

~~366~~  
372

~~422~~

# ATTI

DELLA

## ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVII

1960

---

SERIE OTTAVA

---

### RENDICONTI

---

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

---

ESTRATTO

dal vol. XXVIII, 1° sem., fasc. 4 - Aprile 1960



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1960

## 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 delle *Memorie* accademiche 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*;
- 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

# ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 4. — Aprile 1960.

**Chimica.** — *Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico* (\*). Nota di GIULIO NATTA, LIDO PORRI, PAOLO CORRADINI, DOMENICO MORERO, ITALO BORGHI, presentata (\*\*)  
dal Socio G. NATTA.

In precedenti lavori è stato riferito sulla sintesi [1, 2] e sulla struttura [3] dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico ed 1,2 sindiotattico. Data la differente struttura di tali polimeri ci è parso interessante studiarne l'idrogenazione, allo scopo di ottenere (nel caso che fossero evitate isomerizzazioni) due tipi di macromolecole lineari sature strutturalmente diverse. Dal polibutadiene isotattico era infatti da attendersi la formazione di un prodotto simile al polibutene isotattico già noto, mentre dal polibutadiene sindiotattico era da attendersi la formazione di un polibutene a struttura sterica sindiotattica, del quale appariva interessante conoscere le proprietà.

Un certo interesse presentava anche l'esame dei polimeri parzialmente idrogenati ottenuti dai due polibutadieni. Tali prodotti, effettuando la idrogenazione in condizioni non isomerizzanti, risulterebbero comparabili a dei copolimeri stereordinati del butene con butadiene a concatenamento 1,2, a struttura rispettivamente iso e sindiotattica.

## IDROGENAZIONE DEI POLIBUTADIENI.

In prove preliminari fu esaminata la riduzione dei due polibutadieni mediante  $H_2$  e un catalizzatore a base di Pd (5 % Pd su carbone), impiegando soluzioni del polimero in eptano. Alla temperatura di 60–70° si ottennero basse conversioni dei vinili in etili, anche operando a concentrazioni elevate di catalizzatore (10–15 % rispetto al polimero) ed alta pressione di  $H_2$  (200–250 at). A temperatura più alta l'idrogenazione era accompagnata da notevole reticolazione del polimero.

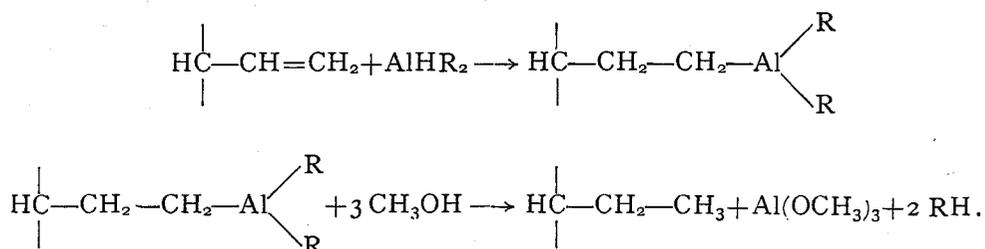
Si è preferito perciò ricorrere, nel proseguimento del lavoro, a un mezzo di riduzione non catalitico, agente in fase omogenea, ed a tale scopo fu scelto il  $AlH(iC_4H_9)_2$ , di cui potevamo facilmente disporre.

L'impiego di  $AlHR_2$  (R alchile) nella riduzione di vari gruppi funzionali (chetoni, aldeidi, acidi, esteri, nitrili, composti insaturi) è stato descritto in recenti lavori [4]. È noto che i composti  $AlHR_2$  si addizionano rapidamente, già a 70–80°, ai doppi legami, formando prodotti che per successiva reazione con un composto ad idrogeno mobile, per esempio un alcool, danno luogo a

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

(\*\*) Nella seduta del 9 aprile 1960.

composti saturi e alcossidi di alluminio. Nel caso di un polibutadiene 1,2 si avrebbero per ogni unità monomerica le reazioni:



Abbiamo effettuato la reazione tra  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  e polibutadiene iso o sindiotattico in soluzione benzenica all'ebollizione, impiegando di solito un eccesso di  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  (almeno due volte la quantità stechiometrica). In queste condizioni, dopo 2-2,5 ore risulta ridotto il 60-70% dei doppi legami del polimero; un prolungamento della reazione non porta praticamente ad un aumento della percentuale di doppi legami ridotti. Ripetendo due tre volte la reazione con  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  sul polimero parzialmente idrogenato si riesce ad arrivare ad un prodotto finale che contiene solo piccola percentuale (2-3%) di doppi legami residui.

