

326

~~318~~

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. — *Struttura cristallina della forma γ del tricloruro di titanio* (*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

PREMESSA. — Studi eseguiti presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sul polimorfismo del TiCl_3 [1] (componente di sistemi catalitici usati nella sintesi stereospecifica di poliolefine e polidiolefine) avevano portato alla descrizione di tre diverse forme cristalline da noi denominate α , β e γ .

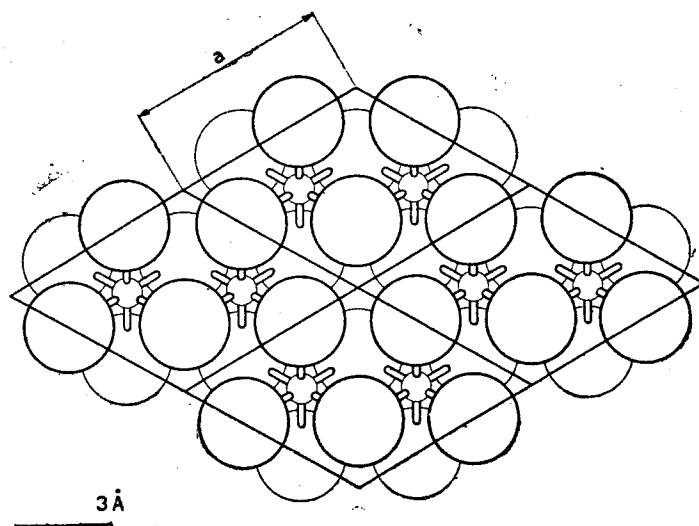


Fig. 1. — Modello della struttura del TiCl_3 - α secondo Reed e Mac Wood. I cerchi grandi indicano atomi di cloro, i cerchi piccoli atomi di titanio.

La forma α , quella più nota, era già stata interpretata da Klemm [2] sulla base di un reticolo a strati, in cui ad ogni due strati di atomi di cloro, che si susseguono secondo un impacchettamento esagonale compatto, si alterna uno strato di atomi di titanio. Successivamente J. W. Reed e G. E. Mac Wood [2] descrivevano un modello di struttura, leggermente diverso [3], della stessa modificazione, sul quale ritorneremo in seguito.

La forma β è stata da noi strutturalmente determinata [1] sulla base di un reticolo che differisce dal reticolo della forma α perché gli atomi di titanio si intercalano senza alternanze fra gli strati degli atomi di cloro, che obbediscono ancora ad un impacchettamento esagonale compatto.

Oggetto della presente nota è la determinazione della struttura della forma γ , di cui già precedentemente avevamo indicato un metodo di preparazione.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 14 febbraio 1959.

La forma γ , come vedremo, presenta notevoli analogie strutturali con la forma α , che giustificano l'eguaglianza di colore (violetto), di densità e la stretta analogia nel comportamento chimico.

INTERPRETAZIONE STRUTTURALE DELLA FORMA γ . - I dati roentgenografici, che caratterizzano la forma γ , sono riportati nella Tabella I. In molte preparazioni si può osservare la presenza di forma α , rilevabile dalle riflessioni a $d = 2,73; 2,13$ e $1,66 \text{ \AA}$ (vedi Tabella I riportata in un precedente lavoro [1]).

Entrambe le forme già studiate del TiCl_3 , la α e la β , presentano un impacchettamento compatto (esagonale) degli atomi di cloro. Ciò è dovuto al grande raggio dell'anione (circa $1,80 \text{ \AA}$) rispetto a quello del catione (circa $0,70 \text{ \AA}$), che consente a quest'ultimo di assestarsi nei vuoti lasciati dall'impacchettamento degli atomi di cloro. Anche per la forma γ si è partiti perciò dal presupposto di un impacchettamento compatto di atomi di cloro.

