

93  
NATTA GIULIO, BACCAREDDA M. E RIGAMONTI R.

---

**Le interferenze dei raggi di elettroni nella  
determinazione della struttura retico-  
lare di sostanze organiche**

**ESTRATTO**

**DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 65. FASC. II.**

**R O M A**

**VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154**

**1935 - XIII**

---

**NATTA Giulio, BACCAREDDA M. e RIGAMONTI R. — Le interferenze dei raggi di elettroni nella determinazione della struttura reticolare di sostanze organiche <sup>(1)</sup>.**

Lo studio delle interferenze dei raggi di elettroni ha trovato recentemente interessanti applicazioni a scopi strutturalistici nel campo delle sostanze organiche e particolarmente di quelle, che, per la forma e la lunghezza delle loro molecole, presentano una speciale attitudine ad orientarsi regolarmente, se costrette in strati di piccolo spessore. Sembra che i raggi di elettroni presentino una notevole superiorità rispetto ai raggi X

<sup>(1)</sup> La parte sperimentale di questo lavoro è stata eseguita in collaborazione con M. BACCAREDDA per quanto riguarda le ricerche sui derivati della cellulosa. Con R. RIGAMONTI sui polistiroli e sui grassi puri.

in tali casi, e che ci offrano una più delicata, fine e sensibile sonda nella determinazione della struttura delle lamine estremamente sottili (spessori minori di  $10^{-5}$  cm.) o della struttura alla superficie limite delle fasi <sup>(2)</sup>. Rupp <sup>(3)</sup> applicò, ad esempio, con successo i raggi di elettroni lenti nello studio di veli di gas assorbiti.

Causa di questa maggiore sensibilità non è tanto il diverso meccanismo del processo di interferenza, dovuto agli elettroni esterni dell'atomo diffrangente nel caso dei raggi X, ed alla carica del nucleo per i raggi E, quanto la maggior resa quantitativa ( $10^4$  volte maggiore che per i raggi X) del processo di diffrazione e conseguentemente la minore penetrabilità dei raggi E. Inoltre la minore grossezza delle cristalliti (poche decine di Å), occorrenti per ottenere nitide linee di interferenze coi raggi E veloci, permette di estendere le ricerche strutturalistiche a sostanze appartenenti alla categoria dei colloidi tipici, per i quali i raggi X spesso fornirono risultati incerti.

Il relativamente basso peso specifico delle sostanze organiche e la grande attitudine, che talune di esse presentano, a fornire lamine estremamente sottili e quindi sufficientemente trasparenti ai raggi E spiegherebbe il fatto, di per sè altrimenti piuttosto strano, che alcuni dei primi più chiari ed evidenti effetti di interferenza dei raggi di elettroni per opera di reticoli cristallini sono stati osservati da G. P. Thomson <sup>(4)</sup>, da Reid <sup>(5)</sup>, da Kirchner <sup>(6)</sup>, da Dauvillier <sup>(7)</sup> ecc. per diffrazione con lamine di cellulose o di collodio, sostanze ritenute tipicamente amorfe non solo all'esame microscopico, ma anche a quello röntgenografico.

In seguito altre sostanze organiche furono esaminate da sperimentatori diversi: alcune con risultati sorprendenti, soprattutto se si tiene conto dei risultati negativi od incerti, che per talune di esse avevano fornito i metodi dei raggi X. Basti citare tra gli alti polimeri alcuni derivati incompletamente sostituiti della cellulosa, la guttaperca, il caucciù non stirato e, tra le sostanze a più basso peso molecolare, le paraffine, certi acidi grassi e loro eteri.

<sup>(2)</sup> J. J. TRILLAT, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 995 (1933); P. KIRCHNER, *Naturwissenschaften*, **19**, 463 (1931); A. DAUVILLIER, *Comptes Rend. Acad. Sciences*, **191**, 708 (1930); G. NATTA, *Trabajos del IX Congreso Intern. de Química Pura y Aplicada*. Tomo II. Madrid, Aprile 1934. - *Giorn. di Chimica Industr. ed Applicata*, **16**, 285 (1934).

<sup>(3)</sup> E. RUPP, *Kolloid Zeitschr.*, **69**, 369 (1934); *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **35**, 586 (1929); *Annalen der Physik*, **5**, 453 (1930).

<sup>(4)</sup> G. P. THOMSON, *Proc. Roy. Soc.*, **117**, 600 (1928).

<sup>(5)</sup> A. REID, *Proc. Roy. Soc.*, **119**, 663 (1928).

<sup>(6)</sup> F. KIRCHNER, *Naturwissenschaften*, **18**, 706 (1930); **19**, 463 (1931).

<sup>(7)</sup> A. DAUVILLIER, *Nature*, **126**, 866 (1930); *Comptes Rend. Acad. Sciences*, **191**, 708 (1930).

La maggior sensibilità dei metodi elettronici rispetto a quelli röntgenografici, è messa in evidenza anche dal fatto che spesso nell'esame di lamine sottili coi raggi E si erano ottenute delle serie ordinate di nitide macchie di interferenza, analogamente ai fotogrammi röntgenografici di Laue. Ciò dimostrerebbe che le lamine erano costituite nei punti esaminati da unici cristalli. E questo si è verificato talvolta anche per sostanze che ai raggi X erano risultate praticamente amorfe.

Riconosciuta la maggior sensibilità dei metodi elettronici, noi abbiamo voluto estendere il metodo allo studio della struttura di numerose sostanze organiche ed in particolare a quelle colloidali ed agli alti polimeri. Si tratta di campi nei quali i metodi röntgenografici non possono venire applicati che con difficoltà e raramente hanno portato a risultati decisivi <sup>(8)</sup>.

Contrariamente però a quanto si era verificato per i sali inorganici, si sono riscontrate talvolta per le sostanze organiche delle differenze sostanziali tra i risultati sperimentali ottenuti coi raggi E e quelli noti coi raggi X.

Ciò è stato messo in evidenza, sia pure con qualche riserva per quanto riguarda la sua interpretazione, da Mark e Trillat per i derivati della cellulosa, da noi per i polistiroli ed altri alti polimeri <sup>(9)</sup>. Questa differenza di risultati è stata anche oggetto di discussione al recente congresso di chimica colloidale ad Hannover (17-20 settembre 1934) <sup>(10)</sup>.

Per il caucciù invece i risultati sostanzialmente concordano, pur essendo più decisivi quelli elettronici <sup>(11)</sup>.

La differenza dei risultati appariva tanto più grave in quanto non poteva essere spiegata se non con un polimorfismo di talune sostanze organiche, ammettendo che una nuova forma cristallina, o per lo meno un diverso assestamento regolare di molecole, causato forse dalle tensioni superficiali, possa verificarsi quando la sostanza in esame si trova nelle condizioni (lamina di sottilissimo spessore) richieste per l'esame per trasparenza coi raggi E.

