

382

359

~~400~~

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. I - 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. I. — Gennaio 1960.

Chimica. — *Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica* (*). Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, ALBERTO VALVASSORI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**)
dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente [1] sono stati descritti il processo di sintesi e le caratteristiche strutturali di un nuovo polimero cristallino dell'aldeide acetica avente struttura isotattica. Descriveremo in questa Nota alcuni nuovi polimeri cristallini di aldeidi superiori all'acetica, nei quali è stata pure trovata una struttura isotattica.

Conant e coll. [2] hanno preparato alti polimeri amorfi delle aldeidi n. butirrica e isobutirrica operando sotto pressioni dell'ordine di 12.000 atm., in presenza di catalizzatori costituiti da perossidi. Secondo detti Autori, questi polimeri posseggono struttura poliacetaleica, si depolimerizzano rapidamente, con formazione del monomero anche a temperatura ambiente e risultano amorfi all'esame con i raggi X.

Molto recentemente Novak e Whalley [3] hanno confermato che per polimerizzazione sotto alte pressioni si ottengono polimeri amorfi delle aldeidi acetica, proprionica, *n*-butirrica e *n*-valerianica, mentre operando nelle stesse condizioni hanno ottenuto polimeri delle aldeidi iso-butirrica ed eptanoica che presentano una certa cristallinità ai raggi X.

La struttura cristallina di questi polimeri non è però stata descritta.

Noi, operando in condizioni analoghe a quelle indicate nella precedente Nota per la polimerizzazione dell'aldeide acetica, siamo riusciti ad effettuare anche la polimerizzazione stereospecifica delle aldeidi superiori all'acetica. Su alcune di esse (aldeidi propionica, butirrica, isobutirrica e isovalerianica) riferiamo nella presente Nota.

POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA DELLE ALDEIDI.

Descriviamo qui brevemente a titolo di esempio la polimerizzazione dell'aldeide n. butirrica e dell'aldeide isobutirrica.

Ad una soluzione costituita da 25 cm³ di n. butirraldeide in 40 cm³ di dietilere, mantenuta in atmosfera di azoto ed alla temperatura di -78°C, si aggiungono 2 cm³ di una soluzione al 10% di alluminio trietile in eptano.

La polimerizzazione ha inizio immediatamente.

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

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

Dopo circa 5 ore si aggiungono 30 cm³ di dietiletere contenenti 1 cm³ di butanolo per distruggere il catalizzatore. Si allontana l'etere a pressione ridotta e si precipita con metanolo il polimero prodotto.

Dopo lavaggio ed essiccamento nel vuoto a 50°–60° C, alla pressione di 0,2 mm Hg, si isolano g 8,4 di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Analogamente si procede per la polimerizzazione dell'aldeide isobutirrica.

A 25 cm³ di aldeide isobutirrica disciolti in 30 cm³ di dietiletere, mantenuti in atmosfera di azoto e alla temperatura di –78° C, si aggiungono 2 cm³ di una soluzione al 10 % di alluminio trietile in n. eptano.

La polimerizzazione ha immediatamente inizio. Dopo circa 8 ore la reazione viene interrotta e il polimero viene isolato, secondo quanto sopra indicato.

Si isolano g 7,2 di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Polimeri cristallini di aldeidi superiori all'acetica sono stati ottenuti oltre che in condizioni analoghe a quelle precedentemente indicate, anche operando in presenza di catalizzatori aventi un carattere spiccatamente cationico, come il tribromuro di alluminio, l'alluminio etil dicloruro o il trifluoruro di boro eterato. L'impiego di questi ultimi catalizzatori per la polimerizzazione dell'aldeide acetica conduce invece alla formazione di polimeri amorfi o quasi completamente amorfi.

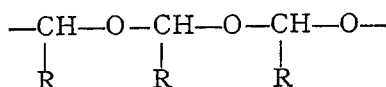
La separazione dei polimeri cristallini da quelli amorfi è stata da noi effettuata per estrazione con solventi diversi, in atmosfera di azoto.

Per estrazione con acetone alla sua temperatura di ebollizione, si separano le frazioni costituite da polimeri a basso peso molecolare di aspetto oleoso, che, in generale, usando i catalizzatori stereospecifici sopra indicati, corrispondono solo a poche unità per cento del polimero totale. Per successiva estrazione con di-isopropiletere o con benzolo bollenti si separano frazioni (l'ammontare delle quali è di circa 20 %) costituite da polimeri solidi, debolmente cristallini all'esame con i raggi X.

