

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. 5 - Maggio 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.** — *Studio dei processi di inversione di configurazione sterica nella polimerizzazione stereospecifica del propilene*<sup>(\*)</sup>. Nota di GIULIO NATTA e ITALO PASQUON, presentata<sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. NATTA.

Nella polimerizzazione anionica coordinata delle  $\alpha$ -olefine, malgrado l'impiego di catalizzatori stereospecifici, ogni singola unità monomerica, all'atto della sua addizione alle catene in accrescimento, assume talvolta una configurazione sterica enantiomorfa rispetto a quella dell'unità che l'ha preceduta. Tali inversioni di configurazione causano delle irregolarità di struttura che provocano una diminuzione di cristallinità e di temperatura di fusione dei polimeri isotattici allo stato solido. La frequenza di tali irregolarità, lungo la catena polimerica, dipende non solo dalla natura del sistema catalitico e dalla sua stereospecificità, ma anche dalla natura del monomero impiegato e dalle condizioni in cui viene condotta la polimerizzazione.

In un precedente lavoro [1] era stata esaminata l'influenza della temperatura di polimerizzazione sulla regolarità sterica del polipropilene isotattico. Nel presente lavoro ci siamo proposti di indagare sulla natura di questi fenomeni, esaminando l'influenza di altri fattori, quali la pressione dell'olefina e la concentrazione dell'alluminio alchile. È stata presa in particolare esame la polimerizzazione del propilene, con un sistema catalitico ad elevata stereospecificità, costituito da  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> e da Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.

Allo scopo di caratterizzare i polimeri ottenuti nelle diverse prove si sono effettuati dei frazionamenti con la seguente serie di solventi all'ebollizione: etere etilico, n. eptano, n. ottano. Come è già stato riferito in altri lavori [2] la solubilità del polipropilene in diversi solventi è strettamente legata alla sua composizione sterica. Inoltre sulle frazioni estratte con i due ultimi solventi sopraindicati sono state determinate la cristallinità ai raggi X e la temperatura di fusione. Sulle diverse frazioni sono state infine effettuate misure di viscosità intrinseca.

In Tabella I sono riportate le caratteristiche dei polimeri ottenuti in alcune prove di polimerizzazione, effettuate tutte alla stessa temperatura, ma a pressioni diverse.

Dall'esame di questi dati si osserva quanto segue:

1° La percentuale di polimero estraibile con ciascun solvente aumenta al diminuire della pressione. Tale variazione si riscontra in modo netto soltanto operando a pressioni basse, inferiori all'atmosferica. Tale fenomeno non era infatti stato rilevato in precedenti lavori, in cui si era operato a pressioni superiori a quella atmosferica.

(\*) Lavoro eseguito presso l'Ist. Chim. Ind. Politecnico, Milano.

(\*\*) Nella seduta del 9 maggio 1959.

TABELLA I.

Caratteristiche di alcune frazioni di polipropilene ottenuto in prove di polimerizzazione effettuate a 70° ed a diverse pressioni di olefina.

Sistema catalitico:  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl-n.eptano (Al/Ti = 3,1).

$p_{C_3H_6}$ mmHg	Estr. etereo	Estratto eptanico				Estratto ottanico				Residuo		Polimero grezzo
	%	%	T. F. °C	Crist. %	P. M. viscos.	%	T. F. °C	Crist. %	P. M. viscos.	%	Crist.	P. M. viscos.
1586	13,0	3,3	155	52	62.000	40,0	169	72	715.000	43,7	80,5	730.000
1000	14,3	4,6	157	58	54.000	46,0	169	n. d.	400.000	35,1	n. d.	555.000
500	16,4	4,3	158	62	37.000	52,0	170	74	318.000	27,3	80,0	400.000
250	21,6	5,3	159	65	23.000	60,4	170	74	212.000	12,7	80,5	290.000

2° Al diminuire della pressione diminuisce il peso molecolare di ciascuna frazione. Dai dati riportati risulta che il reciproco del peso molecolare di ogni frazione è funzione lineare del reciproco della pressione. Ciò è in accordo