Questa supposizione, espressa chiaramente da Trillat nel recente congresso di Hannover <sup>(12)</sup> e suffragata dalle importanti e sistematiche ricerche fatte da questo A. sui derivati della cellulosa e sugli acidi grassi, era stata in un primo tempo presa in considerazione pure da noi per spiegare

<sup>(8)</sup> G. NATTA, Giorn. di Chimica Industr. ed Applicata, 16, 285 (1934).

<sup>(9)</sup> H. MARK e J. J. TRILLAT, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde IV, 69, Leipzig 1934.

<sup>(10)</sup> Kolloid. Z., 69, 387 (1934).

<sup>(11)</sup> G. BRUNI e G. NATTA, Rend. Accad. Lincei, [6] 19, 536 (1934); J. J. TRILLAT e H. MOTZ, Compt. rend., 198, 2147 (1934).

<sup>(12)</sup> J. J. TRILLAT, Kolloid Z., 69, 378 (1934).

i diversi tipi di fotogrammi da noi ottenuti, a seconda dei casi, nell'esame di alcuni alti polimeri.

Come risulta da una nota preliminare di uno di noi <sup>(13)</sup> si erano trovate, a seconda del tipo di fotogrammi ottenuti, diverse costanti reticolari. Si era tentato pure di spiegare questi risultati ammettendo un diverso orientamento delle cristalliti nelle film sottili. Questa ipotesi appariva confermata dal fatto che tipi diversi di fotogrammi si ottenevano, ad esempio per certi derivati della cellulosa, senza una ragione apparente. Si era solo notato che un tipo di fotogrammi si presentava più frequentemente con le film ottenute per evaporazione di una lamina liquida di soluzione libera dai due lati all'aria (tav. III, fot. 847) piuttosto che in quelle espanse su di una superficie di acqua (tav. III, fot. 226).

Riportiamo qui alcuni esempi delle diverse costanti reticolari trovate :

	$d_1$	$d_2$	$d_3$
Polistirolo (evaporato all'aria Tav. IV. fot. n. 533) .	—	7,47	4,98
» (evaporato su acqua Tav. IV, fot. n. 254) .	5,48	—	4,98
Collodio (film su acqua Tav. III, fot. n. 526, tipo A)	—	7,47	4,98 (9,96)
» (film su acqua Tav. III, fot. n. 226, tipo B)	6,29	—	10,32
» (film all'aria Tav. III, fot. n. 847, tipo C) .	—	—	5,02

La non concordanza tra i valori trovati di  $d_3$  non si poteva attribuire ad errori sperimentali, perchè è di ordine di grandezza superiore a questi. Nè si può attribuire a variazioni di lunghezza d'onda delle radiazioni E per incostanza della tensione.

La costanza della tensione, durante ogni fotogramma, che spesso nei nostri casi corrispondeva a pose di qualche minuto primo, è dimostrata dalla nitidezza delle linee e dei punti di interferenza ed era assicurata dalle notevoli capacità elettriche inserite nel circuito di alimentazione del tubo generatore dei raggi E e dalla piccolissima intensità di scarica (circa 0,5 milliampères). Inoltre, ogni serie di 2-3 fotogrammi, si faceva un fotogramma di controllo di alogenuri alcalini o di oro metallico, ed ogni fotogramma interessante veniva sempre ripetuto più volte per conferma.

Abbiamo allora tentato di spiegare questa divergenza nei valori di  $d_3$ , che per i derivati della cellulosa non coincideva sempre con i valori del periodo di identità nella direzione delle lunghe catene trovati coi raggi X, ammettendo che, per una bassa simmetria dei cristalli (ad es. monoclina) manchi la concordanza tra il valore di  $d_3$  e quello del periodo

(13) G. NATTA, loc. cit.

di identità. Tentativi varii fatti per spiegare così i diversi tipi di fotogrammi non permisero a noi di giungere a risultati del tutto soddisfacenti. Anche ammesso il polimorfismo delle sostanze esaminate, è risultato che i valori del terzo periodo di identità, calcolati in base alla densità, corrispondono sempre, per il tipo più frequente di fotogrammi, a dimensioni difficilmente compatibili con la costituzione, ormai nota, della catena cellulosica. Soprattutto difficile, se non impossibile, risultava l'accordare le intensità sperimentali con quelle trovate, ammesso, come è logico, che le lunghe catene giacciono nel piano del film sia per i derivati della cellulosa che per i polivinilderivati.

Abbiamo anche esaminato dei derivati della cellulosa ed anche dei polistiroli a peso molecolare noto e molto alto, gentilmente forniteci dal Prof. Staudinger, ottenendo i medesimi risultati sperimentali. Data la sottigliezza della film, inferiore a quella della lunghezza delle catene, non potevamo ammettere che queste fossero disposte normalmente alla superficie delle film; inoltre quest'ultima supposizione non permetterebbe di spiegare l'alta resistenza meccanica delle film, che non può essere affidata alle sole forze di Van der Waals, ma deve trovare la sua sede nelle forze di valenza principale, esistenti nella direzione delle lunghe catene.

L'ipotesi di struttura a zig-zag delle catene dei polistiroli, che non sembra poter essere messa in dubbio, non può accordare con una disposizione delle lunghe catene nel piano della lamina, se non escludendo la presenza di certe riflessioni (100) (201), (102), che invece nei fotogrammi a punti risultano molto forti.

Di fronte a questa impossibilità di spiegare i risultati sperimentali, abbiamo preferito, a differenza di molti altri autori stranieri, aspettare a pubblicare dettagliatamente i nostri risultati sperimentali, sino a che non si fosse giunti ad una spiegazione completa dei fatti.

Si è solo riferito in pubblicazioni preliminari succintamente alcuni dei risultati e delle costanti numeriche trovate <sup>(14)</sup>.

Solo mediante l'esame sistematico di un gran numero di sostanze organiche, ed in particolare di molti alti polimeri, abbiamo ritenuto potesse giungersi ad una interpretazione più sicura dei dati sperimentali ed a una valutazione migliore della portata del metodo ancora nuovissimo e perciò sinora troppo poco discusso.

Nella seguente tabella riportiamo per brevità solo alcuni tra i primi risultati ottenuti da noi dall'esame di molti alti polimeri, che avevano fornito buoni diagrammi di interferenze.

(14) G. NATTA, Trabajos del IX Congreso Intern. de Química Pura y Aplicada. Tomo II. Madrid, Aprile 1934; G. NATTA e M. BACCAREDDA, Congresso Soc. Italiana Progresso Scienze, Napoli, 11-17 ottobre 1934; G. NATTA, Giorn. di Chimica Ind. ed Appl., 16, 285 (1934).

