

329 ~~905~~
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. 1 - Gennaio 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. — *Modificazione mesomorfa smettica del polipropilene isotattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, MARIO PERALDO e PAOLO CORRADINI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una precedente comunicazione a questa Accademia si era brevemente riferito sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico, preparato coi metodi di polimerizzazione stereospecifica scoperti nel nostro Istituto (1).

In questa Nota desideriamo mettere in evidenza che è possibile ottenere una forma solida metastabile del polipropilene isotattico, che per brevità chiameremo nel corso del lavoro modificazione II, differente per alcune proprietà fisiche dalla modificazione stabile cristallina (modificazione I), già descritta nei nostri precedenti lavori. Essa può essere ottenuta facilmente raffreddando bruscamente in acqua fredda lamine di polimero, di pochi decimi di millimetro di spessore, previamente riscaldate al di sopra della loro temperatura di fusione (176° C).

La modificazione II può essere trasformata nella modificazione I, in modo rapido e completo, per riscaldamento a temperature vicine a quelle in cui si inizia la fusione (140-150° C). Riscaldando a temperature inferiori a 140° C, la trasformazione, pur avvenendo ancora rapidamente, raggiunge dei valori limite via via decrescenti, tanto che al disotto dei 70° C non è più apprezzabile alcun cambiamento dei campioni. Per questo motivo per ottenere la modificazione II esente dalla modificazione I conviene effettuare un rapido raffreddamento del polimero fuso operando su lamine sottili.

Analogie e differenze di struttura tra le modificazioni I e II sono state da noi dedotte attraverso un esame ai Raggi X e all'infrarosso di campioni di polipropilene isotattico che hanno subito trattamenti termici diversi.

Nella fig. 1 sono confrontati gli spettri di assorbimento nell'infrarosso, tra 7 e 13 μ , di un campione di polipropilene isotattico ottenuto raffreddando bruscamente il polimero fuso (modificazione II), dello stesso campione dopo 5 minuti di riscaldamento a 140° C (modificazione I), e allo stato fuso.

Nella fig. 2 sono confrontati gli spettri di diffrazione ai raggi X (CuK α), registrati con un contatore di Geiger nella regione angolare tra $2\vartheta = 5^\circ$ e $2\vartheta = 30^\circ$ di un campione di polimero isotattico nelle modificazioni I e II e di un campione di polimero atattico amorfo.

È interessante osservare che la densità del campione contenente la modificazione II (0,88) è molto minore di quella dello stesso campione ricotto contenente la modificazione I (0,92) ed è invece maggiore della densità del

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

(**) Nella seduta del 10 gennaio 1959.

(1) G. NATTA, P. CORRADINI, « Atti Acc. Naz. Lincei », Memorie, 4, 73 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, « Rend. Acc. Lincei », 21, 365 (1956).

polipropilene atattico amorfo (0,85). Come risulta dalle figure, anche gli spettri ai raggi X sono notevolmente differenti.

Gli spettri IR delle due modificazioni sono invece molto simili tra di loro e mostrano solo piccole differenze di frequenza e maggiori di intensità. Era stato osservato⁽²⁾ che lo spettro infrarosso della modificazione I del polipropilene isotattico è determinato essenzialmente dalla conformazione ad elica

