

408

50

# ATTI

DELLA

## ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVIII

1961

SERIE OTTAVA

### RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXI, 2° sem., fasc. 1-2 - Ferie 1961 (Luglio-Agosto)



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1961

## 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. 3.500 (tremilacinquecento) 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 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. 2.000 (duemila) 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, se 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. XXXI, fasc. 1-2. - Luglio-Agosto - Ferie 1961

---

**Chimica.** — *Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico* (\*). Nota (\*\*) di GIULIO NATTA, IVANO W. BASSI e PAOLO CORRADINI, presentata dal Socio G. NATTA.

In una Nota sul « Journal of Polymer Science » [1] era stata da noi proposta, in analogia con quanto trovato per il poli-1,2-butadiene sindiotattico, una cella elementare e un modo di impacchettamento delle macromolecole del polivinilcloruro, che rendeva conto dei pochissimi riflessi che si osservavano sugli spettri di diffrazione dei raggi X di campioni preparati, su scala industriale, per via radicalica.

Recentemente, mediante diversi sistemi catalitici, sono stati ottenuti presso il Politecnico di Milano [2] ed altri laboratori [3] polimeri del cloruro di vinile a cristallinità più elevata di quella dei polivinilcloruri di produzione industriale.

Tali polimeri hanno permesso una assai più accurata indagine strutturale, nonostante, in generale, i campioni esaminati, per il loro basso peso molecolare, non si prestino facilmente a dare fibre orientate.

## SPETTRI X DI CAMPIONI DIVERSI DI CLORURO DI POLIVINILE.

Nella fig. 1 sono confrontati gli spettri di diffrazione dei raggi X registrati con un contatore di Geiger di un campione di cloruro di polivinile commerciale (Vipla Montecatini) e di un campione di cloruro di polivinile avente un buon grado di cristallinità.

La cristallinità di quest'ultimo campione, misurata approssimativamente da un confronto della intensità totale diffratta sotto forma di righe con quella diffratta sotto forma di bande slargate, risulta dell'ordine del 25 %.

Non è stato possibile ottenere direttamente fibre orientate di questo tipo di polivinilcloruro date le scadenti proprietà meccaniche presentate dai campioni esaminati a causa del loro basso peso molecolare ( $\sim 5.000$ ). Miscelando intimamente, per dissoluzione in tetraidrofurano bollente, un polivinilcloruro poco cristallino ad alto peso molecolare, con una uguale quantità di polivinilcloruro molto cristallino a basso peso molecolare [2] ed evaporando il solvente, si ottengono lamine che possono essere stirate in acqua bollente. Anche i cristalliti del polivinilcloruro a basso peso molecolare si

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

(\*\*) Pervenuta all'Accademia il 27 luglio 1961.

orientano in modo da avere l'asse della catena polimerica parallelo alla direzione di stiro ed il grado di orientamento è soddisfacente.

Nella fig. 2 è mostrato uno spettro fornito da una fibra così ottenuta.

È possibile osservare una decina di riflessioni equatoriali (mentre un campione di polivinilcloruro commerciale non dà più di quattro riflessi, e molto più diffusi) e numerose altre riflessioni sugli strati (che non si osservano praticamente nei campioni di polivinilcloruro commerciale).

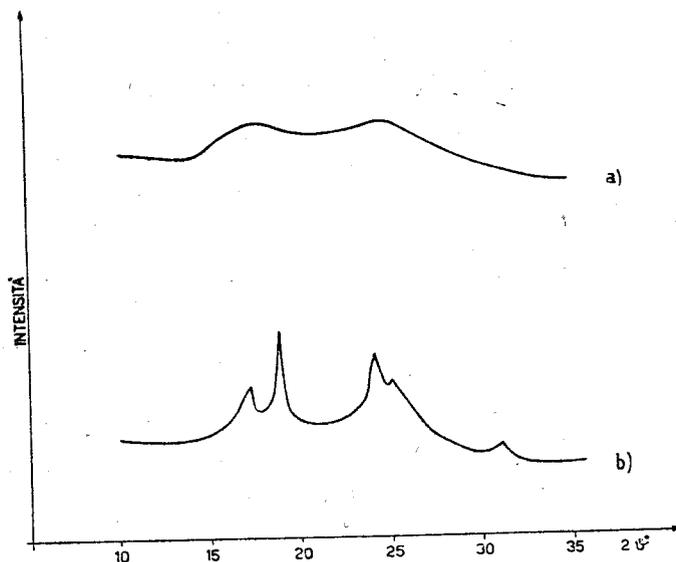


Fig. 1. - Confronto fra gli spettri di diffrazione dei raggi X (Cu,  $K\alpha$ ) registrati con un contatore di Geiger di: *a*) polivinilcloruro di produzione industriale (Vipla Montecatini); *b*) polivinilcloruro ottenuto secondo (2).

