

424

~~240~~

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLIII

1956

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXI, 2° sem., fasc. 6 - Dicembre 1956



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1956

NORME PER LA PUBBLICAZIONE DEGLI ATTI ACCADEMICI

(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

1. I *Rendiconti* della *Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali* si pubblicano, di norma, una volta al mese e contengono le *Note* ed i titoli delle *Memorie*, presentate da Soci ed estranei in occasione delle sedute precedenti. Sei fascicoli consecutivi, corrispondenti ad un semestre, compongono un volume.

2. Le *Note* di Soci ed estranei per i *Rendiconti* della Classe di Scienze fisiche, non possono oltrepassare le sei pagine di stampa, comprese le eventuali figure e tabelle.

Ove questo limite venisse superato, gli Autori saranno tenuti ad un contributo alle spese di pubblicazione fissato in L. 2.500 (duemilacinquecento) per ogni pagina in più; comunque, l'ampiezza delle singole *Note* non potrà oltrepassare le otto pagine.

In linea di massima, non è ammessa la suddivisione di uno stesso lavoro in più *Note* consecutive da pubblicarsi a brevi intervalli di tempo.

3. Le *Note* di estranei all'Accademia debbono essere presentate da Soci, che ne assumono naturalmente la responsabilità. Gli estranei possono pubblicare nei « *Rendiconti* » di Scienze fisiche sino a tre *Note* per ogni volume semestrale, ma non più di una per ogni fascicolo mensile.

4. È indispensabile che i manoscritti siano consegnati, od inviati esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia; che siano redatti nella forma definitiva, possibilmente dattilografati, oppure scritti in calligrafia ben chiara; essi dovranno sempre contenere l'indirizzo completo dell'Autore.

Nella revisione delle bozze sono da evitare le correzioni « straordinarie » (cioè, quelle che corrispondono a modificazioni del testo primitivo); le maggiori spese di stampa, eventualmente addebitate dalla Tipografia per questa ragione, saranno a carico degli Autori.

5. Gli Autori sono pregati di restituire le bozze corrette (ed il relativo manoscritto) entro sei giorni (indirizzando esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia).

Non si inviano seconde bozze, a meno che l'Autore ne faccia, caso per caso, esplicita richiesta. In questo caso, però, la pubblicazione del lavoro subirà gli inevitabili ritardi del caso.

6. Se il lavoro da pubblicare è illustrato o completato da figure o tavole fuori testo, è indispensabile che i relativi disegni o fotografie vengano consegnati insieme al manoscritto e redatti in forma tale da consentirne senz'altro la riproduzione.

Nei riguardi delle *Note* si raccomanda di evitare le figure a colori e quelle che richiedessero speciali qualità di carta per la tiratura. L'Accademia assume a suo carico le spese di riproduzione sino ad un massimo di L. 1.500 (mille e cinquecento) per ogni *Nota*.

7. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia, se i Soci che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnarne al Segretario, seduta stante, il testo.

8. Le *Note* che oltrepassino i limiti indicati al punto 2 e le *Memorie* propriamente dette, sono senz'altro iscritte nei volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le *Memorie* presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce per iscritto in una prossima tornata della Classe, concludendo:

- a) con una proposta di stampa in esteso o in sunto nelle *Memorie* accademiche;
- b) colla proposta di far conoscere alcuni risultati o considerazioni contenute nel lavoro;
- c) con un ringraziamento all'autore;
- d) con la semplice proposta dell'invio del lavoro agli archivi dell'Accademia.

La Classe è tenuta a pronunciarsi sulle proposte della Commissione.

9. L'Accademia fornirà agli Autori, in prosieguo di tiratura, n. 50 estratti gratuiti senza copertina, ai Soci, e n. 30 estratti gratuiti, senza copertina, agli estranei. Gli Autori potranno avere n. 50 estratti in più a pagamento, secondo la tariffa speciale riprodotta in calce (1). Per gli estratti con tiratura a parte che gli Autori desiderassero, oltre quelli concessi dall'Accademia, essi dovranno trattare direttamente con la tipografia Bardi (Roma - Salita dei Crescenzi, 16).

(1) Per n. 50 estratti, in più:

Pagg. 16 (senza copertina)	L.	610
» 8 »	»	325
» 4 »	»	190
Copertina (la stessa del fascicolo)	»	550
Copertina speciale (col titolo del lavoro)	»	2.150

Chimica. — *Sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI, MARCO CESARI presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una Memoria presentata a questa Accademia nella seduta dell'11 dicembre 1954 avevamo comunicato alcuni risultati preliminari sullo studio roentgenografico del polipropilene isotattico, riguardanti la forma della catena e l'ordinamento delle molecole nel reticolo cristallino [1].

Successivamente abbiamo affrontato lo studio del polistirolo [2] e del poli-alfa-butene [3] per i quali siamo pervenuti ad analoghi risultati per quanto riguarda l'architettura delle singole macromolecole ed inoltre alla completa risoluzione della struttura reticolare.