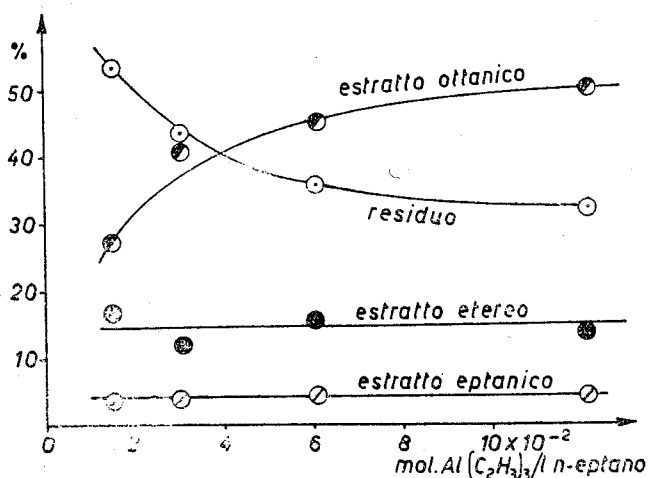


Fig. 1. - Influenza della concentrazione dell'alluminio alchile sulla composizione sterica di polipropilene.

Polimerizzazioni effettuate a  $t = 70^\circ$ ,  $p_{C_3H_6} = 450$  mm Hg, con  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> e Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

con quanto riferito in precedenti lavori sulla cinetica dei processi di trasferimento di catena, che hanno luogo durante la polimerizzazione stereospecifica del propilene [3].

3° La temperatura di fusione degli estratti ottenuti, determinata dalla scomparsa completa della birifrangenza al microscopio polarizzatore, praticamente non varia col variare della pressione di polimerizzazione. Nel

caso degli estratti eptanici, nei quali la temperatura finale di fusione è meno netta a causa del largo intervallo di fusione dei polimeri a stereoblocchi, si osserva un piccolo abbassamento della temperatura di fusione all'aumentare della pressione.

Si osserva inoltre che la cristallinità dell'estratto eptanico aumenta al diminuire della pressione. Ciò però potrebbe dipendere anche dal fatto che la cristallinità dei polimeri a stereoblocchi, estratti con un determinato solvente, generalmente aumenta al diminuire del loro peso molecolare [4, 5].

Infine, dai dati riportati in fig. 1, si osserva che la percentuale di polimero estraibile con n. ottano aumenta all'aumentare della concentrazione dell'alluminio alchile introdotto nel sistema catalitico, mentre quelle degli altri estratti rimangono pressoché inalterate.

#### INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI.

In una forma del tutto generale la frequenza delle inversioni di configurazione sterica delle unità monomeriche che si ritrovano nelle catene polimeriche è data dalla relazione:

$$(1) \quad n = v_i/v_p,$$

ove:

$v_i$  = velocità complessiva dei fenomeni di inversione (espressa in numero di inversioni per unità di tempo) che hanno luogo durante l'accrescimento delle catene;

$v_p$  = velocità globale di polimerizzazione (espressa in unità monomeriche polimerizzate nell'unità di tempo).

Supponiamo, a priori in prima approssimazione che la velocità globale dei processi di inversione si possa esprimere come somma di termini non interdipendenti

$$(2) \quad v_i = v_o + v_{Al} + v_M$$

ove:

$v_o$  = velocità di un processo di inversione, funzione della sola temperatura;

$v_{Al}$  = velocità di un processo di inversione, funzione della concentrazione del catalizzatore;

$v_M$  = velocità di un processo di inversione, funzione della pressione.

Poiché  $v_p = k_p p_M$ , la (1) diventa:

$$(3) \quad n = (v_o + v_{Al} + v_M)/k_p p_M$$

ove:

$k_p$  = costante di velocità del processo complessivo di polimerizzazione;

$p_M$  = pressione parziale del monomero.

Se si suppone, in accordo come vedremo con i risultati sperimentali, che  $v_M$  sia funzione lineare della pressione ( $v_M = k_M p_M$ ) risulta:

$$(4) \quad n = \frac{1}{p_M} \left( \frac{v_o + v_{Al}}{k_p} \right) + \frac{k_M}{k_p}.$$

La frequenza delle inversioni, riferita alla quantità di monomero polimerizzato, dovrebbe risultare funzione lineare dell'inverso della pressione.

