

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVII

1960

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVIII, 1° sem., fasc. 1 - Gennaio 1960



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1960

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 delle *Memorie* accademiche 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*;
- 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. 700
» 12 » »	» 650
» 8 » »	» 420
» 4 » »	» 260
Copertina (la stessa del fascicolo)	» 620
Copertina speciale (col titolo del lavoro)	» 2.500

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 1. — Gennaio 1960.

Chimica. — *Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica* (*).

Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, PAOLO CHINI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Mentre alti polimeri cristallini a struttura poliacetalica dell'aldeide formica erano già noti da tempo [1], e sono stati recentemente applicati in uno stato stabilizzato [2] come materie plastiche, non esistono nella letteratura chimica notizie sull'ottenimento di polimeri cristallini delle aldeidi superiori.

Alti polimeri lineari, a struttura poliacetalica, dell'aldeide acetica erano stati preparati in presenza di diversi catalizzatori da M. Letort per polimerizzazione del monomero allo stato solido cristallino, a temperature inferiori a -123°C [3]. I polimeri così ottenuti sono descritti come amorfi, benché le molecole del monomero si trovassero disposte in modo ordinato prima della polimerizzazione.

Più recentemente M. Letort ha descritto la polimerizzazione dell'acetaldeide alla temperatura di -80°C , impiegando come catalizzatori il trifluoruro di boro o il persolfato di ammonio [4].

Inoltre J. Furukawa e coll. [5] hanno preparato alti polimeri dell'acetaldeide condensando i vapori del monomero, a temperature intorno a -70°C , su allumina.

Molto recentemente Novak e Whalley hanno verificato che si ottengono polimeri amorfi della acetaldeide sia per polimerizzazione del monomero a bassa temperatura (azoto liquido) sia operando sotto altissime pressioni (9.000 atm) [6].

Tutti i polimeri dell'acetaldeide, ottenuti operando secondo i lavori sopra citati, possiedono una struttura chimica di tipo poliacetalico, risultano amorfi all'esame con i raggi X e sono completamente solubili in acetone o in etere.

La mancanza di cristallinità dei polimeri delle aldeidi superiori e la cristallinità di quelli della formaldeide trovano un riscontro nei polimeri delle α -olefine conosciuti prima del 1954. Infatti prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica [7] erano noti solo i polimeri cristallini del 1° termine della serie delle α -olefine (etilene), mentre i polimeri allora noti delle olefine superiori (propilene, butene, pentene, ecc.) risultavano tutti amorfi.

La causa della mancanza di cristallinità è la stessa nei due casi: all'atto di concatenarsi in un polimero testa-coda, le unità monomeriche di mono-

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

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

meri come il propilene (o l'aldeide acetica) possono assumere due diverse configurazioni steriche, l'una immagine speculare dell'altra, ma non sovrapponibili e solo con l'impiego di catalizzatori stereospecifici è stato possibile, nel caso delle olefine, dirigere la reazione di poliaddizione in modo da avere una successione regolare di tali configurazioni nel polimero [8].

Infatti un requisito essenziale perché un polimero risulti cristallino è che le sue unità monomeriche abbiano configurazioni tali da poter assumere posizioni equivalenti nei riguardi di un asse [9]. Sotto questa condizione è stato da noi univocamente dimostrato che esistono solo due modi semplici di successione ordinata di unità monomeriche del tipo $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (e quindi anche $-\text{O}-\text{CHR}-$) capaci di fornire polimeri cristallizzabili. Le strutture corrispondenti a questi due modi di successione ordinata sono state da noi chiamate rispettivamente isotattica e sindiotattica [10].

Analogamente a quanto si è osservato nel caso delle α -olefine, per le quali è stato possibile ottenere polimeri cristallini, sia a struttura isotattica che a struttura sindiotattica [11], era da attendersi che, anche nel caso delle polialdeidi, qualora fossero stati trovati dei catalizzatori ad attività stereospecifica, capaci di concatenare le unità monomeriche $-\text{O}-\text{CHR}-$ in modo regolare; anche stericamente, i polimeri così ottenuti sarebbero risultati cristallini.

PREPARAZIONE DI POLIMERI CRISTALLINI DELL'ALDEIDE ACETICA.

Polimeri a struttura poliacetalica dell'aldeide acetica, che risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X, sono stati da noi preparati per polimerizzazione del monomero a bassa temperatura (intorno a -70°C) con l'impiego di catalizzatori costituiti da sostanze di diversa natura. Particolarmente conveniente è risultato l'impiego di catalizzatori costituiti da composti metallorganici del litio, magnesio, zinco e alluminio.

Come è ben noto, questi composti reagiscono, a temperatura ambiente, con le aldeidi secondo reazioni aventi una precisa stechiometria, che portano alla formazione di alcolati.