Lo spettro della forma γ , in luogo di una riga molto intensa attorno a $d = 2,73 \text{ \AA}$, caratteristica delle forme α e β , presenta una riga, pure molto intensa, a $d = 2,51 \text{ \AA}$. Poiché la prima di dette righe è dovuta in modo prevalente al contributo degli atomi di cloro alla diffrazione, che, nelle due forme citate α e β , obbediscono ad un impacchettamento esagonale compatto, si è considerato per la forma γ un diverso tipo di impacchettamento compatto, tale da giustificare la presenza di questa riga, e lo si è trovato in un impacchettamento cubico a facce centrate che, come è noto, consente un'ottima egualmente densa occupazione dello spazio. Tale impacchettamento cubico risulta naturalmente limitato ai soli atomi di cloro.

Quanto alla disposizione degli atomi di titanio, avevamo osservato che la riga a $d = 5,91 \text{ \AA}$, caratteristica della forma α rispetto alla β , è dovuta alla diffrazione dei piani reticolari coincidenti cogli strati degli atomi di titanio, ripetentisi con periodicità doppia rispetto a quella degli strati di atomi di cloro. Poiché tale riflesso è presente anche nello spettro della forma γ , questa considerazione ci ha permesso di concludere che anche in essa, con ogni probabilità, gli atomi di titanio sono disposti in modo tale che uno strato di essi si alterna a due di atomi di cloro.

Abbiamo perciò ritenuto opportuno ricercare il modo di impacchettamento degli atomi di Ti nella forma γ del TiCl_3 , procedendo in stretta analogia con quanto già trovato per la forma α .

È facilmente dimostrabile, per la forma α , che è possibile trasformare l'assetto preciso dato da Klemm agli atomi di titanio in uno di tipo statistico, senza modificare il valore calcolato di tutti i riflessi con $l = 3n$ (n intero), che comprendono tutti quelli più intensi. Basta per questo aggiungere alla disposizione $6c$) del gruppo spaziale $R\bar{3}$, data da Klemm, con

$$x = 0 \quad , \quad y = 0 \quad , \quad z = 1/3,$$

una disposizione del tipo $3a$) con

$$x = 0 \quad , \quad y = 0 \quad , \quad z = 0,$$

ottenendo così un assetto di nove posizioni in cui gli atomi di titanio saranno statisticamente distribuiti. Ad ognuna di queste posizioni va attribuita, in sede di calcolo, una concentrazione $2/3$ in atomi di titanio.

Abbiamo analogamente osservato che disponendo 6 atomi di cloro nella disposizione 6 *c*) del gruppo spaziale $R \bar{3}$ [4], con:

$$x = 0 \quad , \quad y = 0 \quad , \quad z = 0,254 \quad ; \quad (a' = 3,54 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 17,40 \text{ \AA}),$$

ottenendo così un impacchettamento cubico compatto, e due atomi di titanio statisticamente in due delle tre posizioni 3 *a*) (con $x = 0, y = 0, z = 0$), ottenevamo - come dimostra la Tabella I, una buona giustificazione, della posizione e dell'intensità dei riflessi più importanti. Tutti i riflessi con:

$$-h + k + l = 3n \quad (n \text{ intero})$$

sono, in questo gruppo spaziale, estinti.

Il valore della coordinata z è stato dedotto dalla ipotesi che la distanza Ti-Cl fra un atomo di titanio ed ognuno dei 6 atomi di cloro ottaedricamente coordinati, in analogia coi dati di Klemm per il $\text{TiCl}_3\text{-}\alpha$, sia di 2,47 Å; e che, in accordo coi dati roentgenografici da noi ottenuti, la lunghezza del lato a della cella (pari alla distanza Cl-Cl fra atomi di uno stesso strato) sia di 3,54 Å e quella dell'asse c della stessa sia di 17,40 Å.

Nel calcolo delle intensità sulla base del modello indicato, abbiamo moltiplicato il valore di F_{hkl}^2 per la molteplicità n di ogni riflesso e per il fattore di Lorentz e polarizzazione:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} .$$

Le intensità osservate sono state dedotte da una valutazione visuale dell'intensità locale effettuata su tutta la larghezza della riga. Non abbiamo invece tenuto conto delle correzioni dovute all'assorbimento della radiazione ad opera della polvere cristallina; l'effetto dell'assorbimento, che diminuisce coll'aumentare dell'angolo 2θ , è d'altronde in certa misura compensato dall'effetto del fattore termico, avente l'andamento opposto, che abbiamo pure trascurato.

