

36
260

~~205~~

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNÒ CCCLIII

1956

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XX, 1° sem., fasc. 5 - Maggio 1956



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1956

NORME PER LA PUBBLICAZIONE DEGLI ATTI ACCADEMICI

(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La Classe è tenuta a pronunciarsi sulle proposte della Commissione.

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

(1) Per n. 50 estratti, in più:

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

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. XX, fasc. 5 – Maggio 1956

Chimica. — *Polimero cristallino del butadiene a concatenamento 1-2 isotattico* ^(*). Nota di GIULIO NATTA, LIDO PORRI, PAOLO CORRADINI e DOMENICO MORERO, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

Al Simposio di Chimica Macromolecolare di Zurigo era stata da uno di noi ⁽³⁾ annunciata la preparazione di un polimero cristallino del butadiene 1-3 a concatenamento 1-2 delle unità monomeriche, la cui struttura è stata discussa in una Nota presentata a questa Accademia ⁽²⁾. La catena principale di tale polimero assume allo stato cristallino una struttura quasi planare, nella quale gli atomi di carbonio terziario, cui sono legati i sostituenti laterali (vinili), si alternano in posizioni successive con configurazioni steriche opposte. A tale struttura, alle catene ed ai polimeri vinilici che la posseggono era stato da noi proposto l'attributo di « sindiotattico ».

In effetti una regolarità nella successione delle configurazioni steriche, che possono assumere lungo la catena gli atomi di carbonio terziari, è condizione necessaria, perché un polimero vinilico lineare (testa-coda), con sostituenti di notevoli dimensioni, sia suscettibile di cristallizzare. I due più sem-

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

(**) Nella seduta del 14 aprile 1956.

(1) G. NATTA, « Makromol. Chemie », 16, 213 (1955).

(2) G. NATTA e P. CORRADINI, « Rend. Atti Acc. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 5, 229 (1955).

plici « tipi » di regolarità che si possono immaginare sono quelli che corrispondono ad una successione di atomi di carbonio terziari con la medesima configurazione sterica (struttura isotattica) oppure ad una successione di atomi di carbonio terziari con configurazioni alternativamente opposte (struttura sindiotattica).

Nei polimeri isotattici la equivalenza delle successive unità monomeriche implica necessariamente nei cristalli una configurazione ad elica della catena principale. Nei polimeri sindiotattici la catena, per il maggior spazio a disposizione dei sostituenti laterali, mantiene allo stato cristallino, entro certi limiti, la sua planarità, ed una eventuale configurazione ad elica appare ammissibile solo qualora si consideri la successione di unità dimeriche equivalenti.

I nostri studi hanno dimostrato ⁽³⁾ che alla prima classe (polimeri isotattici) appartengono gli unici polimeri vinilici cristallizzabili sinora noti delle alfa-olefine (polipropilene, poli-alfa-butene, polistirolo, poli-5-metile-sene, in cui la catena principale si avvolge in un'elica ternaria; poli-4-metil-pentene e poli-4-metilesene, in cui la catena principale si avvolge in un'elica contenente 3,5 monomeri per passo; poli-3-metilbutene in cui la catena principale si avvolge in un'elica contenente 4 monomeri per passo), ottenuti tutti con processi di polimerizzazione a cui noi attribuiamo un meccanismo anionico; mentre alla seconda classe appartengono l'unico polimero cristallino prima d'ora noto del butadiene (a concatenamento 1-2) e verosimilmente anche le forme sinora note del polivinilcloruro e del poliacrilonitrile, che presentano un certo grado di ordine. Prima d'ora non era mai stata osservata l'esistenza, per un dato monomero vinilico, di due tipi diversi di polimero cristallino, l'uno a struttura isotattica e l'altro a struttura sindiotattica, e poteva sorgere il dubbio che ciascun monomero avesse la tendenza a polimerizzare in una sola delle due forme, ossia che il tipo di struttura regolare dipendesse prevalentemente dalla natura del monomero e non dal metodo di polimerizzazione. Tale ipotesi poteva trovare un appoggio nel fatto che il poliacrilonitrile ottenuto con metodi di polimerizzazione sia radicalici che anionici denota sempre una tendenza ad un ordinamento sindiotattico.