Discuteremo in seguito l'attendibilità di tali dati:

	a	c
Polivinilacetato (tav. IV, fot. N. 248) . . . . .	7,53	4,99
» cloruro . . . . .	7,53	4,99
» bromuro . . . . .	7,56	5,04
Idrocaucciù . . . . .	7,50	5,04
Duprene (cloroprene) . . . . .	7,54	8,30
Destrina (tav. III, fot. N. 851) . . . . .	6,24	10,78
Resina urea-formaldeide . . . . .	7,39	4,93
Seta . . . . .	7,50	5,00
Acetilcellulosa (ac. acetico 53,90%, tav. III, fot. N. 776).	7,47	4,98
Nitrocellulosa (N=12,78 %, tav. III, fot. N. 526) . . . . .	7,47	4,98
Collodio denitrato (tav. III, fot. N. 717) . . . . .	7,48	4,99

Già dall'esame di questi dati si nota la grande frequenza con cui si presentano i periodi di identità 4,98-5,00 e 7,47-7,53 Å. Li ritroviamo anche per i derivati della cellulosa, sebbene per questi e per i polistiroli e per il polivinil alcool si abbiano spesso altri tipi di fotogrammi, dai quali si calcolano, come abbiamo già visto, dei diversi periodi di identità. Questi ultimi fotogrammi però sono per lo più meno belli e con linee più allargate, a differenza di quelli, sempre bellissimi e spesso a punti nitidissimi, che danno i periodi di identità 4,98 e 7,47 Å.

La frequenza del periodo 4,98-5,00 Å poteva essere giustificata dalla lunghezza di una catena paraffinica di 4 atomi di carbonio, quello 7,5 poteva corrispondere ad un lato della cella ortorombica della paraffina normalmente alla direzione delle catene. Con ciò potevano spiegarsi i fotogrammi dei polivinilderivati e dell'idrocaucciù le cui catene sono di tipo paraffinico.

Due eguali periodi di identità in tutti i polivinilderivati (polistiroli, polivinilacetato, polivinilcloruro, polivinilbromuro), potevano anche spiegarsi ammettendo che le diverse dimensioni dei gruppi laterali R nelle catene  $(-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-)_n$  causassero solo la variazione del terzo periodo di identità, non risultante dai fotogrammi eseguiti con raggi E normali al piano della lamina, e rimanessero eguali gli altri due periodi giacenti nel piano della lamina stessa.

Rimaneva da spiegare il perchè gli stessi periodi di identità si osservassero pure coi derivati della cellulosa (vedi pure i lavori loc. cit. di Kirchner, Trillat, Dauvillier, Taylor Jones).

Anche ammesso che si tratti di una concordanza casuale nei valori dei periodi, resta sorprendente la concordanza delle intensità delle interferenze corrispondenti.

Inoltre altre sostanze organiche, che non presentano catene paraffiniche con periodi aventi un numero di atomi di carbonio multiplo di 4, diedero pure fotogrammi dello stesso tipo; ad esempio lamine di acidi fenilpropionico e fenilacetico, ottenute per evaporazione di soluzioni benzoiche su acqua. Nella seguente tabella sono confrontate le distanze reticolari e le intensità delle riflessioni di fotogrammi dati da preparati di polistiroli, di nitro e acetilcellulosa, di paraffina e di grassi. Tali riflessioni si ordinano tutte per un rapporto assiale  $c/a = 0,67$ .

TABELLA I.

	Nitrocellulosa		Acetilcellulosa		Polistirolo		Palmitone		Paraffina		
	I oss.	d	I oss.	d	I oss.	d	I oss.	d	I oss.	d	a
101	ff	4,18	ff	4,15	ff	4,15	ff	4,17	ff	4,10	7,43
200	f	3,74	f	3,73	f	3,77	f	3,80	f	3,80	7,46
201	m	3,00	md	2,98	md	2,97	md	3,02	md	2,97	7,43
002	mf	2,51	mf	2,50	mf	2,49	mf	2,50	mf	2,47	7,44
102	dd	2,36	d	2,35	d	2,36	dd	2,38	dd	2,34	7,51
301	m	2,24	m	2,22	m	2,22	md	2,25	m	2,20	7,42
202	m	2,08	md	2,06	m	2,08	m	2,08	mf	2,04	7,39
400	md	1,87	md	1,85	d	1,87	d	1,90	md	1,86	7,43
401	d	1,76	d	1,76	d	1,75	d	1,78	d	1,74	7,46
302											7,43
103	d	1,63	dd	1,62	d	1,62	md	1,62	d	1,60	7,44
203	d	1,51	—	—	d	1,52	d	1,52	d	1,50	7,43
402											7,50
501	—	—	—	—	d	1,43	dd	1,46	dd	1,42	7,43
303	—	—	—	—	dd	1,39	dd	1,38	dd	1,37	7,47
502	—	—	—	—	dd	1,28	dd	1,29	dd	1,29	7,51
600	d	1,25	—	—	d	1,24	d	1,25	d	1,24	7,45
004											7,49
403											7,51
204	—	—	—	—	—	—	dd	1,18	dd	1,17	7,47
304	d	1,12	—	—	—	—	d	1,12	dd	1,10	7,43
503											7,44
602											7,40

Bisognava perciò trovare una spiegazione soddisfacente di questo fatto, altrimenti sarebbe caduta ogni possibilità di impiego dei raggi di elettroni nel campo organico. Non restavano che due spiegazioni possibili:

1) Ammettere la presenza di una impurità comune in tutti i preparati, che si concentri alla superficie esterna della lamina.

2) Ammettere che la semplice presenza di catene normali di un qualsiasi numero di atomi di carbonio, costrette ad uno speciale orientamento delle lamine sottili, fosse sufficiente a fornire quel tipo di fotogrammi.

Ma questa seconda ipotesi è da escludere secondo le attuali ipotesi del meccanismo del fenomeno di interferenza dei raggi E.

Le molecole libere non danno coi raggi E come coi raggi X che delle larghe bande di interferenza, analogamente ai liquidi e non dei fotogrammi con linee nette e tanto meno con punti. Rupp ha bensì trovato che gli atomi appartenenti allo strato superficiale del mercurio liquido sono costretti dalla tensione superficiale ad una disposizione regolare come in un reticolo solido, ciò non di meno non si possono estendere queste ipotesi al punto di ammettere che le molecole di qualsiasi sostanza organica amorfa, avente catena normale, si dispongano in una membrana tutte ad eguale distanza e secondo un'identica distribuzione, tale da fornire gli stessi nitidi fotogrammi a punti, senza che almeno si osservi un qualsiasi notevole effetto, sia pure di bande o di annerimento diffuso, dovuto ai diversi gruppi sostituenti.