Riferiamo in questa Nota sulle ulteriori ricerche, da noi svolte per completare la conoscenza della struttura reticolare del polipropilene, che hanno incontrato maggiori difficoltà in confronto cogli altri polimeri isotattici da noi studiati.

CELLA ELEMENTARE⁽¹⁾. — Fin dall'inizio delle nostre ricerche è apparsa evidente la impossibilità di ordinare i riflessi del polipropilene in un reticolo a simmetria ortorombica o superiore. Nella nostra prima Nota era stato

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1956.

(1) Alla determinazione della cella elementare ha collaborato in un primo tempo anche il dr. I. W. Bassi.

affermato che la proiezione della cella elementare lungo c (asse delle fibre) corrisponde a delle costanti minime $a' = 6,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b' = 10,92 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $\gamma' = 106^\circ 30'$ e che l'asse c è inclinato con un angolo diverso da 90° e prossimo ai 100° sul piano ab . Come vedremo, la cella minima, per la quale è possibile

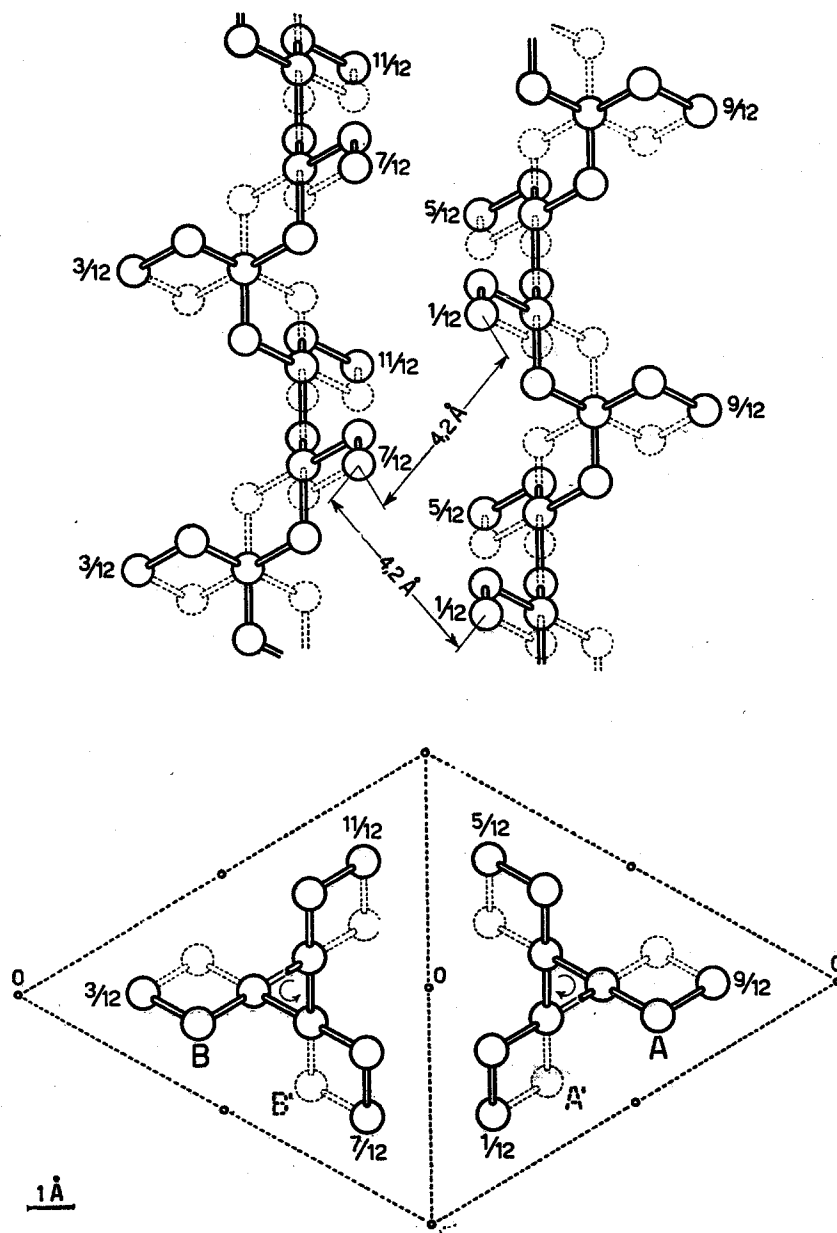


Fig. 1. - Modello schematico di due molecole affacciantisi nel poli-alfa-butene (A).

rendere conto della posizione ed intensità di tutti i riflessi, non si discosta dai valori allora proposti. Abbiamo tuttavia preferito successivamente riferirci ad una diversa rappresentazione della cella, che presenta una simmetria più alta.

