, per quanto siano attendibili, non si possono perciò ritenere assolutamente sicure.

Si comprende quindi l'importanza che potrebbero presentare nuovi metodi, che veramente risultassero di applicazione più vasta, e potessero fornire dei dati sperimentali più sicuri. A tale scopo ho intrapreso l'esame di numerosi polimeri con metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni.

Descrizione del metodo.

Accenniamo qui brevemente alle principali caratteristiche del nuovo metodo fondato sull'interpretazione delle interferenze prodotte dai raggi E. Esso, pur basandosi sugli stessi principi fondamentali dei metodi röntgenografici, ne differisce notevolmente, sia per la tecnica sperimentale che per i risultati (11).

La radiazione corpuscolare di elettroni, di cui si studia le interferenze prodotte per opera dei reticoli cristallini, possiede, secondo la relazione di DE BROGLIE, una lunghezza d'onda, che è funzione della costante di PLANCK, della massa e della carica dell'elettrone e della tensione applicata agli elettrodi:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Occorrendo una radiazione monocromatica bisogna disporre di tensione praticamente costante (variazioni inferiori all'1%).

Noi abbiamo usato radiazioni praticamente monocromatiche, corrispondenti a λ comprese tra 0,04 - 0,05 Å, ossia da 30 a 50 volte più corte di quelle ordinariamente usate col metodo delle polveri coi raggi X.

A causa dello scarso potere penetrante dei raggi di elettroni, il preparato deve avere uno spessore molto piccolo, se si usa il metodo dell'esame per trasparenza, e precisamente di 10^{-5} - 10^{-6} cm. Occorrono quindi preparati aventi uno spessore da 100 a 100.000 volte più piccoli di quelli usati ordinariamente coi raggi X. La preparazione della sostanza richiede quindi una tecnica speciale.

La resa del processo di diffrazione è almeno 10.000 volte superiore che coi raggi X e perciò occorrono nella presa dei fotogrammi tempi di esposizione di pochi secondi o frazione di secondo, invece delle ore richieste dal metodo DEBYE coi raggi X. Per la stessa ragione si possono impiegare fasci di raggi E del diametro di centesimi di millimetro ed ottenere così fotogrammi estremamente nitidi.

Per la facilità con cui i raggi E vengono assorbiti, anche dai gas rarefatti, tutta l'apparecchiatura deve essere tenuta nel vuoto catodico e perciò anche i preparati e le lastre fotografiche. Queste devono essere tenute a grande distanza (nel nostro caso circa 40 cm.) dal preparato, perchè, per la piccola lunghezza d'onda, si hanno tutte le riflessioni più importanti entro un cono avente un angolo al vertice di meno di 2 gradi.

Per angoli maggiori si hanno raramente interferenze distinguibili, perchè l'intensità della radiazione riflessa è inversamente proporzionale alla quarta e forse alla quinta potenza dell'angolo di riflessione.

Esame dei polimeri.

Ebbi già casualmente occasione di rilevare, che certi alti polimeri forniscono coi raggi E, in determinate condizioni, dei chiarissimi effetti di interferenza, quando avevo cercato di adoperare delle lamine esilissime di derivati dalla cellulosa, come supporto amorfo per l'esame di polveri finissime. Osservai allora che tale metodo era molto pericoloso, perchè molte lamine, anche se amorfe appena preparate, diventano col tempo cristalline, e danno interferenze che possono talvolta mascherare quelle della sostanza in esame.

La facoltà del collodio di fornire delle film, che risultano in alcuni punti cristalline, era già stata osservata da THOMSON e da KIRCHNER (12), che però non avevano messo in relazione tale fenomeno col tempo di invecchiamento. Lo stesso fenomeno lo osservai, in modo ancor più evidente, per il polivinilacetato e per alcuni campioni di polistirolo, a peso molecolare noto, avuti dal prof. STAUDINGER.

E' da notarsi che si tratta di sostanze che ai raggi X sono sempre risultate amorfe. Pure coi raggi E le lamine sottili di tali sostanze sono risultate, appena preparate, più o meno completamente amorfe, ma col tempo, e tanto più rapidamente, quanto più alto è il peso molecolare, le molecole tendono ad orientarsi. A ciò deve contribuire la tensione superficiale nella formazione delle lamine sottili e la eliminazione, favorita dall'alto vuoto catodico, delle ultime tracce di solvente, che rigonfiando il polimero ne impedivano la cristallizzazione.