Come si vede dalla tabella, diversi riflessi deboli e debolissimi non sono interpretati sulla base di questo modello, che tuttavia può essere ragionevolmente ritenuto interpretativo delle caratteristiche più importanti (in particolare del modo di impacchettamento) della struttura vera. Per una interpretazione più accurata della medesima, abbiamo fatto pertanto l'ipotesi che i riflessi non ancora giustificati dipendano soltanto da un più preciso ordine degli atomi di titanio. Abbiamo quindi effettuato la scelta del nuovo gruppo spaziale in modo coerente con queste premesse, verificando che l'intensità di tutti i riflessi già calcolati conservassero lo stesso valore e che i nuovi riflessi, dovuti solo al contributo alla diffrazione degli atomi di titanio, e quindi in genere più deboli dei precedenti, coincidessero con i riflessi osservati da interpretare.

TABELLA I.

Indici $R\bar{3}$ ($a' = 3,54 \text{ \AA}$, $c = 17,40 \text{ \AA}$)	d_{hkl} oss. (\AA)	d_{hkl} calc. (\AA)	I osserv.	I calcolata (Cu K α)	
0 0 3	5,80	5,80	<i>f</i>	46,7	
—	5,32	—	<i>d</i>	—	
—	5,07	—	<i>md</i>	—	
—	4,54	—	<i>d</i>	—	
—	3,91	—	<i>dd</i>	—	
—	3,36	—	<i>dd-</i>	—	
1 0 1	3,01	3,02	<i>md</i>	14,8	
0 0 6	2,89	} 2,90	<i>mf</i>	7,2	
1 0 $\bar{2}$	2,89			21,6	
1 0 4	2,51	2,51	<i>ff</i>	98,3	
—	2,42	—	<i>ddd</i>	—	
1 0 $\bar{5}$	2,29	2,30	<i>dd-</i>	4,0	
—	2,27	—	<i>ddd</i>	—	
1 0 7	1,95	} 1,94	<i>d</i>	8,1	
0 0 9				1,93	0,4
1 0 $\bar{8}$	1,77	} 1,77	<i>f</i>	31,4	
1 1 0				1,77	31,9
1 1 3	1,69	1,69	<i>m</i>	7,2	
2 0 $\bar{1}$	—	1,53	—	1,6	
1 0 10	1,51	} 1,51	<i>m</i>	2,4	
1 1 6				1,51	4,9
2 0 2				1,51	2,5
0 0 12	1,46	1,45	<i>d</i>	5,1	
2 0 $\bar{4}$	1,44	1,44	<i>md</i>	15,2	
1 0 $\bar{11}$	1,41	1,41	<i>dd</i>	3,6	
2 0 5	—	1,40	—	0,7	
1 1 9	1,31	} 1,31	<i>ddd</i>	0,5	
2 0 $\bar{7}$				1,30	2,1
2 0 8	1,25	1,25	<i>d</i>	9,7	
1 0 13	—	1,23	—	0,1	
0 0 15	—	1,16	—	0,8	
2 1 1	—	1,16	—	0,6	
1 0 $\bar{11}$	—	1,15	—	0,9	
2 0 $\bar{10}$	—	1,15	—	1,0	
2 1 $\bar{2}$	—	1,15	—	1,1	
1 1 12	1,12	1,12	<i>m</i>	13,4	

Abbiamo constatato come tali condizioni venissero effettivamente soddisfatte scegliendo il gruppo spaziale $P_{3_1 12}$ (o il suo enantiomorfo $P_{3_2 12}$), con opportune coordinate degli atomi, triplicando l'area di base della cella elementare precedentemente data ($a = \sqrt{3} a'$) e lasciando inalterata la lunghezza dell'asse c (vedi figg. 2 e 3).