Nel quadro delle ricerche svolte in questo Istituto sulla polimerizzazione del butadiene, che ci avevano già consentito di preparare due polimeri cristallini, uno a concatenamento 1-4 trans, l'altro a concatenamento 1-2 sindiotattico e dei polimeri amorfi a concatenamento in gran parte 1-4 cis ⁽⁴⁾, si è riusciti ora a preparare, con dei processi a cui attribuiamo un meccanismo anionico e con catalizzatori di diverso tipo, contenenti metalli di transizione e composti metalloalchilici, su cui riferiremo più

(3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, 397 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, 404 (1955); P. CORRADINI e I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX fasc. 6, 453 (1955).

(4) G. NATTA, « Makromol. Chemie », 16, 213 (1955).

dettagliatamente in altra sede, un nuovo polimero cristallino del butadiene diverso dai precedenti. La sua insolubilità in solventi come l'etere etilico e l'acetone consente di separarlo facilmente dai polimeri amorfi che eventual-

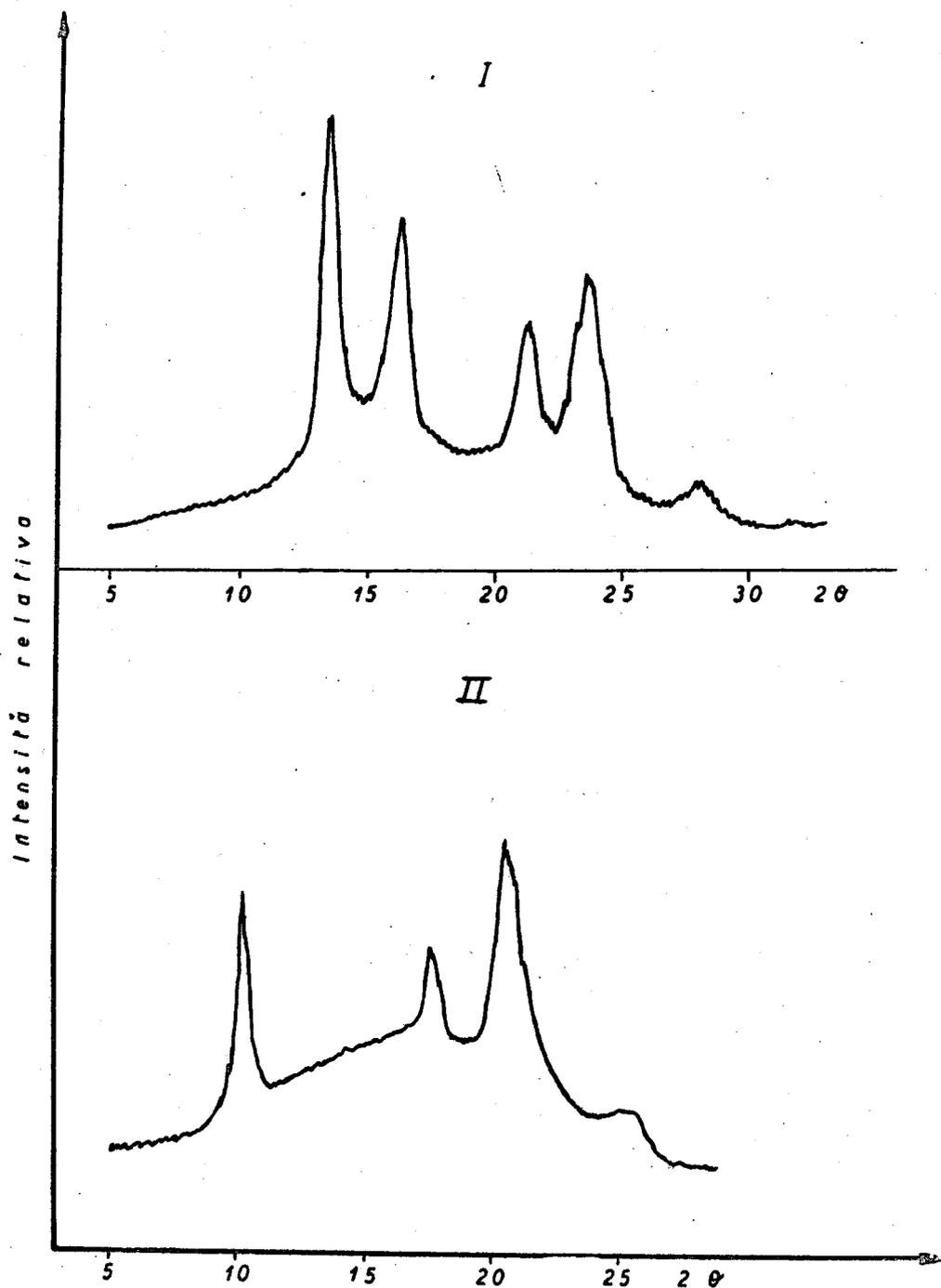


Fig. 1. - Confronto degli spettri ai raggi X registrati con contatori di Geiger dei polibutadieni 1-2 sindiotattico (I) e isotattico (II).

mente lo accompagnano. Dall'esame dello spettro nell'infrarosso esso denota un concatenamento prevalentemente 1-2 delle unità monomeriche, ma all'esame con i raggi X dimostra una struttura cristallina nettamente diversa da quella del polibutadiene sindiotattico precedentemente descritto. Il poli-

mero, estruso in fili e successivamente stirato, fornisce all'esame con i raggi X fotogrammi di fibra che presentano grande analogia, nelle distanze reticolari e nell'intensità delle singole riflessioni, con quelle del poli-alfa-butene cristallino. Esso cristallizza nel sistema romboedrico con costanti $a = 17,3 \pm \pm 0,1 \text{ \AA}$ e $c = 6,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$ che sono praticamente identiche a quelle del