Una progressiva diminuzione della temperatura provoca prima un rallentamento, poi addirittura l'inibizione di queste reazioni stechiometriche e infine tali composti metallorganici agiscono da iniziatori della formazione di alti polimeri lineari dell'aldeide aventi struttura regolare.

A titolo illustrativo riportiamo la descrizione di una polimerizzazione di aldeide acetica, con l'impiego di uno dei più tipici catalizzatori da noi usati.

Ad una soluzione costituita da 20 cm³ di acetaldeide e 20 cm³ di dietilene, mantenuta in atmosfera di azoto ed alla temperatura di -78°C , si aggiunge 1 cm³ di una soluzione al 10% di alluminio trietile in eptano.

La polimerizzazione inizia immediatamente. Dopo circa 8 ore si distrugge il catalizzatore aggiungendo 1 cm³ di butanolo e 50 cm³ di acetone.

Si allontana a pressione ridotta l'etere presente e si precipita con acqua tutto il polimero prodotto.

Per filtrazione ed essiccamento a 50-60°C e alla pressione di 0,2 mm Hg, si isolano 7,1 g di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Per estrazione con acetone bollente si separa una frazione, corrispondente al 25 % del totale, costituita da un polimero solido, elastico, amorfo all'esame con i raggi X. La viscosità intrinseca di questa frazione, misurata in metiletilchetone a 27°C, è di 1,60.

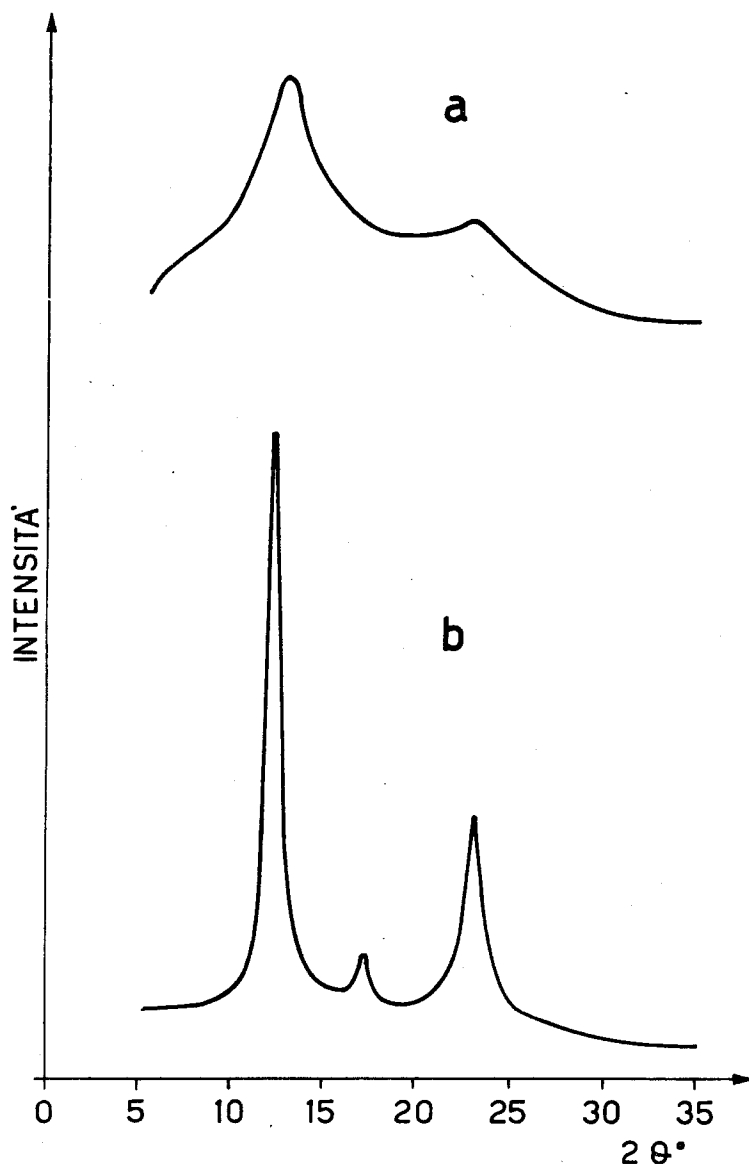


Fig. 1. - Spettri di polveri ai raggi X (Cu, $K\alpha$) registrati con contatore Geiger di un estratto acetone (a) e di un residuo all'estrazione acetone (b) di poliacetaldeide.

Il residuo all'estrazione è costituito da un solido bianco, insolubile nei più comuni solventi organici, come gli idrocarburi alifatici e aromatici e i solventi clorurati, e risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

I polimeri dell'aldeide acetica così preparati sono stabili a temperatura ambiente in assenza di acidità o alcalinità.