Restava l'ipotesi delle impurezze. Anche al recente congresso di Hannover essa è stata risolta da K. Hess <sup>(15)</sup>. Ma già prima noi avevamo deciso di fare delle ricerche rigorose in modo da escluderne la presenza. Di ciò uno di noi aveva discusso lungamente con H. Mark in un incontro avuto l'Agosto scorso a Salzburg e con Trillat, che ebbe lo stesso dubbio, ma giunge ad opposte conclusioni, in una lunga successiva corrispondenza. Mark è stato anzi il primo che, per spiegare le divergenze tra i dati röntgenografici e quelli elettronici, intuì, come risultò da una discussione al Congresso di Chimica di Madrid, che i fotogrammi a punti potessero essere prodotti da una piccola parte di sostanza cristallina in presenza di una parte preponderante amorfa.

Si è deciso allora di fare delle ricerche con la massima cura.

Essendo finalmente giunti a dei risultati sicuri, dopo una serie lunghissima di ricerche fatte nel modo più scrupoloso, crediamo di poterle riferire con tutta tranquillità.

Come ci risulta da comunicazioni private, Trillat aveva potuto escludere che si tratti di impurezze di sostanze grasse, provenienti dagli essiccatori, dall'olio delle pompe, dalla piceina impiegata per la tenuta dell'apparecchiatura sperimentale.

(15) Kolloid Zeitschr., 69, 388 (1934).

Altra doveva quindi essere l'origine della impurezza, volendo attribuire ad essa la causa dei fotogrammi: doveva essere indipendente dalle sostanze esaminate, avere l'attitudine di concentrarsi alla superficie delle lamine, perchè solo in tale caso efficace, anche se *presente in tracce non analiticamente determinabili*.

Alcune sostanze sembravano più atte ad essere inquinate, ad es. quelle ottenute per evaporazione su acqua di soluzioni in benzolo ed in etere, meno facilmente quelle ottenute per evaporazione all'aria di lamine liquide di soluzioni acquose. I polivinilalcooli (tav. IV, fot. N. 348), le destrine (tav. III, fot. N. 851), l'amido, in genere le sostanze contenenti ossidrili liberi non diedero quel tipo di fotogrammi comune, che chiameremo per brevità *fotogrammi tipo A*, e neppure quelli contenenti doppi legami, quali il caucciù naturale, la balata.

In quest'ultimo caso la ragione può essere un'altra: i preparati di queste ultime sostanze non si conservano sufficientemente a lungo e furono esaminati appena ottenuti. I fotogrammi tipo A, come ha riscontrato pure Trillat <sup>(16)</sup> ed uno di noi <sup>(17)</sup> si presentano in genere solo per fotogrammi invecchiati. Si era attribuito questo fatto ad una cristallizzazione che ha luogo lentamente col tempo.

Un fatto decisivo è risultato dall'osservazione, da noi fatta recentemente, che anche sostanze inorganiche lunghissimamente invecchiate possono dare il fotogramma tipo A. Si è presentato a noi per un preparato di ossido di piombo idrato e per altro vecchissimo di oro metallico. Ciò non può lasciare dubbi che la causa sia una impurezza comune.

Resta ora da stabilirne l'origine. Unica cosa di comune per tutti i fotogrammi è l'apparecchio e l'operatore.

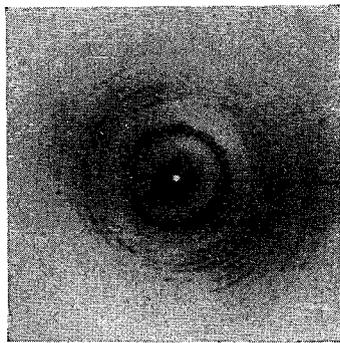
Nell'apparecchio per i raggi di elettroni è stata evitata ogni saldatura in piceina e si è lavata ogni parte dell'apparecchio con benzolo da noi distillato. Queste precauzioni non sono state sufficienti per evitare i fotogrammi di tipo A.

Si è passati allora all'esame di solventi e si è visto che l'etere e il benzolo non purificati in modo speciale, oppure venuti per pochi secondi a contatto con la pelle delle dita delle mani, contengono piccole quantità di impurezze. Infatti lasciati evaporare su acqua, lasciano una film, probabilmente costituita da sostanze grasse, che fornisce dei fotogrammi del tipo A.

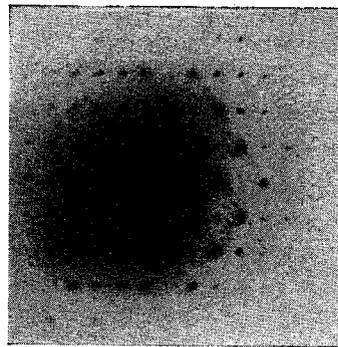
Si è provato allora ad adoperare solo solventi ridistillati ed a purificare le sostanze in esame dalle eventuali impurezze di natura grassa per

<sup>(16)</sup> J. J. TRILLAT, Oesterreichische Chemiker Zeitung, 37, 29 (1934).

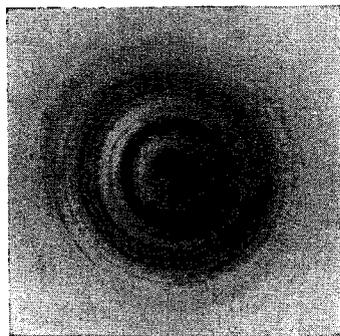
<sup>(17)</sup> G. NATTA, Trabajos del IX Congreso Intern. de Química Pura y Aplicada. Tomo II. Madrid, Aprile 1934.



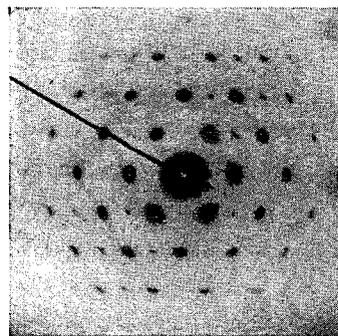
Fot. n. 1274 -  $\lambda = 0,050 \text{ \AA}$   
Paraffina (cristalli orientati  
secondo la 001);



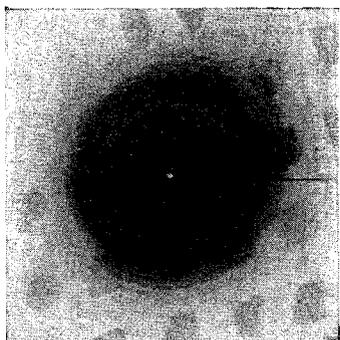
Fot. n. 883 -  $\lambda = 0,045 \text{ \AA}$   
Paraffina (cristallo unico  
orientato secondo la 001)



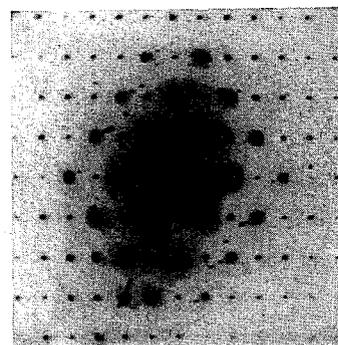
Fot. n. 1193 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
Palmitone  
(cristalliti orientate)