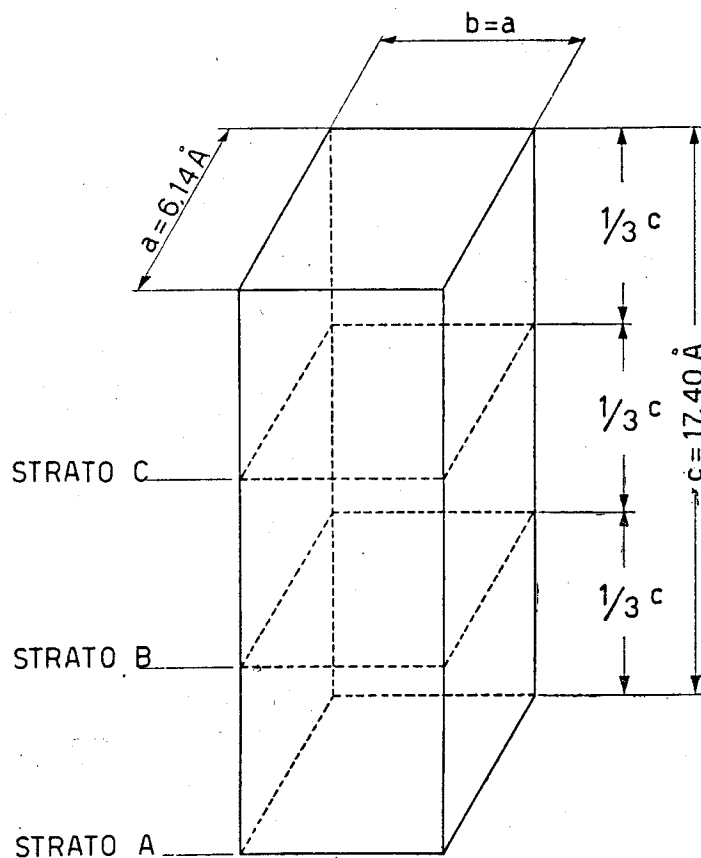


Fig. 2. - Cella elementare del $TiCl_3-\gamma$.

Lungo l'asse c si ripetono ordinatamente gli strati del tipo $a)$, $b)$, $c)$, riportati in fig. 3, determinando un impaccettamento cubico compatto degli atomi di cloro.

Diamo quindi le coordinate degli atomi di cloro e di titanio:

$$\text{Cl: } 1^\circ \text{ set } (6c) \frac{1}{9}, \frac{\bar{1}}{9}, z; z = 0,254$$

$$2^\circ \text{ set } (6c) \frac{4}{9}, \frac{\bar{4}}{9}, z;$$

$$3^\circ \text{ set } (6c) \frac{7}{9}, \frac{\bar{7}}{9}, z;$$

$$\text{Ti: } 1^\circ \text{ set } (3a) \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, 0;$$