Ad es. lamine sottili (spessore 10^{-5} - 10^{-6} Å) di polivinilacetato, che appena preparate diedero all'esame per trasparenza coi raggi E solo degli aloni di interferenza, a dimostrazione della loro struttura amorfa, dopo qualche giorno fornirono numerose linee nitide di interferenza, rivelando la presenza di cristalli minuti. Dopo settimane fornirono delle linee punteggiate od, addirittura, dei fotogrammi di punti ordinati, analoghi ai fotogrammi di LAUE, denotanti la presenza di grossi cristalli.

Un fotogramma di polivinilacetato è riprodotto schematicamente in figura 3.

Le film dei bassi polimeri, che sono anche più difficili a prepararsi nello spessore richiesto dal metodo per la loro minore resistenza meccanica, dovuta alla minor lunghezza delle catene, rimangono più lungamente amorfe. La causa di questo fatto può apparire dalla seguente figura 4 che indica come nelle film sottili le molecole degli alti polimeri, più lunghe dello spessore della film stessa, siano costrette a disporsi originariamente parallele al piano della lamina. Il loro affiancamento in fasci paralleli risulta così facilitato.

Cause della differenza di risultati con raggi X e con raggi E.

Oltre alla maggior facilità di orientamento delle molecole nelle lamine sottili, altri fatti contribuiscono a spiegare i maggiori risultati ottenuti coi raggi E rispetto a quelli ottenuti coi raggi X. Innanzi tutto

(11) H. MARK e R. WIERL, *Fortschritte d. Chem. Phys.*, 21, (4) B (1931).

(12) G. P. THOMSON e A. REID, *Nature*, 119, 890 (1927), 120, 802 (1927). - F. KIRCHNER, *Ergebnissen d. exakten Naturwissenschaften*, 11, 64 (1932); *Ann. Physik*, 11, 741 (1931).

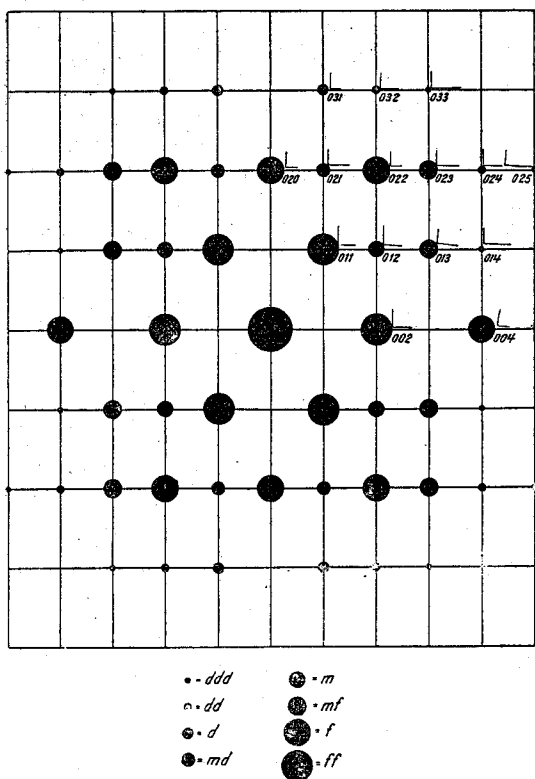


Fig. 3 - Fotogramma di polivinilacetato invecchiato (cristallo unico). Tutte le riflessioni hanno almeno un indice zero.

la minore lunghezza d'onda dei raggi E, che li rende più adatti allo studio di cristalliti minute.

La grande frequenza delle radiazioni E è infatti causa della maggiore nitidezza delle linee di fotogrammi delle polveri, anche per sostanze costituite da cristalliti talmente piccole da apparire rispetto ai raggi X completamente amorfe.