La difficoltà di raggiungere in una sola operazione una riduzione completa, nonostante l'eccesso di  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ , è attribuibile principalmente al fatto che la reazione di riduzione è in realtà omogenea solo all'inizio, poiché man mano che la reazione procede il polimero precipita quasi completamente come gelo insolubile e sotto tale forma esso reagisce solo lentamente con  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ .

Il gelo che si forma è in parte dovuto a formazione di « crosslinks » tra atomi di carbonio di differenti catene. Questa reticolazione ha origine probabilmente termica ed è notevole nella prima riduzione effettuata sul polibutadiene fresco, progressivamente minore nelle successive reazioni sul polimero già parzialmente ridotto. Questo tipo di gelo è irreversibile. Un'altra parte del gelo invece (ed è la percentuale maggiore), dovuta probabilmente ad associazioni causate dalla presenza dei gruppi alluminio alchilici, può essere ridisciolta per aggiunta al liquido di reazione di qualche goccia di metanolo.

#### CARATTERISTICHE DEI POLIMERI COMPLETAMENTE IDROGENATI.

Per riduzione pressoché completa ( $\sim 97\%$ ) del polibutadiene isotattico è stato ottenuto un polimero che ai raggi X (fig. 1 c) presenta la cristallinità caratteristica del polibutene isotattico ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del butene-1. Come quest'ultimo, anche il polimero ottenuto per riduzione può cristallizzare in due modificazioni cristalline, una caratterizzata da un'elica ternaria, l'altra da un'elica quaternaria [5]. Lo spettro I.R. del polibutadiene idrogenato, sia in soluzione che allo stato solido, risulta

eguale a quello del polibutene isotattico; nello spettro allo stato solido sono presenti le bande caratteristiche dello stato cristallino (fig. 2).

La cristallinità del polibutene isotattico ottenuto per riduzione è inferiore a quella delle frazioni isotattiche separate per frazionamento dal polibutene ottenuto per polimerizzazione stereospecifica. È da tenere presente che nel polimero ridotto da noi esaminato risultavano tuttora presenti piccole

quantità di vinili ( $\sim 3\%$ ) e che inoltre il polibutadiene di partenza conteneva impurezze di unità 1,4 accanto alle unità 1,2; queste irregolarità contribuiscono ad abbassare la cristallinità del polimero idrogenato.

Per riduzione praticamente completa del polibutadiene sindiotattico è stato ottenuto un prodotto che ai raggi X è risultato amorfo, anche a bassa temperatura; anche all'esame I.R. non si è osservata cristallinità (fig. 3). È da escludere che la mancanza di cristallinità del polimero idrogenato sia da attribuire ad isomerizzazioni intervenute durante la riduzione; il fatto che dal polibutadiene isotattico si è ottenuto polibutene cristallino isotattico indica infatti che nella riduzione, nelle condizioni in cui è stata da noi effettuata, viene rispettata la configurazione degli atomi di carbonio terziari delle catene principali. Per quanto amorfo il polibutene ottenuto per riduzione del polibutadiene sindiotattico dovrebbe quindi differenziarsi dal polibutene amorfo che accompagna quello cristallino nei prodotti della polimerizzazione stereospecifica del butene-1. Tale polibutene amorfo infatti, secondo lavori effettuati nel nostro Istituto,