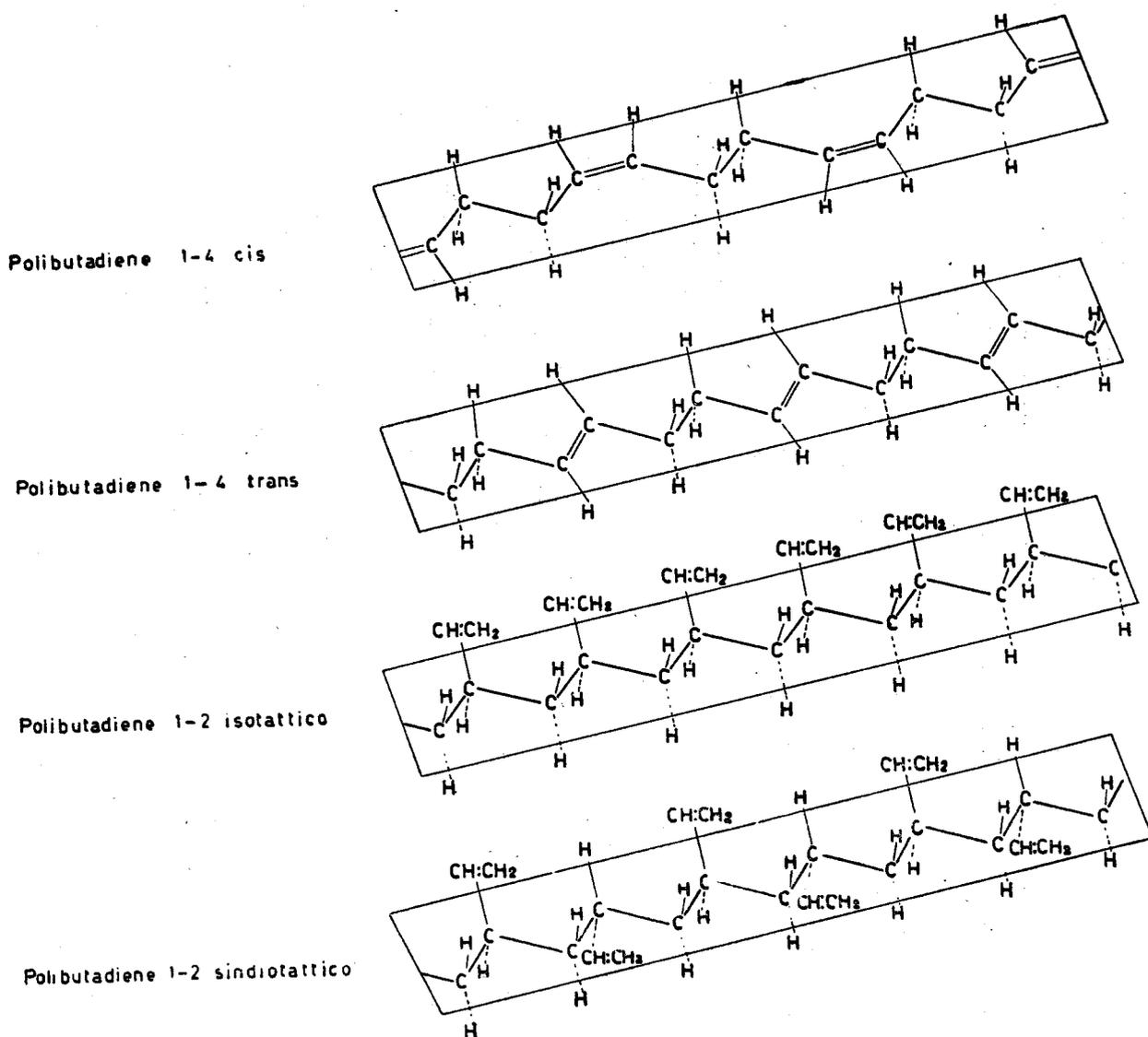


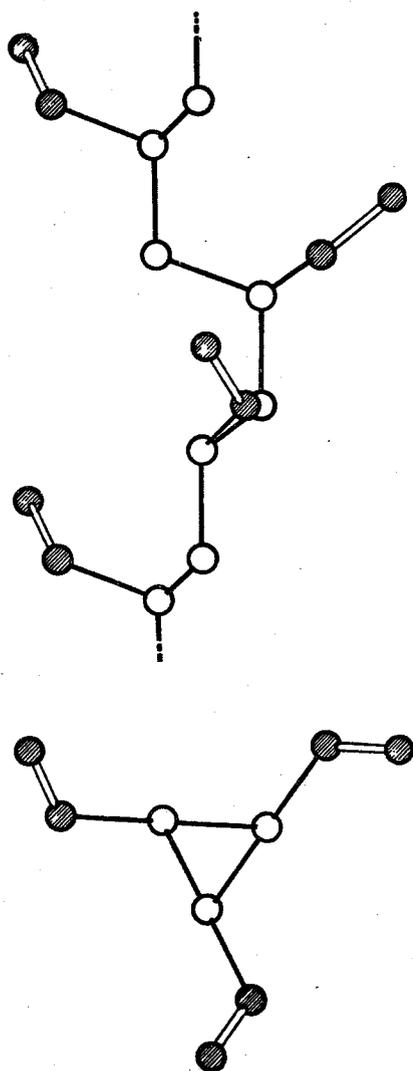
Fig. 2. - Confronto di vari polibutadieni a struttura regolare supponendo la catena principale distesa su di un piano.

poli-alfa-butene ($a = 17,7$; $c = 6,5 \text{ \AA}$). La densità calcolabile dai dati roentgenografici risulta 0,96. In base alla analogia delle costanti reticolari e dell'intensità delle singole riflessioni si può affermare che nel polibutadiene cristallino esaminato le molecole assumono una configurazione corrispondente a quella del poli-alfa-butene, cosa che era del resto lecito attendersi per un polimero isotattico. Per il principio del massimo allontanamento dei legami semplici è prevedibile che il gruppo vinilico si disponga in modo da allontanarsi al massimo dagli atomi di carbonio adiacenti, e cioè