Da tale spettro è stata possibile una ricostruzione accurata del reticolo reciproco del polimero. I quattro riflessi equatoriali più intensi hanno gli stessi indici già attribuiti [1] al cloruro di polivinile commerciale, pur corrispondendo a distanze reticolari leggermente più basse. Anche i riflessi presenti sugli strati sono interpretabili sulla base del gruppo spaziale precedentemente descritto. È confermata infatti l'assenza, negli spettri dei campioni da noi esaminati, dei riflessi proibiti per il gruppo spaziale  $P c a m$  ( $D_{2h}^{II}$ ) (erroneamente riportato  $P a c m$  in [1]). Nella Tabella I sono confrontate distanze reticolari calcolate ed osservate per i diversi riflessi. Le distanze reticolari calcolate corrispondono ad una cella di assi:

$$a = 10,40 \pm 0,10 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 5,30 \pm 0,05 \text{ \AA} ;$$

$$c = 5,10 \pm 0,05 \text{ \AA} \text{ (asse della catena)}$$

Da tale cella si calcola una densità delle regioni cristalline pari a  $1,48 \text{ g/cm}^3$ , ammettendo che in essa siano contenute 4 unità monomeriche.

È molto probabile tuttavia che campioni a più elevato grado di ordine sterico intermolecolare possano presentare una densità anche maggiore delle regioni cristalline,

Noi stessi abbiamo riscontrato una notevole variabilità delle distanze reticolari osservate in campioni provenienti da prove diverse di polimerizzazione; variabilità che si riflette nelle distanze reticolari fornite in letteratura da autori diversi (Tabella II).



Fig. 2. - Spettro di fibra fornito, per stiro a caldo, da una lamina ottenuta da una miscela di polivinilcloruro ad alto peso molecolare e poco cristallino, con un campione di polivinilcloruro a basso peso molecolare molto cristallino.

#### CALCOLO DELLA STRUTTURA.

Il calcolo dei fattori di struttura è stato fatto sulla base del gruppo spaziale  $Pcm$  che impone alla catena la simmetria  $tcm$  [4]. La catena è stata assunta planare, con angoli  $C-\hat{C}-C$  tutti eguali e pari a  $112^\circ$ . Gli angoli  $C-\hat{C}-Cl$  sono stati assunti tetraedrici. Sotto i vincoli imposti dal gruppo spaziale, l'unica variabile sulla quale si può operare, per ottenere il miglior accordo tra intensità sperimentali ed osservate, è una traslazione lungo  $b$ . Gli atomi di

carbonio e di cloro delle quattro unità monomeriche ( $-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ ) contenute nella cella elementare, debbono infatti essere poste in posizione speciale, essendo 8 le posizioni equivalenti di coordinate generiche  $x, y, z$ . Data la simmetria delle macromolecole cristalline le posizioni spaziali possibili per gli atomi  $C_1$  ( $\text{CH}_2$ ),  $C_2$  ( $\text{CH}$ ) e  $\text{Cl}$  saranno pertanto [5]:

$$C_1 \text{ in } c \left( \frac{1}{4}, y_1, 0 \right)$$

$$C_2 \text{ in } d \left( \frac{1}{4}, y_2, \frac{1}{4} \right)$$

$$\text{Cl in } d \left( x_3, y_3, \frac{1}{4} \right).$$

TABELLA I.

Confronto fra le distanze reticolari calcolate e quelle osservate sullo spettro di fibra del polivinilcloruro cristallino (la riflessione (002) è stata osservata facendo oscillare la fibra in modo da portare le riflessioni con  $\xi \cong 0$  sull'equatore del film).