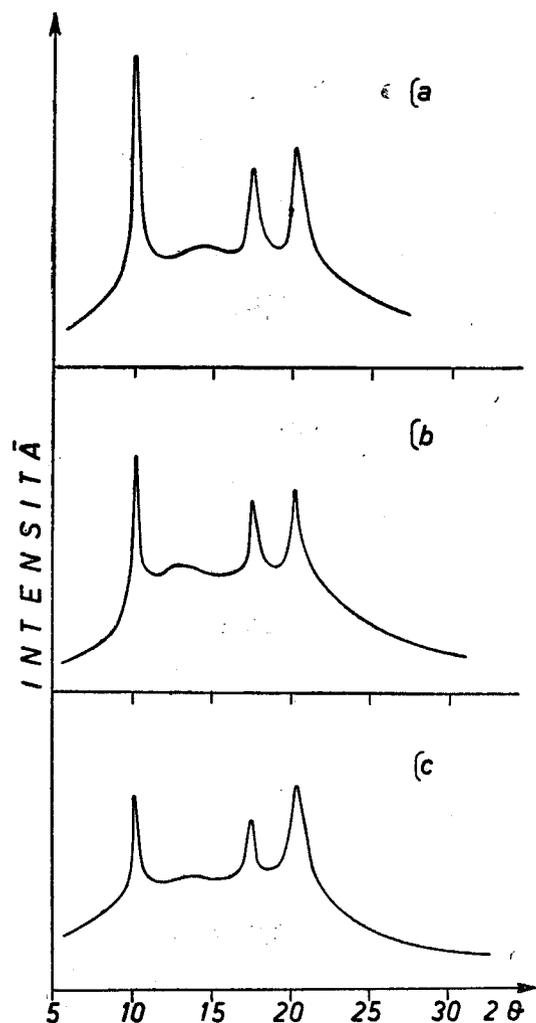


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ( $\text{CuK}\alpha$ ) di polibutadieni isotattici idrogenati. a) per il 35-40%; b) per il 55-60%; c) per il 97% circa.

conterrebbe ancora brevi sequenze di unità stereocoordinate.

Il confronto tra gli spettri ai raggi X (fig. 4) dei due polibuteni amorfi (quello ottenuto dalla polimerizzazione e quello ottenuto dal polibutadiene sindio) ha messo in evidenza in effetti delle differenze, che sebbene siano di difficile interpretazione quantitativa, sono certamente indicative di una differenza di struttura. A questo proposito è interessante osservare che analoghe differenze intercorrono tra lo spettro ai raggi X della parte amorfa di un polibutadiene isotattico e quello della parte amorfa di un polibutadiene sindiotattico.