Sulla base dei riflessi equatoriali, è infatti possibile costruire, ponendo $a'' = 6,56 \text{ \AA}$, $b'' = 2b' \sin \gamma'$, un reticolo reciproco, con assi a 90° , per il quale vengono a mancare sistematicamente i riflessi $(hk0)$ con $h + k \neq 2n$.

La proiezione sul piano ab di tale cella risulta centrata. Per quanto riguarda l'inclinazione di c rispetto al piano ab , se si suppone che il reticolo sia monoclino, c deve risultare normale ad uno dei due assi. In realtà, se si suppone c normale a b ed inclinato di circa 100° su a , è possibile senza ambiguità assegnare indici a tutti i riflessi degli strati superiori. Mancano sistematicamente i riflessi (hkl) con $h + k \neq 2n$. Una ulteriore precisazione del reticolo e della sua simmetria non può tuttavia prescindere (nel caso dei polimeri costituiti da grandi molecole e da cristalli non isolabili) anche da considerazioni strutturali, date le ambiguità che possono permanere anche dopo una ricostruzione, numericamente perfetta, del reticolo reciproco.

CONSIDERAZIONI STRUTTURALI. — Come abbiamo esposto in una precedente comunicazione [3] relativa al poli-alfa-butene, si può ammettere che nel reticolo cristallino di questo polimero isotattico siano presenti in quantità uguale molecole ad elica destra ed a elica sinistra. Si può anche ammettere che nello stesso sito si presentino statisticamente catene, aventi ciascuna tutti i legami $\text{CH}-(\text{C}_2\text{H}_5)$ tra loro *isoclini*, ossia tutti inclinati di un angolo $\varphi < 90^\circ$, rispetto ad una direzione prefissata dell'asse c (catene *anacline*) oppure catene isomorfe, aventi tali legami tutti inclinati di un angolo $180^\circ - \varphi$ rispetto alla stessa direzione (catene *catacline*, ossia *anticline* nei riguardi delle precedenti). Tale ipotesi è stata confermata dall'accordo ottenuto tra intensità sperimentali e calcolate.

Quanto è stato trovato per il poli-alfa-butene può essere esteso ad altri polimeri isotattici. Nel reticolo di un polimero isotattico, data una catena destra riferibile ad assi ortogonali x, y, z , con z coincidente con l'asse della catena e con i legami $\text{CH}-\text{R}$ isoclini, deve essere presente anche la catena enantiomorfa (riferibile ad assi \bar{x}, y, z) (sinistra) e le corrispondenti

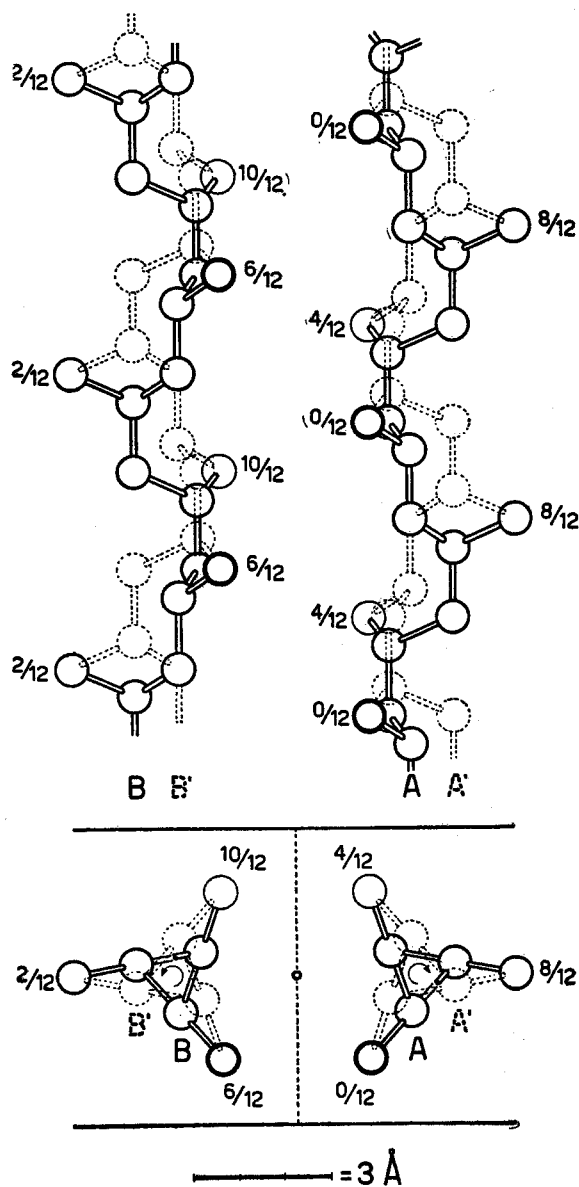
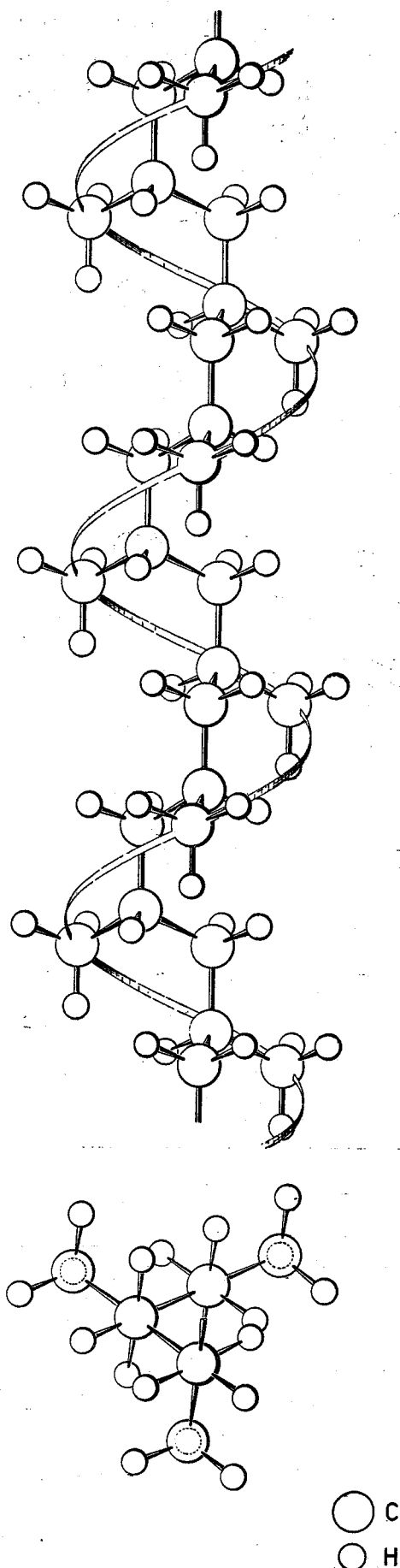


