

324

ATTI

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVI

1959

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVI, 1° sem., fasc. 2 - Febbraio 1959



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1959

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.

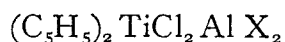
9. L'Accademia fornirà agli Autori, in prosieguo di tiratura, n. 50 estratti gratuiti senza copertina, ai Soci, e n. 30 estratti gratuiti, senza copertina, agli estranei. Gli Autori potranno avere n. 50 estratti in più a pagamento, secondo la tariffa speciale riprodotta in calce (1). Per gli estratti 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. 700
» 12 »	» 650
» 8 »	» 420
» 4 »	» 260
Copertina (la stessa del fascicolo)	» 620
Copertina speciale (col titolo del lavoro)	» 2.500

Chimica. — *Un nuovo complesso metallorganico cristallizzabile contenente titanio e alluminio e sue proprietà catalitiche nella polimerizzazione delle olefine* (*). Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, UMBERTO GIANNINI e SEBASTIANO CESCA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In precedenti comunicazioni di alcuni di noi erano state descritte la preparazione e le proprietà catalitiche di alcuni complessi cristallizzabili, metallorganici, corrispondenti alla formula generale



ove X può essere cloro od un gruppo etilico [1]. Come è stato confermato dall'esame con i raggi X dei cristalli di questi complessi, gli atomi di titanio e alluminio sono legati mediante ponti di cloro [2].

Abbiamo ora preparato un nuovo complesso cristallizzabile, esente da alogeni, contenente oltre al titanio e all'alluminio soltanto gruppi organici. Questo complesso mostra proprietà catalitiche più interessanti di quelli precedentemente isolati.

Questo nuovo complesso è stato preparato trattando 0,04 moli di bis (ciclopentadienil) titanio monocloruro⁽¹⁾ disciolto in 190 cm³ di benzolo anidro con 0,12 moli di alluminio trietile alla temperatura di 80°C per 8 ore, in atmosfera di azoto purissimo. Durante questa reazione si può rilevare uno svolgimento di gas ed un cambiamento del colore della soluzione dal verde scuro al rosso violetto. Il residuo solido, ottenuto dopo allontanamento del benzolo a pressione ridotta, è stato poi ridisciolto a 60–70°C in 40 cm³ di n-eptano anidro. Raffreddando questa soluzione a temperatura ambiente si separa, con buone rese, un precipitato cristallino di colore rosso. Dopo tre cristallizzazioni dal n-eptano, si isolano g 5,5 di cristalli rossi, tubolari, molto solubili in idrocarburi aromatici e che fondono con decomposizione a 169–171°C.

Il prodotto ottenuto è esente da cloro, contiene alluminio e titanio in un rapporto atomico 1 : 1, ed è diamagnetico.

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

(**) Nella seduta del 14 febbraio 1959.

(1) Il bis (ciclopentadienil) titanio monocloruro è stato da noi preparato facendo reagire il tricloruro di titanio con la quantità stechiometrica di sodio ciclopentadienile, in soluzione di tetraidrofurano. Dopo cristallizzazione da benzolo si isola un prodotto cristallino avente punto di fusione 279–281°C.

Trattando una soluzione eterea del prodotto con una miscela di cloro e acido cloridrico anidro, si ottiene, con rese del 95 %, il bis (ciclopentadienil) titanio dicloruro.

I risultati dell'analisi chimica e della determinazione del peso molecolare sono, come si può rilevare dalla Tabella I, in buon accordo con la formula



A ciascun atomo di titanio sono legati due gruppi ciclopentadienilici, come è confermato anche dall'esame ai raggi X e mediante spettrografia infrarossa.

TABELLA I.

Trovato	Al % ⁽¹⁾	Ti % ⁽¹⁾	C ₂ H ₅ % ⁽²⁾	P. M. ⁽³⁾
	10,14	17,96	22,8	527
	10,14	18,6		525
	10,52	18,37		543
Calcolato per				
$[(C_5H_5)_2 Ti Al (C_2H_5)_2]_2$	10,25	18,2	22,085	526

(1) Dopo decomposizione del complesso con H₂SO₄ al 5 % il titanio è stato determinato come titanio cupferrato e l'alluminio come 8-ossichinolinato.
 (2) Determinato misurando il volume di etano svolto nella reazione con alcool etilesilico.
 (3) Determinato mediante misure crioscopiche in soluzione di benzolo.