Il valore medio di  $n$  per il polimero complessivo può essere ritenuto uguale alla media ponderale dei diversi valori di  $n$ , calcolati per ciascuna frazione di polimero. Il calcolo di  $n$  per ciascuna frazione può essere effettuato, come già proposto da uno di noi in un precedente lavoro [1], applicando una relazione dovuta a Flory [6], che consente di calcolare il numero di irregolarità presenti in una catena polimerica, nota la temperatura di fusione del polimero isotattico stericamente puro, l'abbassamento della temperatura di fusione dovuto alle irregolarità, ed il  $\Delta H$  di fusione del polimero cristallino. Tale calcolo si può ritenere sufficientemente approssimato nel caso delle frazioni polimeriche che presentano solo limitati abboccamenti della temperatura di fusione (estratto eptanico ed estratto ottanico), ma non è applicabile alle frazioni di polimero amorfo (estratto etereo).

Per tale ragione, nel presente lavoro, si è preferito limitarsi alla dimostrazione qualitativa della validità della relazione (4).

Se si prescinde dall'estratto eptanico (presente solo in piccole percentuali), per il quale è difficile valutare l'influenza del peso molecolare sulla variazione della cristallinità e della temperatura di fusione, si può ritenere per le altre frazioni, che rappresentano più del 94 % del polimero totale, che la loro regolarità sterica sia praticamente indipendente dalla pressione di polimerizzazione.

Trascurando perciò la eventuale variazione della regolarità sterica dell'estratto eptanico, (e supponendo  $n = 0$  per il polimero residuo all'estrazione con n. ottano) il valore medio di  $n$  per il polimero non frazionato può quindi essere così espresso:

$$(5) \quad n = (A_{et} n_{et} + A_{ept} n_{ept} + A_{ott} n_{ott})/100$$

ove:

$A_{et}$ ,  $A_{ept}$ ,  $A_{ott}$  = % di polimero estraibile rispettivamente in etere, n. eptano e n. ottano;

$n_{et}$ ,  $n_{ept}$ ,  $n_{ott}$  = rispettivamente frequenza delle inversioni nelle frazioni eterie, eptaniche e ottaniche.

Si può ora osservare che la percentuale di ciascuna frazione di polimero estratto è praticamente funzione lineare del reciproco della pressione parziale dell'olefina (fig. 2).

Risulta pertanto:

$$(6) \quad n = [(a_{et} + b_{et}/p_M) n_{et} + (a_{ept} + b_{ept}/p_M) n_{ept} + (a_{ott} + b_{ott}/p_M) n_{ott}]/100$$

(ove  $a$  e  $b$  sono costanti per ciascuna frazione)

ossia, facendo ovvie sostituzioni:

$$(7) \quad n = B + D/p_M$$

(ove  $B$  e  $D$  sono costanti operando a temperatura ed a concentrazione di catalizzatore costanti).

Nel caso, come quello qui considerato, in cui  $B$  risulti diverso da zero, si deve ammettere che almeno un processo di inversione avvenga con velocità dipendente linearmente dalla pressione. Questo processo potrebbe essere connesso al processo di trasferimento di catena la cui velocità è contemporaneamente funzione della quantità di catalizzatore introdotta nel sistema reagente e della pressione (3). Tale dipendenza dalla pressione potrebbe anche essere giustificata ammettendo che alcuni dei processi di inversione e di trasferimento di catena risultassero attivati in concomitanza con la reazione di propagazione. Ciò potrebbe essere dovuto ad un decorso paral-

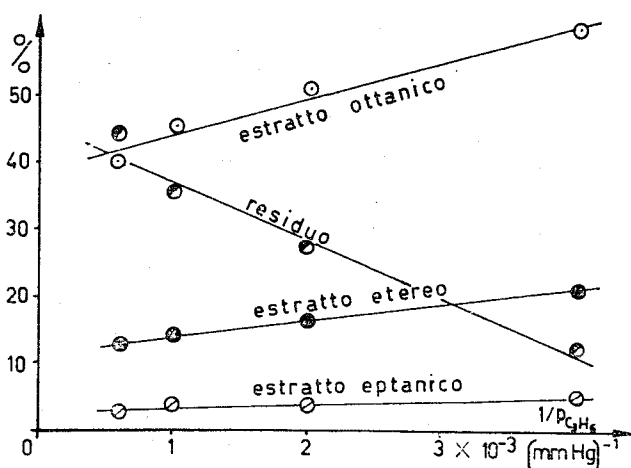


Fig. 2. - Dipendenza della percentuale di ciascuna frazione di polimero separata, dal reciproco della pressione parziale dell'olefina.