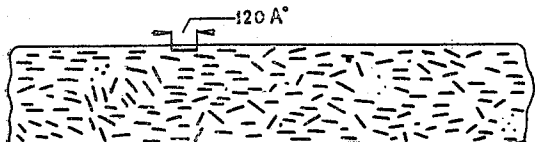
Infatti la larghezza delle linee di un fotogramma delle polveri è data per il sistema cubico dalla nota relazione:

$$B = b + 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\omega} \frac{1}{\cos \delta_{hkl}}$$

P. MOL. 50'000 FILM DI 5.10⁻² cm.



P. MOL. 5000 FILM DI 5.10⁻² cm.



P. MOL. 50'000 FILM DI 10⁻² cm.



Fig. 4 - Le molecole, solo per film molto sottili e per P. M. molto alti, sono costrette ad orientarsi parallele al piano della lamina.

dove δ_{hkl} è l'angolo di riflessione della faccia (hkl), λ è la lunghezza d'onda, ω è la larghezza media del lato delle particelle e b è la larghezza propria del preparato.

Per i raggi di elettroni veloci λ è nel nostro caso eguale a 0.04-0.05 Å. Se tale formula potesse senz'altro applicarsi, oltre che per i raggi X, anche per i raggi E, dovremmo aspettarci con questi delle larghezze delle linee molto più piccole che coi raggi X, come in realtà è confermato in pratica. Bastano aggregati di poche molecole per fornire linee di interferenze, mentre le molecole libere danno delle bande. Acidi stannici, ad es., precipitati a freddo e seccati alla temperatura ordinaria, danno coi raggi X solo qualche banda sfumata non misurabile, coi raggi E danno invece tutte le linee prevedibili della cassiterite.

Si potrebbe obiettare che i risultati da noi ottenuti coi raggi E non dipendano dal fatto che questi siano più adatti per le sostanze a granuli più piccoli, ma che siano dovuti a cause locali, ad es. al riscaldamento per opera dei raggi assorbiti. A tale causa si voleva ad esempio attribuire una disidratazione dell'acido stannico. Noi abbiamo potuto dimostrare che le lamine non si riscaldano nelle nostre condizioni sperimentali che di pochi gradi (meno di 20°-30°), poichè lamine di paraffina hanno mantenuto la loro struttura cristallina senza fondere, anche dopo esposizioni di diversi minuti primi. Inoltre l'acido stannico lasciato alcune ore nel vuoto catodico conteneva ancora il 10.7% di H₂O (determinazione non pubblicata sinora, eseguita da M. BACCAREDDA).

Altre sostanze che coi raggi X apparivano amorfe, come i solfuri dei metalli pesanti precipitati a freddo, esaminate da R. RICAMONTI, diedero coi raggi E ottimi fotogrammi. (ZnS, MnS, PbS, HgS, ecc.).

Anche l'estrema sottigliezza delle lamine (100-2000 Å) può essere la causa dei risultati positivi ottenuti coi raggi E. Una lamina di 1000 Å di spessore presenta ai raggi X lo stesso potere assorbente di 0,1 millimetri di aria. Sarebbe perciò impossibile ottenere in pratica coi raggi X ordinari interferenze con lamine sottili, almeno con i tempi di esposizione ordinari. Inoltre l'orientamento bidimensionale delle film non permetterebbe di usare il metodo delle polveri dei raggi X, ma richiederebbe quello di Laue o del cristallo rotante.

Ha anche importanza la grande sottigliezza del fascio dei raggi E (diametro di qualche centesimo o decimo di millimetro) che permette di individuare cristalli singoli molto piccoli.

Interpretazione dei fotogrammi.

E' interessante notare che tutti i fotogrammi a punti ordinati e la massima parte di quelli di DEBYE, ottenuti coi raggi E per gli alti polimeri, si ordinano attribuendo alle facce dei cristalli almeno un indice eguale a zero, oppure, più raramente, attribuendo un rapporto costante tra due degli indici per tutte le riflessioni presenti. Ciò denota che i cristalli degli alti polimeri nelle lamine sottili sono orientati in modo tale, che un asse cristallografico è normale al piano della lamina e quindi parallelo ai raggi E.