$$2^\circ \text{ set } (3a) \frac{7}{9}, \frac{\bar{7}}{9}, 0.$$

$$(a = 6,14 \text{ \AA}, c = 17,40 \text{ \AA}).$$

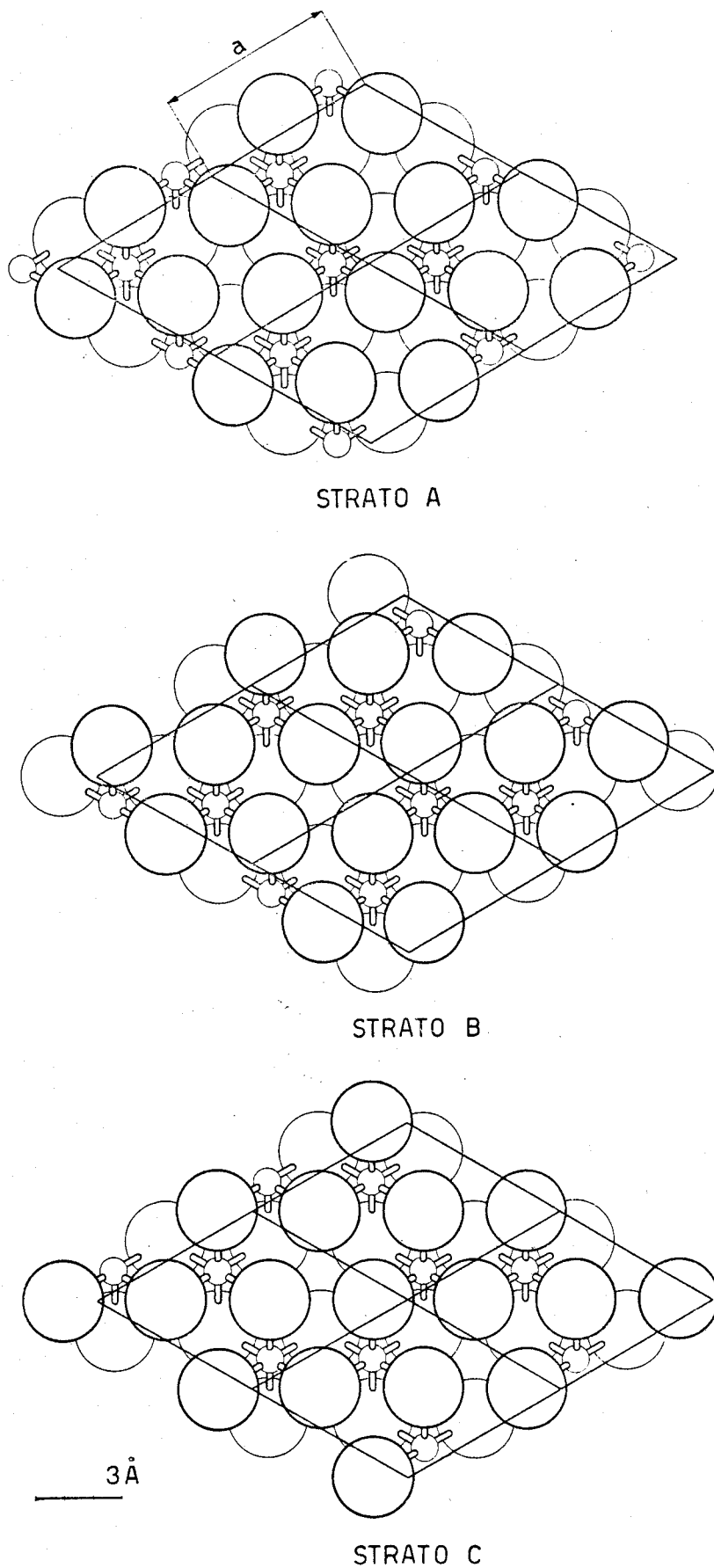


Fig. 3. - Modelli degli strati di atomi di titanio (cerchi piccoli) interposti tra strati di atomi di cloro, che si susseguono nella cella del $\text{TiCl}_3\text{-}\gamma$ secondo lo schema di fig. 2.

TABELLA II.