L'esame roentgenografico di cristalli singoli ci ha permesso di determinare le costanti della cella elementare:

$$a = 9,5 \text{ \AA} \quad b = 14,6 \text{ \AA} \quad c = 19,4 \text{ \AA}$$

e dalle estinzioni il gruppo spaziale: $P \bar{b} c n$.

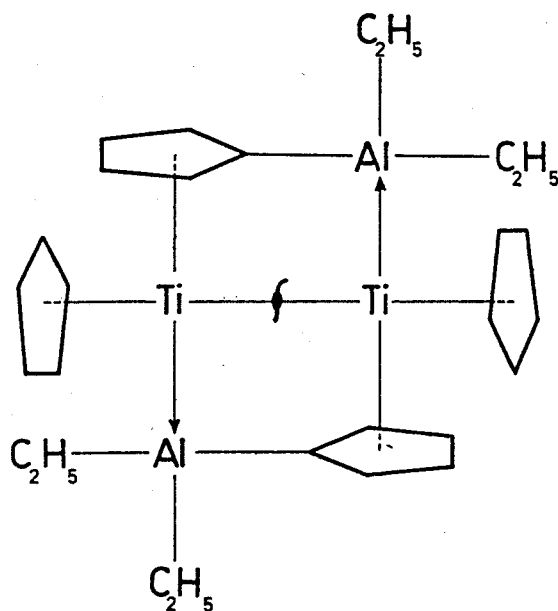
Supponendo che nella cella elementare siano contenute quattro molecole si può calcolare una densità 1,29, che è in buon accordo con la densità sperimentale 1,27.

La molecola deve necessariamente contenere un elemento di simmetria del gruppo spaziale (che ha 8 posizioni generali) e pertanto deve avere o un asse binario o un centro di simmetria. Possiamo tuttavia escludere la seconda ipotesi dopo aver esaminato le proiezioni Patterson lungo i tre assi a , b , c .

Queste proiezioni possono essere ben interpretate assumendo per il titanio le coordinate: $X = -0,086$; $Y = 0,124$; $Z = 0,182$; e per l'alluminio: $X = 0,105$; $Y = 0,248$; $Z = 0,121$.

Nella molecola la distanza Ti-Ti è di 3,1 Å, mentre le distanze Ti-Al sono 2,85 Å. L'angolo Ti-Ti-Al è 91° 30' e l'angolo tra i due piani Ti-Ti-Al è 100° 30'.

In base a questi dati e tenendo conto del comportamento chimico del complesso, la formula di struttura del composto dovrebbe corrispondere a quella schematizzata in figura.



In tal modo sia il titanio che l'alluminio possiedono una coordinazione tetraedrica distorta.

Due dei quattro gruppi ciclopentadienilici sono presumibilmente legati agli atomi di alluminio mediante legami σ e agli atomi di titanio mediante legami π , mentre gli altri due gruppi ciclopentadienilici dovrebbero essere legati solo agli atomi di titanio mediante dei legami π .

La natura dei legami e dei ponti presenti in questo complesso è diversa da quella esistente nei complessi Ti-Al precedentemente descritti da noi [1] e da quella di altre molecole deficienti in elettroni (come per esempio alcuni dimeri degli alluminio-trialchili) in cui gli atomi dei metalli sono legati mediante ponti formati da atomi di carbonio o di cloro simmetricamente disposti rispetto all'asse metallo-metallo.

Una più dettagliata investigazione strutturistica di questo complesso sarà effettuata mediante proiezioni di Fourier della densità elettronica lungo i tre assi cristallografici.

Il complesso $[(A_3H_5)_2 TiAl(C_2H_5)_2]_2$ può promuovere da solo la polimerizzazione dell'etilene. Come risulta dalla Tabella II, i polietileni ottenuti hanno una grande dispersione di pesi molecolari e contengono frazioni ad alto peso molecolare che sono altamente cristalline (prove 1 e 2). In presenza di tricloruro di titanio, questo complesso polimerizza l'etilene con una velocità confrontabile a quella osservata con catalizzatori preparati da alluminio trietile e tricloruro di titanio ed i polimeri ottenuti hanno praticamente le stesse proprietà (prove 4 e 5).

TABELLA II.