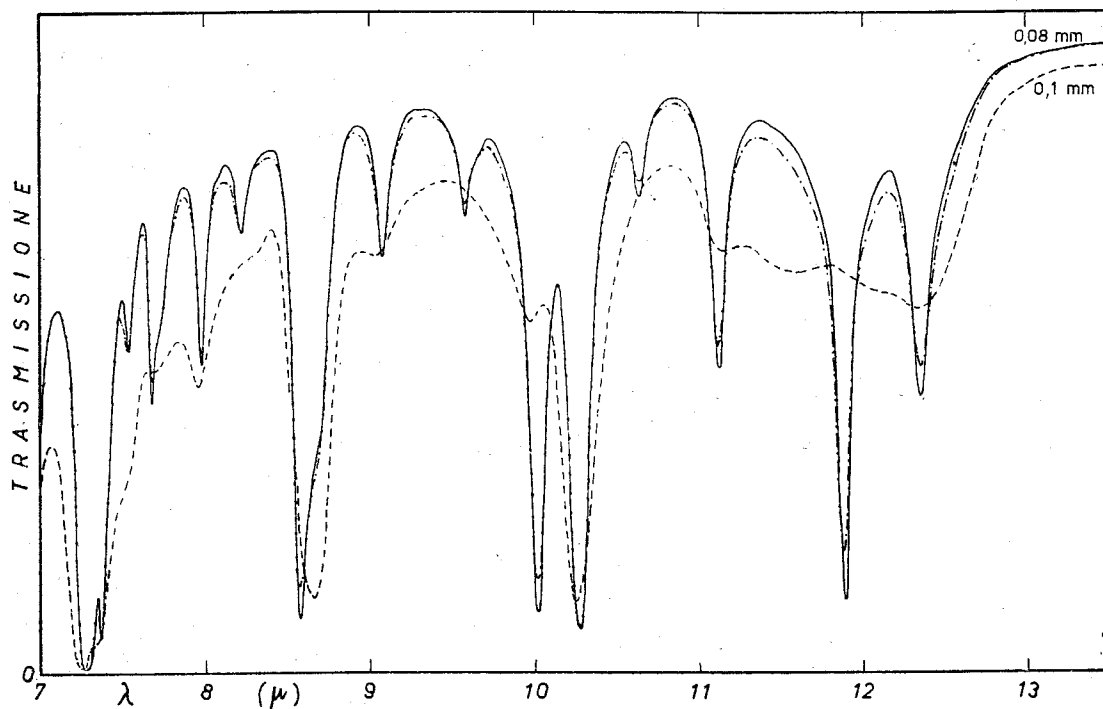


Fig. 1. — Spettri di assorbimento infrarosso di un campione di polipropilene isotattico.

————— modificazione I
 - - - - - modificazione II
 - · - · - · fuso

trigira delle macromolecole, mentre non erano stati osservati effetti dovuti ad interazioni tra macromolecole vicine nel cristallo. La notevole somiglianza degli spettri IR delle due modificazioni dimostra che anche nella modificazione II le catene, per una frazione notevole della loro lunghezza, sono avvolte ad elica trigira. Le differenze osservate nella densità e negli spettri X devono perciò essere attribuite ad un differente impacchettamento laterale delle macromolecole, che, come abbiamo visto, ha scarso effetto sullo spettro infrarosso.

Infatti, i primi tre picchi dello spettro ai raggi X della modificazione I, che sono diffratti da piani cristallografici paralleli agli assi delle catene, si riducono, nello spettro ai raggi X della modificazione II, ad un unico alone molto largo, che non riteniamo però possa attribuirsi alla sovrapposizione delle diffrazioni slargate di tali picchi. Si ritrova invece slargato ed in posizione apparentemente non modificata il 4° picco della modificazione I, che è

(2) M. PERALDO, lavoro presentato all'VIII Congresso di Chimica - Torino, maggio-giugno 1958 (in corso di stampa sulla « Gazz. Chim. It. »).

assente nello spettro del polimero atattico, che corrisponde ad un piano non parallelo all'asse della catena. Questo indica una mancanza di regolarità nell'impacchettarsi delle macromolecole tra loro, ma non necessariamente una

mancanza di parallelismo, che è peraltro condizione necessaria per ottenere un'associazione sufficientemente densa.

In effetti la modificazione II del polipropilene isotattico può venire orientata perfettamente sotto stiro ed in tale stato fornisce uno spettro di fibra ai raggi X, in cui il largo alone con massimo a $5,85 \text{ \AA}$ si orienta sull'equatore del film, confermando che è causato dall'interferenza di onde difratte perpendicolarmente all'asse della fibra, come i primi tre picchi della modificazione I. Il periodo di identità misurabile sullo spettro di fibra è di $6,5 \text{ \AA}$, ossia lo stesso della modificazione I. Tale periodo risulta nettamente definito, in contrasto con lo slargamento dei punti del reticolo reciproco nelle direzioni ad esso perpendicolari.

Il corrispondente spettro all'infrarosso presenta un ottimo grado di orientamento e sostanzialmente è lo stesso spettro che viene fornito da campioni stirati della modificazione I.

Dall'insieme dei risultati sperimentali ottenuti, riteniamo si possano trarre le seguenti conclusioni:

1° La modificazione II contiene tratti di macromolecole di polipropilene isotattico aventi una conformazione ad elica trigira, associati in fasci paralleli.

2° L'impacchettamento laterale delle catene polimeriche, che corrisponde ad una distanza media tra le catene di circa $6,4 \text{ \AA}$, è meno denso e manca della