Analogamente ai polimeri della formaldeide non stabilizzati, si depolimerizzano per riscaldamento a temperature superiori a 100° con formazione di monomero.

SPETTRI AI RAGGI X DELLA POLIACETALDEIDE.

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri eseguiti con contatore Geiger (Cu, $K\alpha$) di un estratto acetone e di un residuo all'estrazione acetone delle poliacetaldeidi preparate con il metodo precedentemente descritto. Il primo risulta amorfo, mentre il secondo risulta molto cristallino. Nella Tabella I, riportiamo le distanze interplanari più rilevanti dello spettro di polveri e la loro intensità.

TABELLA I.

Distanze reticolari e intensità delle riflessioni più rilevanti dello spettro di polvere di un residuo all'estrazione acetone di poliacetaldeide.

d (Å)	Intensità relativa	hkl
7,30	100	200
5,15	7	220
3,87	35	211

È possibile ottenere fibre orientate della poliacetaldeide in modi diversi. Per ottenere facilmente in laboratorio fibre che danno eccellenti spettri X, è sufficiente, ad esempio, stirare unidirezionalmente le pellicole di polimero che si depositano sulle pareti del recipiente di reazione (fig. 2). La nitidezza dei riflessi (più di un centinaio) ha permesso una univoca ricostruzione della cella elementare del polimero. Il periodo di identità lungo l'asse della catena c risulta eguale a 4,79 Å.

Facendo oscillare in una camera Weissenberg la fibra perpendicolarmente al proprio asse, tale valore è stato confermato dalla presenza di un riflesso particolarmente intenso di indici (004) con una distanza reticolare $d = 1,197$ Å.

Nella fig. 3 è mostrata una ricostruzione completa del reticolo reciproco della poliacetaldeide cristallina.

È possibile dare indici a tutti i riflessi sulla base di una cella tetragonale con $a = 14,63 \pm 0,05$ Å.

Il reticolato O'K'H' rappresenta il reticolo reciproco sull'equatore, di assi $a^* = b^* = 0,1054$ (in unità λ/d). Il cerchio H'K' delimita i valori di $2 \sin \vartheta < 1$. Per semplicità ci siamo infatti limitati a riportare solo i riflessi osservati in tale intervallo, e ciò è giustificato dal fatto che, per tutti i poli-

meri noti, è molto difficile la osservazione di riflessi, nell'intervallo della sfera di riflessione compresa tra $1 < 2 \sin \vartheta < 2$. Sulla linea OH sono riportati con linee tratteggiate, per i riflessi $hk0$ o i valori osservabili di $2 \sin \vartheta < 1$

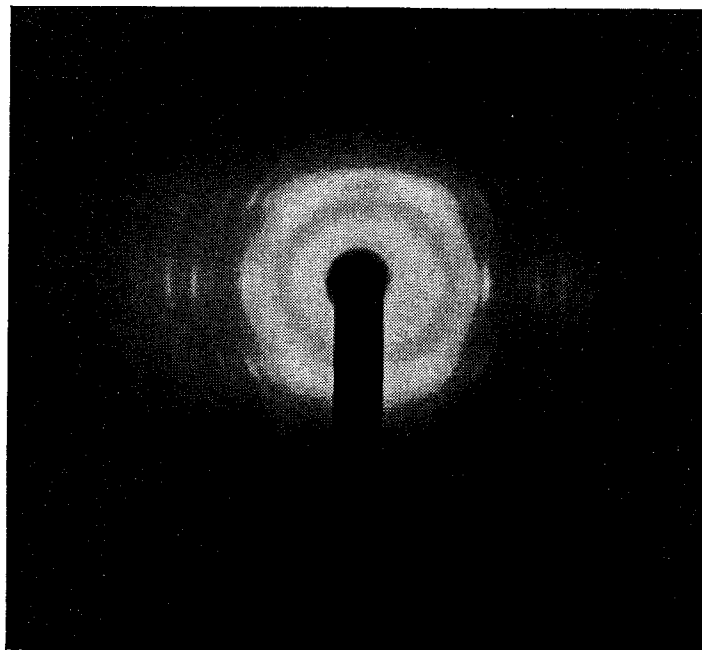


Fig. 2. - Spettro di fibra della poliacetaldeide.

per tutti i valori di h e k possibili. I valori effettivamente osservati sono stati contrassegnati con un cerchio nero, e corrispondono, come è facile rilevare, solo a indici h e k pari. Perpendicolarmente all'asse OH abbiamo riportato segmenti $OL_1 = L_1L_2 = L_2L_3$ di lunghezza pari a $c^* = 0,3219$ (sempre in unità λ/d).