$h k l$	$d$ calc (Å)	$d$ oss (Å)	$h k l$	$d$ calc (Å)	$d$ oss (Å)
0 1 0	5,31	—	4 0 1	2,32	—
2 0 0	5,20	5,21	1 2 1	2,30	2,30
1 1 0	4,73	4,72	2 2 1	2,15	2,14
2 1 0	3,72	3,72	4 1 1	2,13	—
3 1 0	2,90	2,90	3 2 1	1,95	—
0 2 0	2,66	—	5 1 1	1,81	1,81
4 0 0	2,60	2,60	4 2 1	1,75	—
1 2 0	2,57	—	1 3 1	1,65	—
2 2 0	2,36	—	6 0 1	1,64	—
4 1 0	2,33	2,33	2 3 1	1,59	1,59
3 2 0	2,11	2,12	6 1 1	1,57	—
5 1 0	1,94	—	5 2 1	1,56	—
4 2 0	1,86	1,87	3 3 1	1,51	—
0 3 0	1,77	} 1,76	0 0 2	2,56	2,56
1 3 0	1,75		0 1 2	2,31	} 2,27
6 0 0	1,73	—	2 0 2	2,30	
2 3 0	1,69	—	1 1 2	2,25	—
6 1 0	1,65	—	2 1 2	2,11	—
5 2 0	1,64	—	3 1 2	1,92	} 1,85
3 3 0	1,58	—	0 2 2	1,84	
4 3 0	1,46	—	4 0 2	1,83	—
6 2 0	1,45	—	1 2 2	1,82	—
7 1 0	1,43	—	2 2 2	1,74	—
2 0 1	3,65	} 3,64	4 1 2	1,73	—
1 1 1	3,47		3,47	3 2 2	1,63
2 1 1	3,01	2,99	5 1 2	1,55	—
3 1 1	2,52	2,52	4 2 2	1,51	—

TABELLA II.

Confronto fra le distanze reticolari più rilevanti, riportate da vari Autori, per il polivinilcloruro cristallino.

A		B		C		D		E		F	
Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	
$m$	5,16	$mf$	5,21	5,27	$m$	5,2	8	5,3	$m$	5,39	
$f$	4,66	$f$	4,72	5,08	$m$	4,7	10	4,75	$m$	4,74	
$m$	3,65	$mf$	3,72	4,63	$f$	3,5	6 diff.	3,60	$d$	3,74	
$m$	3,44	$mf$ diff.	3,47	3,65	diff.	2,9	2	2,90	$d$ diff.	3,50	
$m$	2,84	$m$	2,90	2,85	$d$	2,5	1	2,58	$d$	2,94	
$d$	2,56	$dd$	2,60	2,31	$d$	2,2	2	2,29			
$m$	2,28	$md$	2,33	2,26							
$d$	2,07	$d$	2,12	2,06							

A) P. H. BURLEIGH, « J.A.C.S. », 82, 749 (1960).

B) Dati da noi trovati sullo spettro di fibra, vedi Tabella I.

C) V. S. ETLIS, K. S. MINSKER, E. E. RYLOV and D. N. BORT, « Polymer Sci. U.R.S.S. », 1 (3), 557 (1960); traduzione in Inglese, Pergamon Press, London.

D) D. M. WHITE, « J.A.C.S. », 82, 5678 (1960).

E) E. J. VANDEMBERG, Hercules Powder Co., 19 aprile 1956, Brev. U.S.A. 579139.

F) G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 20, 251 (1956).

Le restrizioni dipendenti dall'aver fissato, peraltro ragionevolmente, gli angoli di valenza non hanno praticamente effetto sul calcolo delle intensità nell'ambito della porzione di reticolo reciproco osservata.

Nella Tabella III sono fornite le coordinate che hanno dato il miglior accordo tra intensità sperimentali ed osservate. Nella Tabella IV sono riportati i valori delle intensità calcolate per i riflessi  $h k 0$ ,  $h k 1$  e  $h k 2$  sino a  $2 \sin \vartheta \cong 1,0$  (Cu,  $K\alpha$ ), non corretti per alcun fattore termico, con a fianco le intensità sperimentalmente osservate.

TABELLA III.