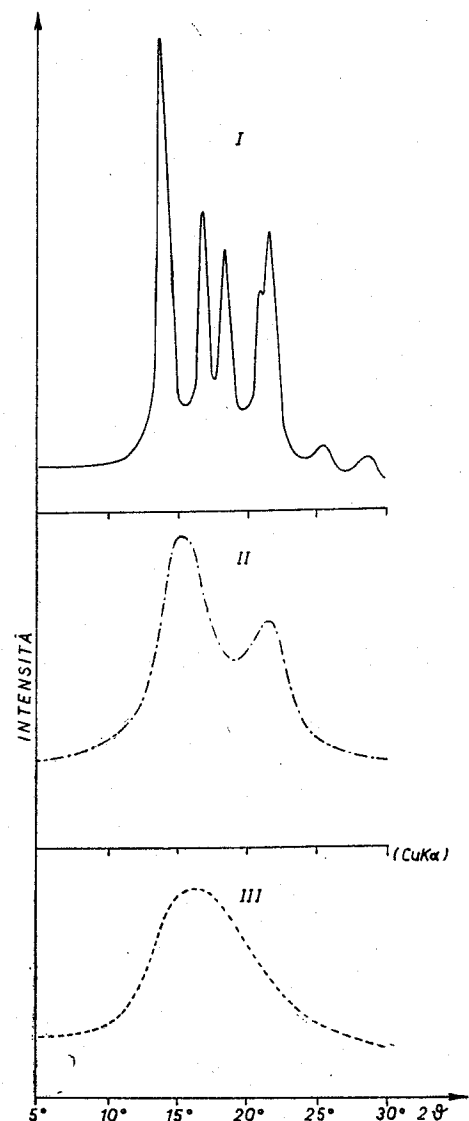


Fig. 2. - Spettri di diffrazione ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di un campione di polipropilene isotattico e di un campione di polipropilene atattico amorfo.

————— modificazione I
 - - - - - modificazione II
 - - - - - atattico amorfo

regolarità di quello della modificazione I da noi precedentemente descritta.

Riteniamo che la struttura della modificazione II possa essere convenientemente descritta, supponendo che, in essa, a differenza di quanto risulta per la modificazione I, tratti di catene rispettivamente a conformazione di elica ternaria destra e sinistra, pur disponendosi paralleli tra di loro, si distribuiscono in modo disordinato nelle direzioni perpendicolari agli assi delle catene stesse. Le macromolecole sarebbero insomma associate in tanti piccoli

fasci, e tali piccoli fasci sarebbero capaci di parallelizzarsi nei campioni orientati per stiro.

I risultati di questo studio, oltre a permettere una definizione strutturale di una modificazione paracrystallina smettica⁽³⁾ del polipropilene, ci consentono alcune osservazioni critiche sulla validità e confrontabilità dei metodi che possono venire usati per determinare la cristallinità del polipropilene. Tali osservazioni verosimilmente non si devono ritenere limitate al caso specifico dei polimeri qui esaminati, ma possono assumere un significato di carattere generale.

La determinazione della cristallinità attraverso misure di densità ha un significato soltanto quando è possibile la coesistenza di non più di due modificazioni, una amorfa ed una cristallina, ossia quando non possono coesistere, sia pure in stato metastabile, due modificazioni diversamente ordinate.

La misura dell'intensità delle bande infrarosse, che sono assenti nello stesso polimero allo stato amorfo, non può essere considerata sempre come un criterio sufficiente per determinare il grado di cristallinità di un polimero, inteso come misura del grado di regolarità tridimensionale del polimero stesso.

Infatti tali bande possono essere dovute, come nel caso del polipropilene, all'esistenza di catene regolarmente spiralizzate ed appaiono pressoché indipendenti dal tipo di ordine laterale da esse realizzato. La regolarità nella conformazione della catena può essere causata dalla tendenza delle catene a parallelizzarsi tra loro, anche senza che, per ragioni cinetiche, si riesca a realizzare un reticolo tridimensionalmente ordinato. Infatti nella forma di polipropilene ottenuta per tempera, in cui è assente la modificazione cristallina I, si osserva all'infrarosso un'apparente cristallinità non molto inferiore a quella misurata sugli stessi campioni dopo ricottura, che presentano invece alta cristallinità anche ai raggi X⁽⁴⁾.

Nel caso del polipropilene, il metodo infrarosso fornisce la concentrazione di catene a spiralizzazione ternaria (modificazione I + modificazione II), mentre il metodo roentgenografico risulta più adatto per determinare la concentrazione della fase termodinamicamente più stabile (modificazione I).

Mentre i metodi di misura della cristallinità coi raggi X appaiono più idonei per determinare la regolarità dell'impacchettamento laterale delle catene, l'associazione dei tre metodi (raggi X, infrarosso e densità) può consentire una migliore e più completa interpretazione dei diversi tipi di regolarità coesistenti.

I risultati di questo lavoro confermano come nei polimeri aventi struttura ordinata di tipo isotattico (nel nostro caso polipropilene) possono esistere modificazioni metastabili smettiche a grado intermedio di ordine tra stato cristallino tridimensionalmente ordinato e stato amorfo completamente disordinato.

(3) H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, vol. III, p. 18, Springer-Verlag (1955).

(4) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, « Rend. Acc. Lincei », 22, 615 (1957).