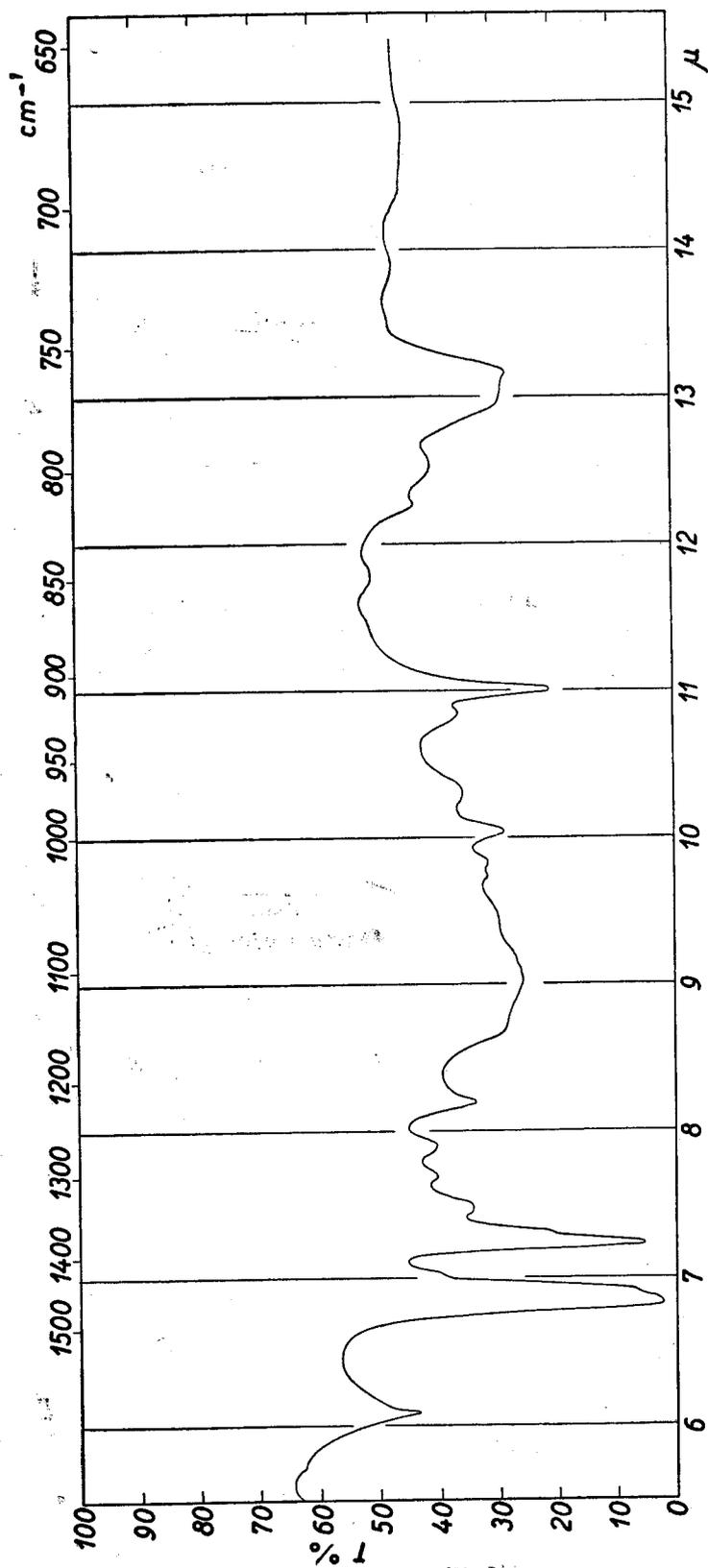


Fig. 2. - Spettro IR di un polibutadiene isotattico idrogenato per il 97% circa.