*Coordinate della unità strutturale indipendente del polivinilcloruro cristallino.*

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
CH <sub>2</sub> . . . . .	.250	.975	.000
CH . . . . .	.250	.136	.250
Cl . . . . .	.390	.325	.250

## DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

Mentre le coordinate centesimali  $x$  e  $z$  del modello proposto in questo lavoro sono praticamente coincidenti con quelle postulate in precedenza [1], le coordinate  $y$  di quest'ultimo modello corrispondono a quelle indicate nel precedente lavoro a meno di una traslazione della intera molecola lungo l'asse  $b$  di  $\cong 0,075$  (in unità  $\Delta y/b$ ). Nel precedente modello [1], in mancanza di dati sperimentali che permettessero di fissare con precisione le coordinate  $y$  degli atomi della unità strutturale indipendente, si era supposto che ciascun atomo di cloro fosse equidistante da 4 atomi di cloro di molecole adiacenti. Il modello ottenuto, mostrato in fig. 3, non giustifica questa supposizione.

Negli strati di macromolecole le cui catene sono contenute nello stesso piano di simmetria con traslazione lungo  $c$ , l'impacchettamento è determinato da contatti Cl...CH<sub>2</sub> di 3,96 Å; mentre la giustapposizione di successivi strati antiparalleli nella direzione perpendicolare a tale piano è determinata da contatti Cl...Cl di 3,91 Å e Cl...CH<sub>2</sub> di 4,26 Å. In effetti il raggio di Van der Waals di un atomo di cloro è inferiore a quello di un gruppo metilenico [6].

TABELLA IV.

Confronto fra le intensità calcolate e le intensità osservate del polivinilcloruro sindiotattico cristallino. (Nel computo delle intensità abbiamo tenuto conto del fattore di Lorentz e di polarizzazione per cristallo singolo e delle molteplicità dei piani riflettenti per uno spettro di fibra secondo la relazione;  $n(hk0) : n(hkl) : n(h00) : n(h0l) = 1 : 1 : 0,5 : 0,5$ . Non è stata applicata alcuna correzione per i moti di agitazione termica (Cu,  $K\alpha$ )).

$hkl$	$2 \text{ sen } \vartheta$	Int. calc. relativa	Int. osservata	$hkl$	$2 \text{ sen } \vartheta$	Int. calc. relativa	Int. osservata
010	0,290	4	—	311	0,612	80	<i>dd</i>
200	0,296	141	<i>mf</i>	401	0,665	23	—
110	0,326	695	<i>f</i>	121	0,671	129	<i>md</i>
210	0,414	277	<i>mf</i>	221	0,718	95	<i>d</i>
310	0,532	190	<i>m</i>	411	0,724	8	—
020	0,570	25	—	321	0,791	34	—
400	0,593	30	} <i>dd</i>	511	0,852	131	<i>dd</i>
120	0,600	43		421	0,882	8	—
220	0,656	33	—	131	0,933	2	—
410	0,662	221	<i>md</i>	601	0,939	51	—
320	0,731	189	<i>d</i>	231	0,969	124	<i>dd</i>
510	0,797	4	—	611	0,983	19	—
420	0,829	101	<i>dd</i>	521	0,988	73	—
030	0,871	80	<i>dd</i>	331	1,022	1	—
130	0,884	1	—	012	0,669	139	} <i>m</i>
600	0,890	75	—	202	0,672	17	
230	0,919	4	—	112	0,685	504	—
610	0,936	3	—	212	0,731	<1	—
520	0,942	23	—	312	0,803	103	} <i>dd</i>
330	0,977	3	—	022	0,838	109	
430	1,055	83	—	402	0,845	120	—
620	1,061	2	—	122	0,849	11	—
710	1,078	99	—	222	0,886	6	—
201	0,422	556	} <i>mf</i>	412	0,894	26	—
111	0,444	487		322	0,946	196	<i>d</i>
211	0,513	132	<i>d</i>	512	0,998	2	—
				422	1,024	12	—

## CONCLUSIONI.

Viene confermata per il cloruro di polivinile, una struttura sindiotattica della catena. La conformazione della catena trovata è planare e corrisponde a uno dei due minimi non equivalenti di energia potenziale calcolati per il corrispondente polimero sindiotattico del propilene [7]. È interessante osservare come la conformazione assunta dalla catena del polivinilcloruro (simmetria  $tcm$ ) è molto diversa da quella assunta allo stato cristallino dal polipropilene (s 2) (fig. 4).