Fig. 1. — Modello schematico di due molecole affiancanti nel polipropilene (B).



catene ottenibili per rotazione di 180° attorno ad una retta ortogonale a z (x, \bar{y}, \bar{z} : destra; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$: sinistra) anticline rispetto alle precedenti. Catene destre, sinistre ed anticline possono eventualmente coincidere tra loro nei polimeri non isotattici o vicariarsi statisticamente se presentano un equivalente ingombro sterico nello stesso sito del cristallo. Nel caso del poli-alfa-butene si era trovato che eliche destre e sinistre occupano posizioni distinte, ma che, nelle posizioni occupate da ciascun tipo di elica, possono distribuirsi statisticamente catene anacline o catacline, le cui interazioni steriche nei riguardi delle molecole vicine sono praticamente le stesse.

Nel reticolo cristallino del poli-alfa-butene questa situazione viene realizzata con la combinazione di un centro di simmetria con un piano di simmetria con traslazione lungo c (fig. 1). Abbiamo supposto pertanto che un'analogia situazione si verifichi anche per il polipropilene con coppie di macromolecole spiralizzate enantiomorfe affacciate nei nodi ed al centro della cella elementare monoclinica precedentemente proposta.

Semplici considerazioni sul possibile impacchettamento dei metili permettono di precisare le costanti della cella monoclinica a faccine centrate in $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,50 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 20'$.

Il volume della cella elementare, contenente 12 unit  monomeriche,   di $894 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, la densit  calcolata 0,936. Gruppo spaziale C_{2h}^6 .

STRUTTURA DEL POLIPROPILENE. - Dal modello da noi precedentemente proposto per la catena del polipropilene (fig. 2) e dalle considerazioni sopra esposte deriva un modello reticolare, a cui corrisponde un buon accordo tra intensit  sperimentali e calcolate. La catena presenta un angolo $\overset{\circ}{C}-C-\overset{\circ}{C} = 114^\circ$ ed obbedisce al principio del

Fig. 2. - Modello della catena del polipropilene.

massimo allontanamento dei legami semplici. Per l'angolo C—C—CH₃, il migliore accordo si ottiene supponendo che esso sia di 110°. Il valore medio dell'indice di attendibilità (reliability index) $R = \frac{\sum |F_c - F_o|}{\sum |F_o|}$, comprendente anche i riflessi non osservati per tutti gli strati ($hk0$, $hk1$, $hk2$), risulta molto buono e uguale a 0,24.

Nella fig. 3 è riportato un modello dell'impacchettamento risultante.

Nella tabella I sono forniti i valori scelti delle coordinate degli atomi, e nella fig. 4 è mostrato l'accordo tra fattori di struttura sperimentali e fattori di struttura calcolati.