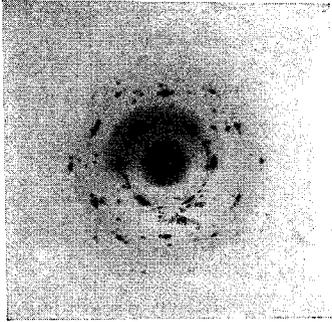
Fot. n. 1284 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
Cerotato di etile  
(cristallo unico)



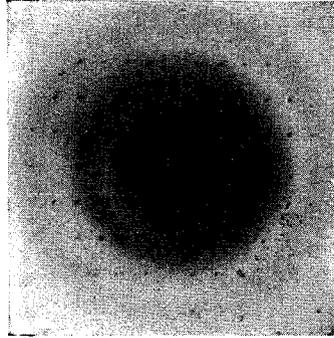
Fot. n. 1286 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
Cerotato di propile  
(cristalliti orientate)



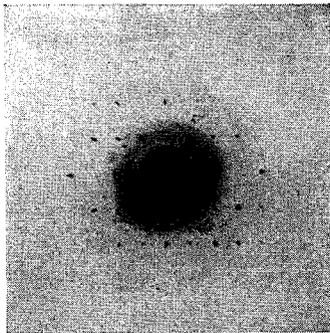
Fot. n. 1235 -  $\lambda = 0,050 \text{ \AA}$   
Etere cetilico  
(cristallo unico)



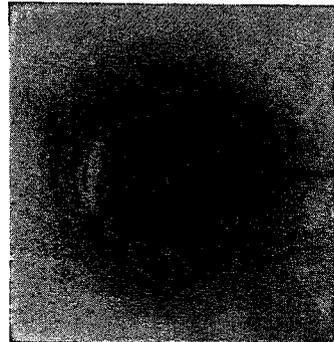
Fot. n. 719  
 Velo di grassi su acetilcellulosa  
 (ac. acetico = 52,75 %)  $\lambda = 0,0455 \text{ \AA}$



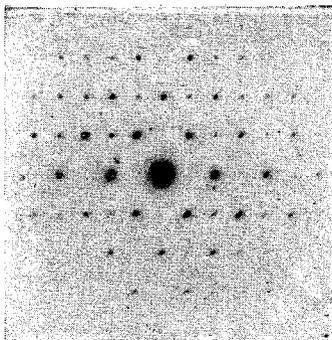
Fot. n. 208  
 Velo di grassi su collodio  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



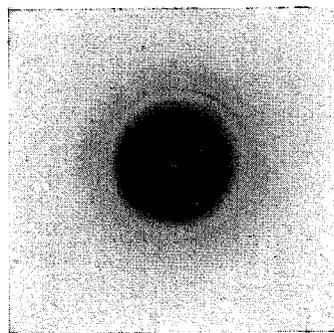
Fot. n. 726  
 Velo di grassi su nitrocellulosa  
 (N = 12,78 %) -  $\lambda = 0,0455 \text{ \AA}$



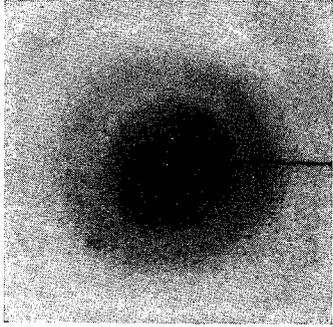
Fot. n. 1203  
 Velo di grassi su collodio  
 (per diffusione da oggetti vicini)  
 $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$



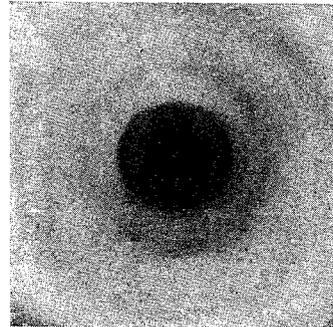
Fot. n. 1190 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
 Palmitato di cetile  
 (cristallo unico)



Fot. n. 1301 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
 Velo di grassi su collodio  
 (da solvente impuro)



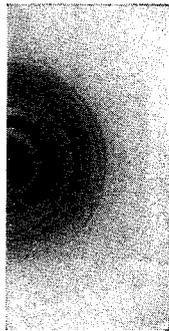
Fot. n. 1218 -  $\lambda = 0,0490 \text{ \AA}$   
Nitrocellulosa ( $N = 11,44\%$ ) prepara-  
to purificato con etere di petrolio



Fot. n. 847 -  $\lambda = 0,045 \text{ \AA}$   
Nitrocellulosa ( $N = 11,44\%$ )  
(Fotogramma tipo C)



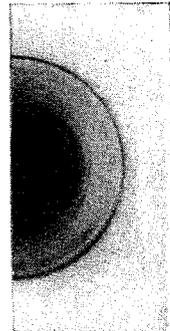
Fot. n. 526  
Collodio  
( $N = 11,44\%$ )  
(Fot. tipo A)  
 $\lambda = 9050 \text{ \AA}$



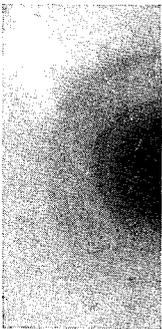
Fot. n. 717  
Collodio  
denitrato  
(Fot. tipo A)  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



Fot. n. 776  
Acetilcellulosa  
(Fot. tipo A)  
 $\lambda = 0,046 \text{ \AA}$



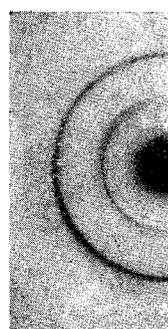
Fot. n. 226  
Collodio  
( $N = 11,44\%$ )  
(Fot. tipo B)  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



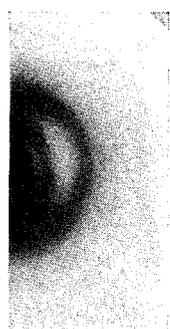
Fot. n. 705  
Acetilcellulosa  
(Fot. tipo B)  
(ac. acetico =  $52,75\%$ )  
 $\lambda = 0,046 \text{ \AA}$



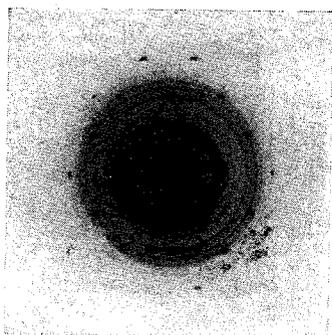
Fot. n. 1251  
Nitrocellulosa  
(Pm. 420.000)  
 $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$