Prova N°	Catalizzatore		Monomero	Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto					
	TiCl ₃ moli 10 ⁻³	Composto metallorganico tipo		T °C	Pressione atm	Durata ore	g totali	Prodotti oleosi %	Frazione estraibile con eptano bollente		Residuo	
									%	[η]		%
1	0	[(C ₅ H ₅) ₂ TiAl(C ₂ H ₅) ₂] ₂	etilene	90	10	19	6,25	55	14,5	0,11	30,5	1,87
2	0	[(C ₅ H ₅) ₂ TiAl(C ₂ H ₅) ₂] ₂	etilene	90	40	8	11,3	13,3	13,9	0,12	72,8	2,75
3	0	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ Al(C ₂ H ₅) ₂	etilene	95	40	8	7,4	5,4	24,6	0,1	70	4,45
4	1,95	[(C ₅ H ₅) ₂ TiAl(C ₂ H ₅) ₂] ₂	etilene	80	3	5	67,2	0,3	0,8	—	98,9	8,90
5	2,08	Al(C ₂ H ₅) ₃	etilene	80	3	5	82	0	1,4	—	98,6	8,45
6	2,2	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ Al(C ₂ H ₅) ₂	etilene	80	3	5	1,2	0,5	25,9	—	73,6	—
7	3,7	[(C ₅ H ₅) ₂ TiAl(C ₂ H ₅) ₂] ₂	propilene	75	5	7	20,9	2,4	3,1	1,4	94,5(*)	3,96
8	4,1	Al(C ₂ H ₅) ₃	propilene	75	5	5	49	2,4	14,5	0,58	83,1(*)	2,58
9	4,3	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ Al(C ₂ H ₅) ₂	propilene	75	5	9	0,2	—	—	—	—	—

(*) = Per i polimeri del propilene la frazione insolubile in n-eptano bollente si può considerare costituita da macromolecole isotattiche.

[η] = viscosità intrinseca determinata in soluzione di tetralina a 135°C.

Il complesso $[(C_5H_5)_2 TiAl(C_2H_5)_2]_2$, in presenza di tricloruro di titanio cristallino, agisce da catalizzatore per la polimerizzazione del propilene (prova 7). Questo sistema catalitico è molto più attivo sia nella polimerizzazione dell'etilene che in quella del propilene, dei sistemi preparati da tricloruro di titanio e dai complessi cristallizzabili contenenti titanio, alluminio, gruppi organici e cloro (prove 4-6-7-9) da noi precedentemente descritti.

In confronto con il sistema catalitico $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ [3] il sistema $TiCl_3-[(C_5H_5)_2 TiAl(C_2H_5)_2]_2$ è meno attivo, ma fornisce polipropileni a più alto peso molecolare e aventi un maggior contenuto di macromolecole isotattiche (prove 7 e 8).

La più alta stereospecificità e il più alto peso molecolare ottenuto, possono essere attribuiti al fatto che avvengano in maniera più limitata i trasferimenti tra catene polimeriche in accrescimento e gruppi alchilici presenti nel sistema catalitico, rispetto a quello che si verifica con il sistema catalitico $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$.

Ciò dovrebbe essere accompagnato da una minore probabilità di inversione nella configurazione sterica delle unità monomeriche che entrano nella catena polimerica [4].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 2975 (1957);
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, « La Ricerca Scientifica », Suppl. 28 (1958).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 755 (1958).
- [3] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, « Gazzetta Chimica Italiana », 87, 570 (1957).
- [4] G. NATTA, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 24, 246 (1958).

RENDICONTI - Febbraio 1959

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 14 febbraio 1959

INDICE

NOTE DI SOCI

COLONNETTI G., Caratteristiche geometriche dei cicli di isteresi elastica. Nota V	Pag.	111
FERRARI C., Sul flusso transonico con onda d'urto attaccata ($M_\infty < 1$): caso del moto stazionario. Nota I	»	114
BOAGA G., Su talune questioni relative alla funzione di Roche sulla distribuzione della densità nello interno della Terra	»	123
CALOI P., Sui tempi di tragitto delle onde sismiche nell'interno della Terra, con particolare riguardo al mantello terrestre	»	130
BONINO G. B., CHIORBOLI P. e FABBRI G., Spettri Raman ed ultrarossi di cianuri complessi a simmetria D_{4h} . (Nichelocianuri e palladiocianuri di sodio e potassio) (pres. dal Socio G. B. Bonino)	»	137
CAGLIOTI V. e FURLANI C., Sulla costante di forza di stretching del legame boro-idrogeno nello ione tetraedrico BH_4^- (pres. dal Socio V. Caglioti)	»	147
NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., GIANNINI U. e CESCA S., Un nuovo complesso metallorganico cristallizzabile contenente titanio e alluminio e sue proprietà catalitiche nella polimerizzazione delle olefine (pres. dal Socio G. Natta)	»	150
NATTA G., CORRADINI P. e ALLEGRA G., Struttura cristallina della forma γ del tricloruro di titanio	»	155
GAUDIANO G., RICCA A. e QUILICO A., Sul comportamento chimico dei diisossazoli (pres. dal Socio A. Quilico)	»	164
ANDREATTA C., Nuove osservazioni sulla serie basale della zona meridionale del sistema vulcanico atesino	»	172
ROSSI FANELLI A., ANTONINI E. e CAPUTO A., Ricerche sulle relazioni tra proprietà molecolari e funzionali della emoglobina (pres. dal Corrisp. A. Rossi Fanelli)	»	179