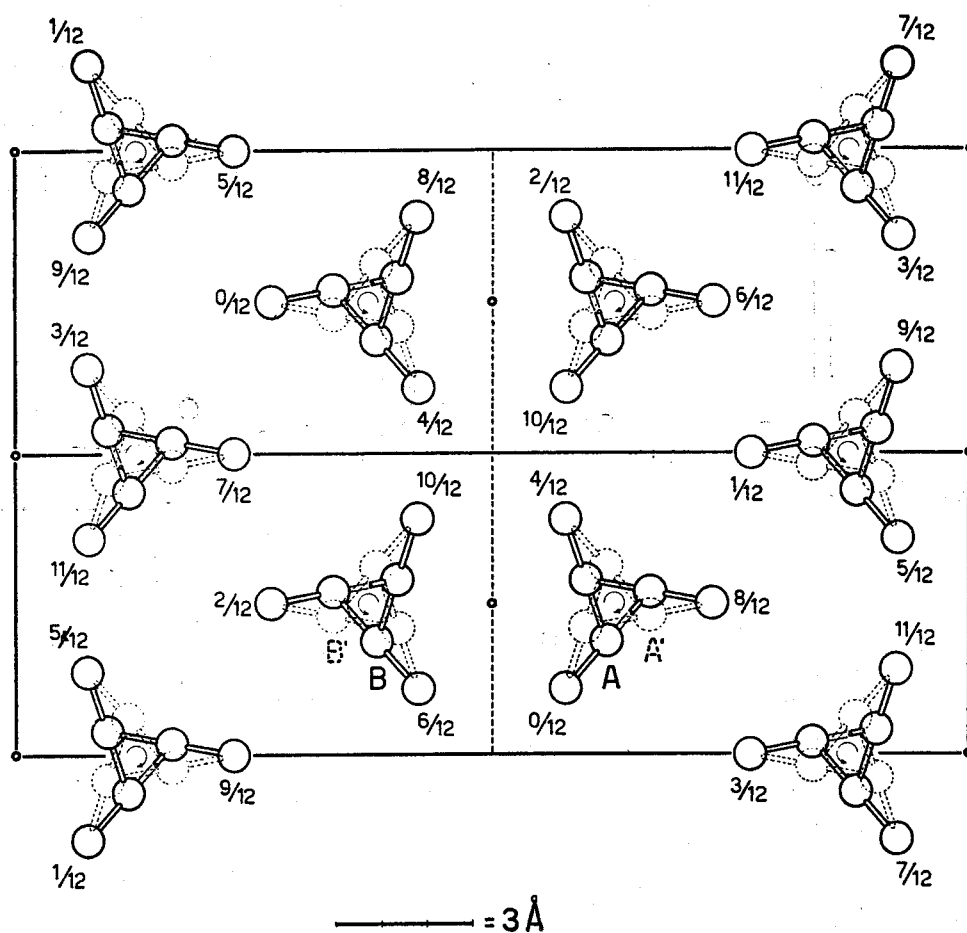
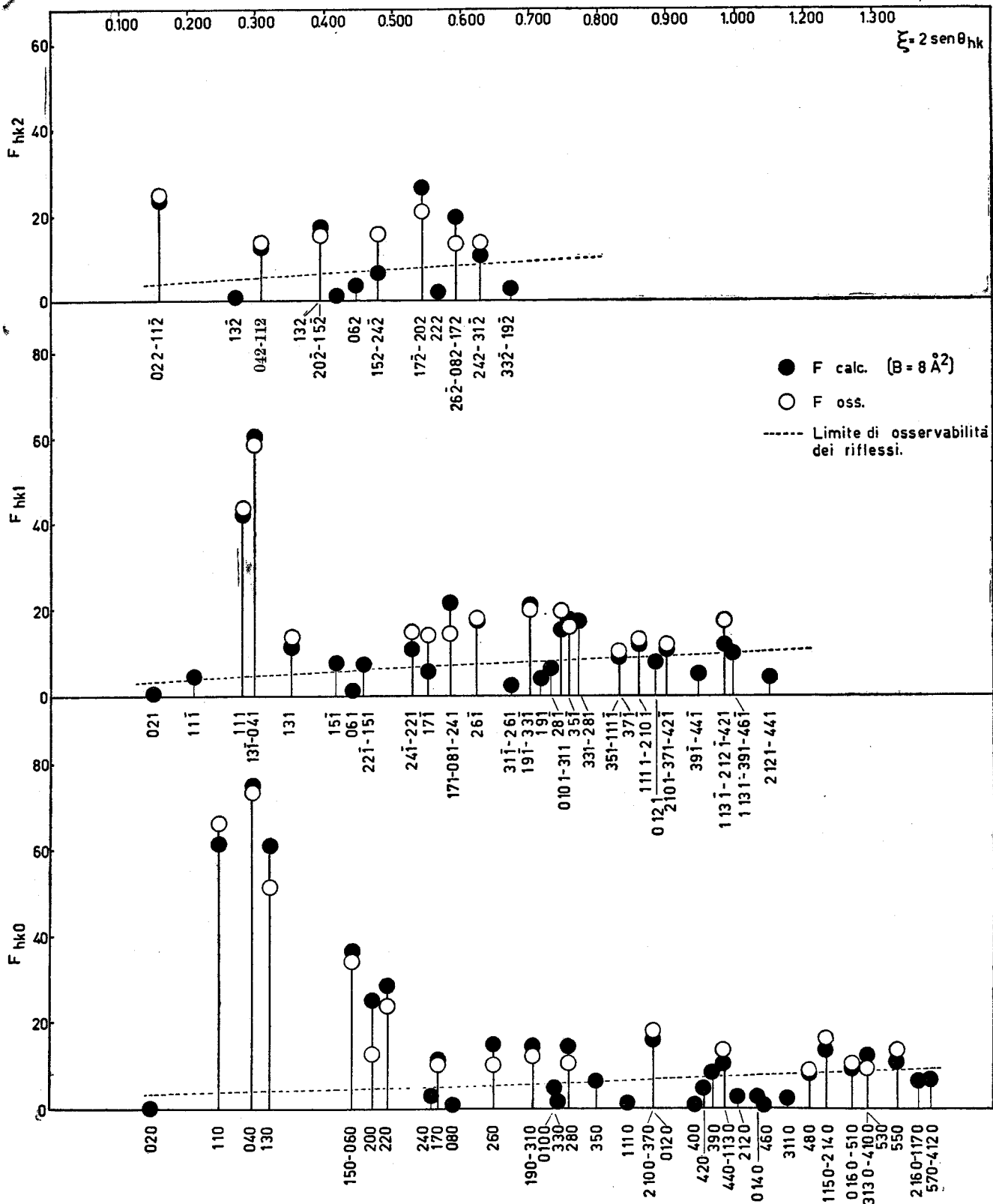