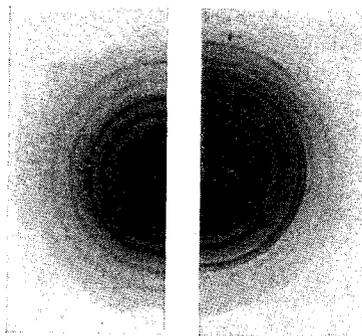
Fot. n. 851  
Destrina  
 $\lambda = 0,046 \text{ \AA}$



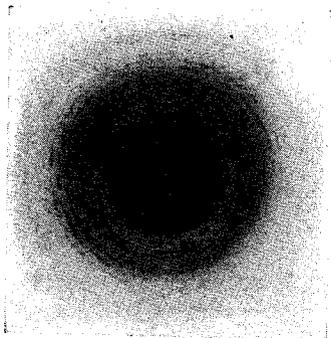
Fot. n. 400  
Polivinilbro-  
muro  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



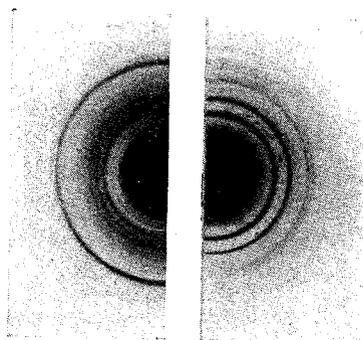
Fot. n. 533 -  $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$   
Polistirolo (Fot. tipo A)



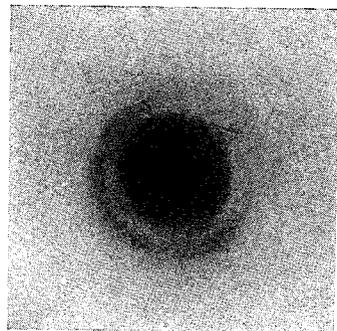
Fot. n. 424    Fot. n. 254  
Polistirolo puro (Fot. tipo B)  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



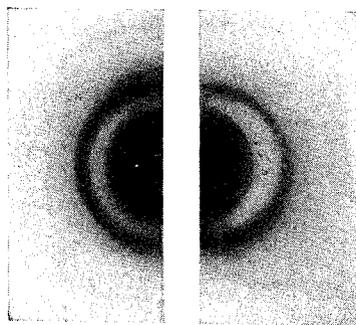
Fot. n. 248 -  $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$   
Velo di grassi su polivinilacetato



Fot. n. 412    Fot. n. 409  
Inizio di cristallizz. di grassi  
su film di polistirolo  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$



Fot. n. 388 -  $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$   
Polivinilbromuro



Fot. n. 348    Fot. n. 373  
Polivinilalcool    Polivinilcloruro  
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$

estrazione in apparecchi di Soxhlet. Il cotone collodio, ad es. fu purificato per estrazione con etere di petrolio, il polistirolo con etere etilico, ecc.

Dopo queste precauzioni si è osservato che i preparati non fornirono più il fotogramma tipo A, ma un altro a bande, *che chiamiamo tipo B*, (tav. III, fot. N. 226) e solo dopo un lungo periodo di invecchiamento ridavano fotogrammi tipo A (tav. III, fot. N. 526).

I preparati di collodio che presentano il fotogramma tipo A, non lo davano più se venivano lavati per immersione in etere di petrolio ridistillato (tav. III, fot. N. 1218). Solo dopo diverse settimane o mesi di invecchiamento ritornava il fotogramma tipo A.

Restava ancora il dubbio che la scomparsa del fotogramma tipo A fosse dovuta a rigonfiamento per opera dell'etere di petrolio, che poteva agire interponendosi tra le lunghe molecole distruggendo la struttura cristallina che ritornava solo dopo un lungo invecchiamento, dopo eliminazione totale del mezzo rigonfiante.

Vedi in questo campo i lavori di Hall, sulla struttura dei geli <sup>(18)</sup>.

Ci siamo però nel frattempo accorti che i preparati che erano stati spesso toccati colle mani, o che erano stati posti a contatto con oggetti non sgrassati con speciale cura, ridavano il fotogramma tipo A più rapidamente di quelli conservati in ambiente esente da grassi (tav. III, fot. N. 1203).

Si ripeterono allora le prove, usando solventi, sostanze in esame, supporti completamente sgrassati ed evitando con la massima cura di toccare i supporti dei preparati con le mani o con oggetti che non siano stati a loro volta accuratamente sgrassati.

In queste condizioni anche dopo lungo invecchiamento non si ebbero più nè con collodio, nè col polistirolo, i fotogrammi tipo A.

Il contatto con le mani del bordo del supporto metallico del preparato è sufficiente perchè dopo un certo tempo si presenti il fotogramma tipo A.

Lo stesso risultato si ottiene, ma più rapidamente, se si bagnano le film con dell'etere di petrolio, che sia stato messo per pochi secondi a contatto della pelle delle dita dell'operatore (tav. II, fot. N. 1301).

I fotogrammi invecchiati in ambiente assolutamente privo di grasso fornirono dei fotogrammi di tipo diversi, di cui diamo nelle unite tabelle i risultati col calcolo relativo (tav. III, fot. N. 1251). Nemmeno dopo due mesi di invecchiamento si riebbe il fotogramma di tipo A.

Tali fotogrammi di tipo A sono quindi da attribuirsi a sostanze di natura grassa, idrocarburi od acidi od eteri di acidi della serie grassa. Se inizialmente contenuti nel solvente o nella sostanza in esame essi ten-

<sup>(18)</sup> F. HALLE, Kolloid Zeitschr., 69, 324 (1934).

dono, dopo la formazione della film, a diffondere e cristallizzare poi alla superficie esterna. Si osservano allora delle variazioni nell'aspetto dei fotogrammi: prima delle bande, poi delle linee, in seguito dei punti (tav. IV, fot. N. 533).

Dato lo scarso potere penetrante dei raggi di elettroni, hanno importanza, rispetto agli effetti visibili di interferenza, soltanto le parti più esterne del preparato. Le bande di interferenza, che noi riscontriamo nei fotogrammi, sono perciò dovute solo agli ultimi strati di atomi, probabilmente alle ultime decine. I raggi riflessi, molto più deboli di quelli incidenti, vengono, a differenza di questi ultimi, facilmente assorbiti, se devono attraversare uno spessore relativamente notevole del preparato. Questa è la ragione per cui piccole quantità di impurezze, purchè vengano a concentrarsi alla superficie esterna del preparato, possono avere un effetto prevalente sulle interferenze osservabili.

Un velo monomolecolare di paraffina o di eteri di acidi grassi è forse sufficiente a questo scopo, supponendo che dette sostanze si dispongano con le catene normalmente alla superficie delle lamine. Trillat ha dimostrato che tali orientamenti avvengono normalmente alla superficie di metalli.