Indici hkl P $3_1 12$ ($a = 6.14 \text{ \AA}$, $c = 17.40 \text{ \AA}$)	Ind. corr. R $\bar{3}$	d_{hkl} oss. (\AA)	d_{hkl} calc. (\AA)	I osserv.	I calcolata (Cu K α)
0 0 3	0 0 3	5,80	5,80	<i>f</i>	46,7
1 0 0	—	5,32	5,30	<i>d</i>	6,5
1 0 1	—	5,07	5,09	<i>md</i>	11,6
1 0 2	—	4,54	4,53	<i>d</i>	8,7
1 0 3	—	3,91	3,92	<i>dd</i>	6,2
1 0 4	—	3,36	3,37	<i>dd-</i>	4,1
1 1 0	—	—	3,07	—	0,0
1 1 1	—	—	3,02	—	0,0
1 1 $\bar{1}$	1 0 1	3,01	3,02	<i>md</i>	14,8 } 14,8
1 0 5	—	—	2,91	—	2,7
0 0 6	0 0 6	2,89	2,90	<i>mf</i>	7,2
1 1 2	1 0 2	—	2,89	—	21,6 } 31,5
1 1 $\bar{2}$	—	—	2,89	—	0,0
1 1 3	—	—	2,71	—	0,0
2 0 0	—	—	2,66	—	1,0
2 0 1	—	—	2,63	—	1,9
1 0 6	—	—	2,55	—	1,8
2 0 2	—	—	2,53	—	1,7
1 1 4	—	—	2,51	—	0,0
1 1 4	1 0 4	2,51	2,51	<i>ff</i>	98,3 } 98,3
2 0 3	—	2,42	2,42	<i>ddd</i>	1,5
1 1 5	1 0 5	2,29	2,30	<i>da-</i>	4,0 } 4,0
1 1 $\bar{5}$	—	—	2,30	—	0,0
2 0 4	—	2,27	2,27	<i>ddd</i>	1,2 } 2,4
1 0 7	—	—	2,26	—	1,2
2 0 5	—	—	2,11	—	1,0
1 1 6	—	—	2,11	—	0,0
1 0 8	—	—	2,01	—	0,8
2 0 6	—	—	1,96	—	0,7
1 1 7	1 0 7	1,95	1,94	<i>d</i>	8,1 } 8,5
0 0 9	0 0 9	—	1,93	—	0,4
1 1 8	1 0 8	1,77	1,77	<i>f</i>	31,4 } 63,3
0 3 0	1 1 0	—	1,77	—	31,9
0 3 3	1 1 3	1,69	1,69	<i>m</i>	7,2
2 2 1	2 0 1	—	1,53	—	1,6
1 1 $\bar{10}$	1 0 10	—	1,51	—	2,4
0 3 6	1 1 6	1,51	1,51	<i>m</i>	4,9 } 9,8
2 2 $\bar{2}$	2 0 2	—	1,51	—	2,5
0 0 12	0 0 12	1,46	1,45	<i>d</i>	5,1
2 2 4	2 0 4	1,44	1,44	<i>md</i>	15,2
1 1 11	1 0 11	1,41	1,41	<i>dd</i>	3,6
2 2 5	2 0 5	—	1,40	—	0,7
0 3 9	1 1 9	1,31	1,31	<i>ddd</i>	0,5 } 2,6
2 2 7	2 0 7	—	1,30	—	2,1
2 2 8	2 0 8	1,25	1,25	<i>d</i>	9,7
1 1 13	1 0 13	—	1,23	—	0,1
0 0 15	0 0 15	—	1,16	—	0,8
1 4 1	2 1 1	—	1,16	—	0,6
1 1 14	1 0 14	—	1,15	—	0,9
2 2 10	2 0 10	—	1,15	—	1,0
1 4 2	2 1 2	—	1,15	—	1,1
3 0 12	1 1 12	1,12	1,12	<i>m</i>	13,4

La Tabella II dimostra come, con tale disposizione, tutti i riflessi, fino ai più deboli osservabili, vengano così interpretati, con buon accordo delle intensità e delle distanze reticolari.

Facciamo osservare incidentalmente che i riflessi non estinti del gruppo spaziale $R \bar{3}$, corrispondenti alla relazione tra gli indici:

$$-h + k + l = 3n \quad (n \text{ intero}),$$

corrispondono, nel nuovo gruppo spaziale, ai riflessi soddisfacenti alle relazioni:

$$h - k = 3m$$

$$h + l = 3n \quad (m \text{ ed } n \text{ interi}),$$

mentre tutti i riflessi dovuti alla precisazione delle posizioni degli atomi di titanio soddisfano alla relazione:

$$h - k = 3n \pm 1.$$

Si vede in tabella come per distanze d inferiori a $1,96 \text{ \AA}$ siano stati trascurati tutti i riflessi di quest'ultima classe. Abbiamo infatti potuto dimostrare, sulla base delle formule dei fattori di struttura, come tutti questi riflessi abbiano intensità sempre decrescenti proporzionalmente al quadrato dei fattori atomici, e a partire da tale distanza già trascurabili.

Si può a questo punto osservare come la sola considerazione dei riflessi con $l = 3n$ che Klemm fa per il $\text{TiCl}_3\text{-}\alpha$ [3] non possa consentirgli di scegliere, ad esempio, tra la disposizione precisa degli atomi di titanio da lui data e la disposizione statistica da noi discussa. In particolare, sempre sulla base dell'esame di questi soli riflessi, il $\text{TiCl}_3\text{-}\alpha$ di Klemm potrebbe venire a coincidere colla forma descritta da Reed e Mac Wood [2].