Fig. 3. - Modello dell'impacchettamento nel polipropilene. Nello stesso sito si possono vicariare molecole isomorfe anticline tra loro: anacline (a tratto pieno), catacline (tratteggiate).

DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA. - La struttura del polipropilene presenta molte caratteristiche degne di nota, per la forma della catena, per la regolarità delle distanze interatomiche e per la distribuzione statistica di molecole anticline.

La forma della catena obbedisce ai due principi, che riteniamo di validità generale per gli alti polimeri, quello del massimo allontanamento dei legami semplici e quello del massimo allontanamento degli atomi non collegati da legami adiacenti [4].

Fig. 4. - Grafico dell'accordo tra $F_{calc.}$ e $F_{oss.}$

A parte la diversa simmetria del reticolo, l'impacchettamento delle molecole del polipropilene assomiglia a quello realizzato dalle catene di eguale simmetria del poli-alfa-butene e del polistirolo (fig. 5), se ne differenzia perchè l'asse ternario elicogiro presente nella catena non è più elemento di

simmetria del cristallo. D'altronde una struttura romboedrica come quella del poli-alfa-butene non è probabile nel polipropilene, in quanto darebbe luogo ad una struttura molto meno densa.

Gli accostamenti di Van der Waals tra catene differenti si riducono a due soli tipi: metile-metile ($4,35 \text{ \AA}$) e metile-metilene ($4,0 \text{ \AA}$). I contatti