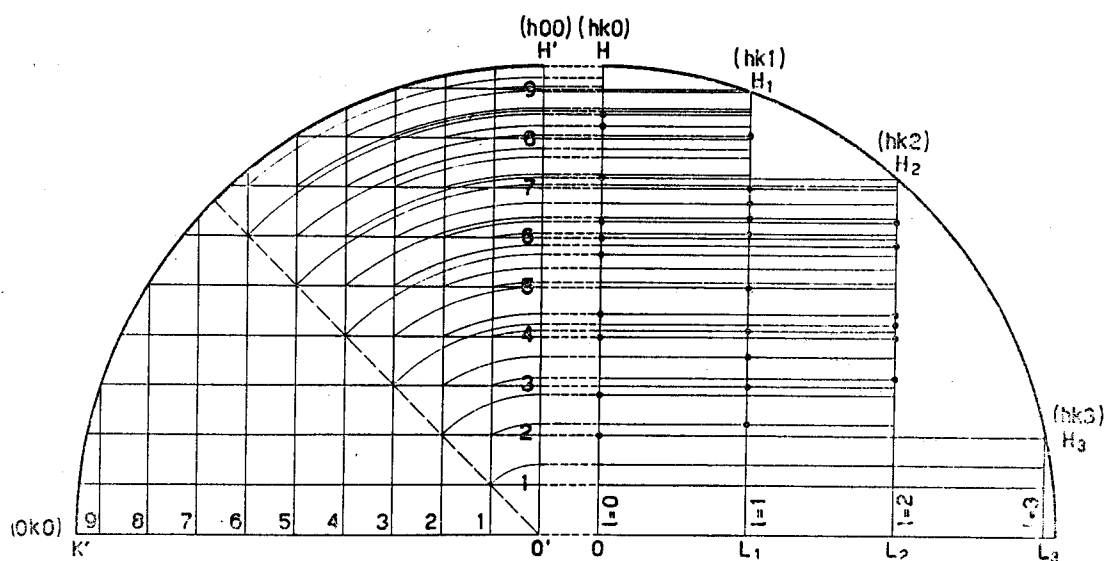


Fig. 3. - Ricostruzione del reticolo reciproco della poliacetaldeide.

Sulle linee L_1H_1 , L_2H_2 ecc. si vengono perciò a trovare i valori osservabili di $2 \sin \vartheta$, misurati a partire da O, rispettivamente per i riflessi $h k 1$, $h k 2$, ecc.

I valori osservati sono stati contrassegnati anche in questo caso con un cerchio nero. Sul primo strato ($h k 1$) si osservano riflessi solo con $h+k=2n+1$; sul secondo strato ($h k 2$) si osservano riflessi solo con $h+k=2n$. D'altra parte, dallo spettro ottenuto facendo oscillare la fibra perpendicolarmente al proprio asse, l'unico riflesso del tipo $00l$ osservato corrisponde ad $l=4$. Le estinzioni osservate sono dunque le seguenti: riflessi $h k l$ con $h+k+l \neq 2n$; riflessi $h k 0$ con $h \neq 2n$ e $k \neq 2n$; riflessi $00l$ con $l \neq 4n$. Tali estinzioni sono presenti soltanto nel gruppo spaziale $I_{41/a}$, con 16 posizioni generali equivalenti.

Supponendo che nella cella elementare siano presenti 16 unità monomeriche, si ottiene una densità calcolata di $1,14 \text{ g/cm}^3$, in ottimo accordo con il valore sperimentale.

Le unità monomeriche di ogni singola catena devono perciò ripetersi necessariamente lungo elementi di simmetria del gruppo: D'altra parte, gli unici elementi di simmetria del gruppo, che consentono una ripetizione con traslazione lungo c , sono i due assi quaternari destrorgiri 4_1 e i due assi quaternari levogiri 4_3 [12]. Conseguentemente la catena ha una forma elicoidale, e possiede una struttura isotattica.

FORMA DELLA CATENA.

La conformazione della catena è stata stabilita in base al periodo di identità da noi trovato e in base ai valori attendibili per le distanze O—C ($1,43 \text{ \AA}$) e C—C ($1,54 \text{ \AA}$) e per gli angoli C—O—C, O—C—O e O—C—C ($109^\circ 30'$) [13].

Gli atomi di ossigeno e di carbonio debbono giacere su eliche coassiali diverse, ma aventi lo stesso raggio, e il raggio è fornito dalla relazione

$$r^2 = \left[2 \cdot 1,43^2 (\sin^2 54^\circ 45') - \frac{1,195^2}{2} \right] \text{\AA}^2$$

da cui $r = 1,42 \text{ \AA}$.

Sotto le condizioni imposte, è quindi possibile ricostruire interamente la forma della catena che è mostrata nella fig. 4.