I residui all'estrazione sono invece altamente cristallini, e risultano insolubili nei più comuni solventi organici.

I polimeri così ottenuti sono stabili a temperatura ambiente, in assenza di acidi o di basi, ma per riscaldamento a temperature superiori a 100° C depolimerizzano rapidamente con riottenimento delle aldeidi monomere.

Questo comportamento, analogo a quello riscontrato da Staudinger [4], per gli alti polimeri lineari della formaldeide, è in accordo con una struttura della catena principale di tipo poliacetalico:



già discussa nella precedente Nota per i polimeri cristallini dell'aldeide acetica.

Questa struttura chimica è anche confermata dalla presenza, negli spettri I.R. delle polialdeidi da noi preparate, di assorbimenti molto intensi nella

regione intorno a 9μ e dalla assenza di assorbimenti intensi intorno ai 6μ e ai $2,9 \mu$.

Per quanto riguarda il meccanismo della polimerizzazione stereospecifica con i catalizzatori da noi usati possiamo estendere alle aldeidi superiori quanto è stato esposto nel caso della poliacetaldeide [1].

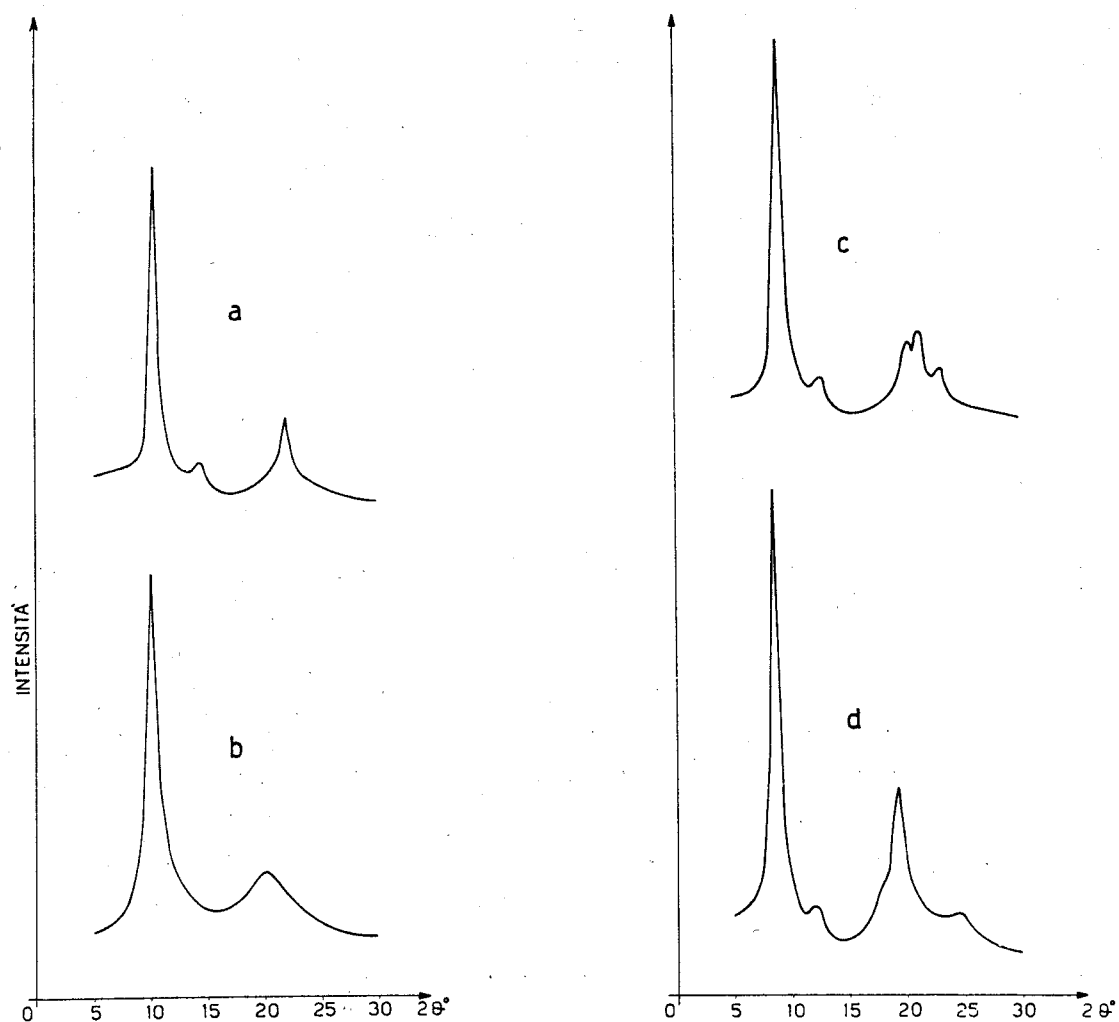


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger degli spettri di polveri ($\text{Cu}, \text{K}\alpha$) dei residui all'estrazione benzenica di:

- a) polipropionaldeide;
- b) poli-iso-butirraldeide;
- c) poli-n. butirraldeide;
- d) poli-iso-valeraldeide.

SPETTRI AI RAGGI X DELLE POLIALDEIDI CRISTALLINE.

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri ai raggi X registrati con contatore Geiger di alcune polialdeidi cristalline e nella Tabella I sono riportate le distanze interplanari più rilevanti e le intensità delle corrispondenti riflessioni.

TABELLA I.

Confronto fra le distanze reticolari più rilevanti di alcune polialdeidi cristalline.

Poliacetaldeide		Polipropion- aldeide		Poliisobutirro- aldeide		Poli-n. butirro- aldeide		Poli-iso-valero- aldeide	
d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa
7,30	100	8,76	100	9,06	100	10,01	100	10,31	100
5,15	7	6,19	6	4,38	30	7,08	6	7,28	8
3,87	35	4,08	20			4,48	15	4,60	32
						4,22	15	3,60	8
						3,89	4		

La distanza interplanare, corrispondente al primo massimo di diffrazione, che è anche il più intenso dello spettro, aumenta con l'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'aldeide. Ciò corrisponde ad una proprietà generale delle sostanze polimeriche cristalline, i cui primi massimi di diffrazione sono dovuti a piani equatoriali rispetto all'asse delle catene. Le loro distanze reticolari risultano tanto più grandi, per i polimeri di una serie omologa di monomeri, quanto maggiore è l'ingombro dei gruppi laterali.

L'esame degli spettri delle polialdeidi superiori all'acetica ha consentito di stabilire la forma della catena polimerica e per alcune di esse anche il gruppo spaziale.

Lo spettro della aldeide propionica è in accordo con una cella tetragonale, (gruppo spaziale $I_{4_1/a}$), e costanti $a = 17,52 \text{ \AA}$, $c = 4,78 \text{ \AA}$.

La densità risultante ($1,05 \text{ g/cm}^3$) supponendo che nella cella elementare siano contenute 16 unità monomeriche, è in buon accordo con il valore sperimentale.

Anche lo spettro fornito dalla n. butirraldeide è in accordo con una cella tetragonale, gruppo spaziale $I_{4_1/a}$ e costanti $a = 20,01 \text{ \AA}$, $c = 4,78 \text{ \AA}$, $d_{\text{calc.}} = 0,997 \text{ g/cm}^3$.

Il modello della catena di questi due polimeri è stato ricostruito ammettendo, come si è fatto per la poliacetaldeide, angoli e distanze fra gli atomi che si trovano nei composti a basso peso molecolare. Essa è necessariamente elicoidale e quindi di tipo isotattico, per le stesse ragioni esposte nella Nota precedente [1].

L'accomodamento dei gruppi laterali, non ramificati, è ugualmente buono che nella poliacetaldeide.

TABELLA II.

Confronto fra le distanze reticolari calcolate ed osservate di uno spettro di polveri di poli-n. butirraldeide.

hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{oss.}} (\text{\AA})$	hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{oss.}} (\text{\AA})$
2 0 0	10,00	10,05	7 0 1	2,45	2,44
2 2 0	7,08	7,09	8 2 0	2,43	
4 0 0	5,00	—	7 2 1	2,38	—
1 0 1	4,65	—	6 6 0	2,36	2,36
4 2 0	4,48	4,49	1 1 2	2,36	
2 1 1	4,22	4,21	2 0 2	2,33	—
3 0 1	3,89	3,88	2 2 2	2,27	—
3 2 1	3,62	3,60	6 5 1	2,26	—
4 4 0	3,54	—	8 4 0	2,24	2,24
4 1 1	3,41	3,42	3 1 2	2,24	
6 0 0	3,34	3,32	8 1 1	2,20	—
6 2 0	3,16	—	7 4 1		
5 0 1	3,07	3,06	4 0 2	2,16	—
4 3 1			3 3 2	2,13	—
5 2 1	2,93	2,94	4 2 2	2,11	—
6 4 0	2,78	—	8 3 1	2,10	—
6 1 1	2,71	—	5 1 2	2,04	—
5 4 1	2,61	—	9 0 1	2,01	—
6 3 1	2,53	—	10 0 0	2,00	2,00
8 0 0	2,50	—	8 6 0		