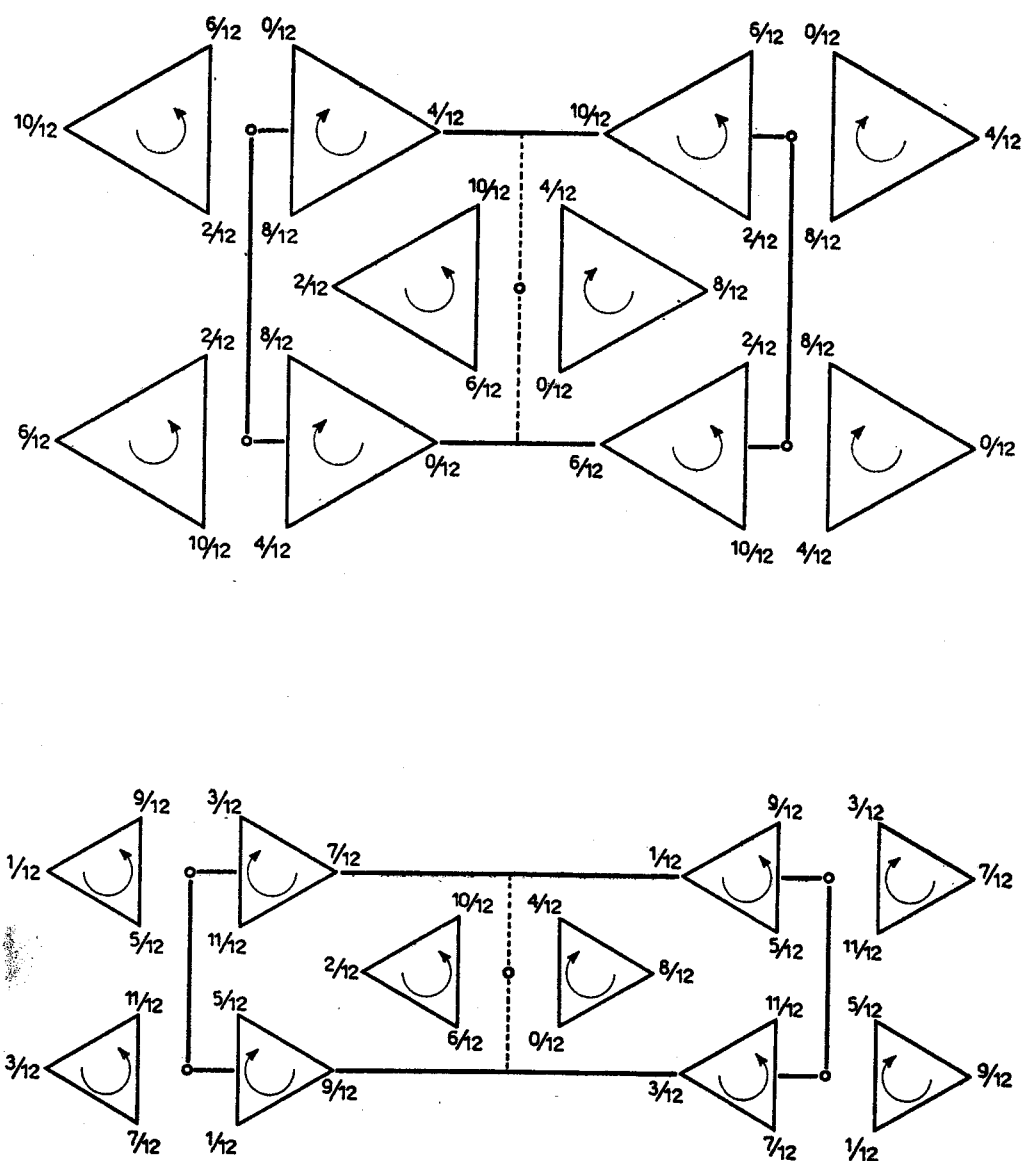


Fig. 5. - Confronto schematico del modo di impacchettamento nel poli-alfa-butene e nel polipropilene.

metile-metile avvengono prevalentemente lungo a , mentre i più ravvicinati contatti metile-metilene avvengono lungo b . Tale asse è quello lungo il quale la dilatazione termica è maggiore. Questa osservazione ha aiutato in qualche caso, dal confronto di distanze reticolari a temperature diverse, nell'assegnare indici ai riflessi, dove non era possibile altrimenti decidere, a causa di sovrapposizioni. Sugeriamo tale metodo come un criterio generale per assegnare gli indici, nei casi dubbi, a riflessi di polimeri. Alla distribuzione statistica, e pertanto poco densa, delle molecole dovrebbe corrispondere una

minore entropia di fusione del polipropilene e ciò potrebbe giustificare la più elevata temperatura di fusione del polipropilene isotattico rispetto a quella del polietilene.

TABELLA I.

Atomi di carbonio	Coordinate degli atomi nella cella (Gr. Sp. C_{2h}^6)		
	x	y	z
C ₁	0,711	0,075	0,035
C ₂	,917	,099	,153
C ₃	,917	,099	,387
C ₄	,289	,075	,470
C ₅	,118	,121	,518
C ₆	,118	,121	,755
C ₇	0	,233	,774
C ₈	,958	,164	,826
C ₉	,958	,164	,063

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA e P. CORRADINI, «Atti Acc. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. IV, Sez. 2^a, fasc. 5 p. 673 (1955).
- [2] G. NATTA e P. CORRADINI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 1, p. 19 (1955). G. NATTA e P. CORRADINI, «Makrom. Chemie», 16, 77 (1955).
- [3] G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, «Makrom. Chemie», 21, 240 (1956).
- [4] G. NATTA, *Conferenza in corso di pubblicazione tenuta a Varenna nell'agosto 1956* (Convegno di strutturistica).