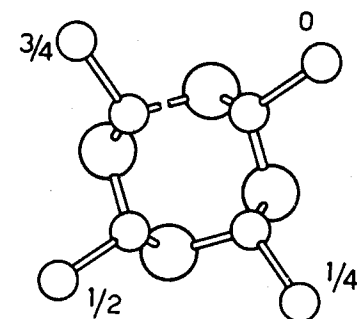
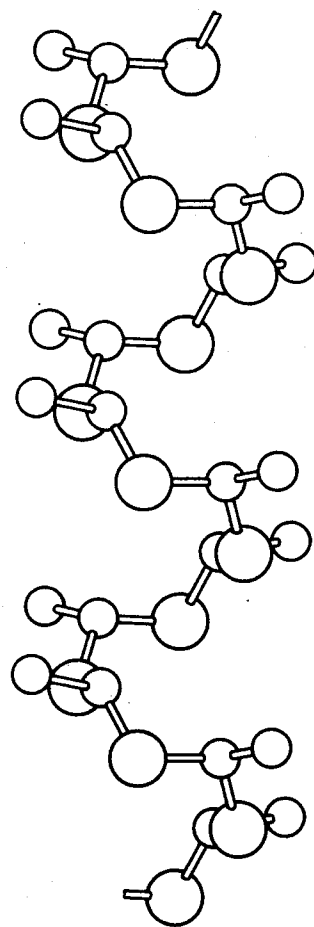


Fig. 4. - Proiezioni in un piano normale ed in un piano parallelo all'asse della catena polimerica dell'elica quaternaria della poliacetaldeide.

Gli angoli di rotazione interna relativi a legami successivi O—C e C—O risultano eguali rispettivamente a $\sigma_1 = 85^\circ$, $\sigma_2 = -135^\circ$.

Tali valori si scostano alquanto da quelli di altri polimeri isotattici; per il polipropilene, si ha ad esempio $\sigma_1 = 60^\circ$, $\sigma_2 = -180^\circ$.