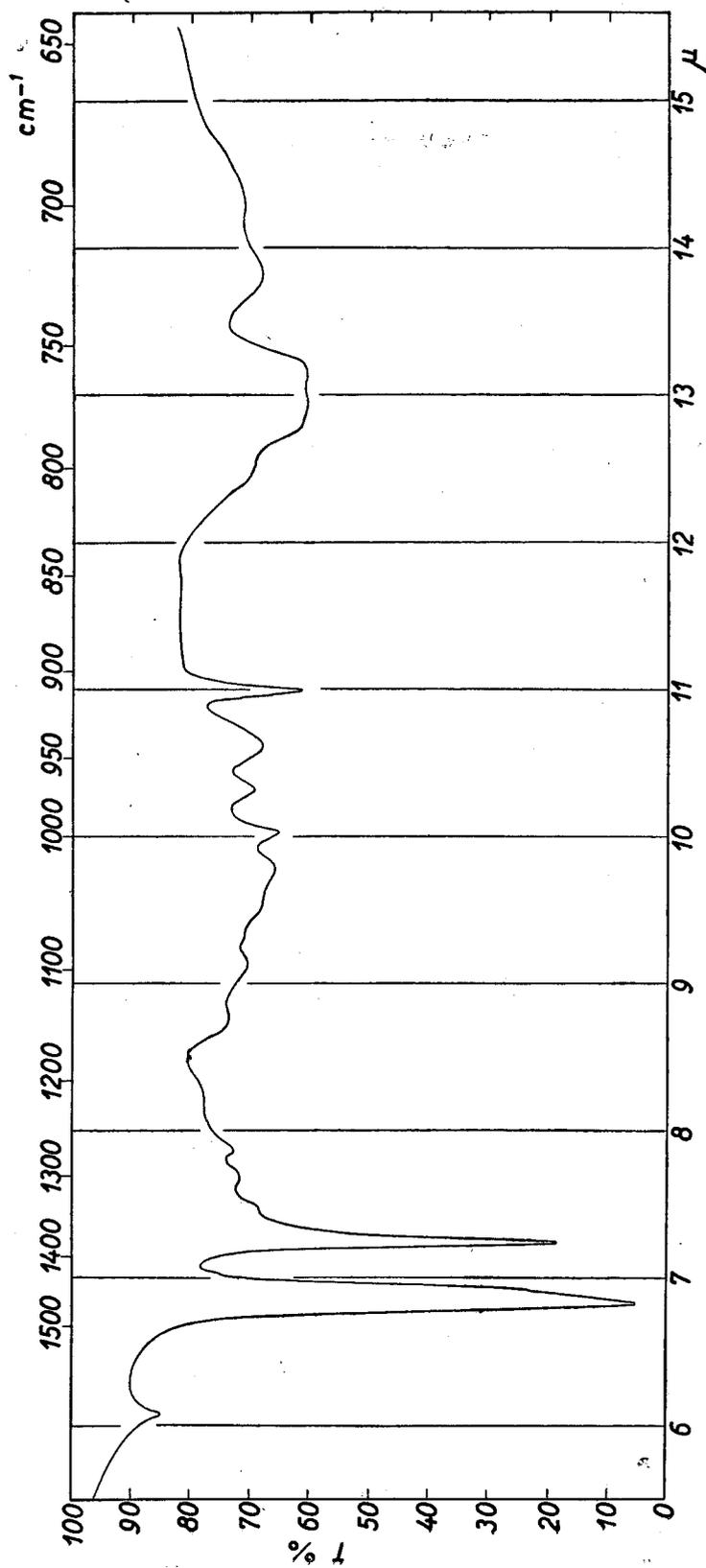


Fig. 3. - Spettro IR di un polibutadiene sindiotattico idrogenato per il 97% circa.

Il fatto che il polibutene avente struttura sterica di tipo sindiotattico da noi ottenuto per riduzione risulti amorfo ai raggi X può dipendere semplicemente dalla difficoltà che incontrano macromolecole di tale tipo ad ordinarsi in un reticolo cristallino. Si conoscono altri esempi di macromolecole stericamente ordinate, che però risultano amorfe ai raggi X o difficilmente cristallizzabili; per esempio, alcuni polimeri degli acrilati [6], degli eteri vinilici [7], di alcuni polistiroli sostituiti [8].

Una delle cause che possono spiegare la mancanza di cristallinità nel polibutene da noi ottenuto per riduzione del polibutadiene sindiotattico, può essere la minore stabilità della fase cristallina del polibutene a struttura

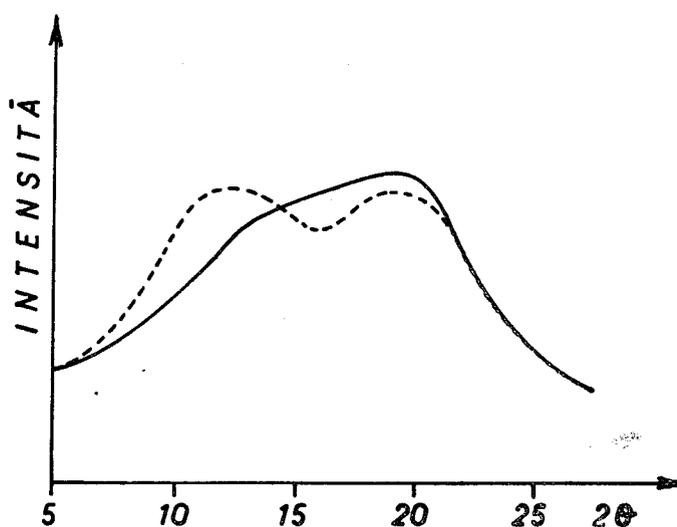


Fig. 4. - RegISTRAZIONI con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ( $\text{CuK}\alpha$ ) di un polibutadiene sindiotattico idrogenato per il 97% circa (—) e di un polibutene amorfo ottenuto per frazionamento dal prodotto di polimerizzazione del butene-1 (---).