A proposito dei due tipi di impacchettamento, esagonale e cubico, degli atomi di cloro, si può dimostrare come il primo riflesso (in ordine di angoli 2θ di Bragg crescenti) molto intenso a $d = 2,73 \text{ \AA}$ (e corrispondente ai due riflessi sovrapposti 113 e $11\bar{3}$, secondo il gruppo spaziale di Klemm) debba comparire in ogni composto del tipo RX_3 avente un impacchettamento esagonale compatto per gli atomi X e a strati alternati per gli R, mentre il valore della sua distanza reticolare è funzione della distanza media X-X. Analogamente, il primo riflesso molto intenso a $d = 2,51 \text{ \AA}$ per il $\text{TiCl}_3\text{-}\gamma$, corrispondente agli indici $11\bar{4}$ nel gruppo spaziale $P_{3,12}$, che comprende atomi di cloro e di titanio tutti in fase, è caratteristico di un composto RX_3 in cui all'impacchettamento cubico degli atomi X si sovrapponga un impacchettamento degli R a strati alternati e perpendicolari ad un asse ternario. Diamo qui di seguito le relazioni lineari approssimate, da noi dedotte col calcolo, tra la distanza media δ tra gli atomi X ed il valore delle distanze reticolari d per i detti riflessi corrispondenti ai due tipi di impacchettamento; esse possono costituire un criterio immediato di ricono-

scimento del tipo di impacchettamento per un composto del tipo RX_3 con reticolo a strati:

$$d_{113} = 0,765 \delta$$

$$d_{114} = 0,707 \delta.$$

POSSIBILI CRITERI PER IL RICONOSCIMENTO DELLE VARIE FORME DI $TiCl_3$. — Le diverse forme cristalline del $TiCl_3$ presentano un particolare interesse per la loro attività catalitica nelle polimerizzazioni stereospecifiche. Citiamo a questo proposito il diverso comportamento stereospecifico dei catalizzatori preparati dalle forme violette o a strati (α e γ) del $TiCl_3$ rispetto a quelli preparati dalla forma a fibra (forma β) nel caso della polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene [5].

I catalizzatori preparati dalle forme α e γ presentano analogo comportamento stereospecifico e promuovono entrambi la formazione di polibutadiene cristallino a concatenamento 1-4 trans; quelli preparati dalla forma β portano invece in certe condizioni a formazione di macromolecole costituite prevalentemente da unità monomeriche 1-4 cis. Pertanto accenneremo qui rapidamente ad alcuni criteri semplici che possono essere applicati al riconoscimento, anche quantitativo, delle tre forme α , β , e γ in una loro eventuale miscela.

La riflessione a $d = 5,80 \text{ \AA}$ può servire a caratterizzare la presenza tanto della forma α quanto della forma γ ; in particolare il suo fattore di struttura ha un valore eguale per entrambe le forme. L'intensità di tale riflesso è pertanto proporzionale alla quantità di $TiCl_3$ presente nelle forme con reticolo a strati ($\alpha + \gamma$).

Come criterio per stabilire la presenza della forma β , può essere usata la riga con $d = 5,43 \text{ \AA}$, caratteristica di tale forma. Qualora occorra stabilire il rapporto tra forma α e forma γ presente in un campione di $TiCl_3$, può essere utilizzata la riga a $d = 2,51 \text{ \AA}$, caratteristica della sola forma γ , e la riga a $d = 2,73 \text{ \AA}$, caratteristica della forma α in assenza della β .

Una valutazione quantitativa delle varie forme è possibile su queste basi e viene da noi effettuata correntemente per la caratterizzazione dei catalizzatori usati nelle polimerizzazioni stereospecifiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI e L. PORRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (8), 24, 121 (1958).
- [2] J. W. REED, G. E. MAC WOOD, Comunicazione tenuta al 135° Congresso di S. Francisco dell'« America Chemical Society » (13-18 aprile 1958).
- [3] W. KLEMM, E. KROSE, « Z. Anorg. Chem. », 253, 209 (1947).
- [4] *Intern. Tables for X-Ray Crystallography*, The Intern. Union of Crystallography, Birmingham (1952).
- [5] G. NATTA, L. PORRI, L. FIORE, Comunicazione presentata all'VIII Congresso Naz. di Chimica, Torino, maggio 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 $D_4 h$. (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.

DEMICHIELIS 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 BIOCICA 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 cloralosico 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

COMMEMORAZIONI

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.