Le facce riflettenti sono quelle di una zona. Riesce così possibile, anche per sostanze a bassa simmetria, rombiche o monocline, ottenere fotogrammi semplici, ad es. dei DEBYE nei quali un determinato indice è sempre uguale a zero. I fotogrammi hanno quindi un numero limitato di linee facilmente calcolabili, con un apposito diagramma da noi preparato appositamente a questo scopo, ricavato da quelli di HULL eliminando le linee non aventi un determinato indice uguale a zero.

Il fatto che le lamine degli alti polimeri danno certe volte delle interferenze solo in certi punti, così da apparire ivi cristallizzate e per il resto amorfe, è dovuto al fatto che danno interferenze solo quelle facce appartenenti ad una zona circa parallela ai raggi E incidenti. I cristalli che non soddisfano a queste condizioni non sono rivelati dai raggi E. La lamina può apparire erroneamente amorfa.

Le cristalliti degli alti polimeri nelle lamine sottili (a differenza delle polveri fine, che sono interamente disorientate ed a differenza delle strutture fibrose che hanno una direzione di orientamento), presentano due gradi di orientamento, analogamente alle carte di un mazzo di carte da giuoco buttate su di un tavolo piano.

Un tale aggregato cristallino non dà interferenze regolari coi raggi X monocromatici, a meno che non venga fatto ruotare. Non dovrebbe perciò nemmeno darle coi raggi E monocromatici. Le ipotesi di un diverso meccanismo di interferenza, dovuto a reticoli bidimensionali, e quelle di altri, che si riferiscono alla non assolutamente perfetta monocromaticità dei raggi E, non sono del tutto soddisfacenti. Sono contrastate dal fatto che molte film inorganiche da noi esaminate, di cui riferiremo in altra sede, diedero coi raggi E le stesse linee e con le stesse intensità che coi raggi X.

Noi spieghiamo facilmente il fenomeno ammettendo che le lamine sottili, non stirate, non risultino mai rigorosamente piane, ma presentino delle piccolissime ondulazioni (fig. 5). Data la piccola lunghezza dei raggi E (0,04-0,05 Å) e la forte diminuzione di intensità con l'aumentare dell'angolo di interferenza (l'intensità delle riflessioni è inversamente proporzionale alla potenza quarta del seno dell'angolo di riflessione) si raccolgono nei fotogrammi solo interferenze corrispondenti ad angoli di riflessione di frazioni di grado (fig. 5). E' sufficiente perciò, che le lamine presentino ondulazioni dello stesso ordine di grandezza, ossia di frazioni di grado, perchè tutti i piani appartenenti alla zona, il cui

asse è approssimativamente parallelo al fascio di raggi E, e solo quelli possano trovarsi in posizione tale da poter dare riflessioni. Questo vale anche se il tratto della lamina colpita coi raggi E è costituita da un solo cristallo. Avremo in questo caso una specie di fotogramma di LAUE, caratterizzato dal fatto che tutte le interferenze si trovano disposte nei punti di incontro di due fasci di rette parallele equidistanti (Vedi fig. 3).

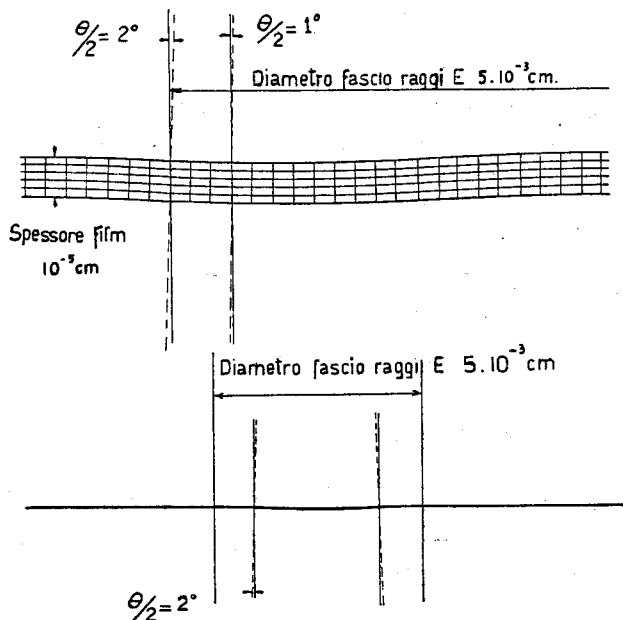


Fig. 5 - Dimostrazione della piccola inclinazione della lamina, occorrente per ottenere interferenze con raggi E monocromatici di $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ supposta la lamina un cristallo unico orientato con un asse parallelo ai raggi E.