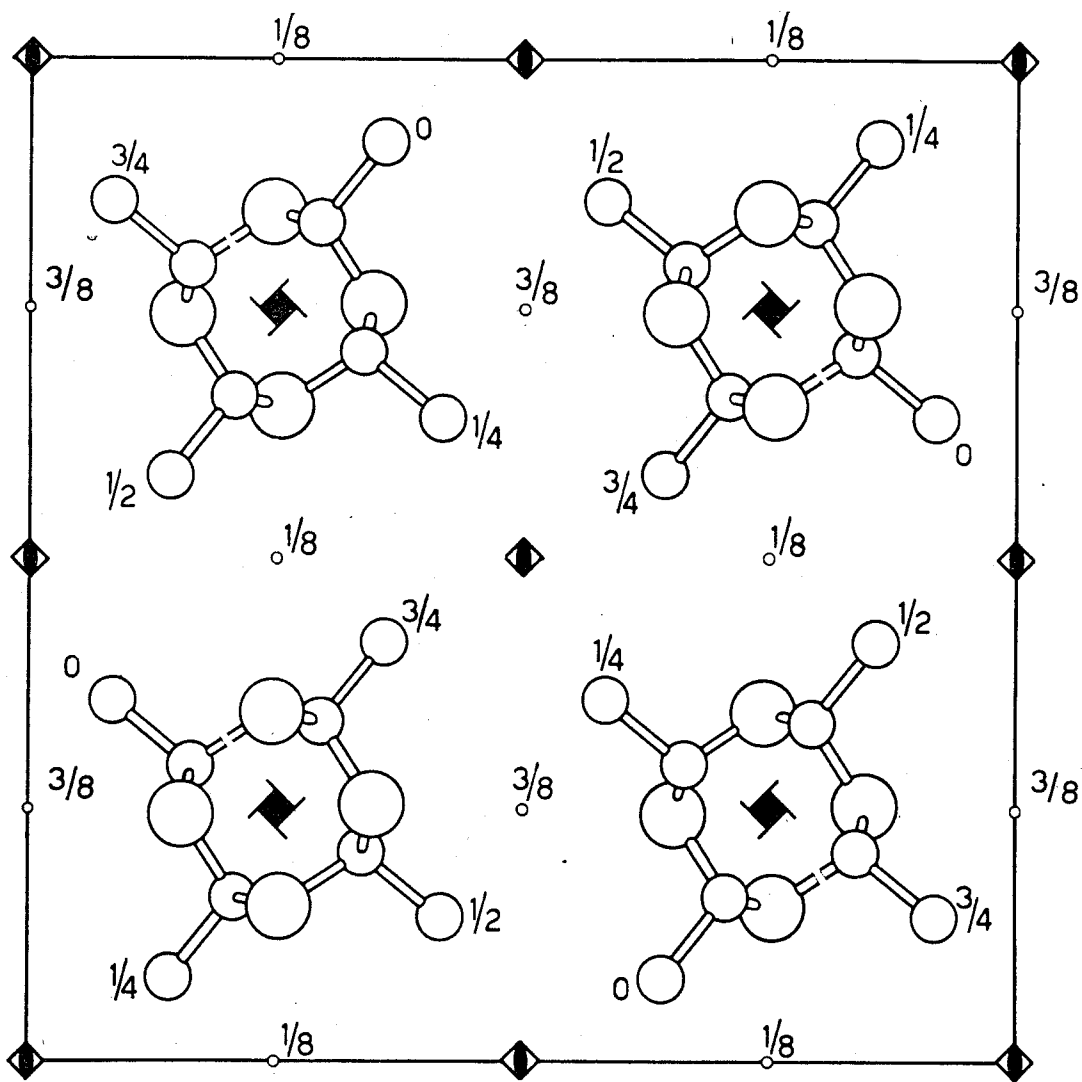


Fig. 5. - Modello della struttura reticolare della poliacetaldeide.

Ne deriva una catena estremamente compatta, in cui ogni atomo risulta a contatto di van der Waals con numerosi altri della stessa catena. Ricordando il minor raggio di van der Waals degli atomi di ossigeno ($1,6 \text{ \AA}$) rispetto a quello dei gruppi CH_2 ($2,1 \text{ \AA}$) [14], è possibile spiegare il valore molto più alto della densità ($1,14 \text{ g/cm}^3$) rispetto a quella del polipropilene ($0,94 \text{ g/cm}^3$), benché i gruppi metilici risultino tra di loro tutti a distanze maggiori di $4,2 \text{ \AA}$, come nel polipropilene.

Nella fig. 5 è mostrato un modello della struttura che verrà più ampiamente discussa in una Nota successiva.

CAUSE DELLA STEREOSPECIFICITÀ NELLA POLIMERIZZAZIONE DELLA ACETALDEIDE.

È logico pensare che l'atomo della catena in accrescimento legato al metallo (molto elettropositivo) sia l'ossigeno, come nel caso delle diolefine risulta essere il metilene (cioè il gruppo più elettronegativo). È nota d'altra

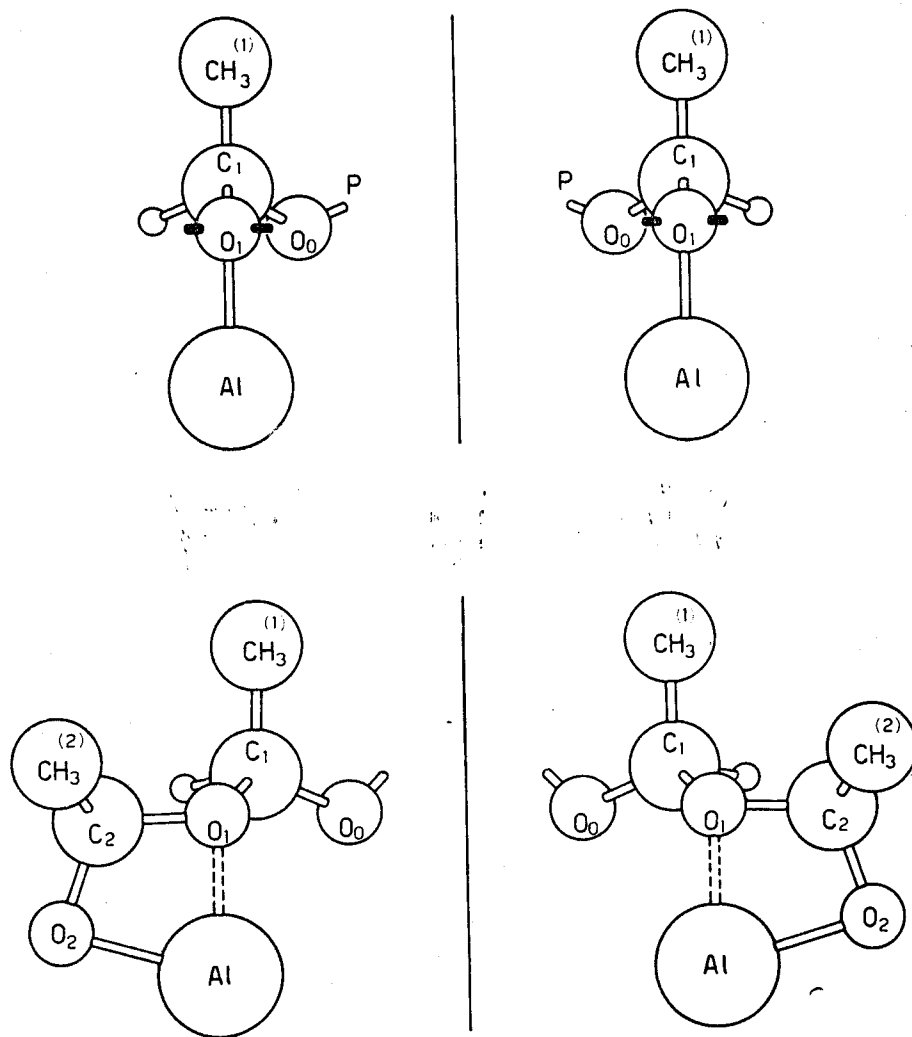
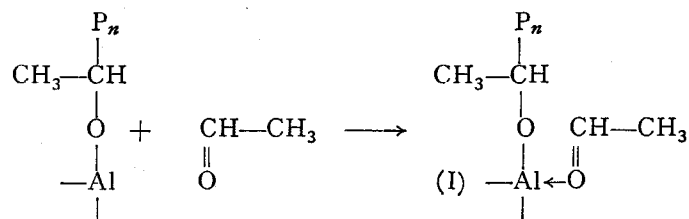