Nel caso viceversa della poliisobutirraldeide l'ingombro dei gruppi laterali causa un fenomeno analogo, ma in senso opposto, a quello che si verifica nelle poliolefine con gruppi laterali ramificati. L'elica risulta ancora quaternaria, ma il periodo è più lungo di quello della poliacetaldeide e uguale a 5,2 Å e la cella elementare è ancora probabilmente tetragonale. Analogamente, la poliisovaleraldeide è tetragonale e ha costanti $a = 20,6 \text{ \AA}$, $c = 5,2 \text{ \AA}$.

Nella Tabella II sono riportate, per la poli-n. butirraldeide, le principali riflessioni osservate e i loro indici. I valori degli angoli di rotazione interna per i legami lungo la catena delle polialdeidi con periodo di identità uguale a 5,2 Å risultano $\sigma_1 = 83^\circ$, $\sigma_2 = -145^\circ$, mentre per le polialdeidi con periodo di identità uguale a 4,8 Å risultano $\sigma_1 = 85^\circ$, $\sigma_2 = -135^\circ$.

Per i polimeri isotattici di olefine con catene ad elica quaternaria [5] si trovano valori analoghi come risulta dalla Tabella III.

TABELLA III.

Confronto fra i periodi di ripetizione lungo l'asse della macromolecola e fra gli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 di alcuni polimeri isotattici con catene ad elica quaternaria.

Polimero	Periodo di identità (Å)	σ_1	σ_2	Periodo della corrispondente catena stesa in piano (Å)
Poliacetaldeide	4,8	85°	— 135°	9,4
Polipropionaldeide				
Poli-n. butirraldeide	5,2	83°	— 145°	9,4
Poli-iso-butirraldeide				
Poli-iso-valeraldeide	6,5	83°	— 151°	10,1
Polivinilcicloesano				
Poli-3-metilbutene	6,85	84°	— 156°	10,1
Poli-o-metilstirolo	8,1	90°	— 180°	10,1
Poli- α -vinilnaftalina				

È da notare per tutte le aldeidi lo scostamento eccezionale dell'angolo σ_2 dal valore di -180° , che porta ad una notevole contrazione della catena ed a un valore molto basso del periodo di ripetizione per unità monomerica lungo l'asse della catena.

Nel caso dei polimeri isotattici, gruppi laterali ingombranti nei riguardi della catena provocano, in generale, un accorciamento della periodicità per unità monomerica, come risulta anche dalla tabella per le eliche quaternarie.

Nel caso viceversa delle polialdeidi, il minor raggio di van der Waals dell'ossigeno rispetto a quello dei gruppi CH_2 tende a far sì che la catena, indipendentemente dall'ingombro dei gruppi laterali, abbia il minor periodo