Polimerizzazioni effettuate a  $70^{\circ}$  con  $\alpha\text{-TiCl}_3$  e  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .  
(Al/Ti = 3,1).

lelo di reazioni derivanti da uno stesso complesso attivato (unità monomerica adsorbita nel complesso catalitico).

D'altra parte, poichè  $D$  (vedi relazione 7) è diverso da zero, alcuni processi di inversione avvengono con velocità indipendente dalla pressione dell'olefina; si dovrebbe concludere che se si operasse a pressioni estremamente basse alle quali la velocità di accrescimento delle catene è piccola rispetto a quella di inversione ( $p_M$  tendente a zero), la totalità del polimero dovrebbe risultare amorfa. Questa ipotesi è in accordo con i risultati deducibili da una estrapolazione dei nostri dati sperimentali.

In effetti la frazione  $w$  di polimero estratto può essere così rappresentata:

$$(8) \quad w = e/(e + r),$$

ove:

$e$  = quantità di polimero estratto;

$r$  = quantità di polimero residuo.

La (8) si può scrivere:

$$(9) \quad 1/w = 1 + r/e;$$

ossia: ponendo  $r/e = F(p_M)$ , (ove  $\lim_{p_M \rightarrow 0} F(p_M) = 0$ ) e, sviluppando in serie:

$$(10) \quad 1/w = 1 + \beta_1 p_M + \beta_2 p_M^2 + \dots$$

Dai dati riportati in fig. 3 si osserva che il valore di  $1/w$  tende effettivamente ad uno per  $p_M$  tendente a zero.

La quasi dipendenza lineare di  $1/w$  dalla pressione può essere giustificata se si ammette che per  $p_M$  sufficientemente piccolo i termini superiori della serie (10) siano trascurabili.

Analogamente a quanto fatto per le prove effettuate a pressioni diverse, si possono interpretare i risultati ottenuti nelle prove condotte con diverse

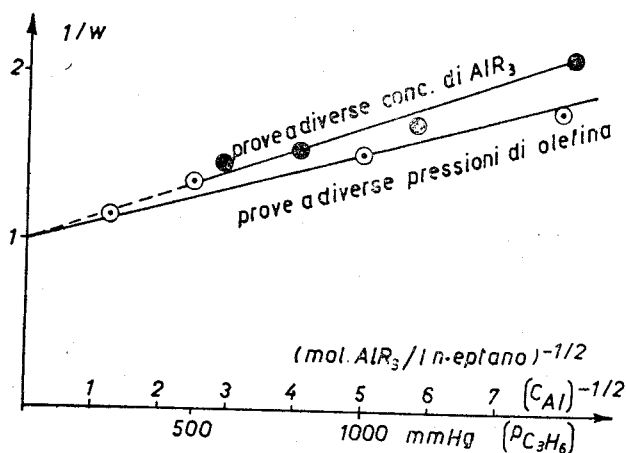


Fig. 3. - Dipendenza del reciproco della frazione in peso ( $w$ ) del polimero estraibile con i solventi usati, dalla pressione parziale dell'olefina e dalla concentrazione dell'alluminio alchile.

(Per le condizioni di polimerizzazione vedi rispettivamente figg. 2 e 1).

concentrazioni di alluminio alchile. Per queste prove, con riferimento alla equazione (9), il rapporto  $r/e$  è soltanto funzione della concentrazione dell'alluminio alchile. Un'ipotetica estrapolazione dei dati sperimentali a concentrazione infinita di alluminio alchile porterebbe ad un valore limite di  $r/e = 0$ .

Sviluppando in serie  $r/e$ , in funzione di  $1/\sqrt{C_{Al}}$ <sup>(1)</sup>, si ottiene:

$$(11) \quad 1/w = 1 + \gamma_1/\sqrt{C_{Al}} + \gamma_2/(C_{Al})^2 + \dots$$

Dai dati riportati in fig. 3 si osserva che i risultati da noi ottenuti sono in accordo con questa relazione.

#### CONCLUSIONI.

La variazione di composizione sterica del polimero al variare della pressione di polimerizzazione, ed in particolare l'aumento della percentuale dell'estratto ottanico e di quello etero al diminuire di tale pressione, dimo-

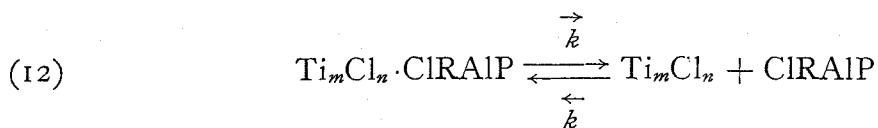
(1) Si è sviluppato in funzione di  $1/\sqrt{C_{Al}}$ , tenuto presente che la velocità del processo di trasferimento di catena con l'alluminio alchile è funzione lineare del reciproco di tale grandezza,



strano che la regolarità sterica del polimero diminuisce al diminuire di quest'ultima.