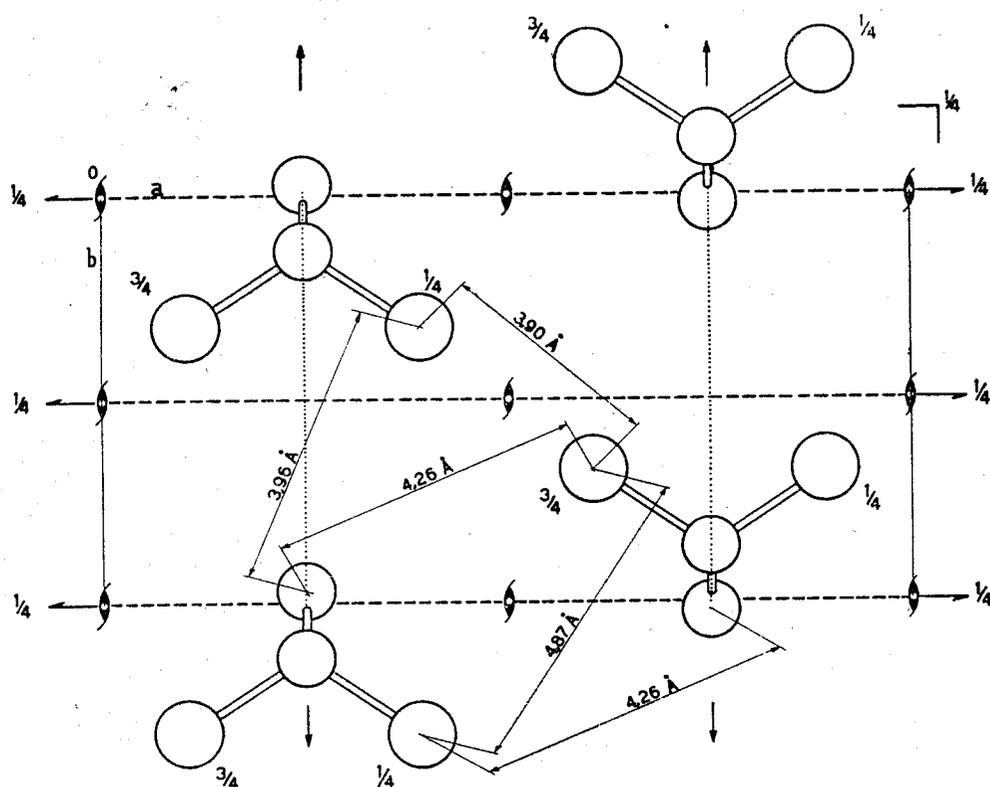


Fig. 3. - Proiezione su (001) della struttura del polivinilcloruro sindiotattico cristallino.

Ciò corrisponde ragionevolmente al fatto che assume preferenzialmente una conformazione «gauche» una sequenza C—C—C—Cl piuttosto che una sequenza C—C—C—C [8]. Gli atomi di Cl sono infatti meno ingombranti di gruppi metilici o gruppi metilenici [6].

Viene osservata inoltre una certa variabilità delle dimensioni equatoriali della cella (soprattutto della costante  $a$ ) in funzione del metodo di preparazione del campione. Ciò è certamente in relazione con difetti di tassia presenti lungo la catena, sopportati dal reticolo con dilatazione della cella. Infatti i campioni di polivinil cloruro preparati con processi radicalici a basso grado di stereospecificità presentano sistematicamente costanti della cella più grandi.