RENDICONTI - Gennaio 1959

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 10 gennaio 1959

INDICE

NOTE DI SOCI

SEVERI F., Nuove relazioni fra il genere aritmetico d'una ipersuperficie generale A tracciata sopra una varietà algebrica e i generi aritmetici delle varietà caratteristiche di A	Pag.	3
COLONNETTI G., Verifica sperimentale di presunti rapporti tra deformazioni elastiche e deformazioni plastiche. Nota IV	»	6
BOAGA G., Sul calcolo delle quote ortometriche normali e convenzionali	»	9
NATTA G., PERALDO M. e CORRADINI P., Modificazione mesomorfa smettica del polipropilene isotattico (pres. dal Socio G. Natta)	»	14
PIONTELLI R., Elettrodo di riferimento per misure in bagni a base di fluoruri fusi	»	18
FADIGA E., VON BERGER G. P. e PUPILLI G. C., Effetti della stimolazione della via ottica primaria sull'attività elettrica del <i>brachium pontis</i> e del <i>brachium conjunctivum</i> di Gatto (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	»	21
GRANDI G., Alleloparassitismo. Una forma reversibile di parassitismo protelico.	»	30

NOTE PRESENTATE DA SOCI

SINGER I., Remarque sur un théorème d'approximation de H. Yamabe (pres. dal Socio M. Picone)	»	33
MAISANO F., Sulle k -calotte contenute in una quadrica rigata di $S_{3,q}$ (pres. dal Socio B. Segre)	»	35
COLONNA M., Arilazione dell'N-ossido di piridina con i sali di diazonio (pres. dal Socio A. Quilico)	»	39
NOCCHI M., Sulla presenza del Cretaceo e dell'Eocene nella serie degli « scisti policromi » affiorante nella parte meridionale dei Monti del Chianti (pres. dal Socio G. Merla)	»	43
BELLINI L., Studio delle fenilfosfatasi nello sviluppo di <i>Artemia solina</i> Leach (pres. dal Socio G. Cotronei)	»	47
URBANI E. e ROSSI M., Osservazioni sulle dipeptidasi nello sviluppo embrionale (post-diapausa) del <i>Bombyx mori</i> (pres. dal Socio G. Cotronei)	»	54
MARIN G. e SABBADIN A., Sviluppo e differenziamento delle gonadi in <i>Lacerta sicula campestris</i> (Betta) (pres. dal Corrisp. U. D'Ancona)	»	59
TREZZI F., PEGORARO L. e VACCARI E., Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. - II. Caratteristiche della radice di pisello (pres. dal Socio S. Tonzig)	»	63
HONSELL E., Sull'esistenza di un gradiente citofisiologico nelle colonie di <i>Oscillatoria irrigua</i> Kütz., messo in evidenza dall'accumulo protoplasmatico « in vivo » del fluorocromo uranina (pres. dal Corrisp. R. Savelli)	»	74
GUALTIEROTTI T. e PASSERINI D., Determinazione della soglia delle risposte rotatorie cerebellari dal flocculo-nodulo del gatto curarizzato (pres. dal Socio R. Margaria)	»	79

GALLITELLI L. e GUALTIEROTTI T., Variabilità di alcuni caratteri funzionali elementari del sistema nervoso centrale rilevati nell'uomo (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	Pag. » 83
MONESI V., Nuovi particolari sulle connessioni nervose dei nuclei marginali maggiori del midollo spinale degli Uccelli (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>). »	87
FRACCARO M., La morfologia di colonie cellulari originate da cellule isolate del rene fetale umano (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	» 90
BOMPIANI G. D., Sulla presenza di granuli caratteristici nelle cellule del tessuto specifico di conduzione a livello del tronco comune del fascio di His nel ratto (pres. dal Socio <i>G. Bompiani</i>).	» 91
CHIEFFI G. e CARFAGNA M., Variazioni del contenuto della fosfatasi alcalina nell'intestino di <i>Rana esculenta</i> durante la metamorfosi (pres. dal Corresp. <i>G. Montalenti</i>)	» 94
MINGANTI A., Lo sviluppo di andromerogoni ibridi <i>Ascidia malaca</i> (♀) × <i>Phallusia mamillata</i> ♂ (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 99
Personale accademico	» 105
Presentazione di Note e Memorie	» 105
Comunicazioni varie	» 106
Congressi	» 108
Presentazione di libri	» 108
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 10 gennaio 1959	» 109

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1959 è il seguente:

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

Gli abbonati possono chiedere l'invio raccomandato dietro aggiunta di lire 500 per l'Italia e di lire 1.200 per l'Estero.

Per i singoli fascicoli e per l'annate arretrate, rivolgersi all'Accademia Nazionale dei Lincei - Ufficio Pubblicazioni - Via della Lungara, 10 - Roma - Tel. 652-425.

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

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