NOTE PRESENTATE DA SOCI

APARO E., Sulla risoluzione numerica delle equazioni integrali di Volterra di seconda specie (pres. dal Socio M. Picone)	»	183
GRAIFF F., Soluzione tensoriale generale delle equazioni indefinite di equilibrio per una membrana (pres. dal Socio B. Finzi)	»	189
NOCILLA S., Sull'esistenza di punti con accelerazione infinita sul contorno di profili alari con curvatura finita in corrente transonica (pres. dal Corrisp. C. Ferrari)	»	197
SCONZO P., Sul calcolo automatico della soluzione del problema fondamentale della navigazione astronomica (pres. dal Socio M. Picone)	»	207
INGHILLERI G., Triangolazione aerea analitica con dati ausiliari (pres. dal Corrisp. L. Solaini)	»	210

Segue in quarta pagina.

DEMICHÉLIS F., Spettroscopia α a scintillazione (pres. dal Socio <i>E. Perucca</i>)	Pag. 221
SALVETTI O., Costanti di forza dello ione complesso $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^-$ (pres. dal Socio <i>G. B. Bonino</i>)	» 225
FERRONI E. e GABRIELLI G., Soluzioni solide Benzolo-Tiofene e attività capillare delle loro soluzioni esaniche in funzione della temperatura (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 231
GRÜNANGER P. e FABBRI E., Acido fulminico e diacetilene (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 235
RICCA A. e GAUDIANO G., Sintesi del 3,5'-diisossazolo (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 240
COLONNA M., Diazometano ed azoici N-eterociclici coniugati simmetrici (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 248
ARENA M., Caratteristiche ecologiche degli organi vegetativi giovanili di <i>Abies nebrodensis</i> (Lojac.) Mattei, desunte dalla loro struttura (pres. dal Socio <i>A. Chiarugi</i>)	» 252
VANNINI E. e STAGNI A., Nuove indagini sull'origine ed il differenziamento delle cellule germinali nel Polichete ermafrodita <i>Spirorbis pagenstecheri</i> (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 259
PAGGI L. e BIOCCA E., Su un trematode parassita della volpe in Italia: <i>Lypersosomum vulpis</i> n. sp. (pres. dal Socio <i>V. Puntoni</i>)	» 266
MARRÈ E. e SERVETTAZ O., Sul meccanismo di adattamento a condizioni osmotiche estreme in <i>Dunaliella salina</i> . - II. Rapporto fra concentrazioni del mezzo esterno e composizione del succo cellulare (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 272
TOGNOLI L. e MARRÈ E., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XXIV. La capacità dell'acido ascorbico di inibire la crescita è legata alla sua ossidazione ad acido deidroascorbico (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 278
POMPEIANO O. e COTTI E., Dimostrazione dell'esistenza di proiezioni localizzate cerebello-deitersiane (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 284
FADIGA E., VON BERGER G. P. e BONA CARUTTI M., Effetti del trattamento cloralesico locale sui potenziali corticocerebellari spontanei e su quelli provocati dall'attivazione della via ottica primaria (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 288
SABBADIN A., Autofecondazione nelle colonie di <i>Botryllus schlosseri</i> (Pallas) (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 294

C O M M E M O R A Z I O N I

ROSSI-FANELLI A., Commemorazione del Socio Gaetano Quagliariello	» 298
Personale accademico	» 307
Comunicazioni varie	» 307
Presentazione di Note e Memorie	» 308
Relazioni di Commissioni	» 308
Presentazione di libri	» 308
Congressi	» 309
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 14 febbraio 1959	» 310

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

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