Tali fotogrammi di LAUE permettono, ancora più sicuramente di quelli di DEBYE, la determinazione del rapporto tra i due assi dei cristalli giacenti nel piano della film e dei due corrispondenti periodi di identità.

Nel caso che con la stessa sostanza si siano ottenuti sia dei DEBYE che dei LAUE, si nota che gli angoli di riflessione delle linee DEBYE corrispondono sempre ed esattamente agli stessi angoli di macchie di LAUE.

Polivinilderivati e derivati del caucciù.

Riporto qui i periodi di identità da noi ottenuti dall'esame di alcuni polimeri a catena paraffinica od olefinica:

	a	b	c	n	densità speriment.	densità calcolata
Polivinilacetato $[-CH_2-CH(OOCCH_3)-]_n$	7,53	(7,53)	4,99	2	—	1,032
Polivinilcloruro $(-CH_2-CHCl-)_n$	7,53	(6,27)	4,99	—	1,41	1,466
Polivinilbromuro $(-CH_2-CHBr-)_n$	7,56	—	5,04	4	2,08	—
Polistirolo $(-CH_2-CHC_6H_5-)_n$	7,47	(8,20?)	4,98	2	1,05	1,12
Idrocaucciù $(-CH_2-CH_2-CH=CCH_3-)_n$	7,50	(7,50?)	5,00	2	—	0,83
Caucciù non stirato (13)	—	—	8,20 - 8,30	—	—	—
Duprene $(-CH_2-CH_2-CH=CHCl-)_n$ (13)	7,54	—	8,30	—	—	—

Tutti i polimeri a catena paraffinica sono caratterizzati dallo stesso periodo di identità nella direzione delle catene: 4,99 Å. Solo il polivinilbromuro

presenta un periodo di identità un poco maggiore: 5,04. Il caucciù ed il duprene, a causa del doppio legame, presentano un periodo di identità diverso che è caratteristico per la catena olefinica ($-C=C-$ a configurazione cis).

Anche l'altro periodo di identità, giacente nel piano della film, risulta praticamente lo stesso per tutti i polivinilidriverivati. Differenze però sussistono nelle intensità delle singole riflessioni, che potranno servire alla determinazione del gruppo spaziale e della posizione degli atomi nella cella.

Per i polivinilidriverivati avuti da STAUDINGER a diverso peso molecolare si nota per lo più per gli emicollidi una maggiore difficoltà di orientamento, rivelata dai fotogrammi meno chiari, con un minor numero di linee spesso degeneranti in aloni.

Gli eucollidi invece forniscono i migliori fotogrammi più ricchi di punti o di linee.

E' interessante notare che abbassandosi il peso molecolare al di sotto del campo degli emicollidi sino agli ordinari composti organici a basso peso molecolare, ritorna la facilità di dare cristalli, che però non corrispondono più alla costituzione fibrosa o laminare degli alti polimeri.

Diversi orientamenti delle film dei colloid eteropolari.

Alcuni alti polimeri come il polistirolo, e specialmente quelli eteropolari, come il collodio e il polivinilalcol, denotano una diversa struttura delle film a seconda della loro preparazione; a seconda ad es. che la lamina provenga da evaporazione di una lamina liquida della soluzione libera nell'aria, oppure da una giacente su di uno specchio di acqua. Non possiamo ancora stabilire, se tale fenomeno sia dovuto a polimorfismo, come ha supposto TRILLAT per gli acidi grassi (14), oppure semplicemente, come è più probabile nei nostri casi, a diverso orientamento dei cristalli rispetto alla superficie esterna. Sempre però si ritrova eguale uno dei due periodi di identità, quello corrispondente alla direzione delle lunghe catene.