sindiotattica, per cui piccole irregolarità possono impedire la formazione di cristalli. È da tenere presente che il polipropilene sindiotattico [9] presenta una struttura cristallina ben diversa da quella degli altri polimeri sindiotattici noti ed una analoga struttura del polibutene non sarebbe isomorfa con quella del polibutadiene sindio. Per questa ragione mentre le irregolarità dovute ai gruppi vinilici residui non hanno notevole influenza nel caso del polibutene isotattico ottenuto per idrogenazione, perché il gruppo vinilico si comporta come isomorfo con quello etilico, tali irregolarità potrebbero avere una influenza molto maggiore nel caso del polibutadiene sindiotattico. Oltre ai gruppi vinilici residui il polibutene avente struttura sterica di tipo sindiotattico da noi ottenuto per idrogenazione conteneva altre irregolarità; si tenga presente infatti che il polibutadiene di partenza conteneva percentuali non trascurabili (5-6%) di unità 1,4 e non possedeva inoltre una cristallinità elevata (30-35%). Benché sia possibile ottenere (per esempio col sistema alluminio trietile-acetilacetato di molibdenile) polibutadiene sindio a purezza ste-

rica (cristallinità  $\sim 60\%$ ) notevolmente superiore a quella del polimero da noi usato, tale polimero altamente cristallino, essendo insolubile, risulta difficilmente idrogenabile col metodo da noi usato.

#### CARATTERISTICHE DEI POLIMERI PARZIALMENTE IDROGENATI.

I polimeri parzialmente idrogenati ottenuti dal polibutadiene sindiotattico risultano amorfi, all'esame I.R. ed ai raggi X, quando la percentuale dei doppi legami idrogenati supera il 20% circa; i polimeri meno idrogenati presentano ancora cristallinità da polibutadiene sindiotattico.

Più interessanti risultano i polimeri parzialmente idrogenati ottenuti da polibutadiene isotattico. Abbiamo esaminato polimeri idrogenati rispettivamente per il 10-15%, 35-40%, 55-60%, 85-90%. Ai raggi X tali prodotti sono risultati tutti cristallini, sia pure in diversa misura (fig 1 a, b). Ciò significa che, data l'analogia nella struttura e nelle dimensioni delle costanti della cella elementare tra il polibutadiene ed il polibutene isotattici, è possibile almeno in parte la sostituzione nel reticolo cristallino di unità monomeriche butadieniche con unità buteniche o viceversa senza che scompaia la cristallinità e ciò prova che siamo in presenza di un caso di isomorfismo tra unità monomeriche del tipo di quelli descritti recentemente da uno di noi [10].

All'esame I.R. i polimeri idrogenati per il 10-15% presentano le bande caratteristiche della cristallinità del polibutadiene isotattico, quelli idrogenati per l'85-90% presentano le bande di cristallinità del polibutene isotattico, sia pure in minore misura. Negli spettri I.R. dei polimeri idrogenati per 35-40% ed il 55-60% mancano invece quasi completamente le bande di cristallinità. Il fatto che questi prodotti risultino amorfi all'I.R. e cristallini ai raggi X è spiegabile tenendo presente il diverso significato della cristallinità I.R. e della cristallinità ai raggi X: quest'ultima dipende dalla regolarità di impacchettamento delle catene (che sussiste in tutti i polimeri esaminati, qualunque sia il grado di idrogenazione) mentre le bande di cristallinità I.R. risentono della regolarità di struttura delle singole catene presenti nel cristallo. Tale regolarità di struttura diminuisce, in un copolimero, man mano che ci si avvicina alla composizione 50%. Fenomeni analoghi a quelli da noi osservati nei copolimeri butene-butadiene isotattici ottenuti per idrogenazione sono stati osservati in vari copolimeri isotattici di stiroli sostituiti [10].

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Prodotti.* - L' $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  è stato ottenuto da  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$  (prodotto Montecatini), per riscaldamento a  $100^\circ$  circa sotto vuoto.

Il polibutadiene sindiotattico è stato preparato impiegando il sistema catalitico alluminio trietile-vanadio triacetilacetato, rapporto molare Al/V 10 [1]. Il polibutadiene isotattico è stato ottenuto impiegando il sistema alluminio trietile-cromo esacarbilammina, rapp. molare 10, catalizzatore invecchiato per 5 ore [2].