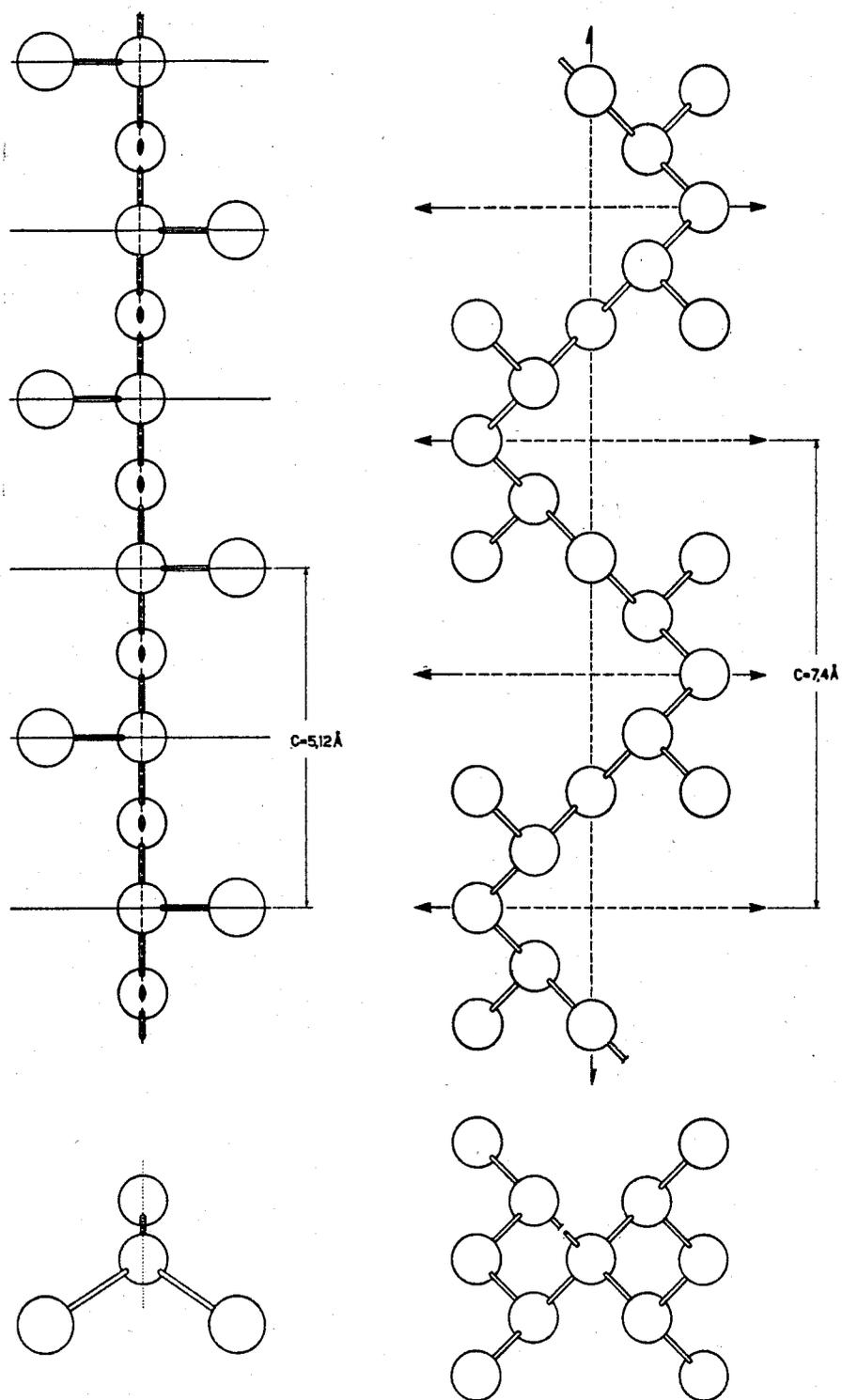


Fig. 4. - Proiezioni in un piano parallelo ed in un piano normale all'asse della catena polimerica delle macromolecole del polivinilcloruro e del polipropilene (a destra) sindiotattici cristallini.

Un fenomeno analogo è stato osservato da alcuni ricercatori per il polietilene [9], con dilatazione della cella in funzione del numero di ramificazioni presenti lungo la catena e dipendenti dal metodo di preparazione.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, « Journal Polymer Sci. », 20, 251 (1956).
- [2] G. NATTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, lavoro in corso di pubblicazione.
- [3] P. H. BURLEIGH, « Journal Am. Chem. Soc. », 82, 749 (1960); D. M. WHITE, *ibid.*, 82, 5678 (1960); E. J. VANDEMBERG, Hercules Powder Co. 19 aprile 1956 Brev. U.S.A. 579139; U. S. ETLIS, K. S. MINSKER, E. E. RYLOV e D. N. BORT, « Polymer Science U.S.S.R. », traduzione in Inglese, Pergamon Press, London, 1 (3) 557 (1960).
- [4] P. CORRADINI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 28 (8), 1 (1960).
- [5] « Int. Tables for X-ray-Crystallography » 1, p. 145, The Kynoch press, Birmingham (1952).
- [6] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 3rd Edition, pp. 260-261, Cornell University Press, Ithaca (1960).
- [7] G. NATTA, « Makromol. Chemie », 35, 93 (1960); G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO e A. ZAMBELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 28 (8) 539 (1960); G. NATTA, P. CORRADINI e P. GANIS, « Makromol. chemie », 39, 238 (1960).
- [8] S. KRIMM, « Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung », 2, 125 (1960); YONEZO MORINO e KÔZO KUCHITSU, « J. Chem. Physics », 28, 175 (1958).
- [9] E. R. WALTER e F. P. REDING, « Journal Polymer Sci. », 21, 561 (1956); R. M. EICHHORN, *ibid.*, 31, 197 (1958).