Poiché la velocità globale di polimerizzazione è proporzionale alla pressione si deve ammettere che la frequenza, con la quale hanno luogo nel tempo taluni almeno dei processi di inversione di configurazione sterica durante l'accrescimento delle catene, sia indipendente dalla pressione. Ciò è in accordo con l'ipotesi, già avanzata da uno di noi in un precedente lavoro [1], secondo cui il fenomeno di inversione è dovuto ad un processo di distacco dal centro attivo delle catene, o di composti metallorganici che le contengono, seguito da una loro riassociazione al catalizzatore, eventualmente ad un centro attivo diverso. Ammesso che la riassociazione avvenga in un modo casuale, con riferimento alla configurazione sterica del complesso catalitico, le unità monomeriche, addizionantisi dopo la riassociazione di ciascuna catena polimerica, avrebbero il 50% di probabilità di assumere una configurazione sterica enantiomorfa rispetto a quella dell'ultima unità monomerica addizionata prima della dissociazione.

Tenuto conto dei risultati ottenuti in lavori precedenti nello studio dei processi di trasferimento di catena [3, 7, 8], e sulla natura dei complessi catalitici [9], il processo di dissociazione e riassociazione (eventualmente su di un centro attivo diverso), connesso con l'inversione, potrebbe ad esempio essere così schematizzato:



ove:

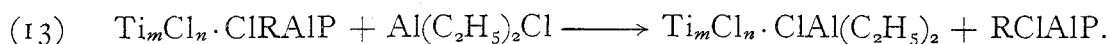
$\text{Ti}_m\text{Cl}_n \cdot \text{CIRAIP}$  = complesso catalitico;

P = catena polimerica;

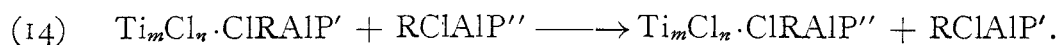
R = alchile.

In base a tale ipotesi i polimeri a stereoblocchi ed i polimeri atattici sarebbero prodotti da centri attivi, ai quali corrispondono valori elevati di  $\bar{k}$  e di  $\bar{k}$ . Il polimero isotattico sarebbe invece prodotto da complessi catalitici difficilmente dissociabili. Ciò conferma l'ipotesi già avanzata da uno di noi a questo riguardo [10].

Infine la dipendenza della composizione sterica del polimero dalla concentrazione dell'alluminio alchile può essere facilmente giustificata, tenuto presente che l'alluminio alchile partecipa ad un processo di trasferimento di catena con le catene polimeriche in accrescimento, così schematizzabile [3, 8]:



L'alluminio alchile polimerico formatosi in quest'ultima reazione potrà intervenire nella reazione di scambio rappresentata con lo schema (12), e potrà anche dare luogo ad una reazione di scambio del tipo seguente:



La variazione della percentuale delle diverse frazioni di polimero per effetto di un aumento della concentrazione dell'alluminio alchile, deve risultare evidentemente più marcata per le frazioni stericamente più pure (residuo ed estratto ottanico), che per quelle meno pure.

Ringraziamo Vittorio Cariatì per la sua collaborazione alla parte sperimentale di questo lavoro.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8) 24, 246 (1958).
- [2] G. NATTA, « Atti Accad. Naz. Lincei », 4 (8), 61 (1955).
- [3] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, « Makrom. Chemie », 24, 258 (1957); G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, « Chim. e Ind. », 40, 103 (1958).
- [4] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, « Chim. e Ind. », 39, 275 (1957).
- [5] G. NATTA, M. PEGORARO, M. PERALDO, « Ricerca Scientifica », 28, 1473 (1958).
- [6] P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, New York, 1953), p. 237.
- [7] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, « Chim. e Ind. », 40, 97 (1958).
- [8] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, « Chim. e Ind. », 40, 267 (1958).
- [9] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 2975 (1957).
- [10] G. NATTA, « Experientia Supplementum », 7, 21 (1957). Supplemento a « La Ricerca Scientifica », 28, 1 (1958).