I prodotti grezzi di polimerizzazione venivano prima estratti con etere per allontanare la parte amorfa e quella a bassa cristallinità, e poi estratti con benzolo per portare in soluzione rispettivamente il polibutadiene iso o sindiotattico. La soluzione benzenica ottenuta dall'estrazione veniva usata direttamente per la reazione con  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ .

Caratteristiche dei polimeri usati:

	analisi IR, % 1,2	cristallinità %
polibutadiene sindiotattico . . . . .	94-95	30-35
polibutadiene isotattico . . . . .	99	40-45

*Idrogenazione dei polimeri.* — La reazione tra  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  e la soluzione benzenica del polimero veniva effettuata in un pallone da 0,5 l munito di refrigerante e collegato con una sorgente di azoto. Descriviamo una prova tipica di riduzione. Dall'apparecchiatura viene previamente allontanata l'aria e sostituita con azoto. Nel pallone vengono posti: benzolo  $\text{cm}^3$  100; polimero g 1;  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$   $\text{cm}^3$  5. La soluzione viene portata all'ebollizione. Già dopo 50-60' si comincia a formare nel pallone un precipitato gelatinoso. L'ebollizione viene continuata per 2 ore circa dopo di che si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si aggiunge (molto lentamente all'inizio) metanolo. Durante l'aggiunta delle prime gocce di metanolo gran parte del coagulo formatosi durante la reazione tra  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  e polimero si ridiscioglie; poi, continuando l'aggiunta di metanolo, tutto il polimero coagula. Si lava ripetutamente il polimero con metanolo e lo si secca sotto vuoto. L'analisi IR del prodotto così ottenuto indica che il 50-60% dei doppi legami risulta idrogenato. Solo una frazione del polimero ridotto è solubile in benzolo (~ 60%), la rimanente risultando insolubile per formazione di legami a ponte tra le catene durante la reazione con  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ .

g 1 di polimero idrogenato per il 50-60%, disciolti in 100  $\text{cm}^3$  di benzolo, vengono fatti reagire, a ricadere, con  $\text{cm}^3$  5 di  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  per 2 ore circa. Il prodotto ottenuto da questa seconda idrogenazione risulta ridotto per l'85-90%. La formazione di polimero reticolato risulta, in questa seconda riduzione, molto inferiore a quella che si ha nella prima. Si ripete per due volte ancora la reazione con  $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$  sul prodotto idrogenato per 80-90%, arrivando infine ad un prodotto che contiene 3% circa di vinili residui.

*Misure fisiche.* — E s a m e a i r a g g i X. Si sono seguiti i metodi già descritti in altri lavori [11].

*Analisi IR.* Per la determinazione del grado di idrogenazione dei polibutadieni 1,2 sottoposti a riduzione ci si è serviti della banda a  $7,25 \mu$  (vibrazione di deformazione simmetrica del metile del gruppo etilico), dove i polibutadieni 1,2 di partenza (iso o sindio) non presentano bande di intensità apprezzabile. Il coefficiente di estinzione usato è stato ottenuto misurando a  $7,25 \mu$  l'assorbimento di una soluzione di polibutene, e per le condizioni strumentali adottate tale coefficiente è risultato  $2,68 \text{ Moli}^{-1} \text{ cm}^2$ .