Interessanti sono i risultati dell'esame della cellulosa ottenuta per denitratura del collodio e di quella del midollo di sambuco, e dei diversi derivati della cellulosa e dell'amido, il cui esame ho effettuato in collaborazione con M. BACCAREDDA. I periodi di identità trovati sono raccolti nella tabella seguente:

	a	b	c
Polistirolo (film all'aria) (100)	—	7,47	4,98
(film su acqua) (110)	5,50	—	5,00
Poliossimetilene	(5,39)	—	7,58
Polietilenossido	4,59	—	4,59
Collodio 11,44 % N.	—	7,47	9,96
(film su acqua)	6,29	—	10,32
(film all'aria)	6,32	—	9,96
Acetilcellulosa	—	7,47	9,96
Cellulosa (collodio denitrato)	—	7,50	10,00
(cellule del sambuco)	—	—	10,30
Amido	—	7,62	10,30
Destrina (Kahlbaum)	6,24	—	10,78
Resina urea formaldeide	—	7,39	4,93
Seta (cristallo unico)	—	5,00	7,50
(fotogramma Debye)	—	4,90	7,35

(14) I. I. TRILLAT e T. V. HIRSCH, *Compt. rend. Acad. Sc.*, 195, 215.

I periodi di identità di 5,0 Å e di 7,5 Å, che noi vediamo ripetersi in tutti i polivinilidriverivati e nell'idrocaucciù, sono caratteristici per le lunghe catene normali, sostituite ogni due od ogni 4 atomi di carbonio. Infatti la distanza tra i centri di due atomi di carbonio di una catena alifatica, misurata sulla proiezione sull'asse della catena, è di 1,25 Å. La lunghezza di una catena di 4 atomi di carbonio è appunto di 5,0 Å (fig. 6 e 7). Il periodo di identità di 7,5 Å in una direzione normale a quella delle catene appare invece comune a tutte le paraffine ed a molti loro derivati. E' appunto uno dei lati della

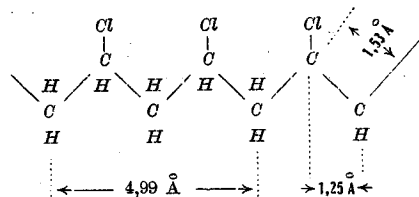


Fig. 6 - Periodo di identità del polivinilcloruro.

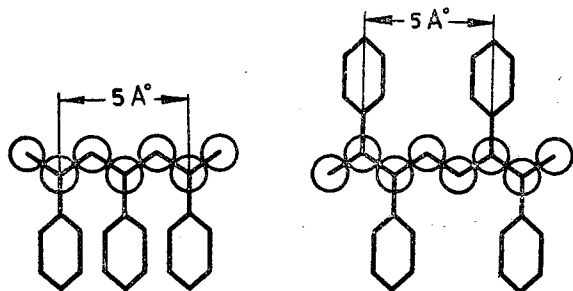


Fig. 7 - Polistirolo - Esempi di concatenamento che soddisfano al periodo di identità 5 Å.

cella elementare, normale all'asse della catena, della paraffina ordinaria. Importante sarebbe poter determinare il terzo periodo di identità, che dovrebbe fornirci le caratteristiche distintive di ogni singolo polimero, mentre i primi due valgono a determinarne il tipo. Per la determinazione di tale terzo periodo, occorrerebbe poter far ruotare la lamina del polimero in modo da poterla esaminare coi raggi E secondo certi determinati angoli.

TRILLAT ha ottenuto buoni risultati con questo metodo con sostanze inorganiche ad es. con cristalli di platino e lo ha applicato all'esame di alcuni derivati della cellulosa trovando dei periodi di identità inferiori ai nostri (15).

Noi abbiamo tentato di determinare il terzo periodo di identità con questo metodo, ma i tentativi eseguiti, in collaborazione con RICAMONTI, hanno dimostrato che la massima parte delle film non forniscono interferenze nette se esaminate sotto angoli di incidenza diversi dalla normale al piano della film. Tale risultato potrebbe essere in relazione con l'ipotesi che si hanno coi raggi E interferenze, solo se questi sono praticamente paralleli all'asse di una zona del cristallo.

(15) I. I. TRILLAT e T. V. HIRSCH, *Zeitschr. Phys.*, 75, 784; I. I. TRILLAT, *Compt. rend.*, 198, 1025 (1934).

Per i colloidi eteropolari la risoluzione del problema appare più facile perchè le lamine spesso risultano diversamente orientate a seconda del metodo di preparazione.