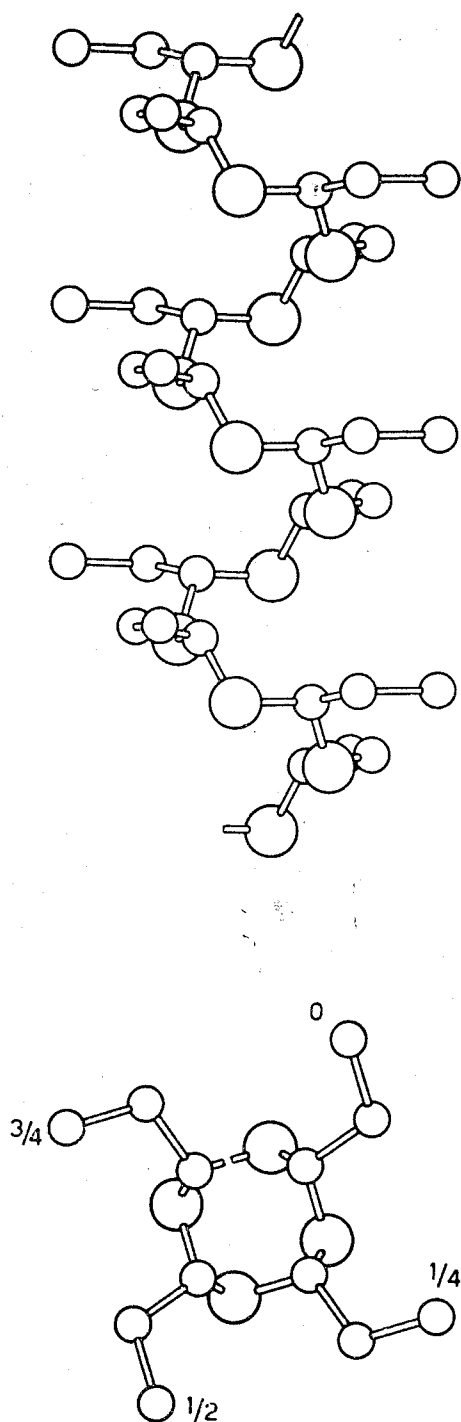


Fig. 2. - Proiezioni in un piano normale ed in un piano parallelo all'asse della catena polimerica dell'elica della polipropionaldeide.

di identità per unità monomerica possibile. In fig. 2 è mostrato, ad esempio, il modello della catena della polipropionaldeide.

È da attendersi pertanto che ramificazioni ingombranti provochino in questo caso, contrariamente a quanto avviene nei polimeri vinilici isotattici, un allungamento della catena stessa. Solo in questo modo, infatti, è possibile per la poliisobutirraldeide un accomodamento tra le coppie di due gruppi metilici di ogni unità monomerica, a distanze di van der Waals superiori a 4 \AA .

È possibile costruire modelli nello spazio in cui i contatti tra atomi di catene diverse, che si trovano tutti a distanze superiori a 4 \AA , si realizzano tra gruppi metilici o metilenici, come si può dedurre dalla fig. 3.

L'insolubilità di questi polimeri, malgrado la notevole mobilità delle catene dovuta alla presenza di frequenti legami ossigeno-carbonio, è connessa con la compattezza dell'edificio cristallino che rende inaccessibili gli atomi di ossigeno ai solventi polari.

CONCLUSIONI.

La polimerizzazione stereospecifica è stata estesa a numerose aldeidi superiori all'acetica. Per tutti i polimeri cristallini è stata trovata una struttura lineare poli-acetalica, regolare anche stericamente, di tipo isotattico. L'alta cristallinità riscontrata in tutti i polimeri esaminati indica una elevata purezza sterica.

Essa può essere attribuita al meccanismo della polimerizzazione che riteniamo segua le stesse fasi intermedie che sono

state discusse nel nostro lavoro sulla polimerizzazione della aldeide acetica a polimeri isotattici [1]. Secondo tale meccanismo, nel caso di catalizzatori costituiti da composti aventi per atomo centrale l'alluminio, i complessi attivati corrispondono a una coordinazione 4 del metallo e contengono due

diversi atomi di ossigeno, l'uno legato con una valenza ordinaria, l'altro legato con un legame dativo. La struttura tetraedrica dell'atomo di alluminio vincola le possibili conformazioni, energeticamente favorite, del com-