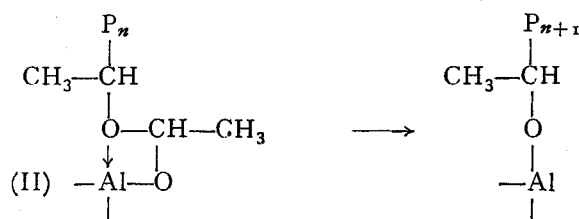
Fig. 6. - Conformazioni energeticamente favorite di un tronco di catena in accrescimento (I), e del complesso attivato corrispondente (II), per ognuna delle due possibili configurazioni assolute dell'atomo di carbonio asimmetrico C_1 .

parte la capacità di coordinazione di atomi, aventi doppietti elettronici isolati, a molecole deficienti di elettroni, quale la molecola di alluminio alchile. Si può pensare pertanto che il processo di addizione di una unità monomerica alla catena in accrescimento decorra attraverso la coordinazione (I) di una

molecola di aldeide al composto dell'alluminio nel modo seguente:



Attraverso la formazione del complesso attivato (II):



si perviene così ad addizioni successive di molecole di aldeide alla catena in accrescimento.

A temperature molto basse, come quella in cui avviene la reazione, le conformazioni più stabili dal punto di vista del contenuto in energia libera, dovrebbero risultare favorite. Ed in effetti un'analisi conformazionale dei complessi (I) e (II) indica la causa di un possibile meccanismo stereospecifico. Basta supporre che le conformazioni dei complessi (I) e (II) soddisfino alle condizioni del massimo allontanamento dei legami, preferenzialmente nell'ordine: C—CH₃, C—O, C—H.

Nella fig. 6 sono indicate le conformazioni di due tronchi di catena in accrescimento soddisfacenti tale condizione per le due possibili configurazioni assolute dell'atomo C₁: il legame C₁—CH₃ è trans, mentre i due legami O₀C₁ e C₁H sono «gauche» rispetto al legame O₁—Al. Con due segni neri sono indicate in figura le posizioni in cui può inserirsi l'atomo di carbonio C₂ della nuova molecola di aldeide: di tali posizioni una sola, quella dalla parte opposta a quella dell'atomo di assogeno O₀, risulta accessibile. La conformazione più stabile del complesso attivato non può pertanto essere che quella mostrata nella fig. 6 essendo vietata al gruppo CH₃⁽²⁾ la posizione simmetrica rispetto al piano O₁C₂O₂, per l'impedimento sterico dovuto al CH₃⁽¹⁾.

Questa struttura, come è facile vedere, conduce per C₂ alla stessa configurazione assoluta di C₁ e quindi alla formazione di polimero isotattico. Tale conformazione, avendo un minor contenuto in energia libera di altre, presenta la minore barriera energetica al procedere della reazione di polimerizzazione. L'elevata cristallinità riscontrata in tutti i campioni da noi studiati, confermerebbe la nostra interpretazione, che è probabilmente suscettibile di estensione ad altre reazioni stereospecifiche di polimerizzazione (come ad esempio a quella di polimerizzazione dei vinileteri), che decorrono pure a bassa temperatura ed in condizioni analoghe.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, « J. Springer », 280-287, Berlin (1932); E. SAUTER, « Z. Phys. Chem. », B 18, 417 (1932); *ibid.*, B 21, 186 (1933).
- [2] DUPONT, Brev. It. N° 537921 - 16 aprile 1955 - 12 gennaio 1956, priorità U.S.A. 16 aprile 1954.
- [3] M. LETORT, A. J. RICHARD, « Compt. Rend. », 240, 86 (1955).
- [4] M. LETORT, P. MATHIS, « Compt. Rend. », 249, 274 (1959).
- [5] J. FURUKAWA e coll. « Makromol. Chemie », 33, 32 (1959).
- [6] A. NOVAK, E. WHALLEY, « Can. J. Chem. », 37, 1710 (1959).
- [7] G. NATTA, « Atti Accad. Naz. Lincei », Memorie, IV (8), 61 (1955).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 1, 147 (1960).
- [9] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 39, 29 (1959).
- [10] G. NATTA, P. CORRADINI, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 10 (1960).
- [11] G. NATTA, « Makromol. Chemie », 35, 93 (1960).
- [12] « Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen », 1, 162, Gebrüder Borntraeger, Berlin (1935).
- [13] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », 1, pp. 160-172 (Berlin 1952).
- [14] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », 1, p. 97 (Berlin 1952).