RENDICONTI – Ferie 1961 (Luglio–Agosto)  
 Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

INDICE

NOTE DI SOCI

SCORZA DRAGONI G., Sull'invertibilità univoca di trasformazioni vicine a trasformazioni univocamente invertibili . . . . .	Pag. 3
KRALL G. e CALIGO D., Moltiplicatore critico $\lambda_{cr}$ per volte autoportanti. Nota V (pres. dal Socio G. Krall) . . . . .	» 9
NATTA G., BASSI I. W. e CORRADINI P., Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico (pres. dal Socio G. Natta) . . . . .	» 17

NOTE PRESENTATE DA SOCI

MANGERON D. e KRIVOŠEIN L. E., Sopra una classe di problemi al contorno per le equazioni integro-differenziali a derivate totali nel senso di Picone (A Mauro Picone nel suo 75° compleanno) (pres. dal Socio M. Picone) . . . . .	Pag. 27
PICCARDI G., Sulla saturazione degli effetti terrestri dell'attività solare (pres. dal Corresp. G. Righini) . . . . .	» 33
CHIARA L., Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente. Nota III (pres. dal Socio V. Nobile) . . . . .	» 36
NORINELLI A., Primi risultati sulla prospezione geofisica dell'alveo sepolto della Rienza in località Sciaves di Bressanone (Alto Adige) (pres. dal Socio P. Dore) . . . . .	» 41
FERRONI E., GABRIELLI G. e BORRI C., Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans (pres. dal Socio G. Natta) . . . . .	» 47
FARINELLA-FERRUZZA N., Azione del sistema nervoso e della corda nella trasformazione da coda in arto nei trapianti di <i>Triton cristatus</i> su <i>Discoglossus pictus</i> (pres. dal Socio G. Cotronei) . . . . .	» 53
FARFAGLIO G., Ricerche sulla meccanica dello sviluppo della bocca nella larva di <i>Discoglossus pictus</i> . (Trattamento del territorio presuntivo della bocca o della cresta neurale trasversa con LiCl) (pres. dal Socio G. Cotronei) . . . . .	» 57
COCUCCI S. e MARRÉ E., Vie di ossidazione della frazione extra mitocondriale dei coenzimi piridinici. – II. Sulla localizzazione intracellulare della monodeidroascorbico riduttasi nelle piante superiori (pres. dal Socio S. Tonzig) . . . . .	» 63
CURATOLO A., Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non aminici dei tessuti (pres. dal Corresp. G. Amantea) . . . . .	» 68
MARCUIZZI G., Osservazioni sperimentali sul ricambio idrico nel Coleottero <i>Tenebrio molitor</i> L. Nota preliminare (pres. dal Socio U. D'Ancona) . . . . .	» 72
MUZZI E. e CARAVITA S., Osservazioni sul ricambio interstiziale nel tessuto osseo a fibre intrecciate di <i>Bufo bufo</i> (L.) (pres. dal Corresp. A. Stefanelli) . . . . .	» 80
BAFFONI G. M., L'andamento dell'attività mitotica nel mesencefalo di un Anfibio urodelo durante lo sviluppo (pres. dal Corresp. A. Stefanelli) . . . . .	» 86
GALZIGNA L., Analisi cromatografica degli steroidi estratti da gonadi adulte di <i>Salmo irideus</i> e di <i>Cyprinus carpio</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona) . . . . .	» 92

## ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1961 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.

---

E. Gianni, *Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.*

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 2-8-1960.  
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo IV.