La minima quantità di sostanza occorrente per formare un velo mono- o bi-molecolare spiega la facilità con cui certe film di alti polimeri danno per invecchiamento nell'ambiente normale di un laboratorio i fotogrammi tipo A. Basti pensare che tutti gli oggetti di un laboratorio, che non siano stati particolarmente sgrassati o riscaldati, le pareti di un essiccatore, la superficie dei tavoli di lavoro, le stesse mani dell'operatore sono ricoperte da veli sottili di grasso pronto ad espandersi sulle superfici solide, che ne sono esenti, come una goccia d'olio sulla superficie del mare. Ammettendo che si formi uno strato bimolecolare con le catene disposte normalmente al piano della lamina, basta ad es. un milligrammo di acido stearico a rivestire 0,25 mq. di superficie con film aventi lo spessore di 45 Å.

Non tutte le sostanze sembrano presentare la stessa affinità superficiale per i grassi. Questa è notevole per molte sostanze organiche, per i metalli, piccola invece per certi sali. Probabilmente l'espansione è più rapida sulle superfici levigate.

Per porsi in condizioni tali da escludere nei nostri ordinari ambienti di lavoro l'inquinamento con grassi, è necessario operare con precauzioni e cautele non inferiori a quelle che deve usare ad es. un batteriologo per mantenere un ambiente asettico. La facilità con cui i veli superficiali si propagano anche attraverso le normali chiusure richiede, oltre che una purificazione speciale delle sostanze in esame, anche quella degli oggetti coi quali dette sostanze possono venire a contatto.

Come esempio riferiamo i trattamenti necessari per escludere i fotogrammi tipo A, con la dinitrocellulosa:

1) Estrazione della nitrocellulosa in Soxhlet con etere di petrolio ridistillato, che scioglie il grasso e non la nitrocellulosa.

2) Nella dissoluzione della nitrocellulosa impiego di solventi ridistillati, raccolti in recipienti prima lavati con benzolo ridistillato.

3) Preparazione della film su acqua, contenuta in recipienti sgrassati.

4) Distacco della film su supporti lavati più volte con benzolo ridistillato. Conservazione in recipienti chiusi con tappi di sughero pure estratti in Soxhlet.

5) Nè la sostanza in esame, nè i supporti, nè la bottiglia dei solventi possono venire toccati con le mani dell'operatore, ma sempre con pinze sgrassate.

Soltanto rispettando scrupolosamente queste norme si viene ad evitare il presentarsi dei fotogrammi tipo A con i derivati della cellulosa, i polistiroli ed i polivinilderivati.

I fotogrammi ottenuti con queste sostanze usando le cautele su accennate, sono di altro tipo (tabelle II e III) e non più discordi, almeno per i derivati della cellulosa, per quanto riguarda il periodo fondamentale di identità, con i fotogrammi röntgenografici (tav. III, fot. N. 226, 705, 1251).

TABELLA II.

Nitrocellulosa - Fotogramma tipo Debye - orientato secondo la (010)  
 $c/a = 0,61$  ( $\lambda = 0,0440$ ).

Int. oss.	d	h k l	c
dd	5,360	1 0 1	10,29
d	3,996	2 0 1	10,32
mf	3,146	0 0 2	10,32
f	2,660	2 0 2	10,22
d	2,323	3 0 2	10,33
dd	2,055	1 0 3	10,32
d	1,937	2 0 3	10,28
md	1,783	3 0 3	10,26
ff	1,572	0 0 4	10,31
m	1,346	4 0 4	10,33
md	1,029	2 0 6	10,32
md	0,902	6 0 6	10,37

TABELLA III.

Polistirolo Fotogramma tipo Debye ( $\lambda = 0,0440 \text{ \AA}$ )		Destrina Fotogramma tipo Debye ( $\lambda = 0,0454$ )	
Int. osservata	d	Int. osservata	d
md	5,500	md	4,080
ff	2,972	mf	3,136
ff	2,272	f	2,715
ddd	1,965	md	2,481
m	1,826	md	1,928
md	1,724	ff	1,558
d	1,629	md	1,350
dd	1,558	d	1,022
d	1,495	d	0,900
md	1,371		
d	1,253		
dd	1,116		
dd	1,069		
dd	1,026		

Una ulteriore dimostrazione che i fotogrammi tipo A, ottenuti con le membrane di collodio, sono dovuti ad una impurezza superficiale è stata data dalle seguenti ricerche di confronto coi raggi X.

E' noto infatti che coi raggi X si ottengono con i derivati della cellulosa fotogrammi, che non corrispondono a quelli da noi chiamati tipo A, ottenuti coi raggi E. Non solo l'intensità delle linee aventi gli stessi indici ma anche i periodi di identità non corrispondono.

La differenza poteva però attribuirsi, come si è già accennato, ad un polimorfismo della nitrocellulosa, ammettendo che una nuova modificazione si ottenga quando si formi una membrana esilissima per evaporazione su uno specchio di acqua. Le forze di tensione superficiali e la tendenza delle molecole ad orientarsi in modo speciale rispetto alla superficie dell'acqua potevano giustificare una nuova struttura reticolare. Era naturale che questa non fosse stata rilevata coi raggi X, con i quali vengono esaminati preparati di spessore relativamente molto maggiore, mentre

delle film di nitrocellulosa di  $10^{-5}$  cm. di spessore sarebbero troppo sottili per poter dare apprezzabili fenomeni di interferenza coi raggi X, più penetranti dei raggi E. Per metterci in condizione di ottenere, anche con film di nitrocellulosa così esili, dei fotogrammi coi raggi X, abbiamo sovrapposto un migliaio di tali esilissime lamine di collodio già invecchiato, in modo da ottenere una lamina dello spessore complessivo di circa un decimo di millimetro.

Presentando i cristalli di ogni singola lamina un orientamento secondo la giacitura della lamina stessa e venendo le lamine sovrapposte parallelamente, tali orientamenti si dovrebbero mantenere nel libro di fogli di collodio così preparato.

Se i fotogrammi tipo A erano dovuti alla nitrocellulosa, anche in questi fotogrammi coi raggi X si sarebbero dovute ritrovare interferenze corrispondenti alle stesse distanze reticolari dei fotogrammi tipo A. Invece ciò non si verifica. Pur avendo impiegato film preparate senza le precauzioni che abbiamo visto necessarie per evitare coi raggi E il presentarsi dei fotogrammi tipo A, non si ottennero mai, nei fotogrammi coi raggi X, linee corrispondenti a quelle tipo A, ma invece linee corrispondenti a quelle dei fotogrammi tipo B ottenuti coi raggi E con preparati assolutamente esenti di grasso.

Ciò conferma che i fotogrammi tipo A sono dovuti ad impurezze superficiali o per lo meno ad una diversa struttura superficiale. Il fatto che il semplice lavaggio delle film con etere di petrolio fa scomparire i fotogrammi tipo A e non quelli tipo B e che il fotogramma tipo A non ritorna con l'invecchiamento, se si osservano le rigorose precauzioni necessarie per evitare l'inquinamento dall'esterno, dimostrano in modo ormai rigoroso che il fotogramma tipo A è dovuto ad impurezze estranee.