RENDICONTI - Gennaio 1960

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 16 gennaio 1960

INDICE

NOTE DI SOCI

TERRACINI A., Sull'elemento lineare proiettivo di una congruenza di rette nello spazio a cinque dimensioni	Pag. 3
NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., CHINI P. e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 8
NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., VALVASSORI A. e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 18
SAVELLI R., Manifestazioni di pedogenesi ed effetti di denutrizione in <i>Cucurbita Pepo</i>	» 27

NOTE PRESENTATE DA SOCI

PELLEGRINO F., Sulle funzioni analitiche numerico-integrali (pres. dal Socio <i>F. Severi</i>)	» 32
KRZYŻAŃSKI M., Sur l'allure asymptotique des solutions des problèmes de Fourier relatifs à une équation linéaire parabolique (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 37
PANELLA G., Una nuova classe di quasicorpi (pres. dal Socio <i>E. Bompiani</i>)	» 44
TORELLI M., Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 13-14 maggio 1957 (pres. dal Corrisp. <i>M. Cimino</i>)	» 50
FAVINI G. e SIMONETTA M., Spettri elettronici delle azine: transizioni $n - \pi'$ (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 57
PAGLIA DUBINI E. e PADULA E., Elettrodi ad HCN su metalli nobili (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 63
MUTTI E., Brevi considerazioni sulla tettonica del Macigno di Bobbio (Appennino Piacentino) (pres. dal Corrisp. <i>A. Desio</i>)	» 69
GEROLA F. M., DASSÙ G. e CRISTOFORI F., Ricerche sulla infrastruttura e sull'evoluzione dei cromocloroplasti di <i>Selaginella helvetica</i> . (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 73
GEROLA F. M. e DASSÙ G., Osservazione sulle infrastrutture dei cloroplasti di <i>Selaginella helvetica</i> (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 76
GRAZIADEI P., Contributo alla conoscenza della innervazione del canale alimentare di <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	» 79
COGNETTI G. e DELAVAUULT R., Gonocorismo stabile, gonocorismo labile ed ermafroditismo in Asteroidi dell'Atlantico e del Mediterraneo (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 82
GRANDI M., Particolare costituzione degli organi genitali esterni nei maschi dei Betidi (Insecta - Ephemeroidea) (pres. dal Socio <i>G. Grandi</i>)	» 86

Segue in quarta pagina.

BACCI G. e BORTESI O., Conferma della variabilità dei genotipi sessuali nel Polichete ermafrodita <i>Ophryotrocha puerilis siberi</i> (pres. dal Socio G. Cotronei)	Pag. 92
FADIGA E. e BROOKHART J. M., Risposte ottenute da motoneuroni spinali di Rana per la stimolazione iterativa di porzioni diverse della membrana cellulare (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	» 95
POMPEIANO O., Localizzazione delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	» 99
BAFFONI G. M., Variazioni dell'attività mitotica e modificazioni cellulari nel prosencefalo e nel mesencefalo di larve di Anfibi anuri trattate con ormone tiroideo (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli)	» 102
FRANCESCHINI M., Caratteri citologici e proprietà biologiche delle cellule dell'epitelio pigmentato dell'iride e della retina in coltura (pres. dal Socio G. Levi).	» 108
MINGANTI A., Lo sviluppo di andromerogoni ibridi <i>Asciadiella aspersa</i> (♀) <i>Phallusia mamillata</i> ♂ (pres. dal Socio G. Cotronei)	» 111
NOTARNICOLA L., Correlazioni tra sistema nervoso ed arti in <i>Bufo vulgaris</i> . Esperienze di asportazione e di successivo trapianto ortotopico di un arto (pres. dal Socio G. Cotronei)	» 115

COMMEMORAZIONI

GRAFFI D., Commemorazione del Socio Luigi Lombardi	» 119
Personale accademico	» 125
Presentazione di libri	» 125
Presentazione di Note e Memorie	» 128
Relazioni di Commissioni	» 128
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 16 gennaio 1960	» 129

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1960 è il seguente:

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

Gli abbonati possono chiedere l'invio raccomandato dietro aggiunta di lire 500 per l'Italia e di lire 1.200 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. 652-425.

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

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