# RENDICONTI - Maggio 1959

## Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 9 maggio 1959

### INDICE

#### NOTE DI SOCI

COLONNETTI G., Sui rapporti di forma e di posizione tra curve di rilassamento e cicli di isteresi. Nota VII . . . . .	Pag. 613
NATTA G. e PASQUON I., Studio dei processi di inversione di configurazione stereica nella polimerizzazione stereospecifica del propilene (pres. dal Socio G. Natta) . . . . .	» 617
CAGLIOTI V., SCROCCO M. e FURLANI C., Osservazioni di spettroscopia I.R. sull'ione ammonio in alcuni suoi fluoruri e cloruri complessi (pres. dal Socio V. Caglioti) . . . . .	» 625
FADIGA E., VON BERGER G. P. e PUPILLI G. C., Intorno agli effetti della stimolazione del N. ottico sull'attività elettrica corticocerebellare del Gatto in narcosi barbiturica (pres. dal Socio G. C. Pupilli) . . . . .	» 629

#### NOTE PRESENTATE DA SOCI

CONTI R., Equazioni differenziali ordinarie con condizioni lineari generali (pres. dal Socio G. Sansone) . . . . .	» 636
FREUD G., Sui procedimenti lineari d'approssimazione (pres. dal Socio B. Segre) . . . . .	» 641
TALLINI G., Caratterizzazione grafica di certe superficie cubiche di $S_{3,q}$ . Nota II (pres. dal Socio B. Segre) . . . . .	» 644
WILLMORE T. J., Generalized Torsional Derivation (pres. dal Socio E. Bompiani) . . . . .	» 649
CHERUBINO S., Sul concetto di Economia astratta (pres. dal Socio B. Segre) . . . . .	» 654
COLOMBO G., Sulla determinazione analitica delle soluzioni periodiche dei sistemi non-lineari autonomi (pres. dal Socio G. Sansone) . . . . .	» 662
AGOSTINELLI C., Sulle equazioni dell'equilibrio adiabatico magnetodinamico di una massa fluida gassosa uniformemente rotante e gravitante (pres. dal Socio A. Signorini) . . . . .	» 665
FABBRI G., Spettri ultrarossi di soluzioni acquose di acido cloridrico (pres. dal Socio G. B. Bonino) . . . . .	» 671
LEONARDI P., Alpi meridionali e Prepirenei catalani. - II. Osservazioni comparative sulla tettonica e sull'orogenesi delle due regioni (pres. dal Socio Gb. Dal Piaz) . . . . .	» 679
ALIETTI A., Osservazioni sulla mirabilite di Figno (Scandiano, Reggio E.), e sul solfato di sodio decaidrato (pres. dal Corresp. P. Gallitelli) . . . . .	» 689
FIORENTINI A. e GUALTIEROTTI T., Fattori limitanti della frequenza di attività elettrica nel sistema nervoso centrale (pres. dal Socio R. Margaria) . . . . .	» 695

Segue in quarta pagina.

CREPAX P. e VOLTA A., Effetti che il cortisone esercita sull'attività convulsiva degli aggregati neuronici corticocerebrali indipendentemente dalle strutture sottocorticali (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i> ) . . . . .	Pag. 700
CORSI A. e BUSCAINO G. A. Osservazioni sulla mioalbumina (pres. dal Corrisp. <i>M. Aloisi</i> ) . . . . .	» 705
RUSSO-CAIA S., Attività lipasica nello sviluppo embrionale del fegato del pollo (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i> ) . . . . .	» 709
COLLOTTI C. e VICARI G., Coltivazione <i>in vitro</i> di cellule umane di origine tumorale (ceppo K. B.) in sospensioni fluide (pres. dal Corrisp. <i>D. Marotta</i> ) . . . . .	» 715
CARAFOLI E., MUSCATELLO U. e AZZONE G. F., Azione dell'albumina sulle attività biochimiche dei mitocondri isolati (pres. dal Corrisp. <i>M. Aloisi</i> ) . . . . .	» 721
Personale accademico . . . . .	» 726
Comunicazioni varie . . . . .	» 726
Plichi suggellati . . . . .	» 727
Congressi . . . . .	» 727
Presentazione di Note e Memorie . . . . .	» 727
Presentazione di libri . . . . .	» 728
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 9 maggio 1959 . . . . .	» 729

---



---

## 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.**