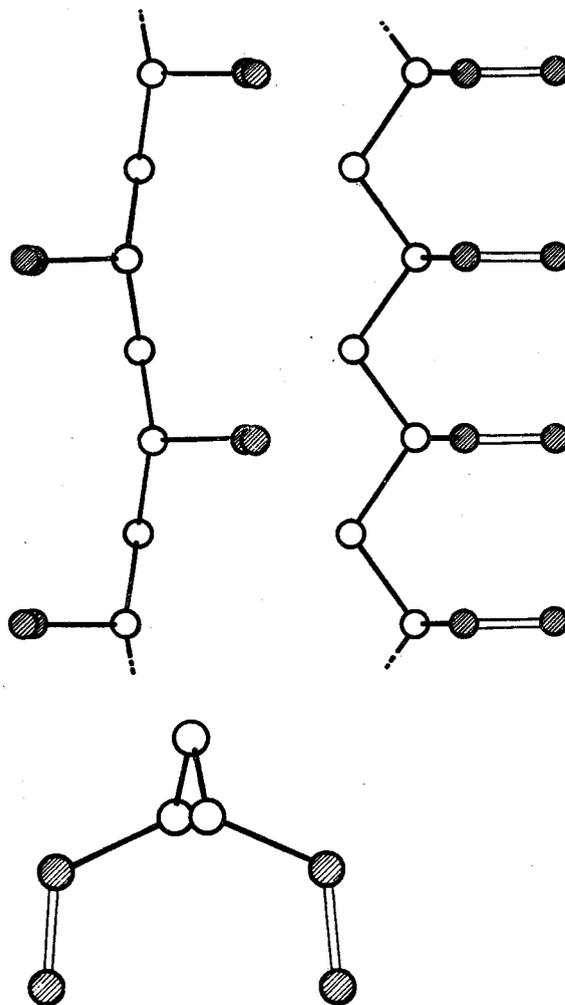
in modo che il piano $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ sia a 55° circa sull'asse della catena, come Bunn aveva supposto avvenisse per il polistirolo isotattico (5).

Mentre gli spettri ai raggi X del polibutadiene 1-2 sindiotattico (I) e quelli del polibutadiene 1-2 isotattico (II) (fig. 1) sono nettamente diversi,

Polibutadiene 1-2 isotattico



Polibutadiene 1-2 sindiotattico



○ C della catena principale
 ● C della catena laterale

Fig. 3. - Forma delle catene allo stato cristallino nel polibutadiene isotattico e sindiotattico.

risulta meno facile per via puramente roentgenografica distinguere il polibutadiene 1-2 isotattico dal poli-alfa-butene pure isotattico (III).

Altre proprietà fisiche (Tabella I) differenziano tuttavia nettamente i tre prodotti. Il punto di fusione roentgenografico è per (I) di 154°C , per (II)

(5) C. W. BUNN e E. R. HOWELLS, « J. Pol. Sci. », 16, 307 (1955).

di 120° C, per (III) di 126° C. È logico attendersi per (I) un punto di fusione elevato in quanto la catena nei cristalli assume dal punto di vista del principio del massimo allontanamento dei legami (staggered bonds) una configurazione di minor energia potenziale. Per (III) era stato giustificato il punto di fusione più basso che nel polipropilene isotattico per la maggior mobilità ed ingombro del gruppo etilico laterale rispetto al metilico; è logico quindi attendersi per (II) un punto di fusione circa dello stesso valore o leggermente più basso, poiché la maggiore mobilità del vinile in confronto con l'etile intorno al legame semplice che li unisce alla catena compensa largamente l'effetto della minore mobilità del gruppo = CH₂ rispetto a quella del metile. Analogamente al poli-alfa-butene, il poli-1-2 butadiene isotattico presenta scarsa solubilità nei solventi ossigenati (acetone, etere), che consente di separarlo dai polimeri amorfi che eventualmente lo accompagnano, mentre risulta più solubile negli idrocarburi, soprattutto in quelli aromatici.

TABELLA I.