La validità del metodo sopra descritto è stata verificata attraverso la determinazione complementare delle rimanenti unità polibutadieniche non idrogenate [12]. È stato usato un apparecchio Perkin Elmer, mod. 21, a doppio raggio, fornito di ottica in NaCl. I solventi usati, sono stati: il tetracloruro di carbonio per la determinazione dei gruppi etilici a  $7,25 \mu$ , il solfuro di carbonio per la determinazione delle unità butadieniche residue. Le analisi allo stato solido dei prodotti parzialmente idrogenati, per la determinazione dell'eventuale cristallinità da polibutene o da polibutadiene, sono state effettuate su lamine ottenute per stampaggio tra piastre riscaldate.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, «Chimica e Industria», *41*, 526 (1959).
- [2] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, «Chimica e Industria», *41*, 1163 (1959).
- [3] G. NATTA, P. CORRADINI, «J. Polymer Sci.», *20*, 251 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), *23*, 363 (1957).
- [4] K. ZIEGLER, K. SCHNEIDER, J. SCHNEIDER, «Ann.», *623*, 9 (1959); A. E. G. MILLER, J. W. BISS, L. H. SCHATZMAN, «J. Org. Chem.», *24*, 627 (1959).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), *19*, 404 (1955).
- [6] M. L. MILLER, C. E. RAICHERT, «J. Am. Chem. Soc.», *80*, 4115 (1958).
- [7] C. E. SCHILDNECHT et al., «Ind. Eng. Chem.», *40*, 2104 (1948); *41*, 1998 (1949).
- [8] G. NATTA, D. SIANESI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), *26*, 418 (1959).
- [9] G. NATTA, P. CORRADINI, I. PASQUON, M. PERALDO, M. PEGORARO, in corso di stampa su questi «Rendiconti».
- [10] G. NATTA, «Makromol. Chem.», *35*, 93 (1960).
- [11] Cfr. per esempio G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, «Chimica e Industria», *40*, 362 (1958).
- [12] D. MORERO, A. SANTAMBROGIO, L. PORRI, F. CIAMPELLI, «Chimica e Industria», *41*, 758 (1959).

# RENDICONTI - Aprile 1960

## Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 9 aprile 1960

### INDICE

#### NOTE DI SOCI

CHISINI O., Dimostrazione della rappresentabilità di una falda di superficie mediante serie procedenti per le potenze fratte di due variabili . . . . .	Pag. 439
NATTA G., FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. e GANIS P., Polimerizzazione stereospecifica di transalchenil eteri (pres. dal Socio <i>G. Natta</i> ) . . . . .	» 442
NATTA G., PORRI L., CORRADINI P., MORERO D., e BORGH I., Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i> ). . . . .	» 452

#### NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota III (pres. dal Socio <i>M. Picone</i> ) . . . . .	» 461
TREVISAN G., Un teorema di stabilità per le equazioni differenziali lineari del secondo ordine (pres. dal Corrisp. <i>G. Scorza Dragoni</i> ). . . . .	» 467
BAGGIO P., ELTER G. e MALARODA R., Il traforo del Monte Bianco; prime osservazioni geologiche sul tratto dall'imbocco italiano alla progressiva 1300 (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i> ) . . . . .	» 470
SIGNORINI CHIMENTI R., Come si stabilisce l'accrescimento definito negli apici delle pine maschili in <i>Pinus pinea</i> L. (pres. dal Corrisp. <i>E. Francini Corti</i> ) . . . . .	» 477
AGNOLI G. C. e COTTI E., Le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i> ) . . . . .	» 483
POMPEIANO O., Organizzazione somatotopica delle risposte estensorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i> ). . . . .	» 490
AGOSTINI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., Elettromiografia del diaframma e pressione transdiaframmatica durante la tosse, lo sternuto ed il riso (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i> ) . . . . .	» 493
MARCUZZI G., Osservazioni sui grassi degli Insetti (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i> ) . . . . .	» 497
BATTAGLIA B. e LAZZARETTO I., Prime osservazioni sulla genetica e l'ecologia di popolazioni sperimentali del copepode <i>Tisbe reticulata</i> (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i> ) . . . . .	» 502
GRAZIADEI P., Primi dati sulla innervazione delle ghiandole salivari anteriori in <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i> ) . . . . .	» 507
CATTANEO L., Sulla realizzazione di metodi allo iodato di potassio per la colorazione delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i> ) . . . . .	» 509

Segue in quarta pagina.

BAFFONI G. M., Ulteriori osservazioni sulla morfogenesi del cervelletto. Confronto tra due Uccelli a prole atta con diversa velocità di sviluppo (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli) . . . . .	Pag. 513
FISCHIAROLO G., La formazione di cellule germinali negli Anfibi anuri dopo distruzione di blastomeri vegetativi della blastula (pres. dal Socio G. Cotronei). »	510
Personale Accademico . . . . .	» 522
Presentazione di libri . . . . .	» 522
Presentazione di Note e Memorie . . . . .	» 525
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 9 aprile 1960 »	526

---

## ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1960 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 IV;