A questa convinzione eravamo giunti già alcuni mesi or sono, ma la conoscenza degli opposti risultati, ottenuti su questo argomento, da altri sperimentatori, ci trattenne dal pubblicare le nostre ricerche se non dopo averle confermate in modo rigoroso.

Può essere interessante notare che sia la paraffina che molti acidi od eteri (ac. stearico, palmitico e cerotico, palmitato di cetile, di miricile; cerotato di metile, etile, propile, butile; alcool cetilico, etere cetilico, palmitone) diedero delle macchie di interferenze nelle stesse posizioni di quelle dei fotogrammi tipo A attribuiti agli alti polimeri, ma però con enormemente maggiore intensità. Ciò risulta in modo evidente dalle figure fuori testo (tav. I).

Questo conferma le nostre ipotesi, in quanto lo strato supportante dell'alto polimero impuro assorbe notevolmente le radiazioni primarie e

ne disperde una parte notevole in aloni di interferenze sovrapposti (tav. II, fot. 208). L'obiezione che i grassi, che possono inquinare i preparati, siano per la loro stessa origine delle miscele e non un composto unico, cade facilmente se ammettiamo l'isomorfismo dei grassi diversi. Si può anzi ammettere che molecole di analoga costituzione chimica ma presentanti diversa lunghezza ed eventualmente anche diversi gruppi finali, e che perciò non siano comunemente isomorfe, lo diventino quando sono in strato mono o bimolecolare. Murison <sup>(19)</sup> ha osservato inoltre che miscele di idrocarburi forniscono più facilmente dei cristalli ben sviluppati che non gli idrocarburi puri.

Si capisce anche facilmente come la lunghezza della catena e la natura dei gruppi finali poco influiscono sul tipo dei fotogrammi, se ammettiamo che le molecole siano tutte disposte parallelamente e normalmente al piano della lamina. I gruppi finali non hanno che piccola influenza sui periodi di identità normali alla direzione della catena. Su questo argomento ritorneremo in una prossima nota.

La facilità con cui impurezze di grasso si espandono alla superficie dei solidi, specialmente su quelle lisce, potrebbe forse spiegare le osservazioni di Finch <sup>(20)</sup> secondo le quali all'esame con raggi E radenti su superfici con inclinazione diversa dalla normale, si ottengono fotogrammi corrispondenti a distanze reticolari caratteristiche ed indipendenti dalla natura del metallo costituente la superficie esaminata. L'ipotesi, riferita da Rupp <sup>(21)</sup>, di uno stato disordinato, come liquido, degli atomi sulle superfici levigatissime appare poco attendibile e non giustifica la indipendenza delle nuove costanti reticolari dalla costituzione del metallo.

Pure Trillat <sup>(22)</sup> trova una distanza reticolare di 2,5 Å circa in fotogrammi di derivati della cellulosa, le cui lamine furono osservate con angoli di incidenza di raggi E molto forti rispetto alla normale alla lamina. Noi crediamo che questa costante 2,5 sia da attribuirsi al periodo di identità di sostanze grasse nella direzione delle catene, giacenti normalmente o quasi al piano delle film. Murison <sup>(23)</sup> ha infatti trovato un

<sup>(19)</sup> C. A. MURISON, *Philos. Mag.*, 17, 201 (1934).

<sup>(20)</sup> R. C. FINCH, *Proc. Roy. Soc.*, 140, 637 (1934); H. RAETER, *Zeitschr. Physik*, 86, 82 (1933); J. A. DARBYSHIRE e K. R. DIXIT, *Philos. Mag.*, 16, 961 (1933).

<sup>(21)</sup> E. RUPP, *Kolloid Zeitschr.*, 69, 369 (1934).

<sup>(22)</sup> J. J. TRILLAT, *Compts Rend. Acad. Sciences*, 198, 1025 (1934); *Kolloid Zeitschr.*, 69, 378 (1934).

<sup>(23)</sup> C. A. MURISON, loc. cit.

periodo di 2,56 Å per la paraffina e per gli olii, e d'altra parte è noto che la metà di tale valore, 1,25 Å, è la proiezione della distanza tra 2 atomi di carbonio di una catena normale sull'asse della catena stessa. Ammessa la struttura zig-zag delle catene paraffiniche il periodo di identità deve appunto risultare 2,5 Å.

Questi nostri risultati, se dimostrano da un lato la più grande sensibilità dei metodi elettronici rispetto a quelli röntgenografici, per quanto riguarda la struttura delle superfici limitate, ci mettono inoltre in guardia contro la facilità con cui può cadere in errore un osservatore non sufficientemente cauto nelle interpretazioni dei risultati sperimentali. Ciò spiega come quasi tutti gli sperimentatori che hanno esaminato coi raggi E sostanze organiche (Thomson, Deauvillier, Trillat, Kirchner ecc. ed in un primo tempo noi stessi) non si erano accorti che fotogrammi da loro attribuiti alla sostanza esaminata altro non erano che fotogrammi di veli mono o bimolecolari di grassi espansi sulla superficie dei preparati.

#### RIASSUNTO.

Sono state eseguite ricerche sistematiche sulle interferenze dei raggi di elettroni veloci su sostanze organiche, ed in particolare su alti polimeri, per interpretare i diversi tipi di fotogrammi che si ottenevano a seconda dei casi e per chiarire le divergenze, precedentemente riscontrate, tra i risultati elettronici e quelli röntgenografici.

Messa in evidenza la enorme sensibilità dei metodi elettronici si è dimostrato che in certi casi le linee di interferenza presenti nei fotogrammi sono dovute esclusivamente a tracce imponderabili di impurezze, purché presenti sulla superficie esterna dei preparati.

I fotogrammi a macchie, attribuiti da notissimi sperimentatori al collodio, alla celluloido ed a altri derivati della cellulosa, sono dovuti esclusivamente a veli, probabilmente bimolecolari, di sostanze grasse assorbite alla superficie dei preparati.

Data la facilità con cui i grassi diffondono alla superficie dei solidi, in particolare su quelli levigati, quasi tutti i preparati organici, conservati senza specialissime cautele negli ambienti normali, forniscono i fotogrammi tipici dei grassi.

Viene trovata la causa delle grandi analogie che si osservano nei fotogrammi orientati di sostanze diverse a catena paraffinica e viene ammessa

una maggiore facilità di formazione di soluzioni solide nei veli mono o bimolecolari.

Operando con cautele, tali da escludere ogni inquinamento superficiale, si ottengono per gli alti polimeri dei fotogrammi di tipo interamente diverso, che non contrastano più, per i derivati della cellulosa ed almeno per quanto riguarda il periodo fondamentale di identità, con quelli röntgenografici.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. 28 Gennaio 1935-XIII.

---