RENDICONTI - Dicembre 1956

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 15 dicembre 1956

INDICE

NOTE DI SOCI

NATTA G., CORRADINI P. e CESARI M., Sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	Pag. 365
CAMBI L. e PAGLIA E., Cianuri cobalto dipiridilici e fenantrolinici (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	372
SERGI S. e ASCENZI A., I caratteri della Mandibola Neandertaliana Circeo III (pres. dal Socio <i>S. Sergi</i>)	375

NOTE PRESENTATE DA SOCI

OSSICINI A., Sulla convergenza di serie multiple (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	Pag. 382
ARNESE G., Contributo al problema delle funzioni quasi continue composte (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	387
BOURGIN D. G., Un indice dei punti uniti. Nota III (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	395
MARTINELLI E., Sulle varietà kähleriane dotate di isotropia caratteristica (pres. dal Socio <i>B. Segre</i>)	400
TORALDO DI FRANCIA G., Sulla gittata massima di un missile (pres. dal Socio <i>A. Signorini</i>)	404
CLAUSER E., Movimento di particelle nel campo unitario einsteiniano (pres. dal Corrisp. <i>B. Finzi</i>)	408
MACCHI G., Sulla ridistribuzione plastica dei momenti nelle travi iperstatiche (pres. dal Socio <i>G. Colonnetti</i>)	416
MACRIS C., Sur la grandeur et la vie moyenne des spicules en projection sur le disque solaire (pres. dal Corrisp. <i>G. Righini</i>)	419
CAPRIOLI G. e GIALANELLA G., Osservazioni fotografiche del pianeta Marte, eseguite in occasione della grande opposizione del settembre 1956 all'Osservatorio astronomico di Roma su Monte Mario (pres. dal Socio <i>G. Armellini</i>)	420
GIANNUZZI M. A., Un nuovo metodo per la determinazione dell'orbita fotometrica delle stelle variabili ad eclisse. Nota I (pres. dal Socio <i>G. Armellini</i>)	424
FANTOLI A., Orbita del Sistema Binario μ Draconis. Nota I (pres. dal Socio <i>G. Armellini</i>)	430
CARINI G., Sulle equazioni della magneto-idrodinamica (pres. dal Corrisp. <i>B. Finzi</i>)	436
SACCO A., Sali di bis-trifenilfosfina, tris-carbonile-cobalto (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	442
BETTINALI C., Rapporto tra il contenuto di Uranio e P_2O_5 nei calcari fosfatici del Salento (pres. dal Corrisp. <i>V. Caglioti</i>)	443
LENTI C., Sulla glicolosi nella retina (pres. dal Socio <i>G. Levi</i>)	446
BARGONI N. e LUZZATI A., Di una adenosin-5-fosfatasi in tessuti vegetali (pres. dal Socio <i>G. Levi</i>)	450
BIOCCA E., Schema di classificazione dei protozoi e proposta di una nuova classe (pres. dal Socio <i>V. Puntoni</i>)	453
BIOCCA E. e BENETTI M. P., « <i>Opisthorchis starkovi</i> » n. sp. parassita di « <i>Felis serval</i> » (pres. dal Socio <i>V. Puntoni</i>)	456

Segue in quarta pagina

MARRÈ E., FORTI G. e ARRIGONI O., Sui rapporti di interdipendenza tra gli effetti dell'auxina sul glutatione, sulla respirazione, sul tenore in legami fosferici ad alto contenuto in energia e sulla crescita (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>) . . .	Pag. 460
FORTI G. e TESTA G., Attività respiratoria dei mitocondri di piselli eziolati (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	468
BATINI C., MORUZZI G. e POMPEIANO O., Origine e meccanismi di compensazione dei fenomeni dinamici di Luciani (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	474
CREPAX P. e INFANTELLINA F., Le proprietà della corteccia cerebrale dei Cani predisposti e di quelli non predisposti alla epilessia riflessa, indagate dopo recisione delle connessioni nervose estrinseche della corteccia stessa (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	479
BENEDETTI E. L. e COPPOLA G., Sulle glomeruliti nella nefropatia sperimentale « tipo Masugi » nel ratto (pres. dal Corrisp. <i>G. Bompiani</i>)	486
BAFFONI G. M., Il nucleo della cellula nervosa dei Vertebrati. Osservazioni in Anfibi anuri (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	491
URBANI E., Studio delle lipasi e dei lipidi nello sviluppo embrionale e larvale di « Bufo Vulgaris » e « Rana esculenta » (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	498
MANCUSO V., Citocromo-ossidasi nei mitocondri dell'uovo di « Sphaerechinus granulatus » (Echinodermi) (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	504

COMMEMORAZIONI

SANSONE G., Commemorazione del Corrispondente Michele Cipolla	Pag. 507
Personale accademico	524
Presentazione di libri	524
Plichi suggellati	529
Presentazione di Note e Memorie	530
Relazioni di Commissioni	531
Congressi	531
Comunicazioni varie	532
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 15 dicembre 1956	533
Indice per Autori	537
Indice per materie	541
Indici dei fascicoli	545

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1957 è il seguente:

Italia: **L. 12.000** — Estero: **L. 13.000**

Gli abbonati possono chiedere l'invio raccomandato dietro aggiunta di lire 350 per l'Italia e di L. 700 per l'Estero.

Per i singoli fascicoli e per l'annate arretrate, rivolgersi all'Accademia Nazionale dei Lincei - Ufficio Pubblicazioni - Via della Lungara, 10 - Roma - Tel. 552-425.

R. Morghen, *Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.*

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 24-4-1957.
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo III.