	Polibutadiene sindiotattico	Polibutadiene isotattico	Poli-alfa-butene isotattico
Periodo di identità lungo l'asse della fibra: Å	5,14	6,5	6,5
Densità dei cristalli	0,96	0,96	0,95
Temperatura fusione röntgenografica .	154°	120°	126°

Il polibutadiene isotattico presenta all'esame infrarosso delle bande di assorbimento caratteristiche che permettono di distinguerlo facilmente sia dal poli-alfa-butene isotattico che dal polibutadiene sindiotattico. Infatti esso presenta le seguenti bande di assorbimento caratteristiche del gruppo vinilico: 10,9 ÷ 11,0 μ , molto forte; 9,96 ÷ 10,09 μ , forte; 7,04 ÷ 7,08 μ , molto debole; 6,08 ÷ 6,10 μ , media; 5,46 ÷ 5,54 μ , debole; 5,04 ÷ 5,08 μ , molto debole; che naturalmente non sono presenti nel poli-alfa-butene. Esso non presenta inoltre le bande caratteristiche dell'etile la cui posizione normale in soluzione a 12,96 ÷ 12,98 μ risulta apparentemente spostata nel poli-alfa-butene cristallino sui 13,06 μ a causa della sovrapposizione di un assorbimento dovuto alla cristallinità.

La differenziazione tra i due polibutadieni stereoisomeri a concatenamento 1-2, che non è possibile in soluzione o allo stato fuso, risulta invece facile allo stato cristallino.

Caratteristiche del polibutadiene 1-2 isotattico sono gli assorbimenti a 8,12 μ (*d*); 8,36 μ (*d*); 9,02 μ (*d*); 10,60 μ (*d*); 11,42 μ (*d*); 12,40 μ (*d*); e una banda di notevole intensità e spiccato dicroismo a 14,40 μ . L'utilità di quest'ultima banda per l'identificazione del polibutadiene isotattico viene però

ridotta notevolmente dall'inconveniente che il doppio legame cis, eventualmente presente in prodotti amorfi coesistenti, assorbe pure nello stesso intervallo.

L'esame in luce polarizzata di un campione stirato di polibutadiene isotattico ha permesso inoltre, misurando il dicroismo della banda a $6,08 \mu$ dovuta alla vibrazione di valenza del doppio legame, di determinare l'angolo formato dal piano contenente il doppio legame e l'atomo di carbonio adiacente della catena con la direzione della catena stessa. Ammettendo infatti che lo stiramento abbia provocato un orientamento unidirezionale dei cristalli secondo l'asse c , si è determinato per tale angolo un valore di circa 55° , che corrisponde al valore prevedibile in base al principio del massimo allontanamento tra gli atomi vicini della stessa molecola.

La caratterizzazione, a mezzo dell'esame con i raggi X e della spettrografia infrarossa, del nuovo polimero cristallino del butadiene ha permesso così di dimostrarne la struttura isotattica, nettamente diversa da quella del polimero cristallino, pure a concatenamento 1-2, precedentemente noto, che possiede una struttura sindiotattica.

Risulta perciò dimostrata la possibilità, a partire da uno stesso monomero, di ottenere dei polimeri vinilici stereoisomeri, nettamente diversi nelle loro proprietà fisiche, che differiscono solo, per quanto riguarda la struttura della molecola, per il diverso tipo di regolarità nelle configurazioni steriche degli atomi di carbonio terziari presenti nella catena principale.

RENDICONTI - Maggio 1956

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 12 maggio 1956

INDICE

NOTE DI SOCI

SEGRE B., Sui sistemi di equazioni differenziali lineari a coefficienti costanti. Nota III	Pag. 531
FANTAPPIÈ L., Sull'integrale affine di una funzione analitica di due <i>n</i> -uple di variabili	539
CHISINI O., Sul comportamento effettivo delle polari	547
MINEO C., Ancora sulla geodesia intrinseca	552
TONOLO A., Sulla determinazione del campo elettromagnetico all'interno di un conduttore omogeneo e isotropo. Nota II	556
NATTA G., PORRI L., CORRADINI P., MORERO D., Polimero cristallino del butadiene a concatenamento 1-2 isotattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	560
BONINO G. B. e FABBRI G., Sullo spettro ultrarosso di assorbimento del Molibdenotocianuro di potassio (pres. dal Socio <i>G. B. Bonino</i>)	566
CAVINATO A., Contributo alla conoscenza geologica della Sardegna. - I. Le pietre verdi	572
FADIGA E., PUPILLI G. C. e VON BERGER G. P., Gli effetti dello stimolo luminoso sull'elettrogramma della corteccia cerebellare di Gatto trattato con cloralosio (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	575