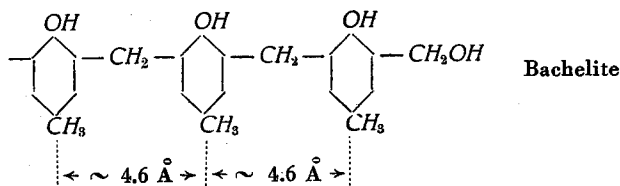
Bacheliti e resine urea-formaldeide.

Interessanti sono anche i risultati, ottenuti in un lavoro in corso in collaborazione con M. STRADA, sulle bacheliti, resine che ordinariamente erano ritenute tridimensionali.

I periodi di identità trovati, che dovranno però essere confermati da ulteriori fotogrammi, date alcune incertezze nella lunghezza d'onda, sono i seguenti:

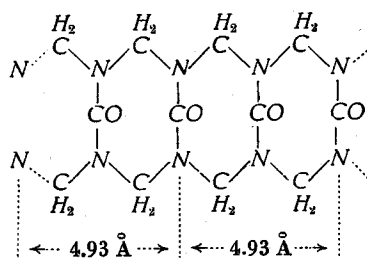
Bachelite di fenolo	$a = 7,22-7,27$	$c = 4,42$
» » cresolo para	$a = 8,70$	
» » » orto	$a = 8,50$	
» » tricresolo	$a = 8,23$	$c = 4,67$

Il piccolo periodo di identità (4,4-4,6), che probabilmente corrisponde alla direzione delle lunghe catene, fa ritenere una struttura a zig-zag per le bacheliti. Su questo argomento, come anche su quello della struttura dei polistiroli e dei polivinilderivati ritorneremo in prossime comunicazioni.



Anche per le resine Pollopas, di urea e formaldeide, esaminate in collaborazione di R. RICAMONTI e di A. RUSSO, abbiamo potuto, sebbene con difficoltà, ottenere delle film orientate, che hanno mostrato dei periodi di identità di 4,93 e di 7,39 Å. La grande vicinanza di due periodi di identità delle resine Pollopas e dei polivinilderivati è dovuta all'eguaglianza del diametro atomico dell'azoto e del carbonio ed allo stesso angolo delle valenze nel metano e nell'ammoniaca.

Prodotto di condensazione dell'urea con la formaldeide:



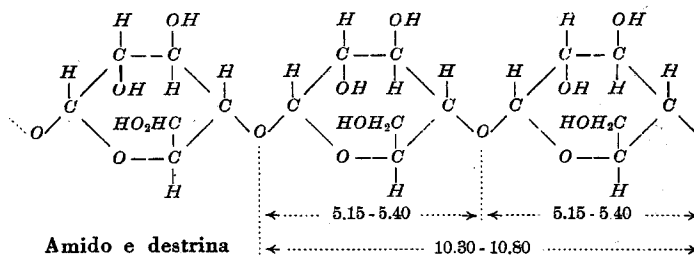
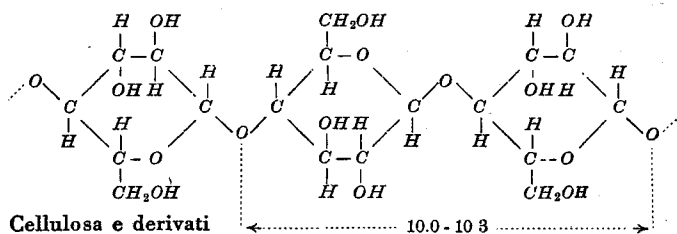
Amido e destrine.

Un polisaccaride, per il quale i metodi röntgenografici non fornirono che scarsi risultati, è l'amido. Solo per i suoi prodotti di demolizione, le destrine, furono ottenuti coi raggi X fotogrammi, che però non vennero interpretati. Coi raggi E abbiamo invece ottenuto, in ricerche in corso con M. BACCAREDDA, dei buoni fotogrammi, soprattutto per le destrine.

Il periodo principale di identità dell'amido risulta di 5,15 Å (oppure il doppio, ossia 10,30 Å), valore un poco più alto di quello trovato per la cellulosa. Ciò contrasterebbe con l'ipotesi di MEYER e MARK (16), di una struttura a zig-zag per l'amido all'opposto che per la cellulosa. MARK infatti prevedeva per l'amido un periodo di identità minore che per la cellulosa.