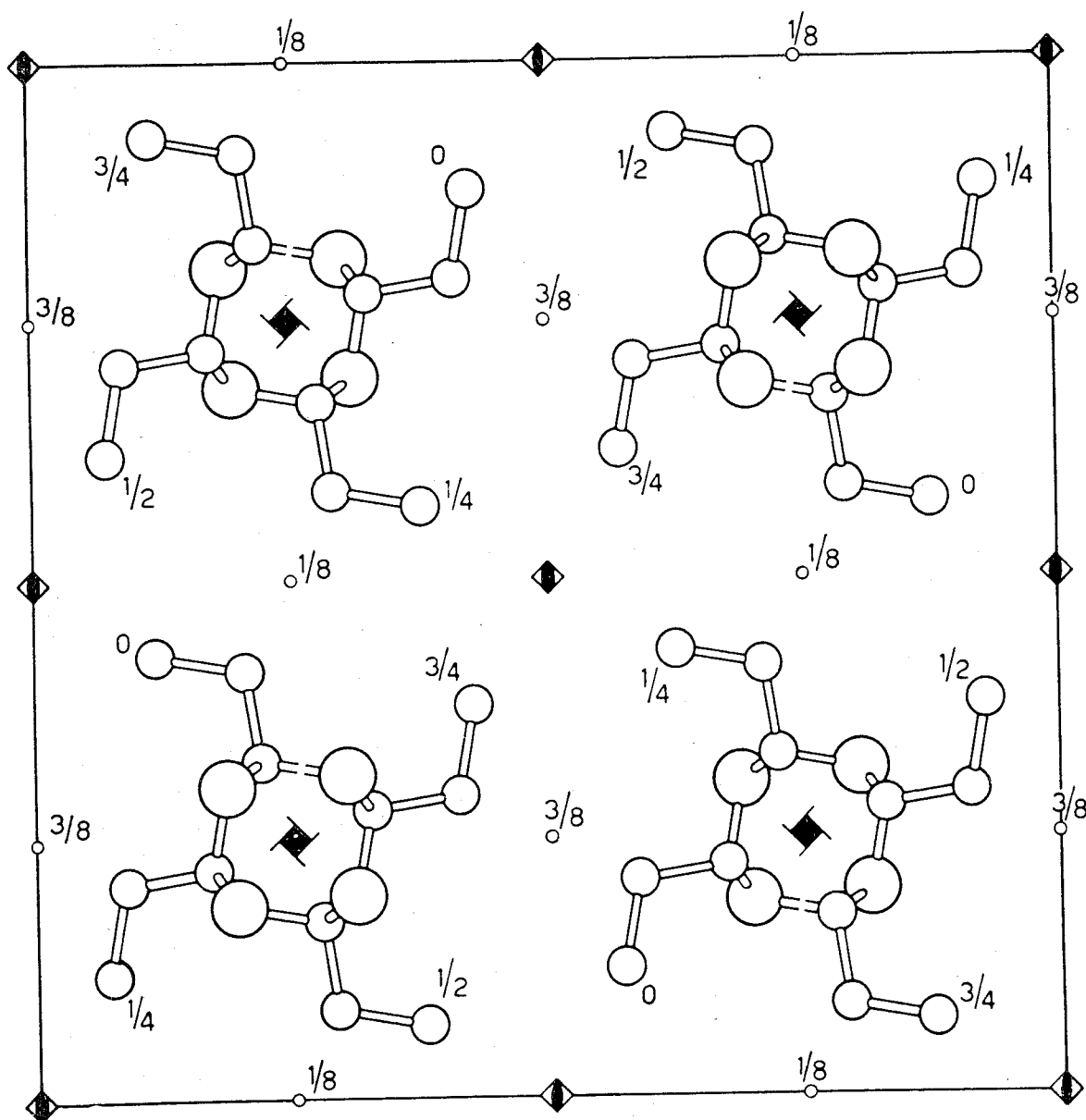


Fig. 3. - Modello della struttura reticolare della polipropionaldeide.

plesso attivato a una sola per ognuna delle due configurazioni dell'atomo di carbonio asimmetrico della penultima unità monomerica della catena in accrescimento.

Una nuova serie di polimeri isotattici ossigenati viene così ad aggiungersi a quelli da noi studiati precedentemente che derivano da monomeri vinilici (polivinileteri [6]) o da monomeri ciclici (polimeri lineari di epossidi [7, 8]).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CHINI, P. CORRADINI, I. W. BASSI, Nota presentata a questa Accademia nella seduta del 16 gennaio 1960.
- [2] J. B. CONANT, C. O. TONGBERG, « J. Am. Chem. Soc. », 52, 1668 (1930); J. B. CONANT, W. R. PETERSON, « J. Am. Chem. Soc. », 54, 628 (1932).
- [3] A. NOVAK, E. WHALLEY, « Can. J. Chem. », 37 1718 (1959).
- [4] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, J. Springer, 280-287 (Berlin 1932).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Atti Accad. Naz. Lincei », 19 (8), 404 (1955); P. CORRADINI, I. PASQUON, « Atti Accad. Naz. Lincei », 19 (8), 453 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Gazz. Chim. Ital. », 89, 784 (1959); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Makromol. Chemie », 33, 247 (1959); P. CORRADINI, P. GANIS, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 96-110 (1960).
- [6] G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, « Makromol. Chemie », 18, 19, 455 (1955); G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, « Angew. Chemie », 71, 205 (1959).
- [7] C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES, C. SHAMBELAN, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 690 (1955).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 20 (8), 408 (1956).

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

PELEGRINO 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 siberti</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 Anfibî 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>Ascidella 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 24-4-1951.
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo IV.