NOTE PRESENTATE DA SOCI

GHIZZETTI A., Sui coefficienti di Fourier-Stieltjes di una funzione non decrescente (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	Pag. 580
MARCUS S., Sur une généralisation des fonctions de G. Hamel (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	584
LERAY J., Fonction de variables complexes: sa représentation comme somme de puissances négatives de fonctions linéaires (pres. dal Corrisp. <i>L. Fantappiè</i>) .	589
NARDINI R., Su qualche effetto del secondo ordine nella magneto-idrodinamica. Nota II (pres. dal Corrisp. <i>D. Graffi</i>).	591
JARRE G., Un modello semplificato di miscela multipla di gas (pres. dal Corrisp. <i>C. Ferrari</i>)	596
GIANNUZZI M. A., Il sistema binario 20 Draconis (A.D.S. 10279) (pres. dal Socio <i>G. Armellini</i>)	605
FORTINI T. e CAPRIOLI G., Variazione, dal centro al lembo del Sole, del profilo della linea spettrale λ 4227 del CaI. Nota I (pres. dal Socio <i>G. Armellini</i>)	610
ARCIDIACONO G., La elettrodinamica e la idrodinamica nella « teoria di relatività finale » (pres. dal Corrisp. <i>L. Fantappiè</i>)	616
LIBERTI A., CONTI L. e CRESCENZI V., Valutazione del peso molecolare quale mezzo di identificazione di costituenti in cromatografia in fase gassosa (pres. dal Corrisp. <i>V. Caglioti</i>)	623

(Segue in quarta pagina)

PIOZZI F. e CASNATI G., Sulla sintesi di Madelung: modalità della preparazione dei 2-alchil-indoli sostituiti (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	Pag. 629
D'AMATO F., Attuali conoscenze sulla citotassonomia del genere « <i>Colchicum</i> » (pres. dal Socio <i>A. Chiarugi</i>)	632
MARRÈ E. e LAUDI G., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XVII. Ripercussioni della rimozione di centri produttori di auxina sul ricambio del glutazione e dell'acido ascorbico in plantule di pisello (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	638
MARRÈ E., FORTI G. e PECE G., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XVIII. Inibizione da acido deidroascorbico dell'attività fosforilativa di preparati mitocondriali (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	646
CREPAX P. e INFANTELLINA F., Effetti della recisione delle connessioni nervose sui fenomeni elettrici spontanei della corteccia cerebellare (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	652
BARASA A. e GOBETTO A., Istogenesi del grande osso cardiaco dei bovini e sue trasformazioni strutturali durante l'accrescimento e la senescenza (pres. dal Socio <i>G. Levi</i>)	657
SABBADIN A., « <i>Situs inversus viscerum</i> » provocato sperimentalmente in « <i>Botryllus schlosseri</i> » (Pallas) [Ascidacea] (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	659
PERRI T., Trapianti embrionali di midollo spinale e geni dei corni motori in « <i>Bufo vulgaris</i> » (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	666
CANDIOLLO L., Sull'origine delle cisti epiteliali esito di trapianto nel tessuto sottocutaneo di mucosa gastrica fetale, dopo trattamento con bleu-trypan, nel coniglio (pres. dal Socio <i>G. Levi</i>)	670

COMMEMORAZIONI

DAL PIAZ G., Commemorazione del Socio Ramiro Fabiani	Pag. 676
Comunicazioni varie	693
Personale accademico	693
Plichi suggellati	693
Presentazione di libri	694
Presentazione di Note e Memorie	702
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 12 maggio 1956	703

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1956 è il seguente:

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

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

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

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

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 24-4-1951.
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo III.