Il maggiore avvicinamento dei gruppi fondamentali glucosici nella cellulosa, dimostrato dal minor periodo fondamentale di identità, può essere la causa della maggior resistenza alla idrolisi di questa rispetto all'amido.

Per la destrina «Kahlbaum» si è trovato un periodo di identità di 5,39 Å (oppure 10,78). Le ipotesi di IRVINE e MACDONALD (17) riportate anche da MARK, non permettono di spiegare i diversi periodi di identità dell'amido e della cellulosa.



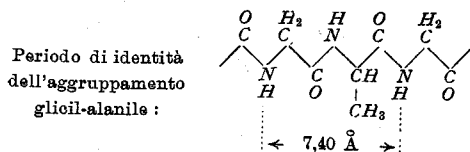
Albuminoidi e fibroina della seta.

Vi sono sostanze che anche coi raggi E sono risultate amorfe, come le ebaniti e certi albuminoidi (ad es. la caseina). Ciò si può comprendere, perchè le prime presentano un disorientamento, causato dalla loro stessa preparazione meccanica, che viene stabilizzato dai ponti di atomi di zolfo, che fissano le catene tra di loro. Certi albuminoidi presentano invece probabilmente una irregolarità nella costituzione delle singole catene, dovuta alla diversa natura, lunghezza e costituzione dei singoli aminoacidi semplici che vi sono condensati. Vi sono però albuminoidi a costituzione regolare e probabilmente tutti quelli a proprietà meccaniche più elevate. Per la fibroina della seta, le cui ricerche ho iniziato in collaborazione con G. PERRONCITO e R. RICAMONTI, si sono ottenuti dei bellissimi fotogrammi da lamine, ottenute per evaporazione di soluzioni in ammoniaca od in piridina del contenuto della glandula

(16) K. H. MEYER e H. MARK: «Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe», Springer, Berlin (1930), pag. 215.

(17) J. C. IRVINE e MACDONALD, *J. Chem. Soc. London*, 123, 1502 (1926).

del baco da seta. Si ottennero anche dei fotogrammi di cristallo unico nitidissimi, dai quali si sono calcolati dei periodi di identità di 5,0 e di 7,5 Å. Da un fotogramma Debye ottenuto da un'altra lamina si sono calcolati i seguenti periodi di identità: 4,90 e 7,35 Å. Quest'ultimo valore corrisponde esattamente a quello prevedibile per una catena di 4 atomi di carbonio e di 2 di azoto, ammessa una distanza tra atomi di carbonio ed azoto di 1,5 Å, solo di poco minore di quella tra atomi di carbonio in una catena paraffinica. Ipotesi quest'ultima confermata dal periodo di identità delle resine Pollopas.



Abbiamo visto come molte sostanze, da MEYER indicate come esempi tipici di composti a costituzione irregolare e quindi incapaci di cristallizzare, come i polistiroli, le bacheliti, il collodio, le resine

Pollopas, presentino invece una struttura molecolare regolarissima, rivelabile dai fotogrammi coi raggi E delle lamine sottili. Potranno le loro molecole presentare una diversa tendenza a disporsi in aggregati regolari, causata forse dall'azione rigonfiante di sostanze estranee assorbite. La grande sottigliezza delle lamine e l'alto vuoto catodico certamente contribuiscono ad orientare le molecole.

I risultati sinora ottenuti lasciano prevedere vaste possibilità di applicazione dei metodi basati sullo studio delle interferenze dei raggi di elettroni, che ci permettono di indagare campi nei quali i raggi X erano risultati insufficienti. Nelle lamine sottili le molecole organiche, soprattutto quelle degli alti polimeri, si orientano secondo dei reticoli a notevole sviluppo bidimensionale, i cui periodi di identità possono rivelarci con grande esattezza le distanze tra gli atomi e le dimensioni degli aggruppamenti costitutivi. Questi dati possono risultare preziosi al chimico organico per la determinazione della intima struttura delle sostanze organiche costituite da lunghe molecole.

Giulio NATTA